



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Studio da principi primi della transizione di fase  
ordine-disordine in una catena di molecole d’acqua

Relatore

Prof. Pier Luigi Silvestrelli

Laureando

Jacopo De Piccoli

Anno Accademico 2022/2023

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Metodo</b>	<b>2</b>
1.1 Teoria del Funzionale Densità . . . . .	2
1.1.1 Il problema agli autovalori . . . . .	2
1.1.2 La formulazione di Hohenbger e Kohn . . . . .	3
1.1.3 Metodo di Kohn-Sham . . . . .	3
1.1.4 Approssimazioni per l'Energia di Scambio e Correlazione . . . . .	4
1.1.5 Forze di Van der Waals . . . . .	5
1.2 Quantum Espresso . . . . .	7
1.2.1 Espansione in onde piane . . . . .	7
1.2.2 Pseudopotenziali . . . . .	7
1.2.3 Schema autoconsistente . . . . .	8
<b>2 Risultati</b>	<b>9</b>
2.1 Energie di legame . . . . .	9
2.2 Verifica preliminare . . . . .	10
2.2.1 Dimero dell'acqua . . . . .	10
2.2.2 Trimero dell'acqua . . . . .	10
2.3 Studio preliminare: Catena a 3 molecole . . . . .	11
2.3.1 Catena con legami ad idrogeno . . . . .	11
2.3.2 Catena con dipoli allineati . . . . .	11
2.3.3 Catena random . . . . .	12
2.3.4 Commento . . . . .	12
2.4 Catena a 7 molecole periodica . . . . .	13
2.4.1 Catena con legami ad idrogeno . . . . .	13
2.4.2 Catena con dipoli allineati . . . . .	14
2.4.3 Catena random . . . . .	15
2.4.4 Commento . . . . .	15
<b>Conclusioni</b>	<b>17</b>

## ABSTRACT

La transizione di fase ordine-disordine in una catena di molecole d'acqua equispaziate è stata studiata da principi primi, con un approccio basato sulla Teoria del Funzionale Densità. Dato che le molecole d'acqua sono dotate di un momento di dipolo permanente, fin quando la loro distanza reciproca è grande si ha una fase disordinata, mentre a distanze più corte si stabilisce una fase ordinata dove i momenti di dipolo delle molecole tendono ad allinearsi. La distanza intermolecolare assume pertanto il ruolo di un parametro d'ordine non-termico che caratterizza la transizione di fase. Si è cercato di stimare la distanza critica al di sotto della quale si stabilisce la fase ordinata, considerando anche il ruolo dei legami ad idrogeno e delle interazioni di van der Waals.

# Introduzione

Le transizioni di fase quantistiche (Quantum Phase Transitions, QPT) assumono un ruolo fondamentale nella descrizione di fenomeni in fisica della materia condensata, quali materiali magnetici [1] e composti di fermioni pesanti [2].

Recentemente sono state osservate anche in dispositivi quantistici preparati con atomi dipolari in reticoli ottici [3]. Uno degli approcci più comuni per ricreare interazioni dipolari tra specie atomiche e molecolari fa uso di stati elettronici fortemente eccitati, che richiedono un notevole uso di sistemi di controllo per proteggere lo stato finale da fenomeni di decoerenza, urti con altre particelle e reazioni chimiche.

Una possibile soluzione a questo problema è l'uso di molecole d'acqua nanoconfinata per comporre un reticolo ottico. Le molecole d'acqua, oltre a possedere un dipolo permanente, hanno il grande vantaggio di essere stabili e relativamente inerti, inoltre essendo una delle molecole più comuni nel pianeta Terra, hanno un costo molto ridotto rispetto ad altre sostanze.

Recentemente si è osservato un comportamento quantistico critico (Quantum critical behavior), in catene d'acqua nanoconfinata in berillio [4,5], cristalli di cordierite [6,7] e in nanotubi di carbonio [8]. In questi sistemi inoltre la catena assume comportamenti ferroelettrici, che normalmente non si osservano nella naturale disposizione esagonale del ghiaccio.

Risulta quindi interessante studiare le QPT in una catena di molecole d'acqua equispaziate, in quando possono rivestire un ruolo fondamentale nella costruzione di algoritmi quantistici.

In questa tesi si tenterà di stimare la distanza critica alla quale avviene la transizione di fase, sia a temperatura ambiente che a temperature più basse, con particolare attenzione al ruolo delle interazioni di Van der Waals. Per fare ciò si utilizzeranno simulazioni 'ab initio', che hanno il vantaggio di non richiedere in linea di principio nessun ingrediente empirico, basate sulla teoria del funzionale densità.

# Capitolo 1

## Metodo

### 1.1 Teoria del Funzionale Densità

Molti problemi della fisica possono essere ricondotti alla soluzione dell'equazione di Schroedinger per ricavare la funzione d'onda di un sistema a molti elettroni. Essendo un problema a molti corpi utilizzare un approccio diretto, che comporta la risoluzione di una funzione a  $3N$  gradi di libertà, risulta molto dispendioso in termini computazionali e dunque limita in modo considerevole la complessità dei sistemi potenzialmente studiabili.

La Teoria del Funzionale Densità (Density Functional Theory, DFT) si fonda sul lavoro di P. Hohenbger e W. Kohn (HK) del 1964 [9]: essi dimostrarono che le proprietà dello stato fondamentale di un sistema possono essere determinate esclusivamente a partire dalla densità elettronica. La teoria sfrutta questo risultato per studiare le proprietà del sistema utilizzando un funzionale dipendente esclusivamente dalla densità elettronica, abbassando dunque il numero di variabili da  $3N$  a sole 3 coordinate spaziali.

La teoria è largamente utilizzata in fisica e chimica, ma anche in altri campi quali lo studio di sistemi biologici. Il suo basso costo in termini computazionali e la sua ragionevole accuratezza infatti la rendono ottima sia come complemento alla verifica sperimentale sia come metodo di studio di nuove proprietà.

#### 1.1.1 Il problema agli autovalori

L'hamiltoniana della funzione d'onda elettronica (a  $N$  elettroni) può essere scritta, utilizzando l'approssimazione di Born-Oppenheimer, che assume i nuclei fermi per la risoluzione del problema elettronico data la differenza delle tipiche velocità ioniche ed elettroniche, come:

$$H_{el}\Psi_{el} = (T + V_{ee} + V)\Psi_{el} = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) \right] \Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (1.1)$$

Dove:

- $T$  = energia cinetica degli elettroni
- $V_{ee}$  = energia di interazione elettrone-elettrone
- $V_{ext}$  = termine potenziale che include l'interazione nucleo-elettrone + un eventuale potenziale esterno

La soluzione di questa equazione non è banale in quanto non separabile a causa del termine a due corpi  $V_{ee}$ .

Tra gli approcci alla risoluzione più comuni e storicamente più importanti c'è quello di Hartree-Fock (HF) che calcola esattamente il termine di scambio. Questo metodo, sebbene sia molto semplice e utile

per una prima stima, ha il grande problema di ignorare la correlazione elettronica, il che lo rende non utilizzabile in applicazioni che richiedono una maggiore accuratezza. Per ovviare a questo problema si sono sviluppati metodi più elaborati "post-HF" che tuttavia aumentano il costo computazionale in modo considerevole.

### 1.1.2 La formulazione di Hohenbger e Kohn

Un approccio diverso è utilizzato in DFT che basa la sua prima formulazione su un articolo del 1964 di P. Hohenbger e W. Kohn [9] in cui dimostrarono che:

1. La densità elettronica dello stato fondamentale determina univocamente il potenziale esterno  $V_{ext}(\vec{r})$ , e di conseguenza l'hamiltoniana e tutte le proprietà del sistema.
2. Dato un funzionale della densità elettronica che restituisce l'energia del sistema  $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ , l'energia dello stato fondamentale  $E_0$  è un minimo globale del funzionale e viene raggiunta solo con la densità elettronica dello stato fondamentale.

$$E_0 = E_{V_{ext}}[\rho_0] < E_{V_{ext}}[\rho] \quad (1.2)$$

3. Esiste un funzionale  $F[\rho]$  indipendente da  $V_{ext}$  tale che il funzionale energia  $E_{V_{ext}}$  può essere scritto come:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \quad (1.3)$$

Il funzionale  $F[\rho]$  viene anche chiamato funzionale di Hohenbger-Kohn (HK) ed è formalmente definito come:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T | \Psi[\rho] \rangle + \langle \Psi[\rho] | V_{ee} | \Psi[\rho] \rangle \quad (1.4)$$

Hohenberg e Kohn dunque hanno costruito le basi teoriche di un metodo per la risoluzione del problema a molti elettroni utilizzando come variabile fondamentale solo la densità elettronica  $\rho(\vec{r})$ , riducendo sensibilmente il numero delle variabili in gioco.

E' tuttavia importante sottolineare come, malgrado sia formalmente definito, non si abbia una forma esplicita di  $F_{HK}$ . Infatti sebbene a partire dalla funzione d'onda a N elettroni normalizzata  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  la densità elettronica sia facilmente calcolabile come:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \cdots \int d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (1.5)$$

fare l'inverso, cioè trovare un funzionale:

$$\Psi[\rho_0(\vec{r})] = \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.6)$$

che restituisce la funzione d'onda a partire dalla densità elettronica, sebbene sia, come dimostrato da Hohenberg e Kong, possibile, non è fattibile in pratica.

### 1.1.3 Metodo di Kohn-Sham

Per risolvere i problemi di applicabilità della formulazione del 1964, nell'anno successivo W. Kohn e L.J. Sham [10] proposero l'esistenza di un sistema di riferimento ausiliario, dove gli elettroni possono essere considerati non interagenti e in cui la densità elettronica dello stato fondamentale è la stessa del sistema originale.

Nella pratica si cerca un potenziale efficace  $V_s$  tale che le equazioni del singolo elettrone nel sistema ausiliario siano della forma (equazioni di Kohn-Sham):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_s(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (1.7)$$

e che sia valida :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.8)$$

Si riscrive allora il funzionale di Hohenbger-Kohn come:

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.9)$$

Dove:

- $T_s[\rho]$  è l'energia cinetica del sistema con le particelle non interagenti.
- $U[\rho]$  anche detta energia di Hartree è il termine di energia elettrostatica classico calcolabile come:

$$\frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.10)$$

- $E_{xc}$  è la cosiddetta energia di scambio e correlazione che tiene conto delle interazioni tra le varie particelle definita come:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] - U[\rho] - T_s[\rho] \quad (1.11)$$

Conoscendo  $E_{xc}[\rho]$  è possibile quindi definire  $V_s[\rho](\vec{r})$  come:

$$V_s[\rho](\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + u[\rho](\vec{r}) + v_{xc}[\rho](\vec{r}) \quad (1.12)$$

$$= V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (1.13)$$

Le equazioni 1.7 e 1.8 possono dunque essere risolte nella pratica, in maniera autoconsistente usando un approccio numerico.

Abbiamo quindi riscritto il funzionale energia come:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + V[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.14)$$

che mette in evidenza il ruolo cruciale del termine di scambio e correlazione. La teoria non esplicita un modo per calcolare questo termine, tuttavia garantisce che il funzionale  $E_{xc}[\rho]$  è un funzionale dell'energia universale, e dunque ha la stessa forma per ogni sistema considerato. L'obiettivo ora è dunque trovare la migliore forma approssimata di  $E_{xc}[\rho]$ .

#### 1.1.4 Approssimazioni per l'Energia di Scambio e Correlazione

Per calcolare il termine di correlazione di scambio vengono usate varie tecniche di approssimazione, che portano a funzionali diversi, a seconda della precisione richiesta e della potenza computazionale disponibile.

Analizziamo ora alcuni dei funzionali più utilizzati:

### Local Density Approximation

Una delle approssimazioni più comuni e semplici in DFT è la Local Density Approximation (LDA), la quale per calcolare l'energia di scambio e correlazione prende ispirazione dal modello di un gas di elettroni uniforme.

Il suo funzionale è definito come:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) e_{xc}^{unif}(\rho(\vec{r})) \quad (1.15)$$

dove  $e_{xc}^{unif}$  è la densità dell'energia di scambio e correlazione di un gas di particelle uniformi di densità  $\rho(\vec{r})$ .

In LDA il funzionale dipende localmente solo dal valore della densità elettronica, e non ad esempio dalla sua derivata. Per costruzione dunque esso è applicabile in sistemi in cui le densità elettroniche variano lentamente nella coordinata spaziale. Anche se questa condizione è raramente raggiunta, LDA si è dimostrato molto accurato in svariati sistemi. Questo e la sua semplicità lo rendono tuttora uno dei potenziali più utilizzati.

### Generalized Gradient Approximation

Dall'esigenza di una migliore precisione rispetto a LDA sono nati i funzionali di tipo Generalized Gradient Approximation (GGA), essi sono del tipo:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d\vec{r} f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (1.16)$$

A differenza di LDA ci sono varie funzioni  $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$  proposte, che tentano di incorporare le caratteristiche basilari del sistema descritto.

La popolarità della DFT è aumentata considerevolmente a seguito dei funzionali GGA, in quanto essi hanno garantito un'accuratezza sufficiente per il suo utilizzo anche in approcci di chimica quantistica.

### Meta-GGA

Tra i funzionali più recenti, grande importanza hanno quelli del tipo meta-GGA, essi modificano i classici funzionali GGA introducendo un termine dipendente dalla densità di energia cinetica degli orbitali di Kohn-Sham:

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.17)$$

Rendendo il funzionale:

$$E_{xc}^{metaGGA}[\rho] = \int d\vec{r} f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \tau(\vec{r})) \quad (1.18)$$

L'ulteriore variabile introdotta garantisce al funzionale una maggiore flessibilità e la possibilità di descrivere più proprietà del sistema analizzato.

#### 1.1.5 Forze di Van der Waals

Uno dei più grandi problemi dei funzionali descritti nella sezione precedente, è la loro dipendenza da parametri locali, che impedisce di descrivere in modo accurato interazioni a lungo raggio. In particolare i funzionali della sezione 1.1.4, non descrivono le interazioni di Van der Waals, le quali sono fondamentali in svariati ambiti, come le interazioni tra molecole d'acqua.

Per ovviare a questa limitazione, nella Dispersion-corrected Density Functional Theory (DFT-D) si aggiunge un fattore correttivo  $E_{disp}$  al funzionale standard energetico di Kohn e Sham, per tenere conto di queste interazioni dispersive o di Van der Waals. Il nuovo funzionale energia sarà quindi:

$$E_{DFT-D} = E_{KS} + E_{disp} \quad (1.19)$$

In particolare queste interazioni possono venir ben approssimate con una dipendenza da  $R^{-6}$ , il termine  $E_{disp}$  viene dunque calcolato come:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (1.20)$$

Dove:

- $N_{at}$  è il numero di atomi nel sistema.
- $R_{ij}$  è la distanza tra i due atomi  $i$  e  $j$ .
- $C_6^{ij}$  è il coefficiente di dispersione tra i due atomi  $i$  e  $j$ .
- $s_6$  è un fattore globale di riscaldamento per il termine dispersivo.
- $f_{dmp}(R_{ij})$  è una funzione di smorzamento per evitare singolarità quando  $R_{ij}$  tende a zero, data ad esempio da:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_{0,ij}-1)}} \quad (1.21)$$

con adeguati fattori  $d$  di smorzamento e  $R_{0,ij}$  somma dei raggi di vdW tra gli atomi  $i$  e  $j$ .

Per trovare i coefficienti  $C_6^{ij}$  si utilizza:

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (1.22)$$

con  $C_6^i$  dati da una parametrizzazione per ogni atomo dipendente dall'energia di ionizzazione e dalla riga di appartenenza nella tavola periodica degli elementi [11].

## 1.2 Quantum Espresso

L'accoppiamento di DFT e del metodo di Kohn e Sham è uno dei più utilizzati nelle simulazioni atomiche 'ab initio'.

In questa tesi si sono effettuate delle simulazioni con un funzionale di tipo GGA usando il programma Plane-Wave Self-Consistent-Field (PWscf) del software Quantum Espresso (QE) [12]. L'approccio di QE alla DFT è basato su un'espansione in onde piane e sull'utilizzo di pseudopotenziali.

### 1.2.1 Espansione in onde piane

Come descritto nella sezione 1.1.3, nel sistema ausiliario ogni elettrone può essere descritto dall'equazione di particella singola:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_s(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (1.23)$$

Supponendo il potenziale  $V_s$  periodico e sfruttando il teorema di Bloch è possibile effettuare un'espansione in onde piane.

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.24)$$

dove  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  è un'onda piana con  $\vec{k}$  vettore d'onda nel reticolo reciproco e  $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$  è una funzione periodica nel potenziale. Possiamo dunque calcolare la densità elettronica come:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i,\vec{k}} |u_{i,\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (1.25)$$

Per evitare di lavorare con una serie infinita è necessario tuttavia troncatura l'espansione, considerando il contributo dato da  $\vec{k}$  grandi come trascurabile definiamo un'energia di cut-off  $E_{cut}$  e prendiamo solo i  $\vec{k}$  tali che:

$$\frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m_e} \leq E_{cut} \quad (1.26)$$

Tra i vantaggi della rappresentazione in onde piane troviamo la facile derivazione e integrazione, l'ortonormalità e l'indipendenza dalle posizioni atomiche. Tuttavia la necessità di definire un  $E_{cut}$ , impedisce di rappresentare bene gli elettroni di core: avendo limitato il numero di  $\vec{k}$  utilizzabili risulta impossibile tener conto delle veloci oscillazioni della funzione d'onda elettronica in prossimità dei nuclei. Per aggirare questo problema si fa uso di pseudopotenziali.

### 1.2.2 Pseudopotenziali

Nell'instaurarsi dei legami chimici gli elettroni di core danno un contributo pressochè trascurabile. Per questo motivo, oltre che per la loro difficile rappresentazione nella base di onde piane, si fa la scelta di rappresentare solo gli elettroni di valenza, rimuovendo i gradi di libertà degli elettroni di core e sostituendo i loro contributi con un potenziale opportuno detto pseudopotenziale (approssimazione Frozen Core).

Tra le proprietà più importanti in un buon pseudopotenziale figurano:

- La trasferibilità: un buon pseudopotenziale per un elemento (es. C) dovrebbe essere universale ed essere accurato indipendentemente dal sistema considerato.
- Conservare la norma: l'utilizzo di un pseudo potenziale non dovrebbe modificare la norma della funzione d'onda.

- Essere liscio/morbido: uno pseudopotenziale con piccola derivata permette di utilizzare un  $E_{cut}$  relativamente basso velocizzando notevolmente il tempo d'esecuzione.

Esistono vari tipi di pseudopotenziali, i più comuni sono gli Ultra Soft PseudoPotential (USPP) e i Norm-Conserving PseudoPotential (NCPP).

In questa tesi si è fatto utilizzo di un funzionale GGA di tipo BLYP [13–16] con aggiunte correzioni di vdW e pseudopotenziali USPP.

### 1.2.3 Schema autoconsistente

Come già detto nella sezione 1.1.3 il potenziale efficace  $V_s$  può essere calcolato come:

$$V_s[\rho](\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.27)$$

Quantum Espresso parte da una densità elettronica di prova  $\rho_s^0$ , da cui ricava  $V_s(\vec{r})$  che utilizza per risolvere le equazioni di Kohn Sham (1.7), risolte le equazioni di KS utilizza la soluzione per calcolare una nuova densità  $\rho_s^1$ , e continua a ripetere il procedimento finché la differenza tra le due densità non è minima.

Una volta trovata la configurazione elettronica per effettuare un rilassamento QE calcola le forze in gioco, aggiorna le posizioni dei nuclei, e riparte con lo schema autoconsistente. Il processo si ripete fino a che non viene soddisfatta una delle seguenti condizioni:

- la differenza di energia tra le due configurazioni  $E_n - E_{n-1}$  è minore di una soglia.
- ogni componente di ogni forza è minore di una soglia.

Il valore delle soglie influenza chiaramente l'accuratezza della simulazione.

# Capitolo 2

## Risultati

In questo capitolo si studia l'andamento delle energie di legame in una catena di molecole d'acqua equispaziate al variare della distanza intermolecolare in fasi ordinate e fasi disordinate.

Per effettuare le simulazioni si sono utilizzate le tecniche a principi primi descritte nel capitolo precedente, in particolare si sono utilizzati gli pseudopotenziali O.blyp-van.ak.UPF per gli atomi di ossigeno, e H.blyp-van.ak.UP per gli atomi di idrogeno, entrambi reperibili sul sito <http://pseudopotentials.quantum-espresso.org/>.

### 2.1 Energie di legame

Quantum Espresso calcola l'energia finale totale di una determinata configurazione senza esplicitare esattamente i vari contributi che la compongono (legami covalenti, ad idrogeno, ecc.). E' dunque necessario trovare un modo per determinare l'energia di legame intermolecolare media tra due o più molecole. In questa tesi essa è stata ottenuta mediante la formula:

$$E_{bond} = \frac{E_{syt} - \sum_{i=1}^N E_i}{N_{bond}} \quad (2.1)$$

Dove:

- $E_{syt}$  è l'energia totale del sistema a N molecole considerato.
- $E_i$  è l'energia della molecola i-esima isolata.
- $N_{bond}$  è il numero di legami intermolecolari presenti nel sistema.

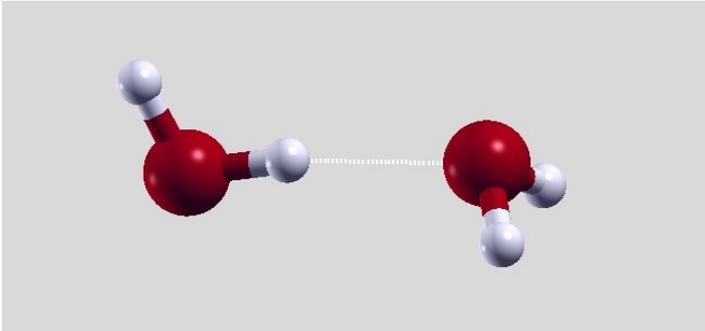
Molto importante per ottenere risultati accurati è calcolare tutte le energie in una cella delle stesse dimensioni. Questo perchè dovendo espandere in onde piane e avendo un'energia di cut-off  $E_{cut}$  oltre al quale non si rappresentano le relative onde, il valore numerico dell'energia dipende dalle dimensioni della cella.

## 2.2 Verifica preliminare

Prima di iniziare lo studio della catena vera e propria si sono effettuate delle simulazioni di alcuni sistemi semplici, in modo da poter confrontare i risultati ottenuti con i valori di riferimento, e così verificare la validità dei metodi utilizzati.

### 2.2.1 Dimero dell'acqua

Il primo sistema considerato è il dimero dell'acqua:



Energia Legame	-224 meV
Distanza intermolecolare	5.51 Bohr

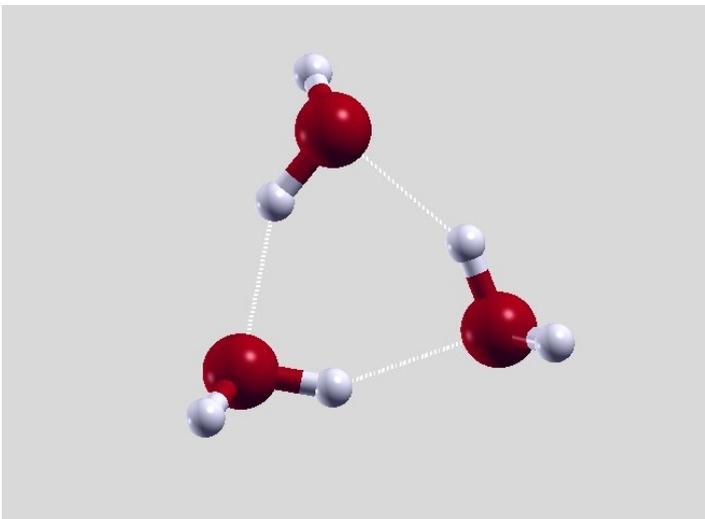
Tabella 2.1: Dimero d'acqua

Figura 2.1: Dimero d'acqua

Ottenendo per energia di legame e distanza intermolecolare valori compatibili con quelli trovati in letteratura di 215 meV e 5.58 Bohr [17, 18].

### 2.2.2 Trimero dell'acqua

Si è poi simulato il trimero dell'acqua in configurazione planare:



Energia per Legame	-244 meV
Distanza intermolecolare	5.28 Bohr

Tabella 2.2: Trimero d'acqua, valori medi

Figura 2.2: Trimero d'acqua

La configurazione planare del trimero è molto favorita grazie alla cooperatività dei legami ad idrogeno. Anche in questo caso i valori ottenuti sono compatibili con quelli di riferimento di 238 meV e 5.26 Bohr [19, 20].

## 2.3 Studio preliminare: Catena a 3 molecole

Nelle prime fasi si sono svolte alcune simulazioni con una versione ridotta del sistema studiato. Questo ha il vantaggio di dare un'idea delle grandezze in gioco, in particolare la distanza a cui aspettarsi la transizione di fase, con un costo computazionale molto ridotto. Nelle fasi successive si eviterà quindi di sprecare simulazioni costose in configurazioni non interessanti per il problema studiato.

In questa sezione è stata studiata l'energia di legame in una catena a 3 molecole d'acqua al variare della distanza tra gli atomi di ossigeno. Sono state considerate 3 configurazioni diverse e si è valutato l'effetto delle forze di Van der Waals.

### 2.3.1 Catena con legami ad idrogeno

La prima configurazione testata è quella che ottimizza i legami ad idrogeno, evidenziati dalle linee tratteggiate bianche, tra le molecole d'acqua.

Un esempio di configurazione è dato da:

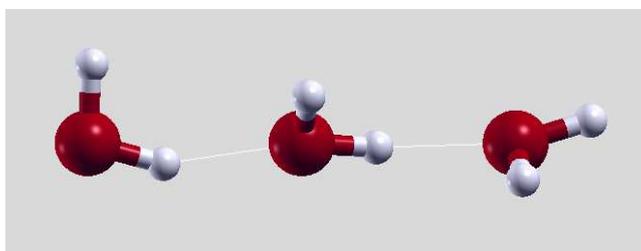


Figura 2.3: Catena con legami ad idrogeno, distanza intermolecolare 5 bohr

Distanza (Bohr)	No Van der Waal		Si Van der Waal	
	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)
4	-1402.352	1166	-1402.466	1111
5	-1404.436	124	-1404.546	71
6	-1404.937	-126	-1405.006	-159
7.5	-1404.704	-10	-1404.726	-19
10	-1404.707	-11	-1404.714	-13
12.5	-1404.708	-12	-1404.713	-12

Tabella 2.3: Energia per legame catena con legami ad idrogeno

### 2.3.2 Catena con dipoli allineati

La seconda configurazione testata è quella che ottimizza l'interazione tra i dipoli delle molecole d'acqua.

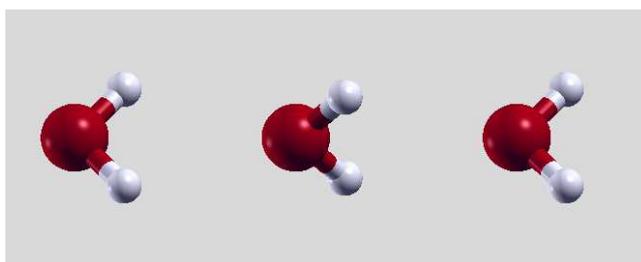


Figura 2.4: Catena con dipoli allineati, distanza intermolecolare 5 bohr

Distanza (Bohr)	No Van der Waal		Si Van der Waal	
	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)
4	-1402.635	1024	-1402.755208	967
5	-1404.713	-14	-1404.805646	-58
6	-1404.878	-97	-1404.954	-132
7.5	-1404.803	-59	-1404.825565	-68
10	-1404.744	-30	-1404.751512	-31
12.5	-1404.726	-21	-1404.731063	-21

Tabella 2.4: Energia per legame catena con dipoli allineati

### 2.3.3 Catena random

Infine si è simulata una catena in cui i dipoli delle molecole sono orientati in modo casuale.

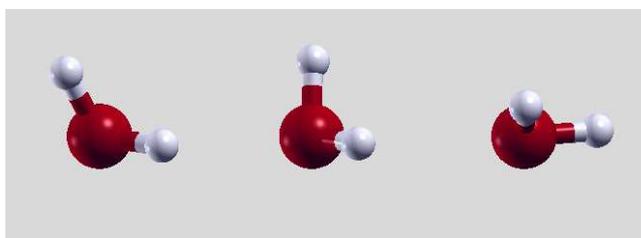


Figura 2.5: Catena con dipoli casuali, distanza intermolecolare 5 bohr

Distanza (Bohr)	No Van der Waal		Si Van der Waal	
	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)
4	-1402.352	1166	-1402.466	1111
5	-1404.436	124	-1404.546	71
6	-1404.745	-30	-1404.833	-72
7.5	-1404.704	-10	-1404.726	-19
10	-1404.707	-11	-1404.714	-13
12.5	-1404.708	-12	-1404.713	-12

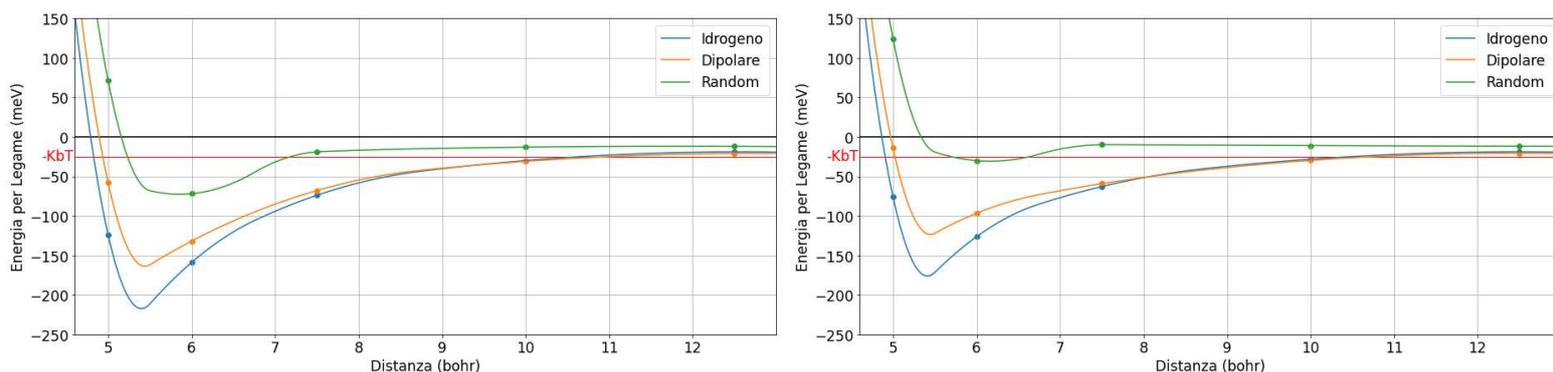
Tabella 2.5: Energia per legame catena con dipoli casuali

### 2.3.4 Commento

Analizzando i grafici delle energie riportati in Fig 2.6 si può osservare, anche se in modo approssimativo, che:

- La differenza di energia di legame tra le due configurazioni ordinate (idrogeno e dipolo) e la configurazione disordinata, è dell'ordine della tipica energia termica  $k_b T_{300K} = 25.9 meV$  tra gli 8 e i 10 bohr. Attorno a questa distanza ci si aspetta perciò di osservare la transizione di fase. Infatti quando la differenza di energia tra fase ordinata e disordinata si riduce a valori dell'ordine dell'energia che caratterizza le fluttuazioni termiche (in particolare nel nostro caso legate al moto rotazionale), ci si trova nelle condizioni nelle quali può avvenire la transizione di fase ordine-disordine.
- L'effetto delle forze di Van der Waals è ben visibile a piccole distanze: a 5-6 bohr in tutte le configurazioni studiate c'è una differenza di  $\sim 40 meV$  tra le simulazioni che considerano le forze di Van der Waals e quelle che la ignorano. Tuttavia il contributo si fa via via più piccolo all'aumentare della distanza tra gli atomi di ossigeno, le forze di vdW non sembrano quindi

avere un ruolo cruciale nella transizione di fase, anche se sono essenziali per una corretta stima quantitativa delle energie di legame, soprattutto a distanze intermolecolari corte e medie.



(a) Catena a tre molecole con forze di Van de Waals

(b) Catena a tre molecole senza forze di Van de Waals

Figura 2.6: Energie di legame, con e senza effetti di vdW, in funzione della distanza intermolecolare, comparate con la tipica energia termica a temperatura ambiente. Le linee che connettono i punti sono splines quadratiche

## 2.4 Catena a 7 molecole periodica

E' stato considerato un sistema di 7 molecole d'acqua equispaziate con condizioni periodiche al contorno, in questo modo le molecole estremali interagiscono tra di loro ed è possibile simulare il comportamento di una catena infinita.

Come nella sezione precedente sono state considerate 3 configurazioni: catena con legami ad idrogeno, catena dipolare e catena random. Si è inoltre tenuto conto dell'effetto delle forze di Van der Waals.

### 2.4.1 Catena con legami ad idrogeno

La prima configurazione è quella con legami ad idrogeno.

Un esempio di configurazione è dato da:

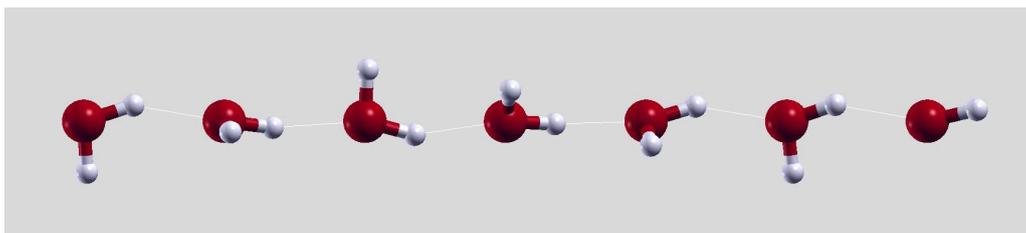


Figura 2.7: Catena con legami ad idrogeno, distanza intermolecolare 5 bohr

Distanza (Bohr)	No Van der Waal		Si Van der Waal	
	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)
4.5	-3277.443	-7	-3277.904	-70
5	-3278.847	-192	-3279.247	-247
5.5	-3278.978	-205	-3279.285	-247
6.5	-3278.507	-144	-3278.717	-172
7.5	-3278.156	-87	-3278.247	-98
8.75	-3277.939	-51	-3277.978	-55
10	-3277.827	-34	-3277.850	-36
12.5	-3277.722	-17	-3277.735	-18
15	-3277.671	-10	-3277.681	-10
17.5	-3277.646	-6	-3277.657	-6

Tabella 2.6: Energia per legame catena con legami ad idrogeno

### 2.4.2 Catena con dipoli allineati

La seconda configurazione considerata è quella con i dipoli delle molecole allineati.

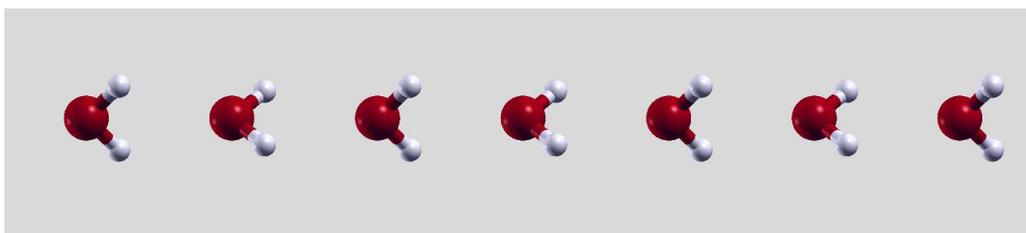


Figura 2.8: Catena con dipoli allineati, distanza intermolecolare 5 bohr

Distanza (Bohr)	No Van der Waal		Si Van der Waal	
	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)
4.5	-3276.620	110	-3276.957	65
5	-3278.274	-110	-3278.606	-156
5.5	-3278.621	-154	-3278.988	-205
6.5	-3278.385	-126	-3278.562	-150
7.5	-3278.134	-84	-3278.214	-94
8.75	-3277.955	-54	-3277.991	-57
10	-3277.849	-37	-3277.870	-39
12.5	-3277.741	-20	-3277.754	-21
15	-3277.684	-12	-3277.695	-12
17.5	-3277.656	-7	-3277.667	-7

Tabella 2.7: Energia per legame catena con dipoli allineati

### 2.4.3 Catena random

Infine consideriamo la configurazione con i dipoli orientati casualmente.

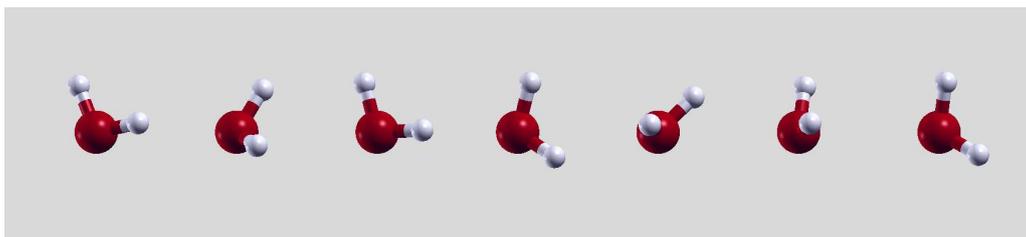


Figura 2.9: Catena con dipoli random, distanza intermolecolare 5 bohr

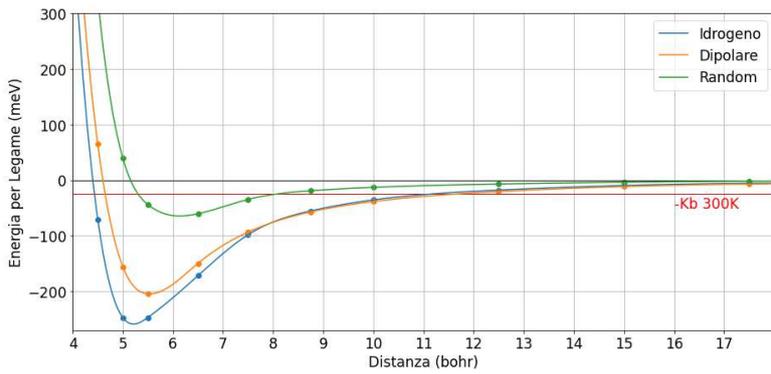
Distanza (Bohr)	No Van der Waal		Si Van der Waal	
	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)	Energia Tot (eV)	Energia legame (meV)
4.5	-3274.660	390	-3275.126	327
5	-3276.800	100	-3277.239	39
5.5	-3277.500	6	-3277.863	-44
6.5	-3277.753	-36	-3277.937	-61
7.5	-3277.722	-25	-3277.803	-35
8.75	-3277.687	-15	-3277.724	-19
10	-3277.670	-11	-3277.692	-13
12.5	-3277.647	-7	-3277.660	-7
15	-3277.629	-4	-3277.640	-4
17.5	-3277.620	-2	-3277.630	-2

Tabella 2.8: Energia per legame catena con dipoli casuali

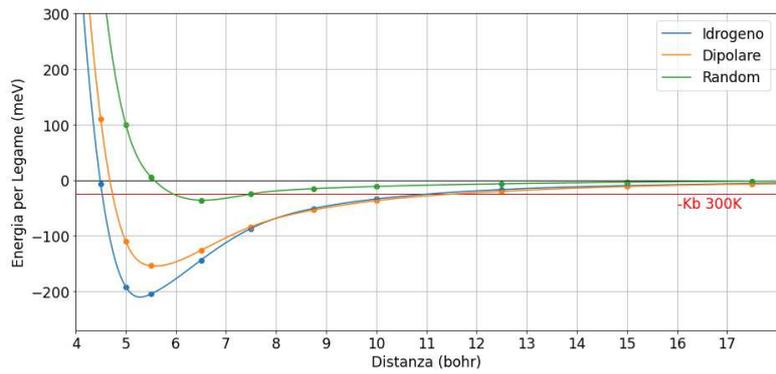
### 2.4.4 Commento

I risultati ottenuti sono coerenti con quelli già ricavati dallo studio della catena a 3 molecole d'acqua, possono essere riassunti nelle seguenti considerazioni:

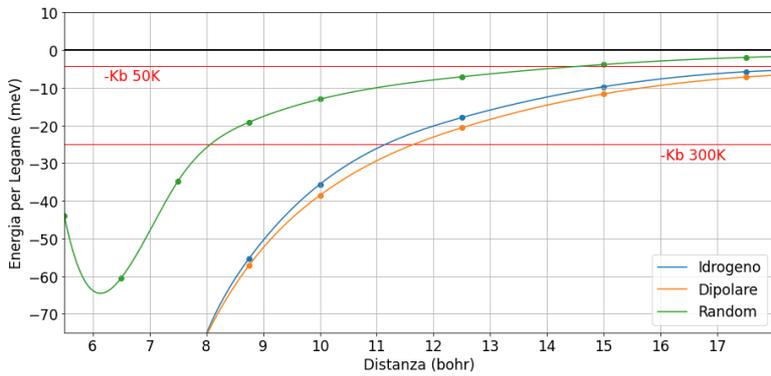
- La differenza tra l'energia di legame delle fasi ordinate e quella disordinata raggiunge  $k_b T_{300K} = 25.9\text{meV}$  poco prima dei 10 Bohr, come visibile in Fig 2.11. A questa distanza, a temperatura ambiente dunque l'agitazione termica dovrebbe poter rompere la fase ordinata determinando quindi una transizione di fase.
- A 50K è necessario distanziare gli atomi di ossigeno fino 17 Bohr per osservare la transizione di fase. A basse temperature la fase ordinata è molto stabile, mantenendo dunque la spaziatura della catena a distanze ridotte, gli effetti termici non dovrebbero influire sulla fase. Fig 2.11
- La configurazione con legami ad idrogeno è vantaggiosa rispetto a quella con i dipoli allineati solo a piccole distanze ( $< 7$  bohr), a distanze maggiori le due configurazioni hanno energie di legame quasi equivalenti, con la configurazione dipolare leggermente favorita. Fig 2.10
- Le forze di Van der Waals hanno un ruolo importante nella stabilità a piccole distanze. Per tutte le configurazioni considerate infatti, l'energia di legame nella simulazione con le forze di vdW differisce di  $\sim 40\text{meV}$  rispetto a quella che ne ignora il contributo. Questo incide in particolar modo sul minimo della configurazione con i dipoli orientati casualmente, come si osserva in Fig 2.10.
- L'azione delle forze di Van der Waals è minimale a lunghe distanze, di conseguenza il loro effetto per quanto riguarda la transizione di fase è trascurabile. Fig 2.11



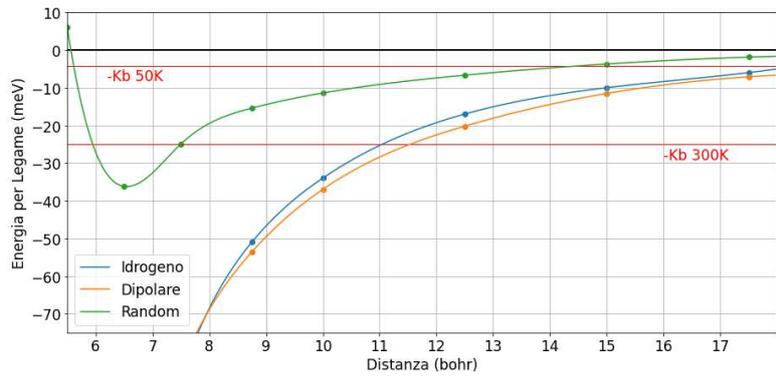
(a) Catena periodica con Forze di Van der Waals



(b) Catena periodica senza Forze di Van der Waals

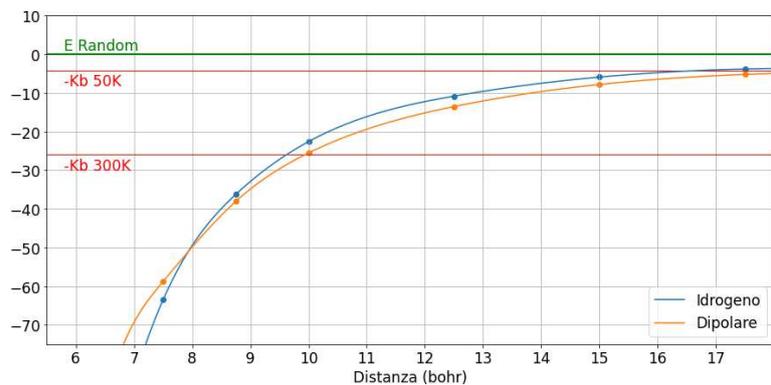


(c) Catena periodica con Forze di Van der Waals, ingrandimento

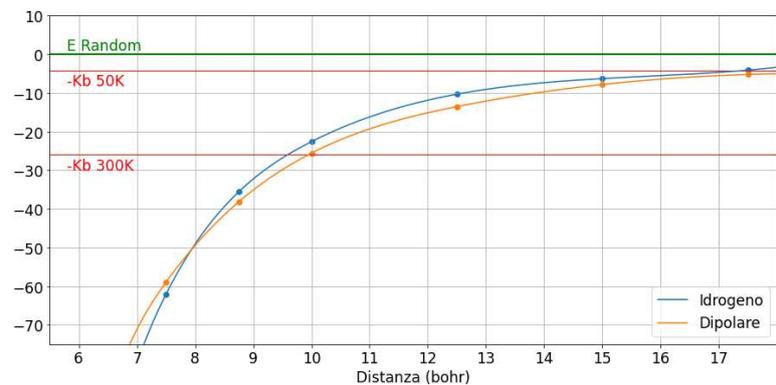


(d) Catena periodica senza Forze di Van der Waals, ingrandimento

Figura 2.10: Energie di legame, con e senza effetti di vdW, in funzione della distanza intermolecolare, comparate con la tipica energia termica a temperatura ambiente e a 50K. Le linee che connettono i punti sono splines cubiche



(a) Catena periodica con Forze di Van der Waals



(b) Catena periodica senza Forze di Van der Waals

Figura 2.11: Differenza energetica tra fasi ordinate e fase disordinata confrontata con la tipica energia termica a temperatura ambiente e a 50K. Le linee che connettono i punti sono splines cubiche

# Conclusioni

Attraverso l'uso di simulazioni 'ab initio' basate sulla Teoria del Funzionale Densità, si è studiato l'andamento dell'energia di legame in una catena di molecole d'acqua equispaziate, con particolare attenzione all'effetto delle forze di Van der Waals. Per fare ciò si sono utilizzati più modelli, e si sono considerate sia configurazioni che favorissero l'effetto dei legami ad idrogeno, che quello dell'allineamento dei dipoli permanenti delle molecole d'acqua.

Si è osservato che la transizione di fase ordine-disordine a 300K avviene attorno ai 10 Bohr, mentre a 50K attorno ai 17 Bohr. Anche a temperatura ambiente dunque la fase ordinata risulta molto stabile, e per romperla risulta necessario distanziare gli atomi di ossigeno quasi al doppio della loro naturale distanza in un legame ad idrogeno ( $\sim 5.5$  Bohr).

La transizione di fase può pertanto essere descritta essenzialmente in termini di variazioni della distanza intermolecolare acqua-acqua, cioè di un parametro diverso dalla temperatura ("non termico").

Si è inoltre visto che sebbene le forze di Van der Waals ricoprono un ruolo importante nella stabilità a piccole distanze, esse risultano trascurabili per quanto riguarda la transizione di fase.

Ovviamente, per una completa caratterizzazione della transizione di fase sarebbe necessario considerare un modello con un numero di molecole tendente all'infinito in modo da poter descrivere fluttuazioni anche a lungo raggio, però anche una catena di molecole di taglia finita può rappresentare un utile modello precursore per descrivere almeno qualitativamente la possibile transizione di fase.

In prospettiva futura sarebbe interessante effettuare delle simulazioni di dinamica molecolare, considerando direttamente gli effetti termici, attorno alle distanze in cui si è prevista la transizione di fase per verificare o meno la validità delle previsioni ottenute in questo studio.

# Bibliografia

- [1] S. Sachdev; *Quantum phase transitions of antiferromagnets and the cuprate superconductors*, in *Modern Theories of Many-Particle Systems in Condensed Matter Physics*; **Springer, New York, 2012**, pp. 1–51.
- [2] Q.Si, F. Steglich; *Heavy fermions and quantum phase transitions*; **Science** **329**, 1161 (2010).
- [3] A. Browaeys, D. Barredo, T. Lahaye; *Experimental investigations of dipole–dipole interactions between a few rydberg atoms* **J. Phys. B** **49**, 152001 (2016).
- [4] B. P. Gorshunov, V. I. Torgashev, E. S. Zhukova, V. G. Thomas, M. A. Belyanchikov, C. Kadlec, F. Kadlec, M.Savinov, T. Ostapchuk, J. Petzelt et al.; *Incipient ferroelectricity of water molecules confined to nano-channels of beryl*; **Nat. Commun.** **7**, 12842 (2016).
- [5] M. A. Belyanchikov, M. Savinov, P. Proschek, J. Prokleska, E. S. Zhukova, V. G. Thomas, Z. V. Bedran, F. Kadlec, S. Kamba, M. Dressel et al.; *Fingerprints of critical phenomena in a quantum paraelectric ensemble of nanoconfined water molecules*; **Nano Lett.** **22**, 3380 (2022).
- [6] M. A. Belyanchikov, M. Savinov, Z. V. Bedran, P. Bednyakov, P. Proschek, J. Prokleska, V. A. Abalmasov, J. Petzelt, E. S. Zhukova, V. G. Thomas et al.; *Dielectric ordering of water molecules arranged in a dipolar lattice*; **Nat. Commun.** **11**, 3927 (2020).
- [7] M. A. Belyanchikov, Z. V. Bedran, M. Savinov, P. Bednyakov, P. Proschek, J. Prokleska, V. A. Abalmasov, E. S. Zhukova, V. G. Thomas, A. Dudka et al.; *Single-particle and collective excitations of polar water molecules confined in nano-pores within a cordierite crystal lattice*; **Phys. Chem. Chem. Phys.** **24**, 6890 (2022).
- [8] X. Ma, S. Cambrè, W. Wenseleers, S. K. Doorn, H. Htoon; *Quasiphase Transition in a Single File of water Molecules Encapsulated in (6,5) Carbon Nanotubes Observed by Temperature-Dependent Photoluminescence Spectroscopy*; **Phys. Rev. Lett.** **118**, 027402(2017).
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn; *Inhomogeneous electron gas*; **Phys. Rev.**, **136**:B864–B871, Nov 1964.
- [10] W. Kohn, L. J. Sham; *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*; **Phys. Rev.**, **140**:A1133–A1138, Nov 1965.
- [11] S.Grimme; *Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction*; **J ComputChem** **27**: 1787–1799, 2006.
- [12] Quantum Espresso <https://www.quantum-espresso.org/>
- [13] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr; *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*; **Phys. Rev. B** **37** (1988) 785.
- [14] A.D. Becke; *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*; **J. Chem. Phys.** **98** 0993) 5648.
- [15] J.P. Perdew; *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*; **Phys. Rev. B** **33** (1986) 8822.
- [16] A.D. Becke; *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*; **Phys. Rev. A** **38** 0988) 3098.
- [17] M. W. Feyereisen, D. Feller, and D. A. Dixon; *Hydrogen Bond Energy of the Water Dimer* **J. Phys. Chem.** **1996**, **100**, **2993-2997**.
- [18] A. Mukhopadhyay, W. T. S. Cole, R. J. Saykally; *The water dimer I: Experimental characterization* **Chem Phys. Lett.** **633** (2015) 13-26.
- [19] P.L. Silvestrelli. *Improvement in hydrogen bond description using van der Waals-corrected DFT: The case of small water clusters.* **Chem. Phys. Lett.** **475** (2009) p. 285.
- [20] F. N. Keutsch, J. D. Cruzan, R. J. Saykally; *The Water Trimer* **Chem; Rev.** **2003**, **103**, **2533-**

**2577.**

- [21] S. Kurth, M. A. L. Marques, E. K. U. Gross; *Electronic Structure: Density Functional Theory*; **DOI: 10.1016/B0-12-369401-9/00445-9.**
- [22] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. 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.**
- [23] T.Serwatka, R.G.Melko, A.Burkov, P.N.Roy; *Quantum Phase Transition in the One-Dimensional Water Chain*; **Physical Review Letters 130, 026201 (2023).**