



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

## Corso di Laurea Magistrale in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

—  
Ca' Foscari  
Dorsoduro 3246  
30123 Venezia

Studio dell'adsorbimento della glicolaldeide  
su biossido di titanio mediante riflettanza  
diffusa nell'infrarosso (DRIFT)  
e calcoli *ab initio*

**Relatore**

Ch. Prof. Paolo Stoppa

**Correlatore**

Dott. Nicola Tasinato

**Laureanda**

Giorgia Ceselin  
Matricola 814200

**Anno Accademico**

2014 / 2015



# INDICE

## Capitolo 1

Introduzione e Scopo della Tesi	1
1.1 La Glicolaldeide	3
1.2 Il Biossido di Titanio	8
1.2.1 Applicazioni del Biossido di Titanio	11
1.3 Scopo della Tesi	12

## Capitolo 2

Adsorbimento e Stato Solido	14
2.1 L'Adsorbimento	14
2.2 Lo Stato Solido	15
2.2.1 Il Biossido di Titanio e la Fotocatalisi	18

## Capitolo 3

Spettroscopia Vibrazionale	21
3.1 Modi Normali di Vibrazione di una Molecola	21
3.2 Espressione dei Livelli Energetici Vibrazionali di una Molecola Secondo l'Approssimazione dell'Oscillatore Armonico	21
3.3 Espressione dei Livelli Energetici Vibrazionali di una Molecola Secondo il Modello Anarmonico	24
3.4 Regole di Selezione	27
3.5 Tipi di Transizione	28

## Capitolo 4

Elementi di Chimica Computazionale	30
4.1 L'Equazione di Schrödinger	30
4.2 L'Approssimazione di Born-Oppenheimer	32

4.3 Le Unità Atomiche	33
4.4 Teoria dell'Orbitale Molecolare	34
4.5 Basis Set	36
4.6 Il Metodo Hartree – Fock	38
4.7 Simulazioni Quantomeccaniche nella Chimica dello Stato Solido	42
4.8 La Teoria del Funzionale di Densità	44
4.8.1 Funzionali di Correlazione e Scambio	46
4.9 Interazioni non covalenti	48
4.10 Basis Set Superposition Error (BSSE) e Counterpoise Correction	51
4.11 Campi di Forza Armonici e Anarmonici	52

## Capitolo 5

Metodologia Computazionale e Procedura Sperimentale	54
5.1 Dettagli Computazionali	54
5.2 Spettroscopia FT – IR	56
5.3 Spettroscopia in Riflettanza Diffusa nell' Infrarosso (DRIFTS)	60
5.4 Apparato Strumentale	62
5.5 Procedimento Sperimentale	65

## Capitolo 6

Simulazione dello Spettro Vibrazionale della Glicolaldeide in fase gas	68
6.1 Proprietà Strutturali e Spettroscopiche della GA in Fase Gas	68

## Capitolo 7

Simulazione dell'Interazione tra Glicolaldeide e TiO <sub>2</sub> Mediante l'Approccio a Cluster	72
7.1 Descrizione dei Modelli di Interazione GA-(TiO <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	72
7.2 Risultati Ottenuti con il Funzionale M06-2X	74
7.2.1 Geometrie ed Energie di Interazione	74

7.2.2	Frequenze di Vibrazione	80
7.3	Risultati Ottenuti con il Funzionale PBE0-D3	87
7.3.1	Geometrie ed Energie di Interazione	88
7.3.2	Frequenze di Vibrazione	93
<b>Capitolo 8</b>		
	Simulazione dell'Interazione tra Glicolaldeide e TiO <sub>2</sub> Mediante l'Approccio Periodico	100
8.1	Modelli di Interazione Impiegati per l'Approccio Periodico	100
8.2	Risultati Ottenuti con il Funzionale B3LYP-D2	101
8.2.1	Geometrie ed Energie di Interazione	101
8.2.2	Frequenze di Vibrazione	107
<b>Capitolo 9</b>		
	Confronto tra Risultati Sperimentali e Simulazioni Computazionali	113
9.1	Spettro DRIFT della GA Adsorbita sul Biossido di Titanio	113
9.2	Confronto tra Spettri Vibrazionali Simulati e Sperimentali	117
<b>Capitolo 10</b>		
	Conclusioni	124
	<b>Bibliografia</b>	127

# INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

---

Le tecniche spettroscopiche hanno un notevole impatto in molte applicazioni pratiche e sono utilizzate proficuamente in molti campi della scienza che vanno dall'astrofisica alla chimica dell'atmosfera, dalla scienza dei materiali e le nanotecnologie fino alla conservazione dei beni culturali. Tuttavia, le proprietà spettroscopiche e in generale quelle chimico-fisiche di un sistema dipendono da una dettagliata interazione tra diversi fattori il cui contributo specifico è difficile da valutare e comprendere sulla base delle sole osservazioni sperimentali. Per contro, in linea di principio la chimica quantistica può fornire informazioni virtualmente illimitate sui sistemi molecolari. In effetti, grazie allo sviluppo di algoritmi efficienti e risorse hardware in continua evoluzione, negli ultimi cinquant'anni la chimica computazionale e teorica si è sviluppata rapidamente fino a diventare una parte indispensabile della chimica moderna, fornendo idee e concetti che sono fondamentali per la comprensione dei processi chimici e chimico-fisici. Infatti, la chimica quantistica si è evoluta da una disciplina altamente specializzata in uno strumento fondamentale della ricerca e del mondo dell'industria, che trova applicazione in svariati campi della scienza (es. bio- e nano-materiali, catalisi, farmaceutica...) [1,2]. A tutto questo non fanno eccezione due ambiti apparentemente tra loro molto lontani: da un lato la catalisi eterogenea in campo ambientale, dall'altro la reattività astrochimica, cioè quell'insieme di reazioni che porta alla formazione di molecole organiche complesse (COM)<sup>1</sup> nell'Universo.

Relativamente alla prima tematica, la continua richiesta da parte della società odierna di creare un mondo sempre più sviluppato e produttivo, ha condotto a una crescente immissione di inquinanti atmosferici che inevitabilmente si accumulano nell'atmosfera e causano quelli che oggi sono i ben noti problemi ambientali quali l'effetto serra e il buco dell'ozono. L'impossibilità di lasciare questa situazione aggravarsi di anno in anno, stimola lo sviluppo di nuove tecnologie ecosostenibili mediante le quali ci si propone di eliminare almeno in parte gli inquinanti atmosferici e in particolare quelli di natura antropica per i quali non è possibile un ciclo naturale di smaltimento. Un esempio a tal proposito è rappresentato dalla decomposizione foto-catalitica di specie inquinanti su substrati semiconduttori, quali il biossido di titanio, un composto relativamente abbondante e non tossico per l'uomo dalle ottime proprietà fotoelettriche e fotochimiche. L'irraggiamento di tale materiale con una opportuna radiazione, causa la formazione di portatori di carica che,

---

<sup>1</sup> Si definiscono molecole organiche complesse quelle molecole organiche con più di sei atomi.

raggiungendo la superficie, riescono ad interagire con eventuali specie adsorbite portando alla degradazione completa di composti organici in  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Per quanto riguarda lo studio dei processi che avvengono nel mezzo interstellare e circumstellare, il recente sviluppo e messa in opera di osservatori e satelliti sempre più sofisticati e accurati (es. ALMA, SOFIA, Spitzer, Herschel, CIRS ...) sta fornendo un'impressionante quantità di informazioni circa la composizione delle atmosfere planetarie e degli spazi interstellari, ivi comprese le regioni di formazione stellare. Fino ad oggi, sono state identificate più di 180 molecole, inclusi ioni e radicali, tuttavia molti dei processi che portano alla loro formazione sono ancora lontani dall'essere compresi, in modo particolare per quel che riguarda l'origine delle COM e delle specie prebiotiche. Gli studi condotti fino ad oggi e i modelli astrochimici realizzati per spiegare le concentrazioni delle specie osservate nei diversi ambienti astrofisici (atmosfere planetarie, regioni di formazione stellare, comete ecc.), hanno portato alla conclusione che è molto improbabile che tutte le molecole siano originate da reazioni che avvengono esclusivamente in fase gas. Sebbene i meccanismi responsabili della formazione delle COM nelle regioni di formazione stellare siano ancora oggetto di dibattito, è ormai riconosciuto che molti processi reattivi avvengano sulla superficie delle polveri interstellari [3-6] che fungendo da catalizzatori permettono la sintesi di specie chimiche più complesse a temperature intorno ai 30 - 40 K. Le polveri interstellari si formano nel flusso in uscita dalle stelle, che emettono molecole refrattarie (es.  $\text{SiO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{AlO}$ ) che funzionano da nuclei di condensazione e quindi si aggregano in strutture cristalline, come confermato dalle misure mediante spettroscopia infrarossa derivanti dall'ISO ("IR Space Observatory") [7]. Successivamente atomi e molecole si adsorbono sulla superficie dei grani dando luogo a un mantello ghiacciato e a una ricca chimica dello stato solido.

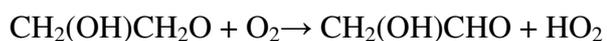
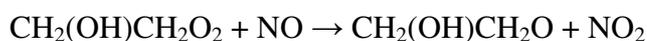
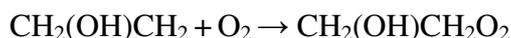
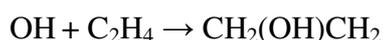
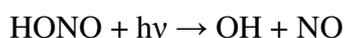
In entrambi i contesti la dettagliata comprensione dei processi superficiali che si instaurano all'interfase gas - solido è un requisito fondamentale, in quanto essi determinano la reattività chimica, i meccanismi e le cinetiche di reazione. Il primo stadio coinvolto nel cammino di reazione è dato dall'adsorbimento di una molecola dalla fase gas sulla superficie del solido.

Come verrà illustrato in dettaglio nei paragrafi successivi, in questa tesi di Laurea Magistrale l'attenzione sarà focalizzata sullo studio dell'interazione tra la glicolaldeide e il biossido di titanio. La glicolaldeide presenta una duplice importanza in quanto, dal punto di vista atmosferico si tratta di un composto organico volatile la cui concentrazione atmosferica può raggiungere le 1 - 2 ppb e inoltre ha suscitato un notevole interesse da parte della comunità scientifica in quanto recentemente essa è stata il primo zucchero identificato nello spazio. Il biossido di titanio rappresenta uno dei materiali per eccellenza, poiché grazie alle sue proprietà ottiche ed elettroniche, è utilizzato nello sviluppo di diverse tecnologie tra le quali figurano cementi fotocatalitici in grado di promuovere la

decomposizione degli inquinanti atmosferici. Esso inoltre è uno degli ossidi metallici, unitamente a silicati e ossidi di alluminio, che è stato proposto come materiale refrattario per l'accrescimento di alcune polveri interstellari, che avrebbe luogo con l'iniziale formazione di clusters di molecole di biossido di titanio, che fungerebbero da nuclei di condensazione per le altre specie [8].

## 1.1 - La Glicolaldeide

La glicolaldeide (HOCH<sub>2</sub>COH, GA), nota anche come 2-idrossietanale, è una delle più piccole molecole organiche in possesso di due gruppi funzionali che nello specifico sono il gruppo ossidrilico e quello aldeidico e in quanto tale può essere considerata una componente della famiglia degli zuccheri. Essa appartiene a una classe di molecole note come composti organici volatili ossigenati (OVOCs, "oxygenated volatile organic compounds"), presentando di conseguenza una notevole importanza dal punto di vista atmosferico. La GA viene immessa direttamente nell'atmosfera durante la combustione delle biomasse ed è prodotta inoltre come intermedio nelle reazioni di ossidazione degli alcheni ad opera di radicali ossidrilici (OH) in presenza di ossido d'azoto (NO) come schematizzato in questa serie di reazioni elementari per l'etene [9,10]:

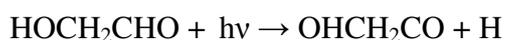
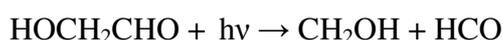


Tra i composti organici volatili più abbondanti emessi dalla vegetazione, ci sono i monoterpeni (come  $\alpha$ -pinene e  $\beta$ -pinene) e l'isoprene, dai quali vengono prodotte quantità significative di ozono e altri inquinanti secondari mediante reazioni di ossidazione. Infatti, quella dell'isoprene, innescata dai radicali OH porta alla formazione di svariati OVOCs tra cui glicolaldeide (GA), metilvinilchetone (MVK) e metacroleina (MACR) e proprio da questi ultimi due composti (MVK e MACR) mediante un'ulteriore ossidazione, vengono prodotte specie come GA, gliossali e

metilgliossali a seconda della concentrazione di radicali OH e NO. Questi meccanismi sono considerati i principali responsabili della produzione atmosferica di GA a causa dell'elevato e naturale flusso biogenico di isoprene. Sempre in merito alla formazione di GA in seguito alla trasformazione di biomolecole prodotte dalla vegetazione, l'alcol insaturo 2-metil-3-buten-2-olo (MBO) è un composto emesso da alcuni alberi di pino che è stato rilevato con livelli significativi in campioni ambientali raccolti nel Niwot Ridge in Colorado [11]. Dalla sua ossidazione, iniziata da radicali OH, è stato dimostrato che tra i principali prodotti di reazione, oltre alla formaldeide ci sono quantità significative di glicolaldeide.

La GA riveste un ruolo importante in alcuni processi eterogenei come ad esempio nella formazione di aerosol organici secondari (SOA), molti dei quali si generano grazie alla ripartizione tra una fase liquida e una gassosa di composti semivolatili, prodotti a loro volta da reazioni fotochimiche di composti organici volatili gassosi. Queste piccole molecole solubili in acqua, una volta ripartite tra le due fasi, restano sospese nell'atmosfera a seguito dell'evaporazione delle goccioline di liquido creando una significativa concentrazione di prodotti a bassa volatilità in fase gassosa [9].

I processi che invece portano alla degradazione di GA, sono la fotolisi (come mostrato nelle reazioni in seguito) e la deposizione diretta negli stomi degli alberi, che conducono generalmente alla formazione di specie importanti per l'atmosfera come formaldeide e acido formico; questi due processi limitano la vita atmosferica media di GA a circa un giorno con una concentrazione ambientale massima di circa 1-2 ppb [1,12].



Oltre alla comprovata importanza atmosferica della glicolaldeide, quest'ultima è stata rilevata anche nello spazio interstellare grazie al Radiointerferometro "Atacama Large Millimeter Array" (ALMA) situato nel deserto dell'Atacama in Cile a 5000 metri d'altitudine. ALMA è il più complesso osservatorio astronomico mai costruito sulla Terra ed è costituito da un insieme di 66 radiotelescopi (alcuni mostrati nella Figura 1.1) che operano alle lunghezze d'onda millimetriche e sub-millimetriche.



Figura 1.1: alcuni radiotelescopi del radiointerferometro ALMA [13].

L'importanza della radioastronomia risiede nel fatto che essa rende possibile lo studio di corpi celesti che emettono onde radio e permette l'analisi di fenomeni che sono spesso invisibili o non accessibili in altre porzioni dello spettro elettromagnetico. Con questo gigantesco e sofisticato strumento è possibile osservare la nascita delle stelle, come esse si evolvono, e la loro complessa struttura. La speciale struttura dell'ALMA rileva le lunghezze d'onda della luce che vanno da 1 mm a oltre i 10 m e i radio telescopi sono costruiti con forme e dimensioni diverse a seconda del tipo di onde radio che rilevano; ogni apparecchio è dotato di un'antenna collocata su un supporto e di un sistema ricevente per rilevare i segnali. Poiché le sorgenti radio cosmiche sono estremamente deboli, i radiotelescopi dell'ALMA sono i più grandi al mondo con all'interno i ricevitori radio più sensibili e proprio per tale motivo, queste enormi antenne non sono esenti dal rilevare anche le onde provenienti dai comuni dispositivi elettronici ragione per la quale vengono fatti continuamente enormi sforzi per evitare, o per lo meno minimizzare queste interferenze. Proprio nel 2012, attraverso l'ALMA sono state rilevate 13 transizioni rotazionali (6 in prossimità dei 220 GHz e 7 in prossimità dei 690 GHz) della GA attorno ad una giovane protostella di tipo solare, ossia una stella che è simile al Sole come massa e come stato evolutivo [14]. L'importanza di questa rilevazione sta nel fatto che la glicolaldeide è il più piccolo zucchero esistente in natura e rappresenta un intermedio utile per la formazione di molecole più complesse e importanti dal punto di vista biologico come il ribosio che è il costituente fondamentale dell'RNA. La presenza di GA nelle regioni interstellari è pertanto un indice che i processi che portano alla formazione di molecole

biologicamente rilevanti, possono avvenire già nello spazio. Tuttavia, ad oggi, il meccanismo responsabile della formazione di GA non è ancora stato chiarito.

Come precedentemente evidenziato, la glicolaldeide è stato il primo monosaccaride rilevato nello spazio interstellare andando ad incrementare l'interesse negli studi dell'isomerismo nella chimica interstellare. I principali parametri chimico fisici della GA sono riportati nella Tabella 1.1.

Tabella 1.1: dati chimico-fisici rilevanti per HOCH<sub>2</sub>COH.

<b>Grandezza</b>	<b>Valore</b>
Massa Molecolare	60.052 g/mol
Densità	1.065 g/cm <sup>3</sup>
Punto di ebollizione	97°C
Punto di fusione	131.3°C

Quattro sono i conformeri possibili per la GA chiamati Cc (Cis cis), Tt (Trans trans), Tg (Trans gauche), Ct (Cis trans); essi sono riportati nella Figura 1.2 unitamente alle loro rispettive energie relative espresse in kJ/mol calcolate a livello di teoria CCSD(T)/cc-pVTZ [15].

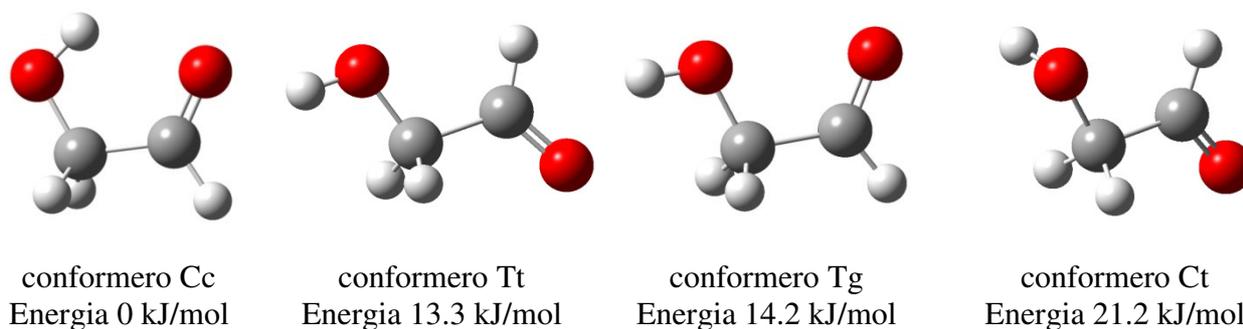


Figura 1.2: strutture dei quattro conformeri della glicolaldeide e loro rispettive energie relative.

Il più stabile dei conformeri è il Cc nel quale è possibile la formazione di un legame ad idrogeno intramolecolare tra il gruppo ossidrilico e quello carbonilico e per tale motivo a questo conformero viene attribuita una energia di riferimento pari a 0 kJ/mol. In effetti solo il conformero Cc è stato rilevato con la spettroscopia IR e Raman in fase gas o in matrice di gas nobile mentre il conformero Tt è stato osservato grazie a un processo di interconversione in matrice a bassa temperatura indotto dalla radiazione infrarossa.

Allo stato solido la glicolaldeide esiste sotto forma di dimero la cui struttura molecolare è rappresentata nella Figura 1.3:

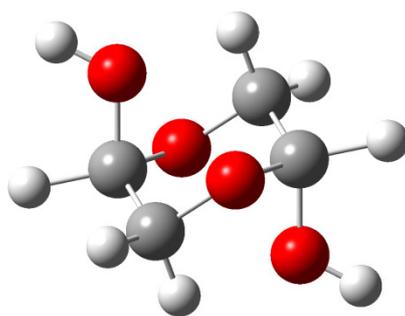


Figura 1.3: struttura del dimero della GA.

Studi vibrazionali sulla GA hanno confrontato lo spettro IR della glicolaldeide solida con quello in fase vapore confermando la completa differenza tra la struttura monomerica rilevabile in fase gas e quella dimera in fase solida [16]. Quest'ultima, in grado di purezza maggiore del 98%, è stata caratterizzata mediante il metodo della diffrazione a raggi X su polvere a temperatura ambiente [17] dal quale sono stati ricavati i dati cristallografici elencati nella Tabella 1.2:

Tabella 1.2: dati cristallografici della glicolaldeide dimera.

Sistema cristallino	Monoclinico
Gruppo spaziale	P2 <sub>1</sub> /c
<b><i>Parametri di cella</i></b>	
a (Å)	5.9473(1)
b (Å)	8.3997(1)
c (Å)	5.61953(8)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	114.8814(9)
$\gamma$ (°)	90

Come riportato nella Tabella 1.2, il dimero cristallizza con un sistema monoclinico dove le lunghezze degli assi della cella elementare sono tutte diverse tra loro ( $a \neq b \neq c$ ) e gli angoli tra questi sono due uguali fra loro e pari a 90° ( $\alpha$  e  $\gamma$ ), mentre il terzo ( $\beta$ ) è diverso e vale circa 114.9°.

Le molecole dimere della GA sono costituite dagli isomeri molecolari trans che formano un anello 1,4-diossano con conformazione a sedia e presentano i gruppi ossidrilici elettronegativi in posizione assiale. Nel solido cristallino tali molecole sono arrangiate in piani paralleli (1 0 0) tramite legami ad idrogeno. Ogni strato è a sua volta stabilizzato mediante legami ad idrogeno intermolecolari

medio forti del tipo O–H···O e, addizionalmente, vi sono anche delle interazioni ad idrogeno C–H···O che stabilizzano ulteriormente gli strati.

## 1.2 – Il Biossido di Titanio

Il biossido di titanio, o ossido di titanio (IV), è un semiconduttore che si presenta come una polvere cristallina di colore bianco di formula chimica  $\text{TiO}_2$  e cristallizza in tre diverse strutture note come rutilo, anatasio e brookite, tutte presenti in natura, le cui celle elementari sono raffigurate nella Figura 1.4.

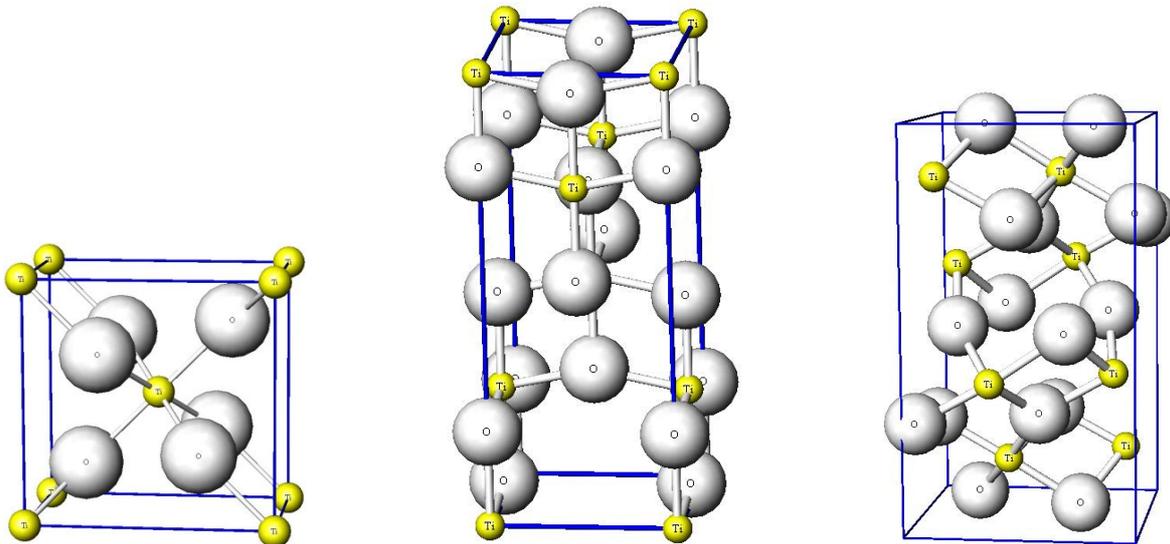


Figura 1.4: celle di rutilo, anatasio e brookite [18].

Nella Tabella 1.3 vengono proposti i parametri di cella e il sistema cristallino di appartenenza delle tre strutture del  $\text{TiO}_2$  mentre nella Tabella 1.4 sono riportati alcuni dati chimico-fisici relativi a tale materiale.

Tabella 1.3: parametri di cella e sistema cristallino di appartenenza delle tre possibili strutture cristalline naturali del TiO<sub>2</sub>.

	<b>Parametri di cella</b>	<b>Sistema Cristallino</b>
Rutilo	a=b=4.584 Å	Tetragonale
	c=2.953 Å	
	$\gamma=\beta=\alpha=90^\circ$	
Anatasio	a=b=3.782 Å	Tetragonale
	c=9.502 Å	
	$\gamma=\beta=\alpha=90^\circ$	
Brookite	a=5.436 Å	Ortorombico
	b=9.166 Å	
	c=5.135 Å	
	$\gamma=\beta=\alpha=90^\circ$	

Tabella 1.4: alcuni dati chimico-fisici importanti del TiO<sub>2</sub>.

<b>Grandezza</b>	<b>Valore</b>
Raggio Atomico Ti	0.146 nm
Raggio Atomico O	0.066 nm
Raggio ionico Ti (+4)	0.064 nm
Raggio ionico O (-2)	0.140 nm
Band gap	3.0 eV (Rutilo)
	3.2 eV (Anatasio)
Capacità Termica Standard (C <sub>p</sub> <sup>0</sup> )	55.06 J/(mol K) (Rutilo)
	55.52 J/(mol K) (Anatasio)
Densità	4240 (kg/m <sup>3</sup> ) (Rutilo)
	3830 (kg/m <sup>3</sup> ) (Anatasio)

Oltre a queste, sono possibili anche altre strutture come per esempio la cotunnite TiO<sub>2</sub> che è stata sintetizzata ad alta pressione e rappresenta uno dei materiali policristallini più duri che si conoscono. Tuttavia soltanto il rutilo (che rappresenta la struttura termodinamicamente più stabile con un'energia di formazione  $\Delta_f G^0$  di -888 kJ a 298 K) e l'anatasio, risultano essere le uniche strutture cristalline del TiO<sub>2</sub> ad avere un ruolo importante nelle applicazioni di tale semiconduttore [19].

Nelle celle unitarie presentate in Figura 1.4, il titanio è circondato da sei atomi di ossigeno in una configurazione ottaedrica un po' distorta che presenta i due legami Ti–O agli apici dell'ottaedro leggermente più lunghi rispetto agli altri e ogni atomo di ossigeno coordinato a sua volta a tre ioni  $Ti^{4+}$ .

Nel rutilo gli ottaedri vicini condividono un angolo e sono impilati con i loro assi più lunghi alternati di  $90^\circ$  mentre nell'anatasio oltre ad essere stata osservata una considerevole deviazione degli angoli rispetto ai  $90^\circ$  tipici dell'ottaedro, gli spigoli condivisi dagli ottaedri formano i piani (0 0 1) e connettono gli ottaedri di un piano a quello sottostante.

Le applicazioni del biossido di titanio si basano principalmente sulle proprietà superficiali dei due poliformi più stabili che come detto precedentemente risultano essere il rutilo e l'anatasio motivo per il quale per il rutilo sono state studiate in modo particolare le superfici (1 1 0), (1 0 0) e (0 0 1). La superficie (1 1 0) risulta essere la più stabile delle tre mentre quella (0 0 1) la più instabile (ossia presenta la più alta energia superficiale). Di seguito sono brevemente descritte le caratteristiche principali di queste superfici [20,21]:

**Superficie rutilo (1 1 0):** è caratterizzata dall'aver un piano costituito dallo stesso numero di atomi di titanio e di ossigeno e in una struttura ionica pura, i due ioni, presentando rispettivamente carica nominale +4 e -2, conferiscono a tale piano carica netta positiva. Lungo la direzione  $[1 \bar{1} 0]$  sono presenti due tipi di atomi di titanio rispettivamente penta- ed esacoordinati alternati come anche atomi di ossigeno tricoordinati. I due strati successivi di piani sono costituiti invece da soli atomi di ossigeno a ponte bicoordinati e presentano perciò carica netta negativa. L'unità totale non possiede momento di dipolo e dal conteggio delle cariche risulta essere un sistema neutro.

**Superficie rutilo (1 0 0):** tale superficie ha ricevuto decisamente minore attenzione rispetto alla (1 1 0). Essa si presenta costituita da atomi di titanio penta- ed esacoordinati lungo la direzione (1 0 0) così come da ossigeni bi- coordinati e tricoordinati lungo la direzione  $(0 \bar{1} 0)$ .

**Superficie rutilo (0 0 1):** esiste un solo modo di tagliare un cristallo di rutilo nella direzione (0 0 1) ovvero quella dove tutti gli atomi di Ti sono coordinati a quattro atomi di ossigeno e questi a loro volta sono bicoordinati nello strato superficiale e tricoordinati in quello sottostante.

Per l'anatasio le superfici più studiate sono quella (1 0 1) e (1 0 0).

**Superficie anatasio (1 0 1):** tale superficie espone atomi di ossigeno bi-coordinati legati ad atomi di titanio pentacoordinati nel secondo strato. Questi cationi sono legati ad atomi di ossigeno tri-coordinati nella direzione  $[0\ 1\ 0]$  lungo la quale si vengono a generare dei canali. Sotto questo secondo strato si entra nel bulk del sistema dove si trovano atomi di ossigeno tricoordinati e atomi di titanio esacoordinati.

**Superficie anatasio (1 0 0):** la superficie (1 0 0) di anatasio è piatta ed espone atomi di titanio pentacoordinati legati ad ossigeni bi- e tricoordinati nel piano più esterno mentre atomi di titanio esa-coordinati sono localizzati nel secondo strato. Tale superficie è caratterizzata dall'aver dei canali lungo la direzione  $[0\ \bar{1}\ 0]$ .

Le polveri commerciali di titania utilizzate in catalisi, sono nella maggior parte dei casi, costituite da una miscela di rutilo e anatasio. Quella più diffusa è chiamata Degussa P25 e contiene approssimativamente l'80-90% di anatasio e la rimanente percentuale di rutilo ed è caratterizzata dall'aver particelle con un diametro medio di 20 nm. Da evidenze sperimentali si è dedotto che l'anatasio è molto più attivo del rutilo nella foto-ossidazione dell'O<sub>2</sub>, ma ciò non significa che lo sia anche per tutti gli altri processi fotocatalitici. Anatasio e rutilo mostrano inoltre delle differenze in merito alla dimensione delle loro particelle e questo è causa di alcune loro differenze nelle proprietà chimiche.

### 1.2.1 Applicazioni del biossido di titanio

L'attività fotocatalitica del TiO<sub>2</sub> rappresenta una delle sue proprietà tecnologiche più importanti. I primi studi effettuati sul TiO<sub>2</sub> risalgono già attorno agli anni settanta quando intense ricerche sono state indirizzate alla scoperta che l'acqua può essere decomposta in H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> se il semiconduttore (accoppiato ad un elettrodo di Pt necessario per chiudere il circuito elettrochimico) viene irradiato con una radiazione di opportuna lunghezza d'onda (ossia uguale o maggiore del band gap del semiconduttore in esame). Anche se sfortunatamente il TiO<sub>2</sub> presenta un basso rendimento quantico nella conversione fotochimica di energia solare, si è scoperto che funzionalizzandolo con molecole coloranti si ha un notevole incremento nell'efficienza del processo e questo ha fatto sì che i sistemi di conversione fotoelettrochimica basati sul TiO<sub>2</sub> diventassero una realtà economicamente competitiva [20].

Un'altra applicazione di questo materiale di particolare importanza tecnologica riguarda il suo utilizzo nella degradazione foto-assistita di molecole organiche grazie all'interazione della radiazione elettromagnetica con il TiO<sub>2</sub>. Questo processo crea due portatori di carica (elettrone e una vacanza elettronica) i quali sono in grado (una volta migrati sulla superficie) di reagire con molecole di acqua adsorbita e produrre specie radicaliche che attaccano molecole (organiche) adsorbite e decomponendole completamente, per esempio in CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, con un meccanismo che verrà spiegato in dettaglio più avanti [20,22,23].

Una delle applicazioni più importanti di quest'ultimo processo sta nella rimozione di specie inquinanti dall'aria che ha portato alla progettazione di svariati materiali utilizzati in edilizia (cementi, vernici, rivestimenti per infissi ecc...) la cui formulazione chimica prevede la presenza di TiO<sub>2</sub> in grado di degradare fotocataliticamente tali composti nocivi per l'atmosfera.

Un altro utilizzo degno di nota del biossido di titanio riguarda la purificazione delle acque da sostanze contaminanti che decorre con modalità analoga a quella descritta per la rimozione di inquinanti atmosferici [24].

Dato che i semiconduttori costituiti da ossidi metallici sono in grado di cambiare la loro conducibilità in seguito all'adsorbimento di molecole gassose, questa loro proprietà viene utilizzata nello sviluppo di sensori per gas i quali si basano sulla risposta specifica per ogni specie che interagisce con il substrato permettendone così la sua rilevazione e caratterizzazione [20].

Il TiO<sub>2</sub> può essere disperso facilmente ed essendo un composto non tossico viene utilizzato come additivo nei prodotti cosmetici e in quelli farmaceutici. Una recente applicazione del biossido di titanio si trova nel particolare cemento che riveste la superficie del Palazzo Italia a Expo 2015 che contenendo il semiconduttore permette "l'assorbimento" di parte dello smog della città di Milano promuovendo il processo di decomposizione di inquinanti il cui destino sarebbe quello di accumularsi nell'atmosfera [26].

### **1.3 – Scopo della Tesi**

Lo scopo di questa tesi di laurea Magistrale è lo studio dell'adsorbimento della molecola di glicolaldeide, sulla superficie di biossido di titanio sia dal punto di vista sperimentale mediante spettroscopia DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) che teoricamente attraverso calcoli quantomeccanici *ab initio* mediante due diversi tipi di approccio: *cluster* e *periodico*. La registrazione degli spettri DRIFT sarà effettuata utilizzando l'apposita strumentazione disponibile presso il laboratorio del gruppo di Spettroscopia Molecolare e Chimica Computazionale di questo

Dipartimento, mentre i calcoli quantomeccanici *ab initio* saranno condotti grazie all'ausilio delle risorse hardware e software presenti nel laboratorio dello stesso gruppo di ricerca e quelle messe a disposizione dal CINECA.

Attraverso l'analisi degli spettri DRIFT si otterranno delle indicazioni relativamente ai principali siti di interazione tra la molecola e il biossido di titanio, mentre le simulazioni di chimica computazionale permetteranno di comprendere a livello atomico la modalità con cui la molecola interagisce con la superficie. Nello specifico saranno sviluppati diversi modelli di interazione e per ognuno di essi saranno determinati i principali parametri strutturali, le proprietà vibrazionali e le energie di adsorbimento. Dal confronto tra i dati teorici e le evidenze sperimentali saranno identificate le principali configurazioni di adsorbimento.

# ADSORBIMENTO E STATO SOLIDO

---

## 2.1- L'Adsorbimento

Con il termine catalisi si intende la proprietà di talune sostanze di facilitare le reazioni chimiche senza essere consumate nel corso delle stesse. L'azione del catalizzatore consiste nel mettere a disposizione un percorso di reazione alternativo caratterizzato dall'aver una minore energia di attivazione senza influenzare la composizione all'equilibrio, ma modificando solamente la velocità con il quale esso può essere raggiunto.

Esistono due tipi di catalisi, la catalisi omogenea e quella eterogenea che si distinguono per le diverse fasi presenti durante la reazione; nella prima, il catalizzatore si trova nella stessa fase di reagenti e prodotti (solitamente liquida), mentre nella seconda, il catalizzatore è presente in una fase diversa, generalmente solida.

Il principale vantaggio nell'uso della catalisi eterogenea è la facile separazione del catalizzatore dai prodotti di reazione che aiuta nella creazione di processi chimici in continuo.

Dato lo scopo della presente tesi, l'attenzione verrà focalizzata sulla catalisi eterogenea e nello specifico su sistemi gas/solido dove lo stadio fondamentale del processo è l'*adsorbimento* dei reagenti da una fase fluida (quella gassosa) su una superficie solida, seguita poi dalla reazione superficiale e il finale desorbimento dei prodotti lontano dalla superficie verso la fase fluida.

Come detto precedentemente l'adsorbimento è lo stadio iniziale che consente di accedere al cammino di reazione superficiale coinvolgente le due fasi interagenti ossia l'adsorbato (la sostanza che si adsorbe) e l'adsorbente o substrato (materiale solido sottostante). Le particelle si fissano sulla superficie del solido con una energia più o meno elevata a seconda del tipo specifico di interazione che si instaura tra le molecole (o gli atomi) dei due sistemi interagenti, ossia in due modi: l'adsorbimento fisico (detto anche fisisorbimento) e l'adsorbimento chimico (chemisorbimento). Il primo si verifica quando tra l'adsorbato e il substrato si instaurano forze di tipo di Wan der Waals (per esempio dipolo-dipolo, dispersione, energie di legami ad idrogeno ...) che agiscono a medio e lungo raggio ed hanno una energia di interazione di circa un ordine di grandezza inferiore a quella di un legame chimico covalente e pertanto nell'adsorbimento fisico l'entalpia di adsorbimento è di circa  $-20$  kJ/mol. Dato il basso valore di variazione entalpica, la molecola fisisorbata conserva la propria identità chimica senza che i suoi legami vengano scissi

ma tuttavia essa può subire significative variazioni conformazionali indotte dalla sua interazione con la superficie stessa.

Nell'adsorbimento chimico invece, avviene un trasferimento di elettroni tra la superficie solida e l'adsorbato con formazione, tra di essi, di un legame chimico vero e proprio. L'entalpia in questo processo è di gran lunga maggiore di quella coinvolta nel fisisorbimento ovvero intorno ai - 200 kJ/mol. Pertanto, l'energia necessaria per rompere un'interazione tra adsorbato e substrato nel chemisorbimento è molto maggiore di quella necessaria per il fisisorbimento.

## 2.2- Lo Stato Solido

Quando si parla di fenomeni di adsorbimento di molecole (gassose) su una superficie solida, è molto importante comprendere la struttura del substrato e come essa venga definita in tutte le sue parti.

Uno dei concetti di base dei solidi cristallini è che loro le proprietà derivano dalla modalità con cui gli atomi che li costituiscono si dispongono nello spazio. E' prassi comune trattare un solido come un sistema periodico caratterizzato da atomi, ioni o molecole (che vengono definite *unità asimmetriche*) che originano nelle tre dimensioni dei motivi strutturali che si propongono con regolarità nello spazio.

Per caratterizzare completamente l'organizzazione interna dei cristalli è necessario definire oltre alle unità asimmetriche, anche il concetto di *reticolo spaziale* e di *struttura cristallina*. Il reticolo spaziale è l'insieme infinito tridimensionale di punti che rappresenta una concezione astratta della struttura cristallina e priva di significato fisico. La struttura cristallina invece, si ottiene associando ai punti del reticolo spaziale un insieme di unità asimmetriche disposte in modo simmetrico punto per punto.

In un qualsiasi sistema periodico, che può essere mono-, bi- o tridimensionale, si può sempre individuare una *cella elementare* che rappresenta l'unità fondamentale da cui ha luogo l'intero cristallo per sua semplice traslazione (come i mattoni di una parete) ricavata congiungendo con dei segmenti punti contigui del reticolo cristallino. Questa operazione dà luogo nello spazio tridimensionale, ad una cella a forma di parallelepipedo e viene definita cella elementare primitiva (P) quella che reca punti reticolari solo sugli spigoli del parallelepipedo immaginario mentre con cella elementare non primitiva si intende una cella di maggiori dimensioni rispetto alla primitiva contenente punti del reticolo anche al centro (cella elementare a corpo centrato I), sui vertici e al

centro delle sei facce (cella elementare a facce centrate F) o sui vertici e al centro di due facce opposte (cella elementare a vertici centrati).

Per la caratterizzazione di una cella elementare si utilizzano i cosiddetti *parametri di cella* che ne descrivono forma e dimensione: i lati sono definiti dai tre vettori  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  (detti vettori di base) il cui rispettivo modulo fornisce la lunghezza degli spigoli mentre gli angoli che si originano tra questi lati sono indicati con  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$ .

Il vettore  $\mathbf{g}$ , chiamato *vettore reticolo*, collega due punti del reticolo cristallino e viene ricavato dalla combinazione lineare dei vettori di base con tre coefficienti interi ( $n_1, n_2, n_3$ ) [26]:

$$\mathbf{g} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$$

La posizione di un atomo nella cella elementare è generalmente espressa come una combinazione lineare dei vettori di base ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ) con dei coefficienti frazionari ( $x_1, x_2, x_3$ ) ottenuti dividendo la coordinata cartesiana dell'atomo  $i$ -esimo nella cella elementare per il corrispondente parametro di cella [26]:

$$\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3$$

Anche se il numero di celle elementari che possono descrivere uno stesso reticolo è infinito, tendenzialmente si sceglie quella che presenta i lati più corti e possibilmente perpendicolari tra di loro.

Le celle elementari si classificano in *sette sistemi cristallini* primitivi così definiti perché in loro è contenuto un solo punto reticolare e vengono classificati sulla base degli elementi di simmetria rotazionale che li caratterizzano. L'appartenenza di un dato cristallo ad un certo sistema cristallino si stabilisce conoscendo gli angoli fra le facce, la lunghezza dei lati e determinando il numero di assi rotazionali necessario per definire le caratteristiche principali della sua forma.

I *sette sistemi cristallini* sono i seguenti:

- triclinico
- monoclino
- ortorombico
- tetragonale
- cubico
- trigonale
- esagonale

A questi sette sistemi cristallini vengono poi “aggiunti” altri sette detti non primitivi dando origine nelle tre dimensioni ai *14 reticoli di Bravais*:

- 3 reticoli cubici (cubico P, cubico I, cubico F);
- 2 reticoli tetragonali (tetragonale P, tetragonale I);
- 4 reticoli ortorombici (ortorombico P, ortorombico C, ortorombico I, ortorombico F);
- 2 reticoli monoclini (monoclino P, monoclino C);
- 1 reticolo triclinico;
- 1 reticolo esagonale;
- 1 reticolo trigonale

dove C denota una cella elementare a vertici centrati nella nomenclatura utilizzata.

Fino ad oggi, si è visto che i cristalli appartengono a uno tra i 230 possibili gruppi spaziali ottenuti considerando l'effetto che le operazioni di simmetria (spaziali) hanno sui reticoli di Bravais.

In definitiva dunque si può affermare che per specificare la geometria di un cristallo sono richieste le seguenti informazioni:

1. Gruppo spaziale
2. Parametri di cella
3. Tipo e posizione degli atomi nell'unità asimmetrica

In natura i cristalli non sono sistemi di dimensioni infinite bensì oggetti tridimensionali macroscopici terminati da superfici. Una superficie può essere creata tagliando un cristallo immaginato infinito lungo un piano reticolare e rappresentata, poi, da tre numeri interi (h k l) detti *indici di Miller* i quali identificano un piano specifico di atomi nel cristallo. Tali indici vengono ricavati dai reciproci delle distanze di intersezione del piano in esame con i vettori di base della cella elementare eliminando eventuali frazioni ove il reciproco non fosse un valore intero. Gli indici negativi si scrivono invece con un trattino situato sopra il numero stesso. La notazione (h k l) indica un piano individuale mentre quella {h k l} specifica un insieme di piani. Esistono infatti molti insiemi di piani diversi e occorre essere in grado di distinguerli in modo preciso.

I reticoli cristallini discussi fino ad ora sono considerati nel cosiddetto *spazio diretto* e d'ora in poi verranno chiamati *reticoli diretti*. Per ognuno di essi è ammessa una costruzione geometrica

chiamata *reticolo reciproco* ottenuta introducendo tre nuovi vettori ( $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ ) che assieme ai vettori di base dello spazio diretto devono soddisfare i seguenti prodotti scalari [26]:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_3 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_3 = 0 \\ \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_3 = 2\pi \end{aligned}$$

Queste due equazioni implicano che ogni vettore di base dello spazio reciproco è ortogonale al piano formato dai vettori di base dello spazio diretto aventi indici diversi.

Un qualsiasi vettore nello spazio reciproco viene ricavato, in analogia con lo spazio diretto, dalla combinazione lineare dei vettori di base ( $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ ) con dei coefficienti interi  $K_1, K_2, K_3$  [26]:

$$\mathbf{K} = K_1 \mathbf{b}_1 + K_2 \mathbf{b}_2 + K_3 \mathbf{b}_3$$

Tra tutte le possibili scelte equivalenti di una cella unitaria nel reticolo reciproco, una risulta essere particolarmente utile. Essa può essere ottenuta collegando un punto del reticolo reciproco a tutti i suoi primi vicini e permettendo a piani ortogonali di passare attraverso i loro punti centrali. Il volume all'interno di quei piani è conosciuta come *Prima Zona di Brillouin* ed essa include tutti i punti che sono più vicini a quello di riferimento nel reticolo reciproco.

La Prima Zona di Brillouin rappresenta tra le molteplici celle elementari nello spazio reciproco, quella a minor volume e la sua particolare importanza sta nel fatto che è sufficiente studiare le sue proprietà per ricavare quelle dell'intero cristallo.

### 2.2.1 Il Biossido di Titanio e la Fotocatalisi

Nell'ultimo decennio sono aumentati esponenzialmente gli interessi e gli studi nei confronti delle applicazioni dei semiconduttori nel campo della fotocatalisi e il biossido di titanio, in quanto tale, è uno dei principali materiali al quale è stata data particolare attenzione in merito.

Semiconduttori come  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  possono agire come materiali capaci di promuovere reazioni redox mediante l'assorbimento di radiazione elettromagnetica di opportuna energia. Questa proprietà è dovuta alla loro struttura elettronica costituita da una banda di valenza separata da una di conduzione da un band gap che nel caso specifico dell'anatasio è di 3.2 eV (di 3.0 eV per il rutilo). Nel momento in cui un fotone che colpisce il substrato in esame ( $\text{TiO}_2$ ) presenta un'energia uguale o maggiore del valore del band gap del semiconduttore, è possibile la promozione di un elettrone

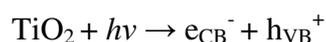
( $e_{CB}^-$ ) dalla banda di valenza (VB) a quella di conduzione (CB) creando una vacanza elettronica ( $h_{VB}^+$ ) nella VB.

L'elettrone presente nella banda di conduzione e la vacanza creatasi in quella di valenza possono ricombinarsi liberando energia sottoforma di calore, essere intrappolati in stati superficiali metastabili o reagire con specie adsorbite sulla superficie.

In assenza di processi adatti alla rimozione di questi portatori di carica essi si ricombinerebbero nell'arco di pochi nanosecondi. Tuttavia, se sono presenti specie adsorbite o difetti superficiali, la ricombinazione è inibita e quindi possono avvenire delle reazioni redox in quanto la vacanza creatasi nella banda di valenza potrebbe potenzialmente fungere da agente ossidante mentre l'elettrone nella banda di conduzione da riducente.

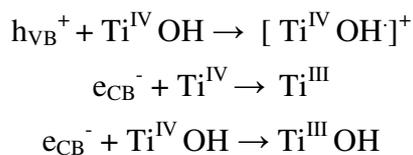
Alla luce di quello che è appena stato esposto si può intuire che sulla superficie del semiconduttore di  $TiO_2$  possono avvenire delle reazioni di fotocatalisi grazie alle quali si può ottenere la degradazione di alcune molecole nocive per l'ambiente (acidi carbossilici aromatici, molecole organiche alogenate) e per la salute umana (ad esempio policlorobifenili e pesticidi).

Viene proposto in seguito un meccanismo generale per la fotocatalisi eterogenea sul biossido di titanio non prima di aver precisato che sulla superficie del semiconduttore sono presenti dei gruppi ossidrilici (provenienti da acqua adsorbita) che funzionalizzano il titanio [22]. Essi giocano un ruolo chiave in questo meccanismo in quanto evitano la rapida ricombinazione dei portatori di carica che si generano nel bulk del substrato in seguito all'assorbimento della radiazione elettromagnetica.

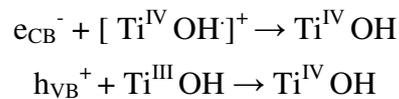


Dal bulk  $e_{CB}^-$  e  $h_{VB}^+$  raggiungono la superficie dove la vacanza elettronica genera in una decina di nanosecondi un catione molto reattivo [ $Ti^{IV}OH$ ] $^+$  e l'elettrone causa invece la parziale riduzione del centro metallico da  $Ti^{IV}$  a  $Ti^{III}$  (trappola profonda) nella zona sotto la superficie e di  $Ti^{IV}OH$  a  $Ti^{III}OH$  nella superficie stessa (trappola superficiale).

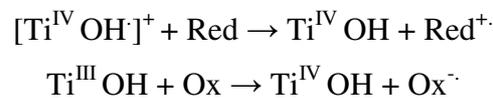
Le reazioni a carico dei due portatori di carica  $e_{CB}^-$  e  $h_{VB}^+$  possono essere quindi schematizzate come segue:



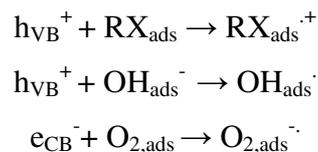
La ricombinazione dei due portatori di carica avviene a seguito delle due reazioni in seguito riportate:



quando sulla superficie del semiconduttore vengono ad adsorbirsi delle specie ossidanti (Ox) o riducenti (Red), sono possibili reazioni di trasferimento di carica interfacciale con formazione di specie altamente instabili (Red<sup>+</sup> e Ox<sup>-</sup>) che possono innescare reazioni di degradazione per tornare ad una situazione energeticamente favorevole:



alla luce del processo reattivo appena presentato si può affermare che in esso il ruolo chiave lo presenta l'acqua che, dopo essersi adsorbita dissociativamente, genera sulla superficie del semiconduttore dei gruppi ossidrilici in grado di tenere separati i portatori di carica. Sebbene non sia ancora stato proposto un meccanismo generale per la degradazione di eventuali molecole adsorbite sul biossido di titanio, si ritiene possibile che siano coinvolti radicali estremamente reattivi come si può evincere dallo schema seguente [22]:



La degradazione della molecola RX può essere innescata dalla sua diretta ossidazione ad opera della vacanza elettronica con formazione di un radicale RX<sup>·</sup>, oppure alternativamente può essere causata dalla reazione con particolari specie radicaliche preesistenti. Quest'ultime si possono originare dalla reazione di ossigeno molecolare o gruppi ossidrilici adsorbiti sulla superficie con i portatori di carica.<sup>i</sup>

---

<sup>i</sup> Per la stesura di questo Capitolo sono stati consultati i riferimenti [22,26,27, 28].

# SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE

---

## 3.1 - Modi Normali di Vibrazione di una Molecola

Per definire la posizione di un singolo atomo nello spazio sono necessarie tre coordinate cartesiane mentre per definire la posizione di una molecola costituita da  $N$  atomi è necessario un numero di coordinate pari a  $3N$  (tre coordinate per ogni atomo). La molecola poliatomiche possiede allora  $3N$  gradi di libertà totali. Ciascun atomo può di conseguenza variare la propria posizione cambiando una delle sue tre coordinate sicché il numero totale di spostamenti è ancora  $3N$ .

Per specificare la posizione del baricentro della molecola, sono necessarie tre coordinate e dunque tre dei  $3N$  spostamenti corrispondono al moto traslatorio della molecola nel suo insieme. I  $3N-3$  rimanenti gradi di libertà vengono definiti modi “interni”, non traslatori della molecola.

Per descrivere la rotazione nello spazio di una molecola lineare sono necessari due angoli: la latitudine e la longitudine della direzione lungo la quale punta l'asse molecolare. Servono invece tre angoli nel caso di una molecola non lineare: la latitudine la longitudine ed un terzo angolo che indica come è orientata la molecola intorno alla direzione definita da latitudine e longitudine. Ne consegue che due (nel caso lineare) e tre (nel caso non lineare) dei  $3N-3$  spostamenti interni sono rotazionali. Rimangono dunque  $3N-5$  (caso lineare) e  $3N-6$  (caso non lineare) gradi di libertà vibrazionali.

Il movimento vibrazionale di una molecola può essere scomposto in una serie di modi indipendenti, detti modi normali. Un modo normale è un movimento sincrono, indipendente, di atomi o gruppi di atomi, che si può eccitare senza che ne derivi il movimento di qualsiasi altro modo.

Generalmente un modo normale è la combinazione di stiramenti e piegamenti simultanei dei legami.

## 3.2 - Espressione dei Livelli Energetici Vibrazionali di una Molecola Secondo l'Approssimazione dell'Oscillatore Armonico

**Oscillatore Armonico per una Molecola Biatomica.** Un modello approssimato per descrivere le vibrazioni di una molecola biatomica è quello dell'oscillatore armonico. Una particella

è sede di moto armonico se sperimenta una forza di richiamo proporzionale allo spostamento rispetto alla sua posizione di equilibrio ovvero:

$$F = -k \cdot x \quad (3.1)$$

dove:

- $k$  = costante di forza (più la molla è rigida, maggiore è il valore di questa costante);
- $x$  = è lo spostamento rispetto alla posizione di equilibrio  $R_e$  dovuto all'allungamento o all'accorciamento.

Il segno negativo nell'espressione della forza significa che il verso di  $F$  è opposto a quello dello spostamento.

La forza  $F$  è in relazione con l'energia potenziale secondo la seguente formula:

$$F = -\frac{dV}{dx} \quad (3.2)$$

da cui deriva che l'energia potenziale associata all'oscillatore armonico presenta un andamento parabolico ed è espressa dalla seguente equazione:

$$V = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (R - R_e)^2 \quad (3.3)$$

Sostituendo l'espressione dell'energia potenziale 3.3 nell'equazione di Schrödinger l'energia dei livelli energetici vibrazionali permessi di una molecola in moto armonico sono dati dalla seguente espressione:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \cdot \hbar \cdot \Omega \quad \text{con } \Omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.4)$$

dove:

- $v$  = numero quantico vibrazionale e può assumere tutti i valori interi compreso lo zero:  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ ;

- $\hbar = h/2\pi$  dove  $h$  è la costante di Planck ( $6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ );
- $k$  = costante di forza del legame;
- $\mu$  = rappresenta la massa ridotta del sistema;
- $\Omega$  = frequenza dell'oscillatore armonico (aumenta con l'aumentare della costante di forza del legame e con il diminuire della massa ridotta del sistema).

L'intervallo fra i livelli vibrazionali adiacenti dell'oscillatore armonico è:

$$E_{v+1} - E_v = \hbar \cdot \Omega \quad (3.5)$$

ed è sempre lo stesso che si presenta per tutti i valori di  $v$  dando origine ad una scala uniforme di intervallo  $\hbar \cdot \Omega$ .

Le energie degli stati vibrazionali di una molecola sono generalmente espresse in numeri d'onda e vengono riportate sotto forma di termini vibrazionali  $G(v)$  che si ottengono andando a dividere i membri dell'equazione (3.4) per  $hc$  ( $c$  è la velocità della luce nel vuoto):

$$G(v) = \frac{E_v}{h \cdot c} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\hbar \cdot \Omega}{h \cdot c} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{\Omega}{2 \cdot \pi \cdot c} \quad (3.6)$$

La frequenza dell'oscillatore armonico espressa in  $\text{cm}^{-1}$  è data da:

$$\omega = \frac{\Omega}{2 \cdot \pi \cdot c} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \cdot \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

Inserendo  $\omega$  all'interno della 3.6 si ottiene il termine vibrazionale di una molecola biatomica:

$$G(v) = \left( v + \frac{1}{2} \right) \cdot \omega \quad (3.8)$$

**Oscillatore Armonico per una Molecola Poliatomiche.** Le molecole biatomiche godono di un unico modo di vibrazione che è lo stiramento (vibrazioni di stretching) del legame ma nel caso di molecole poliatomiche i modi vibrazionali aumentano di numero in quanto esse possono variare non solo la lunghezza di tutti i legami ma anche gli angoli dei legami stessi (vibrazioni di bending).

Ciascun modo normale di vibrazione si comporta alla stregua di un oscillatore armonico indipendente e quindi estendendo l'espressione 3.8 ad una molecola poliatomiche non lineare dotata di  $3N-6$  gradi di libertà si ricava l'espressione del termine vibrazionale che esprime l'energia dei livelli vibrazionali della molecola stessa:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}) = \sum_{i=1}^{3N-6} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \cdot \omega_i \quad (3.9)$$

$$\text{con } \omega_i = \frac{\Omega_i}{2 \cdot \pi \cdot c} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}} \quad (3.10)$$

dove:

- $\omega_i$  è la frequenza di vibrazione dell' $i$ -esimo modo normale;
- $v_i$  è il numero quantico dell' $i$ -esimo modo normale;
- $k_i$  e  $\mu_i$  sono rispettivamente la costante di forza e la massa effettiva dell' $i$ -esimo modo vibrazionale.

Lo stato fondamentale della molecola è il livello energetico a più bassa energia e si ha quando il numero quantico vibrazionale  $v$  di ogni modo normale è uguale a zero:

$$G(0, 0, 0, \dots) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i \quad (3.11)$$

### 3.3 - Espressione dei Livelli Energetici Vibrazionali di una Molecola Secondo il Modello Anarmonico

**Oscillatore Anarmonico per una Molecola Biatomica.** Il modello dell'oscillatore armonico, che è stato preso come riferimento per esprimere le energie dei livelli vibrazionali delle molecole, in realtà non è corretto, infatti tale modello prevede che il legame tra due atomi non si dissocia mai, neppure per distanze elevate tra i due e suggerisce la possibilità che due atomi possano compenetrarsi. Inoltre, ad eccitazioni vibrazionali elevate l'oscillazione degli atomi permette alla molecola di esplorare regioni della curva dell'energia potenziale in cui l'approssimazione

parabolica è inadeguata poiché in tali circostanze il moto diventa anarmonico ovvero la forza di richiamo non è più proporzionale allo spostamento.

Per tutti questi motivi per descrivere le vibrazioni di una molecola è necessario far ricorso ad un altro modello quello dell'oscillatore anarmonico.

Uno dei modelli che possono essere utilizzati per calcolare l'energia dei livelli energetici in presenza di anarmonicità è la curva dell'energia potenziale di Morse (Figura 3.1) la cui equazione 3.12 riproduce in modo più soddisfacente l'andamento reale :

$$V = h \cdot c \cdot D_e \cdot \left[ 1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2 \quad (3.12)$$

dove:

- $D_e$  è l'energia di dissociazione della molecola relativa al minimo valore di energia potenziale;
- $a$  è una costante caratteristica della molecola:

$$a = \sqrt{\frac{\mu}{2 \cdot h \cdot c \cdot D_e}} \cdot \Omega \quad \text{con } \Omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Introducendo l'espressione dell'energia potenziale data dall'equazione di Morse 3.12 all'interno dell'equazione di Schrödinger si ottiene l'espressione del termine vibrazionale per l'oscillatore anarmonico che tiene conto delle costanti di anarmonicità:

$$G(v) = \left( v + \frac{1}{2} \right) \cdot \omega - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \cdot x_e \cdot \omega \quad (3.13)$$

dove  $\omega$  ha lo stesso significato visto nella equazione (3.7).

Il termine vibrazionale nel caso dell'oscillatore anarmonico è uguale all'espressione del  $G(v)$  nel caso dell'oscillatore armonico 3.8 meno un fattore che tiene conto dell'anarmonicità.

A differenza del modello dell'oscillatore armonico dove l'intervallo tra i livelli vibrazionali era sempre costante, nel caso del modello dell'oscillatore anarmonico tale intervallo decresce sempre

più all'aumentare dell'energia vibrazionale fatto che comporta una convergenza dei livelli a numeri quantici vibrazionali elevati Figura 3.1:

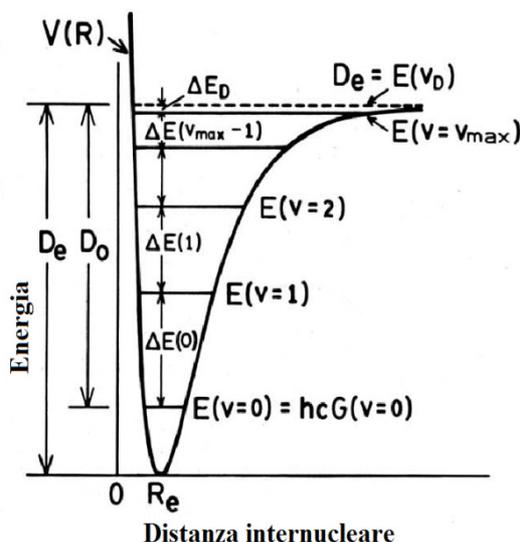


Figura 3.1: Curva dell'energia potenziale di Morse.

**Oscillatore anarmonico per una molecola poliatomiche.** Per una molecola poliatomiche non lineare avente  $3N-6$  modi normali di vibrazione, l'espressione dei termini vibrazionali tenuta conto anche della anarmonicità è la seguente:

$$G(v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}) = \sum_{i=1}^{3N-6} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \cdot \omega_i + \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j \neq i}^{3N-6} x_{i,j} \cdot \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \cdot \left( v_j + \frac{1}{2} \right) \quad (3.14)$$

dove:

- $x_{i,j}$  = è la costante di anarmonicità;
- $v_i$  = è il numero quantico vibrazionale dell'i-esimo modo normale;
- $v_j$  = è il numero quantico vibrazionale del j-esimo modo normale.

L'energia dello stato vibrazionale fondamentale di una molecola poliatomiche non lineare è pari a:

$$G(0, 0, 0, \dots) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i + \frac{1}{4} \cdot \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j \neq i}^{3N-6} x_{i,j} \quad (3.15)$$

Il termine vibrazionale relativo allo stato fondamentale viene ricavato sottraendo l'equazione 3.15 alla 3.14:

$$G^0(v_1, v_2, \dots) = G(v_1, v_2, v_3, \dots) - G(0, 0, 0, \dots) \quad (3.16)$$

ovvero:

$$G^0(v_1, v_2, v_3, \dots, v_{3N-6}) = \sum_{i=1}^{3N-6} v_i \cdot \omega_i^0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j \neq i}^{3N-6} X_{i,j} \cdot v_i \cdot v_j \quad (3.17)$$

dove  $\omega_i^0 = \omega_i + x_{i,j} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{j \neq i} x_{i,j}$  con  $x_{i,j} = x_{j,i}$

### 3.4 - Regole di Selezione

Una transizione (ossia il passaggio energetico da un dato stato vibrazionale ad un altro a più alta o più bassa energia) per essere attiva (rilevabile) deve rispettare delle regole note come: regola di selezione generale e regola di selezione specifica.

- La regola di selezione generale per l'assorbimento della radiazione da parte di una vibrazione molecolare è che il momento dipolare elettrico della molecola deve cambiare quando gli atomi si spostano l'uno rispetto all'altro. Da questa regola si deduce che non è necessario che la molecola sia in possesso di un momento di dipolo permanente, essa esige soltanto il cambiamento del momento dipolare.

Quando alcune vibrazioni non influiscono sul momento dipolare della molecola significa che non assorbono né generano radiazione di conseguenza tali vibrazioni vengono definite inattive nell'infrarosso.

- La regola di selezione specifica afferma invece che nell'infrarosso sono attive quelle vibrazioni che hanno una variazione del numero quantico  $v$  pari a  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

### 3.5 - Tipi di Transizione

Esistono diversi tipi di transizioni vibrazionali:

1. Transizioni fondamentali;
2. Armoniche;
3. Transizioni di combinazione;
4. Transizioni calde.

1. Le transizioni fondamentali sono quelle che avvengono tra lo stato vibrazionale fondamentale ( $v = 0$ ) ed il primo stato eccitato ( $v = 1$ ) indicate generalmente con  $v = 1 \leftarrow v = 0$ . A queste transizioni corrispondono bande dette fondamentali generalmente molto più intense degli altri tipi di banda in quanto a temperature ordinarie il livello vibrazionale fondamentale ( $v = 0$ ) è il più popolato.

In una molecola le transizioni fondamentali coincidono con il numero di modi normali di vibrazione.

2. Quando la transizione avviene tra lo stato fondamentale ( $v = 0$ ) ed uno stato eccitato superiore al primo (ad esempio  $v = 2$ ) appartenente allo stesso modo vibrazionale viene definita ennesima armonica e genera una banda ennesima di sovratono. La transizione armonica  $v = 0 \leftarrow v = 2$  viene definita seconda armonica e la corrispondente banda è chiamata primo sovratono. Analogamente la transizione armonica  $v = 0 \leftarrow v = 3$  viene definita terza armonica e la banda è detta secondo sovratono e così via per tutte le altre transizioni.

Queste transizioni sono ottenute moltiplicando il numero d'onda della transizione fondamentale per il numero quantico vibrazionale dello stato eccitato che raggiunge la transizione a meno di una certa costante di anarmonicità.

3. Le transizioni in cui c'è un passaggio da uno stato fondamentale ad uno eccitato nel quale più modi normali sono eccitati vengono chiamate transizioni di combinazione e le rispettive bande sono dette di combinazione.

Il numero d'onda relativo a queste bande si ottiene dalla somma dei numeri d'onda delle transizioni che si combinano a meno di una costante di anarmonicità.

4. Le transizioni calde sono dovute a passaggi da stati vibrazionali eccitati ad altri eccitati ad energia più elevata ad esempio  $v = 3 \leftarrow v = 1$ .

Le bande corrispondenti sono dette bande calde e il loro nome deriva dal fatto che esse sono sensibili alla temperatura. Aumentando la temperatura, cresce la popolazione dei livelli eccitati e di conseguenza aumenta anche l'intensità della banda.

A temperatura ambiente queste bande hanno in genere una debole intensità.<sup>ii</sup>

---

<sup>ii</sup> Per la stesura di questo Capitolo sono stati consultati i riferimenti: [27,29,30].

# ELEMENTI DI CHIMICA COMPUTAZIONALE

---

La chimica computazionale, è un campo della chimica teorica basato sullo sviluppo di modelli matematici in grado di simulare il comportamento e le proprietà delle molecole e dei sistemi molecolari. Grazie allo sviluppo di software sempre più efficienti e alla disposizione di risorse hardware in continua evoluzione è stato possibile ottenere dei risultati sempre più accurati anche per sistemi complessi. Tutto questo fa sì che l'approccio computazionale sia diventato un complemento importante sia nel mondo della ricerca che in quello industriale.

## 4.1 – L'Equazione di Schrödinger

La chimica computazionale può essere definita come la descrizione matematica della chimica e in tale contesto l'approccio più immediato è la meccanica quantistica. Quest'ultima scienza collega le proprietà molecolari al moto e all'interazione degli elettroni e dei nuclei e nacque nel 1925-1926 quando Werner Heisenberg e Erwin Schrödinger formularono rispettivamente la meccanica matriciale e la meccanica ondulatoria: entrambi i metodi sono equivalenti e presentano alla base anche lo stesso insieme di assunzioni. La soluzione dell'equazione differenziale di Schrödinger in linea di principio potrebbe condurre alla previsione quantitativa di molti, se non tutti, i fenomeni chimici utilizzando unicamente i valori di alcune costanti fondamentali quali ad esempio la costante di Planck, la velocità della luce e la massa e carica degli elettroni e nuclei. Pertanto questo metodo rappresenta un approccio *ab initio* alla chimica anche se la soluzione dell'equazione di Schrödinger è molto difficoltosa, se non completamente impossibile, per tutti i sistemi ad eccezione di quelli più semplici. Risulta quindi necessario ricorrere all'utilizzo di tecniche matematiche di approssimazione per riuscire a ottenere delle soluzioni a detta equazione. In accordo con la meccanica ondulatoria di Schrödinger, lo stato dinamico di un sistema è completamente identificato attraverso la sua funzione d'onda  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N, t)$ , dipendente dalle coordinate degli elettroni ( $\mathbf{r}_i$ ), dei nuclei ( $\mathbf{R}_i$ ) e dal tempo  $t$ . L'equazione di Schrödinger può essere espressa dalla seguente espressione:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I, t) \quad (4.1)$$

Essa rappresenta un' equazione differenziale alle derivate parziali dove  $\hat{H}$  rappresenta l'operatore di Hamilton dato dalla somma degli operatori di energia cinetica ( $\hat{T}$ ) e potenziale ( $\hat{V}$ ):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.2)$$

Quando il potenziale  $\hat{V}$  è indipendente dal tempo, la funzione d'onda può essere scritta come il prodotto di una parte spaziale e una temporale:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I, t) = \psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \cdot \varphi(t) \quad (4.3)$$

e questo permette di scrivere l'equazione di Schrödinger nella seguente forma indipendente dal tempo:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) = E\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \quad (4.4)$$

L'operatore  $\hat{H}$  considera cinque contributi principali all'energia di un sistema composto da n elettroni e N nuclei:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \left[ - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \hat{\nabla}_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \hat{\nabla}_i^2 \right] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (4.5)$$

dove  $\{\mathbf{r}_i\}$  e  $\{\mathbf{R}_I\}$  rappresentano rispettivamente la posizione degli elettroni e dei nuclei;  $\hat{\nabla}^2$  l'operatore Laplaciano;  $M_I$  e  $Z_I$  sono la massa e il numero atomico dell'I-esimo nucleo mentre  $m_e$  ed  $e$  denotano rispettivamente la massa e la carica dell'elettrone ed  $\epsilon_0$  è la permittività del vuoto. Va fatto notare che si è adottata la convenzione per cui gli indici minuscoli rappresentano gli elettroni mentre gli indici maiuscoli indicano i nuclei. I cinque termini che compaiono nell'equazione 4.5 identificano le energie cinetiche dei nuclei e degli elettroni, le energie potenziali dovute alla

attrazione tra gli elettroni e i nuclei e le repulsioni interelettroniche e internucleari. In situazioni più “complicate” (per esempio in presenza di un campo magnetico esterno, di accoppiamento spin-orbita o di eventuali effetti relativistici) sono richiesti dei termini addizionali nell’operatore Hamiltoniano.

## 4.2 – L’Approssimazione di Born-Oppenheimer

L’approssimazione di Born - Oppenheimer si basa sul fatto che i nuclei, essendo molto più pesanti degli elettroni, si muovono rispetto ad essi con relativa lentezza tanto da poterli considerare come se fossero fermi e questo rende possibile la separazione del moto elettronico e quello nucleare. Si può pertanto ammettere che la distribuzione degli elettroni dipenda esclusivamente dalla posizione istantanea dei nuclei e non dalle loro velocità. Sotto l’approssimazione di Born-Oppenheimer la funzione d’onda totale può essere scritta come prodotto di una funzione d’onda nucleare e una elettronica:

$$\Psi = \Psi^{\text{elec.}} \cdot \Psi^{\text{nucl.}} \quad (4.6)$$

L’equazione di Schrödinger per gli elettroni in un campo di nuclei in posizioni fisse è data da:

$$\hat{H}^{\text{elec.}} \Psi^{\text{elec.}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) = E^{\text{elec.}} \Psi^{\text{elec.}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \quad (4.7)$$

dove  $\Psi^{\text{elec.}}$  è la funzione d’onda elettronica. L’Hamiltoniano elettronico,  $\hat{H}^{\text{elec.}}$ , corrisponde al movimento degli elettroni in un campo fisso di nuclei ed è dato da:

$$\hat{H}^{\text{elec.}} = \hat{T}^{\text{elec.}} + \hat{V} \quad (4.8)$$

dove  $\hat{T}^{\text{elec.}}$  è l’operatore elettronico associato all’energia cinetica elettronica e  $\hat{V}$  è l’operatore di energia potenziale Coulombiana. Va fatto notare come le repulsioni internucleari siano una costante per tutte le configurazioni nucleari (fisse) e tale contributo può essere estratto dalla equazione di Schrödinger e aggiunto alla fine del calcolo. L’approssimazione di Born-Oppenheimer consente quindi di focalizzare l’attenzione e i calcoli sugli elettroni che sono i maggiori responsabili del comportamento delle molecole.

### 4.3 – Le Unità Atomiche

In quantomeccanica e in chimica teorica, in genere, è prassi comune lavorare con le unità atomiche. Queste nuove unità rendono le notazioni molto più leggere in quanto eliminano le costanti fisiche fondamentali dall'equazione di Schrödinger elettronica e permettono ai risultati dei calcoli di essere riportati in un modo più compatto. Nelle unità atomiche la carica elettrica elementare (e la carica assoluta degli elettroni) “e”, la massa dell'elettrone  $m_e$  e la costante  $\hbar$  assumono valore unitario. Pertanto una unità di carica elettrica equivale alla carica assoluta dell'elettrone ( $|e| = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) e una unità di massa, equivale alla massa dell'elettrone ( $m_e = 9.106 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ); inoltre quando si convertono delle equazioni espresse in unità del S.I. in unità atomiche,  $4\pi\epsilon_0$  è definito essere pari a 1. Da queste definizioni, possono essere derivate altre unità atomiche come il raggio di Bohr  $a_0$  definito come:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m_e e^2} \quad (4.9)$$

il quale rappresenta l'unità atomica della lunghezza e corrisponde alla prima orbita in un atomo di idrogeno nella teoria di Bohr; esso risulta essere anche la distanza più probabile alla quale si può trovare un elettrone 1s rispetto al nucleo in un atomo di idrogeno.

La nuova unità atomica della energia è l'Hartree ( $E_H$ ):

$$E_H = \frac{e^2}{a_0} \quad (4.10)$$

essa corrisponde alla repulsione Coulombiana tra due elettroni separati da un raggio di Bohr ( $a_0$ ).

Dopo aver definito le unità atomiche, l'Hamiltoniano elettronico può essere riscritto nella seguente forma:

$$\hat{H}^{\text{elec.}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{i,I}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_I^{N-1} \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} \quad (4.11)$$

dove, per semplicità,  $r_{iI}$ ,  $r_{ij}$ ,  $r_{IJ}$  indicano rispettivamente la distanza tra l'elettrone  $i$ -esimo e il nucleo  $I$ , tra gli elettroni  $i$  e  $j$  e tra i nuclei  $I$  e  $J$ .

## 4.4 – Teoria dell'Orbitale Molecolare

La teoria dell'orbitale molecolare (MO) rappresenta un approccio alla meccanica quantistica molecolare che utilizza delle funzioni d'onda monoelettroniche, chiamate orbitali, per approssimare la funzione d'onda totale. Un orbitale molecolare,  $\psi$ , è funzione delle coordinate cartesiane spaziali di un singolo elettrone; secondo l'interpretazione di Born, non è tanto significativa la funzione d'onda  $\psi$  tal quale, bensì il quadrato del suo modulo ( $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ ) che rappresenta la densità di probabilità di rinvenire l'elettrone nello spazio.

Dal principio di Pauli discende che due elettroni non possono condividere lo stesso insieme di numeri quantici, di conseguenza quando questi occupano lo stesso orbitale devono differire per il numero quantico di spin; ecco che per descrivere completamente un elettrone, deve essere presa in considerazione la sua dipendenza dalla coordinata di spin  $\xi$  che assume valore  $+1/2$  o  $-1/2$  e misura la componente del momento angolare di spin lungo l'asse  $z$ . Quando lo spin è allineato lungo la direzione  $+z$ , la funzione d'onda di spin è indicata come  $\alpha(\xi)$  e segue che:

$$\alpha(\xi) = \begin{cases} 1 & \text{per } \xi = +1/2 \\ 0 & \text{per } \xi = -1/2 \end{cases} \quad (4.12)$$

se lo spin è orientato secondo la direzione  $-z$ , la funzione d'onda di spin è indicata come  $\beta(\xi)$  e viene indicata come:

$$\beta(\xi) = \begin{cases} 0 & \text{per } \xi = +1/2 \\ 1 & \text{per } \xi = -1/2 \end{cases} \quad (4.13)$$

La funzione d'onda completa per un elettrone può quindi essere rappresentata come il prodotto di una funzione d'onda spaziale e una funzione d'onda di spin:

$$\psi(x, y, z) \cdot \sigma(\xi) \quad (4.14)$$

dove  $\sigma(\xi) = \alpha(\xi)$  oppure  $\beta(\xi)$  e le coordinate spaziali sono state espresse in un sistema di riferimento Cartesiano. Il prodotto dell'equazione 4.14 è chiamato *Spin Orbitale* ed è indicato come:

$$\chi = \chi(x, y, z, \xi) = \psi(x, y, z) \cdot \sigma(\xi) \quad (4.15)$$

A questo punto occorre trovare un'appropriata espressione della funzione d'onda per un generale sistema polielettronico. La scelta più facile per la descrizione di un sistema con "n" elettroni potrebbe sembrare quella di considerare la funzione d'onda elettronica come prodotto di n spin orbitali:

$$\psi^{\text{elec.}}(1, 2, 3, \dots, n) = \chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \dots \chi_n(n) = \prod_{i=1}^n \chi_i(i) \quad (4.16)$$

dove la notazione indica che lo spin orbitale  $\chi_i(i)$  dipende dalle coordinate dell'i-esimo elettrone (incluso anche le coordinate di spin). Tale formulazione della funzione d'onda, conosciuta come prodotto di Hartree, è in realtà inaccettabile in quanto non soddisfa il principio di antisimmetria: se le coordinate degli elettroni i e j sono scambiate, il prodotto di Hartree non cambia segno. In più, il prodotto di Hartree assume che uno specifico elettrone sia assegnato ad uno specifico orbitale, mentre gli elettroni dovrebbero essere indistinguibili. Il modo più conveniente per soddisfare il principio di antisimmetria è quello di disporre gli spin orbitali secondo il seguente determinante:

$$\Psi_{\text{determinant}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\chi_1 \ \chi_2 \ \dots \ \chi_n| \quad (4.17)$$

Questa forma funzionale della funzione d'onda è chiamata *Determinante di Slater*: ad ogni riga del determinante corrisponde un elettrone e scambiare le coordinate di due elettroni significa scambiare due righe, cosa che comporta il cambiamento di segno del determinante in accordo col principio di antisimmetria. Se due righe del determinante di Slater sono identiche significa che a due elettroni è stato assegnato lo stesso spin orbitale (ossia le stesse coordinate spaziali e lo stesso spin) e questo porta all'annullamento del determinante e ciò può essere considerato in accordo con il principio di Pauli. Infine, il fattore  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  assicura che la funzione d'onda determinale sia normalizzata.

## 4.5 – Basis Set

In accordo con la teoria dell'Orbitale Molecolare, la funzione d'onda polielettronica è espressa mediante spin orbitali arrangiati nella forma di un determinante di Slater espresso nell'equazione 4.17. Ricordando che lo spin orbitale è dato dal prodotto di una parte spaziale  $\psi_i$  e di una parte di spin  $\sigma_i$  a questo punto, è richiesta una forma funzionale che definisce l'orbitale  $\psi_i$ . E' pratica comune di esprimere ogni orbitale molecolare come una combinazione lineare di un set finito di K funzioni monoelettroniche, definite funzioni di base ("basis functions").

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu_i} \cdot \phi_{\mu} \quad (4.18)$$

dove  $\{\phi_{\mu}\}$  rappresenta l'insieme delle funzioni di base e  $c_{\mu_i}$  sono i coefficienti della combinazione lineare. Nella teoria LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), gli orbitali atomici degli atomi costituenti il sistema sono impiegati come funzioni di base e quindi ogni orbitale spaziale è descritto da una combinazione lineare di orbitali atomici.

Da un punto di vista generale, ci sono due tipi di funzioni di base impiegate per descrivere gli orbitali atomici nei calcoli quantomeccanici: gli "Slater-type Orbitals" (STOs) e i "Gaussian-type Orbitals" (GTOs). Negli STOs la parte radiale presenta una dipendenza del tipo  $e^{-\zeta r}$  dove  $r$  rappresenta la distanza dell'elettrone dal nucleo mentre  $\zeta$  è una costante che determina l'estensione dell'orbitale. Tali funzioni approssimano bene gli orbitali dell'atomo idrogenoide, ma sfortunatamente non sono molto adatti per il calcolo numerico in quanto alcuni integrali che compaiono nella risoluzione dell'equazione di Schrödinger sono difficili se non impossibili da risolvere. Per questa ragione gli STOs hanno trovato una limitata applicazione nei calcoli degli orbitali molecolari.

Nel 1950 grazie a Boys [31] fu proposto l'utilizzo di funzioni gaussiane che dipendono da  $e^{-\alpha r^2}$  dove  $\alpha$  determina l'estensione radiale della funzione; un GTO è dato dalla seguente espressione:

$$\text{GTO} = x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} \quad (4.19)$$

l'ordine di una funzione Gaussiana è determinato dalle potenze che presentano le variabili cartesiane: funzioni d'onda di ordine zero, primo, secondo hanno rispettivamente  $a + b + c = 0, 1, 2$  e così via. L'impiego dei GTO è sicuramente più agevole da un punto di vista matematico

anche se un singolo GTO approssima solo parzialmente uno STO, in modo particolare nella regione vicina al nucleo. Per risolvere tale problema, mantenendo le caratteristiche di efficienza computazionale dei GTOs, anziché considerare una singola Gaussiana si utilizza una combinazione lineare (definita *contrazione*) di più Gaussiane in modo tale da approssimare al meglio uno STO:

$$\phi_{\mu} = \sum_{i=1}^L c_{i,\mu} \phi_i(\alpha_{i\mu}) \quad (4.20)$$

dove L indica il numero di Gaussiane ( $\phi_i$ ) utilizzate e i coefficienti  $c_{i,\mu}$  sono scelti in modo tale che si ottenga una combinazione lineare che approssimi al meglio la forma degli orbitali atomici. Un basis set costituito da *basis functions* che sono combinazioni lineari di funzioni gaussiane è detto *contratto* e le singole funzioni gaussiane impiegate nelle combinazioni lineari sono dette *primitive*. Con l'aumento del numero di primitive impiegate migliora l'approssimazione degli orbitali atomici, ma aumentano notevolmente i tempi di calcolo.

La tipologia più semplice di basis set è il basis set minimale, in cui una sola contrazione di GTO è impiegata per rappresentare gli orbitali occupati. Questi basis set sono detti single- $\zeta$  e sono generalmente inadeguati a descrivere i sistemi chimici<sup>2</sup>. E' possibile migliorare le prestazioni dei basis set single- $\zeta$  raddoppiandone le dimensioni, e quindi descrivendo ogni orbitale atomico per mezzo della contrazione di due GTO: tali basis set sono detti double- $\zeta$ . In modo analogo, nei basis set di tipo triple- $\zeta$  e quadruple- $\zeta$  gli orbitali atomici sono rappresentati rispettivamente da tre e quattro contrazioni di GTO. Gli ultimi approcci possono essere molto dispendiosi dal punto di vista computazionale, e pertanto un buon compromesso è rappresentato dai cosiddetti basi set "split valence" (SV) nei quali si usa una sola contrazione di GTO per rappresentare gli orbitali di core, mentre gli orbitali di valenza sono descritti dalla contrazione di più GTO. Per esempio, un basis set molto impiegato è denotato dalla sigla 6-31G che sta ad indicare che gli orbitali del nocciolo sono ottenuti da una sola contrazione di sei funzioni Gaussiane, mentre gli orbitali di valenza sono rappresentati mediante due diverse contrazioni, costituite rispettivamente di tre e una funzioni Gaussiane.

Poiché la distribuzione di carica di un atomo in una molecola è generalmente diversa da quella dell'atomo isolato, è possibile introdurre in un basis set delle funzioni polarizzanti, che rappresentano orbitali aventi momento angolare più elevato rispetto a quanto richiesto dallo stato fondamentale di un atomo. Per esempio, esse corrispondono a orbitali p per l'idrogeno e orbitali di

---

<sup>2</sup> Il termine  $\zeta$  (zeta) riflette il fatto che ogni basis function simula l'andamento di un orbitale atomico di Slater che è definito dal suo esponente,  $\zeta$  per l'appunto.

tipo d per gli elementi della prima e seconda riga della tavola periodica. Inoltre, nei basis set è possibile introdurre l'utilizzo di funzioni diffuse che sono delle versioni più estese degli orbitali atomici occupati e consentendo una maggiore flessibilità della nuvola elettronica risultano utili quando nel sistema sono presenti elettroni relativamente distanti dal nucleo, ad esempio molecole con doppietti elettronici isolati, anioni, stati eccitati ecc.

Infine, esistono diversi metodi per costruire delle contrazioni di funzioni Gaussiane e pertanto nel corso degli anni sono stati sviluppati diversi basis set sia per le molecole che per i solidi. Di carattere generale e molto utilizzati sono i basis set proposti da Dunning [32], indicati con la sigla cc-pVXZ (dove X = D, T, Q ... indica che si tratta di basis set di tipo double-, triple-, quadruple- $\zeta$  e così via), mentre quelli ideati da Ahlrich e collaboratori [33] (def2-SVP, def2-XZVP con X = T o Q) sono spesso impiegati per calcoli termochimici.

## 4.6 – Il Metodo Hartree – Fock

Nonostante l'approssimazione di Born – Oppenheimer semplifichi notevolmente l'espressione 4.1, l'equazione d'onda elettronica 4.7 risulta essere risolvibile esattamente solo per sistemi idrogenoidi. Per sistemi multielettronici, invece, non esistono soluzioni analitiche esatte in quanto deve essere considerato il termine di correlazione tra gli elettroni ovvero quello per cui i moti elettronici sono legati tra loro; tuttavia, è possibile avvicinarsi alle soluzioni esatte introducendo ulteriori approssimazioni. Se fosse possibile considerare ogni elettrone come isolato l'Hamiltoniano si semplificherebbe ulteriormente dato che si potrebbe trascurare il termine riguardante la repulsione interelettronica e sarebbe possibile scrivere l'Hamiltoniano elettronico complessivo come somma di n Hamiltoniani monoelettronici.

A tale scopo Hartree introdusse un Hamiltoniano monoelettronico in cui ogni elettrone è trattato indipendentemente dagli altri, ma si muove nel campo elettrostatico medio generato dai restanti n – 1 elettroni:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_K \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j|^2}{r_{ij}} d\mathbf{r} \quad (4.21)$$

dove  $|\psi_j|^2$  rappresenta la densità di carica associata all'elettrone j-esimo. Il terzo termine repulsivo che compare al membro di destra è analogo al secondo attrattivo, con la differenza che mentre i

nuclei sono cariche puntiformi, gli elettroni sono descritti dalla loro funzione d'onda originando una densità di carica continua. L'approssimazione di Hartree permette di separare l'Hamiltoniano complessivo nella somma di n operatori monoelettronici:

$$\hat{H}_{el.} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots + \hat{h}_n \quad (4.22)$$

cosicché la funzione d'onda del sistema possa essere espressa come prodotto di n funzioni d'onda monoelettroniche,  $\psi_i$ , come illustrato dalla seguente equazione

$$\Psi^{elec.} = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n \quad (4.23)$$

nella quale ogni  $\psi_i$  è l'autofunzione del relativo operatore di Hartree:

$$\hat{h}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (4.24)$$

dove  $\varepsilon_i$  è il corrispondente autovalore. Purtroppo gli operatori di Hartree dipendono dalle diverse funzioni d'onda monoelettroniche  $\psi_i$  e quindi le equazioni 4.24 dipendono dalla loro stessa soluzione. Pertanto unitamente a tale modello semplificato, Hartree propose un metodo risolutivo conosciuto come "Self Consistent Field" (SCF), cioè una procedura iterativa il cui la prima fase consiste nel definire un set ragionevole di soluzioni iniziali di prova,  $\psi_i^{(0)}$ , che sono utilizzate per costruire gli operatori  $\hat{h}_i$ . Si procede quindi con la risoluzione delle equazioni di Hartree dalle quali si ottiene un nuovo insieme di soluzioni,  $\psi_i^{(1)}$  e  $\varepsilon_i^{(1)}$ , che sono a loro volta utilizzate per calcolare i nuovi operatori di Hartree, cosicché la procedura SCF è pronta per una nuova iterazione. Questa si ripete fintanto che l'ultimo gruppo di funzioni ricavate non differisce dal set di funzioni precedente per una quantità al di sotto di una certa soglia e si dice che la procedura è giunta a *convergenza* e che le soluzioni sono autoconsistenti. A questo punto l'energia elettronica del sistema è data da:

$$E^{elec.} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (4.25)$$

dove

$$J_{ij} = \iint \frac{|\psi_i|^2 |\psi_j|^2}{r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (4.26)$$

è detto integrale di Coulomb.

Le principali limitazioni del metodo di Hartree risiedono nel fatto che esso ignora del tutto la correlazione elettronica e inoltre la funzione d'onda da esso ottenuta non soddisfa il principio di antisimmetria.

Per tale ragione l'approccio proposto da Hartree è stato raffinato da Fock, ottenendo il cosiddetto metodo Hartree - Fock nel quale si considera ancora l'Hamiltoniano elettronico come somma di  $n$  operatori monoelettronici, ma la funzione d'onda è espressa sotto forma di determinate di Slater. Inoltre Fock introdusse nel calcolo il principio variazionale, secondo il quale data una generica funzione d'onda approssimata  $\phi$ , l'energia  $\langle E^{\text{var}} \rangle$  da essa ricavata sarà sempre maggiore della vera energia del sistema, vale a dire:

$$\langle E^{\text{var}} \rangle = \frac{\langle \phi | \hat{H}^{\text{el}} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E^{\text{elec}}. \quad (4.27)$$

espressione in cui è stata adottata la notazione di Dirac, secondo la quale  $\langle \phi | \hat{H}^{\text{el}} | \phi \rangle = \int \phi^* \hat{H}^{\text{el}} \phi d\tau$  dove  $\phi^*$  denota la complessa coniugata di  $\phi$  e l'integrazione è estesa a tutto lo spazio.

La funzione d'onda di prova che meglio approssima quella vera del sistema in esame sarà, di conseguenza, quella in grado di minimizzare l'energia  $\langle E^{\text{var}} \rangle$ . Il principio variazionale può essere applicato nella determinazione degli orbitali ottimali utilizzati per esprimere una funzione d'onda rappresentata da un determinante di Slater: una volta scelte delle funzioni di base per gli orbitali atomici, i coefficienti  $c_{\mu i}$  che compaiono nell'equazione 4.18 devono essere ottimizzati in modo da minimizzare il valore d'attesa per  $\langle E^{\text{var}} \rangle$ .

I risultanti Hamiltoniani monoelettronici sono detti *operatori di Fock*  $\hat{f}_i$  e assumo la seguente forma:

$$\hat{f}_i = \frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{iK}} + \hat{J} - \hat{K} \quad (4.28)$$

Come si può osservare, in quest'ultima equazione sono contemplati due operatori, rispettivamente  $\hat{J}$  e  $\hat{K}$ : il primo è detto *operatore di Coulomb* ed esso considera la somma dei potenziali repulsivi medi di cui risente l'elettrone  $i$ -esimo ad opera dei restanti  $n-1$ , mentre il secondo,  $\hat{K}$ , è detto *operatore di scambio* e contempla, appunto, l'energia di scambio che riduce la repulsione elettrostatica tra due elettroni che presentano stesso spin e occupano orbitali molecolari diversi.

In pratica, l'operatore di Fock  $\hat{f}_i$  è un Hamiltoniano monoelettronico che descrive un elettrone in un sistema polielettronico e ogni spin orbitale può essere ottenuto risolvendo la corrispondente equazione di Hartree – Fock:

$$\hat{f}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (4.29)$$

dove  $\varepsilon_i$  è l'autovalore associato all'autofunzione  $\chi_i$ . Tuttavia, gli operatori  $\hat{J}$  e  $\hat{K}$  sono funzione dei diversi spin orbitali e quindi delle funzioni d'onda monoelettroniche: dato che le equazioni di Hartree - Fock dipendono dalla loro stessa soluzione, anche in questo per risolverle bisogna ricorrere a una procedura SCF. L'energia elettronica totale risulta quindi essere data da:

$$E^{\text{elec.}} = 2\varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.30)$$

dove  $J_{ij}$  assume un'espressione simile all'equazione 4.26 (nella quale figurano però gli spin orbitali in luogo delle funzioni  $\psi_i$ ), mentre  $K_{ij}$  denota gli integrali di scambio:

$$K_{ij} = \iint \left[ \chi_i(1) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_j(1) \right] \quad (4.31)$$

dove è stata adottata la convenzione secondo la quale le etichette 1 e 2 indicano due generici elettroni.

Il metodo Hartree - Fock ha il pregio di calcolare correttamente l'energia di scambio, tuttavia una delle principali limitazioni sta nel fatto che esso considera le interazioni interelettroniche in modo medio ignorando del tutto le interazioni puntuali elettrone – elettrone (cioè la correlazione

elettronica). Per ovviare a tale inconveniente sono stati sviluppati i metodi cosiddetti post Hartree - Fock, che partendo dalla funzioni d'onda risultante da tale metodo cercano di affinarla in modo da includere adeguatamente la correlazione elettronica.

## 4.7 – Simulazioni Quantomeccaniche nella Chimica dello Stato Solido

Le simulazioni quantomeccaniche di molecole e solidi hanno seguito percorsi sostanzialmente diversi per molti anni senza influenzarsi reciprocamente.

Un cristallo reale può essere considerato come un oggetto macroscopico formato da un numero finito sebbene estremamente elevato, di atomi disposti secondo un ordine ben preciso, dettato dalla cella elementare come illustrato nel Capitolo 5. In un cristallo perfetto e infinito, l'energia potenziale deve avere la stessa periodicità del reticolo e questa non deve cambiare a seguito di una traslazione di un qualsiasi vettore  $\mathbf{g}$  del reticolo diretto [26]:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{g}) = V(\mathbf{r}) \quad (4.32)$$

Allo stesso modo, l'equazione di Schrödinger deve essere invariante, in quanto punti equivalenti nel cristallo devono avere la medesima energia:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r} + \mathbf{g}) = E\psi(\mathbf{r} + \mathbf{g}) \quad (4.33)$$

e la periodicità del reticolo fa sì che anche il valore di una data funzione (per esempio l'energia, la densità elettronica,...) in un dato punto, debba essere lo stesso in punti equivalenti del reticolo stesso. Il *Teorema di Bloch* fornisce una relazione tra la funzione d'onda in un dato punto del reticolo e un punto ad esso equivalente. Facendo riferimento per semplicità a un reticolo monodimensionale ogni funzione d'onda permessa deve soddisfare la seguente equazione:

$$\phi(r + na, k) = e^{ikr} \phi(r, k) \quad (4.34)$$

dove  $r$  definisce un punto del reticolo,  $a$  è la distanza tra due punti equivalenti (cioè il parametro di cella),  $n$  è un numero intero e  $\phi$  è chiamata *funzione di Bloch* (BF), la quale è funzione sia della coordinata spaziale  $r$  che del cosiddetto *vettore d'onda*  $k$  il quale può essere considerato come un

vettore che identifica un punto nel reticolo reciproco. In sostanza una funzione di Bloch può essere scritta come il prodotto di un'onda piana ( $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ ) per una funzione periodica  $u(\mathbf{r},\mathbf{k})$  che presenta la stessa periodicità del reticolo:

$$\phi(\mathbf{r},\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u(\mathbf{r},\mathbf{k}) \quad (4.35)$$

Le funzioni d'onda monoelettroniche di un sistema periodico sono note come orbitali cristallini e la loro costruzione avviene grazie ad una combinazione lineare di funzioni di Bloch:

$$\psi_n(\mathbf{r},\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^n c_{j,n}(\mathbf{k}) \cdot \phi_j(\mathbf{r},\mathbf{k}) \quad (4.36)$$

dove  $c_{j,n}$  sono i coefficienti della combinazione lineare che devono essere opportunamente determinati. In riferimento alla teoria LCAO, le funzioni di Bloch introdotte nella combinazione lineare assumono la seguente forma:

$$\phi_\mu(\mathbf{r},\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} \chi_\mu^{\mathbf{g}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu) \quad (4.37)$$

dove la sommatoria è estesa a tutti gli orbitali atomici equivalenti delle  $N$  celle che costituiscono il cristallo;  $\chi_\mu$  è il  $\mu$ -esimo orbitale atomico centrato sulla posizione  $\mathbf{r}_\mu$  nella cella zeresima e il corrispondente orbitale atomico in una cella differente è denotato come  $\chi_\mu^{\mathbf{g}}$  [26].

La descrizione di un solido nell'ambito di questo approccio periodico si avvale delle cosiddette condizioni al contorno periodiche in cui si assume che il cristallo possa essere ottenuto traslando infinitamente nelle tre dimensioni una cella elementare che descrive la periodicità del reticolo cristallino e in genere del sistema in esame. A questo punto il metodo per risolvere l'equazione di Schrödinger per un sistema periodico è simile in molti aspetti a quello usato per le molecole e con riferimento al programma Crystal [34] gli step principali sono:

1. Formare il basis set di funzioni di Bloch come combinazione lineare di orbitali atomici (vedi equazione 4.37);
2. Valutare gli operatori di Fock nello spazio diretto;
3. Trasformare gli operatori di Fock dallo spazio diretto allo spazio reciproco per ogni punto  $\mathbf{k}$ ;

4. Risolvere l'equazione di Schrödinger ad ogni punto  $\mathbf{k}$  e determinare l'energia totale della cella.

Come visto nel caso degli orbitali molecolari, anche per gli orbitali cristallini la risoluzione delle equazioni di Fock viene effettuata mediante il metodo del Self – Consistent Field (SCF).

## 4.8 – La Teoria del Funzionale di Densità

Come precedentemente anticipato, la principale limitazione del metodo Hartree – Fock sta nel modo in cui vengono considerate le interazioni interelettroniche, ovvero ogni elettrone sperimenta un effetto medio dovuto ai restanti  $n-1$  elettroni presenti nel sistema e questo porta ad ignorare le interazioni punto – punto esistenti tra gli elettroni e conduce ad una sottostima degli effetti di repulsione interelettronica che si riflettono in una sovrastima anche dell'energia totale.

A differenza del metodo HF che propone di determinare l'energia del sistema andando a ottimizzare la funzione d'onda elettronica, intorno alla seconda metà degli anni '60 si sviluppò la teoria del funzionale di densità (DFT) che rappresenta un approccio quantomeccanico del tutto diverso nei confronti della struttura elettronica dei sistemi molecolari che si basa non più sulla funzione d'onda elettronica  $\psi^{\text{elec.}}$  ma sulla densità elettronica complessiva  $\rho_{\text{el}}$  del sistema.

La densità elettronica  $\rho_{\text{el}}$  integrata su tutto lo spazio deve restituire il numero di elettroni  $n$  presenti nel sistema:

$$n = \int \rho_{\text{el}} d\mathbf{r} \quad (4.38)$$

ed essa è correlata alla funzione d'onda elettronica secondo la seguente equazione:

$$\rho_{\text{el}} = \int |\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (4.39)$$

dove l'integrale è esteso alle coordinate di tutti gli elettroni presenti nel sistema tranne uno.

Il metodo DFT rappresenta un approccio quantomeccanico basato sull'esprimere l'energia di un sistema molecolare, ivi compresa la correlazione elettronica, come un funzionale della densità elettronica. Un funzionale,  $Q[f(x)]$ , è una funzione il cui argomento è a sua volta una funzione,

$f(x)$ , secondo la relazione  $Q[f(x)] = \int f(x)dx$ . Pertanto, nell'ambito della teoria del funzionale di densità l'energia elettronica viene ad essere un funzionale il cui argomento è appunto la densità elettronica:

$$E^{\text{elec.}} = E^{\text{elec.}}[\rho_{\text{el}}] \quad (4.40)$$

Una delle principali differenze tra la teoria HF e il metodo DFT sta nel fatto che mentre nella prima la funzione d'onda elettronica dipende da  $3N$  coordinate che individuano gli  $n$  elettroni presenti nel sistema, nel secondo invece, la densità elettronica  $\rho_{\text{el}}$  è funzione solo di 3 coordinate spaziali.

Nel 1927, Thomas e Fermi, svilupparono uno dei primi approcci al DFT considerando un modello chiamato gas di elettroni uniforme o "jellium" costituito da un numero infinito di elettroni che si muovono in un volume caratterizzato da una distribuzione uniforme di cariche positive. Questo modello però si dimostrò poco adatto ad essere applicato alle strutture molecolari in quanto troppo approssimato e dunque ebbe un utilizzo molto limitato. Nel 1964 Hohenberg e Kohn proposero due teoremi noti come *teoremi di Hohenberg – Kohn* che sono alla base della odierna teoria DFT e possono essere riassunti come segue:

- Teorema 1. Semplicemente sulla base della conoscenza della densità elettronica del sistema in esame è possibile ricavare l'energia totale del sistema  $E^{\text{elec.}}$ .
- Teorema 2. Considerando una data densità elettronica di prova, per cui valga l'equazione 4.40, l'energia corrispondente sarà sempre maggiore o uguale all'energia elettronica vera del sistema  $E_{\text{el}}^0$ .

Da quanto esposto, è facilmente intuibile che solo nel caso in cui la densità elettronica di prova coincida esattamente quella del sistema allora l'energia elettronica che viene ricavata è quella vera. In accordo alla formulazione effettuata da Kohn e Sham è possibile partizionare il funzionale che esprime l'energia elettronica in quattro diversi contributi:

$$E_{\text{el}}[\rho_{\text{el}}(\mathbf{r})] = T_{\text{el}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{nu-el}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{el-el}}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.41)$$

dove,  $T_{\text{el}}[\rho(\mathbf{r})]$ , rappresenta il funzionale dell'energia cinetica di un sistema di elettroni non interagenti, il secondo termine  $V_{\text{nu-el}}[\rho(\mathbf{r})]$  rappresenta il funzionale per l'energia di interazione tra

nucleo ed elettrone,  $V_{\text{el-el}}[\rho(\mathbf{r})]$  è il funzionale per l'energia di repulsione elettrone – elettrone e l'ultimo termine rappresenta il funzionale relativo all'energia di correlazione e di scambio. Ovviamente, come per l'equazione di Schrödinger elettronica, il contributo derivante dalle repulsioni nucleo – nucleo ammonta a una costante sotto l'approssimazione di Born - Oppenheimer. A questo punto, esprimendo la densità elettronica sottoforma di un determinante di Slater, è necessario trovare gli spin orbitali  $\chi_i$  che minimizzano l'energia. Ciò può essere fatto risolvendo le cosiddette equazioni di Kohn e Sham:

$$\hat{h}_i^{\text{KS}} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (4.42)$$

dove  $\hat{h}_i^{\text{KS}}$  è chiamato operatore di Kohn – Sham ed è definito dalla seguente equazione:

$$\hat{h}_i^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \int \left( \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} \right) d\mathbf{r}' + V_{\text{XC}} \quad (4.43)$$

Gli operatori di Kohn – Sham monoelettronici sono costituiti da un termine che fa riferimento all'energia cinetica dell'elettrone, l'attrazione tra elettrone e nuclei e la repulsione interelettronica; l'ultimo termine fa riferimento invece al contributo di correlazione e scambio. Come è stato visto per le equazioni di Hartree – Fock, l'operatore  $\hat{h}_i^{\text{KS}}$  dipende esso stesso dalle sue soluzioni (cioè le autofunzioni  $\chi_i$ ) pertanto anche in questo caso è richiesta nuovamente l'applicazione della procedura SCF per la risoluzione delle equazioni 4.42.

#### 4.8.1– Funzionali di Correlazione e Scambio

L'energia di correlazione – scambio, considera le correzioni derivanti dalla differenza tra le espressioni classica e quantomeccanica del potenziale di repulsione interelettronica così come quella tra l'energia cinetica del sistema fittizio di elettroni non interagenti e l'energia cinetica del sistema reale. La dipendenza funzionale di  $V_{\text{XC}}$  dalla densità elettronica ( $V_{\text{XC}} = \partial E_{\text{XC}} / \partial \rho$ ) è generalmente espressa come un'interazione tra quest'ultima e una “densità di energia”  $\varepsilon_{\text{XC}}$  che dipende a sua volta dalla densità elettronica:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (4.44)$$

dove  $\varepsilon_{xc}$  è sempre definito dalla somma di due contributi individuali dovuti, rispettivamente, alle energie di correlazione e scambio.

Uno degli aspetti cruciali del metodo DFT è proprio trovare la definizione di funzioni efficaci per definire  $E_{xc}$  e questo ha portato allo sviluppo di molti funzionali di correlazione e scambio.

I primi metodi introdotti si basavano sulla cosiddetta “local density approximation” (LDA) nella quale il termine  $\varepsilon_{xc}$  dipende unicamente dal valore della densità elettronica  $\rho$  in un punto  $\mathbf{r}$ . Per sistemi in cui ci sono elettroni spaiati, deve essere considerato anche il contributo derivante dalla polarizzazione di spin e definisce i funzionali LSDA (Local Spin Density Approximation).

In pratica, i soli funzionali di tipo LDA che hanno trovato le maggiori applicazioni sono quelli derivanti in qualche modo dal modello del gas uniforme di elettroni. Tra i funzionali LDA più diffusi vanno citati quelli proposti da Vasko, Wilk e Nusair indicati dalle sigle VWN e VWN5 [RIF]. La densità elettronica di un sistema molecolare è in genere tutt’altro che uniforme nello spazio e ciò lascia intuire che i metodi LDA presentino delle limitazioni. Un modo per ovviare a tale inconveniente è includere nella definizione del funzionale la dipendenza, oltre che dalla densità elettronica anche quella dal suo gradiente,  $\nabla[\rho(\mathbf{r})]$ . Questi funzionali sono detti funzionali GGA (“generalized gradient approximation”) e molti di essi sono stati formulati aggiungendo la correzione ad una formulazione di tipo LDA:

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{xc}^{LSD}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta\varepsilon_{xc} \left[ \frac{|\nabla[\rho(\mathbf{r})]|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \right] \quad (4.45)$$

Il primo funzionale di scambio GGA a trovare impiego diffuso è stato sviluppato da Becke ed è abbreviato semplicemente con la lettera B [35]; esso incorpora un parametro determinato empiricamente andando a interpolare le energie di scambio dei sei gas nobili (He – Ru). Analogamente, sono state proposte anche diverse formulazioni dei funzionali di correlazione. Tra di essi quello proposto da Lee, Yang e Parr è noto come LYP e presenta quattro parametri empirici ottenuti solo sulla base dell’atomo di He [36]. In genere per identificare i funzionali di scambio e correlazione utilizzati, si concatenano i loro acronimi: per esempio un calcolo con il funzionale BLYP in realtà utilizza il funzionale di scambio di Becke e quello di correlazione di Lee, Yang e Parr.

Il passo successivo rispetto all'approssimazione GGA è rappresentato dai funzionali MGGA nei quali è stata inclusa la dipendenza della densità di energia  $\varepsilon_{XC}$  oltre che dalla densità elettronica e dal relativo gradiente, anche quella dalle derivate seconde della densità.

I funzionali basati sulle approssimazioni LSDA, GGA ed MGGA sono definiti anche funzionali DFT “puri”. Molto utilizzati negli ultimi anni sono invece i *funzionali ibridi* chiamati così perché esprimono l'energia di correlazione - scambio combinando contributi derivanti dal metodo Hartree - Fock e DFT:

$$E_{XC} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_{XC}^{DFT} \quad (4.46)$$

dove  $a$  è un parametro da determinare opportunamente.

Esistono numerosi tipi di funzionali ibridi e, tra questi, il B3LYP [35-38] è uno di quelli in grado di fornire ottimi risultati sia per quanto riguarda la geometria del sistema, la sua energia e le proprietà spettroscopiche. In esso, l'energia di correlazione - scambio  $E_{XC}$  contiene diversi parametri che pesano in modo opportuno i contributi derivanti da diverse approssimazioni.

$$V_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + bE_X^B + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (4.47)$$

dove i valori delle costanti  $a$ ,  $b$  e  $c$  sono stati ottimizzati e valgono  $a = 0.20$ ,  $b = 0.72$  e  $c = 0.81$ ; il funzionale B3LYP presenta un 20% dell'energia di scambio derivante dal metodo HF.

Un altro funzionale ibrido molto impiegato è il PBE0 [39] nel quale il parametro che definisce il contributo dell'energia di scambio a livello HF è stato posto uguale a 0.25, ma non è stato ottimizzato empiricamente ma bensì scelto su basi teoriche. Inoltre, i parametri  $b$  e  $c$  sono stati posti rispettivamente uguali a  $1 - a (= 0.75)$  e  $1$  e pertanto tale funzionale è detto privo di parametri in quanto non ne presenta alcuno di ottimizzati empiricamente.

## 4.9 – Interazioni non covalenti

Di fatto i metodi DFT rappresentano, ad oggi, l'approccio più comune per trattare i sistemi molecolari estesi, composti da centinaia o anche migliaia di atomi. Sebbene tali metodi abbiamo dimostrato un elevato grado di accuratezza nella previsioni di molte proprietà molecolari, molti funzionali falliscono nel descrivere le interazioni non covalenti a lungo raggio (forze di London, di

van der Waals, ecc.). Pertanto, negli ultimi anni notevoli sforzi di ricerca nel campo della chimica sono stati profusi nello sviluppo di approssimazioni DFT in grado di simulare correttamente gli effetti dovuti alle forze di dispersione [40,41]. E' da notare che queste forze sono di notevole importanza in molti ambiti, che vanno dalla chimica alla biologia fino alla scienza dei materiali. Per esempio contribuiscono a definire le strutture di DNA e proteine, l'impacchettamento nei solidi, le interazioni enzima – substrato così come l'orientazione delle molecole sulle superfici.

Nel corso degli anni, in letteratura sono stati presentati diversi approcci per trattare le interazioni non covalenti dell'ambito della DFT [42-44]: tra i più efficaci vanno citati funzionali altamente parametrizzati [45,46], il metodo DFT-D basato su correzioni semiempiriche [47-49] e la teoria del funzionale non locale di van der Waals [50].

La correzione DFT-D è stata proposta del Prof. Grimme e rappresenta uno schema generale e ampiamente utilizzato per il calcolo delle forze di dispersione nelle molecole e nei solidi che combina una ridotta complessità numerica con i costi computazionali tipici degli approcci DFT. In questo metodo, l'energia complessiva di un sistema ( $E_{\text{DFT-D}}$ ) è data dalla seguente espressione

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D}} \quad (4.48)$$

dove  $E_{\text{DFT}}$  è l'energia elettronica ottenuta a livello DFT, ed  $E_{\text{disp}}$  indica l'energia di dispersione che è ottenuta attraverso un approccio additivo a coppie di atomi. Nel corso degli anni si sono succedute tre versioni del metodo: la prima, denominata DFT-D1, risale al 2004 e il contributo delle forze di dispersione era descritto mediante potenziali interatomici del tipo  $C_6^{\text{AB}} R_{\text{AB}}^{-6}$ , dove  $C_6^{\text{AB}}$  denota il coefficiente di dispersione tra la coppia di atomi A e B che sono separati dalla distanza  $R_{\text{AB}}$  [47]. Tuttavia, lo studio e la validazione del metodo DFT-D1 portarono a evidenziarne alcune lacune, tra le quali il fatto che i coefficienti  $C_6$  fossero disponibili solo per gli elementi H e da C a Ne; errori sistematici per le molecole contenenti elementi della terza riga; e inconsistenze di alcuni parametri termochimici quali le energie di atomizzazione.

Per ovviare a tali inconvenienti, nel 2006 venne proposta la seconda versione del metodo, detta DFT-D2 nella quale il contributo dovuto all'energia di dispersione è calcolato mediante la seguente espressione [48]:

$$E_{\text{disp}} = -S_6 \sum_{A=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{B=A+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_6^{\text{AB}}}{R_{\text{AB}}^6} f_{\text{dmp}}(R_{\text{AB}}) \quad (4.49)$$

dove  $N_{\text{at}}$  è il numero di atomi che compongono il sistema,  $s_6$  è un coefficiente che dipende dal tipo di funzionale impiegato<sup>3</sup> ed  $f_{\text{dmp}}$  è una funzione di smorzamento impiegata per evitare la divergenza del contributo qualora due atomi vengono a essere troppo vicini ( $R_{\text{AB}} \rightarrow 0$ ). Il maggior inconveniente di questa seconda versione è che l'energia di dispersione non dipende dalla struttura elettronica del sistema considerato (es. ibridizzazione degli atomi) e pertanto i parametri termochimici ottenuti in genere si discostano del 5 – 10% rispetto a valori di riferimento molto accurati calcolati a livelli di teoria post-HF estremamente raffinati.

Questo ha portato, nel 2010, allo sviluppo dello schema DFT-D3, che rispetto alle versioni precedenti presenta i seguenti vantaggi e proprietà: (i) è caratterizzata da un grado di empiricismo più basso poiché molti dei parametri che compaiono nella sua formulazione sono calcolati anch'essi dai principi primi (a livello DFT); (ii) è asintoticamente corretta sia per le molecole che per i sistemi non metallici infiniti; (iii) fornisce una descrizione coerente degli elementi della tavola periodica dall'idrogeno a plutonio; (iv) i coefficiente di dispersione dipendono dalla geometria del sistema in esame e quindi dal numero di coordinazione degli atomi che lo compongono; (v) fornisce risultati (rispetto all'approccio DFT-D2) migliori per la descrizione degli atomi più pesanti [49]. Secondo la correzione DFT-D3 l'energia di dispersione è data dalla seguente espressione [40]:

$$E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D3(BJ)}} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{C_6^{AB}}{R_{\text{AB}}^6 + [f(R_{\text{AB}}^0)]^6} + s_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{\text{AB}}^8 + [f(R_{\text{AB}}^0)]^8} \quad (4.50)$$

dove  $f(R_{\text{AB}}^0)$  è la funzione di smorzamento di Becke – Johnson definita come:

$$f(R_{\text{AB}}^0) = a_1 R_{\text{AB}}^0 + a_2 \quad (4.51)$$

$$\text{con } R_{\text{AB}}^0 = \frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}.$$

Nelle precedenti espressioni  $C_6$  e  $C_8$  rappresentano i coefficienti di dispersione di sesto e ottavo ordine rispettivamente ed  $s_8$  è un coefficiente che dipende dal funzionale impiegato. In pratica nella formulazione della correzione DFT-D3 associata alla funzione di Becke – Johnson compaiono tre parametri empirici che sono stati determinati per più di 45 funzionali diversi andando a interpolare 130 valori di riferimento relative alle energie di diverse tipologie di interazioni non covalenti.

<sup>3</sup> Nella pubblicazione relativa allo schema DFT-D2, coefficienti  $s_6$  sono stati determinati solo per un limitato numero di funzionali (B97, PBE, BLYP, BP86, TPSS e B3LYP).

Parallelamente allo sviluppo del metodo DFT-D sono stati sviluppati dei funzionali di ultima generazione capaci di trattare le forze di dispersione che si esplicano a corto e medio raggio. Tra di essi, sono risultati particolarmente accurati i funzionali della famiglia Minnesota implementati da Zhao e Truhlar [45,46]. Si tratta di funzionali altamente parametrizzati (cioè che contengono un elevato numero di parametri da ottimizzare opportunamente) dei quali esistono diverse versioni e nello specifico la suite M06 comprende quattro diversi funzionali: M06, M06-L, M06-HF ed M06-2X. Quest'ultimo è un funzionale di correlazione – scambio meta ibrido in cui la percentuale di energia di scambio calcolata col metodo HF è pari al 54% che offre buone prestazioni per la termochimica dei sistemi nei quali sono importanti sia la termochimica degli atomi dei gruppi principali che le interazioni non covalenti ed inoltre esso è stato testato anche per i metalli di transizione.

#### 4.10 – Basis Set Superposition Error (BSSE) e Counterpoise Correction

Quando si calcola l'energia di interazione tra due unità coinvolte per esempio in un processo di adsorbimento, deve essere tenuto in considerazione il fatto che ogni parte implicata nel fenomeno porta con se un proprio basis set il quale risente della presenza dell'altro e questo porta ad un contributo stabilizzante fittizio all'energia di interazione. Questo risulta dal fatto che il basis set utilizzato per il sistema interagente è più grande dei basis set che descrivono le singole molecole che formano il composto e ciò porta ad una valutazione non corretta dell'energia di interazione tra le due unità. L'errore che ne risulta è noto come Basis Set Superposition Error (BSSE) e il suo contributo deve essere valutato al fine di ottenere un valore corretto dell'energia finale del sistema. A tal scopo Boys e Bernardi [51] proposero un metodo per valutare la BSSE chiamato “Counterpoise Correction” (CP) che si basa sulla seguente equazione proposta per il caso di due unità interagenti che sono indicate rispettivamente A e B:

$$\Delta E = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) - \left[ E_A^{AB}(AB) - E_A^{AB}(A) + E_B^{AB}(AB) - E_B^{AB}(B) \right] \quad (4.52)$$

I simboli che compaiono nell'equazione indicano rispettivamente al pedice il monomero (A o B) o il complesso AB che si sta considerando, ad apice la geometria del sistema e tra le parentesi tonde il basis set impiegato. La prima parte dell'equazione non è altro che la differenza tra l'energia del complesso e quella dei monomeri A e B isolati, mentre all'interno delle parentesi quadre è indicato

il contributo vero e proprio della BSSE: i termini  $E_A^{AB}(AB)$  e  $E_B^{AB}(AB)$  fanno riferimento rispettivamente alle energie che avrebbero il monomero A e il monomero B se considerati nella geometria del complesso finale AB con il basis set completo del complesso AB a cui vanno sottratti i valori  $E_A^{AB}(A)$  e  $E_B^{AB}(B)$  che rappresentano le energie dei monomeri A e B considerati nella geometria del complesso AB, ma solamente con i propri basis set (cioè solo di A o solo di B). Per ricavare i contributi tra parentesi gli atomi dei monomeri sono stati a turno sostituiti con dei “ghost atoms” o “dummy atoms” che permettono di simulare la presenza di un atomo solo attraverso il suo basis set o non considerarlo proprio nel calcolo.

#### 4.11 - Campi di Forza Armonici e Anarmonici

Le derivate della superficie di energia potenziale, vale a dire le derivate dell'energia elettronica rispetto alle coordinate nucleari, permette di ricavare ulteriori informazioni e proprietà di un sistema molecolare, in particolare molte grandezze spettroscopiche sono legate alla conoscenza delle derivate del secondo, terzo e quarto ordine, come illustrato nella Tabella 4.1[52].

Tabella 4.1: Relazione tra le derivate della PES, punti critici su di essa e grandezze spettroscopiche.

Derivata <sup>a</sup>	Proprietà
$\frac{\partial E}{\partial q}$	Punti critici sulla PES.
$\frac{\partial^2 E}{\partial q_r \partial q_s}$	Costanti di forze quadratiche; frequenze di vibrazione armoniche fondamentali.
$\frac{\partial^3 E}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t} = \varphi_{rst}$	Costanti di forza cubiche; costanti di anarmonicità; risonanze anarmoniche.
$\frac{\partial^4 E}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t \partial q_u} = \varphi_{rstu}$	Costanti di forza quadratiche; costanti di anarmonicità; risonanze armoniche.

<sup>a</sup> Nella notazione adottata q rappresenta una generica coordinata nucleare.

Il calcolo delle derivate della superficie di energia potenziale può essere effettuato in due modi: (i) numericamente oppure (ii) analiticamente.

Negli approcci numerici è calcolato un certo numero di valori energetici, ognuno corrispondente a una data configurazione nucleare ottenuta in seguito a piccoli spostamenti dei nuclei in prossimità del punto sulla PES in cui si vuole ottenere la derivata. Queste energie possono quindi essere impiegate nella costruzione di opportuni rapporti incrementali oppure interpolate mediante una funzione polinomiale che può essere derivata analiticamente. Quest'ultimo modo di procedere però è soggetto a instabilità di tipo numerico a meno che il numero di punti utilizzato nell'interpolazione sia molto maggiore nel numero di derivate che si vogliono calcolare.

Nei metodi analitici le derivate sono calcolate direttamente dalla funzione d'onda elettronica e rispetto ai metodi numerici il calcolo delle derivate analitico è molto più efficiente e accurato, tuttavia esso richiede notevoli sforzi per la definizione di un algoritmo che possa essere implementato in modo funzionale nei programmi. Inoltre, è da far notare che, in modo particolare per le derivate del secondo ordine (e di quelle di ordine superiore), spesso il calcolo di una singola derivata richiede più risorse computazionali del computo stesso dell'energia.

Generalmente, il calcolo del gradiente (il vettore delle  $N$  derivate prime) e della matrice Hessiana (la matrice  $N \times N$  delle derivate seconde) è espletato analiticamente, mentre le derivate del terzo e del quarto ordine, che sono importanti per includere gli effetti di anarmonicità nelle vibrazioni, sono calcolate mediante metodi numerici. Infine è da far notare che la conoscenza delle derivate prime consente la ricerca dei punti stazionari nella superficie di energia potenziale, mentre le derivate seconde, dalle quali è possibile ricavare le frequenze armoniche di vibrazione, consentono la caratterizzazione di tali punti. Infatti, se le frequenze di vibrazione ottenute per una data struttura molecolare (cioè a un punto nella PES) sono tutte reali, allora la geometria coincide con un punto di minimo nella PES, mentre se vi è una frequenza di vibrazione immaginaria, essa rappresenta uno stato di transizione.<sup>iii</sup>

---

<sup>iii</sup> Per la stesura di questo Capitolo sono stati consultati i riferimenti: [31-55].

# METODOLOGIA COMPUTAZIONALE E PROCEDURA SPERIMENTALE

---

## 5.1 - Dettagli Computazionali

La simulazione dell'adsorbimento della glicolaldeide sul biossido di titanio è stata eseguita considerando due diversi tipi di approccio che si differenziano per la morfologia con cui viene rappresentata la superficie adsorbente. Queste due diverse metodologie sono note come *approccio periodico* e *approccio a cluster*.

La prima tecnica riproduce il substrato come una superficie che si estende infinitamente in due direzioni dello spazio ma possiede spessore finito ed è ottenuta tagliando il solido cristallino lungo il piano desiderato identificato dai corrispondenti *indici di Miller*. Nello specifico è stata considerata la superficie di anatasio (1 0 1) con uno spessore di sei strati atomici rappresentata nella Figura 5.1.

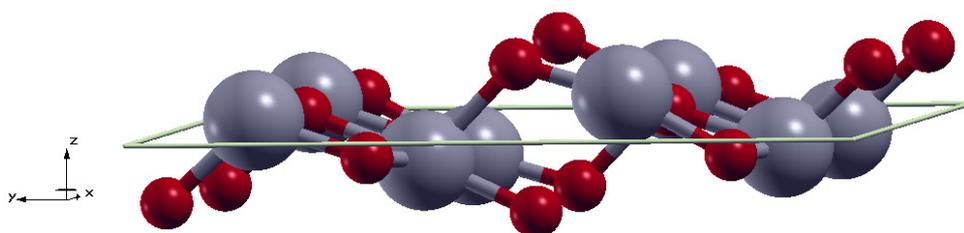


Figura 5.1: rappresentazione della superficie di anatasio (1 0 1) con spessore di sei strati atomici.

Nel secondo approccio invece il substrato viene rappresentato come una macromolecola costituita da un numero discreto di unità componenti ( $\text{TiO}_2$ ). In questa tesi è stato utilizzato un cluster avente sette unità  $\text{TiO}_2$  connesse tra di loro in modo da formare una struttura “a gabbia” appartenente al gruppo puntuale di simmetria  $C_{2v}$  [56]. Il cluster è caratterizzato dall'aver tutti gli atomi di titanio almeno tricoordinati e gli ossigeni almeno bicoordinati con l'eccezione di quelli terminali legati ad un singolo atomo di titanio. Il cluster  $(\text{TiO}_2)_7$  è presentato nella Figura 5.2.

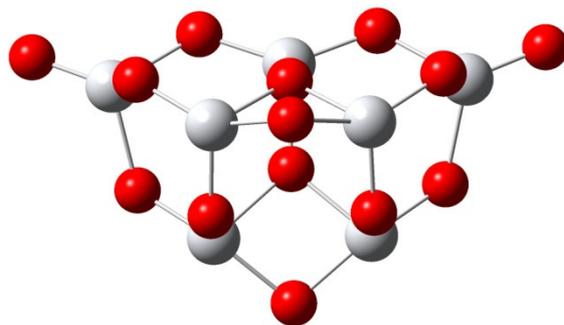


Figura 5.2: rappresentazione del cluster costituito da sette unità  $\text{TiO}_2$ .

Anche se l'approccio periodico sicuramente ripropone in modo più realistico la superficie in esame, i calcoli risultano essere estremamente più dispendiosi sia per quanto riguarda le risorse computazionali che i tempi di calcolo rispetto all'approccio a cluster. Per entrambi gli approcci è stata eseguita per prima l'ottimizzazione geometrica seguita poi dal calcolo delle frequenze e delle energie elettroniche di adsorbimento per i modelli di interazione proposti come anche per la glicolaldeide libera. Per il cluster invece è stata ottimizzata la struttura ed è stata calcolata l'energia. I livelli di teoria che sono stati impiegati nell'approccio a cluster sono l'M06-2X e il PBE0-D3 implementati rispettivamente nei programmi Gaussian 09 [57] e Orca 3.0.1 [58]. Per il calcolo della geometria e delle frequenze, il basis set impiegato unitamente al funzionale M06-2X è il pc-1 [59] sia per la GA che per il cluster, disponibile nel database EMSL basis set exchange [60]. Relativamente al funzionale PBE0-D3 è stato utilizzato nuovamente il basis set pc-1 per la GA mentre gli atomi del cluster sono stati descritti con il basis set def2-SVP [33]. Infine le energie di interazione sono state calcolate con l'utilizzo del basis set def2-TZVP per entrambi i funzionali.

Il funzionale impiegato nell'approccio periodico è il B3LYP-D2 unitamente al quale è stato adottato il basis set pc-1 per la molecola di GA mentre i basis set 86-51G\* e 8-411G [61] rispettivamente per gli atomi di titanio e di ossigeno della superficie. Le energie elettroniche di interazione sono calcolate con l'utilizzo dei basis set cc-pVTZ [32] e pob-TZVP [62] rispettivamente per la GA e per il solido.

In seguito viene presentata l'equazione 5.1 mediante la quale sono state calcolate le energie elettroniche di adsorbimento:

$$\Delta E^{\text{ads.}} = E^{\text{GA@TiO}_2} - (E^{\text{TiO}_2} + E^{\text{GA}}) \quad (5.1)$$

Il valore  $\Delta E^{\text{ads}}$ , che rappresenta l'energia di adsorbimento, è dato dalla differenza tra  $E^{\text{GA@TiO}_2}$  che è l'energia del sistema interagente e la somma delle energie della molecola ( $E^{\text{GA}}$ ) e del substrato ( $E^{\text{TiO}_2}$ ) considerati isolatamente. E' da notare che per calcoli eseguiti a livello di teoria PBE0-D3 e B3LYP-D2 queste energie comprendono anche i contributi delle energie di dispersione ricavate rispettivamente mediante gli schemi DFT-D3 e DFT-D2. In tutti i calcoli, le energie di adsorbimento sono state corrette per il BSSE adottando la procedura counterpoise correction.

## 5.2 - Spettroscopia FT-IR

Gli spettrofotometri Infrarossi a trasformata di Fourier (FT-IR) si basano sull'interferometro progettato da Michelson nel 1891, ossia un dispositivo che rende possibile l'analisi delle frequenze presenti in un segnale composto. Lo schema a blocchi di uno strumento FT-IR con evidenziati gli elementi costituenti l'interferometro è presentato nella Figura 5.3:

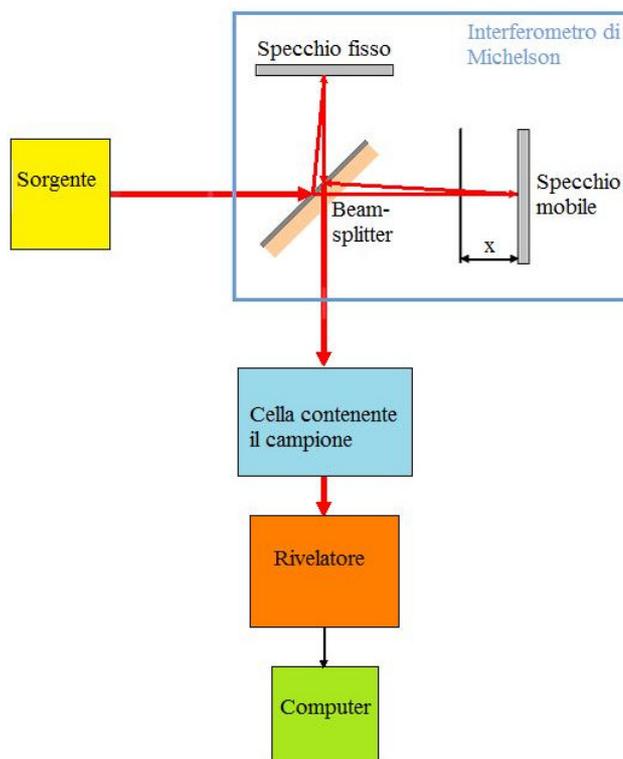


Figura 5.3: schema a blocchi di uno strumento FT-IR.

Nella versione più semplice, l'interferometro è costituito da un beam-splitter (che è un partitore di radiazione in grado di riflettere il 50% della radiazione incidente e trasmettere il rimanente 50%) e

da due specchi piani perpendicolari fra loro dove uno è fisso e l'altro è mobile. Quest'ultimo può raggiungere una massima distanza rispetto alla posizione iniziale, da cui deriva il massimo ritardo ottico indicato come  $\delta_{\max}$ . La massima risoluzione spettrale ottenibile è:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\delta_{\max}} \quad (5.2)$$

Quando la radiazione proveniente dalla sorgente incide sul beam-splitter, viene separata in due fasci che percorrono cammini diversi in quanto uno raggiunge lo specchio fisso, mentre l'altro arriva a quello mobile, che introduce una differenza di cammino ottico  $\delta$ . Nel momento in cui i due fasci riflessi dai rispettivi specchi tornano a combinarsi, fra di loro vi può essere una differenza di fase, dovuta al ritardo ottico  $\delta$ , che origina fenomeni di interferenza. A seconda che essa sia costruttiva o distruttiva, si avranno delle variazioni di intensità del raggio in uscita dall'interferometro che possono essere misurate in funzione della differenza di cammino ottico.

Più precisamente, quando i due specchi sono alla stessa distanza dal partitore,  $\delta$  vale 0 di conseguenza quando i due raggi si ricombinano sono in fase perché hanno compiuto lo stesso percorso. Diversamente, se lo specchio mobile viene spostato di un tratto pari a  $x$ , allora il ritardo ottico  $\delta$  sarà  $2x$  e si avrà interferenza costruttiva se  $\delta$  è un multiplo intero ( $\delta = n \cdot \lambda$ ,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) della lunghezza d'onda della radiazione emessa dalla sorgente; si avrà interferenza distruttiva, se invece il ritardo ottico  $\delta$  è pari alla metà ( $\delta = n \cdot \lambda / 2$ ,  $n = \pm 1, \pm 3, \dots$ ) di un multiplo intero dispari della lunghezza d'onda della radiazione emessa dalla sorgente. Il segnale che raggiunge il detector è dato dalla somma dei due raggi ed esso oscilla in modo sinusoidale in funzione del ritardo ottico se la radiazione è monocromatica. L'Intensità che giunge al detector è costituita da due componenti una continua e una variabile e solo quest'ultima rappresenta quella importante in spettroscopia ed è a essa che ci si riferisce col termine interferogramma  $I(\delta)$ :

$$I(\delta) = \frac{1}{2} \cdot I(\tilde{\nu}_0) (\cos 2\pi\tilde{\nu}_0 \delta) \quad (5.3)$$

L'interferogramma consiste in una curva (co-) sinusoidale se la sorgente emette una radiazione monocromatica, mentre, se questa emette una radiazione policromatica, l'interferogramma è dato dalla somma di più curve (co-) sinusoidali ciascuna corrispondente ad una singola frequenza. In quest'ultimo caso l'interferogramma è dato dal seguente integrale:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} \quad (5.4)$$

Questo rappresenta solo uno dei integrali che formano una coppia di trasformate di Fourier, l'altro è:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (5.5)$$

E' quest'ultima relazione che permette di trasformare l'interferogramma nel classico spettro infrarosso, trasmittanza – numero d'onda.

I vantaggi nell'uso della tecnica FT-IR sono rappresentati dall'elevata sensibilità e dalla possibilità di registrare con continuità tutta la radiazione emessa. Vi è però un inconveniente nell'utilizzo di tale tecnica in quanto la trasformata di Fourier viene calcolata (come si può osservare dalle equazioni 5.5 e 5.6) in un dominio che va da  $-\infty$  a  $+\infty$  mentre il ritardo ottico presenta valori finiti compresi nell'intervallo da  $+\delta_{\max}$  a  $-\delta_{\max}$ . E' evidente che l'interferogramma non può essere misurato con un ritardo ottico infinito: ciò porta ad avere una risoluzione spettrale finita.

Restringere il ritardo ottico ad un intervallo finito significa, di fatto, moltiplicare l'interferogramma completo (da  $-\infty$  a  $+\infty$ ) per una funzione di troncamento (*boxcar truncation*),  $D(\delta)$  che vale 1 per  $\delta$  compreso tra  $+\delta_{\max}$   $-\delta_{\max}$  e 0 quando  $\delta$  assume valori esterni a tale intervallo:

$$D(\delta) = \begin{cases} 1 & \text{per } -\delta_{\max} \leq \delta \leq \delta_{\max} \\ 0 & \text{per } \delta > |\delta_{\max}| \end{cases} \quad (5.6)$$

Inserendo questa funzione nell'equazione 5.5, si ottiene la seguente espressione per  $B(\tilde{\nu})$  :

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (5.7)$$

Dato che la trasformata di Fourier del prodotto di due funzioni è la convoluzione delle trasformate di Fourier delle due funzioni, aver moltiplicato  $I(\delta)$  per  $D(\delta)$  significa ottenere uno spettro che è la convoluzione della trasformata di Fourier di  $I(\delta)$ , calcolata per  $\delta$  che va da  $-\infty$  a  $+\infty$ , e della

trasformata di Fourier di  $D(\delta)$ . La prima rappresenta lo spettro reale, mentre la trasformata di Fourier di  $D(\delta)$  è  $f(\tilde{\nu})$  che è detta funzione *sinc*:

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{2\delta_{\max} \text{sen}(2\pi\tilde{\nu}\delta_{\max})}{2\pi\tilde{\nu}\delta_{\max}} \quad (5.8)$$

L'aspetto della funzione  $D(\delta)$  e della sua trasformata di Fourier è illustrato nella Figura 5.4:

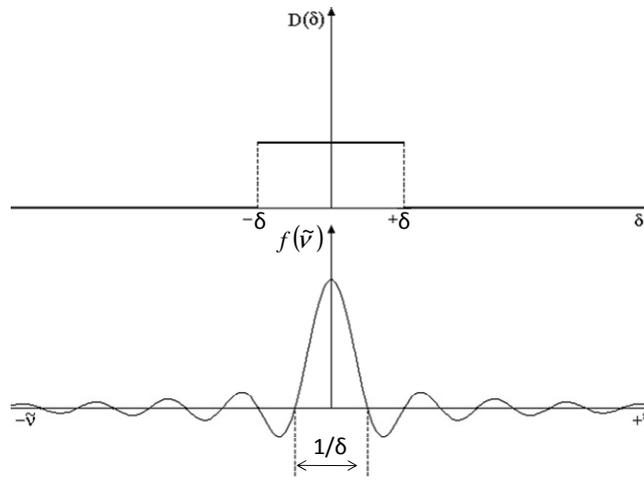


Figura 5.4: funzione di troncamento  $D(\delta)$  (sopra) e rispettiva trasformata di Fourier (sotto) [52].

La funzione di troncamento pur consentendo di raggiungere la massima risoluzione spettrale compatibile con una differenza di cammino finita, genera la comparsa di oscillazioni spettrali fittizie (positive e negative) di intensità decrescente all'altezza della linea di base. Per risolvere questo inconveniente si utilizzano delle funzioni note come funzioni di apodizzazione il cui nome deriva dal greco e significa “senza piedi”, perciò esse sono quelle funzioni che eliminano i lobi spettrali fittizi che si vengono a creare nello spettro, in seguito proprio al troncamento.

Esistono diversi tipi di funzioni di apodizzazione che riducono l'ampiezza di questi lobi addizionali indesiderati ma peggiorano la risoluzione. La funzione di apodizzazione utilizzata per questa tesi è la *funzione di apodizzazione triangolare*  $f_{\text{triang.}}^{\text{apod.}}(\delta)$  che può essere descritta mediante la seguente equazione:

$$f_{\text{triang.}}^{\text{apod.}}(\delta) = \begin{cases} 1 - \left| \frac{\delta}{\delta_{\max}} \right| & \text{per } -\delta_{\max} \leq \delta \leq \delta_{\max} \\ 0 & \text{per } \delta > |\delta_{\max}| \end{cases} \quad (5.9)$$

### 5.3 - Spettroscopia in Riflettanza Diffusa nell'Infrarosso (DRIFTS)

L'interazione tra un fascio di radiazione elettromagnetica e un substrato solido catalizzatore è sfruttata in molti metodi sperimentali applicati allo studio delle reazioni che avvengono in catalisi eterogenea. Le tecniche impiegate per l'analisi di catalizzatori eterogenei esposti ad un'atmosfera reattiva possono essere svariate (NMR, IR, VIS, UV, raggi-X), ma in questo contesto la spettroscopia infrarossa rappresenta un metodo particolarmente vantaggioso ai fini dell'analisi *in situ*.

Nonostante la spettroscopia IR in trasmissione sia sicuramente la tecnica più comune e conosciuta, la spettroscopia in riflettanza diffusa nell'infrarosso (DRIFTS) consente l'analisi (con notevoli vantaggi) di solidi sotto forma di polveri nonché di superfici sulle quali hanno luogo i processi reattivi che si vogliono studiare. In essa, il raggio IR dopo essere stato focalizzato sul campione (sotto forma di polvere), dà origine a un insieme di processi di riflessione, diffrazione, rifrazione e assorbimento che portano alla diffusione della radiazione su tutta la zona sovrastante al campione a causa della sua irregolare morfologia. Nello specifico sono individuabili tre fenomeni principali, illustrati nella Figura 5.5 e descritti brevemente di seguito:

1. *Riflessione di Fresnel*. Tale processo porta alla riflessione regolare e diretta della radiazione incidente da parte delle particelle del campione orientate parallelamente ai piani della superficie macroscopica. Questo fenomeno fa sì che l'angolo di incidenza e di riflessione siano gli stessi e dunque si abbia riflessione speculare.
2. *Diffusione di Fresnel*: In questo processo la radiazione incidente sul campione subisce riflessioni singole o multiple da parte di particelle orientate non parallelamente ai piani della superficie macroscopica. La radiazione che riemerge dal campione senza essere stata assorbita è orientata secondo tutte le possibili traiettorie e quindi descrive una emisfera al di sopra del substrato solido.
3. *Diffusione di Kubelka-Munk*: In questo tipo di diffusione la radiazione penetra all'interno del campione interagendo con esso e venendo assorbita, per poi riemergere recando l'informazione di interesse.

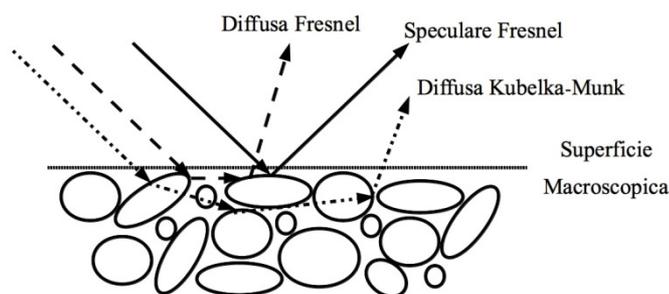


Figura 5.5: tipi di processi che avvengono durante un esperimento DRIFT [63].

Dalla definizione data dei tre processi che hanno luogo in seguito all'interazione della radiazione IR con il campione solido in riflettanza diffusa, è facile intuire che nei primi due non vi è alcun assorbimento di radiazione e di conseguenza essi non partecipano in alcun modo all'informazione d'interesse dunque sarà necessario cercare di eliminare o ridurre il più possibile il loro contributo.

L'informazione ricavabile da uno spettro DRIFT è praticamente la stessa di quella ottenibile da misure in trasmittanza se non per l'intensità delle bande in quanto quelle con un coefficiente di assorbimento basso possono apparire più pronunciate. A differenza di un comune spettro in trasmittanza, lo spettro DRIFT pone nell'asse delle ordinate la riflettanza ( $R_\infty$ ) ossia il rapporto tra l'intensità diffusa ( $I$ ) e quella incidente ( $I_0$ ). Il simbolo di infinito a pedice si riferisce a un substrato che si estende all'infinito in una direzione perpendicolare al piano della sua superficie.

La spettroscopia DRIFTS può essere utilizzata anche per l'analisi quantitativa utilizzando la *trasformazione di Kubelka-Munk* che prevede una proporzionalità diretta tra riflettanza e concentrazione (espressa solitamente come percentuale in peso):

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{K}{S} \propto C \quad (5.10)$$

dove  $S$  rappresenta il coefficiente di diffusione mentre  $K$  il coefficiente di assorbimento.

Come accennato precedentemente l'uso della spettroscopia DRIFT porta a dei vantaggi rispetto a quella in trasmittanza. In quest'ultima infatti, il campione solido è generalmente diluito in un composto trasparente alla radiazione IR e successivamente pressato per formare una pastiglia. Da questa procedura, possono insorgere notevoli problemi quando si studiano reazioni che avvengono sulla superficie del solido in quanto, durante la fase di pressatura, esso può subire delle modificazioni strutturali che portano a importanti variazioni nello spettro finale. Un metodo alternativo di preparazione del campione, prevede che la pastiglia sia formata solo da polvere di materiale puro. La pressione esercitata durante la fase di pressatura potrebbe però provocare una

transizione di fase della sostanza che porta a errori di interpretazione dei dati; inoltre il trasporto di massa può risultare inibito limitando così la diffusione dei gas reagenti.

In confronto, nella spettroscopia DRIFT non è richiesta la pressatura del solido per formare la pastiglia ed esso può essere utilizzato in forma di polvere da un lato facilitando le operazioni di preparazione del campione e dall'altro riducendo eventuali ambiguità interpretazione degli spettri finali.

## 5.4 - Apparato Strumentale

Gli spettri vibrazionali analizzati in questa tesi sono stati registrati con l'uso di uno spettrofotometro Vertex 70 FTIR della Bruker che lavora nella zona del medio e del vicino infrarosso, il cui schema è presentato nella Figura 5.6. Il costituente fondamentale dello strumento è l'interferometro del tipo di Michelson che per le misure nel medio IR impiega un beamsplitter in KBr ricoperto di Germanio. Sempre nella medesima regione spettrale la radiazione è emessa da una sorgente Globar costituita da un filamento di carburo di silicio riscaldato elettricamente ad una temperatura di 1300 e 1500 K, ed è rilevata da un detector DTGs (deuterated tryglycine sulfate).

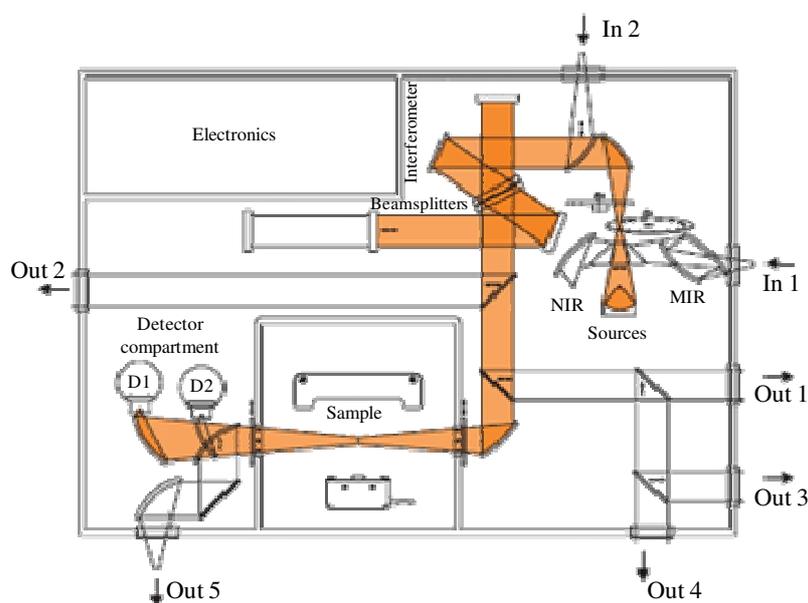


Figura 5.6: schema dello spettrofotometro Bruker Vertex 70 FTIR [52].

L'accessorio addizionale fondamentale per la registrazione di uno spettro in riflettanza diffusa nell'infrarosso (DRIFT) è il "Praying Mantis" della Harrick presentato nella Figura 5.7. Come si può osservare, il dispositivo DRIFT è costituito da una camera contenente una serie di specchi

posizionati in una complessa e opportuna configurazione, che viene sistemata nel comparto porta campione dello strumento. E' proprio grazie alla geometria con cui sono sistemati gli specchi all'interno dell'accessorio DRIFT che si riescono a minimizzare i contributi indesiderati dovuti alla riflessione e alla diffusione di Fresnel.

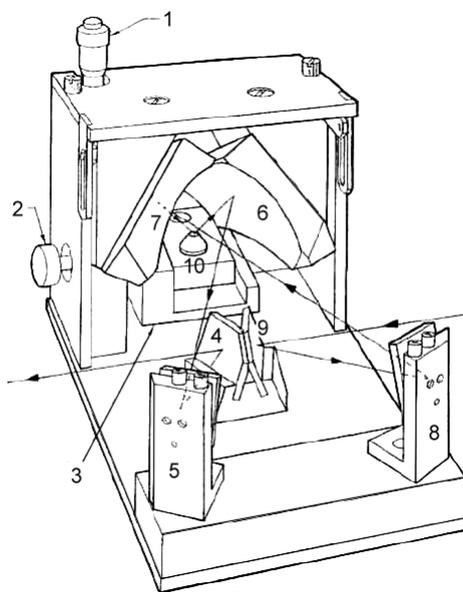


Figura 5.7: architettura interna dell'accessorio DRIFT.

Nella Figura 5.7 il percorso tracciato dalle frecce ripropone quello compiuto dalla radiazione proveniente dalla sorgente. Gli specchi 4 e 9 sono fissi mentre quelli 5 e 8 sono regolabili longitudinalmente e assialmente per consentire la focalizzazione del raggio proveniente dalla sorgente e massimizzare la potenza della radiazione che raggiunge il rivelatore.

Il nome particolare del dispositivo, "Praying Mantis" deriva dalla forma concava con cui si presentano gli specchi 6 e 7 che ricordano le zampe anteriori della mantide religiosa.

Sempre nella Figura 5.7 è possibile osservare il porta campione (10) utilizzato per analizzare solidi sotto forma di polvere. Per lo studio dei processi superficiali in presenza di un'atmosfera reattiva, tale porta campione è rimosso e sostituito con un'opportuna camera ambientale che permette un attento controllo delle condizioni sperimentali, in particolare di temperatura e di pressione. La camera ambientale utilizzata in questa tesi è raffigurata nella Figura 5.8: essa è racchiusa da una cupola (dome) su cui si affacciano tre finestre, due delle quali in KBr, che consentono alla radiazione infrarossa di essere trasmessa mentre la terza, in quarzo, permette l'irraggiamento del campione con una radiazione UV.

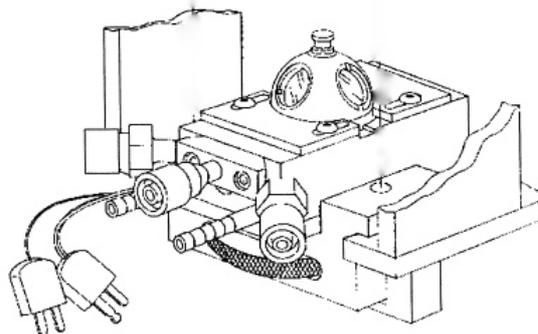


Figura 5.8: aspetto della camera ambientale utilizzata per le misure DRIFT in situ di atmosfere reattive.

Per consentire l'accesso dei gas (così come la loro evacuazione) nella camera ambientale, sono presenti tre raccordi, attraverso i quali la camera è stata sia connessa a una linea da vuoto collocata in un carrello mobile che ospita due tipi di pompe: una rotativa e una diffusiva. La prima effettua un pre-vuoto a circa  $9 \cdot 10^{-3}$  mbar mentre la seconda opera ad alto vuoto (fino a  $10^{-6}$  mbar). Oltre alla connessione con la linea da vuoto, un altro collegamento è previsto con un sistema di raffreddamento ad acqua che serve a garantire l'isolamento del campione dal resto della camera ambientale e infine, vi è una connessione con un dispositivo per il riscaldamento e il controllo della temperatura (ATC-024-2 della Harrick) del campione.

La configurazione dell'apparato strumentale utilizzato per la registrazione degli spettri DRIFT è illustrata nella Figura 5.9:

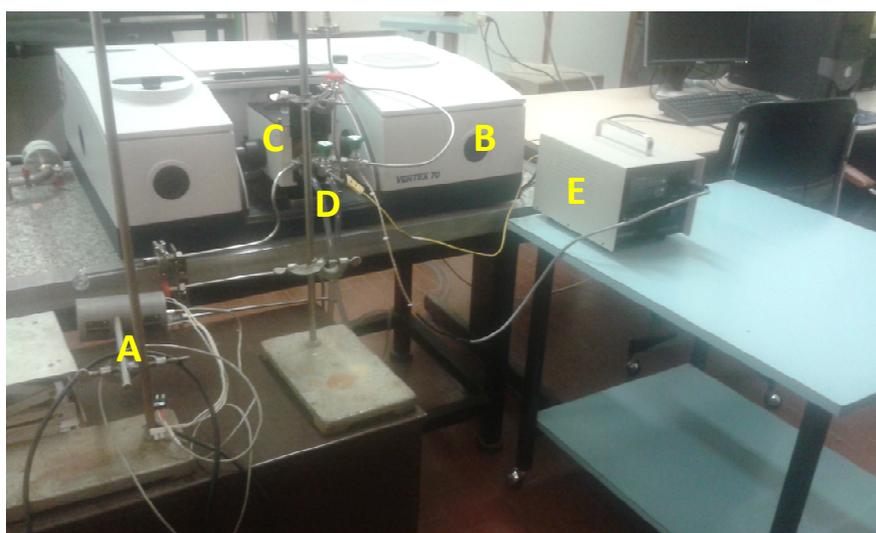


Figura 5.9: configurazione finale della strumentazione utilizzata.

Come si può osservare nella Figura 5.9 la configurazione finale assunta dalla strumentazione utilizzata per la registrazione degli spettri vibrazionali analizzati in questa tesi prevede un apparecchio preposto al riscaldamento della GA (A) che consiste in un fornello all'interno del quale è stato inserito un bulbo in vetro contenente la polvere del campione; lo spettrofotometro (B) nel quale è stato alloggiato l'accessorio DRIFT (C) collegato al relativo sistema di controllo di temperatura (E) e al circuito di raffreddamento ad acqua (D). In aggiunta a questo insieme di componenti strumentali, è presente anche il carrello contenente le pompe necessarie per effettuare il vuoto con la rispettiva linea da vuoto.

## 5.5 - Procedimento Sperimentale

Il biossido di titanio utilizzato come substrato per la registrazione degli spettri DRIFT, richiede una procedura di pretrattamento prima che possano essere eseguiti i vari esperimenti di adsorbimento gas-solido. Questo per garantire la riproducibilità delle misure e per poter esporre diverse concentrazioni di GA ad una superficie, il più possibile omogenea.

In condizioni ambientali, diverse sono le cause che portano alla diminuzione della reattività del substrato: la superficie del semiconduttore è rivestita infatti da molecole d'acqua che occupano i siti adibiti all'adsorbimento assieme a eventuali molecole (come per esempio la  $\text{CO}_2$ ) che derivano dall'esposizione del  $\text{TiO}_2$  all'atmosfera. Per eliminare queste interferenze, il solido è stato scaldato per cinque minuti circa alla temperatura di  $250^\circ\text{C}$  e per altri trenta minuti a  $200^\circ\text{C}$  al fine di consentire la rimozione delle molecole indesiderate dalla superficie del substrato. Entrambi i riscaldamenti sono stati eseguiti sotto vuoto dinamico ( $\sim 10^{-5}$  mbar) per garantire che le interferenze siano portate via dalla linea da vuoto.

Il riscaldamento porta all'ottenimento del  $\text{TiO}_2$  in forma parzialmente ridotta che presenta una struttura elettronica modificata rispetto a quella iniziale e rende così necessaria una successiva fase di riossidazione per riportare il semiconduttore nel suo stato elettronico originale. A tale scopo, è stata introdotta nella camera ambientale una miscela di  $\text{O}_2/\text{N}_2$  (in rapporto 2 a 8). Al fine di garantire all'interno del dispositivo porta campione un'atmosfera altamente ossidante, l'introduzione della miscela gassosa è stata suddivisa in due step: una prima aliquota ( $\sim 350$  mbar) è stata lasciata in contatto col substrato per circa un'ora, poi è stata rimossa mediante la linea da vuoto e ne è stata introdotta una seconda ( $\sim 350$  mbar) che è rimasta all'interno della camera ambientale per ulteriori sessanta minuti. Durante tale lasso di tempo il campione è stato fatto tornare alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$ .

Dal punto di vista spettroscopico, il biossido di titanio presenta dei forti assorbimenti a circa 1000  $\text{cm}^{-1}$  dovuti agli stretching dei legami Ti-O e questo causa della drastica riduzione del rapporto segnale/rumore fino alla totale mancanza di trasmissione negli spettri infrarossi registrati che impedisce l'analisi nella regione spettrale sottostante. Al fine di espandere il più possibile la finestra spettrale, il  $\text{TiO}_2$  viene diluito con KBr che rappresenta un'ottima matrice a tale scopo. Essa infatti non interferisce otticamente e minimizza gli effetti indesiderati della diffusione di Fresnel [64-66].

Il campione è stato dunque preparato a diversi rapporti di  $\text{TiO}_2/\text{KBr}$  considerando l'aspetto importante che diluizioni elevate espandono la finestra spettrale fino a circa 950  $\text{cm}^{-1}$  ma portano ad avere un quantitativo molto basso di  $\text{TiO}_2$  nel substrato che comporta una diminuzione dei siti disponibili per l'adsorbimento del gas. Basse diluizioni invece consentono di avere un campione con un elevato numero di siti per l'adsorbimento ma restringono la finestra spettrale utile al di sopra dei 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$ .

Tutto questo ha portato alla messa a punto di una procedura sperimentale che ha previsto la registrazione degli spettri a diverse pressioni del gas in esame e a diverse diluizioni del  $\text{TiO}_2$  in KBr. I substrati sono stati preparati con le seguenti percentuali in peso di biossido di titanio: 10%, 30%, 50%, 75% e 100.

Operativamente si è proceduto con la preliminare pulizia dell'intera linea da vuoto affinché questa fosse perfettamente evacuata per l'introduzione e la rimozione di tutte le specie coinvolte nel processo all'interno della camera ambientale.

Il substrato è stato preparato macinando in un mortaio le polveri di KBr e  $\text{TiO}_2$  al fine di omogeneizzarle fra loro ed ottenere così un substrato il più uniforme possibile nelle dimensioni delle particelle (questo limita anche la riflessione speculare) e nella composizione.

Per ogni composizione di substrato, al termine del processo di pretrattamento (illustrato precedentemente) che porta alla riossidazione del substrato e al raggiungimento della temperatura ambiente, è stato registrato il background.

Nel frattempo il solido della glicolaldeide dimero è stato introdotto all'interno di un tubo porta campione riscaldato da un fornello con lo scopo di portare la GA allo stato liquido con conseguente aumento della sua tensione di vapore permettendo così al suo gas di entrare nella camera ambientale del DRIFT.

La procedura sperimentale seguita ha comportato un primo riscaldamento della glicolaldeide a 85°C e la registrazione di 5 spettri in successione (distanziati di tre minuti l'uno dall'altro) a pressioni crescenti di gas introdotto nella camera ambientale per le diverse composizioni di substrato descritte in precedenza. Successivamente la GA è stata scaldata fino a 95°C per poi ripetere la registrazioni di altri 5 spettri sempre con le stesse modalità descritte per la temperatura più bassa.

Infine, per poter effettuare un confronto fra i dati sperimentali della sostanza adsorbita e quelli della molecola libera si è registrato uno spettro della GA in presenza di un substrato costituito da KBr sulla superficie del quale essa non si adsorbe ottenendo dunque esclusivamente lo spettro della molecola libera.

Tutti gli spettri sono stati registrati con una risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$  utilizzando 128 scansioni e la funzione di apodizzazione triangolare.<sup>iv</sup>

---

<sup>iv</sup> Per la stesura di questo Capitolo sono stati consultati i riferimenti: [32,33,56-68].

# SIMULAZIONE DELLO SPETTRO VIBRAZIONALE DELLA GLICOLALDEIDE IN FASE GAS

---

## 6.1 – Proprietà Strutturali e Spettroscopiche della GA in Fase Gas

In questo capitolo saranno presentati i risultati ottenuti dai calcoli eseguiti ai diversi livelli di teoria impiegati in questa tesi, M06-2X/pc-1, PBE0-D3/pc-1 e B3LYP-D2/pc-1, per la previsione dello spettro vibrazionale della GA in fase gas al fine di stabilire quale sia l'accuratezza dei tre metodi nel prevedere le diciotto frequenze fondamentali di vibrazione sperimentali riportate in letteratura [9]. A tale scopo va precisato che mentre nel programma Gaussian 09 (utilizzato per le simulazioni con il funzionale M06-2X) è implementato il calcolo delle frequenze anarmoniche, nei programmi Orca e Crystal 14 la previsione è limitata alle sole armoniche. Per tale motivo, per ricavare il contributo derivante dall'anarmonicità, è stata adottata la seguente procedura: un calcolo completamente anarmonico è stato condotto ai livelli di teoria PBE0-D3/pc-1 e B3LYP-D2/pc-1 mediante l'utilizzo di Gaussian 09 e sono state ricavate le correzioni dovute all'anarmonicità per i diversi modi normali di vibrazione della molecola mediante le seguenti equazioni:

$$\Delta v_{i, \text{PBE0-D3}}^{\text{anharm.}} = v_i - \omega_i \quad (6.1)$$

$$\Delta v_{i, \text{B3LY-D2}}^{\text{anharm.}} = v_i - \omega_i \quad (6.2)$$

dove  $v_i$  e  $\omega_i$  rappresentano rispettivamente le frequenze anarmoniche e armoniche dell' $i$ -esimo modo normale calcolate ai due livelli di teoria indicati a pedice. Una volta ricavati i diversi valori di  $\Delta v_i^{\text{anharm.}}$  per tutti modi normali di vibrazione della GA, questi sono stati sommati alle corrispondenti frequenze armoniche calcolate con i programmi Orca e Crystal 14, come illustrano le seguenti equazioni<sup>4</sup>:

$$v_i^{\text{PBE0-D3}} = \omega_{i, \text{PBE0-D3}}^{\text{Orca}} + \Delta v_{i, \text{PBE0-D3}}^{\text{anharm.}} \quad (6.3)$$

---

<sup>4</sup> E' da notare che tale procedura si rende necessaria perché le frequenze armoniche calcolate con programmi diversi sono simili, ma non esattamente uguali. Questo è vero, in particolare per le vibrazioni di stretching O–H e C–H. Tali differenze sono dovute alle specifiche implementazioni proprie dei diversi programmi.

$$v_i^{\text{B3LYP-D2}} = \omega_{i,\text{B3LYP-D2}}^{\text{Crystal14}} + \Delta v_{i,\text{B3LYP-D2}}^{\text{anarm.}} \quad (6.4)$$

Nella Figura 6.1 è presentata la struttura della glicolaldeide dove sono specificate le etichette assegnate agli atomi che serviranno nella descrizione dei diversi modelli di interazione proposti nell'approccio a cluster e periodico che verranno trattati nei due capitoli seguenti.

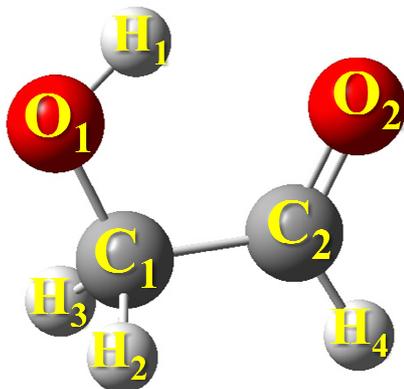


Figura 6.1: Struttura del conformero più stabile della GA (Cis Cis) con l'indicazione delle etichette assegnate agli atomi.

Nella Tabella 6.1 sono elencati i principali parametri strutturali misurati a seguito dell'ottimizzazione geometrica della struttura della GA condotta ai tre livelli di teoria utilizzati in questa tesi: M06-2X/pc-1, PBE0-D3/pc-1 e B3LYP-D2/pc-1. Nei capitoli successivi essi verranno impiegati per evidenziare i cambiamenti strutturali indotti nella molecola dalla sua interazione col biossido di titanio.

Nella Tabella 6.2 è riportata la descrizione approssimata dei diciotto modi normali di vibrazione, le frequenze osservate riportate in letteratura [9] e i corrispondenti valori anarmonici calcolati ai tre diversi di teoria specificati sopra.

Per valutare l'accordo tra i valori delle frequenze riportate in letteratura per i diversi modi normali della GA in fase gas e quelle calcolate ai diversi livelli di teoria, sono stati calcolati i valori di MD (mean deviation) e MAD (mean absolut deviation). Nello specifico, la deviazione media assoluta che risulta per il funzionale M06-2X accoppiato al basis set pc-1 rispetto alle frequenze osservate sperimentalmente è di  $88 \text{ cm}^{-1}$ , che sta ad indicare un modesto accordo tra i valori teorici e sperimentali messi a confronto; questa notevole discrepanza è da attribuirsi al valore previsto per la vibrazione  $\nu_{17}$  ( $1042 \text{ cm}^{-1}$ ) a cui corrisponde la vibrazione di wagging fuori dal piano dei gruppi C-O-H e C-C=O, dovuta a un fallimento del funzionale M06-2X nel calcolare il contributo di anarmonicità in accordo con le conclusioni ottenute in alcuni recenti lavori condotti con l'uso dei funzionali Minnesota [69-71]. Infatti, la frequenza armonica per tale modo normale è di  $366 \text{ cm}^{-1}$

che è coerente con il valore sperimentale di  $359.57\text{ cm}^{-1}$  e pertanto è possibile concludere che l'errore commesso nel calcolo del numero d'onda  $\nu_{17}$  a livello M06-2X/pc-1 è attribuibile alle costanti di anarmonicità che, a loro volta, sono legate alle derivate di terzo e quarto ordine della superficie di energia potenziale. Per lo stesso motivo anche per il modo normale  $\nu_{18}$  vi è un errore di circa  $400\text{ cm}^{-1}$ , infatti il valore calcolato è di  $644\text{ cm}^{-1}$  rispetto ai  $207.19\text{ cm}^{-1}$  osservati sperimentalmente. Si noti come il valore della MAD scenderebbe a circa  $30\text{ cm}^{-1}$  se queste due vibrazioni non fossero considerate nella statistica, anche se resterebbe comunque un errore di  $90\text{ cm}^{-1}$  localizzato nella vibrazione di stretching del gruppo carbonilico ( $\nu_4$ ).

Tabella 6.1: Principali parametri strutturali della GA ai livelli di teoria M06-2X/pc-1, PBE0-D3/pc-1 e B3LYP-D2/pc-1.<sup>a</sup>

Parametri strutturali	M06-2X/pc-1	PBE0-D3/pc-1	B3LYP-D2/pc-1
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1.5051	1.4954	1.5081
C <sub>1</sub> —O <sub>1</sub>	1.3932	1.3881	1.4007
C <sub>2</sub> =O <sub>2</sub>	1.2044	1.2064	1.2110
C <sub>1</sub> —H <sub>2</sub>	1.1020	1.1050	1.1075
C <sub>1</sub> —H <sub>3</sub>	1.1020	1.1050	1.1075
C <sub>2</sub> —H <sub>4</sub>	1.1093	1.1116	1.1148
O <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	0.9724	0.9731	0.9757
C <sub>2</sub> ∧C <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	112.08	112.32	113.12
C <sub>1</sub> ∧C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	121.58	121.63	122.15
C <sub>1</sub> ∧C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	117.05	116.86	116.17
H <sub>4</sub> ∧C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	121.38	121.51	121.68
H <sub>1</sub> ∧O <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	106.87	106.10	106.66
H <sub>2</sub> ∧C <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	106.71	105.94	106.18
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.00	0.03	0.00

<sup>a</sup>Lunghezze e angoli di legame espressi rispettivamente in Å e deg.

<sup>b</sup>Angolo diedro.

Si riscontra invece, un migliore accordo, tra i valori sperimentali e i risultati ottenuti con i funzionali PBE0-D3 e B3LYP-D2 accoppiati al basis set pc-1 come dimostrano le MAD intorno ai  $18\text{ cm}^{-1}$  e le MD di soli  $3\text{ cm}^{-1}$ . Nel caso del funzionale PBE0-D3 le deviazioni maggiori sono attribuibili alle vibrazioni  $\nu_2$  e  $\nu_4$  che mostrano deviazioni di rispettivamente  $-46\text{ cm}^{-1}$  e  $68\text{ cm}^{-1}$   $\text{cm}^{-1}$  rispettivamente, mentre a livello di teoria B3LYP-D2/pc-1 gli errori più significativi si hanno nelle frequenze dei modi normali  $\nu_6$ ,  $\nu_{16}$  e  $\nu_{18}$  con un errore rispettivamente di  $-41\text{ cm}^{-1}$ ,  $44\text{ cm}^{-1}$  e  $45\text{ cm}^{-1}$ .

Tabella 6.2: Descrizione approssimata, frequenze osservate sperimentalmente ( $\text{cm}^{-1}$ ) e calcolate ai livelli di teoria M06-2X/pc-1, PBE0-D3/pc-1 e B3LYP-D2/pc-1 dei modi normali di vibrazione della GA in fase gas.

Modo normale	Descrizione approssimata <sup>a</sup>	Exp <sup>a</sup>	M06-2X/pc-1	PBE0-D3/pc-1 <sup>b</sup>	B3LYP-D2/pc-1 <sup>b</sup>
V <sub>1</sub>	O-H stretch, alcohol	3549.43	3597	3535	3541
V <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> symmetric C-H stretch	2885.02	2939	2839	2876
V <sub>3</sub>	C-H (aldehyde) stretch	2832.08	2880	2819	2821
V <sub>4</sub>	C=O stretch	1754.14	1844	1822	1792
V <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> scissor	1458.04	1433	1431	1444
V <sub>6</sub>	IP <sup>c</sup> CH <sub>2</sub> wag	1425.43	1411	1396	1384
V <sub>7</sub>	IP O=C-H bend	1364.17	1364	1360	1360
V <sub>8</sub>	IP C-O-H bend and C-C stretch	1275.27	1294	1272	1275
V <sub>9</sub>	C-O stretch	1114.69	1148	1141	1109
V <sub>10</sub>	C-C stretch	860.51	867	872	834
V <sub>11</sub>	IP C-C=O and HOC out-of-phase bend	751.61	765	762	755
V <sub>12</sub>	IP C-C-O and C-C=O in phase bend	307.12	342	281	271
V <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub> asymmetric CH stretch	2881.07	2936	2881	2851
V <sub>14</sub>	CH <sub>2</sub> twist; OOP <sup>d</sup> O=C-H bend	1228.95	1218	1223	1222
V <sub>15</sub>	OOP O=C-C-O bend (ring pucker)	~1084	1086	1084	1086
V <sub>16</sub>	OOP C-C-H aldehyde	700.3	688	707	744
V <sub>17</sub>	OOP C-O-H and C-C=O out-of-phase wag	359.57	1042	346	364
V <sub>18</sub>	OOP C-O-H and C-C=O out-of-phase wag	207.19	644	208	252
		<b>MD</b> ( $\text{cm}^{-1}$ )	-81	3	3
		<b>MAD</b> ( $\text{cm}^{-1}$ )	88	17	18

<sup>a</sup> Dal riferimento [9].

<sup>b</sup> Frequenze armoniche calcolate con Orca (PBE0-D3) e Crystal 14 (B3LYP-D2) corrette per il contributo di anarmonicit  ricavato con Gaussian 09 (si veda le equazioni 6.1 – 6.4).

<sup>c</sup> IP   l'acronimo di in plane.

<sup>d</sup> OOP   l'acronimo di out of plane.

# SIMULAZIONE DELL'INTERAZIONE TRA GLICOLALDEIDE E $\text{TiO}_2$ MEDIANTE L'APPROCCIO A CLUSTER

---

## 7.1 – Descrizione dei Modelli di Interazione GA- $(\text{TiO}_2)_7$

La simulazione molecolare dell'adsorbimento della glicolaldeide su un substrato solido di biossido di titanio si è basata, secondo l'approccio a cluster su cinque modelli teorici di interazione che si differenziano per l'orientazione assunta dalla molecola rispetto alla superficie del cluster nonché per le funzionalità interessate nel processo di adsorbimento. I cinque modelli sviluppati per questo approccio sono i seguenti e sono presentati nella Figura 7.1.

- MODELLO A. La GA interagisce con il cluster in modo tale che il piano di simmetria della molecola risulti perpendicolare ad una faccia del cluster  $(\text{TiO}_2)_7$  in modo che l'interazione interessi l'ossigeno carbonilico e l'atomo di idrogeno ossidrilico rispettivamente con un atomo di titanio e di ossigeno del cluster.
- MODELLO B. La molecola di glicolaldeide è orientata in modo tale che il piano di simmetria molecolare sia perpendicolare alla superficie del substrato e il legame C—C sia (quasi) parallelo ad essa. L'interazione interessa gli atomi di idrogeno  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_3$  con lo stesso atomo di ossigeno della superficie e gli atomi  $\text{C}_2$  e  $\text{H}_4$  rispettivamente con un titanio e un ossigeno del cluster.
- MODELLO C. La molecola di GA è orientata in modo tale che il legame C—C sia (quasi) perpendicolare alla superficie del substrato e l'interazione principale avvenga tra l'ossigeno carbonilico e un atomo di titanio del cluster; così facendo si crea un'ulteriore interazione di van der Waals tra l'idrogeno  $\text{H}_4$  e un atomo di ossigeno del substrato.
- MODELLO D. La GA è posizionata sopra il substrato in modo tale che il legame C—C sia perpendicolare alla superficie del solido e l'adsorbimento avvenga attraverso l'ossigeno ossidrilico e un atomo di titanio del solido e tra gli atomi di idrogeno  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_3$  con uno stesso atomo di ossigeno del cluster.
- MODELLO E. La molecola organica è orientata sopra il cluster  $(\text{TiO}_2)_7$  in modo tale che il suo piano di simmetria sia parallelo alla superficie del solido e l'interazione principale

coinvolga il carbonio  $C_2$  e l'idrogeno ossidrilico rispettivamente con gli atomi di titanio e ossigeno del substrato, eventualmente supportata da quella tra gli atomi  $H_2$ , e  $H_4$  con due atomi di ossigeno del cluster.

I calcoli relativi ai cinque modelli di interazione appena descritti sono stati condotti adottando i due funzionali M06-2X e PBE0-D3 secondo la metodologia descritta nel capitolo 5.

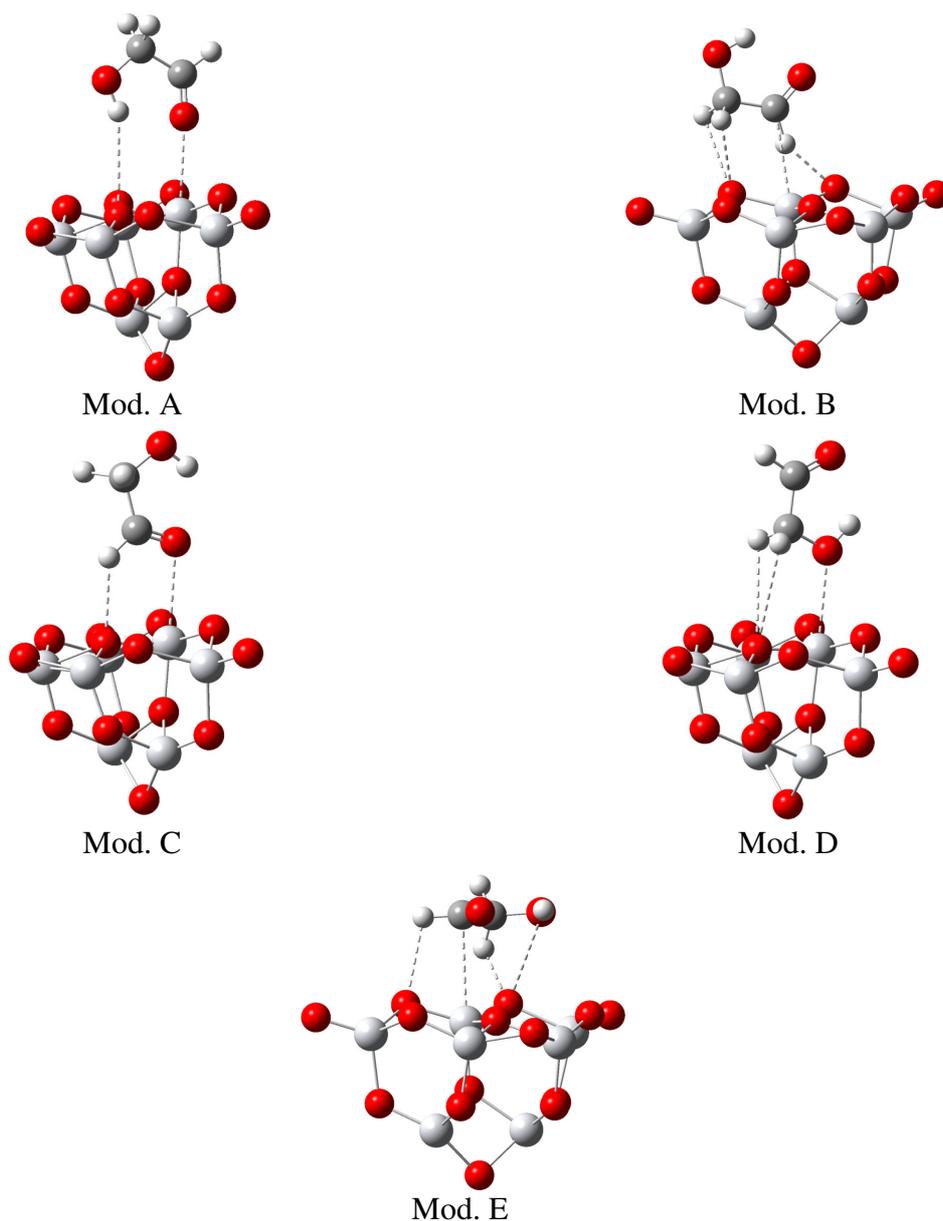


Figura 7.1: Geometrie di input sviluppate per descrivere l'interazione tra GA e  $TiO_2$  secondo l'approccio a cluster.

## **7.2 - Risultati Ottenuti con il Funzionale M06-2X**

In questo paragrafo vengono presentati i risultati relativi alla geometria ottimizzata, l'energia di interazione e le frequenze vibrazionali della glicolaldeide in interazione con il cluster  $(\text{TiO}_2)_7$  ottenuti per i vari modelli di interazione con l'utilizzo del funzionale M06-2X. Come illustrato nel paragrafo 5.1, l'ottimizzazione geometrica e il calcolo delle frequenze sono stati condotti impiegando il basis set pc-1, mentre per il calcolo delle energie è stato utilizzato il basis set def2-TZVP.

### **7.2.1 - Geometrie ed Energie di Interazione**

Nelle Tabelle 7.1 e 7.2 sono riportati rispettivamente i principali parametri strutturali ricavati dai diversi modelli di interazione ottenuti in seguito all'ottimizzazione geometrica e le relative energie di adsorbimento.

Tabella 7.1: Principali parametri strutturali della GA in fase gas (Free) e adsorbita sul cluster (TiO<sub>2</sub>)<sub>7</sub> calcolati a livello M06-2X/pc-1.<sup>a</sup>

	Free	Mod A	Mod B	Mod C	Mod D	Mod E
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1.5051	1.5071	1.4834	1.4871	1.5055	1.5028
C <sub>1</sub> —O <sub>1</sub>	1.3932	1.4119	1.3863	1.3882	1.4214	1.3981
C <sub>2</sub> =O <sub>2</sub>	1.2044	1.2086	1.2284	1.2233	1.2038	1.2126
C <sub>1</sub> —H <sub>2</sub>	1.1020	1.0987	1.1075	1.0987	1.0972	1.0989
C <sub>1</sub> —H <sub>3</sub>	1.1020	1.0979	1.0993	1.1065	1.0996	1.1001
C <sub>2</sub> —H <sub>4</sub>	1.1093	1.1071	1.1033	1.1034	1.1057	1.1056
O <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	0.9724	0.9723	0.9701	0.9700	0.9807	0.9719
C <sub>2</sub> ∠ <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	112.08	117.29	114.27	113.89	108.30	114.42
C <sub>1</sub> ∠ <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	121.58	127.62	119.88	120.10	120.61	124.93
C <sub>1</sub> ∠ <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	117.05	113.57	120.86	120.07	117.19	116.39
H <sub>4</sub> ∠ <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	121.38	118.79	119.23	119.79	122.20	118.68
H <sub>1</sub> ∠ <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	106.87	114.22	109.10	108.77	109.61	115.16
H <sub>2</sub> ∠ <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	106.71	108.02	105.88	106.20	108.32	107.56
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.00	84.78	22.71	24.64	0.14	71.25
O <sub>2</sub> ⋯Ti		2.2133	2.1222	2.1660		2.2248
H <sub>4</sub> ⋯O			2.2775	2.3264		
O <sub>2</sub> ⋯O		2.7413	2.9239			
O <sub>1</sub> ⋯Ti		2.2196			2.1135	2.2779
H <sub>1</sub> ⋯O		2.4379			2.9871	2.1519
H <sub>2</sub> ⋯O		2.4942			2.5898	
H <sub>3</sub> ⋯O					2.5185	2.7946
C <sub>1</sub> ⋯O		2.8262				2.9866

<sup>a</sup> Lunghezza e angoli di legame sono espressi rispettivamente in Å e deg.

<sup>b</sup> Angolo diedro.

Tabella 7.2: Energie di interazione (kcal/mol) per l'adsorbimento della glicolaldeide sul cluster (TiO<sub>2</sub>)<sub>7</sub> a livello di teoria M06-2X/def2-TZVP.

Configurazioni di adsorbimento	ΔE <sup>el.</sup> <sup>a</sup>	BSSE	ΔE <sub>(CP)</sub> <sup>el.</sup> <sup>b</sup>
Mod. A	-29.1	2.0	-27.1
Mod. B	-32.3	0.9	-31.4
Mod. C	-24.1	1.0	-23.1
Mod. D	-27.2	1.4	-25.8
Mod. E	-24.2	1.8	-22.4

<sup>a</sup> Energie di interazione affette da BSSE.

<sup>b</sup> Energie di interazione corrette per il BSSE mediante la procedura CP.

Le cinque strutture ottimizzate a questo livello di teoria sono inoltre illustrate nella Figura 7.2.

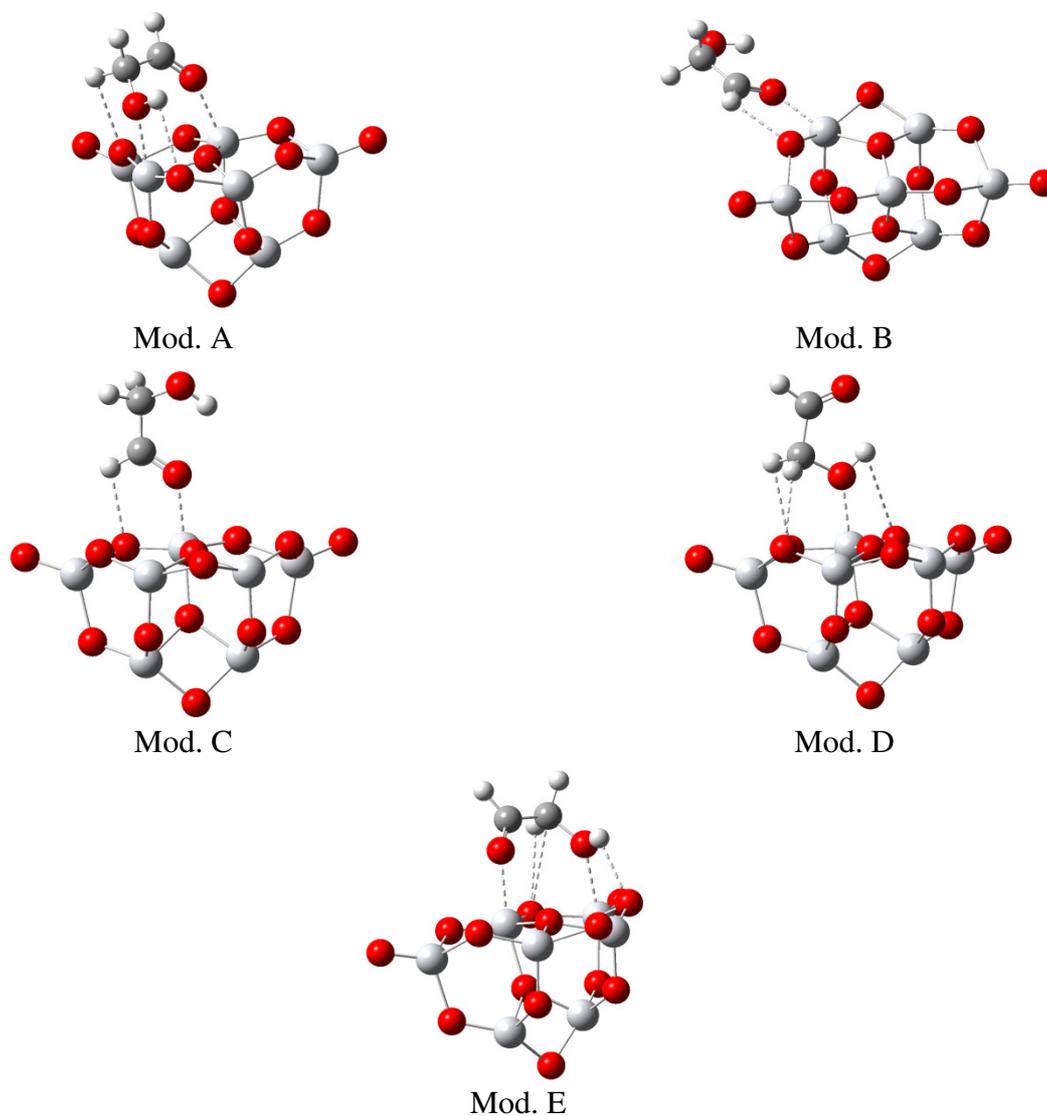


Figura 7.2: Geometrie di interazione ottimizzate a livello M06-2X/pc-1 per il complesso  $GA \cdots (TiO_2)_7$ . Sono evidenziati i principali siti di adsorbimento tra molecola e cluster.

In seguito è presentata la descrizione delle variazioni strutturali più importanti avvenute nella GA a seguito dell'adsorbimento e la relativa stabilità energetica per i cinque diversi modelli di interazione proposti.

MODELLO A. A differenza dell'orientazione data inizialmente alla glicolaldeide rispetto alla superficie solida, si può notare che il piano della molecola è orientato a circa  $45^\circ$  rispetto al cluster permettendo così l'instaurarsi di due nuove interazioni: la prima coinvolge l'ossigeno ossidrilico della GA con un atomo di titanio, la seconda interessa l'idrogeno  $H_2$  e un ossigeno del cluster. La principale variazione strutturale della GA adsorbita rispetto a quella in fase gas, riguarda la

lunghezza del legame fra il carbonio  $C_1$  e l'ossigeno ossidrilico che aumenta di  $0.02 \text{ \AA}$  a seguito del fatto che l'ossigeno è direttamente coinvolto nell'interazione con un atomo di titanio del cluster. Sebbene in questo modello sia prevista anche l'interazione della funzionalità carbonilica (tramite l'atomo di ossigeno) con un atomo di titanio, non si rileva alcuna apprezzabile variazione della lunghezza del legame  $C_2=O_2$ , così come per quella dei legami che coinvolgono tutti gli atomi di idrogeno e quella tra  $C_1-C_2$ . Per contro, notevoli differenze si possono osservare per tutti gli angoli di legame presenti nella molecola: dove nello specifico aumentano di  $5^\circ$ ,  $6^\circ$  e  $7^\circ$  rispettivamente gli angoli  $C_2\hat{C}_1O_1$ ,  $C_1\hat{C}_2O_2$  e  $H_1\hat{O}_1C_1$  a prova del fatto che la molecola subisce delle importanti modificazioni conformazionali in modo tale da massimizzare i punti di attacco con la superficie. Per lo stesso motivo diminuiscono di circa  $3^\circ$  gli angoli  $H_4\hat{C}_2O_2$  e  $C_1\hat{C}_2H_4$ . La GA abbandona la "semiplanarità" assunta nella fase gassosa, passando a un valore di angolo diedro  $H_1O_1C_1O_2$  di circa  $85^\circ$  a seguito dell'interazione.

Degne di particolare nota sono le distanze che intercorrono tra entrambi gli atomi di ossigeno della GA e due atomi di titanio del cluster che misurano circa  $2.2 \text{ \AA}$  e che indicano che le interazioni più forti avvengono attraverso le due funzionalità presenti nella molecola. E' inoltre da far notare l'instaurarsi di un legame a idrogeno tra GA e substrato, come evidenziato dal fatto che il protone  $H_1$  di soli  $2.4 \text{ \AA}$ .

Questo modello è il secondo in stabilità tra i cinque proposti, e questo lo si può comprendere dal valore dell'energia di interazione calcolata che è  $-27.1 \text{ kcal/mol}$ . Questo valore può essere giustificato con il fatto che per tale geometria sono previsti quattro siti di interazione tra la molecola e il substrato e tra questi è presente anche il legame a idrogeno tra la funzione ossidrilica e un atomo di titanio. Vi è inoltre un'interazione coinvolgente il carbonile che portando con sé una notevole densità elettronica contribuisce ad aumentare l'energia di adsorbimento.

MODELLO B. A differenza della struttura inizialmente proposta, a seguito dell'ottimizzazione geometrica la molecola di GA è spostata lateralmente sul bordo del cluster. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che nell'approccio a cluster sussistono degli effetti di bordo che portano ad un accumulo di densità elettronica lungo il perimetro della macromolecola che descrive la superficie. Questo può portare ad un'interazione preferenziale, ma per certi versi fittizia, fra l'adsorbato e questa porzione di substrato. La presenza di effetti di bordo è una delle limitazioni dell'approccio a cluster ed è dovuta alle dimensioni contenute del substrato. I siti di adsorbimento assegnati nel modello iniziale non sono mantenuti e le nuove interazioni sono previste tra l'atomo di idrogeno  $H_4$  della molecola e un ossigeno del  $(TiO_2)_7$  e tra l'ossigeno carbonilico e un atomo di titanio del substrato come evidenziato dalle distanze  $O_2\cdots Ti$  e  $H_4\cdots O$  rispettivamente di soli  $2.1 \text{ \AA}$  e  $2.3 \text{ \AA}$ .

Dalla Tabella 7.1 si nota come la lunghezza del legame  $C_2=O_2$  subisca una variazione notevole di 0.02 Å. Un altro considerevole cambiamento strutturale si riscontra nella lunghezza del legame  $C_1-C_2$  che diminuisce della stessa misura. La lunghezza dei restanti legami presenti nella molecola non subisce invece apprezzabili cambiamenti. La “semiplanarità” della molecola viene persa solo parzialmente, come si può osservare dalla variazione dell’angolo  $H_1O_1C_1O_2$  che dagli 0° assunti nella molecola libera passa a i 23° di quella adsorbita. Tutti gli angoli della molecola subiscono importanti variazioni: l’incremento più importante si riscontra per l’angolo  $C_1\hat{C}_2H_4$  che aumenta il proprio valore di circa 4° per consentire l’interazione dell’idrogeno  $H_4$  con un ossigeno del cluster. Inoltre gli angoli  $C_2\hat{C}_1O_1$  e  $H_1\hat{O}_1C_1$  aumentano di circa 2° sebbene gli atomi che li definiscono non siano coinvolti direttamente nell’interazione con il cluster. Varia il proprio valore anche l’angolo  $H_4\hat{C}_2O_2$  che è quello che si forma tra i gli atomi interessati direttamente nell’adsorbimento con il substrato infatti, per consentire l’interazione della molecola con due atomi adiacenti del cluster, tale angolo  $H_4\hat{C}_2O_2$  diminuisce di circa 2°.

Dal punto di vista energetico, il modello B, con un’energia di interazione di -31.4 kcal/mol, risulta essere il più stabile tra i cinque proposti. Tuttavia, tale risultato probabilmente non è indice di una stabilità intrinseca vera e propria del modello, ma piuttosto potrebbe trattarsi di un artefatto dovuto alla particolare posizione assunta dalla molecola che risente dell’eccessiva densità elettronica presente sul perimetro del cluster.

MODELLO C. A seguito dell’ottimizzazione geometrica, questo modello conserva l’orientazione iniziale della molecola in cui l’adsorbimento avviene mediante l’atomo di ossigeno carbonilico e l’atomo di idrogeno  $H_4$  che si vanno a legare rispettivamente con un atomo di titanio e di ossigeno del substrato. L’interazione della GA col  $(TiO_2)_7$  appare piuttosto forte come si può evincere dalle distanze  $O_2\cdots Ti$  e  $H_4\cdots O$  rispettivamente di 2.2 Å e 2.3 Å. Parallelamente la lunghezza di legame del gruppo carbonilico a seguito dell’adsorbimento aumenta 0.02 Å. Nonostante l’attacco della GA alla superficie del  $(TiO_2)_7$  avvenga grazie anche all’atomo di idrogeno  $H_4$ , la lunghezza del suo legame con il carbonio  $C_2$  varia di soli 0.006 Å. Per consentire l’aggancio della molecola al solido, la glicolaldeide “estende” in alcuni punti, la propria struttura e questo è dimostrato dalle variazioni dei valori degli angoli  $C_1\hat{C}_2H_4$ ,  $C_2\hat{C}_1O_1$  e  $H_1\hat{O}_1C_1$  che incrementano di 3.0, 1.8° e 1.9° rispettivamente. Poiché gli atomi del cluster coinvolti nell’interazione con la molecola sono situati uno affianco all’altro l’angolo  $H_4\hat{C}_2O_2$  necessariamente diminuisce di 1.6°. Per questo modello di interazione, l’energia di adsorbimento calcolata a livello M06-2X/pc-1 è di -23.1 kcal/mol e pertanto esso risulta essere il più instabile unitamente al modello di interazione E, così come verrà

illustrato in seguito. Tale energia risulta in valore assoluto inferiore rispetto a quella degli altri modelli, coerentemente con il fatto che la molecola partecipa all'interazione con il substrato tramite due soli atomi.

MODELLO D. In questo modello, le interazioni previste inizialmente sono tutte conservate e inoltre si crea un nuovo sito di adsorbimento che prevede la formazione di un legame ad idrogeno intermolecolare tra molecola e cluster che nello specifico coinvolge il protone ossidrilico e un atomo di ossigeno del substrato. Ciò provoca l'unica variazione apprezzabile che si ha nelle lunghezze di legame della molecola adsorbita rispetto a quella in fase gas, infatti il legame ossidrilico incrementa di 0.03 Å. Il valore sostanzialmente nullo assunto dall'angolo diedro ( $H_1O_1C_1O_2$ ) nella molecola adsorbita, dimostra che essa mantiene la sua "semiplanarità" a seguito dell'interazione con il substrato. Apprezzabili variazioni vengono riscontrate invece nei valori di diversi angoli della molecola: l'angolo  $C_2\hat{C}_1O_1$  diminuisce di 3.8° per "accompagnare" l'idrogeno  $H_1$  nell'interazione con il substrato, mentre aumenta di 2.7° l'angolo  $H_1\hat{O}_1C_1$  per massimizzare l'aggancio dell'idrogeno ossidrilico con un atomo di ossigeno del cluster. Le interazioni degli idrogeni  $H_3$  e  $H_2$  intercorrono con due atomi di ossigeno diversi del cluster e questo comporta un'inevitabile aumento di 1.6° nell'angolo di legame  $H_2\hat{C}_1H_3$ . La distanza di massimo approccio tra le due molecole interessate in questo fenomeno di adsorbimento è 2 Å tra l'ossigeno ossidrilico della GA e un atomo di titanio del cluster.

Con un'energia di interazione pari a -25.8 Kcal/mol, questo modello risulta essere il terzo in ordine di stabilità tra i cinque proposti. Tale valore, intermedio tra quello del modello A (con quattro siti di interazione) e C (con due siti di interazione), può essere giustificato dal fatto che in questa geometria la molecola presenta tre siti di attacco con la superficie del cluster.

MODELLO E. L'orientazione parallela iniziale tra il piano molecolare della GA e la superficie del cluster è persa a seguito dell'ottimizzazione geometrica in modo tale da rendere l'adsorbimento tra le due unità più forte ed efficace coinvolgendo gli atomi di ossigeno della GA che instaurano dei legami di van der Waals con due diversi atomi di Ti del cluster. Come atteso, ciò permette di escludere le configurazioni di adsorbimento che non coinvolgano almeno un atomo di ossigeno della GA.

Mentre le lunghezze dei legami molecolari non subiscono apprezzabili variazioni a seguito dell'interazione con la superficie del substrato solido, diversi sono gli angoli della molecola che vengono modificati. L'incremento più significativo riguarda l'angolo  $H_1\hat{O}_1C_1$  che nello specifico

aumenta di  $8^\circ$  per permettere all'ossigeno ossidrilico di interagire con un atomo di titanio del cluster. Per lo stesso motivo (ma questa volta per l'ossigeno carbonilico) aumenta di  $3.4^\circ$  l'angolo  $C_1\hat{C}_2O_2$  e diminuisce di circa  $3^\circ$  quello  $H_4\hat{C}_2O_2$ . Per conservare l'interazione prevista inizialmente tra l'idrogeno ossidrilico della GA e un ossigeno del cluster, viene a mancare la semiplanarità della molecola e questo trova conferma nel valore di  $71^\circ$  dell'angolo diedro  $H_1O_1C_1O_2$ . Analogamente al modello A, gli atomi di ossigeno della GA distano dai corrispondenti atomi di titanio del cluster per circa  $2.2 \text{ \AA}$ , mentre il protone  $H_1$  risulta più prossimo al substrato con una lunghezza di legame  $H_1\cdots O$  di  $2.15 \text{ \AA}$ . Questo modello presenta un'energia di adsorbimento pari a  $-22.4 \text{ kcal/mol}$  e assieme al modello C rappresenta la geometria meno stabile delle cinque proposte inizialmente.

### 7.2.2 - Frequenze di Vibrazione

Dopo aver effettuato l'ottimizzazione geometrica, sono state calcolate le frequenze di vibrazione armoniche per i cinque modelli di adsorbimento presentati nel paragrafo precedente. Secondo il livello di teoria adottato non sono presenti frequenze immaginarie e quindi tutte le strutture ottimizzate rappresentano punti di minimo nella superficie di energia potenziale. Nella Tabella 7.3 sono raccolte le frequenze e le intensità dei diciotto modi normali della GA in esame calcolati a livello M06-2X/pc-1; per semplicità di confronto la tabella riporta anche i valori relativi alla GA libera. Nel seguito del paragrafo saranno illustrate le variazioni nelle frequenze di vibrazione della molecola indotte dal suo assorbimento sul cluster  $(TiO_2)_7$  per i cinque modelli di interazione presi in considerazione.

Tabella 7.3: Frequenze ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensità ( $\text{km/mol}$ ) vibrazionali armoniche della GA libera (Free) e adsorbita sul cluster  $(\text{TiO}_2)_7$  calcolate a livello M06-2X/pc-1.

	FREE		MOD A		MOD B		MOD C		MOD D		MOD E	
	$\omega$	$I^{\text{Harm}}$										
$\omega_1$	3752	89.3	3777	119.5	3801	79.3	3804	68.1	3619	268.3	3778	117.3
$\omega_2$	3035	52.5	3080	18.5	3094	11.2	3002	16.1	3074	30.1	3069	35.2
$\omega_3$	3003	49.5	3044	27.4	2994	21.9	3094	4.4	3052	34.1	3056	14.3
$\omega_4$	1868	170.8	1866	297.0	1766	422.3	1791	337.4	1867	137.7	1843	287.1
$\omega_5$	1488	18.5	1440	9.0	1465	54.1	1469	39.1	1487	38.9	1443	11.6
$\omega_6$	1451	48.2	1430	6.7	1437	10.9	1440	12.2	1438	25.9	1424	2.8
$\omega_7$	1396	32.6	1406	48.3	1388	56.4	1389	46.8	1386	36.2	1396	47.5
$\omega_8$	1308	39.1	1368	16.7	1333	26.0	1336	23.5	1279	150.5	1350	17.9
$\omega_9$	1175	94.7	1167	39.7	1185	89.6	1183	84.0	1148	71.4	1194	49.2
$\omega_{10}$	885	43.7	872	70.3	925	419.3	926	286.9	908	207.6	899	1049.7
$\omega_{11}$	777	14.8	787	82.0	800	76.8	800	67.2	786	55.5	807	8.6
$\omega_{12}$	315	22.1	347	36.3	401	33.0	404	12.4	421	1.3	271	27.8
$\omega_{13}$	3068	18.9	3137	6.7	3101	3.3	3103	3.5	3136	0.8	3121	9.9
$\omega_{14}$	1259	1.8	1222	84.4	1255	7.6	1253	7.5	1256	18.0	1212	65.5
$\omega_{15}$	1118	0.1	1081	30.1	1130	18.1	1125	28.6	1115	13.3	1085	64.0
$\omega_{16}$	731	0.0	787	82.0	736	7.8	743	6.3	753	1.5	807	8.6
$\omega_{17}$	366	94.8	367	89.3	275	37.0	286	62.3	427	45.2	403	95.7
$\omega_{18}$	184	13.4	200	12.3	181	58.9	205	18.6	230	9.1	185	3.9

MODELLO A. Come si vede nella Tabella 7.3 la frequenza  $\omega_1$  è calcolata a  $3777\text{ cm}^{-1}$  vale a dire spostata di  $25\text{ cm}^{-1}$  a numeri d'onda più alti rispetto al valore previsto per la stessa vibrazione nella molecola in fase gas. Questo modo normale è associato allo stretching del gruppo ossidrilico della GA e lo shift calcolato è coerente con l'instaurarsi di un legame ad idrogeno con il substrato e con la concomitante interazione tra l'ossigeno ossidrilico e un atomo di titanio. Un blue shift di circa  $40\text{ cm}^{-1}$  subiscono le vibrazioni  $\omega_2$  e  $\omega_3$  che da  $3035\text{ cm}^{-1}$  e  $3003\text{ cm}^{-1}$  passano rispettivamente a  $3080\text{ cm}^{-1}$  e  $3044\text{ cm}^{-1}$  e corrispondono agli stretching dei tre legami C–H presenti nella molecola. Questo incremento indica un aumento della costante di forza dei legami  $C_1\text{--}H_2$  e  $C_1\text{--}H_3$  e ciò è coerente con la diminuzione delle loro lunghezze. Uno shift di circa la stessa entità ma in direzione opposta lo subisce il modo normale  $\omega_5$  che corrisponde alla vibrazione di scissoring del gruppo  $\text{CH}_2$ . Questa variazione è dovuta probabilmente al fatto che l'atomo di idrogeno  $H_2$  è coinvolto nell'interazione con il cluster cosa che si riflette nell'aumento dell'angolo  $H_2\hat{C}_1H_3$  e quindi in una riduzione della costante di forza effettiva del gruppo  $\text{CH}_2$  e in una corrispondente diminuzione della frequenza di vibrazione. Il modo normale  $\omega_4$ , relativo allo stretching del gruppo funzionale carbonilico, è previsto a  $1866\text{ cm}^{-1}$  e nonostante questo legame sia direttamente coinvolto nel processo di adsorbimento non subisce alcuna apprezzabile variazione rispetto al valore ottenuto per la molecola in fase gas ( $1868\text{ cm}^{-1}$ ), in accordo con l'esigua variazione di legame  $\text{C}_2=\text{O}_2$ .

La vibrazione  $\omega_6$  che nella molecola in fase gas è prevista a  $1451\text{ cm}^{-1}$  e corrisponde al movimento di wagging nel piano del gruppo  $\text{CH}_2$ , secondo questo modello di interazione diminuisce il proprio valore di  $21\text{ cm}^{-1}$  e questo è coerente con l'incremento nel valore dell'angolo  $H_2\hat{C}_1H_3$  indice di una diminuzione della costante di forza effettiva tra i tre atomi. Le vibrazioni  $\omega_7$  e  $\omega_{11}$  corrispondenti la prima al bending nel piano del gruppo  $\text{O}=\text{C}\text{--}H$  e la seconda a quelli dei gruppi di atomi  $\text{C}\text{--}C=\text{O}$  e  $\text{H}\text{--}O\text{--}C$  subiscono un blue shift di circa  $10\text{ cm}^{-1}$  rispetto ai valori calcolati di  $1396\text{ cm}^{-1}$  e  $777\text{ cm}^{-1}$  per la molecola in fase gas. La diminuzione del valore dell'angolo  $H_4\hat{C}_2O_2$  che porta ad un aumento della costante di forza effettiva tra i tre atomi giustifica l'incremento nella frequenza del modo normale  $\omega_7$ . Il blue shift esibito dalla frequenza  $\omega_{11}$  è solo in apparente contraddizione con l'aumento di circa  $6^\circ$  che si verifica negli angoli  $C_1\hat{C}_2O_2$  e  $H_1\hat{O}_1C_1$ . In effetti, a seguito dell'adsorbimento, la coplanarità dei gruppi OH e CO viene meno e con essa il legame a idrogeno intramolecolare. Pertanto il bending  $H_1\hat{O}_1C_1$  che nella molecola GA in fase gas avviene nel piano di simmetria della molecola diventa un piegamento fuori dal piano quando essa è adsorbita. In modo analogo si ha che il modo normale  $\omega_8$ , che nella molecola libera coinvolge un piegamento del gruppo HOC, sperimenta un blue shift di  $60\text{ cm}^{-1}$  cosicché esso è previsto a  $1368\text{ cm}^{-1}$  per il complesso  $\text{GA}\cdots(\text{TiO}_2)_7$ . A questo punto appare opportuno far notare che quando la molecola è

adsorbita essa non solo può subire un cambiamento conformazionale, ma in generale il movimento degli atomi durante un modo normale di vibrazione è diverso, talvolta anche considerevolmente, da quello che si ha nella molecola in fase gas. Le vibrazioni  $\omega_9$  e  $\omega_{10}$ , che corrispondono rispettivamente agli stretching dei legami  $C_1-O_1$  e  $C_1-C_2$ , diminuiscono la loro frequenza di circa  $10\text{ cm}^{-1}$  rispetto a quella calcolata per la GA libera. Per la frequenza  $\omega_9$  ciò è giustificabile con l'aumento della lunghezza del legame  $C_1-O_1$  a seguito dell'adsorbimento; anche per la frequenza  $\omega_{10}$  l'aumento è accompagnato dall'allungamento del legame  $C_1-C_2$ . Il modo normale  $\omega_{12}$  corrisponde al bending in fase dei legami  $C_2-C_1-O_1$  e  $C_1-C_2=O_2$ , nella molecola libera è previsto a  $315\text{ cm}^{-1}$ , e subisce un incrementato di  $32\text{ cm}^{-1}$  fino al valore di  $347\text{ cm}^{-1}$ . Nonostante non risultino esserci delle variazioni importanti nelle lunghezze dei legami C—H presenti nella molecola, la vibrazione  $\omega_{13}$  corrispondente allo stretching asimmetrico del gruppo  $CH_2$  subisce un notevole spostamento di  $69\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda più alti rispetto al valore di  $3068\text{ cm}^{-1}$  calcolato per la molecola in fase gas. Entrambe le vibrazioni  $\omega_{14}$  e  $\omega_{15}$  subiscono un red shift di  $37\text{ cm}^{-1}$  passando da  $1259\text{ cm}^{-1}$  e  $1118\text{ cm}^{-1}$  nella molecola in fase gas a  $1222\text{ cm}^{-1}$  e  $1081\text{ cm}^{-1}$  in questo modello di interazione. Il modo normale  $\omega_{14}$  è principalmente associato al twisting del gruppo  $CH_2$  e lo spostamento per tale vibrazione deriva dalla diminuzione della costante di forza di questo gruppo (l'angolo  $H_2\hat{C}_1H_3$  aumenta di  $1.3^\circ$ ) quando la GA è legata al cluster. Nella molecola libera la vibrazione  $\omega_{15}$  è associata alla deformazione fuori dal piano del gruppo  $O=C-C-O$  in cui gli atomi di ossigeno giacciono sullo stesso piano e gli atomi di carbonio oscillano alternativamente al di sopra e al di sotto di esso. Quando la GA è adsorbita sul cluster, tale moto di vibrazione è mantenuto, ma si ha anche la partecipazione del gruppo ossidrilico, che invece si deformava solo marginalmente nella GA in fase gas. La vibrazione  $\omega_{16}$  che nella molecola libera è prevista a  $731\text{ cm}^{-1}$  e corrisponde al wagging fuori dal piano del legame  $C-C-H$  secondo tale modello di interazione si sposta di  $56\text{ cm}^{-1}$  a numeri d'onda più alti; questa importante variazione può essere giustificata con la diminuzione dell'angolo  $C_1\hat{C}_2H_4$  che porta a una riduzione della costante di forza effettiva tra i tre atomi. Il modo normale  $\omega_{17}$  dovuto al wagging fuori dal piano di entrambe le funzionalità della molecola (COH e CCO) conserva praticamente inalterata la propria frequenza di vibrazione che è incrementa di un solo  $\text{cm}^{-1}$ . Infine, il modo normale  $\omega_{18}$  subisce un blue shift di circa  $15\text{ cm}^{-1}$ . Nella molecola libera esso è associato al wagging fuori dal piano dei gruppi  $C-O-H$  e  $C-C=O$  con un movimento in fase degli atomi di ossigeno e un importante contributo dell'idrogeno ossidrilico, per contro, nella GA adsorbita i due atomi di ossigeno si muovono fuori fase con solo uno spostamento marginale dell'idrogeno  $H_1$  che è coinvolto in un legame ad idrogeno con il cluster e non più con il gruppo carbonilico.

MODELLO B. In questo modello di interazione, nonostante il legame ossidrilico non sia coinvolto nell'interazione con il substrato, la vibrazione  $\omega_1$  subisce un blue shift di  $49 \text{ cm}^{-1}$  rispetto al valore previsto per la molecola in fase gas. La causa di questo shift è un effetto indiretto del legame che si instaura tra il cluster e il gruppo carbonilico della GA che modifica così l'entità del legame a idrogeno intramolecolare. Infatti la distanza  $\text{H}_1 \cdots \text{O}_2$  passa da  $2.095 \text{ \AA}$  nella molecola libera a  $2.225 \text{ \AA}$  per la molecola adsorbita. Anche la frequenza del modo normale  $\omega_2$  aumenta, di  $59 \text{ cm}^{-1}$ , rispetto alla molecola libera raggiungendo così i  $3094 \text{ cm}^{-1}$ : questo è giustificabile dal fatto che la diminuzione dei valori degli angoli  $\text{H}_4 \hat{\text{C}}_2 \text{O}_2$  e  $\text{H}_2 \hat{\text{C}}_1 \text{H}_3$  comporta un incremento nella costante di forza effettiva tra i gruppi di atomi coinvolti nella vibrazione. La variazione più importante tra le frequenze calcolate per questo modello di interazione si presenta, come atteso, per la vibrazione  $\omega_4$ . Essa infatti subisce un red shift di  $102 \text{ cm}^{-1}$  a seguito del fatto che il gruppo carbonilico è coinvolto direttamente nell'adsorbimento e ciò provoca un allungamento del legame  $\text{C}_2=\text{O}_2$  con conseguente abbassamento della sua costante di forza e una diminuzione della rispettiva frequenza di vibrazione. Per i modi normali  $\omega_3$  e  $\omega_7$  è prevista una diminuzione moderata ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) rispetto alla molecola in fase gas. Della stessa entità è calcolato lo spostamento della vibrazione  $\omega_9$ , ma questa volta aumenta a numeri d'onda più elevati, mentre diminuisce di  $23 \text{ cm}^{-1}$  il valore del modo normale  $\omega_5$  che da  $1488 \text{ cm}^{-1}$  calcolati per la molecola libera passa a  $1465 \text{ cm}^{-1}$ . La vibrazione  $\omega_6$  è calcolata a  $1437 \text{ cm}^{-1}$  e subisce un red shift di  $14 \text{ cm}^{-1}$  rispetto alla GA libera. Un blue shift di  $25 \text{ cm}^{-1}$  è calcolato per la vibrazione  $\omega_8$  che in questo modello di interazione raggiunge i  $1333 \text{ cm}^{-1}$  mentre è incrementato di  $40 \text{ cm}^{-1}$  il valore del modo normale  $\omega_{10}$  giustificabile con il fatto che la diminuzione nella lunghezza del legame  $\text{C}_1-\text{C}_2$  porta ad un aumento della sua costante di forza e quindi un innalzamento della corrispondente frequenza di vibrazione. La seconda variazione più importante tra le frequenze calcolate per la GA in interazione col cluster è a carico della  $\omega_{17}$  che diminuisce di  $91 \text{ cm}^{-1}$  essendo calcolata a  $275 \text{ cm}^{-1}$ , come si può osservare nella Tabella 6.3. Questo modo normale, che come detto precedentemente corrisponde al wagging fuori dal piano dei gruppi  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  e  $\text{C}-\text{C}=\text{O}$  risente probabilmente dell'aumento di circa  $2.2^\circ$  nell'angolo  $\text{H}_1 \hat{\text{O}}_1 \text{C}_1$ . Inoltre, nella GA adsorbita si ha una maggiore partecipazione di tutti gli atomi della molecola alla vibrazione e ciò probabilmente causa un aumento della massa ridotta coinvolta nel moto. La terza variazione più significativa nelle frequenze calcolate per questo modello di adsorbimento è quella della vibrazione  $\omega_{12}$  che incrementa di  $86 \text{ cm}^{-1}$  rispetto alla molecola in fase gas. Anche in questo caso il motivo di tale shift è da ricercarsi nell'interazione tra l'ossigeno carbonilico della GA e un atomo di titanio del cluster che diminuisce la forza del legame ad idrogeno intramolecolare che a sua volta si riflette su questo modo normale che è associato al bending nel piano dei gruppi  $\text{C}-\text{C}-$

O e C—C=O. Di 22 cm<sup>-1</sup> a numeri d'onda maggiori è calcolato il modo normale  $\omega_{11}$  previsto a 800 cm<sup>-1</sup> mentre un blue shift di 33 cm<sup>-1</sup> è previsto per la vibrazione  $\omega_{13}$ . Infine, i modi normali  $\omega_{14}$ ,  $\omega_{16}$  mostrano spostamenti marginali, inferiori ai 5 cm<sup>-1</sup>.

MODELLO C. In base ai calcoli effettuati a livello M06-2X/pc-1, la vibrazione  $\omega_1$  subisce un blue shift di 52 cm<sup>-1</sup> e questa significativa variazione risulta essere un effetto indiretto dell'interazione tra il carbonile e il cluster: la distanza di legame H<sub>1</sub>...O<sub>2</sub> aumenta infatti di 0.14 Å. Nella Tabella 7.1 si può osservare che nonostante tutte le lunghezze dei legami C-H non subiscano notevoli variazioni strutturali, la vibrazione  $\omega_2$  è sottoposta ad un red shift di 33 cm<sup>-1</sup>. E' da notare tuttavia, che nella GA libera tale vibrazione coinvolge sia lo stretching simmetrico CH<sub>2</sub> che lo stretching CH mentre a seguito dell'adsorbimento tale modo normale contempla solo il primo movimento poiché lo stretching C—H è impedito dall'interazione con il cluster. Per contro, il modo normale  $\omega_{13}$  che nella GA è associato allo stretching asimmetrico del gruppo CH<sub>2</sub>, vede il movimento anche del protone aldeidico quando la molecola va a legarsi al cluster. Ciò si traduce in blue shift di circa 30 cm<sup>-1</sup>. La vibrazione  $\omega_8$  sperimenta uno spostamento analogo probabilmente in conseguenza dell'accorciamento del legame C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> di 0.02 Å. Per lo stesso motivo aumenta di 41 cm<sup>-1</sup> il valore della frequenza di vibrazione  $\omega_{10}$  dovuto appunto all'incremento della costante di forza tra i due atomi di carbonio della molecola. Il modo normale  $\omega_3$  viene incrementato di 91 cm<sup>-1</sup> in accordo con la diminuzione della lunghezza di legame C<sub>2</sub>—H<sub>4</sub> (0.006 Å) che ne segue l'aumento della costante di forza. L'interazione del gruppo carbonilico con il substrato causa l'aumento nella lunghezza del legame C<sub>2</sub>=O<sub>2</sub> e riduce la costante di forza tra i due atomi con una conseguente diminuzione di 77 cm<sup>-1</sup> della frequenza  $\omega_4$ . Un red shift di 19 cm<sup>-1</sup> è previsto per la vibrazione  $\omega_5$  e nonostante non vi siano variazioni importanti né nelle lunghezze né nell'angolo di legame del gruppo CH<sub>2</sub>, quando la GA è adsorbita tale moto di vibrazione coinvolge in modo significativo anche il gruppo CH. Per i modi normali  $\omega_{11}$  e  $\omega_{12}$  è previsto un blue shift di 22 cm<sup>-1</sup> e 86 cm<sup>-1</sup> rispettivamente: la prima si sposta da 777 cm<sup>-1</sup> a 800 cm<sup>-1</sup>, mentre la seconda passa da 315 cm<sup>-1</sup> a 404 cm<sup>-1</sup>. Poiché entrambe le vibrazioni coinvolgono il bending nel piano del gruppo C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>=O<sub>2</sub> l'aumento delle due frequenze è probabilmente legato alla diminuzione dell'angolo tra questi tre atomi (che conduce ad una costante di forza effettiva più elevata). L'incremento dell'angolo tra il gruppo di atomi H<sub>1</sub>OC<sub>1</sub> è la probabile causa del red shift di 80 cm<sup>-1</sup> previsto per la vibrazione fondamentale  $\omega_{17}$ .

A 205 cm<sup>-1</sup> è calcolata la vibrazione  $\omega_{18}$  spostata di 21 cm<sup>-1</sup> rispetto al valore assunto per la molecola libera questo spostamento è giustificabile probabilmente per il fatto che l'angolo C<sub>1</sub>Ĉ<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminuisce il proprio valore e aumenta così la costante di forza così come la frequenza di vibrazione. Le frequenze dei modi normali  $\omega_5$ ,  $\omega_6$ ,  $\omega_7$ ,  $\omega_9$  e  $\omega_{16}$  variano, a seguito dell'interazione

con il cluster, di circa  $10 \text{ cm}^{-1}$ : per le prime quattro si verifica un red shift mentre la frequenza  $\omega_{16}$  è previsto uno spostamento verso il blu. Infine, non subiscono variazioni importanti (circa  $5 \text{ cm}^{-1}$ ) i modi normali  $\omega_{14}$  e  $\omega_{15}$ .

MODELLO D. A differenza dei tre modelli precedenti, il valore della frequenza calcolata per il modo normale  $\omega_1$  è previsto a  $3619 \text{ cm}^{-1}$  vale a dire spostato di  $133 \text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda minori rispetto al valore assunto nella GA libera. Questa previsione teorica è coerente con il fatto che la molecola in questo modello di interazione instaura un legame ad idrogeno coinvolgente l'atomo  $H_1$  e un ossigeno del cluster; è da notare non solo che lo stesso idrogeno continua ad essere implicato anche nel legame ad idrogeno intramolecolare presente in origine nella molecola libera ma addirittura esso si avvicina all'ossigeno carbonilico di  $0.08 \text{ \AA}$  come conseguenza del fatto che parte della densità elettronica dell'atomo di ossigeno è spostata verso il cluster. La maggiore forza di questo legame ad idrogeno è la probabile causa del blue shift di circa  $23 \text{ cm}^{-1}$  esibito dal modo normale  $\omega_{10}$ . La seconda variazione importante è prevista per il modo normale  $\omega_{12}$  che subisce un blue shift di  $106 \text{ cm}^{-1}$  giustificabile con l'importante decremento previsto per l'angolo  $C_2\hat{C}_1O_1$  che rafforza la costante di forza tra gli atomi. A  $1279 \text{ cm}^{-1}$  e  $1148 \text{ cm}^{-1}$  sono calcolati i modi normali  $\omega_8$  e  $\omega_9$  spostati di circa di  $30 \text{ cm}^{-1}$  a numeri d'onda inferiori rispetto alla molecola libera; questa previsione è probabilmente giustificabile con l'aumento nei valori dell'angolo  $H_1\hat{O}_1C_1$  e del legame  $C_1-O_1$  che porta alla diminuzione delle costanti di forza tra gli atomi. Ulteriori variazioni significative sono previste per i modi normali  $\omega_{17}$  e  $\omega_{18}$ : la prima è collocata a  $427 \text{ cm}^{-1}$  e la seconda a  $230 \text{ cm}^{-1}$ , entrambe spostate a numeri d'onda maggiori, rispettivamente di  $61 \text{ cm}^{-1}$  e  $46 \text{ cm}^{-1}$ , rispetto alla GA libera. Per ambedue le vibrazioni questi blue shift sono probabilmente dovuti alla diminuzione dell'angolo  $H_1\hat{O}_1C_1$  che si verifica a seguito dell'interazione con il cluster. Il modo normale  $\omega_{16}$  sperimenta un blue shift di circa  $20 \text{ cm}^{-1}$ , sebbene l'angolo corrispondente a questa vibrazione di wagging non mostri notevoli variazioni. Tuttavia, nella molecola adsorbita si verifica anche un movimento del gruppo ossidrilico, che invece, nella molecola in fase gas è pressoché fermo. Tra gli spostamenti di entità minore figurano quelli dei modi normali  $\omega_6$  e  $\omega_{10}$  e ancora più contenuti sono gli shift delle rimanenti vibrazioni. In modo particolare la frequenza di stiramento del gruppo carbonilico resta invariata non essendo tale funzionalità coinvolta direttamente nell'adsorbimento. La frequenza dei modi normali  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  e  $\omega_{13}$  che coinvolgono gli stretching C—H sono predette a numeri d'onda più elevati in una misura che va da circa  $40 \text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_2$ ) a  $70 \text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{13}$ ) coerentemente con l'accorciamento dei tre legami C—H presenti nella molecola.

MODELLO E. Questo modello di adsorbimento è caratterizzato da diversi punti di aggancio della GA sul cluster e pertanto la maggior parte delle vibrazioni sperimenta variazioni significative nelle frequenze di transizione. Relativamente ai due gruppi funzionali della molecola, le frequenze  $\omega_1$  e  $\omega_4$  subiscono uno shift di uguale entità (circa  $25 \text{ cm}^{-1}$ ), ma in direzioni opposte, infatti la frequenza dello stretching OH aumenta e quella del gruppo carbonilico diminuisce. Analogamente al modello precedente, gli stretching C—H risuonano a frequenze maggiori come conseguenza dell'accorciamento, più o meno marcato, dei relativi legami. La perdita di complanarità tra gli atomi  $\text{H}_1\text{O}_1\text{C}_1\text{O}_2$  causa importanti variazioni di quasi tutte le vibrazioni di bending e wagging che riguardano la funzionalità C—C=O e C—O—H: i modi normali  $\omega_8$ ,  $\omega_{11}$  e  $\omega_{17}$  subiscono un blue shift di 42, 30 e  $37 \text{ cm}^{-1}$ , rispettivamente, mentre un red shift di 44 e  $33 \text{ cm}^{-1}$  interessa le vibrazioni  $\omega_{12}$  e  $\omega_{15}$ . A tale andamento fa eccezione il modo normale  $\omega_{18}$ , che sebbene sia associato al bending in fase dei due gruppi, è previsto avvenire alla stessa frequenza della GA libera. Per le vibrazioni che riguardano i piegamenti del gruppo  $\text{CH}_2$  sono previsti significativi red-shift: le frequenze  $\omega_5$ ,  $\omega_6$  e  $\omega_{14}$  sono calcolate, per la molecola adsorbita, a 1443, 1424 e  $1212 \text{ cm}^{-1}$  vale a dire spostate rispettivamente di -61, -27 e  $-47 \text{ cm}^{-1}$  in confronto alla molecola libera. Proprio in quest'ultima risulta che i modi normali  $\omega_5$  e  $\omega_6$  è coinvolto parzialmente anche il bending del gruppo C—O—H, mentre quando essa è in interazione con il cluster questa funzionalità rimane ferma. Il contrario si verifica per la vibrazione  $\omega_{14}$ : nel sistema  $\text{GA}\cdots(\text{TiO}_2)_7$  si ha la partecipazione dell'ossidrilico unitamente al twisting del gruppo  $\text{CH}_2$  che invece è l'unico movimento riscontrabile nella GA isolata. La vibrazione  $\omega_{16}$  subisce la variazione più importante infatti passa dai  $731 \text{ cm}^{-1}$  previsti per la GA libera agli  $807 \text{ cm}^{-1}$  della GA in interazione con il cluster. Il motivo di questo shift è da ricercarsi nella diminuzione dell'angolo  $\text{C}_1\hat{\text{C}}_2\text{H}_4$ . Infine del tutto invariata rimane la vibrazione  $\omega_7$  calcolata a  $1396 \text{ cm}^{-1}$  come nella molecola in fase gas.

### 7.3 - Risultati Ottenuti con il Funzionale PBE0-D3

In questo paragrafo saranno presentati i risultati relativi alla geometria ottimizzata, l'energia di interazione e le frequenze vibrazionali calcolate per la glicolaldeide adsorbita sul cluster  $(\text{TiO}_2)_7$  ottenuti per i vari modelli di interazione con l'utilizzo del funzionale PBE0-D3. Come illustrato nel paragrafo 5.1, l'ottimizzazione geometrica e il calcolo delle frequenze sono stati condotti adottando i basis set pc-1 e def2-SVP rispettivamente per la molecola e il cluster, mentre per il calcolo delle energie è stato utilizzato il basis set def2-TZVP.

### 7.3.1 - Geometrie ed Energie di Interazione

Le ottimizzazioni geometriche eseguite con il funzionale PBE0-D3 sono state condotte partendo dalle strutture iniziali sviluppate per le simulazioni a livello M06-2X/pc-1 e descritte nel paragrafo 5.1. Nella Tabella 7.4 sono riportati i principali parametri strutturali misurati per i diversi modelli di interazione ottenuti a seguito dell'ottimizzazione geometrica e nella Tabella 7.5 le relative energie di adsorbimento, mentre nella Figura 7.3 sono presentate le geometrie di interazione ottimizzate.

Tabella 7.4: Principali parametri strutturali della GA in fase gas (Free) e adsorbita sul cluster (TiO<sub>2</sub>)<sub>7</sub> calcolati a livello di teoria PBE0-D3/pc-1.<sup>a</sup>

	Free	Mod A	Mod B	Mod C	Mod D	Mod E
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1.4954	1.4965	1.4969	1.4750	1.4963	1.4982
C <sub>1</sub> —O <sub>1</sub>	1.3881	1.4048	1.4221	1.3794	1.4162	1.3977
C <sub>2</sub> =O <sub>2</sub>	1.2064	1.2090	1.2069	1.2211	1.2053	1.2085
C <sub>1</sub> —H <sub>2</sub>	1.1050	1.1011	1.0990	1.1008	1.1013	1.1007
C <sub>1</sub> —H <sub>3</sub>	1.1050	1.1003	1.0993	1.1112	1.0994	1.1008
C <sub>2</sub> —H <sub>4</sub>	1.1116	1.1098	1.1084	1.1040	1.1090	1.1101
O <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	0.9731	0.9691	0.9881	0.9703	0.9854	0.9759
C <sub>2</sub> ∧ <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	112.32	118.49	108.37	114.61	108.96	120.33
C <sub>1</sub> ∧ <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	121.63	127.87	119.96	120.84	120.52	129.77
C <sub>1</sub> ∧ <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	116.86	113.60	117.19	118.49	117.04	112.41
H <sub>4</sub> ∧ <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	121.51	118.50	122.85	120.55	122.43	118.05
H <sub>1</sub> ∧ <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	106.10	112.63	107.35	108.49	106.30	114.46
H <sub>2</sub> ∧ <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	105.94	107.53	108.93	105.73	108.52	106.03
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.03	77.73	12.19	23.37	0.91	83.67
O <sub>2</sub> ⋯Ti		2.2002		2.1580		2.1745
H <sub>4</sub> ⋯O				2.3575		
O <sub>2</sub> ⋯O		2.7012		2.6812		2.6444
O <sub>1</sub> ⋯Ti		2.2968	2.1164		2.1580	2.2859
H <sub>1</sub> ⋯O		2.5167	2.5145		3.1297	2.0836
H <sub>2</sub> ⋯O		2.4764	2.1079		2.1997	
H <sub>3</sub> ⋯O					2.9965	
C <sub>1</sub> ⋯O		2.8851	2.8370		2.9596	

<sup>a</sup> Lunghezze e angoli di legame espressi rispettivamente in Å e deg.

<sup>b</sup> Angolo diedro.

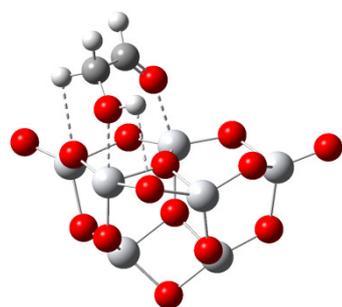
Tabella 7.5: Energie di interazione (kcal/mol) per l'adsorbimento della glicolaldeide sul cluster di  $(\text{TiO}_2)_7$  a livello di teoria PBE0-D3/def2-TZVP.

	$\Delta E^{\text{el. } a}$	BSSE	$\Delta E^{\text{disp } b}$	$\Delta E_{(\text{CP})}^{\text{el.+disp } c}$
MOD A	-24.6	1.9	-7.1	-29.8
MOD B	-31.8	1.2	-4.0	-34.6
MOD C	-19.2	1.2	-5.9	-23.9
MOD D	-22.9	1.4	-6.0	-27.5
MOD E	-23.2	2.0	-6.9	-28.1

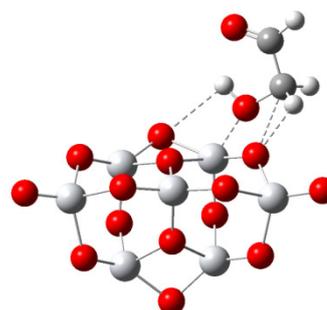
<sup>a</sup> Energie di interazione affette da BSSE.

<sup>b</sup> Contributo derivante dalle forze di dispersione.

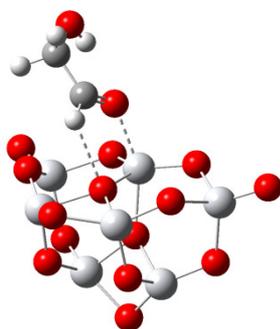
<sup>c</sup> Energia elettronica corretta per il BSSE e per gli effetti di dispersione.



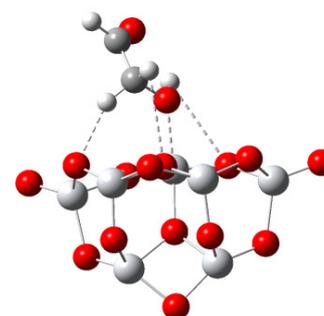
Mod. A



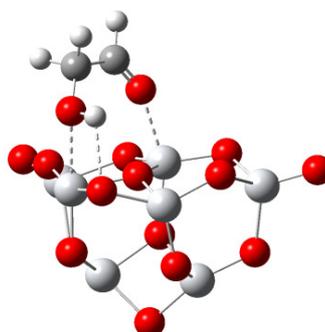
Mod. B



Mod. C



Mod. D



Mod. E

Figura 7.3: Geometrie di interazione ottimizzate a livello PBE0-D3/pc-1 per il complesso  $\text{GA}\cdots(\text{TiO}_2)_7$ . Sono evidenziati i principali siti di adsorbimento tra molecola e cluster.

E' in seguito presentata la descrizione delle variazioni strutturali più importanti avvenute a seguito dell'ottimizzazione geometrica e la stabilità energetica relativa dei cinque diversi modelli di interazione simulati.

MODELLO A. Come precedentemente visto per il funzionale M06-2X, a seguito dell'ottimizzazione geometrica la molecola viene inclinata di 45° rispetto alla superficie del cluster a differenza dell'orientazione data nella geometria di partenza in cui il piano di simmetria molecolare era perpendicolare alla superficie del substrato.

Per quanto riguarda le lunghezze di legame nella GA, la variazione strutturale più significativa (a seguito dall'adsorbimento), è l'incremento di 0.02 Å del legame C<sub>1</sub>—O<sub>1</sub> mentre per i restanti legami le variazioni sono inferiori agli 0.005 Å.

Importanti cambiamenti si hanno invece sui valori di alcuni angoli di legame della molecola: infatti rispetto alla glicolaldeide in fase gas si osserva un aumento di circa 6° dell'angolo C<sub>2</sub>Ĉ<sub>1</sub>O<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>Ĉ<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e anche per il H<sub>1</sub>Ô<sub>1</sub>C<sub>1</sub> e una diminuzione di 3° di quelli sottesi dagli stomi C<sub>1</sub>Ĉ<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e H<sub>4</sub>Ĉ<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Anche con questo funzionale viene persa la "semplicità" della molecola come dimostra il valore di 77.73° assunto dall'angolo diedro H<sub>1</sub>O<sub>1</sub>C<sub>1</sub>O<sub>2</sub>, che è in linea con il valore di circa 85° ottenuto a livello M06-2X/pc-1. Le distanze più piccole tra le due unità interagenti si hanno tra O<sub>2</sub>...Ti e O<sub>1</sub>...Ti rispettivamente di 2.2 Å e di 2.3 Å.

Il valore calcolato dell'energia di adsorbimento per questo modello è pari a -29.8 kcal/mol e pertanto il modello A è il secondo modello di interazione più stabile tra i cinque proposti inizialmente.

MODELLO B. In analogia con i calcoli effettuati con l'utilizzo del funzionale M06-2X, la molecola viene posizionata ancora una volta sul margine del cluster dove però ora il legame C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> assume un'orientazione quasi perpendicolare alla superficie del substrato. Anche in questo caso si giustifica la particolare localizzazione assunta dalla molecola con il fatto che lungo il perimetro del cluster vi è un accumulo di densità elettronica.

Le interazioni principali avvengono tra l'ossigeno e l'idrogeno H<sub>1</sub> ossidrilici della molecola rispettivamente con un atomo di titanio e di ossigeno del cluster; inoltre vi sono interazioni secondarie tra il carbonio C<sub>1</sub> e l'idrogeno H<sub>2</sub> con uno stesso atomo di ossigeno del (TiO<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.

Per quanto riguarda le distanze di legame, le variazioni più importanti sono l'incremento di 0.03 Å e 0.02 Å rispettivamente delle distanze C<sub>1</sub>—O<sub>1</sub> e O<sub>1</sub>—H<sub>1</sub> mentre le lunghezze di legame C—H diminuiscono di 0.006 Å (C<sub>1</sub>—H<sub>2</sub> e C<sub>1</sub>—H<sub>3</sub>) e 0.003 Å (C<sub>2</sub>—H<sub>4</sub>). Relativamente agli angoli di

legame le modifiche principali ammontano a circa  $3^\circ$  e riguardano gli angoli  $C_1\hat{C}_2O_2$  e  $H_2\hat{C}_1H_3$ : il primo diminuisce mentre il secondo aumenta.

La distanza tra l'atomo di idrogeno  $H_2$  e un ossigeno della superficie solida e quella tra l'ossigeno  $O_1$  della GA e un atomo di titanio penta coordinato è di  $2.1 \text{ \AA}$ .

In analogia con i calcoli dell'energia di adsorbimento condotti a livello M06-2X/def-TZVP, il modello B risulta essere nuovamente quello più stabile energeticamente con un valore di  $-34.6 \text{ kcal/mol}$ . Il risultato viene giustificato ammettendo nuovamente che la collocazione della molecola lungo il bordo del cluster aumenta la stabilità delle interazione tra le due unità interessate nel processo di adsorbimento.

MODELLO C. I siti di adsorbimento previsti per questo modello prima di effettuare l'ottimizzazione geometrica sono mantenuti anche dopo il calcolo. Nello specifico l'interazione avviene attraverso l'ossigeno carbonilico e l'idrogeno  $H_4$  della GA, rispettivamente con un atomo di titanio e uno di ossigeno del cluster. A differenza dell'orientazione perpendicolare data al legame  $C_1-C_2$  all'inizio, dopo l'ottimizzazione geometrica questo viene inclinato di circa  $45^\circ$  provocando significative variazioni nelle lunghezze di alcuni legami presenti nella molecola. Nello specifico si osserva una diminuzione di  $0.02 \text{ \AA}$  per la distanza  $C_1-C_2$  e un incremento di  $0.015 \text{ \AA}$  del legame  $C=O$  in accordo con il fatto che il carbonile è interessato direttamente nell'interazione con il cluster. Sebbene anche il legame  $C_2-H_4$  sia coinvolto nel processo di adsorbimento, esso diminuisce di solo  $0.008 \text{ \AA}$ , probabilmente a causa della ridistribuzione elettronica che avviene nel gruppo carbonilico. Incrementi significativi si misurano nel valore degli angoli  $C_2\hat{C}_1O_1$  e  $H_1\hat{O}_1C_1$  che aumentano di circa  $2^\circ$ .

La "semiplanarità" della GA viene conservata solo parzialmente in quanto l'angolo diedro  $H_1O_1C_1O_2$  varia solo di  $23^\circ$  rispetto al valore nullo assunto dalla molecola in fase gas in ottimo accordo con quanto ottenuto a livello M06-2X/pc-1 ( $25^\circ$ ).

La distanza più piccola che separa le due unità coinvolte nel processo di adsorbimento è tra l'ossigeno carbonilico e un atomo di titanio del cluster che misura solo  $2.2 \text{ \AA}$ .

Presentando solo due siti di interazione tra substrato e molecola, il modello C, con un'energia di interazione di  $-23.9 \text{ kcal/mol}$  risulta essere il più instabile dei cinque.

MODELLO D. Le interazioni previste inizialmente per questo modello sono conservate a seguito dell'ottimizzazione geometrica con la differenza che la molecola si inclina parzialmente per consentire anche all'idrogeno ossidrilico di partecipare all'interazione con il cluster lasciando però del tutto invariata la sua semiplanarità.

In accordo con le interazioni  $GA \cdots (TiO_2)_7$  che si instaurano, le lunghezze dei legami  $C_1-O_1$  e  $O_1-H_1$  aumentano considerevolmente: 0.03 Å la prima e 0.01 Å la seconda. Inoltre si accorciano di circa 0.003 Å tutti i legami C—H.

A seguito dell'ottimizzazione geometrica variazioni importanti si hanno per alcuni degli angoli della GA quali  $C_2\hat{C}_1O_1$  che diminuisce di 3.4° e  $H_2\hat{C}_1H_3$  che aumenta invece di 2.6°.

Le distanze più piccole tra le due unità coinvolte nel processo di adsorbimento sono  $O_1 \cdots Ti$  e  $H_2 \cdots O$ , entrambe di 2.2 Å.

L'energia di adsorbimento calcolata per questo modello di interazione è pari a -27.5 kcal/mol e fa sì che questa configurazione di adsorbimento sia la terza più stabile tra le cinque proposte. Anche in questo caso, risultano esserci quattro siti di interazione tra GA e  $(TiO_2)_7$  come risultava per il modello A (la cui energia di adsorbimento è di -29.8 kcal/mol). La differenza energetica di 2.3 kcal/mol tra i due modelli, è presumibilmente derivabile dal fatto che anche se i siti di aggancio tra le due unità sono numericamente gli stessi (quattro) per le due interazioni considerate, il modello A coinvolge entrambe le funzionalità della molecola mentre il D solo il gruppo ossidrilico, ciò si traduce in una stabilizzazione sia nell'energia di interazione sia in quella di dispersione.

MODELLO E. A differenza di quanto previsto nella geometria iniziale, l'ottimizzazione geometrica, porta alla perdita di quasi tutti i siti di interazione ipotizzati per questo modello. Analogamente alle simulazioni a livello M06-2X/pc-1, a seguito del calcolo, si ottiene che entrambi gli atomi di ossigeno della molecola sono coinvolti nell'interazione con il substrato. Come conseguenza della notevole variazione dei siti tramite i quali la molecola interagisce con il cluster, è perso il parallelismo tra la superficie del cluster e il piano di simmetria della molecola, ma è mantenuto quello con il legame  $C_1-C_2$ .

Nonostante questo, la molecola subisce solo alcune variazioni di moderata entità nelle lunghezze dei suoi legami con l'eccezione della distanza  $C_1-O_1$  che aumenta di 0.01 Å; per i legami rimanenti, le differenze tra la molecola libera e quella adsorbita sono entro gli 0.004 Å. Per contro, importanti cambiamenti si hanno nei valori di alcuni angoli: incrementano infatti di circa 8° sia  $C_2\hat{C}_1O_1$  che  $C_1\hat{C}_2O_2$  per permettere ad entrambi gli atomi di ossigeno di partecipare all'interazione con il substrato; diminuisce invece di circa 5° l'angolo  $C_1\hat{C}_2H_4$ .

Per riuscire ad instaurare il legame ad idrogeno tra l'idrogeno ossidrilico e un atomo di ossigeno del cluster la molecola perde la sua semiplanarità come dimostra il valore di 84° dell'angolo diedro  $H_1O_1C_1O_2$ .

Le distanze più piccole tra GA e  $(TiO_2)_7$  intorno ai 2.2 Å, sono  $O_2 \cdots Ti$ ,  $O_1 \cdots Ti$  e  $H_1 \cdots O$ .

Il modello E nel quale l'adsorbimento della GA con il cluster avviene tramite tre siti di interazione, è il terzo in ordine di stabilità relativa con un'energia di adsorbimento di -28.1 kcal/mol in parte dovuta a un significativo contributo da parte delle forze di dispersione che, come nel modello A, stabilizzano l'addotto di circa 7 kcal/mol.

### **7.3.2 - Frequenze di Vibrazione**

Dopo aver effettuato l'ottimizzazione geometrica, sono stati eseguiti i calcoli delle frequenze di vibrazione dei cinque modelli presentati nel paragrafo 7.2.1. In analogia ai calcoli eseguiti a livello M06-2X/pc-1, non sono presenti frequenze immaginarie e quindi tutte le geometrie di interazione ottimizzate rappresentano punti di minimo nella superficie di energia potenziale. Nella Tabella 7.6 sono raccolte le frequenze armoniche con le rispettive intensità dei diciotto modi normali della GA calcolati a livello PBE0-D3/pc-1; per semplicità di confronto la tabella riporta anche i valori relativi alla GA libera. Nel seguito del paragrafo saranno illustrate le variazioni nelle frequenze di vibrazione della molecola indotte dal suo adsorbimento sul cluster  $(\text{TiO}_2)_7$  per i cinque modelli di interazione presi in considerazione

Tabella 7.6: Frequenze ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensità ( $\text{km/mol}$ ) vibrazionali armoniche della GA libera (Free) e adsorbita sul cluster  $(\text{TiO}_2)_7$  calcolate a livello PBE0-D3/pc-1.

	FREE		MOD A		MOD B		MOD C		MOD D		MOD E	
	$\omega$	$I^{\text{Harm}}$										
$\omega_1$	3719	82.1	3804	80.0	3499	241.7	3783	64.6	3529	331.8	3686	131.6
$\omega_2$	3012	63.7	3058	26.3	3070	76.9	3073	7.7	3044	91.8	3059	19.6
$\omega_3$	2979	51.5	3013	36.0	3028	38.1	2962	25.5	3018	35.8	3010	40.5
$\omega_4$	1845	170.4	1848	272.0	1836	117.6	1784	259.9	1845	149.4	1852	308.6
$\omega_5$	1479	26.6	1400	53.5	1451	17.0	1461	55.0	1492	29.9	1395	50.2
$\omega_6$	1445	45.7	1363	12.4	1427	30.0	1426	20.0	1445	29.4	1438	5.6
$\omega_7$	1389	32.5	1430	2.5	1378	37.0	1377	39.6	1385	22.9	1433	50.2
$\omega_8$	1307	37.5	1426	5.4	1288	95.7	1337	29.3	1297	133.8	1197	129.2
$\omega_9$	1170	96.2	1169	52.2	1125	247.6	1182	103.6	1142	44.4	1188	15.8
$\omega_{10}$	894	48.4	881	3.9	902	558.0	925	516.9	914	37.1	865	68.4
$\omega_{11}$	780	11.3	786	39.6	801	39.5	795	45.4	791	23.6	774	23.9
$\omega_{12}$	296	25.6	294	9.3	261	2.0	246	6.4	399	20.6	263	24.3
$\omega_{13}$	3040	19.4	3116	8.3	3128	17.9	3085	11.0	3111	11.4	3112	4.0
$\omega_{14}$	1252	2.2	1216	54.1	1239	109.2	1254	2.5	1269	5.6	1351	15.1
$\omega_{15}$	1106	0.0	1070	36.8	1105	4.4	1103	16.8	1111	3.0	1070	45.4
$\omega_{16}$	721	0.0	786	39.6	741	8.3	734	10.6	760	22.6	692	65.2
$\omega_{17}$	399	90.4	380	76.7	445	55.1	382	86.1	598	55.7	354	35.7
$\omega_{18}$	204	7.8	212	2.8	218	6.6	261	1.7	265	4.0	223	12.1

MODELLO A. In questo modello di interazione, il modo normale  $\omega_1$  è calcolato a  $3804\text{ cm}^{-1}$ , in confronto al valore previsto di  $3719\text{ cm}^{-1}$  per la molecola in fase gas; il decremento nella lunghezza del legame  $\text{O}_1\text{—H}_1$  provoca il blue shift di  $85\text{ cm}^{-1}$  di questa vibrazione. Come si può osservare nella Tabella 7.4, tutti i legami  $\text{C—H}$  presenti nella molecola diminuiscono di qualche centesimo di Å e questo è sufficiente a causare uno spostamento dei modi normali  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  e  $\omega_{13}$  verso numeri d'onda più elevati rispettivamente di  $46$ ,  $34$ ,  $76\text{ cm}^{-1}$ .

In Figura 7.2 si vede come il gruppo carbonilico sia direttamente coinvolto nell'adsorbimento con il cluster, ma questo non causa variazioni significative né nella lunghezza del legame  $\text{C}_2=\text{O}_2$  né nella corrispondente frequenza di stretching  $\omega_4$  che aumenta di soli  $3\text{ cm}^{-1}$  rispetto alla GA in fase gas. Un red shift di circa  $80\text{ cm}^{-1}$  si misura per le vibrazioni  $\omega_5$  e  $\omega_6$  e questi importanti spostamenti sono dovuti molto probabilmente all'incremento dell'angolo  $\text{H}_2\hat{\text{C}}_1\text{H}_3$  che causa la diminuzione della costante di forza effettiva tra i tre atomi. In questo modello di interazione, il modo normale  $\omega_7$  è calcolato a  $1430\text{ cm}^{-1}$  ovvero spostato di circa  $40\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda più elevati e questo trova giustificazione nella diminuzione dell'angolo sotteso dagli atomi  $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$  responsabili della corrispondente vibrazione di bending nel piano del gruppo  $\text{O=C—H}$ . La variazione più significativa è prevista per il modo normale  $\omega_8$  che subisce un blue shift di  $119\text{ cm}^{-1}$  rispetto a quanto calcolato per la stessa vibrazione della GA in fase gas; questa notevole variazione è probabilmente dovuta al fatto che il movimento di bending nel piano della funzionalità  $\text{C—O—H}$  responsabile della vibrazione è impedito dall'interazione della molecola con il substrato. Nonostante l'aumento della lunghezza del legame  $\text{C}_1\text{—O}_1$ , la rispettiva frequenza di stretching  $\omega_9$  non subisce alcuna variazione degna di nota. Il modo normale  $\omega_{10}$  è calcolato a  $881\text{ cm}^{-1}$  e subisce un red shift di  $13\text{ cm}^{-1}$  rispetto a quanto previsto per la molecola libera e questo potrebbe essere dovuto al lieve incremento nella lunghezza del legame  $\text{C}_1\text{—C}_2$  che porta ad una diminuzione della costante di forza tra i due atomi di carbonio. Un red shift di  $36\text{ cm}^{-1}$  è calcolato per la vibrazione  $\omega_{14}$  e questo è probabilmente causato dall'aumento dell'angolo  $\text{H}_2\hat{\text{C}}_1\text{H}_3$  che porta una diminuzione della costante di forza effettiva tra i tre atomi. Della stessa entità e direzione varia la vibrazione  $\omega_{15}$  dovuta al bending fuori dal piano del gruppo  $\text{O=C—C—O}$ ; questo trova giustificazione nel fatto che a seguito dell'interazione con il substrato a tale vibrazione è accompagnato anche il movimento del gruppo OH. A seguito dell'ottimizzazione geometrica, l'angolo  $\text{C}_1\hat{\text{C}}_2\text{H}_4$  diminuisce di circa  $3^\circ$  e questo è molto probabilmente la causa del blue shift di  $65\text{ cm}^{-1}$  calcolato per la vibrazione  $\omega_{16}$  calcolata a  $786\text{ cm}^{-1}$  in confronto ai  $721\text{ cm}^{-1}$  previsti per la molecola in fase gas. Infine, non subiscono variazioni importanti i modi normali  $\omega_{11}$  e  $\omega_{12}$  ( $2\text{ cm}^{-1}$  e  $6\text{ cm}^{-1}$ ).

MODELLO B. In questo modello di interazione, per la vibrazione  $\omega_1$ , è prevista la variazione più importante rispetto anche a quanto calcolato negli altri modelli di adsorbimento a livello PBE0-D3/pc-1; essa subisce infatti un red shift di  $220\text{ cm}^{-1}$  molto probabilmente dovuto all'aumento nella lunghezza del legame  $\text{O}_1\text{—H}_1$ . A  $3070\text{ cm}^{-1}$ ,  $3028\text{ cm}^{-1}$  e  $3128\text{ cm}^{-1}$  sono calcolati i modi normali  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  e  $\omega_{13}$  che aumentano rispettivamente di  $58\text{ cm}^{-1}$ ,  $49\text{ cm}^{-1}$  e  $88\text{ cm}^{-1}$  rispetto a quanto previsto per la molecola in fase gas coerentemente con la diminuzione delle lunghezze dei legami  $\text{C—H}$  responsabili di queste vibrazioni. Come si può osservare nella Figura 6.2, in questo modello di interazione, la funzionalità carbonilica non è coinvolta nell'adsorbimento e questo fa sì che la frequenza calcolata  $\omega_4$  relativa allo stretching del legame  $\text{C}_2=\text{O}_2$  sia spostata di soli  $9\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda più bassi rispetto alla GA in fase gas. Un red shift di  $28\text{ cm}^{-1}$  è previsto per la vibrazione  $\omega_5$  e questo è giustificato dall'incremento di circa  $3^\circ$  dell'angolo  $\text{H}_2\hat{\text{C}}_1\text{H}_3$  che diminuisce la costante di forza effettiva tra i tre atomi; per lo stesso motivo le vibrazioni  $\omega_6$  e  $\omega_{14}$  sono calcolate a numeri d'onda minori di circa  $20\text{ cm}^{-1}$ . Il modo normale  $\omega_7$  corrispondente al bending nel piano del gruppo  $\text{O}=\text{C—H}$  subisce un red shift di soli  $11\text{ cm}^{-1}$  rispetto alla molecola in fase gas nonostante l'angolo  $\text{H}_4\hat{\text{C}}_2\text{O}_2$  subisca un incremento non trascurabile ( $1.3^\circ$ ). A causa dell'incremento di  $0.03\text{ \AA}$  del legame  $\text{C}_1\text{—O}_1$  la corrispondente frequenza di stretching  $\omega_9$  è spostata di  $45\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda più bassi. Le vibrazioni  $\omega_8$  e  $\omega_{11}$  sono spostate di circa  $20\text{ cm}^{-1}$  ma in direzioni opposte rispettivamente a  $1288\text{ cm}^{-1}$  e  $801\text{ cm}^{-1}$ . Dal momento che la lunghezza del legame  $\text{C}_1\text{—C}_2$  rimane pressoché invariata a seguito dell'adsorbimento sul substrato, la corrispondente frequenza di vibrazione  $\omega_{10}$  subisce uno spostamento di soli  $8\text{ cm}^{-1}$ . Un red shift di  $35\text{ cm}^{-1}$  è previsto per il modo normale  $\omega_{12}$  corrispondente ai bending nel piano e in fase dei gruppi  $\text{C—C—O}$  e  $\text{C—C=O}$ ; questa variazione è molto probabilmente dovuta al fatto che a seguito dell'interazione della GA con il cluster, la vibrazione è limitata ad un lieve movimento del primo dei due gruppi funzionali. Il modo normale  $\omega_{15}$  non subisce alcuna importante variazione rispetto al numero d'onda previsto per la GA in fase gas e questo può trovare giustificazione nel fatto che la molecola conserva quasi inalterata la sua "semiplanarità". A  $445\text{ cm}^{-1}$  è spostata la vibrazione  $\omega_{17}$  dovuta probabilmente alla diminuzione nel valore dell'angolo  $\text{C}_1\hat{\text{C}}_2\text{O}_2$  di circa  $2^\circ$  e questo provoca un decremento di circa  $46\text{ cm}^{-1}$  nella rispettiva frequenza di vibrazione. I modi normali  $\omega_{16}$  e  $\omega_{18}$  si spostano verso il blu rispettivamente di  $20\text{ cm}^{-1}$  e  $14\text{ cm}^{-1}$ .

MODELLO C. In questa configurazione di adsorbimento, il gruppo ossidrilico non risulta direttamente coinvolto nell'interazione con il substrato ma nonostante questo, la frequenza calcolata  $\omega_1$  è spostata di  $64\text{ cm}^{-1}$  a numeri d'onda più elevati rispetto a quanto previsto per la molecola in

fase gas. Tale shift significativo è probabilmente riconducibile alla riduzione della forza del legame a idrogeno intramolecolare, infatti la distanza  $H_1 \cdots O_2$  passa da 2.08 Å nella GA libera a 2.23 Å quando la molecola è adsorbita. Stessa variazione in entità e direzione, è prevista anche per il modo normale  $\omega_2$  molto probabilmente dovuta al fatto che due dei tre legami C—H coinvolti nella vibrazione si accorciano a seguito dell'adsorbimento. Per lo stesso motivo aumenta di  $45 \text{ cm}^{-1}$  la frequenza  $\omega_{13}$ , mentre la vibrazione  $\omega_3$  subisce un red shift di  $17 \text{ cm}^{-1}$ , in quanto il modo normale corrispondente nella molecola libera è dovuto allo stretching del legame C—H aldeidico mentre nel complesso  $GA \cdots (TiO_2)_7$  tale vibrazione riguarda principalmente uno dei due legami C—H del gruppo  $CH_2$ . Il diretto coinvolgimento del gruppo carbonilico con il substrato causa un allungamento significativo del legame  $C_2=O_2$  che si riflette in una diminuzione di  $61 \text{ cm}^{-1}$  della frequenza calcolata per il modo normale  $\omega_4$ . Di circa  $20 \text{ cm}^{-1}$  subiscono un red shift i modi normali  $\omega_5$  e  $\omega_6$ , mentre la vibrazione  $\omega_7$  viene spostata a  $1377 \text{ cm}^{-1}$  rispetto ai  $1389 \text{ cm}^{-1}$  calcolati per la GA in fase gas; questa variazione è probabilmente dovuta al fatto che nella molecola libera a questa vibrazione contribuisce parzialmente anche la funzionalità ossidrilica cosa che non risulta invece nel modello di interazione. A  $1337 \text{ cm}^{-1}$  e  $925 \text{ cm}^{-1}$  sono previste le vibrazioni  $\omega_8$  e  $\omega_{10}$  spostate entrambe di circa  $30 \text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda più elevati rispetto alla GA libera. Questo è in accordo con la diminuzione della lunghezza del legame  $C_1—C_2$  che aumenta la costante di forza tra i due atomi in entrambe le vibrazioni. I modi normali  $\omega_9$  e  $\omega_{11}$  subiscono un blue shift di circa  $15 \text{ cm}^{-1}$  mentre a  $246 \text{ cm}^{-1}$  è prevista la vibrazione  $\omega_{12}$  che è portata a  $50 \text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda inferiori probabilmente a causa dell'aumento di oltre  $2^\circ$  nel valore dell'angolo  $C_2\hat{C}_1O_1$ .

A  $1254 \text{ cm}^{-1}$  e  $1103 \text{ cm}^{-1}$  sono calcolate le frequenze  $\omega_{14}$  e  $\omega_{15}$  che, rispetto alla GA libera, non subiscono particolare variazione. La vibrazione di wagging responsabile del modo normale  $\omega_{16}$  incrementa di  $13 \text{ cm}^{-1}$  rispetto a quanto previsto per la GA in fase gas e la  $\omega_{17}$  diminuisce di  $17 \text{ cm}^{-1}$ . A  $261 \text{ cm}^{-1}$  è prevista la frequenza  $\omega_{18}$  che subisce un blue shift di quasi  $60 \text{ cm}^{-1}$  a seguito del fatto che durante l'interazione con il substrato, il gruppo ossidrilico non partecipa più alla vibrazione.

MODELLO D. Una delle variazioni più importanti nelle frequenze calcolate per la GA adsorbita sul substrato secondo questo modello è di  $199 \text{ cm}^{-1}$ , riguarda il modo normale  $\omega_{17}$  ed è dovuta probabilmente alla diminuzione dell'angolo sotteso al gruppo di atomi  $C_1C_2O_2$ ; in modo analogo subisce un blue shift di circa  $60 \text{ cm}^{-1}$  la vibrazione  $\omega_{18}$ . Come visto per il modello precedente, la vibrazione  $\omega_1$  calcolata a  $3529 \text{ cm}^{-1}$  subisce un red shift di  $190 \text{ cm}^{-1}$  ma, a differenza del modello C, in questo caso la funzionalità ossidrilica è direttamente coinvolta nell'adsorbimento e questo causa un allungamento del legame  $O_1—H_1$  che giustifica questo spostamento. I decrementi delle lunghezze dei tre legami C—H della GA causano per i modi normali  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  e  $\omega_{13}$  gli spostamenti a

numeri d'onda maggiori di  $32\text{ cm}^{-1}$  e  $39\text{ cm}^{-1}$  e  $61\text{ cm}^{-1}$  in confronto a quanto calcolato per la molecola in fase gas. Il gruppo carbonilico non è coinvolto nell'interazione con il substrato e per tale motivo, la frequenza di stretching  $\omega_4$  del legame  $\text{C}_2=\text{O}_2$  rimane inalterata e non subisce alcuno spostamento nemmeno la vibrazione  $\omega_6$  calcolata a  $1445\text{ cm}^{-1}$ . Un red shift di soli  $4\text{ cm}^{-1}$  è previsto per il modo normale  $\omega_7$  dovuto all'incremento dell'angolo  $\text{H}_4\hat{\text{C}}_2\text{O}_2$ . L'angolo  $\text{C}_2\hat{\text{C}}_1\text{O}_1$  diminuisce di circa  $4^\circ$  a seguito dell'ottimizzazione geometrica e questo comporta un blue shift di circa  $100\text{ cm}^{-1}$  del modo normale  $\omega_{12}$  dovuto all'aumento della costante di forza effettiva tra i tre atomi. A  $1492\text{ cm}^{-1}$  e  $1297\text{ cm}^{-1}$  sono previsti i modi normali  $\omega_5$  e  $\omega_8$  che variano la propria frequenza di circa  $10\text{ cm}^{-1}$  in direzione opposta. Il legame  $\text{C}_1-\text{O}_1$  coinvolto nella vibrazione di stretching  $\omega_9$  subisce un incremento di circa  $0.03\text{ \AA}$  e questo si riflette in un red shift di circa  $30\text{ cm}^{-1}$  della transizione fondamentale corrispondente. A  $914\text{ cm}^{-1}$  è calcolata la vibrazione  $\omega_{10}$  dovuta allo stretching del legame  $\text{C}_1-\text{C}_2$  che è spostata a  $20\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda maggiori rispetto alla GA in fase gas, nonostante tale legame non subisca una notevole variazione della sua lunghezza. Di circa la stessa entità e direzione subisce uno shift la frequenza  $\omega_{14}$  nella molecola in fase gas, essa è dovuta al movimento di twisting del gruppo  $\text{CH}_2$  e al bending fuori dal piano di quello  $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ , mentre quando la GA è in interazione con il cluster partecipa alla vibrazione anche la funzionalità ossidrilica. La transizione fondamentale  $\omega_{16}$  è spostata di circa  $40\text{ cm}^{-1}$  a numeri d'onda più alti: ciò potrebbe essere dovuto al fatto che nella GA adsorbita la vibrazione coinvolge in minima parte anche il gruppo OH che invece è praticamente fermo nella corrispondente vibrazione in fase gas. Infine, restano pressoché invariate le frequenze  $\omega_{11}$  e  $\omega_{15}$  spostate di solo  $11\text{ cm}^{-1}$  e  $5\text{ cm}^{-1}$  a numeri d'onda più elevati.

**MODELLO E.** In questa configurazione di adsorbimento, l'interazione della funzionalità ossidrilica con il substrato porta all'incremento di qualche centesimo di  $\text{Å}$  della lunghezza del legame  $\text{O}_1-\text{H}_1$  sufficiente a provocare una diminuzione della costante di forza del legame coinvolto nella vibrazione  $\omega_1$  che pertanto è prevista a  $3686\text{ cm}^{-1}$  (red shift di circa  $30\text{ cm}^{-1}$ ). Poiché le lunghezze di tutti i legami  $\text{C}-\text{H}$  diminuiscono a seguito dell'adsorbimento, è previsto un blue shift di  $47\text{ cm}^{-1}$  del modo normale  $\omega_2$ , di circa  $30\text{ cm}^{-1}$  della vibrazione  $\omega_3$  e di quasi  $80\text{ cm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  per la  $\omega_{13}$ . La funzionalità carbonilica è in diretta interazione con il cluster, ma questo non causa una variazione significativa della lunghezza del legame  $\text{C}_2=\text{O}_2$  motivo per il quale la frequenza prevista per questa transizione fondamentale varia di soli  $7\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda più alti rispetto alla GA libera. I modi normali  $\omega_5$  e  $\omega_6$  subiscono rispettivamente uno shift di  $-84\text{ cm}^{-1}$  e  $-7\text{ cm}^{-1}$  come conseguenza del fatto che nelle vibrazioni della molecola libera è coinvolto parzialmente un bending nel piano del gruppo  $\text{C}_1\text{O}_1\text{H}_1$  che invece è bloccato a causa dell'interazione col cluster nel complesso

GA...(TiO<sub>2</sub>)<sub>7</sub>. A 1433 cm<sup>-1</sup> è prevista la frequenza relativa al modo normale ω<sub>7</sub> che trova giustificazione nella diminuzione di oltre 3° nel valore dell'angolo H<sub>4</sub>Ĉ<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La variazione più importante tra i valori delle frequenze calcolate è per il modo normale ω<sub>8</sub> che subisce red shift di 110 cm<sup>-1</sup> a seguito dell'aumento di oltre 8° dell'angolo formato dagli atomi H<sub>1</sub>, O<sub>1</sub> e C<sub>1</sub> responsabili della vibrazione. Di circa 20 cm<sup>-1</sup> incrementano il loro valore le frequenze ω<sub>9</sub> e ω<sub>18</sub>. Anche l'angolo C<sub>2</sub>Ĉ<sub>1</sub>O<sub>1</sub> incrementa a seguito dell'ottimizzazione geometrica di circa 8° e questo causa il red shift di 33 cm<sup>-1</sup> nel valore della frequenza calcolata ω<sub>12</sub>. La notevole diminuzione nel valore dell'angolo H<sub>4</sub>Ĉ<sub>2</sub>O<sub>2</sub> causa un blue shift di 99 cm<sup>-1</sup> nella frequenza prevista per il modo normale ω<sub>14</sub>, mentre la variazione dell'angolo diedro H<sub>1</sub>O<sub>1</sub>C<sub>1</sub>O<sub>2</sub> si ripercuote in uno shift di 36 cm<sup>-1</sup> a numeri d'onda minori per la vibrazione ω<sub>15</sub>. L'aumento nella lunghezza del legame C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> porta la frequenza calcolata per il suo stretching a 865 cm<sup>-1</sup>, spostata di 29 cm<sup>-1</sup> a numeri d'onda inferiori rispetto alla molecola in fase gas.

# SIMULAZIONE DELL'INTERAZIONE TRA GLICOLALDEIDE E $\text{TiO}_2$ MEDIANTE L'APPROCCIO PERIODICO

---

## 8.1 – Modelli di Interazione Impiegati per l'Approccio Periodico

In questa nuova sessione di calcoli, si è cercato di partire dalle stesse geometrie di input adottate per l'approccio a cluster anche se in alcuni casi l'orientazione della molecola è stata variata in modo da adattarla meglio alla morfologia a dente di sega della superficie di anatasio (1 0 1). I modelli di interazione proposti sono identificati come Mod. I-VI. Nel modello addizionale VI, raffigurato nella Figura 8.1, la molecola è orientata in modo tale che il suo piano di simmetria così come il legame  $\text{C}_1\text{—C}_2$  siano quasi paralleli alla superficie stessa. L'interazione tra le due unità coinvolte nel processo di adsorbimento è prevista tra l'atomo di ossigeno della funzionalità carbonilica e gli atomi  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_3$  e  $\text{C}_1$  con lo stesso atomo di ossigeno della superficie.

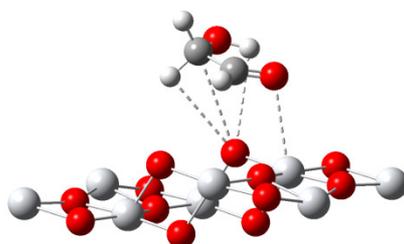


Figura 8.1: Struttura di input del modello di interazione VI.

I calcoli eseguiti con l'approccio periodico sono stati condotti con il funzionale B3LYP aumentato con lo schema D2 per includere l'effetto delle forze di dispersione a medio e lungo raggio. Per l'ottimizzazione geometrica e per il calcolo delle frequenze armoniche, gli atomi di titanio e ossigeno sono stati descritti rispettivamente con i basis set 86-51G\* e 8-411G mentre per la molecola di GA è stato utilizzato il basis set pc-1. Per comodità di notazione, tale modello chimico verrà nel seguito indicato come B3LYP-D2/pc-1. Al fine di aumentare l'accuratezza, per il calcolo delle energie di interazione sono stati utilizzati due basis set di tipo triple- $\zeta$ : pob-TZVP per la superficie di anatasio (1 0 1) e cc-pVTZ per la molecola. In analogia a quanto fatto per

l'ottimizzazione geometrica e il calcolo delle frequenze, questa combinazione di basis set verrà nel seguito indicata come B3LYP-D2/TZ.

## **8.2 - Risultati Ottenuti con il Funzionale B3LYP-D2**

In questo paragrafo sono presentati i risultati relativi alla geometria ottimizzata, l'energia di interazione e le frequenze vibrazionali della glicolaldeide adsorbita sulla superficie di anatasio (1 0 1) ottenuti mediante l'approccio periodico per le varie configurazioni di adsorbimento proposte. E' da notare che a seguito dell'ottimizzazione geometrica, i modelli II e IV convergono alla stessa geometria di output motivo per il quale nel seguito saranno presentati e discussi solamente i risultati ottenuti per il secondo modello di interazione.

### **8.2.1 - Geometrie ed Energie di Interazione**

Nella Tabella 8.1 sono presentati i principali parametri strutturali della GA in interazione con il substrato e per facilitare il confronto tra i risultati ottenuti nei diversi modelli e la molecola in fase gas sono riportati anche i dati relativi alla GA libera; le geometrie ottimizzate sono illustrate nella Figura 8.1. Nella Tabella 8.2 invece, sono riportati i valori delle energie di interazione per i cinque modelli, nella quale sono specificati anche i diversi contributi energetici. E' da precisare che nei calcoli eseguiti per la determinazione delle energie di adsorbimento è stata imposta al sistema una minore simmetria rispetto ai calcoli eseguiti per l'ottimizzazione geometrica e per le frequenze, ovvero è stata mantenuta in interazione con il substrato una sola molecola di GA per entrambe le facce della superficie. Tale artificio è stato necessario per evitare i contributi altamente stabilizzanti dovuti alle interazioni laterali che si generano tra due molecole di glicolaldeide adiacenti co-adsorbite sulla superficie che porterebbero a valori di energie di adsorbimento falsate.

Tabella 8.1: Principali parametri strutturali della GA in fase gas (Free) e adsorbita sulla superficie di anatasio (1 0 1) calcolati a livello B3LYP-D2/pc-1.<sup>a</sup>

	Free	Mod I	Mod II	Mod III	Mod V	Mod VI
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1.5081	1.4909	1.5029	1.4953	1.4672	1.5482
C <sub>1</sub> —O <sub>1</sub>	1.4007	1.3721	1.4086	1.3806	1.4614	1.4295
C <sub>2</sub> =O <sub>2</sub>	1.2110	1.2176	1.2068	1.2163	1.3565	1.4055
C <sub>1</sub> —H <sub>2</sub>	1.1075	1.1125	1.0991	1.1150	1.0939	1.0994
C <sub>1</sub> —H <sub>3</sub>	1.1075	1.1131	1.0991	1.1041	1.0939	1.0961
C <sub>2</sub> —H <sub>4</sub>	1.1148	1.1112	1.1174	1.1060	1.0938	1.1036
O <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	0.9757	1.0018	0.9837	0.9874	1.7816	1.0695
C <sub>2</sub> ∠ <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	113.12	120.09	112.22	116.24	59.01	115.59
C <sub>1</sub> ∠ <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	122.15	126.20	123.38	120.10	121.49	119.38
C <sub>1</sub> ∠ <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	116.17	115.52	114.73	120.09	120.95	108.14
H <sub>4</sub> ∠ <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	121.68	118.28	121.89	119.77	112.83	108.88
H <sub>1</sub> ∠ <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	106.66	113.94	111.35	111.85	107.27	112.58
H <sub>2</sub> ∠ <sub>1</sub> H <sub>3</sub>	106.18	103.01	104.67	104.40	116.48	108.92
H <sub>1</sub> O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.00	1.07	0.34	25.82	66.26	42.39
O <sub>2</sub> ...Ti		2.2033		2.2124	1.8294	1.8901
H <sub>4</sub> ...O				2.6086		2.0606
O <sub>2</sub> ...O		2.7516		2.7044	2.6140	
O <sub>1</sub> ...Ti			2.2526			2.4075
H <sub>1</sub> ...O		1.5910	2.5110	1.9596	0.9868	1.7996
H <sub>2</sub> ...O			2.6053			
H <sub>3</sub> ...O			2.6096		2.2349	
C <sub>1</sub> ...O			2.8111			

<sup>a</sup> Lunghezze e angoli di legame rispettivamente espressi in Å e deg.

<sup>b</sup> Angolo diedro.

Tabella 8.2: Energie di interazione (kcal/mol) per l'adsorbimento della glicolaldeide sulla superficie di anatasio (1 0 1) ottenute a livello di teoria B3LYP-D2/TZ.

Configurazioni di adsorbimento	$\Delta E^{\text{el. } a}$	BSSE	$\Delta E^{\text{disp. } b}$	$\Delta E_{(\text{CP})}^{\text{el.+ disp. } c}$
Mod. I	-14.5	10.6	-18.4	-22.3
Mod. II	-13.6	10.7	-22.3	-25.2
Mod. III	-15.1	11.2	-21.5	-25.3
Mod. V	-4.1	17.5	-22.9	-9.6
Mod. VI	-14.6	21.8	-30.8	-23.7

<sup>a</sup> Energie di interazione affette da BSSE.

<sup>b</sup> Contributo stabilizzante dovuto dalle forze di dispersione.

<sup>c</sup> Energia elettronica corretta per il BSSE e per gli effetti di dispersione.

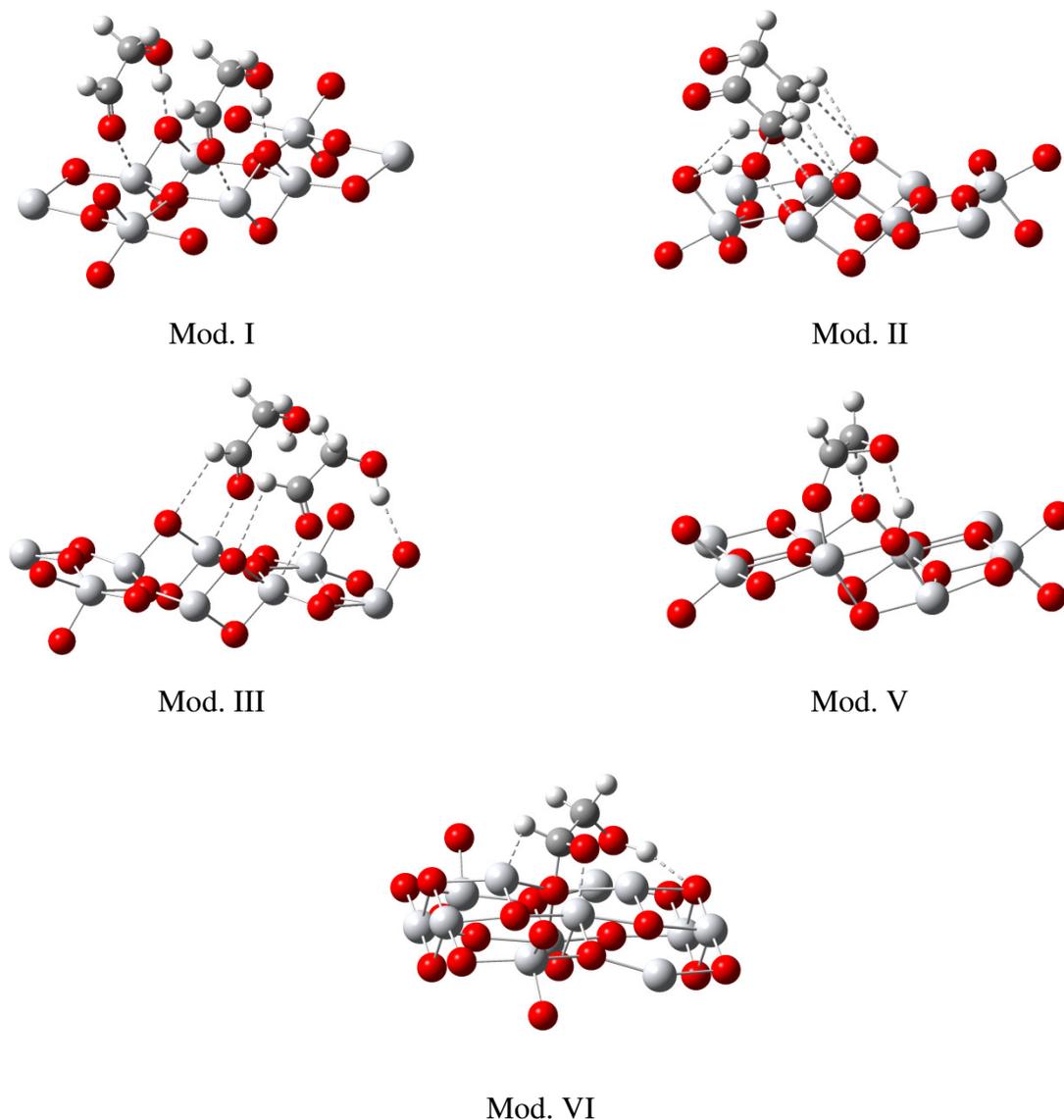


Figura 8.2: Strutture di interazione ottenute mediante l'approccio periodico a livello B3LYP-D2/pc-1 per il sistema GA@Anatasio (1 0 1). Sono evidenziati i principali siti di adsorbimento tra la molecola e la superficie.

In seguito sono descritte le geometrie ottimizzate dei cinque modelli di interazione così come le principali variazioni negli angoli e nelle lunghezze di legame della molecola adsorbita rispetto a quella in fase gas.

**MODELLO I.** In seguito all'ottimizzazione geometrica, la glicolaldeide mantiene l'orientazione proposta inizialmente rispetto alla superficie con il piano di simmetria perpendicolare e il legame  $C_1—C_2$  parallelo a essa. L'adsorbimento della GA avviene attraverso le due funzionalità presenti nella molecola e nello specifico l'interazione coinvolge l'ossigeno carbonilico con un atomo di titanio dell'anatasio (1 0 1) e l'idrogeno ossidrilico con un ossigeno bicoordinato della superficie. Nonostante entrambi i gruppi funzionali della GA contribuiscano all'adsorbimento, variazioni

degne di nota si hanno solo per le lunghezze di legame che riguardano il gruppo ossidrilico dove diminuisce di 0.03 Å il legame C<sub>1</sub>—O<sub>1</sub> e della stessa entità aumenta invece il legame O<sub>1</sub>—H<sub>1</sub>; resta pressoché invariata la lunghezza del legame C<sub>2</sub>=O<sub>2</sub>. Importanti modifiche si hanno piuttosto in molti degli angoli della molecola, probabilmente per il fatto che la GA è in interazione con una superficie dalla morfologia particolare che impone delle modificazioni conformazionali per conservare almeno in parte i siti di adsorbimento proposti inizialmente. Infatti, aumentano di circa 7° gli angoli C<sub>2</sub>Ĉ<sub>1</sub>O<sub>1</sub> e H<sub>1</sub>Ô<sub>1</sub>C<sub>1</sub> e di 4° quello C<sub>1</sub>Ĉ<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Questi notevoli incrementi sono giustificabili pensando che la GA deve aprire la propria struttura per massimizzare i punti di attacco con la superficie. Tuttavia va fatto notare che la “semiplanarità” della molecola viene conservata a seguito dell’interazione come conferma il valore dell’angolo diedro H<sub>1</sub>O<sub>1</sub>C<sub>1</sub>O<sub>2</sub> di soli 1.1°. La distanza più piccola misurabile tra le due unità coinvolte nell’adsorbimento è di 1.6 Å, compatibile con l’instaurarsi di un forte legame a idrogeno tra il protone ossidrilico e un ossigeno della superficie, mentre la distanza tra l’ossigeno carbonilico e l’atomo di titanio più prossimo ad esso è di 2.2 Å.

Questo modello presenta un’energia di adsorbimento pari a -22.3 kcal/mol e osservando i valori nella Tabella 8.2, si può dedurre che tale geometria di interazione è una delle più instabili tra le cinque proposte. Questo è dovuto molto probabilmente al fatto l’adsorbimento coinvolge solo due atomi della GA.

MODELLO II. In questo modello, numerosi sono i siti di interazione che coinvolgono le due unità interessate nel processo di adsorbimento: gli atomi di idrogeno H<sub>2</sub> e H<sub>3</sub> della GA interagiscono con il medesimo atomo di ossigeno della superficie, mentre il protone H<sub>1</sub> forma un legame ad idrogeno con un altro ossigeno bicoordinato superficiale; in aggiunta vi è anche l’interazione tra l’ossigeno ossidrilico e un atomo di titanio dell’anatasio (1 0 1). Dato che la molecola partecipa all’interazione solo con il gruppo di atomi CH<sub>2</sub>OH, le variazioni più importanti si hanno nelle lunghezze dei legami C<sub>1</sub>—H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>—H<sub>3</sub> che diminuiscono di circa 0.01 Å così come anche il legame C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> di 0.005 Å. Questi decrementi sono giustificabili pensando che la molecola comprime tutti i legami del gruppo CH<sub>2</sub>OH per consentire l’instaurarsi delle quattro interazioni presentate sopra. A seguito di questo anche alcuni angoli della molecola subiscono delle modificazioni: incrementa infatti di 4.7° l’angolo H<sub>1</sub>Ô<sub>1</sub>C<sub>1</sub> e diminuisce di 1.4° quello C<sub>1</sub>Ĉ<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. La glicolaldeide si adsorbe mantenendo la sua “semiplanarità” come conferma il valore dell’angolo diedro H<sub>1</sub>O<sub>1</sub>C<sub>1</sub>O<sub>2</sub> (0.3°).

La distanza più piccola tra le due unità interagenti è quella tra l’ossigeno carbonilico e un titanio della superficie, che misura 2.3 Å.

L’energia di interazione è -25.2 kcal/mol e come si può osservare nella Tabella 8.2 questo valore è molto simile a quello del modello III, ma meno stabile di 0.1 kcal/mol; la principale differenza tra le

due configurazioni di adsorbimento è che nel modello III sono coinvolti entrambi i gruppi funzionali: ciò da un lato porta a una maggiore stabilizzazione, ma dall'altro richiede una maggiore energia di deformazione della molecola per adattarsi alla morfologia della superficie. Questi due contributi, l'uno stabilizzante e l'altro destabilizzante, fanno sì che malgrado il maggior numero di siti di adsorbimento, il modello II e il modello III presentino praticamente la medesima energia di interazione.

MODELLO III. In questa configurazione di adsorbimento, i siti di interazione previsti inizialmente sono conservati, infatti la molecola interagisce con la superficie tramite l'atomo di ossigeno carbonilico e l'idrogeno  $H_4$  rispettivamente con un atomo di titanio e di ossigeno della superficie. Per adattarsi al meglio alla morfologia della superficie di anatasio (1 0 1) la molecola inclina il suo piano di simmetria in modo tale da essere allineata con l'andamento a dente si sega del substrato e permettere così l'instaurarsi del legame ad idrogeno tra il protone ossidrilico e un ossigeno superficiale. Per questo modello non risultano esserci particolari variazioni nelle lunghezze dei legami della GA se non per il  $C_1-O_1$  che si accorcia di  $0.02 \text{ \AA}$  probabilmente per consentire la formazione del legame ad idrogeno e per lo stesso motivo diminuisce il legame  $C_1-C_2$  di  $0.01 \text{ \AA}$  mentre aumenta di  $0.01 \text{ \AA}$  quello  $O_1-H_1$ . E' da notare che sebbene in misura minore ( $0.005 \text{ \AA}$ ) anche il legame  $C_2=O_2$  si allunga e i legami  $C-H$  sperimentano variazioni comprese tra  $-0.009$  ( $C_2-H_4$ ) e  $0.008 \text{ \AA}$  ( $C_1-H_2$ ). La molecola subisce inoltre un importante riassetto conformazionale riscontrabile nella modifica di tutti gli angoli piani rispetto ai corrispondenti valori nella GA in fase gas. I cambiamenti maggiori interessano gli angoli  $H_1\hat{O}_1C_1$ ,  $C_1\hat{C}_2H_4$  e  $C_2\hat{C}_1O_1$  che aumentano rispettivamente di  $5.2^\circ$ ,  $3.9^\circ$  e  $3^\circ$ ; l'adsorbimento, inoltre, causa la parziale perdita della complanarità tra gli atomi  $H_1$ ,  $O_1$ ,  $C_1$  e  $O_2$ . Le distanze più piccole misurabili tra le due unità coinvolte nell'adsorbimento sono di  $1.96 \text{ \AA}$  tra  $H_1\cdots O$  e di  $2.2 \text{ \AA}$  tra  $O_2\cdots Ti$ .

L'energia di adsorbimento calcolata per questa geometria è di  $-25.3 \text{ kcal/mol}$  e tale valore risulta il più stabile rispetto a quello degli altri modelli. Questa previsione di calcolo è probabilmente dovuta al fatto che la molecola interagisce con la superficie mediante tre siti di adsorbimento che nello specifico sono l'atomo di ossigeno carbonilico e gli idrogeni  $H_1$  e  $H_4$ .

MODELLO V. L'orientazione prevista inizialmente per la GA è mantenuta a seguito dell'ottimizzazione geometrica in quanto il piano di simmetria della molecola resta parallelo alla superficie adsorbente. A differenza di tutte le altre configurazioni di adsorbimento descritte fino ad ora, questo modello di interazione prevede un meccanismo di adsorbimento di tipo dissociativo. Infatti, come si può notare in Figura 8.2, il gruppo funzionale ossidrilico subisce la scissione del

legame  $O_1-H_1$  e l'atomo di idrogeno  $H_1$  si lega ad un ossigeno superficiale, mentre l'atomo di ossigeno carbonilico forma un vero e proprio legame covalente con la superficie adsorbente utilizzando gli elettroni che in origine costituivano il doppio legame della funzionalità carbonilica, che a seguito dell'interazione diventa un legame singolo  $C_2-O_2$ ; l'atomo di ossigeno  $O_1$  possiede della densità elettronica superflua che condivide con il carbonio  $C_2$  il quale ripristina la tetravalenza formando un anello a tre termini tensionato, come si può osservare dalla notevole diminuzione di  $0.04 \text{ \AA}$  del legame  $C_1-C_2$ . L'interazione tra le due unità coinvolte nel processo di adsorbimento ha luogo grazie a tre siti specifici della GA: ossigeno epossidico, l'atomo  $H_3$  e l'ossigeno carbonilico dove quest'ultimo forma un vero e proprio legame covalente con la superficie. Il legame  $C_1-O_1$  incrementa di  $0.06 \text{ \AA}$  in quanto ora l'ossigeno fa da ponte tra i due atomi di carbonio e aumenta di  $0.15 \text{ \AA}$  il legame  $C_2=O_2$  a dimostrazione del fatto che non si tratta più di un doppio legame ma bensì di uno singolo. A seguito della scissione del legame tra il protone e l'ossigeno ossidrile, la distanza tra i due atomi incrementa di  $0.8 \text{ \AA}$ . Con la formazione dell'anello a tre termini, l'angolo  $C_2\hat{C}_1O_1$  diminuisce il proprio valore di addirittura  $54^\circ$  a conferma del fatto che si crea un anello fortemente tensionato. Infine un notevole aumento, di circa  $10^\circ$ , è misurato nell'angolo  $H_2\hat{C}_1H_3$  per consentire l'interazione dell'atomo di idrogeno  $H_3$  con un ossigeno superficiale.

Come si può osservare nella Tabella 8.2 l'energia di adsorbimento è di  $-9.6 \text{ kcal/mol}$  che confrontato con i risultati ottenuti per gli altri modelli porta alla conclusione che questa è la geometria più instabile tra le cinque proposte. Tale valore può essere giustificato in quanto nonostante questo modello di interazione preveda un chemiadsorbimento della molecola sulla superficie, l'anello a tre termini formato dalla GA in seguito all'interazione, essendo estremamente tensionato, comporta un notevole contributo destabilizzante dovuto all'energia di deformazione della molecola.

MODELLO VI. In questa configurazione di adsorbimento, le principali interazioni previste inizialmente per questo modello sono conservate anche se a seguito dell'ottimizzazione geometrica alcune lunghezze di legame subiscono delle drastiche modificazioni: aumenta di  $0.04 \text{ \AA}$  il legame  $C_1-C_2$  e addirittura di  $0.2 \text{ \AA}$  quello  $C_2=O_2$  che pertanto, nella geometria ottimizzata, passa a legame singolo con una distanza  $C_2-O_2$  di  $1.41 \text{ \AA}$  rispetto agli  $1.21 \text{ \AA}$  che si avevano nella molecola libera. Questo accade molto probabilmente perché l'ossigeno  $O_2$  si lega a uno ione  $Ti^{4+}$  superficiale utilizzando parte della densità elettronica del gruppo carbonilico che quindi passa ad un legame singolo  $C-O$ ; il carbonio  $C_2$  recupera la valenza persa legandosi ad un ossigeno superficiale.

Anche in questo modello si genera un legame a idrogeno tra l'atomo  $H_1$  e un ossigeno superficiale e questo causa un allungamento di  $0.09 \text{ \AA}$  del legame  $O_1-H_1$ . Il cambio di ibridizzazione a carico

dell'atomo di carbonio  $C_2$  si riflette soprattutto nel valore dell'angolo  $C_1\hat{C}_2H_4$  che da  $116.2^\circ$  misurati nella molecola in fase gas passa a  $108.1^\circ$  in questo modello di interazione. Per consentire l'instaurarsi del legame a idrogeno tra le due unità coinvolte nel processo di adsorbimento, l'angolo  $H_1\hat{O}_1C_1$  aumenta di  $6^\circ$  e quello diedro  $H_1O_1C_1O_2$  passa a  $42.4^\circ$ . Le distanze più piccole tra la molecola e la superficie sono di  $1.9 \text{ \AA}$  e  $1.8 \text{ \AA}$  rispettivamente tra gli atomi  $O_2\cdots Ti$  e  $H_1\cdots O$ . L'energia di adsorbimento è di  $-23.7 \text{ kcal/mol}$  e questo risultato deriva dal fatto che la molecola si adsorbe sul substrato utilizzando entrambi i gruppi funzionali, ma limitando l'interazione all'ossigeno carbonilico, l'idrogeno  $H_4$  e il protone  $H_1$  motivo per il quale risulta più instabile del modello II e più stabile del modello I.

### 8.2.2 - Frequenze di Vibrazione

Dopo aver effettuato l'ottimizzazione geometrica, sono stati eseguiti i calcoli delle frequenze di vibrazione armoniche per i cinque modelli di adsorbimento in analisi. Secondo il livello di teoria adottato (B3LYP-D2/pc-1), il Modello I presenta una vibrazione a  $-122 \text{ cm}^{-1}$  e pertanto questa geometria di interazione rappresenta uno stato di transizione nella superficie di energia potenziale, rispetto ai rimanenti quattro che sono invece dei minimi. Nella Tabella 8.3 sono raccolte le frequenze e le intensità armoniche dei diciotto modi normali della GA libera e adsorbita sulla superficie di anatasio (1 0 1). Nel seguito del paragrafo saranno illustrate le frequenze di vibrazione della molecola in interazione col substrato e le relative variazioni rispetto alla GA in fase gas indotte dal suo assorbimento sulla superficie di anatasio (1 0 1).

Tabella 8.3: Frequenze ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensità ( $\text{km/mol}$ ) vibrazionali armoniche della GA libera (Free) e adsorbita sulla superficie di anatasio (1 0 1) calcolate a livello B3LYP-D2/pc-1.

	FREE		MOD I		MOD II		MOD III		MOD V		MOD VI	
	$\omega$	$I^{\text{Harm}}$	$\omega$	$I^{\text{Harm}}$	$\omega$	$I^{\text{Harm}}$	$\omega$	$I^{\text{Harm}}$	$\omega$	$I^{\text{Harm}}$	$\omega$	$I^{\text{Harm}}$
$\omega_1$	3725	111.7	3213	1066.4	3622	280.8	3490	594.8	3357 <sup>a</sup>	482.2	3417	986.6
$\omega_2$	3024	90.7	3004	134.6	3078	29.6	3039	100.4	3104	60.8	3131	30.0
$\omega_3$	2953	100.3	2931	30.5	2937	139.4	2932	57.3	3147	53.6	3035	27.6
$\omega_4$	1818	54.5	1804	240.4	1842	203.9	1806	171.0	- <sup>b</sup>	-	1535	81.1
$\omega_5$	1474	40.8	1495	97.9	1486	29.2	1478	116.1	1510	81.4	1472	7.2
$\omega_6$	1435	53.7	1447	20.9	1435	50.7	1448	10.4	1410	107.4	1396	158.1
$\omega_7$	1389	29.1	1408	24.5	1403	56.7	1384	36.7	1308	95.5	1380	135.8
$\omega_8$	1288	43.9	1381	21.1	1307	55.3	1371	55.8	1228	218.5	1291	24.2
$\omega_9$	1142	118.4	1215	0.6	1162	44.9	1182	115.3	1119	103.7	1118	52.7
$\omega_{10}$	855	74.3	861	64.5	872	60.5	875	45.5	1100	28.8	803	28.2
$\omega_{11}$	764	6.7	781	24.9	782	32.7	794	39.8	478	33.0	862	94.2
$\omega_{12}$	272	37.0	313	7.9	370	20.4	375	36.4	786 <sup>a</sup>	60.2	651	82.3
$\omega_{13}$	3018	90.5	2940	126.3	3100	8.1	3009	17.7	3207	92.3	3068	80.1
$\omega_{14}$	1252	0.1	1263	6.4	1264	0.9	1254	14.0	1193	17.1	1261	26.4
$\omega_{15}$	1110	0.1	1099	76.5	1101	0.2	1113	1.8	1166	19.3	1075	115.5
$\omega_{16}$	759	1.2	751	103.6	741	1.4	741	3.5	829	117.8	992	65.5
$\omega_{17}$	426	105.4	713	1.6	432	220.9	558	143.7	851 <sup>a</sup>	176.7	759	112.7
$\omega_{18}$	249	11.2	271	12.1	255	6.6	252	7.9	223	15.16	263	44.23

<sup>a</sup> La GA si adsorbe sulla superficie con meccanismo dissociativo e questo provoca la rottura del legame O–H motivo per il quale questi modi normali si riferiscono alle vibrazioni del nuovo gruppo funzionale ossidrilico formatosi sulla superficie di anatasio (1 0 1).

<sup>b</sup> A seguito dell'interazione con il substrato il doppio legame C=O della GA diventa un legame singolo e per tale motivo non può esserci una corrispondenza con la GA libera.

MODELLO I. In questo modello di interazione è prevista, come anticipato, una frequenza immaginaria motivo per il quale questa geometria può essere classificata come uno stato di transizione e in quanto tale non può rappresentare la configurazione con cui la GA adsorbe sulla superficie di anatasio (1 0 1). Il modo normale  $\omega_1$  subisce un red shift di  $512 \text{ cm}^{-1}$  rispetto al valore di  $3725 \text{ cm}^{-1}$  previsto per la medesima vibrazione nella molecola in fase gas. Questa importante variazione può essere giustificata dall'importante incremento nella lunghezza del legame  $\text{O}_1\text{—H}_1$  che porta alla diminuzione della costante di forza tra i due atomi del gruppo ossidrilico causata dalla formazione del legame ad idrogeno tra il protone  $\text{H}_1$  e un ossigeno superficiale. La vibrazione  $\omega_2$  è prevista a circa  $20 \text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda minori rispetto ai  $3024 \text{ cm}^{-1}$  calcolati per la molecola in fase gas e questo è motivato dai piccoli incrementi delle lunghezze dei legami  $\text{C}_1\text{—H}_3$  e  $\text{C}_1\text{—H}_2$ . In modo analogo il modo normale  $\omega_3$  varia per lo stesso motivo della stessa entità e direzione così come la vibrazione  $\omega_{13}$  subisce un red shift di  $78 \text{ cm}^{-1}$ . Nonostante il legame carbonilico sia direttamente coinvolto nell'interazione con il substrato, la relativa frequenza di stretching  $\omega_4$  è calcolata a  $1804 \text{ cm}^{-1}$ , spostata di soli  $14 \text{ cm}^{-1}$  a numeri d'onda inferiori. La diminuzione nel valore dell'angolo  $\text{H}_2\hat{\text{C}}_1\text{H}_3$  comporta un blue shift di  $21 \text{ cm}^{-1}$  per la vibrazione  $\omega_5$  e di  $12 \text{ cm}^{-1}$  per il modo normale  $\omega_6$ . L'angolo  $\text{H}_4\hat{\text{C}}_2\text{O}_2$  a seguito dell'ottimizzazione diminuisce di circa  $3^\circ$  e questo comporta l'aumento di  $19 \text{ cm}^{-1}$  nella frequenza calcolata  $\omega_7$ . La vibrazione  $\omega_8$  nella molecola libera corrisponde al bending nel piano del gruppo COH accompagnato dallo stretching del legame  $\text{C}_1\text{—C}_2$  ed è calcolata a tale livello di teoria a  $1288 \text{ cm}^{-1}$  mentre per la molecola in interazione con la superficie di anatasio (1 0 1) è prevista a  $1381 \text{ cm}^{-1}$ . Tale blue shift è in accordo con la diminuzione nella lunghezza di legame  $\text{C}_1\text{—C}_2$  il cui stretching contribuisce maggiormente a tale modo normale della GA adsorbita rispetto a quanto accade per il composto in fase gas. La diminuzione nella lunghezza del legame  $\text{C}_1\text{—O}_1$  ( $0.03 \text{ \AA}$ ) fa sì che la vibrazione  $\omega_9$  sia spostata da  $1142 \text{ cm}^{-1}$  previsti per la molecola libera, a  $1215 \text{ cm}^{-1}$  in questo modello di interazione a causa dell'aumento nella costante di forza tra i due atomi. A  $781 \text{ cm}^{-1}$  è calcolata la vibrazione  $\omega_{11}$  rispetto ai  $764 \text{ cm}^{-1}$  previsti per la molecola libera e un blue shift di  $41 \text{ cm}^{-1}$  è calcolato anche per il modo normale  $\omega_{12}$  dovuto ai bending in fase dei gruppi  $\text{C—C=O}$  e  $\text{C—C—O}$  che in questo modello di adsorbimento sono "bloccati" dall'interazione di ambedue i gruppi funzionali con la superficie di anatasio (1 0 1). La seconda variazione più importante nei valori delle frequenze calcolate per questo modello di interazione è prevista per la vibrazione  $\omega_{17}$  che incrementa di  $287 \text{ cm}^{-1}$  rispetto alla molecola libera in quanto il gruppo funzionale ossidrilico nella GA libera partecipa attivamente alla vibrazione, mentre il suo movimento in questo modello è impedito a causa dell'interazione con la superficie. Infine non subiscono notevoli variazioni le vibrazioni  $\omega_{15}$  e  $\omega_{16}$  che diminuisce di  $8 \text{ cm}^{-1}$  e le frequenze  $\omega_{10}$  e  $\omega_{18}$  che invece aumentano rispettivamente di  $6$  e  $22 \text{ cm}^{-1}$ .

MODELLO II. In questo modello di interazione, il gruppo ossidrilico è direttamente coinvolto nell'interazione con la superficie e questo comporta un incremento nella lunghezza del legame  $O_1-H_1$  che sposta la corrispondente frequenza di stretching  $\omega_1$  a  $3622\text{ cm}^{-1}$  ovvero a  $103\text{ cm}^{-1}$  più in basso di quanto previsto per la molecola in fase gas. Due blue shift di  $54\text{ cm}^{-1}$  e di  $82\text{ cm}^{-1}$  sono calcolati rispettivamente per le vibrazioni  $\omega_2$  e  $\omega_{13}$  probabilmente dovuti alla diminuzione ( $0.008\text{ \AA}$ ) dei legami  $C_1-H_2$  e  $C_1-H_3$  della GA, mentre l'incremento del legame  $C_1-H_4$  ( $0.003\text{ \AA}$ ) aldeidico causa un red shift di  $16\text{ cm}^{-1}$  del modo normale  $\omega_3$  previsto a  $2937\text{ cm}^{-1}$ . Nonostante la funzionalità carbonilica non sia direttamente implicata nell'interazione con la superficie, il legame  $C_2=O_2$  si accorcia di  $0.004\text{ \AA}$  e questo porta la rispettiva frequenza di stretching  $\omega_4$  a  $1842\text{ cm}^{-1}$  rispetto ai  $1818\text{ cm}^{-1}$  calcolati prima dell'interazione. L'angolo  $H_2\hat{C}_1H_3$  si stringe di circa  $2^\circ$  e questo si riflette in un blue shift di  $12\text{ cm}^{-1}$  della vibrazione  $\omega_5$ , tuttavia non viene influenzata la transizione fondamentale  $\omega_6$  calcolata come per la molecola libera a  $1435\text{ cm}^{-1}$ . Uno degli shift più significativi previsti è relativo alla vibrazione  $\omega_{12}$  ed è dovuto probabilmente alla diminuzione dell'angolo  $C_2\hat{C}_1O_1$  che riduce la costante di forza effettiva tra gli atomi e sposta di  $98\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda più elevati la corrispondente frequenza della vibrazione. Per le transizioni fondamentali  $\omega_8, \omega_9, \omega_{10}$  e  $\omega_{11}$  è previsto un red shift di circa  $+20\text{ cm}^{-1}$  mentre della stessa entità ma in direzione opposta è spostata a  $741\text{ cm}^{-1}$  la vibrazione  $\omega_{16}$ .

MODELLO III. In questa configurazione di adsorbimento, un importante red shift di  $235\text{ cm}^{-1}$  è calcolato per la vibrazione  $\omega_1$  che da  $3725\text{ cm}^{-1}$  è spostata a  $3490\text{ cm}^{-1}$  perché l'atomo di idrogeno  $H_1$  è impiegato nel legame ad idrogeno con la superficie e questo riduce la costante di forza del legame  $O_1-H_1$ . I modi normali  $\omega_2$  e  $\omega_3$  variano di circa  $20\text{ cm}^{-1}$  ma in direzione opposta perché i due legami  $C-H$  presenti nel gruppo  $CH_2$  diminuiscono lievemente la loro lunghezza mentre quello  $C_2-H_4$  la incrementa e questo provoca una variazione opposta nella costante di forza dei legami stessi. La vibrazione  $\omega_4$  subisce un red shift di  $12\text{ cm}^{-1}$  a seguito del fatto che la lunghezza del legame  $C_2=O_2$  aumenta di qualche centesimo di  $\text{\AA}$ . Sebbene l'angolo  $H_2\hat{C}_1H_3$  si stringe di circa  $2^\circ$  a seguito dell'adsorbimento, la frequenza calcolata  $\omega_5$  si sposta di soli  $4\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda maggiori tuttavia per lo stesso motivo subisce un blue shift di  $12\text{ cm}^{-1}$  la vibrazione  $\omega_6$ . Un blue shift di  $83\text{ cm}^{-1}$  e di  $20\text{ cm}^{-1}$  è calcolato per i modi normali  $\omega_8$  e  $\omega_{10}$  in accordo con la diminuzione della lunghezza di legame  $C_1-C_2$ . Nella stessa direzione è spostata di  $40\text{ cm}^{-1}$  la vibrazione  $\omega_9$  a seguito della riduzione nella lunghezza del legame  $C_1-O_1$ . A  $30\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda più elevati è spostato il modo normale  $\omega_{11}$  calcolato a  $794\text{ cm}^{-1}$  e ciò è compatibile con la

minore massa effettiva messa in movimento quando la molecola è adsorbita, dal momento che il moto del gruppo carbonilico risulta impedito dalla sua interazione con uno ione titanio della superficie. L'angolo  $C_1\hat{C}_2O_2$  diminuisce il proprio valore di circa  $2^\circ$  e questo comporta un incremento importante di  $103\text{ cm}^{-1}$  nella frequenza calcolata  $\omega_{12}$ . L'angolo  $C_1\hat{C}_2H_4$  incrementa il proprio valore di  $4^\circ$  e questo si ripercuote su un red shift di  $18\text{ cm}^{-1}$  nella vibrazione  $\omega_{16}$  prevista a  $741\text{ cm}^{-1}$ . La vibrazione  $\omega_{17}$  è calcolata a  $558\text{ cm}^{-1}$ , spostata di  $132\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda più alti e ciò è probabilmente dovuto alla minore massa effettiva coinvolta in questa vibrazione quando la GA è adsorbita: infatti in questo sistema il modo normale avviene con un bending del gruppo COH, mentre per la molecola in fase gas questo bending è accompagnato da quello del gruppo carbonilico. Infine i modi normali  $\omega_7$ ,  $\omega_{13}$ ,  $\omega_{14}$  e  $\omega_7$  mostrano spostamenti minori ossia inferiori ai  $10\text{ cm}^{-1}$ .

MODELLO V. In questo modello di interazione, il meccanismo dissociativo con cui la molecola si adsorbe sulla superficie di anatasio (1 0 1) porta alla perdita della vibrazione dovuta allo stretching del gruppo carbonilico ( $\omega_4$ ) e anche di alcune transizioni fondamentali come  $\omega_1$ ,  $\omega_{12}$  e  $\omega_{17}$  che non sono più riconducibili alle vibrazioni della molecola, ma bensì del gruppo ossidrilico superficiale che si forma a seguito alla dissociazione. Ovviamente, a causa di questa drastica trasformazione strutturale subita dalla GA i moti vibrazionali della specie chemiadsorbita, possono differire significativamente da quelli della GA libera e questo si ripercuote in differenze più o meno marcate nelle corrispondenti frequenze di vibrazione. A  $3104\text{ cm}^{-1}$  è calcolata la vibrazione  $\omega_2$  spostata di  $80\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda più elevati, questo è dovuto ai decrementi nelle lunghezze di tutti i legami C—H presenti nella molecola che causano anche il blue shift dei modi normali  $\omega_3$  e  $\omega_{13}$ , rispettivamente di  $194\text{ cm}^{-1}$  e  $189\text{ cm}^{-1}$ . Un blue shift di  $36\text{ cm}^{-1}$  è calcolato per la vibrazione  $\omega_5$  mentre un red shift è previsto per il modo normale  $\omega_6$ . La transizione fondamentale  $\omega_7$  è spostata a  $80\text{ cm}^{-1}$  verso numeri d'onda più alti rispetto alla GA in fase gas e di  $60\text{ cm}^{-1}$  è portata a numeri d'onda più bassi la vibrazione  $\omega_8$ . Nonostante l'ossigeno del gruppo ossidrilico sia impiegato nella formazione dell'anello tensionato a tre atomi, la rispettiva frequenza di stretching del legame C—O subisce un blue shift di soli  $23\text{ cm}^{-1}$ . Per consentire la formazione dell'anello, il legame  $C_1—C_2$  si accorcia notevolmente ( $0.04\text{ \AA}$ ) provocando un aumento della costante di forza tra i due atomi che si ripercuote in un blue shift di  $245\text{ cm}^{-1}$  della vibrazione  $\omega_{10}$ . Un altro spostamento significativo è previsto per la transizione fondamentale  $\omega_{11}$  che diminuisce di  $286\text{ cm}^{-1}$  rispetto a quanto previsto per la GA in fase gas. L'importante incremento di circa  $10^\circ$  dell'angolo  $H_2\hat{C}_1H_3$  si riflette in un red shift di  $59\text{ cm}^{-1}$  per la corrispondente vibrazione  $\omega_{14}$ . Un blue shift è previsto per la vibrazione  $\omega_{16}$

che viene calcolata a  $829\text{ cm}^{-1}$ . Infine a  $1166\text{ cm}^{-1}$  è calcolata la vibrazione  $\omega_{15}$  spostata di  $56\text{ cm}^{-1}$  a numeri d'onda più elevati mentre la frequenza fondamentale  $\omega_{18}$  subisce un blue shift di  $23\text{ cm}^{-1}$ .

MODELLO VI. Il gruppo ossidrilico è impiegato nella formazione di un legame ad idrogeno con la superficie di anatasio (1 0 1) e questo comporta un aumento nella lunghezza del legame  $\text{O}_1\text{—H}_1$  che si ripercuote in una diminuzione di  $308\text{ cm}^{-1}$  nella frequenza  $\omega_1$ . Un blue shift di  $107\text{ cm}^{-1}$  lo subisce il modo normale  $\omega_2$  dovuto al fatto che tutti i legami  $\text{C—H}$  responsabili della vibrazione si accorciano a seguito dell'ottimizzazione geometrica. A causa di questo anche le frequenze  $\omega_3$  e  $\omega_{13}$  incrementano il proprio valore rispettivamente di  $82\text{ cm}^{-1}$  e  $50\text{ cm}^{-1}$ . Il gruppo carbonilico a seguito dell'interazione con il substrato passa dall'ibridizzazione  $\text{sp}^2$  a quella  $\text{sp}^3$  e questo trova conferma nel valore della frequenza di stretching  $\omega_4$  del legame  $\text{C}_2=\text{O}_2$  che è calcolata a  $1535\text{ cm}^{-1}$  rispetto a  $1818\text{ cm}^{-1}$  della molecola libera. Sebbene l'angolo  $\text{H}_2\hat{\text{C}}_1\text{H}_3$  incrementi il proprio valore, la vibrazione  $\omega_5$  resta pressoché invariata mentre diminuisce di circa  $40\text{ cm}^{-1}$  il modo normale  $\omega_6$ . Il significativo aumento della lunghezza del legame  $\text{C}_1\text{—C}_2$  e la notevole diminuzione dell'angolo  $\text{C}_1\hat{\text{C}}_2\text{H}_4$  hanno importanti conseguenze per i modi normali  $\omega_{10}$  e  $\omega_{16}$ : il primo subisce un red shift di circa  $50\text{ cm}^{-1}$  e il secondo sperimenta un blue shift di ben  $233\text{ cm}^{-1}$ . In modo analogo gli stravolgimenti nella struttura della GA provocano i notevoli shift delle vibrazioni  $\omega_{12}$  e  $\omega_{17}$  principalmente perché il movimento vibrazionale cambia considerevolmente nel passaggio dalla molecola della fase gas all'interazione con la superficie. L'incremento nella lunghezza del legame  $\text{C}_1\text{—O}_1$  porta ad una vibrazione  $\omega_9$  spostata di  $18\text{ cm}^{-1}$  a numeri d'onda inferiori e il decremento di circa  $3^\circ$  nel valore dell'angolo  $\text{C}_1\hat{\text{C}}_2\text{O}_2$  si riflette nell'aumento di  $98\text{ cm}^{-1}$  della frequenza  $\omega_{11}$ . L'angolo diedro  $\text{H}_1\text{O}_1\text{C}_1\text{O}_2$  subisce una importante variazione che comporta un red shift di  $35\text{ cm}^{-1}$  nella vibrazione  $\omega_{15}$ . Infine non subiscono particolare variazione la vibrazione  $\omega_{18}$ , che aumenta di soli  $14\text{ cm}^{-1}$ , e i modi normali  $\omega_7$ ,  $\omega_8$  e  $\omega_{14}$  i cui spostamenti sono inferiori ai  $10\text{ cm}^{-1}$ .

# CONFRONTO TRA RISULTATI SPERIMENTALI E SIMULAZIONI COMPUTAZIONALI

---

Al fine di valutare l'attendibilità delle simulazioni molecolari e individuare quale sia la configurazione più probabile con cui la GA si adsorbe sul substrato di biossido di titanio, in questo capitolo gli spettri vibrazionali teorici ottenuti per tutti i modelli di interazione proposti negli approcci a cluster e periodico, sono stati confrontati con quelli registrati sperimentalmente mediante spettroscopia DRIFT secondo la procedura illustrata nel Capitolo 5.

## **9-1 Spettro DRIFT della GA Adsorbita sul Biossido di Titanio**

Prima di illustrare gli spettri vibrazionali della GA adsorbita sul biossido di titanio è opportuno precisare che la registrazione degli spettri e la relativa analisi è stata complicata dal fatto che il campione di GA condensa sulle finestre di KBr presenti sul dome dell'accessorio DRIFT. Infatti, negli spettri registrati per la sola GA libera sono stati identificati degli assorbimenti, presenti anche in quelli del composto adsorbito, non attribuibili a tale molecola; al fine di individuare la possibile origine di queste interferenze, sono state effettuate delle misure utilizzando due diverse celle per gas, una con finestre in  $\text{CaF}_2$  e una con finestre in KBr, ed è anche stato registrato lo spettro IR in pastiglia di KBr del dimero cristallino della GA la cui struttura molecolare è presentata nella Figura 1.3 (Capitolo 1). I tre spettri registrati sono presentati in un unico grafico nella Figura 9.1.

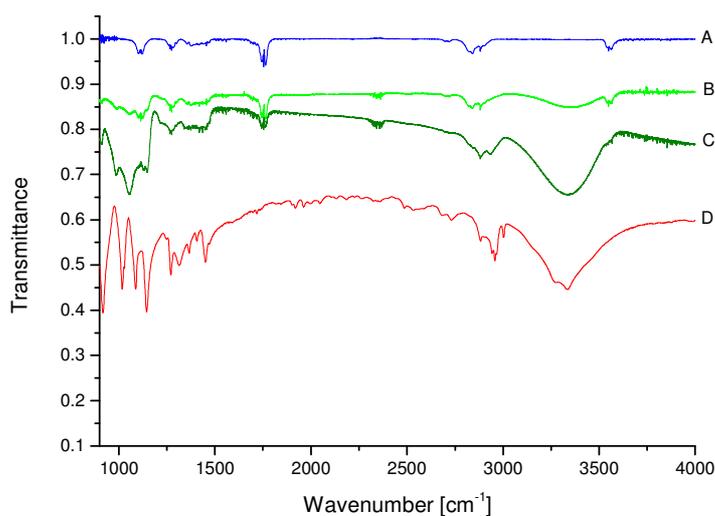


Figura 9.1: Confronto tra gli spettri della GA ottenuti in fase gassosa (A-C) e in fase condensata: spettro (A) registrato con l'utilizzo di una cella con finestre di  $\text{CaF}_2$ , risoluzione  $1 \text{ cm}^{-1}$ , cammino ottico 5 cm,  $P \sim 1 \text{ mbar}$  e  $T = 298 \text{ K}$ ; spettro (B) registrato con l'utilizzo di una cella con finestre di KBr, risoluzione  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , cammino ottico 15 cm,  $P = 1 \text{ mbar}$  e  $T = 298 \text{ K}$ ; spettro (C) registrato con l'utilizzo di una cella con finestre di KBr, risoluzione  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , cammino ottico 15 cm,  $P = 4 \text{ mbar}$  e  $T = 298 \text{ K}$ ; spettro (D) registrato in pastiglia di KBr del dimero della GA in fase cristallina, risoluzione  $1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ mbar}$ .

Nello spettro A, registrato con la cella con finestre di  $\text{CaF}_2$ , sono osservabili esclusivamente le bande della glicolaldeide e questo trova conferma dal raffronto con le frequenze delle transizioni vibrazionali della molecola libera presenti in letteratura [9]. Per contro gli spettri B e C, ottenuti utilizzando la cella con finestre in KBr, presentano un maggior numero di assorbimenti la cui intensità aumenta con la pressione di GA e con il suo tempo di permanenza nella cella. Dal confronto tra questi spettri e quello registrato per il solido cristallino (D), emerge che vi è compatibilità tra le nuove frequenze misurate negli spettri B e C (e non attribuibili alla GA libera) e quelle del dimero. Questo porta a concludere che vi è la tendenza della molecola a condensare, preferenzialmente, sulle finestre di KBr e tale comportamento potrebbe essere probabilmente dovuto alla maggiore igroscopicità di questo materiale.

Dato che la camera ambientale utilizzata per le misure fatte per questa tesi possiede delle finestre in KBr, tutti gli spettri registrati presentano oltre agli assorbimenti di interesse, che sono quelli della molecola adsorbita sul substrato, anche quelli derivanti dalla molecola in fase gas e condensata, che inevitabilmente disturbano l'identificazione delle bande derivanti dalla specie monomera adsorbita. Per tale motivo è stato implementato un programma, basato sul metodo dei minimi quadrati [72,73], che partendo dagli spettri della GA in interazione con biossido di titanio e della GA libera va a minimizzare nello spettro DRIFT gli assorbimenti dovuti alla GA in fase gas o condensata, al fine di ottenere uno spettro finale, detto spettro differenziale, caratterizzato principalmente dagli assorbimenti della molecola adsorbita sul substrato. Nella Figura 9.2 sono presentati gli spettri della

molecola in interazione con un substrato di biossido di titanio al 75% ottenuti a cinque diversi tempi di acquisizione (0 s, 180 s, 360 s, 540 s e 720 s) scaldando la GA a 85°C.

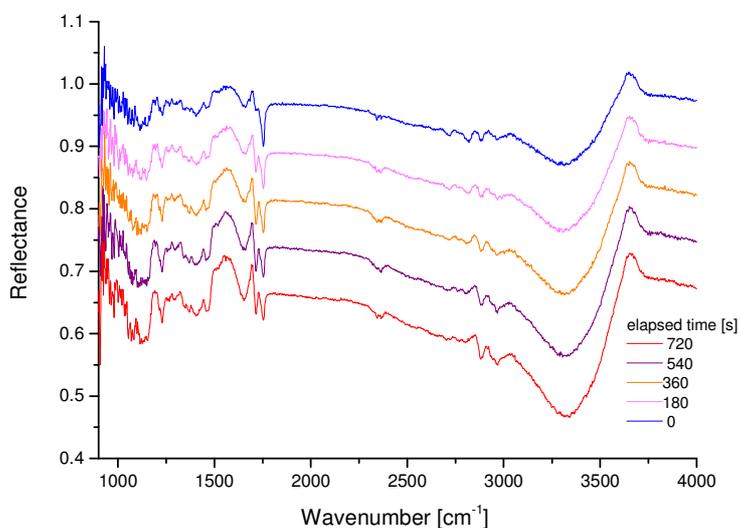


Figura 9.2: Spettri della GA in interazione con un substrato di biossido di titanio al 75% a cinque diversi tempi di acquisizione: 0 s, 180 s, 360 s, 540 s e 720 s. Le condizioni operative adottate sono: risoluzione di 4 cm<sup>-1</sup>, 128 scansioni, temperatura del campione 16 °C. Per chiarezza alcuni spettri sono stati spostati verso il basso.

Nella Figura 9.3 sono invece presentati gli spettri della GA in fase gas ottenuti adottando gli stessi tempi di acquisizione e scaldando il campione a una temperatura di 85°C.

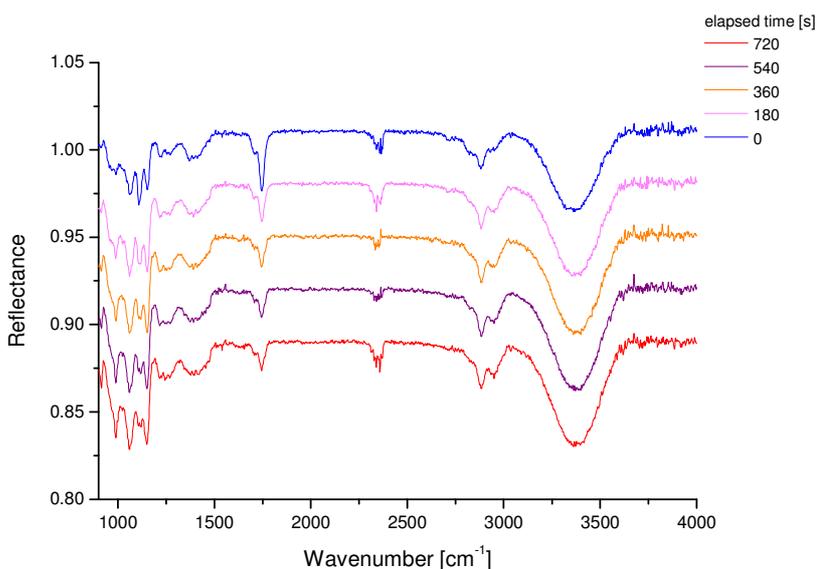


Figura 9.3: Spettri della GA in fase gas a cinque diversi tempi di acquisizione: 0 s, 180 s, 360 s, 540 s e 720 s. Le condizioni operative adottate sono: risoluzione 4 cm<sup>-1</sup>, 128 scansioni, temperatura del campione 16 °C. Per chiarezza alcuni spettri sono stati spostati verso il basso.

I relativi spettri differenziali ottenuti dagli spettri presentati nelle Figure 9.2 e 9.3 sono presentati nella Figura 9.4, dove sono anche evidenziati gli assorbimenti dovuti alla GA adsorbita.

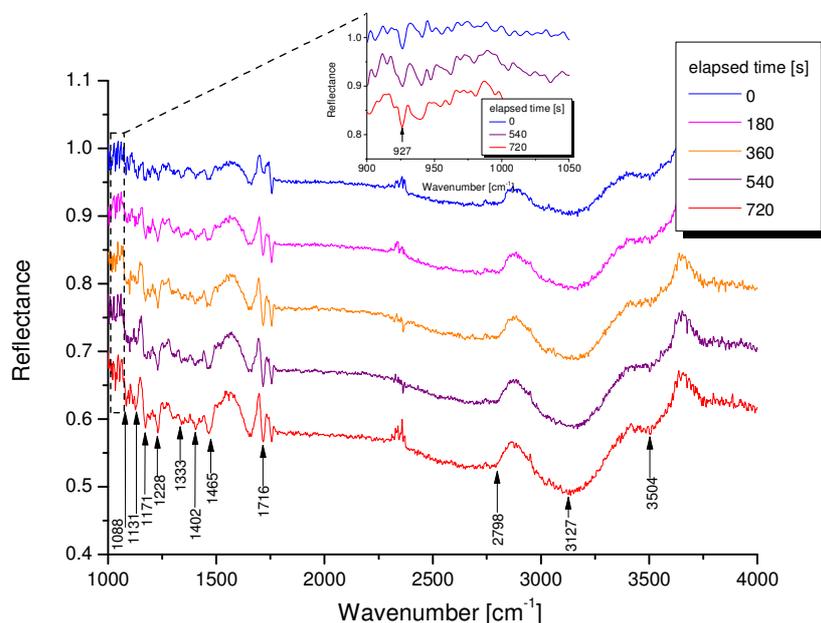


Figura 9.4: spettri differenziali della GA riscaldata a 85°C e adsorbita su un substrato di biossido di titanio al 75% dove sono messi in evidenza gli assorbimenti dovuti alla GA adsorbita. Nel riquadro è messa in evidenza la frequenza a 927  $\text{cm}^{-1}$  misurata negli spettri differenziali ottenuti impiegando un substrato di  $\text{TiO}_2$  al 30%. Per chiarezza alcuni spettri sono stati spostati verso il basso.

Le frequenze sperimentali riportate nella Figura 9.4 sono state ottenute dalla media delle frequenze misurate sugli spettri differenziali ottenuti da tutte le ripetizioni fatte in laboratorio secondo la modalità presentata nel Capitolo 5.

Come si può osservare nella Figura 9.4 e anticipato nel paragrafo 5.5 sono state misurate solo alcune delle bande di vibrazione ascrivibili alla molecola adsorbita sul substrato di biossido di titanio dal momento che anch'esso assorbe la radiazione infrarossa e impedisce così di accedere alla regione spettrale al di sotto di circa 1000  $\text{cm}^{-1}$  permettendo l'individuazione dei soli assorbimenti che si trovano al di sopra di tale soglia.

La banda osservata a circa 3504  $\text{cm}^{-1}$  è attribuibile al modo normale  $\nu_1$  dovuto allo stretching della funzionalità ossidrilica che si sposta a seguito dell'interazione di circa 45  $\text{cm}^{-1}$  verso numeri d'onda inferiori rispetto ai 3549  $\text{cm}^{-1}$  riportati in letteratura per la glicolaldeide in fase gas; questo è coerente con l'instaurarsi di un legame ad idrogeno tra il protone ossidrilico e un ossigeno superficiale, fenomeno confermato anche dall'involuppo allargato con cui si presenta la banda corrispondente, che ha complicato la localizzazione precisa del massimo di assorbimento. La transizione fondamentale  $\nu_4$  dovuta allo stretching del gruppo funzionale carbonilico è osservata sperimentalmente a 1716  $\text{cm}^{-1}$  vale a dire spostata di 38  $\text{cm}^{-1}$  a numeri d'onda più bassi rispetto ai

1754  $\text{cm}^{-1}$  della stessa vibrazione nella molecola libera; anche in questo caso la direzione in cui si osserva lo spostamento suggerisce che anche il gruppo funzionale C=O sia coinvolto nell'adsorbimento con il substrato e nello specifico si può pensare ad un'interazione tra l'atomo di ossigeno carbonilico e uno ione  $\text{Ti}^{4+}$  della superficie. La banda a 1333  $\text{cm}^{-1}$  è molto probabilmente attribuibile alla vibrazione  $\nu_7$  così come le transizioni fondamentali  $\nu_5$  e  $\nu_6$  rispettivamente alle frequenze osservate di 1465  $\text{cm}^{-1}$  e 1402  $\text{cm}^{-1}$ . Gli assorbimenti a 3127  $\text{cm}^{-1}$  e 2798  $\text{cm}^{-1}$  sono presumibilmente riferiti alle vibrazioni  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_{13}$  e in modo analogo quelli a 1228  $\text{cm}^{-1}$ , 1171  $\text{cm}^{-1}$  e 1088  $\text{cm}^{-1}$  sono correlabili con le vibrazioni  $\nu_9$ ,  $\nu_{14}$  e  $\nu_{15}$  anche se sulla base dei soli dati sperimentali risulta difficile effettuare un'assegnazione più precisa e pertanto è necessario ricorrere alle simulazioni computazionali per fare un'assegnazione dettagliata di queste frequenze osservate sperimentalmente.

## 9.2 – Confronto tra Spettri Vibrazionali Simulati e Sperimentali

Al fine di poter effettuare il confronto tra le frequenze vibrazionali calcolate per la GA adsorbita sul biossido di titanio e quelle osservate sperimentalmente negli spettri registrati in laboratorio, i valori calcolati delle frequenze armoniche devono essere corretti per includere gli effetti dovuti all'anarmonicità e a tal fine è prassi comune ricorrere all'uso dei cosiddetti scaling factors. Purtroppo non è detto che questi ultimi siano presenti in letteratura per la particolare coppia funzionale/basis set impiegati nei calcoli, inoltre essi considerano l'anarmonicità delle vibrazioni in modo medio e dunque non sono specifici per la molecola in esame e infine sono tutti inferiori all'unità e di conseguenza il loro impiego porta sempre a numeri d'onda inferiori rispetto al valore armonico, cosa che si verifica generalmente, ma con delle eccezioni. Per ovviare a questo problema, le frequenze vibrazionali armoniche calcolate per la molecola adsorbita sono state scalate con l'utilizzo di scaling factors appositamente determinati per la glicolaldeide. Nello specifico essi sono stati ricavati dal rapporto tra le frequenze sperimentali della molecola in fase gas per i diciotto modi normali della molecola e quelle armoniche calcolate ai tre diversi livelli di teoria utilizzati in questa tesi. Gli scaling factor così ottenuti sono stati utilizzati per ricavare i valori delle frequenze armoniche scalate per tutti i modi normali di vibrazione della GA adsorbita sul  $\text{TiO}_2$ .

Nelle Tabelle 9.1, 9.2 e 9.3 sono presentati i valori delle diciotto frequenze armoniche scalate per i tre diversi livelli di teoria utilizzati in questa tesi: M06-2X/pc-1, PBE0-D3/pc-1 e B3LYP-D2/pc-1.

Tabella 9.1: Frequenze armoniche scalate ( $\text{cm}^{-1}$ ) per il sistema  $\text{GA}\cdots(\text{TiO}_2)_7$  ottenute a livello di teoria M06-2X/pc-1.

Modo normale	MOD. A	MOD. B	MOD. C	MOD. D	MOD. E
v <sub>1</sub>	3572	3596	3598	3423	3574
v <sub>2</sub>	2928	2941	2854	2923	2918
v <sub>3</sub>	2870	2824	2918	2878	2882
v <sub>4</sub>	1752	1658	1682	1753	1730
v <sub>5</sub>	1410	1435	1439	1457	1413
v <sub>6</sub>	1405	1412	1414	1412	1399
v <sub>7</sub>	1374	1356	1358	1355	1364
v <sub>8</sub>	1333	1300	1302	1247	1316
v <sub>9</sub>	1107	1124	1122	1089	1133
v <sub>10</sub>	849	899	901	884	875
v <sub>11</sub>	760	773	773	760	780
v <sub>12</sub>	339	391	394	411	265
v <sub>13</sub>	2946	2912	2914	2945	2931
v <sub>14</sub>	1193	1225	1223	1226	1183
v <sub>15</sub>	1048	1096	1091	1081	1052
v <sub>16</sub>	754	705	712	722	773
v <sub>17</sub>	360	270	281	419	395
v <sub>18</sub>	226	204	231	259	209

Tabella 9.2: Frequenze armoniche scalate ( $\text{cm}^{-1}$ ) per il sistema  $\text{GA}\cdots(\text{TiO}_2)_7$  ottenute a livello di teoria PBE0-D3/pc-1.

Modo normale	MOD. A	MOD. B	MOD. C	MOD. D	MOD. E
v <sub>1</sub>	3631	3339	3610	3368	3518
v <sub>2</sub>	2930	2941	2943	2916	2930
v <sub>3</sub>	2865	2878	2816	2870	2862
v <sub>4</sub>	1757	1746	1696	1755	1761
v <sub>5</sub>	1381	1431	1441	1471	1376
v <sub>6</sub>	1344	1408	1407	1426	1419
v <sub>7</sub>	1404	1353	1352	1360	1407
v <sub>8</sub>	1391	1257	1305	1265	1168
v <sub>9</sub>	1114	1072	1126	1089	1132
v <sub>10</sub>	848	868	891	880	832
v <sub>11</sub>	757	772	766	763	746
v <sub>12</sub>	305	271	255	414	273
v <sub>13</sub>	2954	2965	2924	2949	2950
v <sub>14</sub>	1193	1216	1231	1245	1326
v <sub>15</sub>	1049	1084	1081	1089	1049
v <sub>16</sub>	763	719	713	739	672
v <sub>17</sub>	342	401	344	539	318
v <sub>18</sub>	216	222	265	270	226

Tabella 9.3: Frequenze armoniche scalate ( $\text{cm}^{-1}$ ) per il sistema GA@anatasio(1 0 1) ottenute a livello di teoria B3LYP-D2/pc-1.

Modo normale	MOD. I	MOD. II	MOD. III	MOD. V	MOD. VI
$\nu_1$	3062	3452	3326	3199	3256
$\nu_2$	2866	2936	2899	3060	2987
$\nu_3$	2811	2817	2813	2977	2912
$\nu_4$	1740	1777	1743	1457	1481
$\nu_5$	1479	1470	1461	1394	1456
$\nu_6$	1437	1425	1437	1299	1386
$\nu_7$	1383	1378	1359	1206	1356
$\nu_8$	1367	1294	1357	1154	1278
$\nu_9$	1187	1135	1154	1092	1091
$\nu_{10}$	867	878	881	1008	808
$\nu_{11}$	768	770	782	837	848
$\nu_{12}$	353	418	423	642	735
$\nu_{13}$	2806	2959	2872	3003	2928
$\nu_{14}$	1240	1240	1230	1171	1238
$\nu_{15}$	1074	1075	1086	1074	1050
$\nu_{16}$	693	683	684	765	916
$\nu_{17}$	602	365	471	664	641
$\nu_{18}$	226	212	210	398	466

Grazie ai valori delle frequenze armoniche scalate riportate nelle Tabelle 9.1, 9.2 e 9.3 è stato possibile effettuare l'assegnazione delle frequenze sperimentali misurate e presentate nel paragrafo 9§.1. L'assegnazione e il confronto tra i risultati teorici e sperimentali sono riportati nelle Tabelle 9.4, 9.5 e 9.6 nelle quali le frequenze sperimentali misurate per la GA adsorbita sono messe in relazione alle corrispondenti frequenze scalate calcolate di ognuno dei modelli proposti ai diversi livelli di teoria utilizzati in questa tesi. Nelle ultime due righe di ogni tabella sono calcolate anche la MD "mean deviation" e la MAD "mean absolut deviation" che forniscono un indice di quanto le frequenze calcolate per ogni modello si discostano in media da quelle sperimentali e dunque permettono di valutare il grado di accordo delle varie configurazioni di adsorbimento con le evidenze sperimentali.

Tabella 9.4: Assegnazione delle frequenze ( $\text{cm}^{-1}$ ) vibrazionali sperimentali della GA adsorbita sul  $\text{TiO}_2$  sulla base dei valori calcolati ( $\text{cm}^{-1}$ ) a livello M06-2X /pc-1 per i cinque modelli di interazione considerati secondo l'approccio a cluster.

$\tilde{\nu}^{\text{Exp}}$	$\tilde{\nu}^{\text{Mod. A}}$	$\tilde{\nu}^{\text{Mod. B}}$	$\tilde{\nu}^{\text{Mod. C}}$	$\tilde{\nu}^{\text{Mod. D}}$	$\tilde{\nu}^{\text{Mod. E}}$
3504	3572 ( $\nu_1$ )	3596 ( $\nu_1$ )	3598 ( $\nu_1$ )	3423 ( $\nu_1$ )	3574 ( $\nu_1$ )
3127	2928 ( $\nu_2$ )	2941 ( $\nu_2$ )	2918 ( $\nu_3$ )	2923 ( $\nu_2$ )	2917 ( $\nu_2$ )
2798	2870 ( $\nu_3$ )	2824 ( $\nu_3$ )	2854 ( $\nu_2$ )	2878 ( $\nu_3$ )	2882 ( $\nu_3$ )
1716	1752 ( $\nu_4$ )	1658 ( $\nu_4$ )	1682 ( $\nu_4$ )	1753 ( $\nu_4$ )	1730 ( $\nu_4$ )
1465	1410 ( $\nu_5$ )	1435 ( $\nu_5$ )	1439 ( $\nu_5$ )	1457 ( $\nu_5$ )	1413 ( $\nu_5$ )
1402	1374 ( $\nu_7$ )	1356 ( $\nu_7$ )	1358 ( $\nu_7$ )	1412 ( $\nu_6$ )	1364 ( $\nu_7$ )
1333	1333 ( $\nu_8$ )	1300 ( $\nu_8$ )	1302 ( $\nu_8$ )	1355 ( $\nu_7$ )	1316 ( $\nu_8$ )
1228	<sup>a</sup>	1225 ( $\nu_{14}$ )	1223 ( $\nu_{14}$ )	1246 ( $\nu_8$ )	<sup>a</sup>
1171	1193 ( $\nu_{14}$ )	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	1226 ( $\nu_{14}$ )	1133 ( $\nu_9$ )
1131	1107 ( $\nu_9$ )	1124 ( $\nu_9$ )	1122 ( $\nu_9$ )	1089 ( $\nu_9$ )	1182 ( $\nu_{14}$ )
1088	1048 ( $\nu_{15}$ )	1096 ( $\nu_{15}$ )	1091 ( $\nu_{15}$ )	1081 ( $\nu_{15}$ )	1052 ( $\nu_{15}$ )
927	849 ( $\nu_{10}$ )	899 ( $\nu_{10}$ )	926 ( $\nu_{10}$ )	883 ( $\nu_{10}$ )	874 ( $\nu_{10}$ )
<b>MD (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	21	24	19	14	20
<b>MAD (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	57	47	47	51	60

<sup>a</sup> Per la frequenza sperimentale non si è trovata corrispondenza con il dato calcolato.

Tabella 9.5: Assegnazione delle frequenze ( $\text{cm}^{-1}$ ) vibrazionali sperimentali della GA adsorbita sul  $\text{TiO}_2$  sulla base dei valori calcolati ( $\text{cm}^{-1}$ ) a livello PBE0-D3/pc-1 per i cinque modelli di interazione considerati secondo l'approccio a cluster.

$\tilde{\nu}^{\text{Exp}}$	$\tilde{\nu}^{\text{Mod. A}}$	$\tilde{\nu}^{\text{Mod. B}}$	$\tilde{\nu}^{\text{Mod. C}}$	$\tilde{\nu}^{\text{Mod. D}}$	$\tilde{\nu}^{\text{Mod. E}}$
3504	3631 ( $\nu_1$ )	3339 ( $\nu_1$ )	3610 ( $\nu_1$ )	3368 ( $\nu_1$ )	3518 ( $\nu_1$ )
3127	2930 ( $\nu_2$ )	2941 ( $\nu_2$ )	2924 ( $\nu_{13}$ )	2915 ( $\nu_2$ )	2930 ( $\nu_2$ )
2798	2865 ( $\nu_3$ )	2878 ( $\nu_3$ )	2816 ( $\nu_3$ )	2870 ( $\nu_3$ )	2862 ( $\nu_3$ )
1716	1757 ( $\nu_4$ )	1746 ( $\nu_4$ )	1696 ( $\nu_4$ )	1754 ( $\nu_4$ )	1761 ( $\nu_4$ )
1465	1391 ( $\nu_8$ )	1431 ( $\nu_5$ )	1440 ( $\nu_5$ )	1470 ( $\nu_5$ )	1402 ( $\nu_7$ )
1402	1381 ( $\nu_5$ )	1408 ( $\nu_6$ )	1407 ( $\nu_6$ )	1425 ( $\nu_6$ )	1376 ( $\nu_5$ )
1333	1344 ( $\nu_6$ )	1353 ( $\nu_7$ )	1352 ( $\nu_7$ )	1359 ( $\nu_7$ )	1326 ( $\nu_{14}$ )
1228	<sup>a</sup>	1256 ( $\nu_8$ )	1305 ( $\nu_8$ )	1265 ( $\nu_8$ )	<sup>a</sup>
1171	1193 ( $\nu_{14}$ )	1216 ( $\nu_{14}$ )	1231 ( $\nu_{14}$ )	1245 ( $\nu_{14}$ )	1168 ( $\nu_8$ )
1131	1113 ( $\nu_9$ )	1083 ( $\nu_{15}$ )	1126 ( $\nu_9$ )	1089 ( $\nu_{15}$ )	1132 ( $\nu$ )
1088	1048 ( $\nu_{15}$ )	1072 ( $\nu_9$ )	1081 ( $\nu_{15}$ )	1089 ( $\nu_9$ )	1049 ( $\nu_{15}$ )
927	848 ( $\nu_{10}$ )	868 ( $\nu_{10}$ )	891 ( $\nu_{10}$ )	880 ( $\nu_{10}$ )	832 ( $\nu_{10}$ )
<b>MD (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	15	25	1	13	28
<b>MAD (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	63	60	48	59	50

<sup>a</sup> Per la frequenza misurata non si è trovata corrispondenza con il dato calcolato.

Tabella 9.6: Assegnazione delle frequenze ( $\text{cm}^{-1}$ ) vibrazionali sperimentali della GA adsorbita sul  $\text{TiO}_2$  sulla base dei valori calcolati ( $\text{cm}^{-1}$ ) a livello B3LYP-D2/pc-1 per i cinque modelli di interazione considerati secondo l'approccio periodico.

$\tilde{\nu}_{\text{Exp}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Mod. I}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Mod. II}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Mod. III}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Mod. V}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Mod. VI}}$
3504	3062 ( $\nu_1$ )	3452 ( $\nu_1$ )	3326 ( $\nu_1$ )	3199 ( $\nu_1$ )	3256 ( $\nu_1$ )
3127	2865 ( $\nu_2$ )	2936 ( $\nu_2$ )	2899 ( $\nu_2$ )	3060 ( $\nu_2$ )	2987 ( $\nu_2$ )
2798	2806 ( $\nu_{13}$ )	2817 ( $\nu_3$ )	2813 ( $\nu_3$ )	2977 ( $\nu_3$ )	2928 ( $\nu_{13}$ )
1716	1740 ( $\nu_4$ )	1777 ( $\nu_4$ )	1743 ( $\nu_4$ )	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
1465	1479 ( $\nu_5$ )	1470 ( $\nu_5$ )	1461 ( $\nu_5$ )	1457 ( $\nu_4$ )	1481 ( $\nu_4$ )
1402	1437 ( $\nu_6$ )	1425 ( $\nu_6$ )	1359 ( $\nu_7$ )	1394 ( $\nu_5$ )	1386 ( $\nu_6$ )
1333	1383 ( $\nu_7$ )	1378 ( $\nu_7$ )	1357 ( $\nu_8$ )	1299 ( $\nu_6$ )	1356 ( $\nu_7$ )
1228	1240 ( $\nu_{14}$ )	1294 ( $\nu_8$ )	1230 ( $\nu_{14}$ )	1206 ( $\nu_7$ )	1278 ( $\nu_8$ )
1171	1187 ( $\nu_9$ )	1135 ( $\nu_9$ )	1154 ( $\nu_9$ )	1154 ( $\nu_8$ )	1238 ( $\nu_{14}$ )
1131	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	1171 ( $\nu_{14}$ )	1091 ( $\nu_9$ )
1088	1074 ( $\nu_{15}$ )	1075 ( $\nu_{15}$ )	1086 ( $\nu_{15}$ )	1092 ( $\nu_9$ )	1050 ( $\nu_{15}$ )
927	867 ( $\nu_{10}$ )	878 ( $\nu_{10}$ )	881 ( $\nu_{10}$ )	828 ( $\nu_{16}$ )	916 ( $\nu_{16}$ )
<b>MD (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	56	11	41	24	11
<b>MAD (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	85	51	53	68	71

<sup>a</sup> Per la frequenza misurata non si è trovata corrispondenza con il dato calcolato.

Come è possibile osservare nelle ultime tre tabelle, per ogni modello di interazione proposto, non è stato possibile effettuare in alcuni casi la corrispondenza tra dato sperimentale e valore calcolato (si veda ad esempio la frequenza osservata a  $1131 \text{ cm}^{-1}$  nei modelli I, II e III nella Tabella 9.6) inoltre, sempre consultando le tabelle, appare evidente come l'assegnazione di ogni banda sperimentale dipenda dal modello considerato; infatti, si nota ad esempio che la frequenza sperimentale a  $1402 \text{ cm}^{-1}$ , per il modello A a livello di teoria M06-2X/pc-1 è corrispondente alla vibrazione  $\nu_7$  mentre per il modello D è attribuibile al modo normale  $\nu_6$ ; analogamente, nei calcoli svolti con il funzionale PBE0-D3 e basis set pc-1 la frequenza misurata a  $1402 \text{ cm}^{-1}$  è assegnata alla vibrazione  $\nu_5$  nel modello A, mentre alla  $\nu_6$  nella configurazione di adsorbimento D. Anche per quanto riguarda l'approccio periodico, si nota nella Tabella 9.6 come la medesima frequenza sperimentale sia attribuita al modo normale  $\nu_6$  nel modello I mentre nelle configurazioni di adsorbimento III e V essa sia assegnata rispettivamente alle vibrazioni  $\nu_7$  e  $\nu_5$ . Sempre in merito al confronto tra le frequenze osservate sperimentalmente e quelle calcolate ai diversi livelli di teoria impiegati in questa tesi, si può notare come per i risultati ottenuti mediante l'approccio a cluster con l'utilizzo del funzionale M06-2X e il basis set pc-1 le deviazioni media assolute (MAD) siano intorno a  $50 \text{ cm}^{-1}$  per i modelli B, C e D e di circa  $60 \text{ cm}^{-1}$  per quelli A ed E (inoltre entrambi prevedono un blue shift della vibrazione  $\nu_1$ ). Da un punto di vista medio, si può affermare che i modelli B e C approssimano meglio i dati sperimentali, anche se per entrambi non è stato possibile effettuare la corrispondenza tra il valore calcolato e quello della frequenza osservata a  $1171 \text{ cm}^{-1}$ . Per contro, il modello di

interazione D che presenta una MAD di poco superiore, riesce a spiegare lo spostamento verso numeri d'onda inferiori della frequenza  $\nu_1$  (riscontrato dall'analisi degli spettri sperimentali) e lascia pressoché invariata la vibrazione  $\nu_4$ , mentre i modelli B e C prevedono un red shift della vibrazione  $\nu_4$  ma calcolano un blue shift per il modo normale  $\nu_1$ , contrariamente alle evidenze sperimentali. Da quanto detto, si può dedurre che per i calcoli eseguiti con il funzionale M06-2X e il basis set pc-1 il modello che meglio si accorda con le indicazioni sperimentali è il modello D.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti sempre con l'approccio a cluster, ma a livello di teoria PBE0-D3/set pc-1 sono state calcolate delle MAD di circa  $60 \text{ cm}^{-1}$  per i modelli A, B e D e di circa  $50 \text{ cm}^{-1}$  per quelli C ed E. Sulla base della mean absolut deviation si arriverebbe ad affermare che proprio questi due ultimi modelli approssimano meglio i dati sperimentali, tuttavia si nota come il modello C preveda uno spostamento a numeri d'onda minori per la vibrazione  $\nu_4$ , ma non per il modo normale  $\nu_1$  mentre nel modello E accade l'esatto opposto, ossia la vibrazione  $\nu_1$  è calcolata a numeri d'onda inferiori e la  $\nu_4$  a frequenze superiori e questo non trova riscontro con i dati osservati. Analogamente, nel modello A sia il modo normale  $\nu_1$  che quello  $\nu_4$  sono predetti a numeri d'onda superiori rispetto alla GA in fase gas, mentre nel modello D la vibrazione  $\nu_1$  subisce una ingente red shift ma resta invariata la frequenza  $\nu_4$ . Le considerazioni fatte per le configurazioni di adsorbimento A, C, D ed E portano pertanto ad affermare che il modello che meglio approssima le indicazioni sperimentali è il B, il quale prevede un red shift sia per la vibrazione  $\nu_1$  che per quella  $\nu_4$ .

A questo punto, per valutare quale sia il modello di interazione che nell'approccio a cluster può rappresentare al meglio le evidenze sperimentali tra il modello D a livello di teoria M06-2X/pc-1 e B a livello PBE0-D3/pc-1, è possibile avvalersi del supporto dei valori delle energie di interazione riportate nelle Tabelle 6.2 e 6.5 nelle quali si può osservare come per il modello D è stata calcolata una  $\Delta E_{(CP)}^{el.}$  pari a  $-25.8 \text{ kcal/mol}$  mentre per il modello B una  $\Delta E_{(CP)}^{el.+disp}$  a  $-34.6 \text{ kcal/mol}$ . Si può quindi affermare che i calcoli eseguiti a livello di teoria PBE0-D3/pc-1 prevedono una maggiore coerenza col dato sperimentale e inoltre le energie calcolate con questo funzionale prevedono che il Modello B risulti il più stabile tra tutti quelli proposti.

Per quanto riguarda i calcoli eseguiti con l'approccio periodico, nella Tabella 8.6 si può notare che il modello I presenta una MAD di  $85 \text{ cm}^{-1}$  e questo trova giustificazione con il fatto che esso è uno stato di transizione come previsto dalla frequenza immaginaria di  $-122 \text{ cm}^{-1}$  e per il quale è stata anche calcolata una  $\Delta E_{(CP)}^{el.+disp.}$  pari a  $-22.3 \text{ kcal/mol}$  ossia la seconda energia più bassa in valore assoluto tra quelle dei modelli studiati a livello di teoria B3LYP-D2/pc-1. In aggiunta a questo, anche i modelli V e VI non possono essere considerati delle configurazioni potenzialmente valide

per rappresentare i risultati sperimentali perché nel modello V il meccanismo di adsorbimento è dissociativo e comporta la perdita della funzionalità carbonilica; anche nel modello VI il legame C=O, a seguito dell'instaurarsi del legame covalente tra il carbonio carbonilico e l'ossigeno superficiale, porta alla formazione di un legame singolo C–O e alla perdita della vibrazione di stretching corrispondente al gruppo carbonilico. Restano dunque le geometrie di interazione II e III entrambe le quali forniscono una MAD di circa  $50 \text{ cm}^{-1}$ , ma solo il modello III prevede il red shift delle vibrazioni  $\nu_1$  e  $\nu_4$ , rispettivamente a  $3326 \text{ cm}^{-1}$  e  $1743 \text{ cm}^{-1}$ . L'efficacia di tale modello è supportata anche dal fatto che in base all'energia di adsorbimento calcolata ( $25.3 \text{ kcal/mol}$ ), esso rappresenta la configurazione più stabile delle 5 geometrie proposte nell'approccio periodico. Infine, confrontando i risultati dell'approccio a cluster (Modello B a livello PBE0-D3/pc-1) con quelli dell'approccio periodico (Modello III a livello B3LYP-D2/pc-1) si può affermare che le simulazioni periodiche offrono un migliore modello teorico dell'adsorbimento della GA sul substrato di biossido di titanio. Infatti è da far notare come nel Modello B dell'approccio a cluster la molecola sia spostata in modo da interagire con il bordo del cluster  $(\text{TiO}_2)_7$  e questo possa portare ad un contributo stabilizzante ma fittizio dovuto alla maggiore densità elettronica che si viene a creare lungo il perimetro della macromolecola che descrive il substrato. Inoltre, uno dei vantaggi del calcolo periodico è che simulando correttamente la morfologia della superficie di anatasio (1 0 1) permetta, simultaneamente, l'interazione tra l'ossigeno carbonilico e uno ione  $\text{Ti}^{4+}$  e il legame a idrogeno tra il protone ossidrilico e un atomo di ossigeno della superficie, che in ultima analisi, si traducono nel red shift delle vibrazioni  $\nu_1$  e  $\nu_4$  che è anche l'evidenza principale ottenuta dall'analisi degli spettri DRIFT registrati sperimentalmente.

## CONCLUSIONI

---

In questo lavoro di tesi è stato studiato l'adsorbimento della glicolaldeide (GA) sul biossido di titanio attraverso calcoli quantomeccanici *ab initio* basati sull'approccio DFT mediante due diversi metodi di calcolo: *cluster* e *periodico*. I risultati teorici relativi alle frequenze di vibrazione sono stati poi confrontati con quelli ottenuti sperimentalmente mediante la registrazione di spettri DRIFT (Riflettanza Diffusa nell'IR a Trasformata di Fourier) al fine di stabilire se la molecola è in grado di adsorbirsi sulla superficie e, in caso affermativo, determinare la configurazione di adsorbimento più probabile.

Relativamente all'approccio a cluster sono stati proposti cinque modelli di interazione (Mod. A – Mod. E) che si differenziano per l'orientazione assunta dalla molecola rispetto alla superficie del substrato di TiO<sub>2</sub> nonché per le funzionalità interessate nel processo di adsorbimento e per ognuno di essi sono state eseguite le ottimizzazioni geometriche seguite dal calcolo delle frequenze di vibrazione e delle energie di interazione. I calcoli sono stati condotti con l'utilizzo di due diversi funzionali, capaci di descrivere le forze di dispersione M06-2X e PBE0-D3, accoppiati a dei basis set scelti specificatamente per il tipo di calcolo da eseguire: nello specifico il basis set pc-1 per l'ottimizzazione geometrica e il calcolo delle frequenze mentre per la determinazione delle energie di interazione è stato utilizzato il basis set def2-TZVP.

Per quanto riguarda l'approccio periodico sono stati proposti sei modelli di interazione tra la molecola di GA e la superficie di anatasio (1 0 1) chiamati da Mod. I a Mod. VI per i quali, analogamente all'approccio a cluster, sono state eseguite le ottimizzazioni geometriche e sulla base di queste il calcolo delle frequenze di vibrazione e delle energie di adsorbimento secondo il livello di teoria B3LYP-D2 abbinato a basis set di tipo double- $\zeta$  per l'ottimizzazione geometrica e il calcolo delle frequenze, mentre per il calcolo delle energie sono stati utilizzati basis set triple- $\zeta$ .

Parallelamente a questo lavoro di simulazione molecolare, sono stati registrati in laboratorio degli spettri DRIFT dai quali sono stati ricavati i valori delle frequenze di vibrazione attribuibili alla GA in interazione con il biossido di titanio (80% anatasio e 20% rutilo). Queste generalmente differiscono da quelle del composto in fase gas, poiché l'interazione con il substrato induce delle modificazioni strutturali nella molecola che si ripercuotono nelle rispettive frequenze di vibrazione. Al fine di poter effettuare il confronto tra le frequenze vibrazionali calcolate per la GA adsorbita sul biossido di titanio e quelle osservate sperimentalmente negli spettri registrati in laboratorio, i valori

calcolati sono stati corretti per gli effetti di anarmonicità mediante degli “scaling factors” definiti “ad hoc” per i modi normali della GA.

Dal confronto tra la simulazione computazionale e i dati ricavati dagli spettri registrati in laboratorio emerge che tra gli approcci a cluster, quello che impiega il funzionale PBE0-D3 sembra fornire risultati leggermente migliori rispetto al funzionale M06-2X: a livello PBE0-D3/pc-1 è stato riscontrato un maggiore accordo tra esperimento e teoria nonché una maggiore coerenza tra le frequenze di vibrazione e le energie di interazione. In particolare, la configurazione di adsorbimento più stabile è data dal Modello B in cui l'interazione avviene attraverso l'ossigeno e il protone ossidrilico della GA rispettivamente con un atomo di titanio e ossigeno del cluster e tra il carbonio del gruppo carbonilico e un idrogeno del gruppo CH<sub>2</sub> con uno stesso atomo di ossigeno del TiO<sub>2</sub>. I valori delle frequenze di vibrazione di questa configurazione di adsorbimento approssimano meglio i dati osservati infatti è previsto correttamente il red shift sia della vibrazione  $\nu_1$  che di quella  $\nu_4$ , fenomeno confermato sperimentalmente dal confronto tra i dati sperimentali delle frequenze di vibrazione della GA in fase gas e i valori misurati dagli spettri della GA adsorbita. A supporto di questo vi è anche il valore dell'energia di adsorbimento che risulta essere di -34.6 kcal/mol, il più stabile tra i cinque proposti. Tuttavia questo risultato potrebbe essere parzialmente alterato perché la molecola a seguito dell'ottimizzazione geometrica è stata collocata nel bordo del cluster dove è presente una maggiore densità elettronica.

Per contro, nell'approccio periodico nel quale viene simulata correttamente la morfologia a dente di sega della superficie di anatasio (1 0 1), il modello che meglio simula i risultati sperimentali è il Modello III nel quale l'interazione interessa entrambe le funzionalità della GA causando i red shift delle vibrazioni  $\nu_1$  e  $\nu_4$ , come osservato sperimentalmente. A supporto di questa evidenza c'è il valore dell'energia di adsorbimento calcolata di -25.3 kcal/mol che rappresenta la configurazione più stabile tra quelle proposte.

Inoltre nelle simulazioni svolte adottando il calcolo periodico, uno dei modelli sviluppati (Modello V) porta alla formazione da parte della GA di una struttura ad anello a tre termini molto tensionata, con un'energia di adsorbimento pari a sole -9.6 kcal/mol. Questa previsione di calcolo, apparentemente di poco interesse ai fini dell'adsorbimento della molecola sulla superficie, può invece rappresentare il punto di partenza per ulteriori processi reattivi che coinvolgono specie eventualmente co-adsorbite sulla superficie. In effetti la struttura epossidica che si viene a generare dal chemiadsorbimento della GA sul biossido di titanio si presenta a subire ulteriori reazioni chimiche per dar luogo a strutture più complesse o degradarsi in molecole più semplici, sempre grazie all'ausilio della superficie adsorbente.

In conclusione, i dati ricavati dimostrano per la prima volta che la glicolaldeide interagisce favorevolmente con il  $\text{TiO}_2$  rappresentando un requisito fondamentale per tutti i possibili processi catalitici e reattivi che possono essere mediati dalla superficie. A tale scopo, i modelli di adsorbimento sviluppati rappresentano il punto di partenza per ulteriori studi rivolti a simulare i processi reattivi che avvengono tra la molecola e specie co-adsorbite di rilevanza atmosferica (quali radicali OH) e astrofisica (come per esempio HCN, radicali HCO,  $\text{CH}_3\text{O}$ , ecc...). Infine le energie di adsorbimento rappresentano un parametro fondamentale nei modelli sviluppati per riprodurre l'abbondanza delle molecole organiche negli spazi interstellari e circumstellari.

# Bibliografia

---

- [1] V. Barone ed., Computational Strategies for Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York (2012).
- [2] D.C. Young, Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real – word problems, New York (2012).
- [3] A. A. Jaber, C. Ceccarelli, C. Kahane, E. Caux, *Astrophys. J.* **791**, 29, (2014)
- [4] R. T. Garrod, S. L. W. Weaver, *Chem. Rev.* **113**, 8939 (2013).
- [5] P. de Marcellus, C. Meinert, I. Myrgorodska, L. Nahon, T. Buhse, L. Le Sergeant d’Hendecourt, U. J. Meierhenrich, *PNAS*, **112**, 965, (2015).
- [6] A. Rimola, V. Taquet, P. Ugliengo, N. Balucani, C. Ceccarelli, *A&A*, **572**, A70, (2014).
- [7] A. M. Shaw, *Astrochemistry*, John Wiley & Sons, Chichester (2006).
- [8] H.-P. Gail, E. Sedlmayr, *Faraday Discuss.* **109**, 303 (1998).
- [9] T. J. Johnson, R. L. Sams, L. T. M. Profeta, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 4096, (2013).
- [10] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, I. P. Breitenbach, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 499, (1981).
- [11] C. Ferronato, J. J. Orlando, G. S. Tyndall, *J. Geophys. Res.*, **103**, 25579, (1998).
- [12] C. Bacher, G. S. Tyndall, J. J. Orlando, *J. Atmos. Chem.*, **39**, 171, (2001).
- [13] <http://www.meteoweb.eu> (Consultato il giorno 21/05/2015).
- [14] J. K. Jørgensen, C. Favre, S. E. Bisschop, T. L. Bourke, E. F. van Dishoeck, M. Schmalzl, *Astrophys. J.*, **757**, L4, (2012).
- [15] P. Carbonniere, C. Pouchan, *Theor. Chem. Acc*, **131**, 1183, (2012).
- [16] H. Michelsen, P. Klaboe, *J. Mol. Struct.*, **4**, 293, (1969).
- [17] V. Mohaček – Grošev, B. Prugovečki, S. Prugovečki, N. Strukan, *J. Mol. Struct.*, **1047**, 209, (2013).
- [18] [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html) (Consultato il giorno 22/05/2015).
- [19] S. Fischer et al., *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **83**, 53, (1997).
- [20] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53, (2003).
- [21] F. Labat, P. Baranek, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 341, (2008).
- [22] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95**, 69, (1995).
- [23] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **107**, 2891, (2007).

- [24] (a) A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C*, **1**, 1, (2000); (b) *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515, (2008).
- [25] <http://www.ideegreen.it/palazzo-italia-expo-2015-milano-39897.html> (consultato il 30 Settembre 2015).
- [26] K. B. Lipkowitz, R. Larter, T. R. Cundari, *Reviews in Computational Chemistry*, **21**, 1, (2005).
- [27] P. Atkins, J. De Paula, *Chimica Fisica*, 4<sup>Ed.</sup> Zanichelli (2004).
- [28] M. Bortoluzzi, *Approccio qualitativo alla Chimica Computazionale*, ARACNE, Roma, (2009).
- [29] J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, 2<sup>Ed.</sup> John Wiley & Sons, Chichester, (1998).
- [30] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. II, 2<sup>Ed.</sup> Krieger Publishing Company, Malabar, (1989).
- [31] S. F. Boys, *P. Roy. Soc. Lond. A* **200**, 542, (1950).
- [32] (a) T. H. Dunning, Jr, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007, (1989); (b) R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796, (1992); (c) A. K. Wilson, T. van Mourik, T. H. Dunning, Jr, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **388**, 339, (1996).
- [33] (a) A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571, (1992); (b) A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829, (1994), (c) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Phys.* **7**, 3297, (2005).
- [34] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'arco, M. Llunell, *CRYSTAL14 User's Manual*, University of Torino, Torino, 2014.
- [35] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098, (1988).
- [36] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785, (1988).
- [37] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [38] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [39] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [40] N. Tassinato, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 5659 (2015).
- [41] N. Tassinato, A. Turchetto, P. Stoppa, A. Pietropolli Charmet, S. Giorgianni, *J. Chem. Phys.* **142**, 134310 (2015).
- [42] S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **1**, 211 (2011).
- [43] J. Klimeš, A. Michaelidis, *J. Chem. Phys.* **137**, 12090 (2012).
- [44] L. A. Burns, A. Vázquez-Mayagoita, B. G. Sumpter, C. D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **134**, 084107 (2011).
- [45] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **125**, 194101 (2006).
- [46] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).

- [47] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **25**, 1463 (2004).
- [48] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [49] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [50] O. A. Vydrov, T. J. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **133**, 244103 (2010).
- [51] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [52] N. Tasinato, *Infrared Spectroscopy of Atmospheric and Astrophysical relevant Molecules: Spectral analysis, Line parameter retrievals and Study of collisional decay processes*, Tesi di Dottorato, (2010).
- [53] A. R. Leach, *Molecular Modelling Principles and Applications*, 2<sup>nd</sup> Ed. PEARSON Prentice Hall, Harlow, (2001).
- [54] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley, (2004).
- [55] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2<sup>nd</sup> Ed. Gaussian, Inc. Pittsburg, (1996).
- [56] Z. Qu, G. Kroes, *J. Phys. Chem. B*, **110** (18), 8998, (2006).
- [57] Gaussian 09, Revisions B.01 and D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [58] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2**, 73, (2012).
- [59] (a) F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **115**, 9113, (2001); (b) F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **117**, 9234, (2002).
- [60] <https://bse.pnl.gov/bse/portal>. (Consultato a Novembre 2014).
- [61] <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php> (Consultato a Novembre 2014).
- [62] M. F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **34**, 451, (2013).
- [63] D. Moro, *Riflettanza diffusa nell'IR (DRIFT) applicata all'adsorbimento di inquinanti atmosferici su TiO<sub>2</sub>*, Tesi di Laurea Magistrale (a. a. 2012/2013).

- [64] J.M. Olinger, P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **47**, 687 (1993).
- [65] J. Scaranto, D. Moro, N. Tasinato, P. Stoppa, S. Giorgianni, *Spectrochim. Acta A*, **136**, 1614 (2015).
- [66] N. Tasinato, D. Moro, P. Stoppa, A. Pietropolli Charmet, P. Toninello, S. Giorgianni, *Appl. Surf. Sci.* **353**, 986 (2015).
- [67] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [68] A. Drochner, G.H. Vogel, in: R. Schäfer, P.C. Schmidt Eds., *Methods in Physical Chemistry*, Wiley, Weinheim, pp. 445–475 (2012).
- [69] M. Biczysko, P. Panek, G. Scalmani, J. Bloino, V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 2115, (2010).
- [70] C. Puzzarini, M. Biczysko, V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 828, (2010).
- [71] N. Tasinato, *Int. J. Quantum Chem.* **114**, 1472, (2014).
- [72] K. Madsen, H. B. Nielsen, O. Tingleff, *Methods for Non-linear Least Squares Problems*, 2<sup>nd</sup> Ed. (Informatics and mathematical modeling, Technical University of Denmark, Lyngby, 2004).
- [73] N. Tasinato, A. Pietropolli Charmet, P. Stoppa, S. Giorgianni, *Mol. Phys.* **108**, 677, (2010).

# Ringraziamenti

---

Ringrazio il Prof. Stoppa e tutto il gruppo di Spettroscopia Molecolare e Chimica Computazionale del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi dell'Università Ca' Foscari Venezia per avermi permesso di passare con loro dei mesi nei quali ho potuto partecipare a questo progetto di ricerca, in particolar modo voglio ringraziare il Dott. Nicola Tasinato per tutto quello che mi ha insegnato e per gli aiuti ricevuti con enorme disponibilità per la realizzazione di questa tesi. Un grazie particolare alla mia famiglia per avermi permesso di raggiungere anche questo importante traguardo.

Ringrazio inoltre il Consorzio Interuniversitario CINECA per le risorse computazionali messe a disposizione nell'ambito del progetto NIB3 (Non-covalent interactions in Biomolecular Building Blocks, codice HP10CGDAVH).

