

Calcolo di Spettri Vibrazionali di Cristalli da Principi Primi

di Marco Pagliai*, Carlo Cavazzoni, Gianni Cardini**, Giovanni Erbacci, Michele Parrinello***, Vincenzo Schettino**

* Dipartimento di Chimica, Università di Firenze

** Dipartimento di Chimica e LENS (European Laboratory for Non-linear Spectroscopy), Università di Firenze

*** Scuola Normale Superiore, Pisa e Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zurich

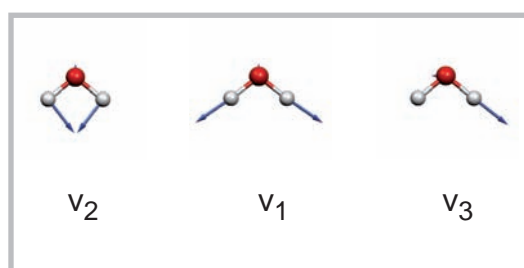
The simulation of Raman spectra for all crystal symmetries was implemented in the CPMD code during a fellowship at CINECA. A series of calculations to assess the accuracy of the code were performed for water and ammonia molecules and for naphthalene crystal. The Raman spectra for the naphthalene system were computed in the same temperature and pressure conditions adopted in the experimental measurements. Thanks to this approach it was possible to carry out a direct comparison between simulations and experiments.

Lo stage formativo organizzato al CINECA a conclusione della seconda edizione della “Scuola Specialistica di Calcolo Parallelo” ha avuto come obiettivo la generalizzazione del codice per il calcolo di spettri Raman per qualunque simmetria della cella di simulazione nel programma CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics). In questo articolo verrà delineata l'importanza del calcolo di spettri Raman e saranno discussi i risultati preliminari ottenuti. Atomi e molecole sono i “costituenti” di base della materia. Le proprietà chimiche e fisiche della materia possono essere ricondotte alla struttura e alle interazioni dei costituenti. Per conoscere come gli atomi o le molecole sono organizzati e come interagiscono si possono utilizzare particolari “sonde”. Generalmente, la struttura e le informazioni sulle mutue interazioni tra i costituenti sono ottenute tramite tecniche spettroscopiche o diffrattometriche. Onde elettromagnetiche di varie lunghezze

d'onda (dai raggi X al lontano infrarosso) o particelle (neutroni o più raramente atomi di elio) sono usate come sonda. In particolare, a livello spettroscopico le informazioni relative all'organizzazione strutturale delle molecole e all'interazioni in cui sono coinvolte sono ottenute utilizzando come sonde delle radiazioni che vengono assorbite o diffuse. La spettroscopia di assorbimento nella regione infrarossa (IR) e di diffusione (Raman) nel visibile forniscono informazioni su come la molecola vibra, per cui si parla di “spettroscopia vibra-

Spectra calculations. Vibrational of crystals from first principles

Figura 1: Vibrazioni per la molecola dell'acqua. Le frecce indicano le direzioni di movimento oscillatorio degli atomi



zionale”. Tali vibrazioni avvengono, come mostrato in Figura 1 nel caso della molecola dell’acqua, a frequenze caratteristiche per la sostanza in esame, e sono registrate come picchi in uno spettro tramite spettroscopia infrarossa o Raman. Si ottiene così l’impronta digitale del campione in esame.

I modi di vibrazione risentono dell’intorno della molecola, subendo variazioni in frequenza a seconda delle interazioni che questa instaura con l’ambiente circostante. Si può pertanto risalire dall’informazione spettroscopica al tipo di interazioni in cui la molecola è coinvolta. Questo consente di ricavare utili informazioni sul campione che si sta analizzando, tanto che queste tecniche spettroscopiche possono essere applicate, ad esempio, per:

- ottenere proprietà strutturali ed identificare gruppi funzionali;
- seguire modificazioni strutturali al variare delle condizioni termodinamiche (transizioni di fase);
- comprendere l’interazione tra farmaco e substrato in campo biologico;
- identificare la composizione chimica di sostanze nel restauro di beni culturali;
- applicazioni in diagnostica medica.

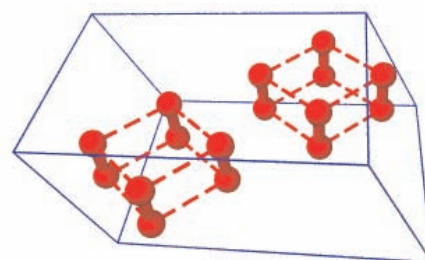
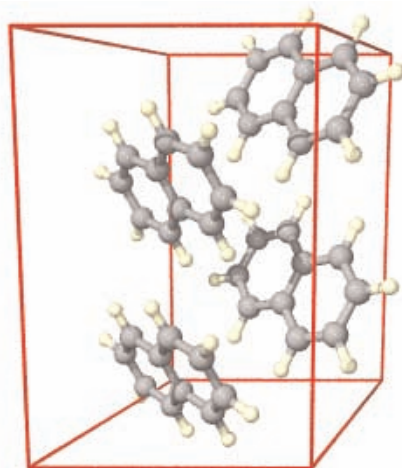
pressione) alle quali sono stati ottenuti quelli sperimentali. Questo è particolarmente importante quando si studiano sistemi in condizioni estreme, ad esempio, di pressione e temperatura. Questi sistemi negli ultimi anni hanno destato un notevole interesse nella comunità scientifica e tecnologica per lo sviluppo di nuovi materiali e nuove tecniche di sintesi. Poiché le interazioni che hanno luogo in queste condizioni differiscono sensibilmente da quelle che si hanno a temperatura e pressione ambiente, sono richiesti metodi teorico-computazionali che possano tener conto delle forti variazioni della struttura elettronica. Le simulazioni di dinamica molecolare classica, in cui si segue l’evoluzione temporale di un sistema soggetto a forze dovute ad un potenziale di interazione semiempirico, non possono tenere conto in modo accurato di tali variazioni. Queste sono invece correttamente descritte tramite la dinamica molecolare Car-Parrinello, in cui il potenziale è determinato da principi primi, nell’ambito della teoria della funzionale densità (DFT).

Per avere un confronto diretto tra esperimenti e simulazioni è tuttavia richiesta la possibilità di ottenere la stessa tipologia di spettri. Il programma CPMD è in grado di calcolare gli spettri IR, mentre può ottenere gli spettri Raman solo per celle di simulazione con angoli di 90° , benché la teoria, sviluppata nel gruppo del prof. Parrinello, consenta il calcolo indipendentemente dalla simmetria della cella di simulazione. Questo costituisce un limite di applicabilità del programma, perché si può avere la necessità di studiare sistemi per i quali è richiesta una cella di simulazione con angoli diversi da 90° . Questa situazione si presenta frequentemente quando si ha a che fare con transizioni solido-solido indotte dalla pressione o dalla temperatura e, in genere, per la maggior parte dei composti

Figura 2, a sinistra:
Cella di simulazione
del cristallo di naftalene

Figura 3, a destra:
Cella primitiva del
cristallo di ossigeno
nella fase ϵ

Benché la strumentazione per l’esecuzione di misure IR e Raman sia largamente diffusa, è spesso necessario disporre di programmi che permettano di predire o aiutino ad interpretare gli spettri sperimentali. Da qui l’importanza di avere un metodo computazionale che consenta di ottenere gli spettri IR e Raman nelle stesse condizioni termodinamiche (temperatura e



organici allo stato solido.

Durante lo stage presso il CINECA si è generalizzata la subroutine per il calcolo degli spettri Raman, rendendo possibile l'applicazione del metodo a qualunque tipologia di cella di simulazione. Sono state apportate alcune sostanziali modifiche al codice, cosicché durante il calcolo del tensore polarizzabilità (dalla cui variazione nel tempo si ottengono gli spettri Raman) viene calcolato anche il momento di dipolo (dalla cui variazione nel tempo si ottengono gli spettri IR). L'applicazione di queste modifiche ha pertanto la conseguenza di consentire, con lo stesso costo computazionale, il calcolo sia dello spettro infrarosso che Raman.

La corretta messa a punto della procedura computazionale è stata verificata eseguendo i test su una serie di sistemi molecolari (acqua e ammoniaca) in cui si è variato la simmetria della cella di simulazione (cercando di mantenere costante il volume al fine di poter confrontare i risultati). I calcoli sono stati eseguiti in larga parte su supercomputer presso il Consorzio. I risultati, come atteso, sono gli stessi indipendentemente dalla simmetria della cella di simulazione utilizzata.

Per valutare l'accuratezza nella riproduzione degli spettri Raman si è cercato di eseguire una simulazione per un sistema reale di notevole interesse: l'ossigeno (O₂). Recentemente [Fujihisa et al. Phys. Rev. Lett. 97, (2006): 085503 e Lundegaard et al. Nature 443, (2006): 201] è stata caratterizzata la fase ϵ dell'ossigeno. Questa presenta una cella monoclina (un angolo diverso da 90°) in cui sono presenti dei cluster di O₈ costituiti da 4 molecole interagenti di O₂, come si può osservare in Figura 2.

Questo tipo di sistema sarebbe stato l'ideale per testare la corretta riproducibilità di uno spettro Raman per celle con simmetrie diverse da quella cubica. Tuttavia, come è già stato osservato [Serra et al. Phys. Rev. Lett 80, (1998): 5160], vi sono notevoli problemi a livello DFT nello studio delle interazioni tra le molecole di ossigeno. Sono al momento in corso una serie di calcoli ad alto livello di teoria per cercare di riprodurre correttamente questa fase.

Pertanto si è pensato di studiare un sistema che presentasse sempre una cella con almeno un angolo diverso da 90°, di cui fossero noti gli spettri Raman per un confronto tra risulta-

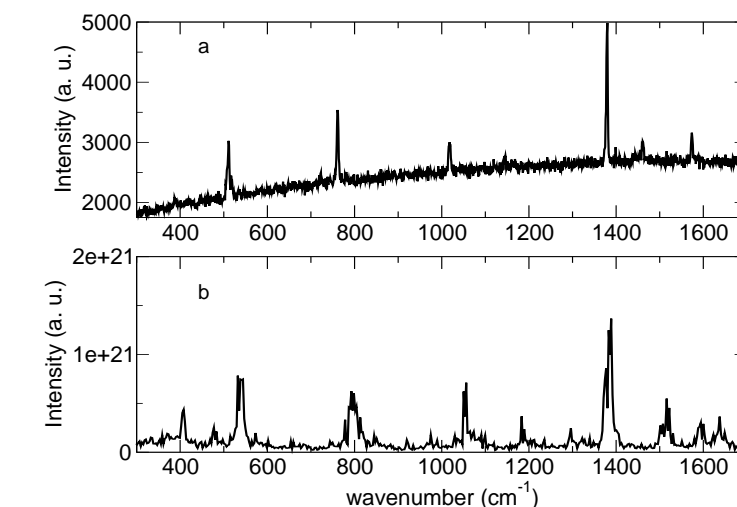


Figura 4: Spettro Raman misurato (a) e calcolato (b) del naftalene

ti sperimentali e teorici e nel quale non fossero presenti peculiarità nelle interazioni intermolecolari capaci di inficiare l'applicabilità dell'approccio DFT. Si è quindi studiato il cristallo di naftalene, la cui struttura è riportata in Figura 3, anch'essa caratterizzata da una cella monoclina.

Si è eseguito una simulazione di dinamica molecolare Car-Parrinello di ~13 ps (131072 step) a temperatura ambiente, e sono stati ottenuti gli spettri calcolando il tensore polarizzabilità per 4096 configurazioni equispaziate durante la simulazione (una ogni 32 step di dinamica). Con questa procedura sono stati ottenuti con elevata risoluzione gli spettri Raman. Gli spettri simulati riproducono con buona fedeltà sia la posizione che l'intensità relativa dei picchi Raman, come si può osservare in Figura 4.

I risultati conseguiti durante lo stage sono la dimostrazione della corretta generalizzazione del codice, resa possibile grazie al supporto informatico e alla potenza di calcolo messi a disposizione dal CINECA. A seguito di questa collaborazione il programma CPMD potrà essere applicato a tutta una serie di problematiche, che non potevano in precedenza essere correttamente trattate.

Per ulteriori informazioni:
superc@ Cineca.it

<http://www.cpmc.org>

doi:10.1388/notizie-58-03