

GAUSSIAN09

Gaussian09 è un programma di chimica computazionale che può essere utilizzato per calcolare varie caratteristiche di una molecola.

1. Energia molecolare;
2. Struttura
3. Frequenza vibrazionale
4. Densità elettronica...

Per costruire le molecole con Gaussian09 si può usare la Z-Matrix, a destra è riportata la struttura del perossido di idrogeno.

Esistono vari algoritmi che permettono di eseguire calcoli sulle le molecole:

STO-3G

6-21G

6-31G

6-311G

6-311G(d,p)

MP4(SDQ)

MP4(SDTQ)

...

Le molecole possono essere ottimizzate in diversi modi:

opt o opt=redundant ottimizza la geometria con coordinate interne scelte automaticamente.

opt=cartesian ottimizza la geometria con le coordinate Cartesiane.

opt=z-matrix ottimizza la geometria con le coordinate interne come previsto nel file di input.

Si può congelare una variabile con **F** per fare in modo che non venga ottimizzata.

D= 120.0 F

Cliccare su **File, New** per creare un nuovo file

Job Entry

File Edit Check-Route Set-Start

Additional Steps 0

% Section %NProcShared=4

Route Section # hf/6-31g opt output=wfn

Title Section HydrogenPeroxide

Charge & Multipl. 0 1

Molecule Specification

```
O
O 1 r2
H 1 r3 2 a3
H 2 r4 1 a4 3 d4
Variables:
r2= 1.4533
r3= 0.9762
```

%NProcShared=4 permette di usare tutti i 4 core dell'i5

Cliccare su **File, Exit & Run** per eseguire il calcolo

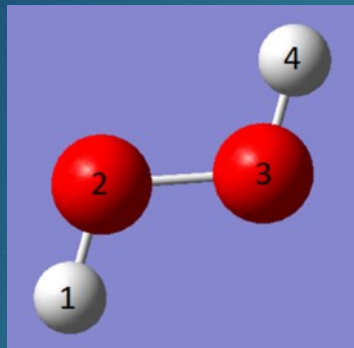
Z-MATRIX

Per costruire le molecole con Gaussian09 si può usare la Z-Matrix.

Si possono scrivere direttamente i valori, oppure specificare le variabili.

```
H
O 1 0.9
O 2 1.4 1 105.0
H 3 0.9 2 105.0 1 120.0
```

```
H
O 1 R1
O 2 R2 1 A
H 3 R1 2 A 1 D
Variables:
R1 0.9
R2 1.4
A 105.0
D 120.0
```



1. La prima variabile specifica il tipo di atomo.
2. La seconda variabile specifica con quale atomo viene formato il legame (es: O2 con H1).
3. La terza variabile R rappresenta la lunghezza di legame (R1, lunghezza del legame tra O2 e H1).
4. La quarta variabile A rappresenta l'angolo formato da due atomi (A, angolo tra O3 e H1).
5. La quinta variabile D rappresenta il diedro tra due atomi (D, diedro tra H4 e H1).

Durante l'ottimizzazione le variabili impostate vengono ricalcolate da Gaussian09

PARAMETRI OTTIMIZZATI PER IL PEROSSIDO DI IDROGENO

! Initial Parameters !			
! (Angstroms and Degrees) !			
! Name	Definition	Value	Derivative Info. !
! R1	R(1,2)	1.4533	estimate D2E/DX2 !
! R2	R(1,3)	0.9762	estimate D2E/DX2 !
! R3	R(2,4)	0.9762	estimate D2E/DX2 !
! A1	A(2,1,3)	96.57	estimate D2E/DX2 !
! A2	A(1,2,4)	96.57	estimate D2E/DX2 !
! D1	D(3,1,2,4)	180.0	estimate D2E/DX2 !

! Optimized Parameters !			
! (Angstroms and Degrees) !			
! Name	Definition	Value	Derivative Info. !
! R1	R(1,2)	1.4632	-DE/DX = -0.0004 !
! R2	R(1,3)	0.9545	-DE/DX = -0.0001 !
! R3	R(2,4)	0.9545	-DE/DX = -0.0001 !
! A1	A(2,1,3)	101.1298	-DE/DX = 0.0001 !
! A2	A(1,2,4)	101.1298	-DE/DX = 0.0001 !
! D1	D(3,1,2,4)	180.0	-DE/DX = 0.0 !

CALCOLO DELLA CARICA DEGLI ATOMI

La carica degli atomi può essere calcolata con il comando **pop=nbo**.
Di seguito sono state calcolate le cariche degli atomi del perossido di idrogeno.

```
%NProcShared=4
# hf/6-31g opt pop=nbo out=wfn

hf/6-31g optimization of Hydrogen peroxide; H2O2; Oxydol

0 1
0
O 1 r2
H 1 r3 2 a3
H 2 r4 1 a4 3 d4
Variables:
r2= 1.4533
r3= 0.9762
a3= 96.57
r4= 0.9762
a4= 96.57
d4= 180.00

H2O2.wfn
```

```
Mulliken charges:
      1
1  O  -0.449407
2  O  -0.449407
3  H   0.449407
4  H   0.449407
Sum of Mulliken charges =  0.00000
```

0 1 indica la carica (0) e la molteplicità di spin (1)

Per controllare se l'output di Gaussian09 è corretto si può visualizzare con Multiwfn (open source), specificando la formazione di un file con estensione wfn o wfx.

CALCOLO DELL'ENERGIA

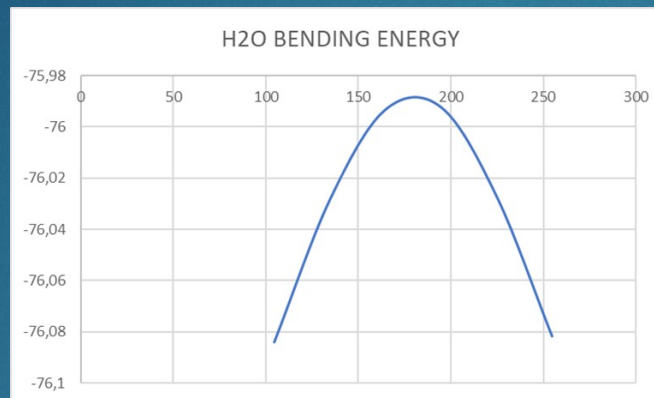
L'energia di bending può essere calcolata attraverso la parola chiave **scan** (scansione rigida), impostando il numero degli step (si fa variare l'angolo piano). I risultati sono ottenuti in Hartree, e possono essere convertiti in altre misure.

```
%NProcShared=4
# mp2/6-311g(d,p) scan out=wfn
```

H2O

```
0 1
O1
H2 1 1.0
H3 2 1.0 1 a
Variables:
a= 104.5 s 5 30.0
```

H2O.wfn



1 Hartree = 627.15 kcal/mol

1 Hartree = 2625.5 kJ/mol

1 Hartree = 27.2116 eV

1 Hartree = $4.3597482 \times 10^{-18}$ J/particle

104,5	-76,0841
134,5	-76,0284
164,5	-75,9932
194,5	-75,9922
224,5	-76,027
254,5	-76,0817

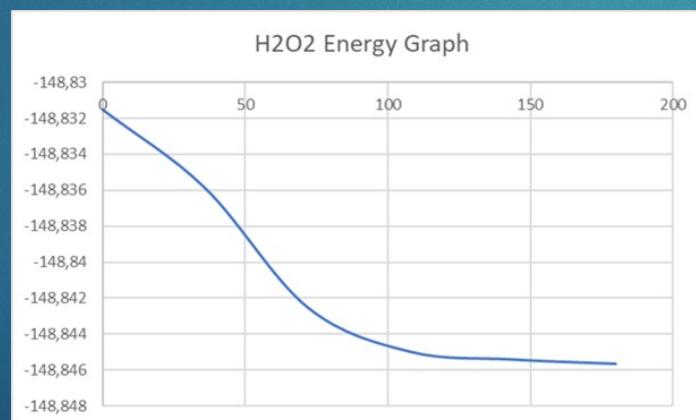
Di seguito è riportato grafico dell'energia per passare dalla configurazione eclissata alla configurazione sfalsata del perossido di idrogeno (5 step da 36) variando il diedro, ottimizzando con **opt = z-matrix** (mantenendo la struttura flessibile).

```
%NProcShared=4
# mp2(SDTQ) opt=z-matrix output=wfn
```

HydrogenPeroxide

```
0 1
X1
O2 1 r1
O3 2 r2 1 a2
H4 2 r3 3 a3 1 d1
H5 3 r4 2 a4 4 ds
Variables:
r1= 1.0
r2= 1.4
r3= 1.0
r4= 1.0
a2= 96.5
a3= 96.5
a4= 96.5
d1= 0.0
ds= 0.0 s 5 36.0
```

HydrogenPeroxide.wfn



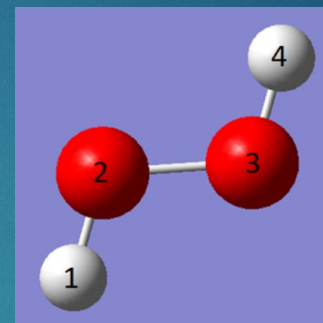
0	-148,832
36	-148,836
72	-148,843
108	-148,845
144	-148,845
180	-148,846

CREARE LA Z-MATRIX CON OPENBABEL

Utilizzando il programma open-source OpenBabel si può ottenere una z-matrix (specificare Add Hydrogen), già ottimizzata (Generate coordinates 3D / 2D) oppure senza valori preimpostati (None), di seguito viene fatto l'esempio del perossido di idrogeno.

The screenshot shows the OpenBabel GUI with the following components:

- INPUT:** A text area containing a molecule definition for hydrogen peroxide (H₂O₂) in a specific format.
- Options:** A panel with dropdown menus for 'input format' (set to 'smi'), 'output format' (set to 'gzmat'), and 'Generate coordinates' (set to 'None'). There is also a 'Convert' button.
- OUTPUT:** A text area showing the resulting Z-matrix for the molecule, including bond lengths (r2, r3, r4) and angles (a3, a4, d4).
- Log:** A small window at the bottom right showing the conversion process.
- Chemical Editor:** A bottom panel with a toolbar and a drawing area showing the chemical structure of hydrogen peroxide (HO-OH).



Dal file .mol del perossido di idrogeno si può ricavare la z-matrix, le coordinate xyz o convertirlo in un altro formato.

```
0 1
H
O 1 r2
O 2 r3 1 a3
H 3 r4 2 a4 1 d4
Variables:
r2= 0.9941
r3= 1.2348
a3= 112.38
r4= 0.9941
a4= 112.59
d4= 180.00
```

H	0.99060	0.00597	0.12828
O	1.98184	0.00245	0.05255
O	2.53773	0.05369	1.15398
H	3.52920	0.05034	1.08187

In alternativa si possono convertire vari formati di file di chimica computazionale, come i file mol (scaricabili da diversi database scientifici o creabili tramite software).

Con questo procedimento si possono creare molecole complesse.

OpenBabel è disponibile come software oppure è utilizzabile online.