

Chimica computazionale

Loriano Storchi

loriano@storchi.org

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

Hartree-Fock

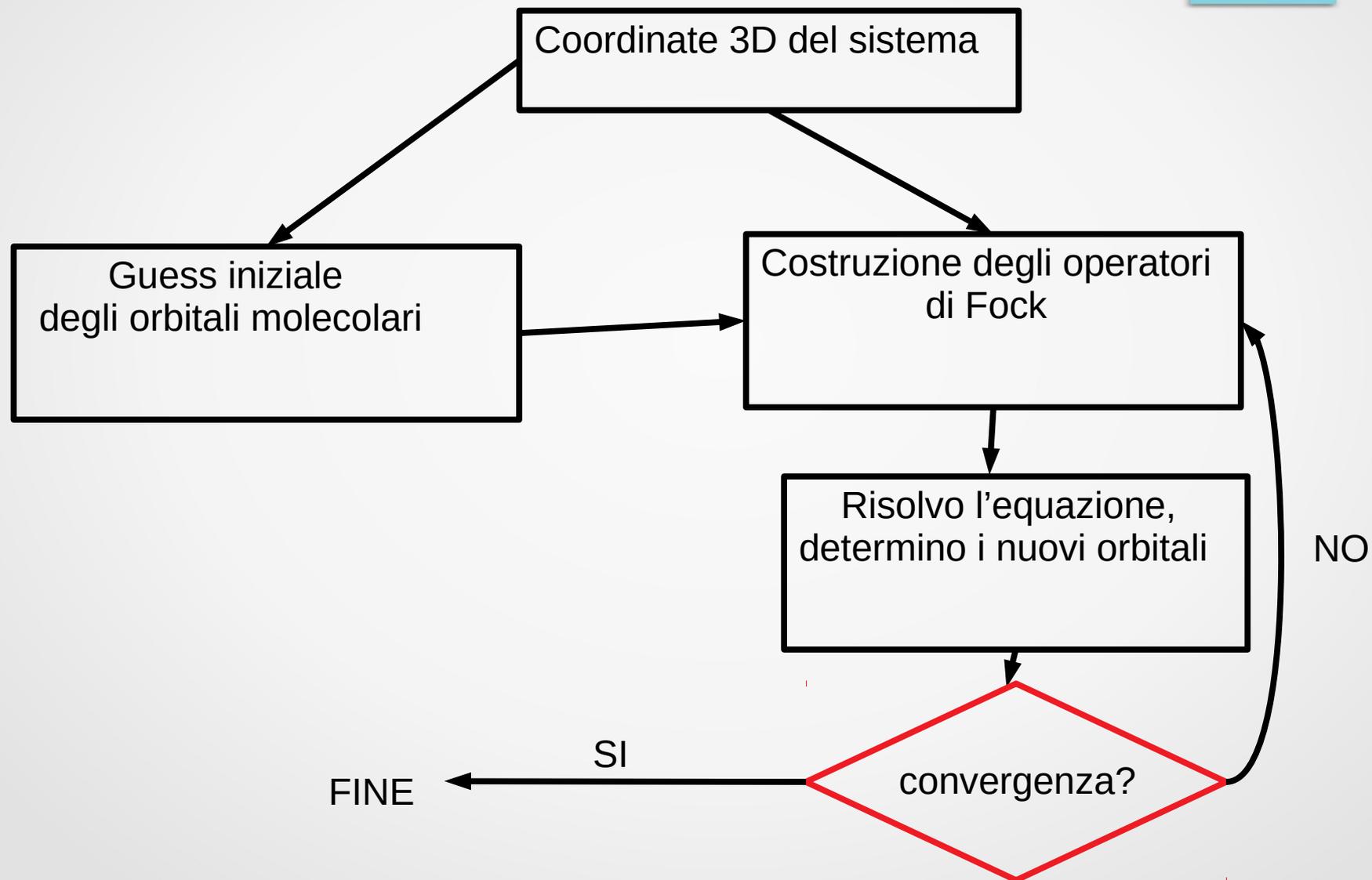
- Il metodo Hartree-Fock sostituisce H_{el} con un set di operatori monoelettronici interdipendenti, gli operatori di Fock:

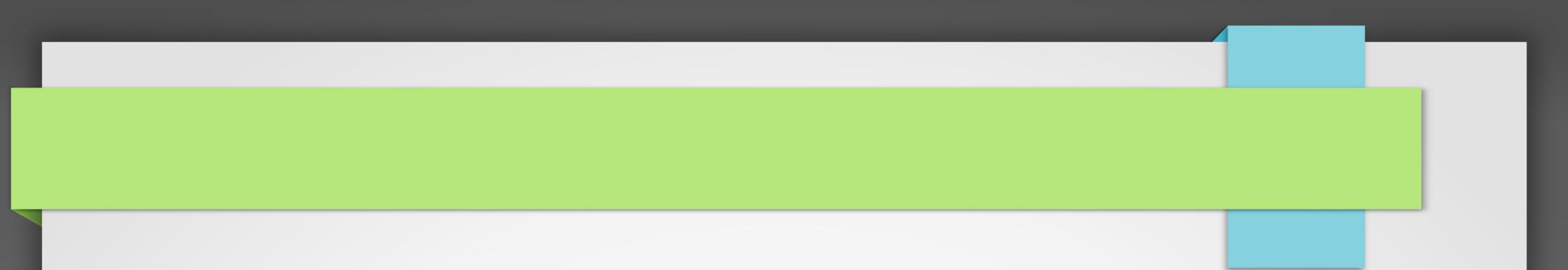
$$f_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_k^{\text{nuclei}} \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i^{\text{HF}}\{j\}$$

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{j \neq i} \left[J(|\psi_j|^2) - K(\psi_j, s_j) \right]$$

J e' l'operatore coulombiano,
K e' l'operatore di scambio.

Hartree-Fock





OLTRE HARTEE-FOCK

Oltre Hartree-Fock: Pseudopotenziale

- **Pseudopotenziale:** Come ricorderete dal corso di chimica generale il moto degli elettroni esterni (valenza) e' poco influenzato da quello degli elettroni di core
 - Possiamo dunque semplificare il calcolo considerando solo gli elettroni di valenza ed invece trattando l'effetto degli elettroni di core (quelli interni piu' vicini al nucleo) semplicemente con un potenziale aggiuntivo
 - Potenziale aggiuntivo detto appunto pseudopotenziale

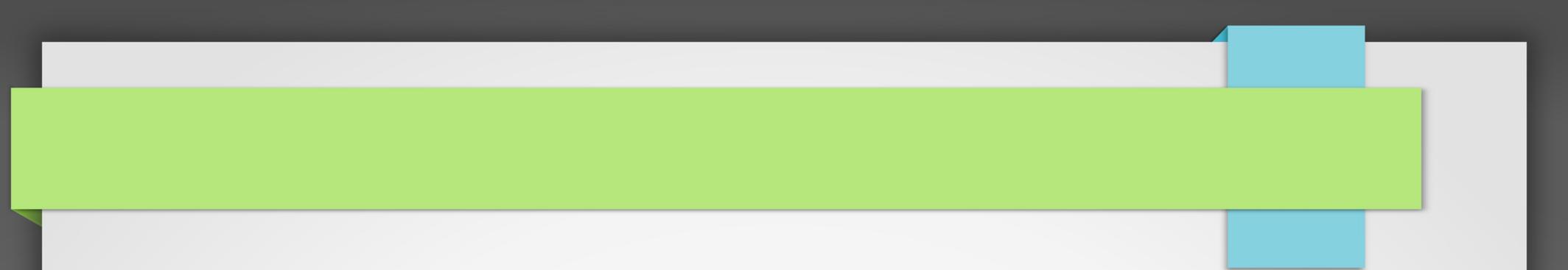
Oltre Hartree-Fock: Semiempirici

- **Metodi semiempirici:** si tratta in generale di una semplificazione del metodo HF. **Di base si parte da semplificazioni “estrema” corrette poi con alcuni parametri extra inclusi per correggere in parte la perdita di informazioni**
 - **Prima classe basata sull'approssimazione di elettroni indipendenti** quindi si trascurano tutte le interazioni interelettroniche

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}}$$

Oltre Hartree-Fock: Semiempirici

- **Seconda classe si usano in questo caso gli operatori di Fock** ma ad esempio:
 - Si considerano solo le interazioni fra elettroni tra loro vicini spazialmente
 - Alcune interazioni non sono calcolate ma solo stimate mediante espressioni parametriche
 - Si ricorre all'uso di pseudopotenziali



METODI POST-HARTEE-FOCK

Post-Hartree-Fock

- **Correlazione elettronica:** L'approssimazione fondamentale del metodo Hartree-Fock risiede nel fatto che le **interazioni tra gli elettroni sono trattate in media** e non in modo istantaneo
 - considera il moto di ciascun elettrone sottoposto al campo elettrostatico generato dalla **posizione media degli altri**
- Il risultato e' che l'energia HF e' piu' alta dell'energia "vera" non relativistica

$$\textit{Energia di Correlazione} = E_{non\ Rel.} - E_{HF}$$

Post-Hartree-Fock

- Pur essendo l'energia HF circa il 99% dell'energia non relativistica il problema di fondo e' che gli errori sulle differenze sono in generale grandi (ad esempio gli errori si sommano)

	Hartree-Fock	Limite non relativistico	Errore
N_2	-108.99	-109.54	0.5%
N	-54.40	-54.59	0.4%

Energia di legame:

$$\text{Hartree-Fock} \quad -108.99 - 2 \times (-54.40) = -0.19$$

$$\text{Sperimentale} \quad -109.54 - 2 \times (-54.59) = -0.36$$

48%

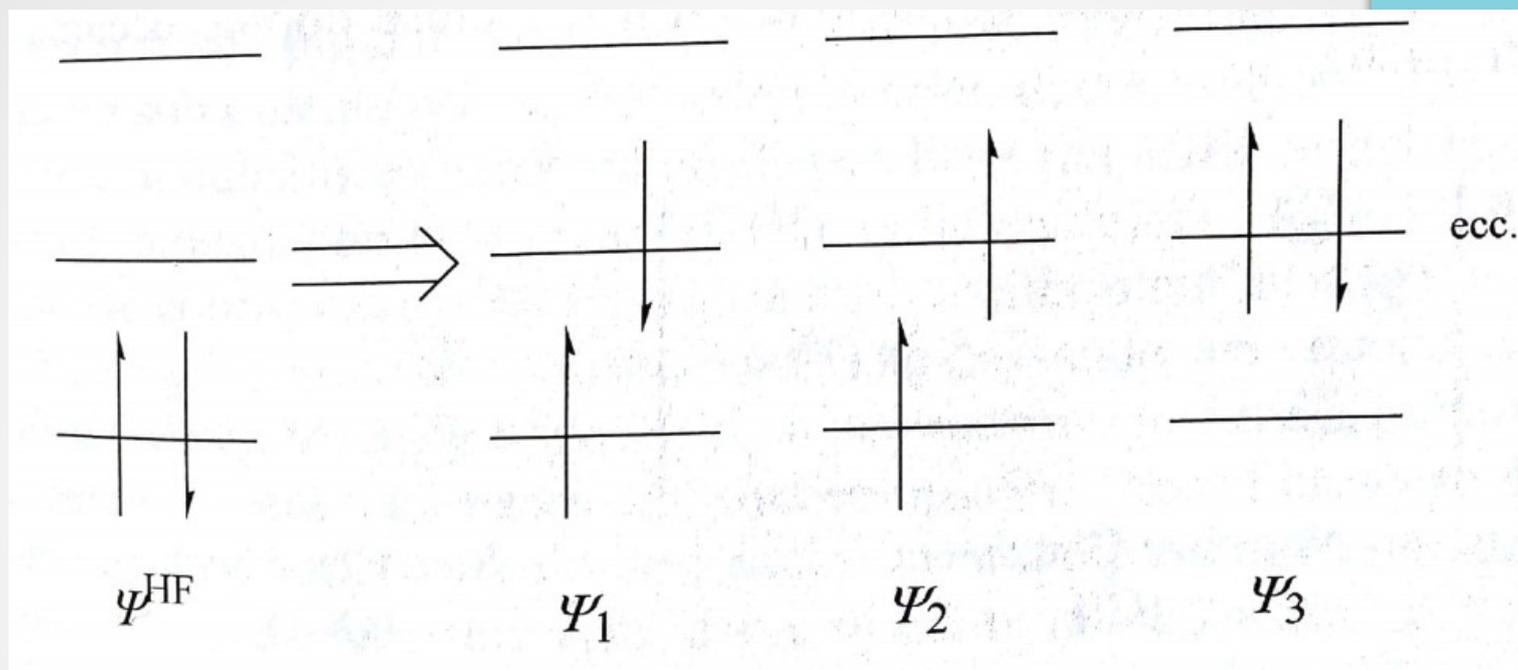
(Energie in hartree)

Post-Hartree-Fock

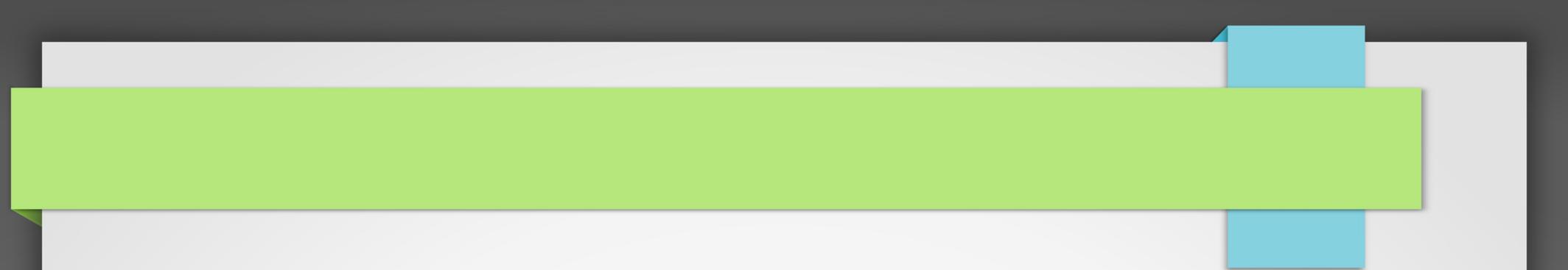
- Senza entrare nel dettaglio il punto di fondo che ci aiuta a capire l'idea generale dei metodi post-HF e' che **la funzione d'onda di un sistema multielettronico non puo' essere scritta come un solo determinante di Slater**
- Dobbiamo invece usare una **combinazione lineare di determinanti** che sono in pratica **diverse configurazioni elettroniche** a partire dalla Ψ_{HF}

$$\begin{aligned} \Psi = & C_0 \det(\phi_1(\mathbf{1})\bar{\phi}_1(\mathbf{2})\phi_2(\mathbf{3})\bar{\phi}_2(\mathbf{4})\phi_3(\mathbf{5})\bar{\phi}_3(\mathbf{6})\dots) + \\ & C_1 \det(\phi_1(\mathbf{1})\bar{\phi}_1(\mathbf{2})\phi_{N+1}(\mathbf{3})\bar{\phi}_{N+1}(\mathbf{4})\phi_3(\mathbf{5})\bar{\phi}_3(\mathbf{6})\dots) + \dots \\ & + C_2 \det(\phi_1(\mathbf{1})\bar{\phi}_1(\mathbf{2})\phi_2(\mathbf{3})\bar{\phi}_2(\mathbf{4})\phi_{N+2}(\mathbf{5})\bar{\phi}_{N+2}(\mathbf{6})\dots) + \dots \end{aligned}$$

Post-Hartree-Fock



- Tanto per citare esempi **Configuration Interaction (CI)** , **Coupled-Cluster (CC)**, **Moller-Plesset (MP)**



LA TEORIA DFT

DFT

- **DFT (Density Functional Theory) Teoria del funzionale della densita'**
- Abbiamo visto che la dinamica degli elettroni e' descritta da **una funzione d'onda che dipende dalle coordinate spaziali , e dalla coordinata di spin**, di tutti gli elettroni . Quindi se ho un sistema di **N elettroni** dovrò determinare una funzione che dipende da **4N variabili**
- La DFT invece ci dice che le proprieta' molecolari possono essere determinate mediante la sola **densita' elettronica e quindi 3 sole variabili**

DFT

- I primi tentativi di studiare la struttura elettronica di un solido focalizzando l'attenzione sui funzionali della densità sono dovuti a **Thomas e Fermi e risalgono al 1927-1928**. La pubblicazione di **Hohenberg e Kohn del 1964** e il seguente lavoro di **Kohn e Sham del 1965** gettano le basi per la **Teoria del Funzionale Densità**. L'importanza di questo modello teorico è stata riconosciuta con il **Premio Nobel per la chimica assegnato a Kohn nel 1998**.
- il problema della determinazione delle proprietà di stato fondamentale di un sistema di elettroni interagenti soggetti ad un potenziale esterno viene ricondotto a quello della determinazione della densità elettronica dello stato fondamentale.

DFT

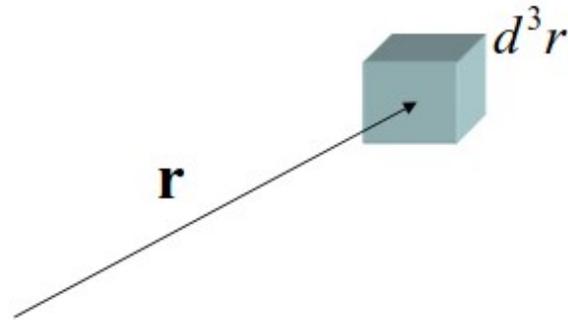
- Il primo teorema H-K dimostra che le proprietà dello stato fondamentale di un sistema a molti elettroni sono determinate in modo univoco da una densità di elettroni che dipende solo da tre coordinate spaziali. Ha posto le basi per ridurre il problema di molti corpi di elettroni N con coordinate spaziali $3N$ a tre coordinate spaziali, attraverso l'uso di funzionali della densità elettronica. **Permette di definire l'energia del sistema come un funzionale della densità elettronica $E = E[\rho(r)]$**
- Il secondo teorema H-K dimostra che la corretta densità degli elettroni dello stato fondamentale **minimizza** il funzionale $E[\rho(r)]$.

DFT: la densità elettronica

- La densità elettronica

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \int dr_2 \dots dr_N |\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N)|^2$$

$\rho(\mathbf{r})d^3r =$ probabilità di trovare un elettrone in \mathbf{r}



DFT: funzionale della densità

- Solo quando la densità è nota esattamente otteniamo un'energia "esatta". Dunque densità elettroniche approssimate porteranno ad energie più elevate.
- **Si parla di funzionale visto che l'energia dipende da una funzione complessa, la densità appunto, e non da semplici variabili**

DFT: dipendenza dell'energia dalla densità

- Partendo dall'approssimazione di Born-Oppenheimer **disaccoppiamo la dinamica elettronica da quella nucleare. La repulsione nucleare e' dunque una costante.** E dunque l'energia elettronica del sistema:

$$E_{el}[\rho_{el}] = -T_{el}[\rho_{el}] - V_{nu-el}[\rho_{el}] + V_{el-el}[\rho_{el}] \quad \text{dove} \quad \rho_{el} = \rho_{el}(r)$$

- Dove compare un **contributo cinetico** e due contributi dovuti all'**interazione nucleo-elettrone** e alla **repulsione elettrone-elettrone**.
- Sono tutti **funzionali** quindi **funzioni il cui argomento e' una funzione**

DFT: attrazione nucleo-elettrone

- Vediamo i singoli contributi, iniziando da quello piu' semplice , **interazione nucleo elettrone**. Dove compare ovviamente una sommatoria sui nuclei:

$$V_{nu-el}[\rho_{el}] = \sum_k \int \frac{Z_k}{|r - r_k|} \rho_{el} dr$$

DFT: interazione fra elettroni

- Il funzionale di **interazione elettrone elettrone** e' chiaramente data dalla somma di tre contributi. Un termine **repulsivo medio coulombiano** e due contributi di **scambio e correlazione**. Uno dei punti fondamentale del DFT e' proprio l'individuazione di espressioni "buone" per questi due ultimi contributi:

$$V_{el-el} = V_{coulomb} + V_{corr} + V_{exc}$$

$$V_{coulomb}[\rho_{el}] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_{el}(r_1)\rho_{el}(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

DFT: energia cinetica degli elettroni

- Come si determina l'energia cinetica elettronica in funzione della densità? Se ho **elettroni non interagenti** è chiaro che posso innanzi tutto **dividere l'energia cinetica totale come somma delle singole energie cinetiche**:

$$T_{ni} = \sum_i \int \frac{1}{2} \nabla_i^2 \rho_i dr$$

DFT: energia cinetica degli elettroni

- Partendo da un modello **semplificato**, una **densita' elettronica uniforme che si muove in uno spazio carico positivamente**, Thomas e Fermi 1927 determinano questa espressione:

$$T_{el}^{ueg}[\rho_{el}] = -\frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho_{el}^{5/3} dr$$

- Questo e' il **modello uniforme di gas elettronico** (uniform electron gas)

DFT: energia cinetica degli elettroni

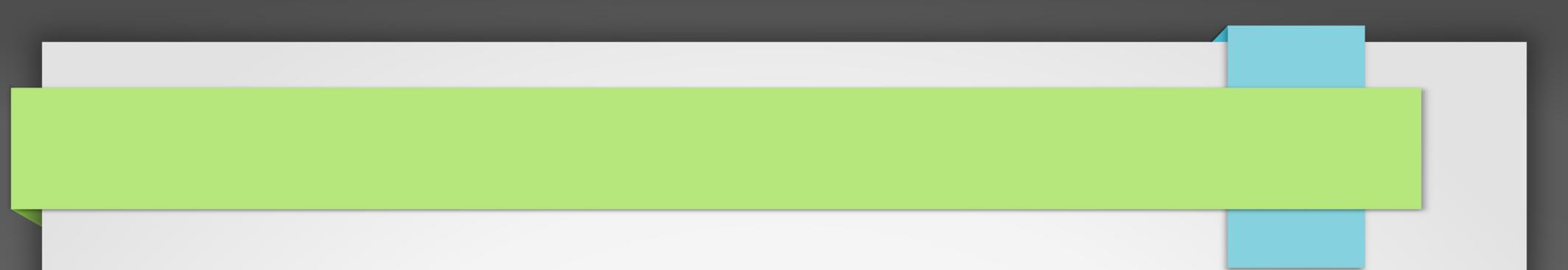
- Partendo dal modello di Thomas-Fermi Bloch e Dirac determinarono la **prima espressione per l'energia di scambio**:

$$V_{exc}^{ueg}[\rho_{el}] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho_{el}^{4/3} dr$$

- La combinazione di questi contributi costituisce il famoso **modello Thomas-Fermi-Dirac per un gas uniforme di elettroni**. Chiaramente questo modello non è usabile per sistemi molecolari (sistemi periodici)

DFT: funzionali

- Quando si parla di DFT oggi in generale si intende dunque un metodo in cui **alcuni funzionali sono universalmente usati**:
 - T_{ni} **energia cinetica elettroni non interagenti**
 - V_{nu-el} **interazione nuclei elettroni**
 - $V_{coulomb}$ **energia repulsiva elettronica coulombiana**
- Sono stati invece sviluppati diversi funzionali specifici per altri contributi:
 - ΔT_{el} **correzione per l'energia cinetica dovuta all'ovvia interazione fra elettroni e V_{corr} e V_{exc} energia di scambio e correlazione**
 - **In generale questi contributi sono calcolati assieme e vanno appunto sotto il nome di funzionale di scambio e correlazione**



FUNZIONALI

DFT: funzionali

- I vari metodi DFT differiscono quindi per l'espressione dei funzionali di scambio e correlazione.
- **LDA o LSDA Local (Spin) Density Approximations** valori di V_{corr} e V_{exc} in un dato punto dello spazio r dipendono **solo dalla densita' elettronica in quel punto**
 - Ad esempio Slater exchange **p parametro empirico**

$$V_{\text{exc}}[\rho_{\text{el}}] = -\frac{9}{4} p \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int (\rho_{\text{el}}^{\alpha})^{4/3} + (\rho_{\text{el}}^{\beta})^{4/3} dr \quad \text{Slater exchange } S$$

- Ad esempio funzionali con molti parametri come **SVWN**

DFT: funzionali

- Metodi basati sull'approssimazione LDA non sono in generale in grado di dare buoni risultati su sistemi molecolari..
- Per migliorare si devono fare **dipendere i funzionali anche dal gradiente della densità**
 - **CGA Generalized Gradient Approximation**

$$\text{GGA: } V_{\text{corr}} = V_{\text{corr}}[\rho_{\text{el}}^K, \left. \frac{\partial \rho_{\text{el}}}{\partial r} \right|_{r=r^K}] \quad ; \quad V_{\text{exc}} = V_{\text{exc}}[\rho_{\text{el}}^K, \left. \frac{\partial \rho_{\text{el}}}{\partial r} \right|_{r=r^K}]$$

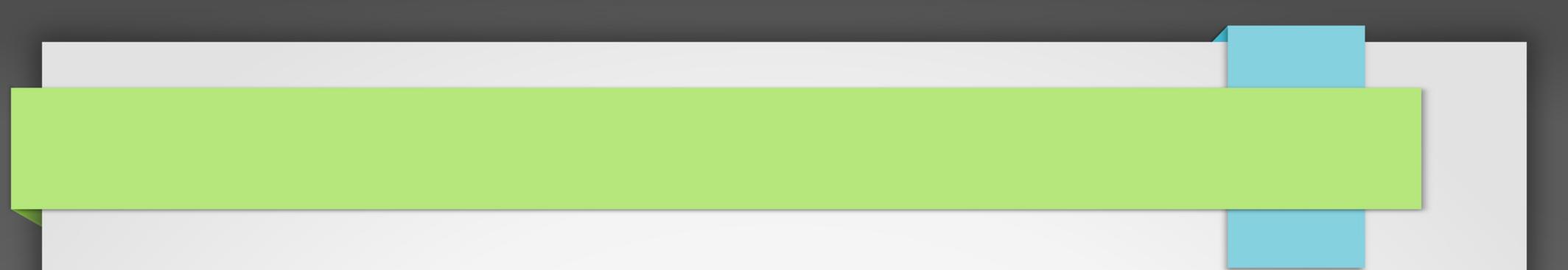
- Anche qui iniziali dei nomi di chi li ha sviluppati
P86, PW91, BLYP, BPW91

DFT: funzionali

- **MGGA (meta-generalized gradiente approximation)** in questo caso il funzionale dipende anche dalla derivata seconda della densità
- Tutti quelli visti fino ad ora sono esempi di **funzionali puri**, in cui c'è una dipendenza dei funzionali dalla sola densità
- **Funzionali ibridi** che prendono “in prestito” l'energia di scambio dal metodo Hartree-Fock
 - **B3LYP, B3PW91 PBE1PBE**
 - Forniscono ottimi risultati nei sistemi molecolari

DFT: funzionali

- **Ad esempio B3LYP:**
 - V_{exc} e' data da tre contributi 20% e' lo **scambio Hartree-Fock** , 8% e' il contributo **Slater LSDA exchange** e il 72% **Becke CGA exchange**
 - V_{corr} e' invece dato da due contributi 19% **WVN LSDA correlation** e 81% di **LYP CGA correlation**
- Le percentuali sopra viste , ad esempio nel caso B3LYP, sono state determinate con **approcci sostanzialmente empirici**
- Ma **tutti i funzionali ibridi** contengono il contributo dell'energia di **scambio esatto Hartree-Fock**



BASIS SET

DFT: basis-set

- Chiaramente dobbiamo trovare un'espressione per la densità. Se consideriamo gli **orbitali molecolari** :

$$\rho = \sum_i |\psi_i|^2$$

- Così come visto nel metodo HF gli orbitali molecolari possono essere espressi come **combinazione lineare di orbitali atomici**:

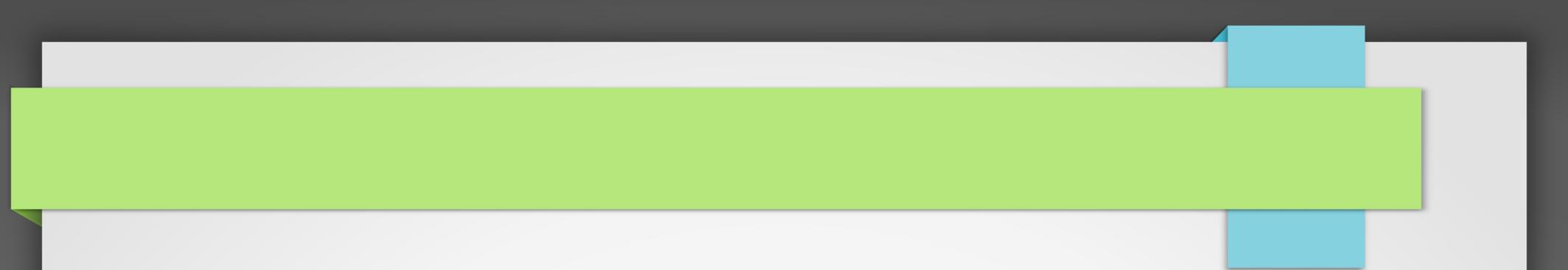
$$\psi_i = \sum_j a_j \phi_j$$

DFT: basis-set

- Quindi la densità elettronica risulterà alla fine essere una funzione degli orbitali atomici.
- Posso quindi **usare gli stessi set di base visti nel metodo HF**
- Quindi anche qui dovrò all'inizio scegliere un basis set in analogia a quanto fatto nel metodo HF
- Anche se sono stati sviluppati anche **set di base specifici per la teoria DFT**

DFT: basis-set

- Alcune considerazioni aggiuntive:
 - **Oltre le GTO**, che nel caso del metodo HF sono usati per rendere meno oneroso il calcolo qui posso usare anche gli **Slater-type Orbital (STO)** ad esempio nel caso di funzionali puri
 - **Density-fitting** si può introdurre un **set di base ausiliario con cui fare il fitting della densità** onde velocizzare i calcoli . Questo set di base ausiliario al contrario delle GTO avrà le stesse dimensioni della densità elettronica



EQUAZIONI KOHN-SHAM

DFT: Self-Consistent Field

- Abbiamo visto come poter esprimere la densità e come sia possibile definire diverse espressioni per i funzionali di scambio e correlazione. Vediamo adesso come si imposta il calcolo per ottenere l'energia del sistema in esame
- Alla base c'è un sistema di equazioni, similmente a quanto visto nel caso HF, **basate sugli operatori monoelettronici di Kohn-Sham:**

$$k_i(\rho_{el}) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

dove compare l'energia associata all'i-esimo orbitale molecolare, così come nel caso HF

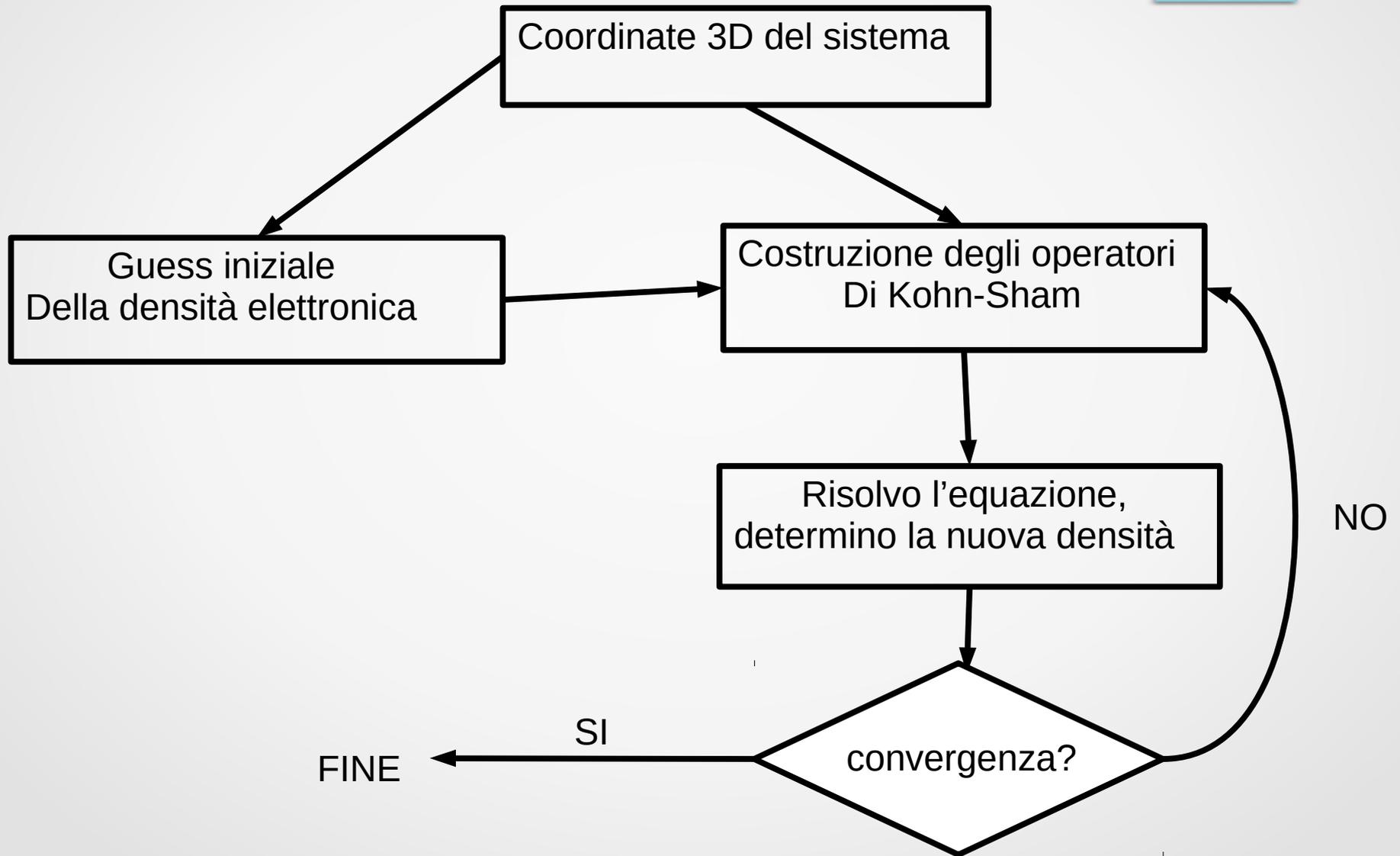
DFT: Self-Consistent Field

- Operatore di Kohn-Sham monoelettronico:

$$k_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{e^2 Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho_{el}}{|r_i - r|} dr + XC$$

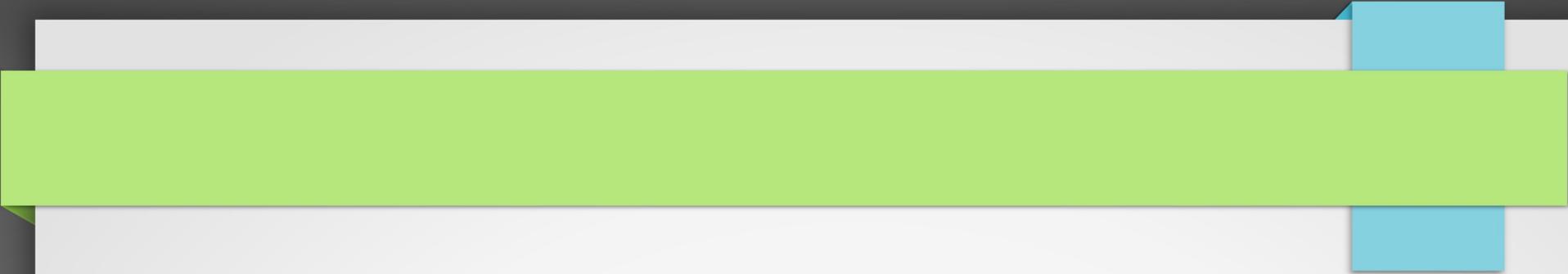
- In cui compaiono i termini noti di **energia cinetica, interazione nucleo-elettrone, repulsione elettronica e scambio e correlazione**
- XC sarà ovviamente una funzione della sola densità per funzionali LSDA, anche della derivata della densità nel caso CGA (MCGA anche derivata seconda), oppure una media pesata di diversi contributi nel caso di funzionali ibridi.**

DFT: Self-Consistent Field



DFT: Self-Consistent Field

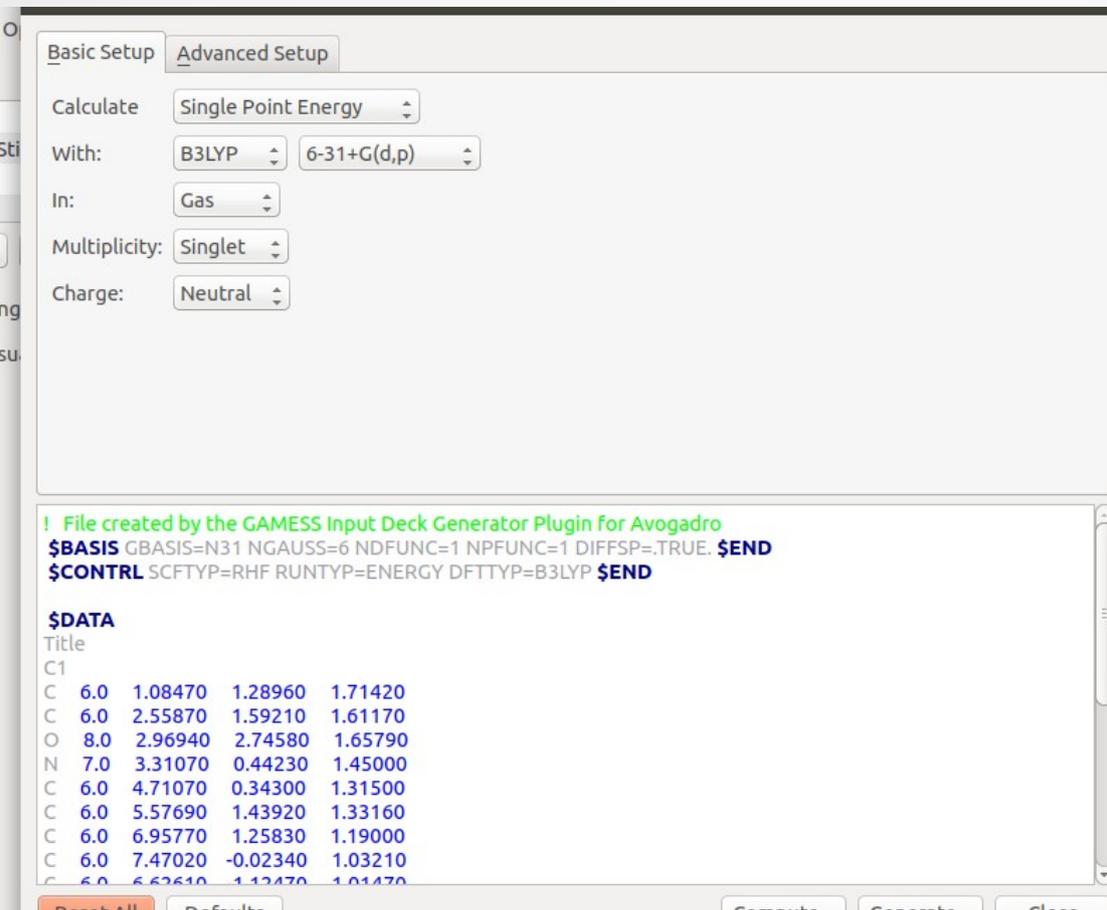
- Si risolve quindi un problema molto simile a quello risolto nel caso Hartre-Fock
- Tuttavia in questo caso si **ottimizza una densita' elettronica e non la funzione d'onda**
- Ancora più importate da sottolineare è che nel caso della **DFT si include la correlazione elettronica**, anche se con funzionali approssimati
- Generalmente usando i funzionali **MCGA o ibridi** si ottengono risultati qualitativamente **comparabili ai metodo multiconfigurazionali**, con uno **sforzo computazionale decisamente inferiore**



ESERCITAZIONE

DFT: esercitazione

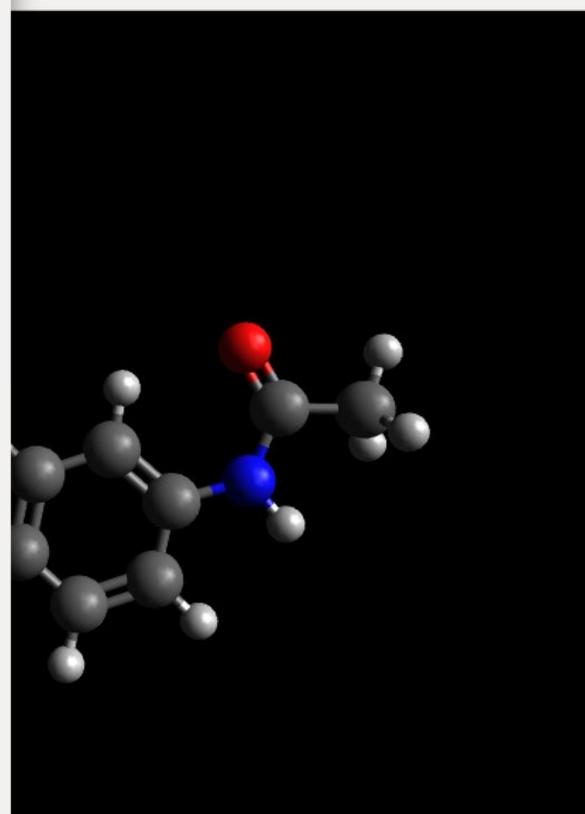
- Usiamo il paracetamolo e facciamo un single point DFT B3LYP



The screenshot shows the 'Advanced Setup' tab of the GAMESS input deck generator. The 'Calculate' dropdown is set to 'Single Point Energy'. The 'With:' dropdowns are set to 'B3LYP' and '6-31+G(d,p)'. The 'In:' dropdown is set to 'Gas'. The 'Multiplicity:' dropdown is set to 'Singlet'. The 'Charge:' dropdown is set to 'Neutral'. Below the setup fields, the generated input file content is displayed, including the \$BASIS, \$CONTRL, and \$DATA sections.

```
! File created by the GAMESS Input Deck Generator Plugin for Avogadro
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 DIFFSP=.TRUE. $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY DFTTYP=B3LYP $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
```



DFT: esercitazione

Forse nell'input potrebbe essere necessario aggiungere

```
[redo@buchner ~]$ less para.inp
File created by the GAMESS Input Deck Generator Plugin for A
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 DIFFSP=.TRUE. $END
$CONTROL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY DFTTYP=B3LYP $END
$system mwords=200 $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
```

```
[redo@buchner ~]$ /usr/local/gamess/rungms para > para.out
[redo@buchner ~]$ mv para.F05 para.out
[redo@buchner ~]$ /usr/local/gamess/gamess_00 x para
```

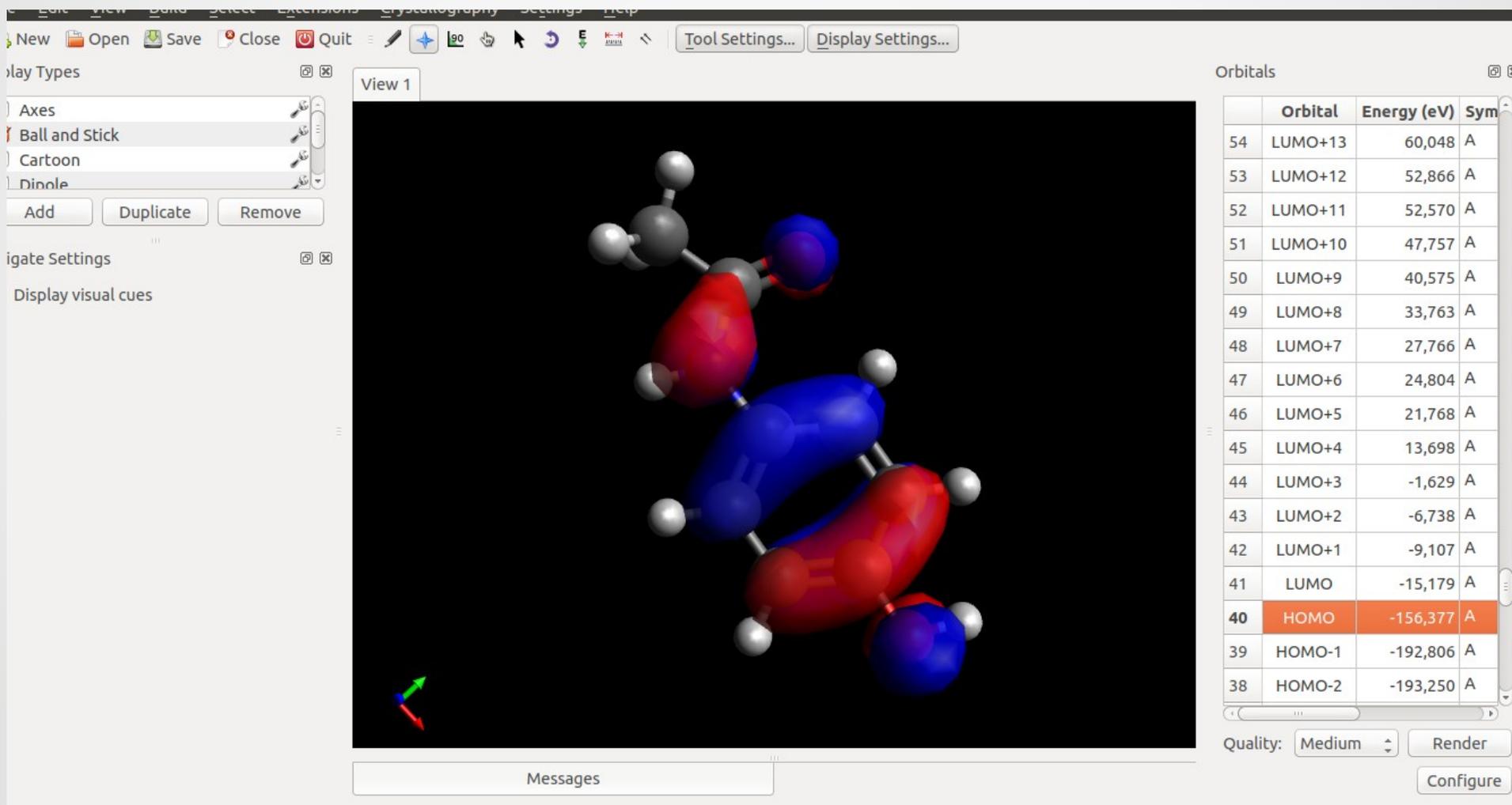
DFT: esercitazione

Ecco l'output

```
-----  
DENSITY CONVERGED  
-----  
TIME TO FORM FOCK OPERATORS=      307.6 SECONDS (      11.8 SEC/ITER)  
TIME TO SOLVE SCF EQUATIONS=       3.5 SECONDS (       0.1 SEC/ITER)  
  
FINAL R-B3LYP ENERGY IS      -515.2252005662 AFTER 26 ITERATIONS  
DFT EXCHANGE + CORRELATION ENERGY =      -57.0131026877  
TOTAL ELECTRON NUMBER          =      80.0003952747  
  
-----  
EIGENVECTORS  
-----  
  
              1              2              3              4              5  
          -19.1887      -19.1310      -14.3859      -10.3013      -10.2521  
              A              A              A              A              A  
1  C  1  S  -0.000000      0.000007      -0.000000      0.001119      -0.000011  
2  C  1  S  -0.000002      0.000096      0.000066      -0.000037      -0.000046
```

DFT: esercitazione

Con avogadro possiamo vedere anche qui HOMO e LUMO

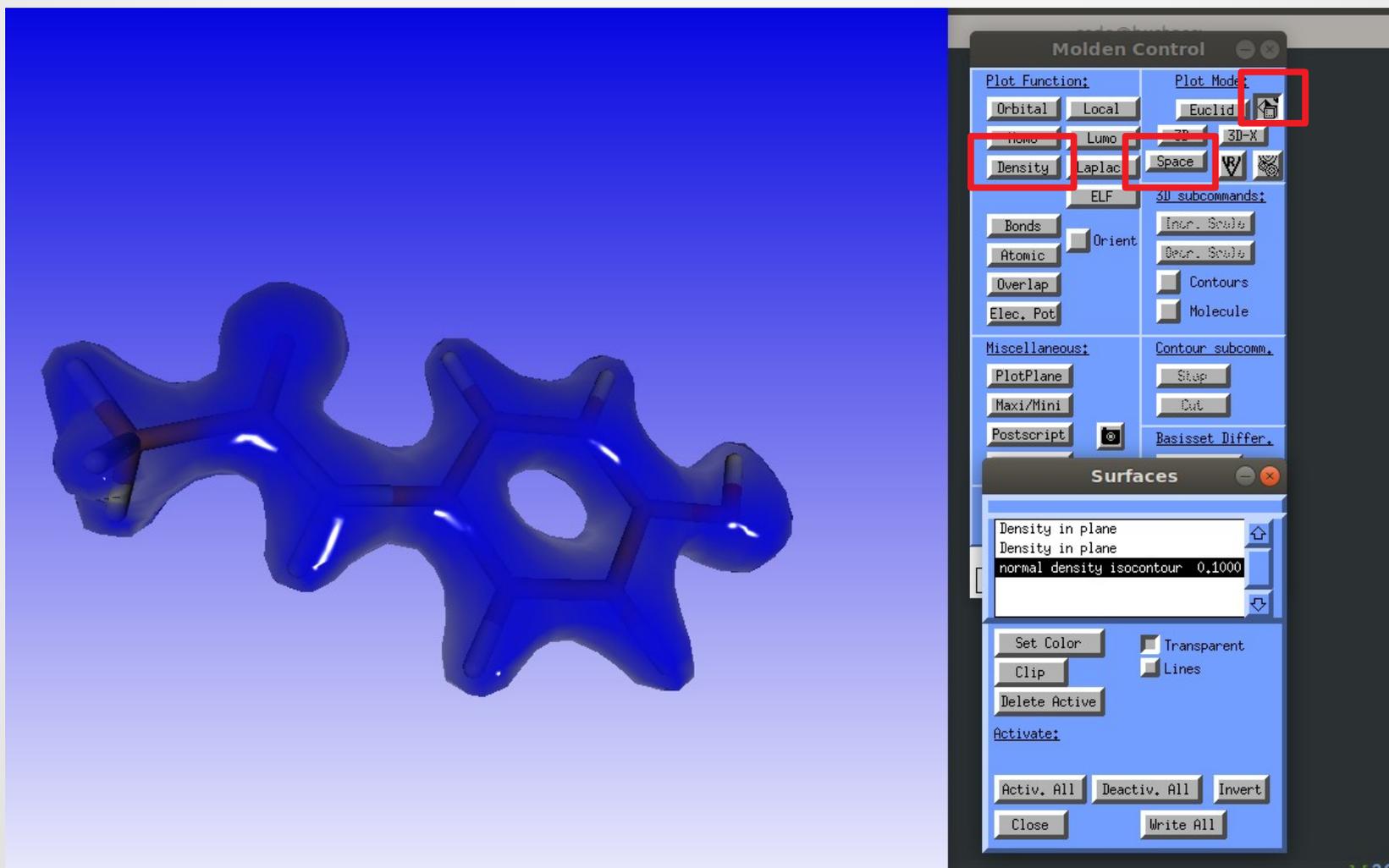


The screenshot displays the Avogadro software interface. The central window shows a 3D model of a molecule with its molecular orbitals visualized as red and blue lobes. The interface includes a menu bar at the top, a toolbar, and several panels. On the left, the 'Display Types' panel shows 'Ball and Stick' selected. Below it, the 'Orbital' panel is active, displaying a table of orbital energies. The table lists orbitals from 38 to 54, with the HOMO (Orbital 40) highlighted in orange. The HOMO energy is -156,377 eV. The LUMO (Orbital 41) has an energy of -15,179 eV. The table also shows the symmetry of each orbital, which is 'A' for all listed orbitals. At the bottom of the interface, there is a 'Messages' panel and a 'Render' button.

	Orbital	Energy (eV)	Sym
54	LUMO+13	60,048	A
53	LUMO+12	52,866	A
52	LUMO+11	52,570	A
51	LUMO+10	47,757	A
50	LUMO+9	40,575	A
49	LUMO+8	33,763	A
48	LUMO+7	27,766	A
47	LUMO+6	24,804	A
46	LUMO+5	21,768	A
45	LUMO+4	13,698	A
44	LUMO+3	-1,629	A
43	LUMO+2	-6,738	A
42	LUMO+1	-9,107	A
41	LUMO	-15,179	A
40	HOMO	-156,377	A
39	HOMO-1	-192,806	A
38	HOMO-2	-193,250	A

DFT: esercitazione

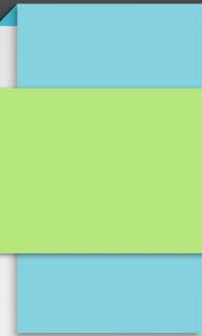
Visualizziamo la densita' con gmolden



DFT: esercitazione

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ibuprofen#section=Top>

- Facciamo una minimizzazione DFT b3lyp set di base STO-3G e poi vediamo le differenze con quella ottenuta usando RHF stesso set di base. Vediamo poi le differenze di energia, riportate l'energia e volendo l'RMSD e le differenze nei tempi di calcolo



=====