



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Studio dei meccanismi di riorientamento

delle molecole d' acqua

Relatore

Prof. Pier Luigi Silvestrelli

Laureando

Daniele Mellino

Anno Accademico 2019/2020



---

*A chi amo, ho amato e amerò.*

# Indice

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduzione</b>                     | <b>v</b>  |
| <b>1 Metodi</b>                         | <b>1</b>  |
| 1.1 Teoria del Funzionale Densità (DFT) | 1         |
| 1.1.1 Formulazione di Hohenberg e Kohn  | 1         |
| 1.1.2 L'assunzione di Kohn-Sham         | 2         |
| 1.1.3 Local density approximation       | 2         |
| 1.1.4 GGA                               | 2         |
| 1.2 Quantum Espresso                    | 3         |
| 1.2.1 Basi di onde piane                | 3         |
| 1.2.2 Pseudopotenziali                  | 3         |
| 1.2.3 Schema autoconsistente            | 3         |
| 1.3 "Minimum Energy Path"               | 4         |
| 1.3.1 Metodo "Nudged Elastic Band"      | 4         |
| 1.3.2 Climbing Image NEB                | 4         |
| <b>2 Risultati</b>                      | <b>6</b>  |
| 2.1 Energie di legame                   | 6         |
| 2.2 Cooperatività                       | 7         |
| 2.2.1 Cooperatività statica             | 7         |
| 2.2.2 Cooperatività dinamica            | 9         |
| <b>Conclusioni</b>                      | <b>12</b> |

# Introduzione

L'acqua è il composto chimico più abbondante sulla faccia della Terra ed anche il principale costituente della vita come la conosciamo. L'oceano, da solo, ne contiene grossomodo  $1.4 \times 10^{24}$  grammi, altri  $0.8 \times 10^{24}$  sono contenuti in forma di cristalli di ghiaccio nelle rocce che compongono la crosta terrestre. Il corpo umano ne contiene circa il 65% del suo peso e tessuti importanti come cervello e polmoni raggiungono anche l'80%. L'importanza dell'acqua nei processi interni ed esterni è chiara agli studiosi fin dall'antichità [1].

Le peculiari proprietà che la rendono un composto così importante sono imputabili alla sua capacità di formare legami a idrogeno. Il legame idrogeno (HB, hydrogen bond in inglese) indica l'interazione tra un atomo fortemente elettronegativo (detto accettore) ed un idrogeno legato covalentemente ad un altro atomo anch'esso elettronegativo (detto donatore). È un legame relativamente debole spesso dell'ordine di 200-300 meV, ciononostante è uno dei legami intermolecolari più efficaci. Ci sono diversi tipi di HBs le cui energie di dissociazione vanno da 1 a 1.7 eV, indice del fatto che la forza di legame si deve a vari contributi (elettrostatici, dispersivi, induttivi ecc.). Nei sistemi composti da poche molecole d'acqua il contributo dominante è, tuttavia, quello elettrostatico. La caratteristica più importante del legame idrogeno è la sua non additività, due legami a idrogeno possono rafforzarsi o indebolirsi a seconda della configurazione in cui si trovano le molecole. Questo effetto prende il nome di, rispettivamente, cooperatività e anticooperatività. Si può pensare ad un legame idrogeno come alla fase iniziale della reazione di trasferimento di un protone; in un HB stabile,  $X - H \cdots Y$ , un legame parziale è già stabilito  $H \cdots Y$  e il legame X-H in concomitanza si indebolisce, allungandosi. In presenza di altri legami HB la distanza tra X-H diventa maggiore di quella di un legame covalente allo stesso modo anche la distanza X-Y si allunga leggermente. La distanza Y-H, tuttavia diminuisce rendendo possibili vari scenari [2]. In catene di 2 o più HBs questo effetto rende i legami HBs, più forti (come nelle catene omodromiche) o più deboli (come nelle catene eterodromiche) [3].

Per studiare questi effetti, acquisisce un ruolo chiave la simulazione numerica. Essa è un importante strumento di lavoro perchè dà una visione immediata dei meccanismi molecolari e fornisce risultati che possono essere comparati con gli esperimenti [4].

In particolare si investigheranno piccoli sistemi di molecole d'acqua attraverso una simulazione 'ab initio', ovvero che parta da principi primi, basata sul Metodo del Funzionale Densità. Le simulazioni 'ab initio' hanno infatti il vantaggio di non richiedere nessun input empirico, necessitando solo delle posizioni iniziali degli atomi e, ovviamente, delle costanti fisiche.

Nel lavoro che segue si mostreranno effetti rilevanti della cooperatività in sistemi costituiti da alcune molecole d'acqua.



# Capitolo 1

## Metodi

### 1.1 Teoria del Funzionale Densità (DFT)

La Teoria del Funzionale Densità (Density Functional Theory-DFT) è una teoria quantistica a molti corpi usata nello studio di sistemi a molti elettroni (atomi, molecole). Essa, a differenza di altri metodi, non usa la funzione d'onda totale del sistema, che nel caso di un sistema ad  $N$  elettroni ha  $3N$  variabili. La formulazione moderna della teoria del funzionale della densità ha avuto origine con il famoso articolo di P. Hohenbger e W. Kohn(HK) del 1964 [5]. Gli autori dimostrarono che un ruolo chiave può essere assegnato alla densità di particelle per lo stato fondamentale di un sistema a molti corpi. La densità diventa quindi la variabile base per la descrizione del sistema in quanto tutte le proprietà osservabili possono essere considerate funzionali unici della densità dello stato fondamentale, la quale dipende da sole 3 variabili spaziali. Vediamo gli elementi fondamentali di questa teoria.

#### 1.1.1 Formulazione di Hohenberg e Kohn

La formulazione di Hohenberg e Kohn(HK) si applica a qualsiasi sistema di particelle interagenti in un potenziale esterno  $V_{ext}(\vec{r})$ .

Dato un sistema con  $N$  atomi ed  $M$  elettroni, utilizzando l'approssimazione di Born-Oppenheimer possiamo scrivere l'equazione agli autovalori come:

$$\hat{H}_e \Psi = [T + V + U] \Psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^M \nabla_i^2 + \sum_i^M V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi$$

dove  $T$  descrive il contributo cinetico degli elettroni,  $U$  l'interazione elettrone-elettrone mentre  $V$  rappresenta l'interazione tra nuclei e tra elettroni e nuclei.

La formulazione di HK mette al centro la densità elettrica che è definita come :

$$\rho(\vec{r}) = M \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_M \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M).$$

e si basa su due teoremi:

**Teorema 1.** *Per qualsiasi sistema di particelle interagenti soggetto all'azione di un potenziale esterno  $V_{ext}(\vec{r})$ , tale potenziale è determinato unicamente, a meno di una costante, dalla densità di particelle nello stato fondamentale.*

**Teorema 2.** *Si può definire un funzionale universale per l'energia,  $E(\rho)$ , in termini della densità  $\rho(\vec{r})$ , valido per qualsiasi potenziale esterno  $V_{ext}(\vec{r})$ . Per  $V_{ext}(\vec{r})$  dato l'energia esatta dello stato fondamentale del sistema è il minimo globale di questo funzionale e la densità  $\rho(\vec{r})$  che minimizza il funzionale è la densità esatta dello stato fondamentale.*

Il teorema 1 ci permette, in linea teorica, di determinare tutte le proprietà del sistema una volta nota la densità dello stato fondamentale  $\rho_0(\vec{r})$ . Il teorema 2 ha come corollario che la conoscenza del funzionale  $E(\rho)$  è sufficiente, da sola, a determinare esattamente l'energia e la densità dello stato fondamentale, ma non di quelli eccitati. Dato quindi il nostro sistema con  $M$  elettroni avremo che l'energia, dipendente da  $\rho$ , può essere scritta come:

$$E(\rho) = T(\rho) + U(\rho) + V(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r$$

dove  $F_{HK} = T(\rho) + U(\rho)$  rappresenta il termine che, se conosciuto, permetterebbe di risolvere l'equazione di Schrödinger esattamente. Purtroppo però una forma esplicita di tale funzionale non è nota per cui per minimizzare  $E(\rho)$  è necessario utilizzare espressioni approssimate.

### 1.1.2 L'assunzione di Kohn-Sham

Kohn e Sham assunsero che l'esatta densità del sistema fondamentale può essere rappresentata dalla densità dello stato fondamentale di un sistema fittizio composto da particelle non interagenti [6]. Rimpiazzarono quindi un problema non risolvibile analiticamente con uno esattamente risolvibile (con metodi numerici) con tutta la difficoltà del problema a molti corpi incorporata in un funzionale energia di scambio e correlazione  $E_{xc}(\rho)$ . Nell'approccio di Kohn-Sham il funzionale energia dello stato fondamentale dipende dalla densità ed è dato da:

$$E_{KS}(\rho) = T_S(\rho) + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{Hartree}(\rho) + E_{II} + E_{xc}(\rho) \quad (1.1)$$

ove  $T_S(\rho)$  è l'energia cinetica del sistema a particelle non interagenti,  $V_{ext}(\vec{r})$  è il potenziale esterno dovuto ai nuclei o ad un campo esterno,  $E_{Hartree}(\rho)$  è il termine di Hartree che descrive la repulsione Coulombiana classica tra gli elettroni,  $E_{II}$  descrive l'interazione tra i nuclei. Il termine più delicato sul quale bisogna fare delle approssimazioni, è  $E_{xc}(\rho)$  ed è un funzionale universale della densità. Kohn e Sham lo definiscono come  $E_{xc}(\rho) = F_{HK}(\rho) - T_S(\rho) - E_{Hartree}(\rho)$ . Fin qui se conoscessimo  $E_{xc}$  queste equazioni ci fornirebbero, minimizzando  $E(\rho)$  l'energia esatta dello stato fondamentale. La accuratezza del metodo sta tutta nella buona approssimazione di questo funzionale, con scelte diverse che conducono ad approssimazioni diverse.

### 1.1.3 Local density approximation

Una delle approssimazioni più usate nell'ambito della DFT, è la cosiddetta LDA (local-density approximation), dove il funzionale dipende solo dalla densità alle coordinate spaziali in cui è valutato e non ad esempio dalla sua derivata [7]. Al centro, c'è il modello di un gas di elettroni uniforme, ovvero un sistema in cui gli elettroni si muovono in un background uniforme positivo e tale che il sistema totale sia neutro. Si assume quindi di poter scrivere  $E_{xc}$  nella forma :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r}$$

in cui  $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  è l'energia di scambio-correlazione di un gas di particelle uniforme di densità  $\rho(\vec{r})$ .

### 1.1.4 GGA

L'approssimazione LDA è troppo basilica per molte applicazioni. L'accuratezza può essere migliorata, ad esempio, usando le approssimazioni di gradiente generalizzato (GGAs) in cui  $E_{xc}$  dipende anche dal gradiente della densità di elettroni, ovvero è della forma :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r})))d\vec{r}$$

Generalmente le GGA offrono un buon compromesso tra efficienza computazionale e accuratezza.



## 1.2 Quantum Espresso

L'approccio di Kohn e Sham ha reso il metodo DFT uno dei più utilizzati per lo studio di strutture elettroniche 'ab initio'. In questa tesi i calcoli DFT-GGA sono stati effettuati usando il software Quantum Espresso [8], distribuito gratuitamente sotto la GNU General Public License. Quantum Espresso(QE) fa uso della DFT usando un set di base di onde piane e un approccio a pseudopotenziale come descritto brevemente nel seguito.

### 1.2.1 Basi di onde piane

Nel sistema fittizio non interagente assunto da Kohn-Sham, le particelle sono descritte dall'hamiltoniana:

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}).$$

Supponendo che il potenziale  $V_{eff}(\vec{r})$  sia periodico, il teorema di Bloch ci permette di scrivere gli orbitali elettronici del sistema fittizio  $\phi_n(\vec{r})$  come somma infinita di onde piane:

$$\phi_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

dove  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  è una funzione con la stessa periodicità del potenziale. Siccome, ovviamente, QE non può eseguire una somma infinita, è necessario introdurre un cutoff ("ecutrho") che determina il numero totale di onde piane usate per determinare gli orbitali. La densità elettronica si trova poi da :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k},n} |u_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2$$

L'utilizzo della base di onde piane ha il vantaggio di essere una rappresentazione indipendente dalle posizioni nucleari, è semplice da trattare essendo ortonormale e permette di calcolare facilmente la densità. Non riesce però, per un cutoff limitato, a rappresentare gli elettroni di core, dato che questi ultimi sono localizzati in prossimità del nucleo. Per considerarli in modo efficiente QE utilizza gli pseudopotenziali.

### 1.2.2 Pseudopotenziali

Nell'approssimazione di pseudopotenziale si semplifica il contributo degli elettroni di core, dato che non contribuiscono significativamente nella creazione di legami chimici, trattando il loro effetto introducendo un potenziale opportuno (pseudopotenziale). Le due classi di pseudopotenziali più usate sono i Norm-Conserving-PseudoPotential (NCPP) [9] e gli Ultra Soft PseudoPotential(USPP) [10].

### 1.2.3 Schema autoconsistente

QE risolve le equazioni di Kohn-Sham con un metodo autoconsistente.

Innanzitutto  $V_{eff}(\vec{r})$  sarà della forma :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

dove  $V(\vec{r})$  denota il contributo nucleare del potenziale esterno agente su gli elettroni del sistema fittizio e racchiude il contributo degli pseudopotenziali, il termine integrale rappresenta il termine di Hartree che descrive l'interazione elettrone-elettrone, mentre  $V_{xc}$  è il termine di scambio correlazione. I termini di Hartree e di scambio correlazione sono funzionali della densità elettronica  $\rho$ . La stessa densità dipende dalle autofunzioni elettroniche del sistema fittizio  $\phi_n$ , che a loro volta si possono determinare conoscendo  $V_{eff}$ . QE parte da una densità elettronica di prova  $\rho_p(\vec{r})$ , data la quale è possibile determinare  $V_{xc}$  ed il termine di Hartree, nonché  $V_{eff}$ , dato che il termine  $V(\vec{r})$  è dato dagli pseudopotenziale usati. Una volta noto  $V_{eff}$ , QE risolve le equazioni di Kohn e Sham, da cui ricava

le autofunzioni  $\phi_n^c$ , dalle quali è possibile ricavare una nuova densità,  $\rho_c(\vec{r})$ . Confronta poi le due densità, se sono diverse, implementa come nuova densità di prova  $\rho_p^{new}$  media pesata di  $\rho_p(\vec{r})$  e  $\rho_c(\vec{r})$  e ripete i passaggi, altrimenti calcola l'energia totale del sistema  $E_1(\rho_p)$ , dopodiché se l'obiettivo è l'ottimizzazione strutturale del sistema, calcola le forze, sposta gli ioni, ripete i passaggi e continua fin quando vengono soddisfatte le seguenti condizioni:

1. la differenza di energia  $E_n - E_{n+1}$  è minore di un valore di soglia prefissato "etot\_conv\_thr";
2. ogni componente di ogni forza è minore di un valore di soglia prefissato "forc\_conv\_thr".

La regolazione di questi due parametri, etot\_conv\_thr e forc\_conv\_thr, determina l'accuratezza del metodo.

## 1.3 "Minimum Energy Path"

In fisica della materia condensata è un problema comune trovare l'altezza della barriera energetica ed il percorso a minor energia che c'è tra due configurazioni molecolari stabili. Il cammino a minore energia viene chiamato in letteratura MEP (minimum energy path). Mentre il punto di energia massima lungo il MEP è chiamato "saddle point" ed equivale alla barriera di attivazione del processo. Ci sono diversi metodi con cui è possibile trovare il MEP, in questo lavoro si è usato il pacchetto neb.x di Quantum Espresso dove è implementato il metodo "Nudged Elastic Band" (NEB), usato nella variante Climbing Image (CI) [11].

### 1.3.1 Metodo "Nudged Elastic Band"

Il NEB è un metodo a due punti, cioè assume note le configurazioni iniziale e finale. Genera poi tra le due una catena di immagini (o stati) attraverso, ad esempio, una interpolazione lineare. Ottiene così un percorso iniziale che tipicamente differirà dal MEP. Si potrebbe pensare di rilassare ogni immagine del percorso al fine di ricondurci al MEP, ma così facendo si otterrebbe la configurazione iniziale e/o finale. Per questo motivo il NEB lega le configurazioni intermedie con molle di costante elastica  $k$ , in questo modo ogni stato è costretto a rimanere tra il precedente e il successivo. Posso trattare quindi il percorso come una catena lineare elastica. Introduciamo le coordinate di reazione della  $i$ -esima immagine  $\vec{R}_i$ . In questo modo la forza che agisce su di essa è  $\vec{F}_i$ :

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i) + k_{i+1}(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i) - k_i(\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}) = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i) + \vec{F}_i^e$$

Questa definizione va incontro a problemi di "corner-cutting" e "sliding down" per cui non è generalmente in grado di riuscire a determinare l'immagine con energia massima. Il primo problema è dovuto alla forza elastica ortogonale al cammino, che una volta raggiunto il "saddle point" ne sposta la configurazione, come una particella che arriva nel punto di equilibrio con velocità non nulla. Il secondo invece, si nota nel caso in cui si sceglie una costante elastica bassa e comporta una rarefazione delle immagini nella zona del saddle point dovuta alla componente della forza vera  $\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)$  nella direzione parallela al cammino. Per evitare questi problemi il NEB considera come forza agente sugli stati  $\vec{F}_i^0$ :

$$\vec{F}_i^0 = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)|_{\perp} + \vec{F}_i^e|_{\parallel} \quad (1.3)$$

dove  $\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)|_{\perp}$  è la forza vera ortogonale al cammino e  $\vec{F}_i^e|_{\parallel}$  è la forza elastica parallela al cammino. Data questa catena lineare il NEB rilassa ogni configurazione, poi entro le costrizioni date dalle forze muove le immagini, in questo modo si riconduce al MEP.

### 1.3.2 Climbing Image NEB

Tipicamente nessuna delle immagini capita in corrispondenza o nelle strette vicinanze del saddle point, che andrebbe quindi stimato tramite interpolazione. Il metodo climbing image NEB(CI-NEB) è una piccola modifica del NEB, che conserva la forma del MEP e ottiene una migliore stima del saddle point.

Dopo qualche iterazione con il NEB, si identifica l'immagine con l'energia più alta  $i_{max}$ . La forza che agisce su questa immagine viene modificata dalla (1.3) in :

$$\vec{F}_{i_{max}} = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_{i_{max}}) + 2\vec{\nabla}V(\vec{R}_{i_{max}})|_{\parallel}$$

Questa è la forza dovuta al potenziale con le componenti lungo il cammino invertiti. L'immagine ad energia più alta non risente delle forze elastiche e le è permesso muoversi lungo il cammino di reazione in modo da trovare la configurazione a più alta energia. Quando il metodo CI-NEB raggiunge la convergenza, converge nel saddle point. Il CI-NEB ha, inoltre, il vantaggio di non richiedere un costo computazionale maggiore del semplice NEB.

# Capitolo 2

## Risultati

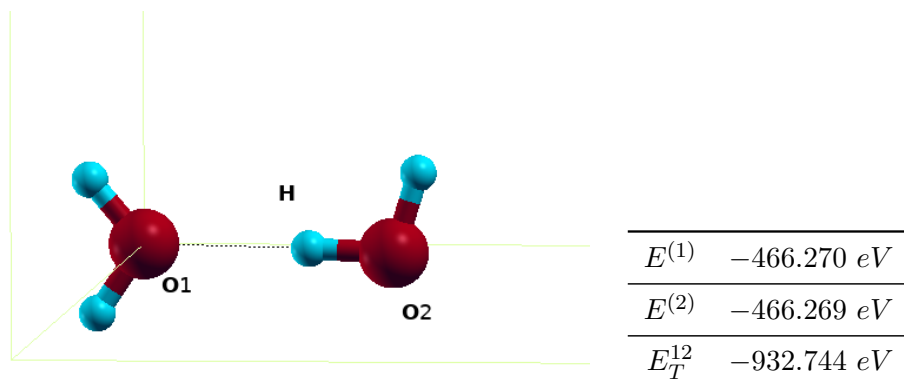
In questa sezione si presentano i risultati ottenuti applicando il metodo ab-initio descritto nella sezione precedente a piccoli insiemi di molecole d'acqua. Per descrivere le quali si sono usati gli pseudopotenziali O.pbe-rrkjus.UPF (USPP) per gli atomi di ossigeno e H.pbe-rrkjus.UPF (USPP) per gli idrogeni, disponibili su <http://www.quantum-espresso.org>. Per i calcoli si è usata una cella cubica di lunghezza 16 Å, in modo tale da poter considerare ogni cella del sistema periodico come isolata; Il valore di soglia per le forze, "forc\_conv\_thr" è stato fissato a  $10^{-3}$  u.a mentre quello per l'energie, "etot\_conv\_thr", a  $10^{-4}$  u.a . Tutti i grafici presentati in questa sezione sono eseguiti con i software Gnuplot [12] e XCRYSDen [13].

### 2.1 Energie di legame

Definiamo un metodo quantitativo legato all'energia di legame per caratterizzare la cooperatività. Dato un insieme di molecole, QE, dopo aver rilassato il sistema, ne calcola l'energia totale che indicheremo con  $E_T$ . Possiamo calcolare quindi l'energia di un legame  $E_B$  tra due molecole come la differenza di energia totale della configurazione in cui ci sono le due molecole  $E_T^{12}$  e delle configurazioni composte dalle singole molecole isolate  $E^{(1)}$  ed  $E^{(2)}$ .

$$E_B = E_T^{12} - E^{(1)} - E^{(2)} \quad (2.1)$$

Prima di simulare sistemi più complessi, si è studiato il sistema minimale, mostrato in figura 2.1(a), di due molecole d'acqua legate da un legame idrogeno. Per questa configurazione si trova che l'energia del legame idrogeno è  $-204$  meV, la distanza O1-H è  $1.92$  Å, quella H-O2 =  $0.98$  Å, mentre l'angolo tra O1-H-O2 è di  $178^\circ$ . Questi valori sono in accordo con quelli trovati in letteratura per il dimero di acqua. Perciò la scelta dei parametri usati fornisce una buona rappresentazione dell'energia di legame.



(a) Si è indicato con O1 e O2, l'ossigeno della molecola 1 e 2, (b) Energia delle configurazioni con H l'idrogeno che partecipa al legame.

Figura 2.1: Legame tra due molecole d'acqua.

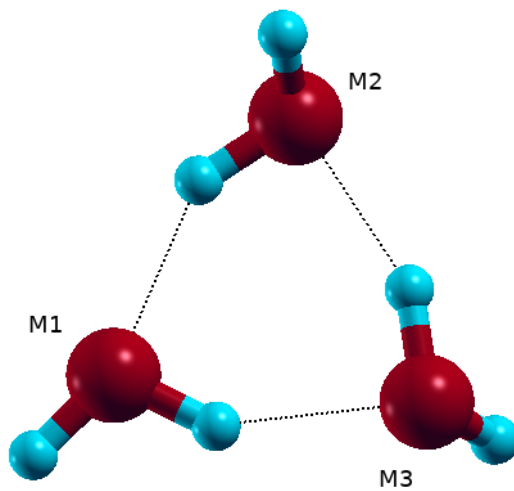
## 2.2 Cooperatività

Una caratteristica importante del legame idrogeno è la sua cooperatività. Viene chiamata **cooperatività** o **effetto cooperativo** la modifica della capacità di legame di una molecola se questa è già coinvolta in precedenti legami. È un fenomeno molto frequente nei sistemi chimici, inclusi quelli che contengono molecole d'acqua. Si nota che le diverse fasi dell'acqua (clusters, acqua liquida, ghiaccio) hanno valori di non-additività diversi, per cui una comprensione più approfondita della cooperatività aiuta ad avere maggiori informazioni sulle proprietà di bulk del sistema. Si danno ora delle definizioni operative di cooperatività e le si applicano a piccoli insiemi di molecole d'acqua.

### 2.2.1 Cooperatività statica

Dato un sistema di tre molecole d'acqua, si calcola il contributo cooperativo all'energia dei legami idrogeno. Definiamo **cooperatività statica**  $E^{COOP}$  la differenza tra l'energia totale del sistema  $E_T$ , le energie delle singole molecole  $E_i$  e le energie dei legami  $E_B$ .

Il primo sistema studiato è un trimero di acqua che ha tre legami idrogeno, in una configurazione **antioraria** come mostrato in Figura 2.2(a).



(a) Trimero di acqua con legami in senso antiorario.

|            |                                      |
|------------|--------------------------------------|
| $E^{(1)}$  | $-466.258 \text{ eV}$                |
| $E^{(2)}$  | $-466.260 \text{ eV}$                |
| $E^{(3)}$  | $-466.258 \text{ eV}$                |
| $E_T^{12}$ | $-932.741 \text{ eV}$                |
| $E_T^{13}$ | $-932.741 \text{ eV}$                |
| $E_T^{23}$ | $-932.721 \text{ eV}$                |
| $E_B^{12}$ | $-222 \text{ meV}$                   |
| $E_B^{13}$ | $-225 \text{ meV}$                   |
| $E_B^{23}$ | $-203 \text{ meV}$                   |
| $E_T$      | $-1399.580 \text{ eV}$               |
| $E^{COOP}$ | <b><math>-143 \text{ meV}</math></b> |

(b) Energia delle configurazioni.

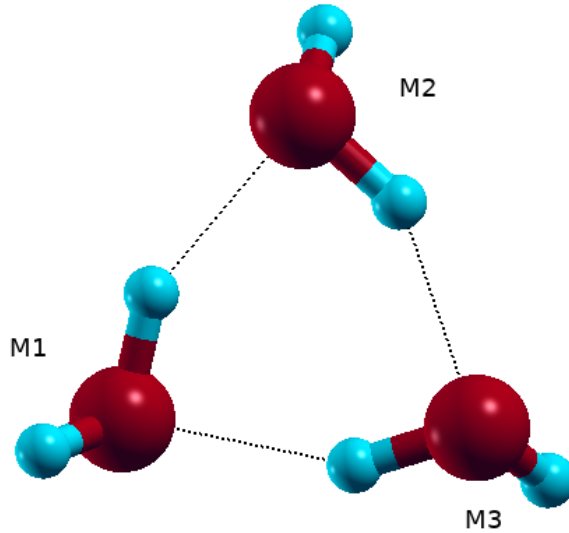
Figura 2.2: Prima configurazione

In tabella 2.2(b) vengono riportati i valori energetici trovati: si è indicato con  $E^{(i)}$  l'energia della molecola  $M_i$  isolata, con  $E_T^{ij}$  l'energia della configurazione con le sole molecole  $M_i$  e  $M_j$ , infine  $E_B^{ij}$  è l'energia del legame tra le molecole  $M_i$  e  $M_j$  definita nell'eq.(2.1).

La cooperatività statica risulta dunque :

$$E^{COOP} = E_T - E^{(1)} - E^{(2)} - E^{(3)} - E_B^{12} - E_B^{13} - E_B^{23} \sim -143 \text{ meV} \quad (2.2)$$

Per cui il contributo cooperativo medio per legame idrogeno, calcolato come rapporto tra energia cooperativa per legame e la media delle energie di legame idrogeno, è del 23%. Questa è l'energia "guadagnata" dal sistema sfruttando l'effetto cooperativo dei tre legami ad idrogeno. Si è analizzata poi la stessa configurazione, ma con i legami idrogeno disposti in senso **orario**, come in Figura 2.3(a).



(a) Trimero di acqua con legami in senso orario.

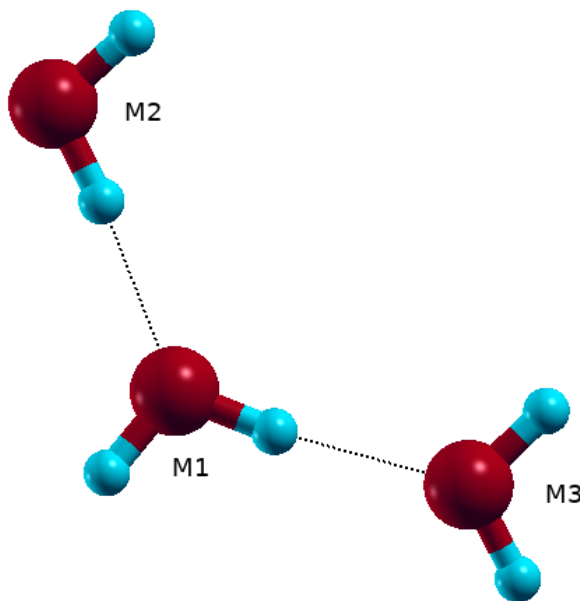
|                                     |                                      |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| $E^{(1)}$                           | $-466.252 \text{ eV}$                |
| $E^{(2)}$                           | $-466.264 \text{ eV}$                |
| $E^{(3)}$                           | $-466.260 \text{ eV}$                |
| $E_T^{12}$                          | $-932.709 \text{ eV}$                |
| $E_T^{13}$                          | $-932.726 \text{ eV}$                |
| $E_T^{23}$                          | $-932.749 \text{ eV}$                |
| $E_B^{12}$                          | $-193 \text{ meV}$                   |
| $E_B^{13}$                          | $-214 \text{ meV}$                   |
| $E_B^{23}$                          | $-225 \text{ meV}$                   |
| $E_T$                               | $-1399.551 \text{ eV}$               |
| <b><math>E^{\text{COOP}}</math></b> | <b><math>-154 \text{ meV}</math></b> |

(b) Energia delle configurazioni.

Figura 2.3: Seconda configurazione

In questa configurazione, il contributo cooperativo medio al legame idrogeno è del 24%. Quindi in entrambe le configurazioni, la cooperazione tra le molecole d'acqua rende i legami idrogeno più forti.

Si mostrano ora due disposizioni alternative di tre molecole di acqua in cui questo effetto è ridotto o addirittura agisce in modo inverso. Nella configurazione in Figura 2.4(a), il contributo cooperativo medio ai due legami idrogeno è del 12%, mentre in quella di Figura 2.5(a) si trova un effetto **anticooperativo**, che indebolisce i legami idrogeno.

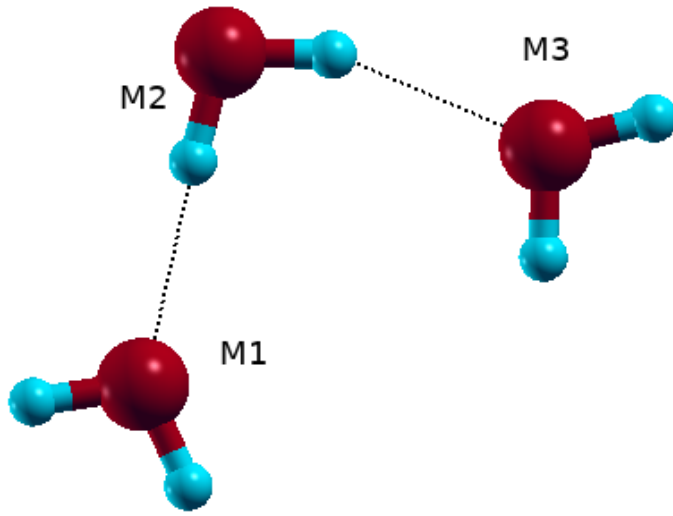


(a) Trimero di acqua con due legami.

|                                     |                                     |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $E^{(1)}$                           | $-466.265 \text{ eV}$               |
| $E^{(2)}$                           | $-466.267 \text{ eV}$               |
| $E^{(3)}$                           | $-466.270 \text{ eV}$               |
| $E_T^{12}$                          | $-932.739 \text{ eV}$               |
| $E_T^{13}$                          | $-932.740 \text{ eV}$               |
| $E_T^{23}$                          | $-932.563 \text{ eV}$               |
| $E_B^{12}$                          | $-207 \text{ meV}$                  |
| $E_B^{13}$                          | $-205 \text{ meV}$                  |
| $E_B^{23}$                          | $-26 \text{ meV}$                   |
| $E_T$                               | $-1399.289 \text{ eV}$              |
| <b><math>E^{\text{COOP}}</math></b> | <b><math>-48 \text{ meV}</math></b> |

(b) Energia delle configurazioni.

Figura 2.4: Terza configurazione



(a) Trimero di acqua con due legami, effetto anticooperativo.

|                                     |                                    |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| $E^{(1)}$                           | $-466.271 \text{ eV}$              |
| $E^{(2)}$                           | $-466.269 \text{ eV}$              |
| $E^{(3)}$                           | $-466.270 \text{ eV}$              |
| $E_T^{12}$                          | $-932.734 \text{ eV}$              |
| $E_T^{13}$                          | $-932.517 \text{ eV}$              |
| $E_T^{23}$                          | $-932.703 \text{ eV}$              |
| $E_B^{12}$                          | $-194 \text{ meV}$                 |
| $E_B^{13}$                          | $-25 \text{ meV}$                  |
| $E_B^{23}$                          | $-163 \text{ meV}$                 |
| $E_T$                               | $-1399.109 \text{ eV}$             |
| <b><math>E^{\text{COOP}}</math></b> | <b><math>34 \text{ meV}</math></b> |

(b) Energia delle configurazioni.

Figura 2.5: Quarta configurazione

## 2.2.2 Cooperatività dinamica

La cooperatività statica dà informazione su quanto cooperano le molecole per assumere una configurazione stabile, statica. A partire dalla barriera energetica di un processo che consiste nella rottura di uno o più legami,  $E_{BAR}$ , definiamo **cooperatività dinamica**,  $E^{DIN}$ , la differenza di energia tra la barriera energetica e la somma delle energie dei legami rotti  $E_B^S$ :

$$E^{DIN} = E_{BAR} - |E_B^S|$$

Questo parametro, nel caso in cui sia negativo, indica che l'energia per rompere i legami idrogeno è maggiore dell'effettiva energia necessaria alla reazione, è quindi indice che le molecole di acqua cooperano in modo tale da favorire la rottura del legame e quindi attivare la reazione. Si considera il caso in Figura 2.6, in cui viene rotto un legame tra le molecole M2 e M3 e se ne forma uno nuovo tra M1 e M3, la barriera energetica del processo,  $E_{BAR}$ , è di 96 meV e la cooperatività dinamica è:

$$E^{DIN} = E_{BAR} - |E_B^{23}| \sim -67 \text{ meV}$$

che corrisponde al 41% dell'energia del legame  $E_B^{23}$ .

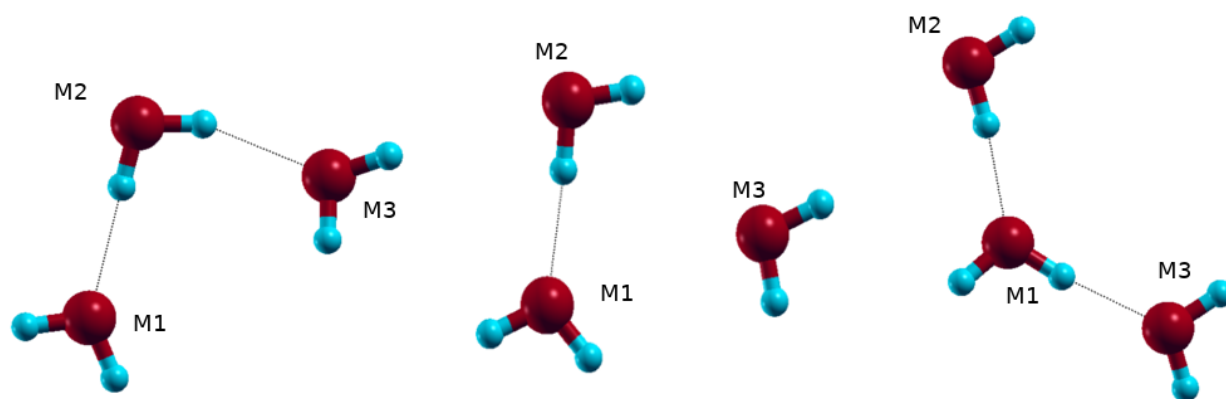


Figura 2.6: Si mostrano, partendo da sinistra, la prima, la terza (climbing image) e l'ultima immagine del cammino di reazione.

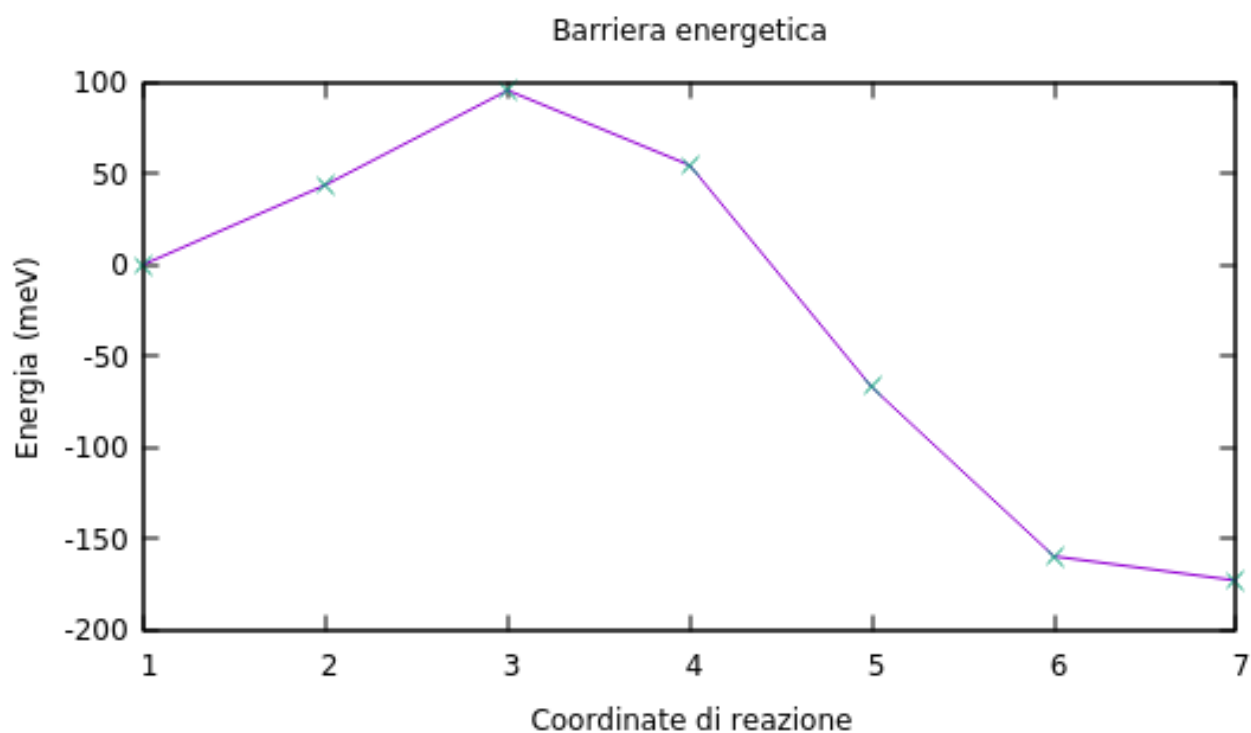


Figura 2.7: Cammino di reazione (CI)NEB

Il cammino energetico è caratterizzato dalla barriera energetica riportata in Figura 2.7.

Questo effetto è amplificato nella reazione più complessa descritta in Figura 2.8, dove si rompono e si riformano ben tre legami.



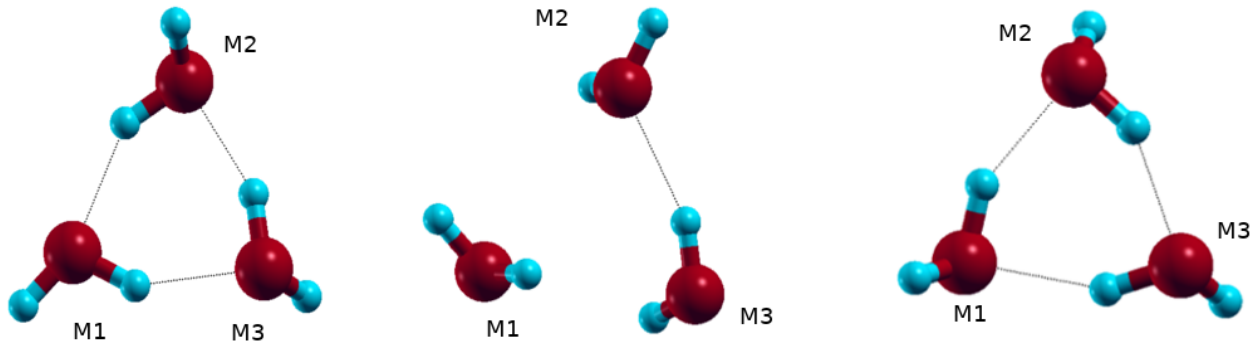


Figura 2.8: Si mostrano, partendo da sinistra, la prima, la quinta (climbing image) e l'ultima immagine del cammino di reazione.

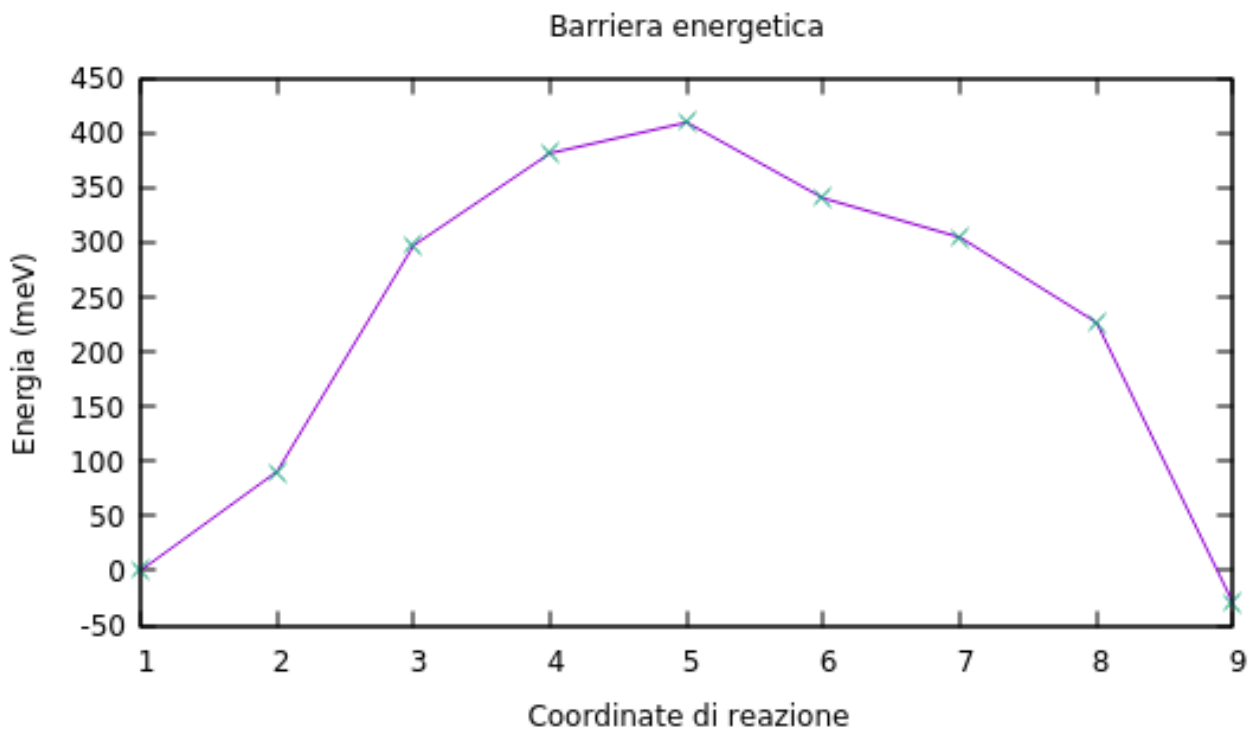


Figura 2.9: Cammino di reazione (CI)NEB

Il cammino energetico è caratterizzato dalla barriera energetica in Figura 2.9. Si trova per questa reazione (vedi Figura 2.8) che l'energia della barriera energetica del processo,  $E_{BAR}$ , è di 409 meV per cui:

$$E^{DIN} = E_{BAR} - |E_B^{12} + E_B^{13} + E_B^{23}| \sim -222 \text{ meV}$$

dove le  $E_B^{ij}$  sono riportate in Tabella 2.2(b). Essa corrisponde al 35% dell'energia complessiva dei tre legami.

Si noti che, per le configurazioni con tre legami idrogeno, al fine di ottenere un effetto cooperativo "dinamico" è essenziale la tridimensionalità. Se si limitano le molecole su un piano, la barriera energetica della reazione raddoppia ottenendo un effetto anticooperativo.

# Conclusioni

Si sono studiati alcuni meccanismi di riorientamento delle molecole d' acqua, con particolare attenzione agli effetti cooperativi, mediante simulazioni ab initio, basate sulla "Teoria del Funzionale Densità", considerando sistemi formati da tre molecole d' acqua. Si è visto che la cooperatività svolge un ruolo rilevante in questi sistemi. Si sono, infatti, trovate configurazioni stabili in cui il contributo cooperativo medio per legame è del 23% - 24% (Figura 2.2(a) e Figura 2.3(a)), ovvero configurazioni in cui le molecole si orientano e cooperano in modo tale da rafforzare i legami ad idrogeno. Viceversa, ci sono configurazioni stabili in cui le molecole anticooperano creando legami più deboli (vedi Figura 2.5(a) ).

Si è poi visto che la cooperazione delle molecole non riguarda solo configurazioni statiche. Grazie al metodo (CI)NEB, si sono calcolate le barriere energetiche di alcune reazioni, notando che l' energia per cui esse si realizzano è minore dell' energia necessaria per rompere i singoli legami, si trova addirittura che la cooperatività dinamica, come definita, corrisponde al 41% e al 35% dell' energie dei singoli legami (vedi Figura 2.6 e 2.8).

In prospettiva futura sarebbe interessante simulare sistemi di molecole d' acqua più complessi e analizzarne quantitativamente gli effetti cooperativi; caratterizzarne le configurazioni più stabili e confrontarli con quelli noti essere presenti nelle varie fasi dell' acqua, trovando una relazione tra cooperatività e le proprietà di bulk delle diverse fasi.

# Bibliografía

- [1] W.Kauzmann D.Eisenberg. *The Structure and Properties of Water*. Oxford Clarendon.
- [2] Pier Luigi Silvestrelli. Hydrogen bonding characterization in water and small molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 146, 244315, 2017.
- [3] José Manuel Guevara-Vela, Eduardo Romero-Montalvo, Víctor Arturo Mora Gómez, Rodrigo Chávez-Calvillo, Marco García-Revilla, Evelio Francisco, Ángel Martín Pendás, and Tomás Rocha-Rinza. Hydrogen bond cooperativity and anticooperativity within the water hexamer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:19557–19566, 2016.
- [4] Damien Laage and James T. Hynes. A molecular jump mechanism of water reorientation. *Science*, 311(5762):832–835, 2006.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [7] Viraht Sahni, K. P. Bohnen, and Manoj K. Harbola. Analysis of the local-density approximation of density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 37:1895–1907, Mar 1988.
- [8] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502 (19pp), 2009.
- [9] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979.
- [10] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892–7895, Apr 1990.
- [11] Graeme Henkelman, Blas P. Uberuaga, and Hannes Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22):9901–9904, 2000.
- [12] Thomas Williams, Colin Kelley, and many others. Gnuplot 4.4: an interactive plotting program. <http://gnuplot.sourceforge.net/>, March 2010.
- [13] Anton Kokalj. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, 28(2):155 – 168, 2003. Proceedings of the Symposium on Software Development for Process and Materials Design.