



Vincenzo Verdolino, Roberto Cammi  
Dipartimento di Chimica Generale  
ed Inorganica e Chimica Fisica  
Università di Parma  
vincenzo.verdolino@nemo.unipr.it

## CONFINAMENTO A PRESSIONI ESTREME DI SISTEMI MOLECOLARI. IL MODELLO PCM

Nel modello proposto si sfruttano le caratteristiche generali del modello PCM e lo sviluppo del gradiente analitico dell'energia di repulsione quantistica. Una dettagliata indagine individua il raggio della cavità PCM e la densità del mezzo dielettrico come parametri di simulazione. Di alcuni sistemi chimici viene calcolata la variazione dell'energia cinetica elettronica in funzione della pressione ed infine si presentano due simulazioni per sistemi  $\pi$ -coniugati.

Presentiamo uno studio teorico computazionale degli effetti prodotti su sistemi molecolari in seguito all'applicazione di pressioni estreme. L'ambiente di lavoro sfrutta le caratteristiche peculiari del Modello del Continuo Polarizzabile (PCM) [1] ponendo particolare attenzione ed interesse al contributo di repulsione quantistica [2] sulla base del principio d'esclusione di Pauli. Tale studio viene realizzato a seguito di implementazioni apportate al calcolo del gradiente analitico della componente repulsiva dell'energia libera di Gibbs ed è attualmente in via di pubblicazione [3]. Abbiamo sviluppato inoltre l'algoritmo di

calcolo e saggiamo le approssimazioni coinvolte nella stima numerica della pressione nelle nostre simulazioni di confinamento.

Il modello prevede la costruzione di una cavità di confinamento che contenga il sistema molecolare e la successiva discretizzazione in tessere per rendere possibile la computazione delle proprietà molecolari. Del mezzo di confinamento vengono definiti parametri come la costante dielettrica, il peso molecolare, la densità ed il numero di elettroni di valenza. Generalmente tali parametri sono stati definiti in maniera da simulare un sistema puro rispetto alla molecola confinata. I parametri di densità ed il raggio delle diverse

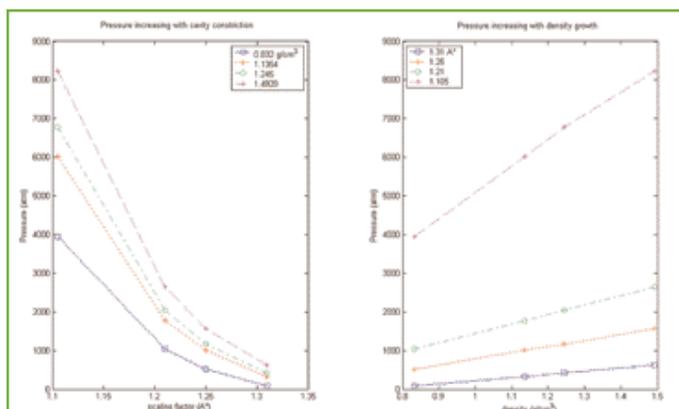


Fig. 1 - Studio dei parametri di densità effettiva ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e raggio di confinamento ( $\text{Å}$ ) nel sistema molecolare  $\text{CO}_2$

La densità è stata fatta variare in un intervallo compreso tra 0,8-1,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  mentre i raggi delle tre sfere centrate sui nuclei e di raggio equivalente a quelli di van der Waals vengono scalati per un fattore compreso tra 1,31-1,105 Å. I calcoli sono stati effettuati mediante funzionali di densità B3LYP con un set di base 6-31G\*\*

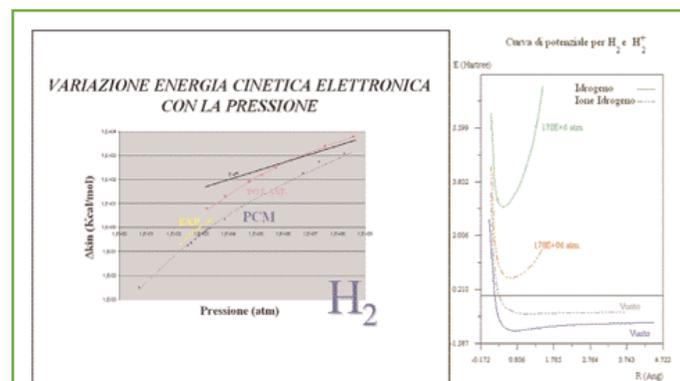


Fig. 2 - Calcolo della variazione d'energia cinetica con l'aumento della pressione nel sistema molecolare  $\text{H}_2$

Vengono confrontati i risultati ottenuti da un modello a cavità impenetrabile proposto da Herschbach con quelli ottenuti mediante l'implementazione PCM. A lato ricostruzione della curva di potenziale del sistema molecolare neutro e ionico per i sistemi in vuoto e in regime di pressione estrema. Calcoli DFT-B3LYP set di base 6-31G

sfere che costituiscono la cavità di confinamento sono variabili vincolate e vengono ottimizzate in maniera ricorsiva affinché densità e pressione risultino coerenti a dati sperimentali o equazioni di stato. Il calcolo della pressione viene effettuato come rapporto incrementale della variazione dell'energia libera e del volume della cavità di confinamento.

Abbiamo svolto un'indagine dettagliata delle caratteristiche del modello ed in particolar modo della densità effettiva del mezzo e del raggio delle sfere che costituiscono la cavità di confinamento sia di sistemi atomici che molecolari semplici. È stata riscontrata una crescita di tipo esponenziale della pressione rispetto al parametro strutturale della cavità mentre una crescita lineare rispetto alla densità del mezzo. In Fig.1 riportiamo un esempio di tali andamenti. Con queste descrizioni preliminari abbiamo quindi verificato la consistenza con una descrizione fisicamente significativa: infatti la crescita di tipo esponenziale è attribuibile al caratteristico andamento con cui la densità elettronica decresce allontanandosi dai nuclei e di conseguenza alla crescita di densità elettronica in fuga dalla cavità di confinamento. Analogamente l'aumento lineare della pressione rispetto alla densità del mezzo è riconducibile ad una descrizione solo media che il PCM fornisce relativamente al dielettrico. La validazione del modello è stata effettuata mediante il calcolo della variazione d'energia cinetica elettronica in funzione della pressione stimata durante le simulazioni. Il confronto di tali risultati con dati sperimentali, o con stime calcolate sulla base di misure termodinamiche, consolidano l'efficacia qualitativa del modello sviluppato e sottolineano un sostanziale miglioramento nella descrizione quantitativa relativa alla situazione energetica elettronica. Particolare attenzione è stata posta sullo studio di un sistema semplice come l'idrogeno molecolare dove abbiamo condotto la simulazione di compressione fino a  $2 \times 10^4$  GPa. Anche in questo caso abbiamo studiato l'incremento d'energia cinetica elettronica in funzione della pressione ed è stato possibile costruire le curve di potenziale del sistema biatomico neutro e ionizzato ai diversi valori di

**a) Tabella**

f Factor (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Pressure (GPa)	$G_{rep}$	C=C length (Å)	C-C length (Å)
$\infty$	$\infty$	0.000	0.0	1.340926	1.457625
1.40	137.463	0.095	0.58	1.341228	1.457831
1.20	99.112	0.813	3.89	1.341149	1.457922
0.91	55.065	6.079	22.40	1.339420	1.454102
0.80	42.163	13.389	44.10	1.337053	1.451752
0.72	33.490	21.580	67.20	1.334166	1.448948

**b)**

Pressure (GPa)	Scaling factor (Å <sup>3</sup> )	C=C (Å <sup>3</sup> )	C-C (Å <sup>3</sup> )
0,0001	1,20	1,367500	1,447508
0,0776	1,10	1,367426	1,446920
0,6076	1,05	1,367442	1,446614
1,0356	1,00	1,366984	1,445168

Comprimibilità	0,00054	0,00244	PCM
	0,0017	0,00292	EXP FIT

a) Stima dell'effetto della pressione simulata sulla lunghezza di legame semplice e doppio in trans-butadiene in un intervallo di 20 GPa. La cavità è stata costruita in maniera completa centrando sfere sugli atomi di carbonio e su quelli d'idrogeno di raggio pari a 1,7 e 1,2 Å scalati per un fattore f variabile. Calcoli effettuati al livello DFT-B3LYP 6-31G\*\*

b) simulazione condotta su un sistema modello simile a trans-retinale in un intervallo di 1 GPa. La cavitazione è stata semplificata utilizzando sfere che comprendessero -CH<sub>3</sub>, -CH, -C, D di raggio pari a 2,525, 2,125, 1,925 e 1,750 Å rispettivamente. I risultati sono confrontati con misure di fitting sperimentale. Calcoli effettuati al livello DFT-B3LYP 6-31G

pressione (Fig. 2). In quest'ultimo caso si è osservata l'inversione di stabilità relativa dei due sistemi all'aumentare della pressione, come già è stato descritto in passato mediante un precedente modello di confinamento [4].

Infine sono state effettuate simulazioni di compressione su sistemi molecolari più complessi come trans-butadiene e 1-cis,3-trans,5-trans,7-trans,9-trans,1,5,9-trimetildecapentanoale (all-trans-retinale) e abbiamo valutato l'effetto della pressione sulla geometria d'equilibrio. In entrambi i casi abbiamo riscontrato la diversa comprimibilità del doppio e singolo legame C-C ed i risultati sono stati confrontati (Tabella, sotto) con simulazioni di dinamica molecolare [5] (nel caso del trans-butadiene) e con misure sperimentali [6] (nel caso del trans-retinale). La descrizione è risultata qualitativamente coerente e quantitativamente accettabile dando comunque spazio ad ulteriori e necessari affinamenti del nuovo modello proposto.

## Bibliografia

- [1] C. Amovilli *et al.*, in Quantum System in Chemistry and Physics, Part II, 32, of Advances in Quantum Chemistry, 227.  
 [2] C. Amovilli, B. Mennucci, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 1051.

- [3] V. Verdolino *et al.*, JCC, in press.  
 [4] R. LeSar, D.R. Herschbach. *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 2798.  
 [5] M. Mugnai *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2004, **108**, 70.  
 [6] L. Moroni *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 5761.

## Confinement at Extreme Pressures of Molecular Systems. The PCM Model

A new model is proposed to describe molecular systems under vary high pressure regime. It is developed under PCM framework and some improvement as analytical first derivatives of quantum repulsion free energy. A detailed work show the cavity radius and the dielectric medium density as simulation parameters. We also make calculation of the variation of electronic kinetic energy of some chemical system in a wide range of pressure which resulted in good agreement with experimental data. Finally, we report two confinement simulation carried on  $\pi$ -conjugated systems for show effects of pressure on double bond length.