

Metodi ab-initio per lo studio delle proprietà di molecole e cristalli

Workshop sul Calcolo Scientifico in Ateneo
Roberto Cammi
Dipartimento di Chimica@UniPr

Metodi ab-initio per il calcolo di proprietà di solidi e molecole:

- Metodi ab-initio:

Metodi di calcolo quanto-meccanico per determinare la struttura elettronica in atomi, molecole, e cristallio.

L'equazione di Schrödinger elettronica viene risolta mediante opportune approssimazioni matematiche.

- I metodi attualmente disponibili sono il frutto di sviluppi in Chimica Quantistica e in Fisica dello Stato Solido.
 - E' in questi ambiti che vengono tuttora sviluppati i software per calcoli ab-initio.
 - I primi programmi di largo uso risalgono agli anni '70 [Gaussian70, J. Pople (Nobel per la Chimica 1998)]

Metodi ab-initio per il calcolo di proprietà di molecole e cristalli:

- I metodi ab-initio attualmente disponibili trovano vastissima applicazione :
 - Fisica, Chimica Scienza dei materiali, Geochimica, Biochimica, sono i campi principali di applicazione
 - Fonti ISI:
 - 1) Density functional theory (DFT), easily the most heavily cited concept in the physical sciences. Twelve papers on the top-100 list relate to it, including 2 of the top 10.
 - 2) TOP PAPERS (CHEMISTRY)
Essential Science Indicators: three papers (2*DFT + QM model for solvation (UniPi&UniPr) on the top 10.

Metodi ab-initio per il calcolo di proprietà di solidi e molecole:

- I fattori che caratterizzano i metodi ab-initio:
 - Acuratezza (migliorabile in modo sistematico)
 - Flessibilità (vastissima gamma di proprietà molecolari)
 - Disponibilità (software di facile uso)
 - Fattibilità (Risorse di calcolo ragionevoli)

Metodi ab-initio@UniPr

- Chimica
- Fisica
- Geologia

Metodi ab-initio in Chimica

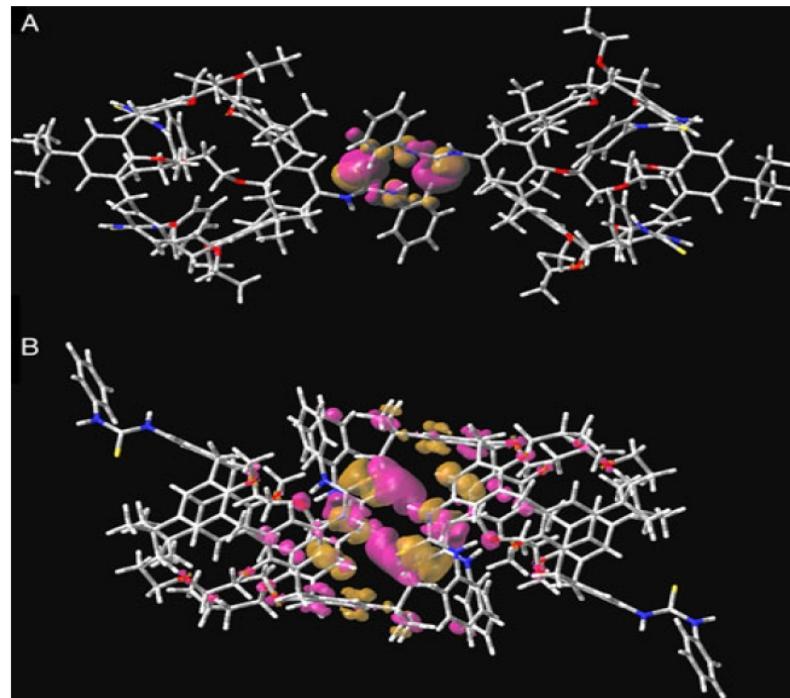
- Chimica Inorganica
- Chimica Organica
- Chimica Fisica

Chimica Inorganica

- Gruppo: 2/3 unità
- Argomento scientifico prevalente:
 - Interazioni supramolecolari
 - Struttura e proprietà (IR/UV-Vis) di sistemi inorganici e organometallici
- Risorse di calcolo:
 - Software: Gaussian03/09
 - Hardware: PC(Xeon)

Chimica Inorganica

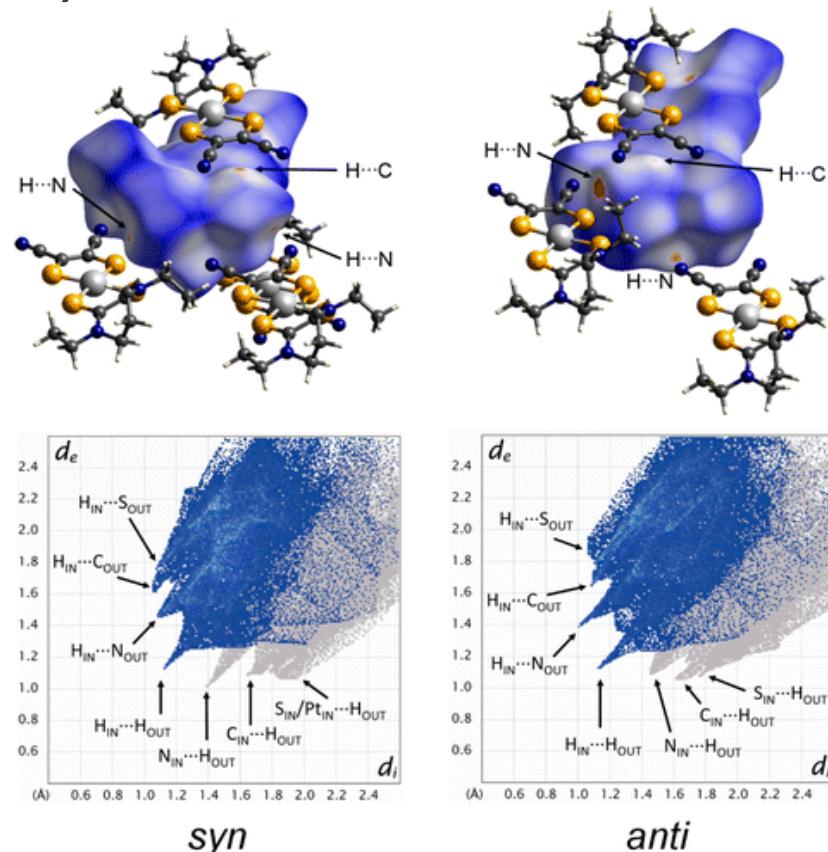
- Gruppo: Uguzzoli/Massera
 - Supramolecular interactions



A thiourea calix[6]arene-based synthon that generates a supraporous crystal structure

Chimica Inorganica

- Struttura e proprietà di sistemi inorganici e organometallici
(Marchiò et al)



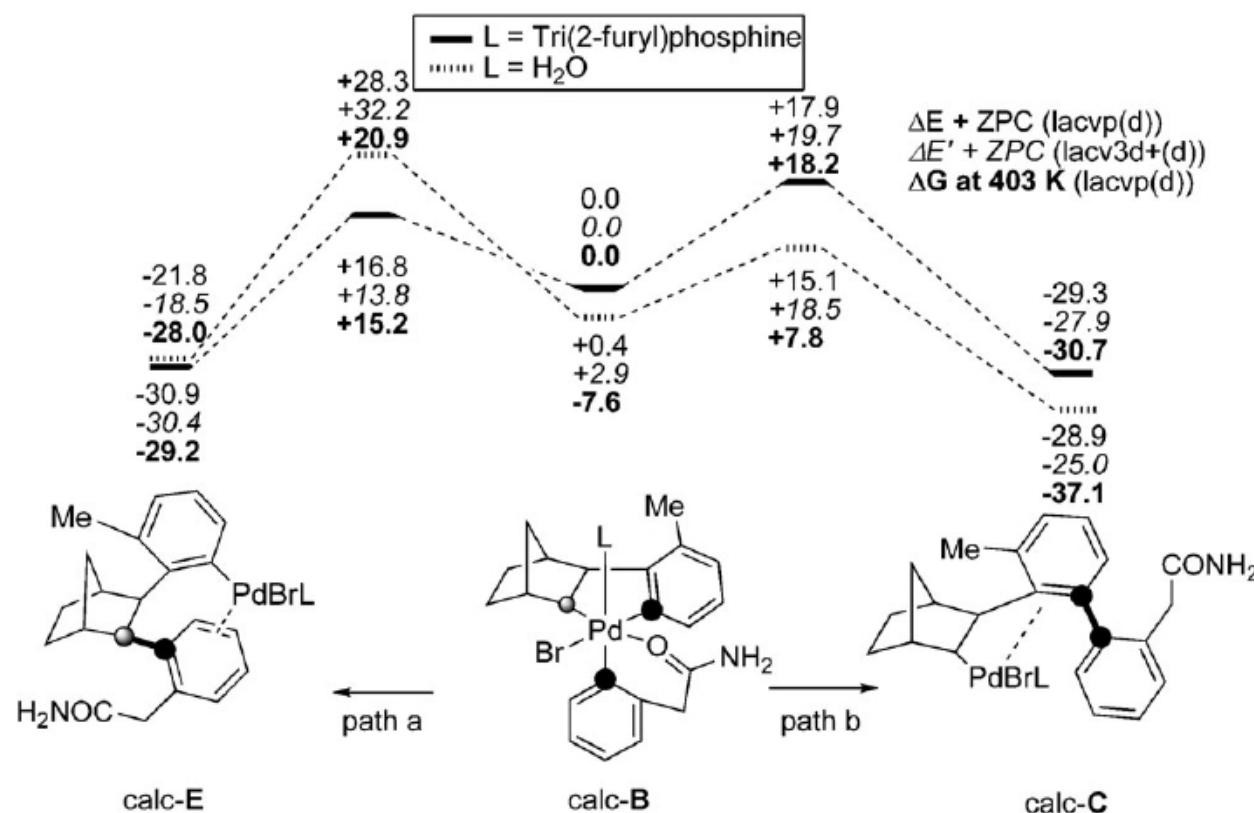
Hirshfeld surface for the syn and anti conformations of $[\text{Pt}(\text{Et}_2\text{dazdt})(\text{mnt})]$; relevant interactions between the hydrogen atom of the surface and the surrounding atoms

Chimica Organica

- Gruppo: 1,2 unità
- Argomento scientifico prevalente:
 - Meccanismi di reazione: stati di transizione, energie di attivazione, intermedi di reazione
- Risorse di calcolo:
 - Software: Gaussian09
 - Hardware: PC(Xeon)

Chimica Organica

- Organometallic catalysis

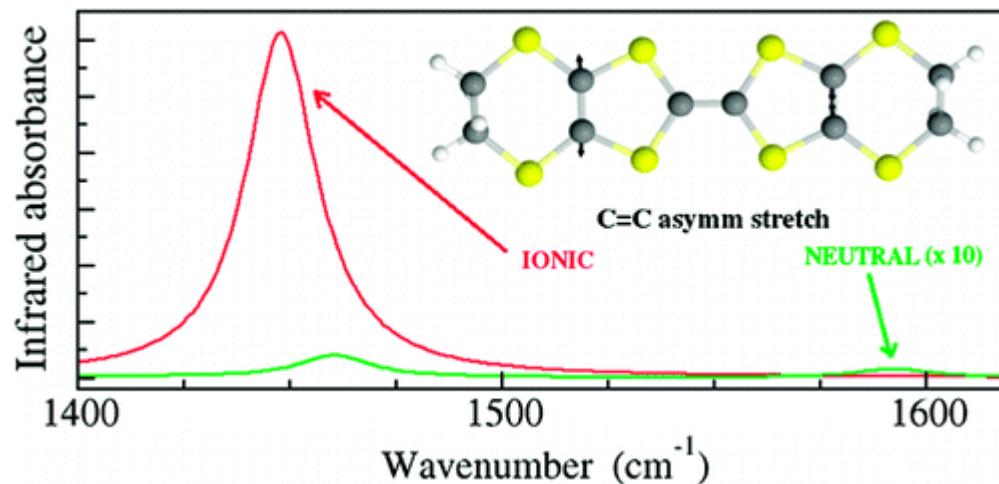


Chimica Fisica

- Gruppo: 3 unità
- Argomento scientifico prevalente:
 - Modellizzazione di spettroscopie ottiche lineari e non lineari
 - Metodi Real Space per elettroni fortemente correlati
 - Collaborazione con Gaussian
- Risorse di calcolo:
 - Software: Octopus, GAMESS, Gaussian09/GDV, software originale
 - Hardware: 2/6 core Xeon

Chimica Fisica

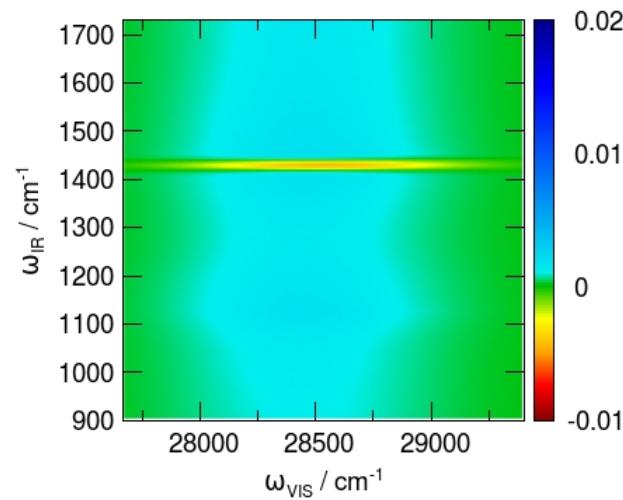
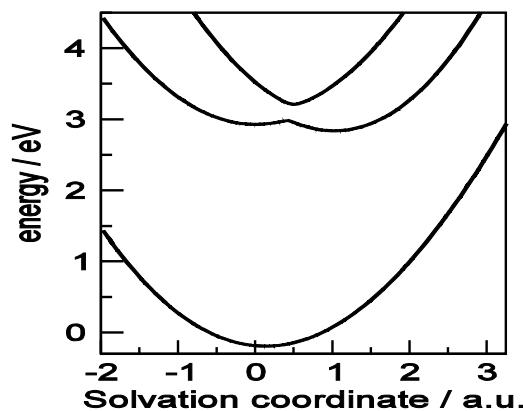
- Organic superconductors: Charge Sensitive Vibrations and Electron-Molecular Vibration Coupling (A. Girlando)



First-principles calculations on
Bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF),
J. Phys. Chem. C, 2011, 115 (39), pp 19371–19378

Chimica Fisica

- Modeling of linear and nonlinear optical spectra by essential-state models (A. Painelli/F. Terenziani)

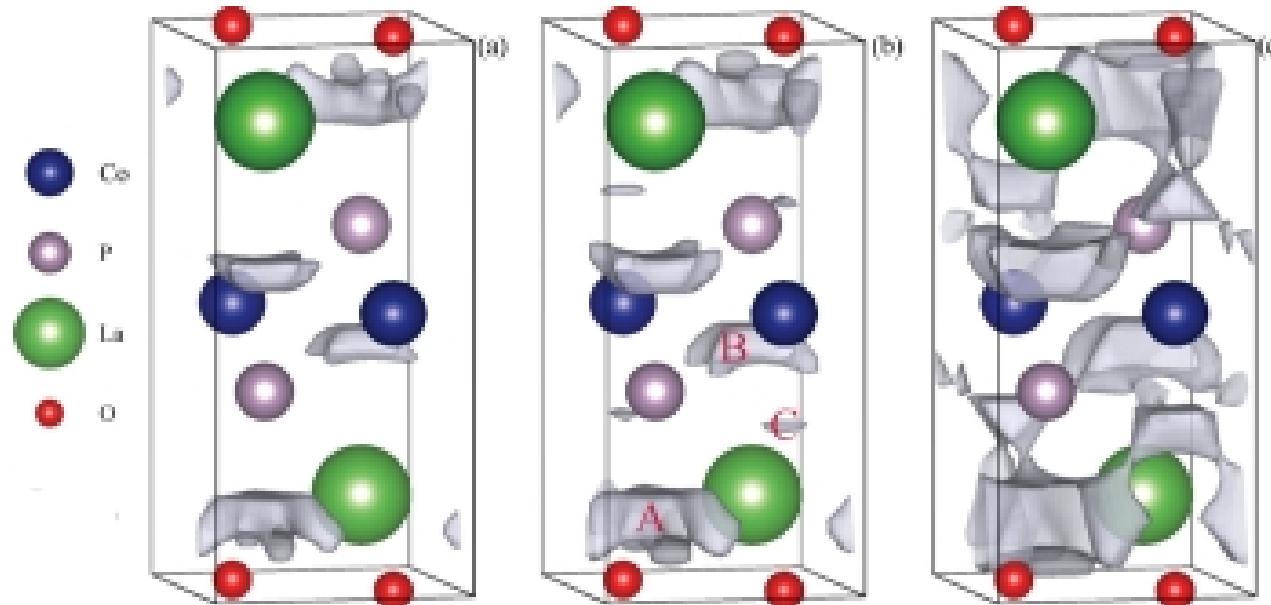


2D-EV spectra of solvated organic dyes modeled in terms of a reduced set of electronic diabatic states

Fisica dello Stato Solido

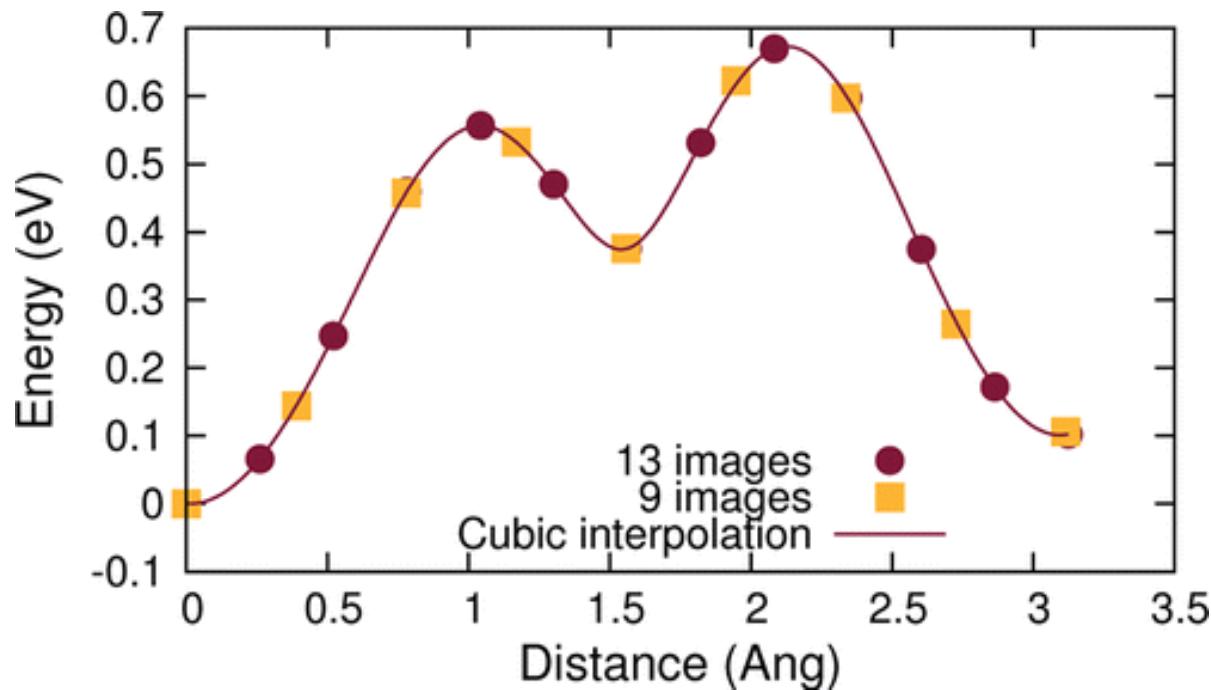
- Gruppo: De Renzi/ Bonfà
- Argomento scientifico prevalente:
 - Descrizione elettronica di materiali cristallini finalizzata all'analisi delle loro proprietà magnetiche
- Risorse di calcolo
 - Software:
 - Hardware: HPC:
 - Galileo @ CINECA
 - SCARF (<http://www.scarf.rl.ac.uk/>)

DFT calculations for the ab-initio assignment of the muon implantation site



Recently we learned how to determine a-priori the implantation site from DFT calculations that include the muon, simulated as a light hydrogen isotope. For example in [Phys. Rev. B 87 064401](#)

Efficient and Reliable Strategy for Identifying Muon Sites Based on the Double Adiabatic Approximation

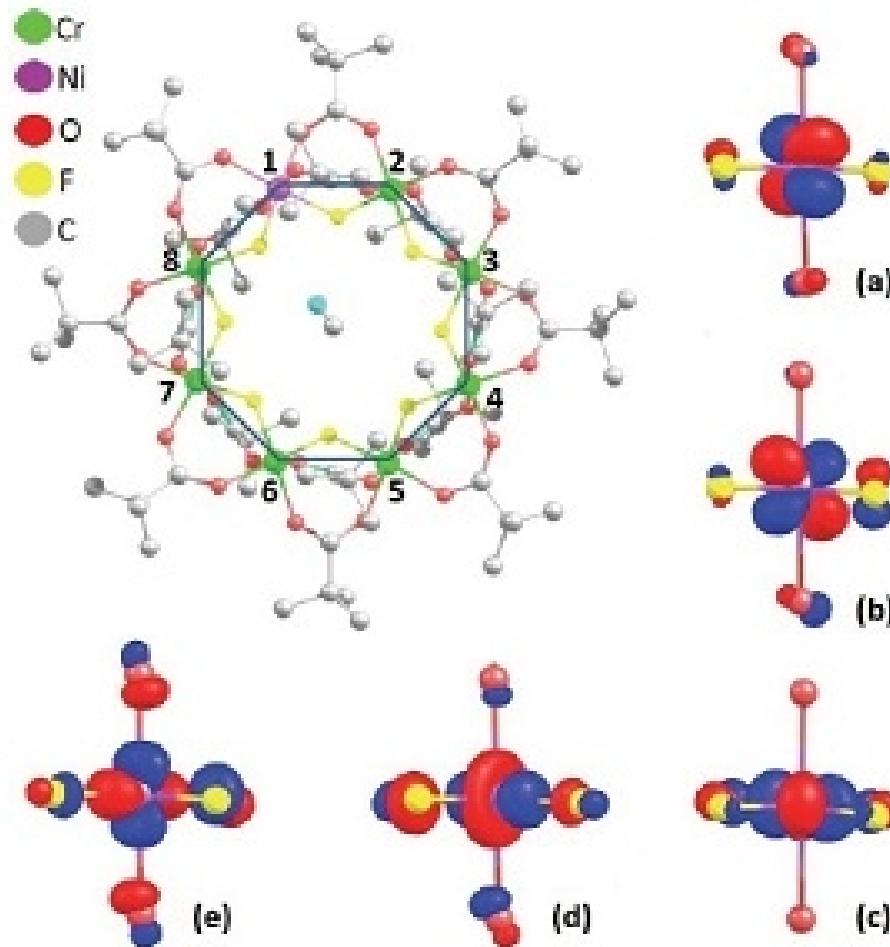


J. Phys. Chem. C, 2015, 119 (8), pp
4278–4285

Fisica dello Stato Solido

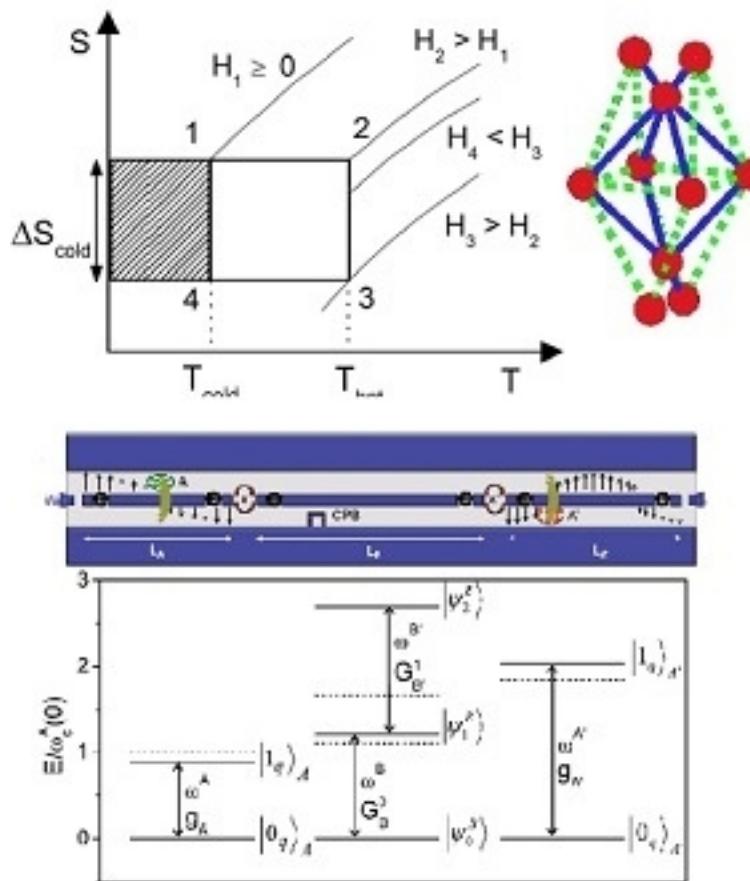
- Gruppo: Carretta et al
- Argomento scientifico prevalente:
 - Calcoli DFT per Magnetismo Molecolare/Computazione Quantistica .
- Risorse di calcolo
 - Software:
 - NWChem con modifiche fatte dal gruppo
 - Computazione quantistica
 - Hardware: HPC:
 - 500000 core-hours su JuRoPA di Juelich (in collaborazione con E. Pavarini)+ 2 workstation
 - locali (totale: 20 core).

Many-body models from ab-initio calculations



A. Chiesa, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, and E. Pavarini, Many-Body Models for Molecular Nanomagnets, Phys. Rev. Lett. 110, 157204 (2013)

Large-scale calculations for quantum Hamiltonians



The time-evolution of qubit systems in quantum computation setups based on molecular nanomagnets , Phys. Rev. Lett. 107, 230502 (2011))

Geologia

- Gruppo di Mineralogia (Tribaudino)
- Argomento scientifico prevalente
 - Calcolo delle frequenze vibrazionali Raman-IR di strutture cristalline a diverse condizioni di temperatura e pressione.
- Risorse di calcolo
 - Software: Crystal14 (UniTo)
 - Hardware: 8CPU Xeon5520 2.27Ghx

The Raman spectrum of diopside: a comparison between ab initio calculated and experimentally measured frequencies.

Europ. J. Mineral., 24, 457-464

- The Raman spectrum of diopside has been calculated by using three purely Density Functional Theory (DFT) Hamiltonians (PBE, WCPBE, LDA), the Hartree-Fock Hamiltonian (HF) and three hybrid HF/DFT ones (B3LYP, WC1LYP, PBE0).
- The very good quality of the WC1LYP results allowed for a reliable assignment of all of the experimentally observed Raman signals, and the corresponding assignments to specific patterns of atomic vibrational motion (normal modes).