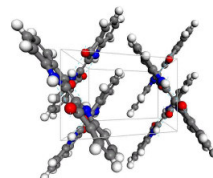
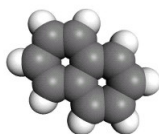


Applicazione del Computer in Scienza dei Materiali

Introduzione alla Simulazione Quanto-Meccanica di Materiali



Dalle molecole ai cristalli

(4)

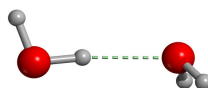
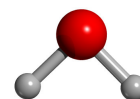
Bartolomeo Civalleri

Dip. Chimica IFM – Via P. Giuria 7 – 10125 Torino
bartolomeo.civalleri@unito.it

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

Modulo di esercitazioni – I.a parte

- 1) Ottimizzazione della geometria e calcolo delle frequenze vibrazionali della molecola di acqua
Confronto con dati calcolati e sperimentali tratti dalla letteratura
- 2) Dimero dell'acqua: calcolo dell'energia di interazione e effetto sulle frequenze vibrazionali
Confronto con dati calcolati e sperimentali di letteratura



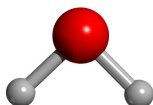
Programma di calcolo: Gaussian98 (versione per windows)
Visualizzazione dei dati: Moldraw e GaussView

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

2

H₂O: input di Gaussian98

H₂O, ottimizzazione di geometria, RHF/6-31G(d,p)



```
# opt RHF/6-31G(d,p) Test
```

```
Molecola di acqua (sp)
```

```
0,1
```

```
O -0.464 0.177 0.000
```

```
H -0.464 1.137 0.000
```

```
H 0.441 -0.143 0.000
```

Tipo di calcolo, livello di teoria e set base, altri comandi

Riga bianca

Titolo

Riga bianca

Carica e molteplicità di spin

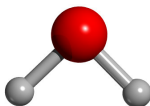
Numero atomico (o simbolo) e coordinate cartesiane di tutti gli atomi che compongono la molecola

Riga bianca

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

3

Acqua molecola: principali dati calcolati



Acqua

RHF/6-31G(d,p)

Geometria (Å e gradi):

- $d(\text{OH}) = 0.9432$
- $\alpha(\text{HOH}) = 105.9$

Momento di dipolo (D):

- $\mu = 2.149$

Energia totale:

- $E[\text{RHF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d},\text{p})] = -76.023615 \text{ a.u.}$

Frequenze vibrazionali (cm⁻¹):

- $\omega_{\text{as}}(\text{OH}) = 4262$
- $\omega_{\text{s}}(\text{OH}) = 4145$
- $\delta(\text{HOH}) = 1770$

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

4

Confronto con dati calcolati e sperimentali

Nei lucidi seguenti vengono riportati in forma grafica i risultati calcolati e i dati sperimentali delle principali proprietà della molecola d'acqua.

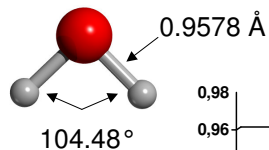
Note per la lettura dei grafici:

- I dati riportati sono stati calcolati con diversi metodi di calcolo: a livello Hartree-Fock e con metodi correlati post-HF (MP2 e CCSD(T)), e metodi DFT (SVWN, BLYP, B3LYP).
- Le barre dei grafici corrispondono a set base di dimensioni crescenti e quindi di accuratezza via via maggiore.
- Ricordare che l'accuratezza del metodo di calcolo cresce in modo sistematico da HF a MP2 a CCSD(T). Per i metodi DFT l'accuratezza viene valutata per confronto diretto con gli altri dati calcolati e con quelli sperimentali.

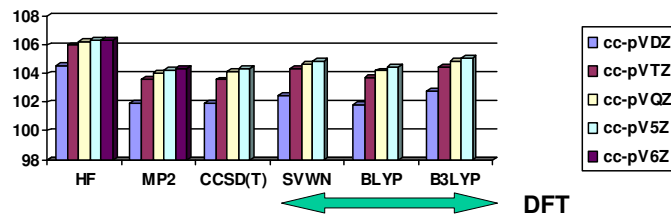
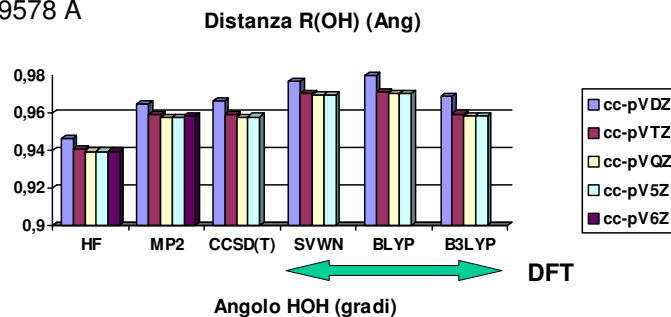
I dati sono tratti dal testo:

F. Jensen – *Introduction to computational chemistry* – Wiley, 1999

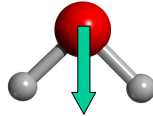
H₂O: geometria



I dati sperimentali sono indicati nella figura sopra.

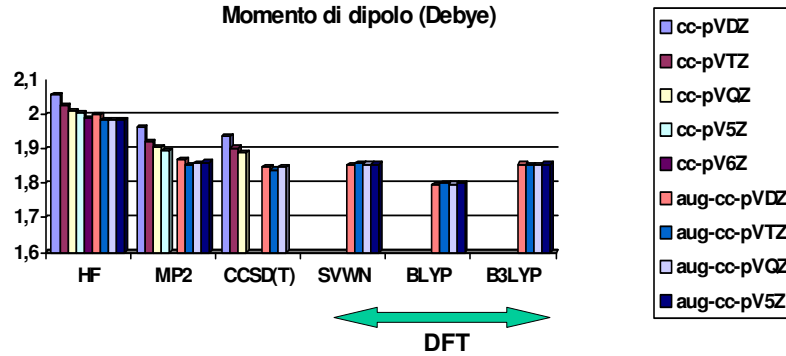


H₂O: momento di dipolo



Esper.: 1.847 D

Momento di dipolo (Debye)

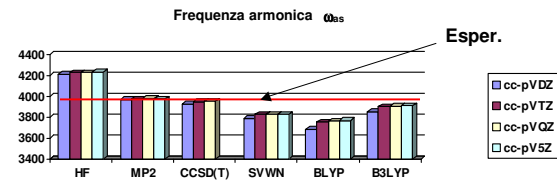
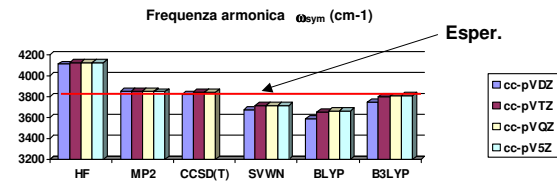
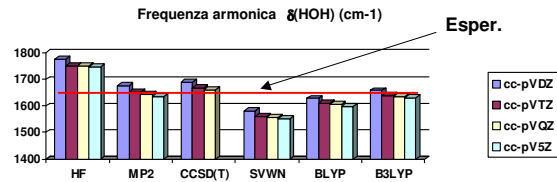
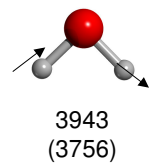
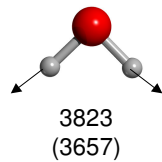
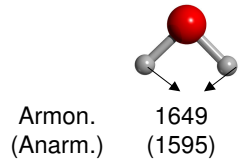


B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

7

H₂O: frequenze armoniche

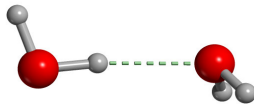
Dati sperimentali



B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

8

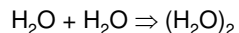
Il dimero dell'acqua: (H₂O)₂



- Il dimero dell'acqua è un semplice esempio di complesso intermolecolare che presenta un legame ad idrogeno.
- La capacità dell'acqua di formare legami ad idrogeno è alla base delle sue caratteristiche proprietà chimico-fisiche
- L'esistenza di un'interazione intermolecolare provoca la perturbazione delle proprietà delle singole molecole d'acqua che compongono il dimero

In questo esempio vedremo come le proprietà molecolari cambiano passando dal monomero al dimero.

L'energia di interazione si calcola considerando la reazione:

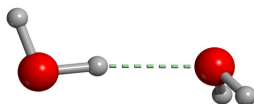


Quindi

$$\Delta E = E[(\text{H}_2\text{O})_2] - 2E[\text{H}_2\text{O}]$$

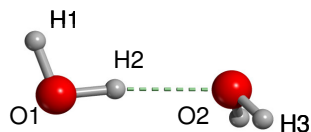
(1 a.u. = 627.51 kcal/mol)

(H₂O)₂: input per G98



```
# opt RHF/6-31G(d,p) Test
Dimero dell'acqua (ottimizzazione di geometria)
0,1
8 .000000 .000000 .000000
1 .000000 .000000 .970000
8 .000000 .000000 2.770000
1 -.446354 .773108 3.094919
1 -.446354 -.773108 3.094919
1 .927289 .000000 -.248466
```

Acqua dimero: principali dati calcolati



RHF/6-31G(d,p)

Dimero dell'acqua

Geometria (Å e gradi):

- $d(\text{OH1}) = 0.9424$
- $d(\text{OH2}) = 0.9475$
- $d(\text{OH3}) = 0.9440$
- $\alpha(\text{H1O1H2}) = 105.9$
- $\alpha(\text{H3O2H3}') = 106.3$
- $d(\text{H2}\cdots\text{O2}) = 2.0394$
- $R(\text{O1}\cdots\text{O2}) = 2.9808$
- $\alpha(\text{O1H2}\cdots\text{O2}) = 172.2$

Frequenze vibrazionali (cm^{-1}):

- $\omega_{\text{as}}(\text{O1H1}) = 4238$
- $\omega_{\text{s}}(\text{O1H2}) = 4099$
- $\omega_{\text{as}}(\text{O2H3}) = 4255$
- $\omega_{\text{s}}(\text{O2H3}') = 4142$
- $\delta(\text{H1O1H2}) = 1797$
- $\delta(\text{H3O2H3}') = 1768$

Energia totale:

- $E[\text{RHF}/6-31\text{G}(\text{d},\text{p})] = -152.056060$ a.u.

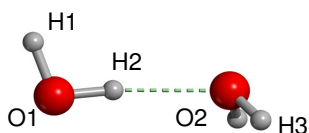
Momento di dipolo (D):

- $\mu = 2.639$

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

11

Acqua dimero: effetto dell'interazione



RHF/6-31G(d,p)

Dimero dell'acqua

Geometria (Å e gradi):

- $\Delta d(\text{OH1}) = -0.0008$
- $\Delta d(\text{OH2}) = 0.0037$
- $\Delta d(\text{OH3}) = 0.0008$
- $\Delta \alpha(\text{H1O1H2}) = 0.0$
- $\Delta \alpha(\text{H3O2H3}') = 0.4$

Variazione frequenze vibrazionali (cm^{-1}):

- $\Delta \omega_{\text{as}}(\text{O1H1}) = -24$
- $\Delta \omega_{\text{s}}(\text{O1H2}) = -46$
- $\Delta \omega_{\text{as}}(\text{O2H3}) = -7$
- $\Delta \omega_{\text{s}}(\text{O2H3}') = -3$
- $\Delta \delta(\text{H1O1H2}) = 27$
- $\Delta \delta(\text{H3O2H3}') = -2$

Energia di interazione (kcal/mol):

- $\Delta E[\text{RHF}/6-31\text{G}(\text{d},\text{p})] = -5.54$

Variazione momento di dipolo:

- $\Delta \mu = +0.490$

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

12

Confronto con dati calcolati e sperimentali

Nei lucidi seguenti vengono riportati in forma grafica i risultati calcolati e i dati sperimentali delle principali proprietà della molecola d'acqua.

Note per la lettura dei grafici:

- Valgono le note specificate nel caso della molecola d'acqua
- L'energia di interazione calcolata deve essere corretta per l'errore di sovrapposizione del set base (BSSE) che deriva da un artefatto matematico dovuto all'uso di un set base finito per esprimere la funzione d'onda. Notare che nel calcolo dell'energia di interazione, del lucido precedente, questo errore non è stato corretto.

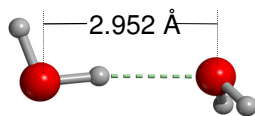
I dati sono tratti dal testo:

W. Koch, C.M. Holthausen

A chemist's guide to density functional theory

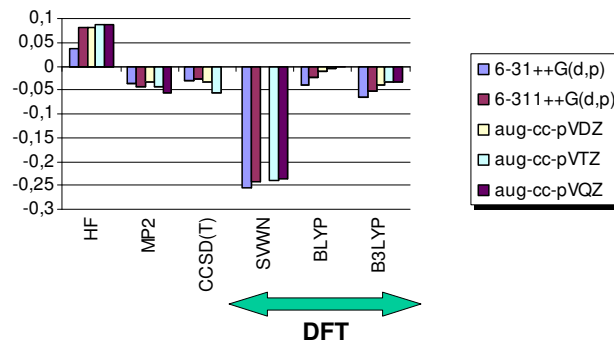
Wiley-VCH, 2001

(H₂O)₂: geometria

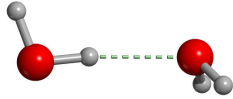


- Il valore sperimentale di R_{O-O} corretto per effetti vibrazionali
- PES è piatta. Elevata sensibilità al livello di calcolo
- LDA sovrastima. BLYP, B3LYP i funzionali migliori

Deviation in R(O-O) from experiment (Angstrom)

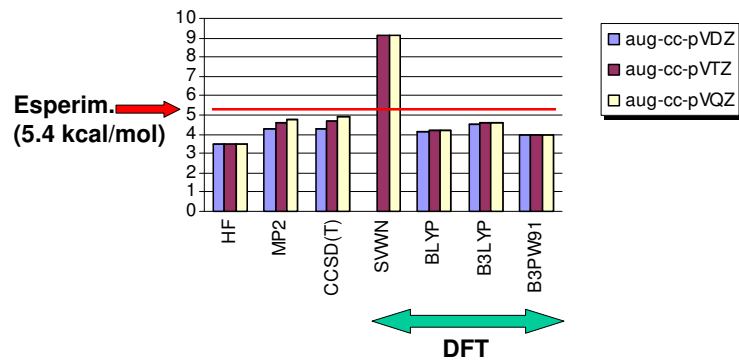


$(\text{H}_2\text{O})_2$: energia di interazione



- LDA decisamente sovrastimata
- Funzionali ibridi e BLYP confrontabile con CCSD(T)
- L'effetto del set base è minimo (Dunning set)

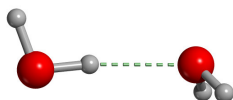
Binding energy BSSE corrected (kcal/mol)



B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

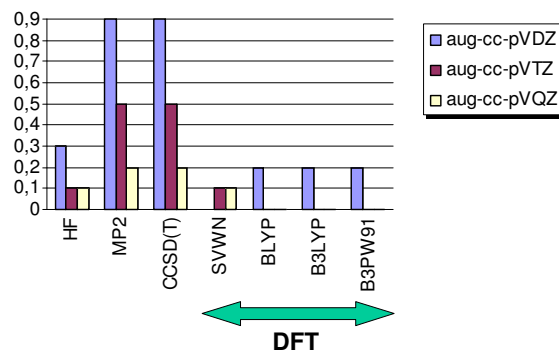
15

$(\text{H}_2\text{O})_2$: BSSE



- E' un errore dovuto ad un artefatto matematico dovuto all'uo di un set base di dimensione finita
- Importante a livello MP2 e CCSD(T)
- Trascurabile per tutti i funzionali (Dunning set)

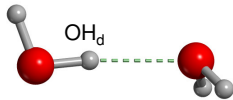
BSSE (kcal/mol)



B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

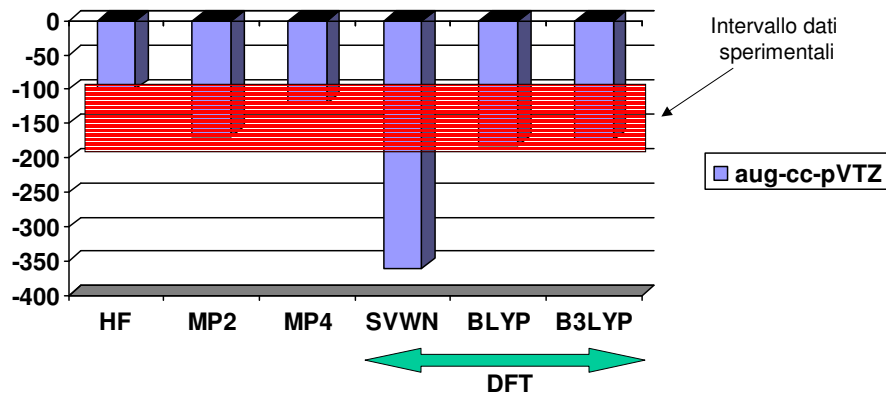
16

$(\text{H}_2\text{O})_2$: spostamento frequenza di stiramento OH



- SVWN (LDA) completamente sovrastimato
- Corrispondente allungamento del legame OH_d

Spostamento armonico della frequenza di stiramento (in cm^{-1})



B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

17

Modulo di esercitazioni – II.a parte

In questa esercitazione affronteremo un esempio esplicito di modellizzazione di un materiale e delle sue proprietà.

Il caso in esame sarà la modellizzazione di un sito di adsorbimento superficiale della superficie di materiali a base di silice e, in particolare, della silice amorfa.

Partiremo dallo schema proposto di *esperimento al computer*. La fase principale in questa esercitazione sarà la definizione di un semplice modello strutturale attraverso un approccio a cluster: la molecola di silanolo (H_3SiOH). Dato il modello strutturale se ne studierà l'interazione con una molecola di ammoniaca come esempio di fenomeno di adsorbimento superficiale. I dati calcolati di geometria e frequenze vibrazionali verranno confrontati con dati calcolati e sperimentali tratti dalla letteratura

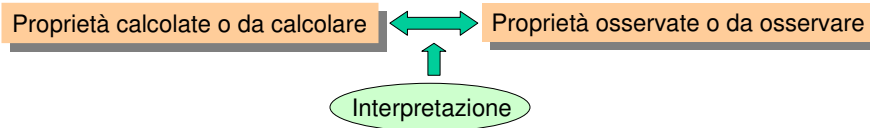
Programma di calcolo: Gaussian98 (versione per windows)
Visualizzazione dei dati: Moldraw e GaussView

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

18

Studio di materiali: esperimento al computer

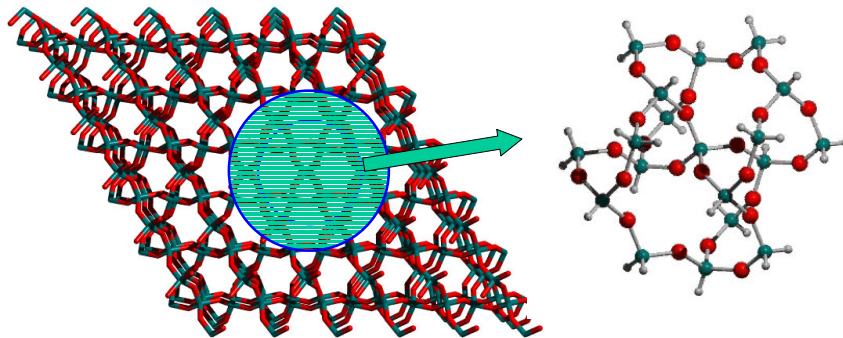
- 1) Formulazione del modello strutturale: dal sistema reale al sistema modello
- 2) Scelta del modello teorico: dall'hamiltoniana alla soluzione del problema quantistico
- 3) Dalla soluzione del problema quantistico all'estrazione dell'informazione e al confronto con il sistema reale:



B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

19

Modello strutturale: Approccio a cluster

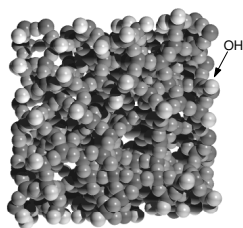


- Nr. di atomi cresce rapidamente con le dimensioni del cluster
- Numero elevato di atomi di H terminali
- Difficile conservare nella struttura del cluster la memoria del sistema reale
- Si possono usare metodi QM molecolari standard (MP2, CCSD, DFT)

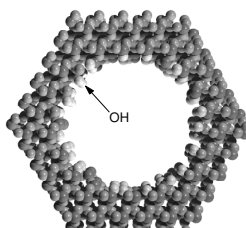
B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

20

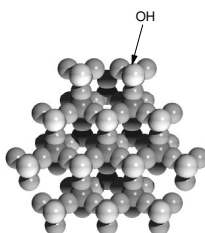
Superficie di materiali a base di silice



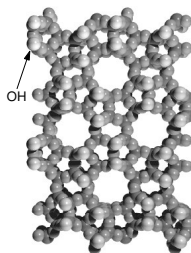
Amorphous silica



MCM-41 (Mesoporous materials)



β -Cristobalite



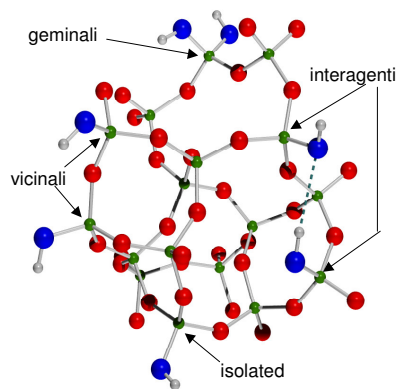
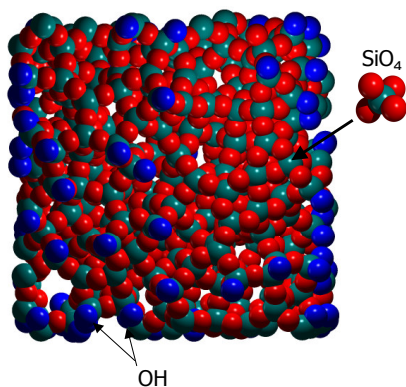
Silicalite (Microporous materials)

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

21

Superficie della silice amorfa

Superficie della silice amorfa



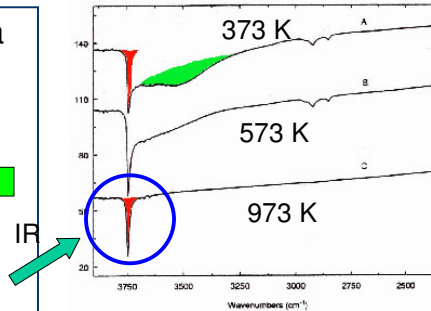
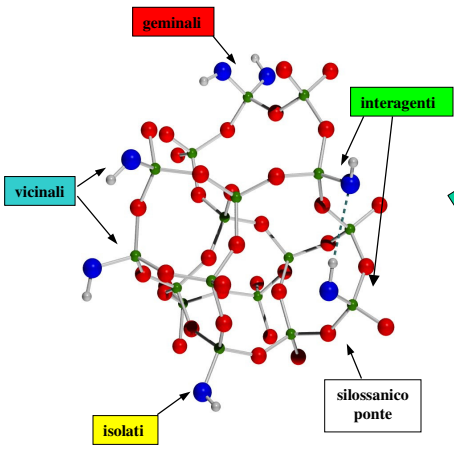
Le caratteristiche vibrazionali degli OH sono state studiate bene usando la spettroscopia IR

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

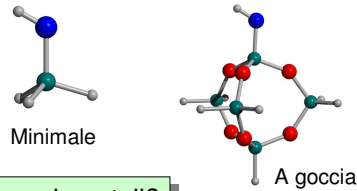
22

Evidenza spettroscopica IR degli ossidrili superficiali

Superficie della silice amorfa



Possibili modelli a cluster



Possiamo riprodurre in modo qualitativo i dati sperimentali?

23

Costruzione di un modello strutturale a cluster

Usando Moldraw:

- Partiamo dalla struttura dell' α -quarzo
- Costruiamo la cella elementare e da questa una supercella
- Ritagliamo un cluster di composizione: SiO_4
- Sostituiamo tre atomi di O con H
- Inseriamo un atomo di H legato all'ossigeno a formare un gruppo ossidrilico (OH)

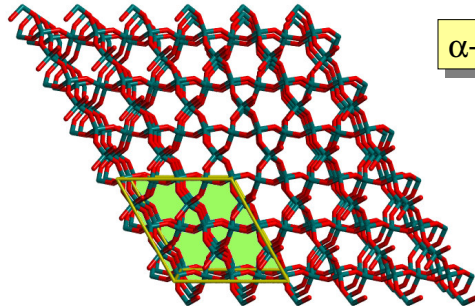
- Il cluster ottenuto è la molecola del silanolo: H_3SiOH
- È il più piccolo modello strutturale della superficie di materiali a base di silice
- Viene anche detto cluster minimale

Silanolo



Minimale

α -quarzo: input per MOLDRAW



```
TITLE
Quartz (alpha)  SYMMETRY LABEL P3121  NUMBER 152
CELL
4.91300 4.91300 5.40520 90.00000 90.00000 120.00000
COORD
14  0.47010 0.00000 0.33333
8   0.41360 0.26760 0.21410
0   0.0  0.0  0.0  0.
```

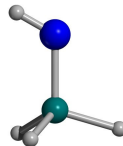
B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

25

Silano: input per G98

Modello strutturale

Silano



Modello teorico

RHF/6-31G(d,p)

```
# opt RHF/6-31G(d,p) Test

Silano (SIL) (ottimizzazione di geometria)

0,1
14  .000000  .000000  .000000
8   .000000  .000000  1.577705
1   .782471  .000000  2.138406
1  -1.469618  .000000  -.528177
1   .723936  -1.251048  -.610242
1   .723936  1.251048  -.610242
```

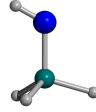
B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

26

Modello strutturale: cluster minimale

Modello strutturale

Silanolo



Modello teorico

RHF/6-31G(d,p)

Estrazione dell'informazione \Rightarrow dati calcolati

Dati strutturali principali	
d(OH)=	0.9415
d(SiO)=	1.6447
α (SiOH)=	120.0
Energia tot. geom. ottimizzata HF/6-31G(d,p)=	
	-366.141921 Hartree
Frequenze vibrazionali tipiche	
ω (OH) (stiramento legame OH) =	4230
ω (SiO) (stiramento legame SiO) =	903
δ (SiOH) (bending SiOH) =	951
τ (SiOH) (torsionale SiOH – fuori dal piano) =	203

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

27

Superficie della silice: confronto con dati calcolati e sperimentali

Nei lucidi seguenti vengono riportati altri possibili modelli a cluster di dimensione e topologia differente. Nel caso di un modello a goccia, viene presentato il confronto tra i dati calcolati e quelli sperimentali per le frequenze vibrazionali tipiche degli ossidrili della superficie di materiali a base di silice.

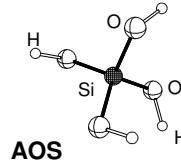
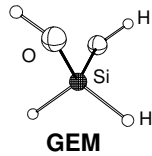
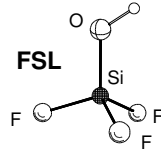
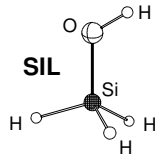
Note per la lettura dei grafici:

- I dati sono calcolati a livello B3-LYP/DZP
- Per la frequenza di stiramento del legame OH sono stati riportati sia il dato anarmonico che armonico.

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

28

Altri modelli strutturali: cluster minimali



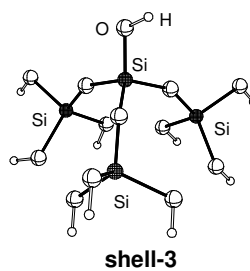
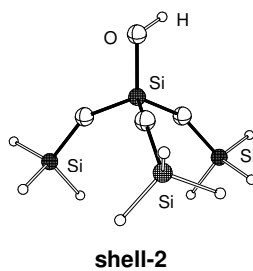
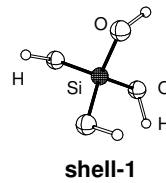
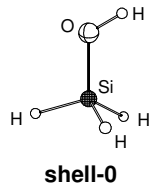
- Diversi gruppi saturatori (H, F, OH)
- Possibilità di modulare gli effetti di polarizzazione

Come è possibile migliorarli (dimensione, topologia)?

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

29

Altri modelli strutturali: cluster ad albero

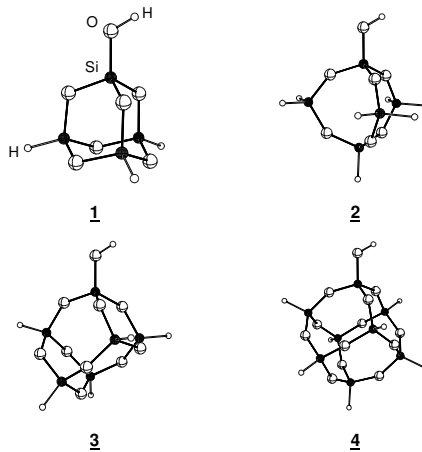


- Crescita per ramificazione progressiva
- Troppi gradi di libertà conformazionali

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

30

Altri modelli strutturali: cluster a goccia



- minimo numero di saturazioni
- struttura rigida
- presenza di anelli e gabbie (zeoliti)

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

31

Modello strutturale: approccio a cluster

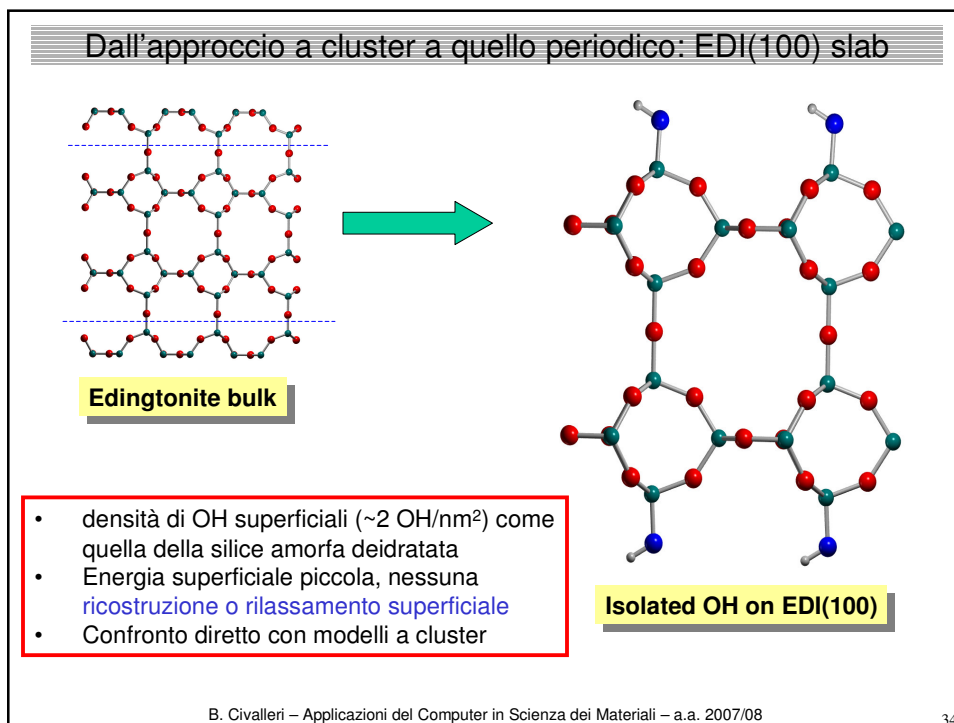
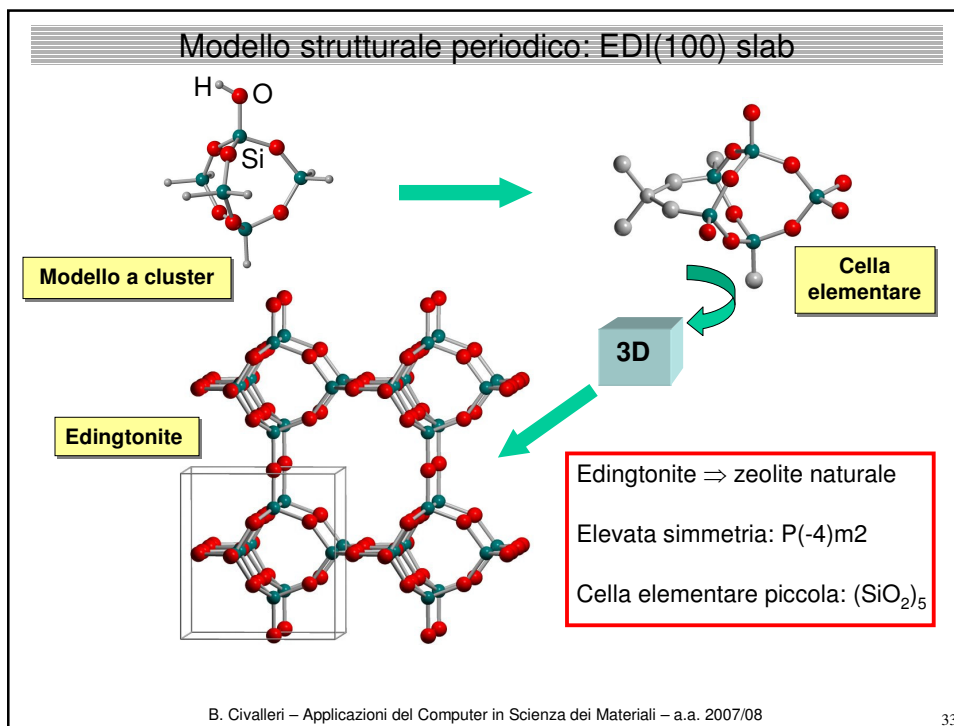
	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{Si-O-H})$	$\nu(\text{Si-O})$	$\tau(\text{Si-O})$	
	Modello a goccia	3763 3925	854	972	122
	Expt ^{1,2}	3747 3927 [†]	760 794 [†]	980	127

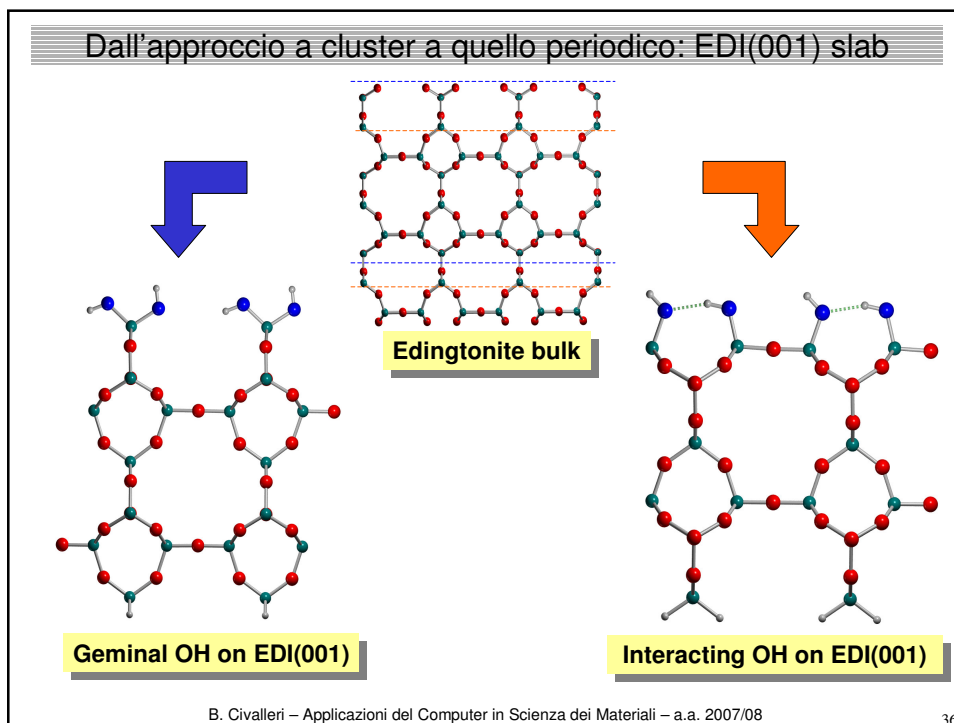
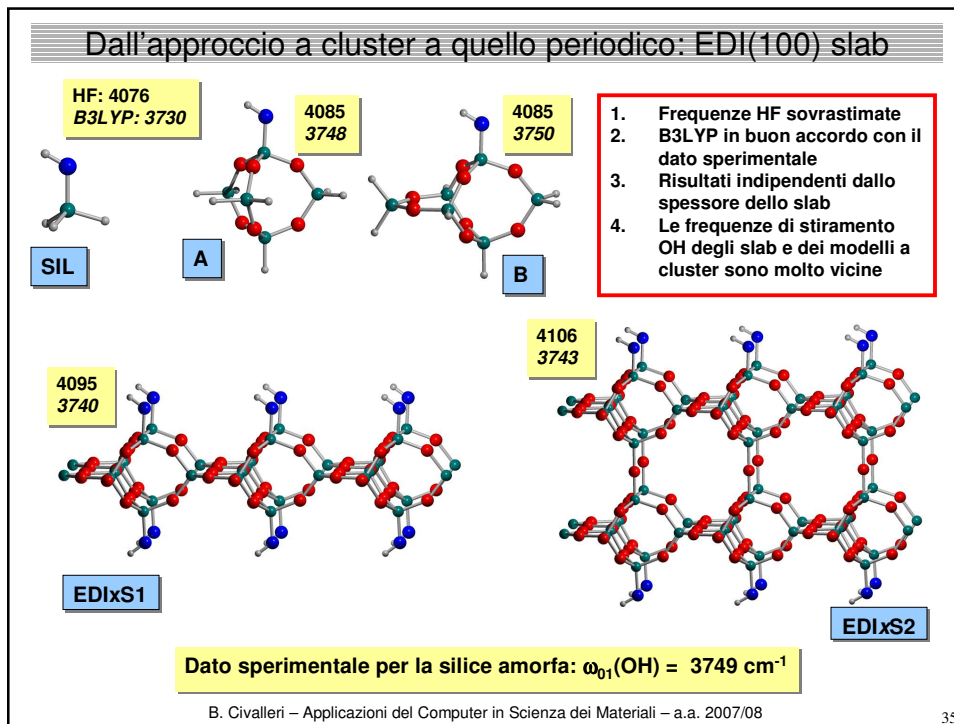
¹ F. Boccuzzi et al., J. Phys. Chem. 82 (1978) 1298
² B.A. Morrow, and A.J. McFarlan, J. Phys. Chem. 96 (1992) 1395
[†] Valore armonico stimato
 Valori in cm^{-1}

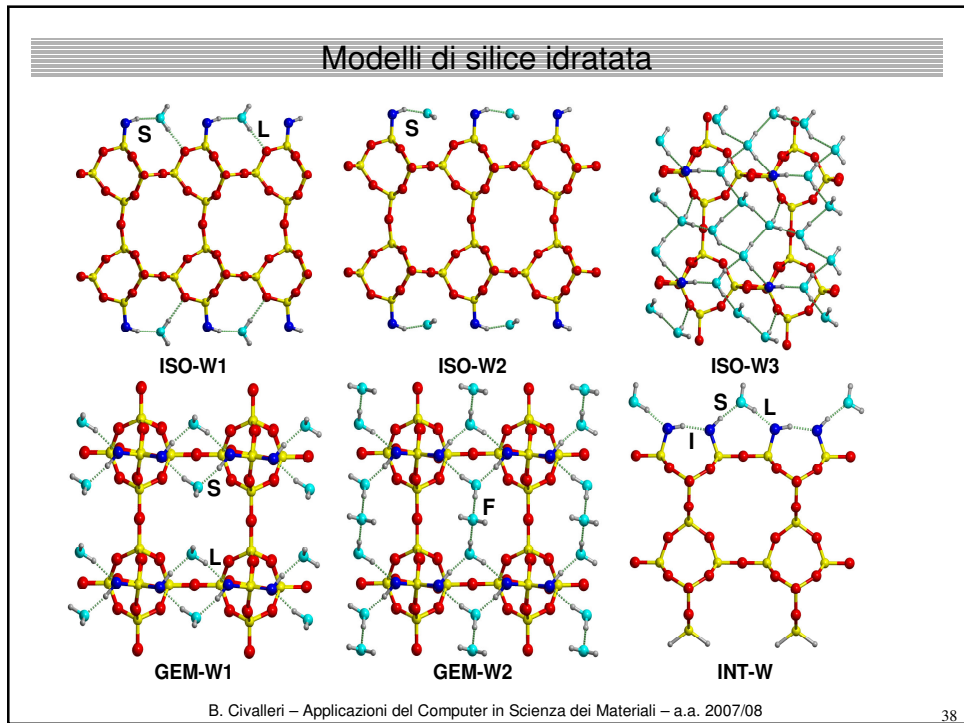
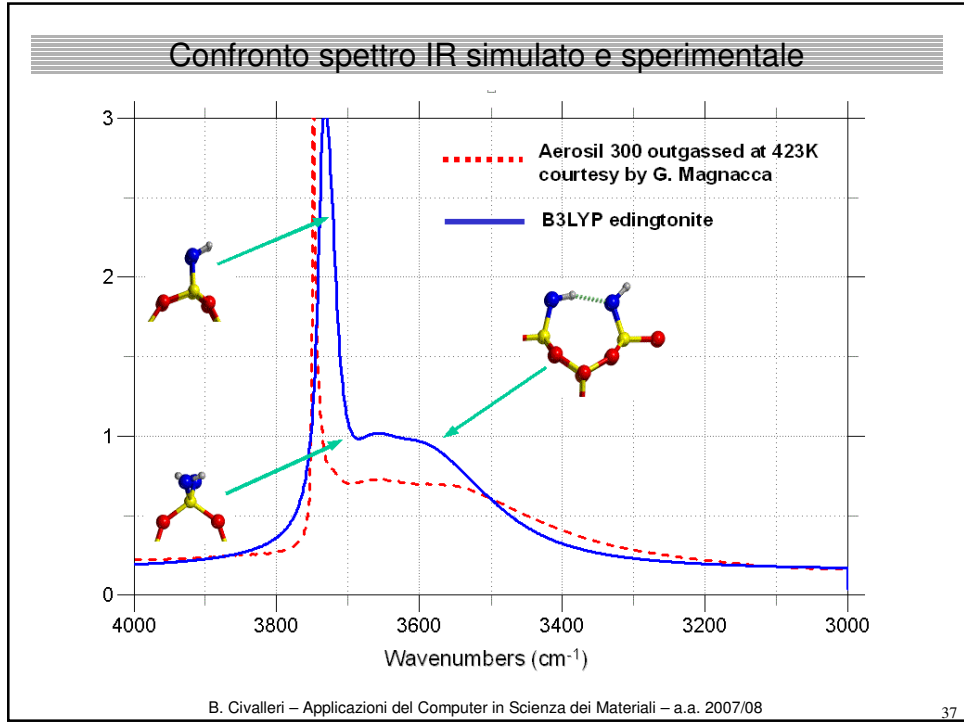
- metodo di calcolo B3-LYP/DZP con modelli a goccia
- La presenza di anelli e gabbie è rappresentativa delle unità strutturali secondarie di silice e zeoliti

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

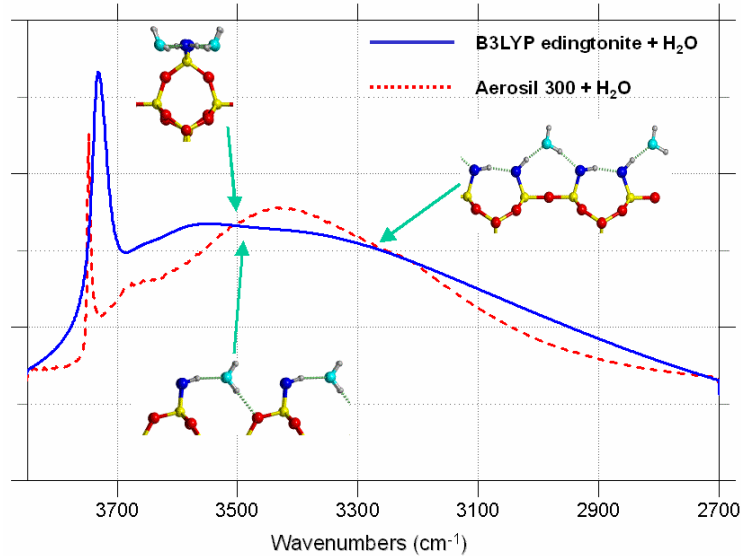
32







Confronto spettro IR simulato e sperimentale

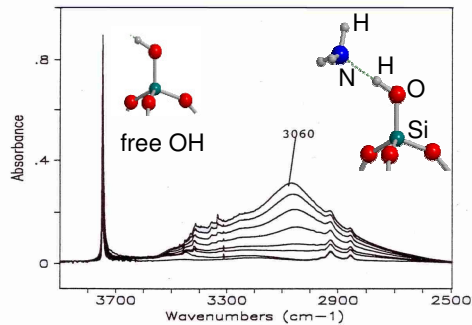


B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

39

Evidenza sperimentale di complessi superficiali legati ad H

Spettroscopia Infrarossa



Spostamento della frequenza di stiramento OH:
 $\Delta\nu(\text{OH}) = -650 \text{ cm}^{-1}$ (T = 298K)
 $\Delta\nu(\text{OH}) = -950 \text{ cm}^{-1}$ (T = 4K)

Microcalorimetria

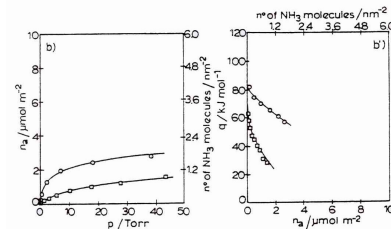


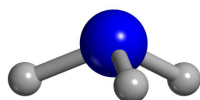
Figure 2. Volumetric isotherms and differential heat of adsorption of NH_3 at 303 K on CRIS-423 (O) and CRIS-1073 (□), sections a, a', and on A50-423 (O) and A50-1073 (□), sections b, b'.

Calore di adsorbimento:
 isosterico: -37 kJ/mol
 microcalorimetrico: -45 kJ/mol

Possiamo riprodurre in modo qualitativo i dati sperimentali?

40

Ammoniaca: input per G98



Ammoniaca

RHF/6-31G(d,p)

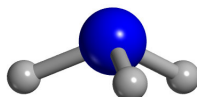
```
# opt RHF/6-31G(d,p) Test symm=loose

Ammoniaca (NH3) (ottimizzazione di geometria)

0,1
7 .000000 .000000 .091853
1 .000000 .954151 -.214323
1 .826319 -.477075 -.214323
1 -.826319 -.477075 -.214323
```

Modello strutturale: cluster minimale

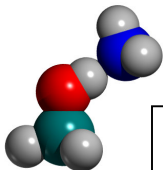
Ammoniaca



RHF/6-31G(d,p)

Dati strutturali principali (Å, gradi)	
d(NH)=	1.001
α (HNH)=	107.6
Energia tot. geom. ottimizzata (a.u.)	
HF/6-31G(d,p)=	-56.195544
Frequenze vibrazionali tipiche (cm⁻¹)	
ω_s (NH) (stiramento legame NH simmetrico) =	3704
ω_{as} (NH) (stiramento legame NH asimmetrico) =	3841
δ (HNH) (bending HNH) =	1810
γ (NH3) (modo a ombrello) =	1142

Complesso silanolo/ammoniaca: input per G98



Silanolo/NH₃

RHF/6-31G(d,p)

```
# opt RHF/6-31G(d) Test

Silanolo/NH3 (ottimizzazione di geometria)

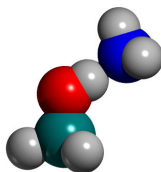
0,1
14 .000000 .000000 .000000
8 .000000 .000000 1.577705
1 .782471 .000000 2.138406
1 -1.469618 .000000 -.528177
1 .723936 -1.251048 -.610242
1 .723936 1.251048 -.610242
7 2.296808 .000000 3.257028
1 1.976161 .000000 4.206414
1 2.872964 -.809772 3.129329
1 2.872964 .809772 3.129329
```

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

43

silanolo/ammoniaca: dati di geometria e energia

Silanolo/NH₃



RHF/6-31G(d,p)

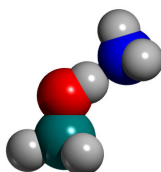
Dati strutturali principali (Å, gradi)	
d(OH)=	0.9546
d(H··N)=	1.9907
d(NH)=	1.0015 (1.0013)
α(HNH)=	107.7
d(SiO)=	1.6292
α(SiOH)=	119.7
Energia tot. geom. ottimizzata (a.u.)	
HF/6-31G(d,p)=	-422.351039

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

44

silanolo/ammoniaca: dati di frequenze vibrazionali

Silanolo/NH₃

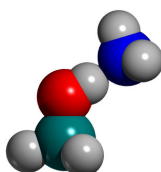


RHF/6-31G(d,p)

Frequenze vibrazionali tipiche (cm ⁻¹)	
$\omega(\text{OH})$ (stiramento legame OH) =	3955
$\omega(\text{SiO})$ (stiramento legame SiO) =	959
$\delta(\text{SiOH})$ (bending SiOH) =	1159
$\tau(\text{SiOH})$ (torsionale SiOH – fuori dal piano) =	833
$\omega_s(\text{NH})$ (stiramento legame NH simmetrico) =	3705
$\omega_{as}(\text{NH})$ (stiramento legame NH asimmetrico) =	3840
$\delta(\text{HNN})$ (bending HNN) =	1805
$\gamma(\text{NH}_3)$ (modo a ombrello) =	1211

silanolo/ammoniaca: effetto dell'interazione

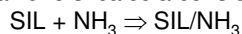
Silanolo/NH₃



RHF/6-31G(d,p)

Energia di interazione

L'energia di interazione si calcola considerando la reazione:



Quindi (1 a.u. = 2625.5 kJ/mol):

$$\Delta E = E[\text{SIL/NH}_3] - E[\text{SIL}] - E[\text{NH}_3]$$

Il risultato che si ottiene a livello di calcolo RHF/6-31G(d,p) è di **-35.6 kJ/mol**. Ricordare che il dato non è corretto per il BSSE.

Spostamento della frequenza di stiramento OH

La frequenza $\omega(\text{OH})$ (armonica) passa da 4230 cm⁻¹ per il silanolo isolato a 3955 cm⁻¹ nel caso del complesso SIL/NH₃, con uno spostamento di **-275 cm⁻¹**

Superficie della silice in interazione con NH₃: confronto con dati calcolati e sperimentali

Nei lucidi seguenti viene presentato il confronto tra i dati calcolati e quelli sperimentali per l'interazione dell'ammoniaca con gli ossidrili superficiali della silice usando modelli a cluster di dimensione crescente.

Infine, vengono riportati alcuni risultati calcolati usando sia modelli a cluster che modelli periodici.

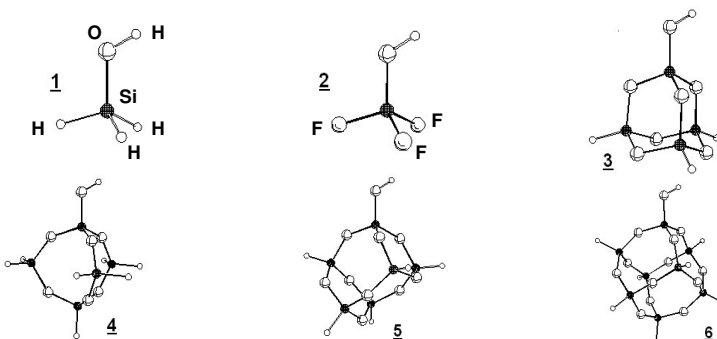
Note per la lettura dei dati:

- Nel confronto tra l'approccio a cluster e quello periodico, i dati sono calcolati sia a livello Hartree-Fock che B3-LYP. Notare che il metodo B3LYP è un metodo DFT ed è più accurato di quello HF.
- Per la frequenza di stiramento del legame OH è stato riportato solo il dato calcolato anarmonico.
- Per lo spostamenti della frequenza di stiramento del legame OH sono stati riportati sia il dato anarmonico che armonico.

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08

47

Interazione con NH₃: effetto del cluster

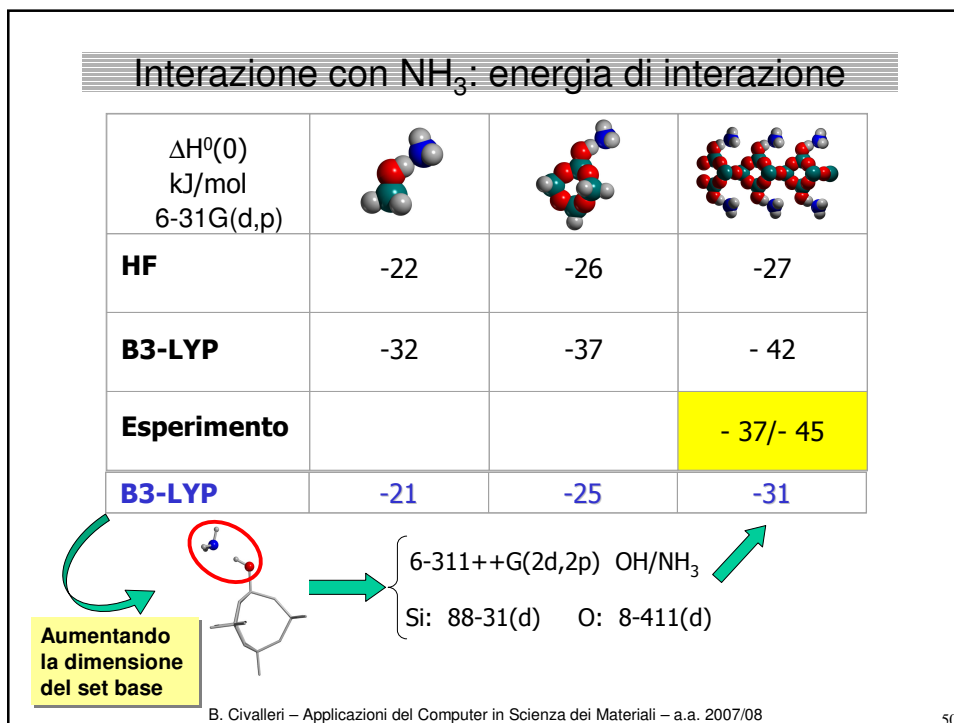
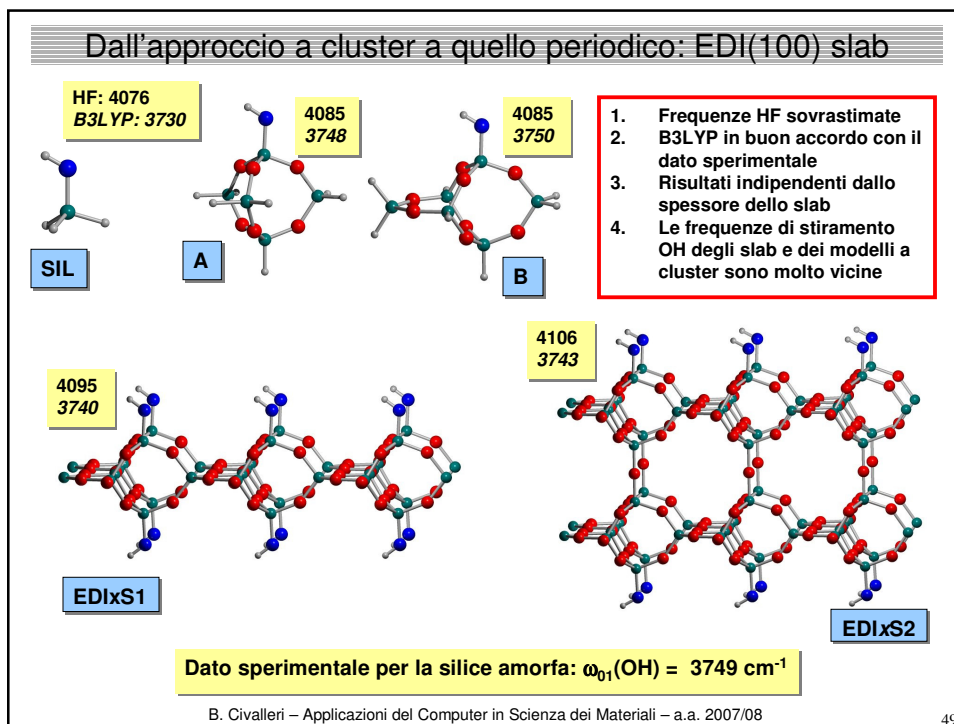


Cluster	1	2	3	4	5	6	Exp.t	Miglior dato stimato 29±3 kJ/mol 841±69 cm ⁻¹
ΔE	41.4	58.7	52.9	46.9	47.9	46.9		
ΔE^*	32.5	52.6	45.6	37.9	40.1	39.1	37/45	
$\Delta\omega_e(\text{OH})$	-519	-835	-795	-665	-702	-679		
$\Delta\omega_{01}(\text{OH})$	-674	-1095	-1056	-880	-931	-897	-650 -950	

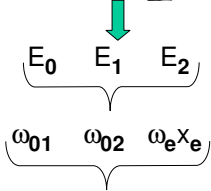
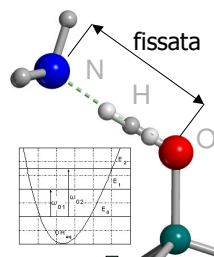
ΔE : energia di interazione B3LYP/DZP (kJ/mol); ΔE^* : energia di interazione B3LYP/aug-cc-pVDZ
 $\Delta\omega_e$ e $\Delta\omega_{01}$: spostamento della frequenza di stiramento OH armonico e anarmonico (cm⁻¹)

B. Civalleri – Applicazioni del Computer in Scienza dei Materiali – a.a. 2007/08



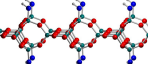
48



Interazione con NH₃: frequenza anarmonica OH



$$\Delta\omega_{01} = \omega_{01}(\text{OH/N}) - \omega_{01}(\text{OH})$$

Dati in cm ⁻¹			
HF			
$\Delta\omega_{01}$	-335	-432	-427
$\Delta\omega_e$	-253	-318	-314
B3-LYP			
$\Delta\omega_{01}$	-614	-792	-733
$\Delta\omega_e$	-479	-611	-575
Experiment			
$\Delta\omega_{01}$ 300K			-650
$\Delta\omega_{01}$ 4K			-950

Stima finale ottenuta tenendo conto dell'effetto del set base, accoppiamenti meccanici, BSSE, limitazioni metodo di calcolo (B3-LYP)

-663