

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Studio in

Chimica Industriale

Classe L-27 - Scienze e Tecnologie Chimiche

**Metodi computazionali per la
descrizione dei cristalli molecolari:
strategie di utilizzo e
sistemi modello**

CANDIDATO

Andrea Giunchi

RELATORE

Chiar.mo Prof. Raffaele Guido Della Valle

CORRELATORI

Prof.ssa Elisabetta Venuti

Dott. Tommaso Salzillo

Prof. Aldo Brillante

Sessione II

Indice

Acronimi	3
Riassunto	4
1 Introduzione	5
2 Metodi e programmi di calcolo	9
2.1 Programmi di analisi cristallografica: PLATON e COORDS	9
2.2 Metodi basati sulla meccanica classica	9
2.2.1 Modello di potenziale DREIDING	9
2.2.2 Minimizzazione dell'energia reticolare per molecole rigide: WMIN	10
2.2.3 Energia per molecole flessibili: GULP	11
2.2.4 Modi vibrazionali dei cristalli molecolari: IONIC	11
2.2.5 Simmetria e attività ottica dei modi vibrazionali	13
2.3 Metodi basati sulla meccanica quantistica	14
2.3.1 Metodi <i>ab-initio</i> per molecole isolate: GAMESS	14
2.3.2 Metodi <i>ab-initio</i> semi-empirici: MOPAC	15
2.3.3 Metodi di Teoria del Funzionale Densità: VASP	16
3 Parallelizzazione	19
3.1 Tempo di calcolo e parallelizzazione	19
3.2 Parallelizzazione sul cluster del CINECA	21
3.2.1 Risultati dei collaudi per GAMESS	22
3.2.2 Risultati dei collaudi per MOPAC	24
3.2.3 Configurazione scelta per VASP	25
4 INDACO	26
4.1 Introduzione	26
4.2 Obiettivi e metodi utilizzati	26
4.3 Stabilità relativa dei polimorfi dell'indaco	27
4.3.1 Strutture cristallografiche sperimentali	27
4.3.2 Analisi delle strutture inerenti	28
4.3.3 Stabilità relativa dei polimorfi col metodo semi-empirico MOPAC	30
4.3.4 Stabilità relativa dei polimorfi col metodo DFT VASP	32
4.4 Spettri Raman	35
4.5 Discussione	39

5	Cn-NT4N: derivati tienoimidici del quatertiofene (T4)	41
5.1	Introduzione	41
5.2	Obiettivi e metodi utilizzati	42
5.3	Molecole studiate e relative strutture cristallografiche	42
5.4	Geometrie molecolari	44
5.4.1	Conformeri	44
5.4.2	Confronto geometria <i>ab-initio</i> e sperimentale	47
5.4.3	Conformazioni delle code alifatiche	48
5.5	Gli spettri Raman dei composti oligotiofenici	50
5.5.1	Calcolo spettri degli intramolecolari	53
5.5.2	Spettri vibrazionali Raman sperimentali	57
5.6	Stabilità delle strutture	60
5.7	Discussione	61
6	Conclusioni finali	63
	Bibliografia	64

Acronimi utilizzati

CIF	Crystallographic Information File
CPU	Central Processing Unit
CSD	Cambridge Structural Database
DFT	Density Functional Theory
ECC	Effective Conjugation Coordinate
GAMESS	General Atomic and Molecular Electronic Structure System
GULP	General Utility Lattice Program
HF	Hartree-Fock
IUCr	International Union of Crystallography
LJ	Lennard-Jones
MOPAC	Molecular Orbital PACKage
MPI	Message Passing Interface
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
OPM	Open Multi-Processing
RMSD	Root Mean Square Deviation
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package
WMIN	W (potential) minimization
XRD	X-Ray Diffraction

Riassunto

Il presente lavoro di tesi descrive una prima indagine teorica sui cristalli molecolari dell'indaco e di alcuni derivati alchilici del 2,3-tieno(bis)immide (C_n-NT₄N, con n = 1, 4, 5, 6 e 8), effettuata per preparare il terreno a studi più approfonditi su questi sistemi e per collaudare numerosi metodi di calcolo. La prima molecola è molto rigida e allo stato solido presenta polimorfi che differiscono per l'impaccamento mentre la famiglia degli C_n-NT₄N presenta conformeri differenti che cristallizzano con impacchettamenti diversi (polimorfi conformazionali). Abbiamo utilizzato metodi classici basati su modelli di potenziale empirici, e metodi quantistici *ab-initio*, semi-empirici e basati sulla teoria del funzionale densità. I vari metodi sono stati collaudati calcolando le strutture cristallografiche e gli spettri Raman dei vari polimorfi, anche allo scopo di supportare l'interpretazione dei dati sperimentali. Le combinazioni di metodi scelta in ciascun caso è stata accuratamente pesata sulle caratteristiche del sistema in esame, sulle finalità del calcolo, e sul suo costo. Come abbiamo sentito dire in una conferenza: “a different horse for each race” (un cavallo differente per ciascuna gara).

Abstract

This present thesis work describes a first theoretical investigation on the molecular crystals of indigo and some alkyl derivatives 2,3-thieno(bis)imide (C_n-NT₄N, with n = 1, 4, 5, 6 and 8) performed for prepare the ground for more in-depth studies on these systems and to test numerous methods of calculation. The first molecule is very rigid and have polymorphs that differ by packing at solid state while the C_n-NT₄N family has different conformations that crystallize with different packings (conformational polymorphs). We used classical methods based on empirical potential models, and quantum *ab-initio* methods, semi-empirical and based on the theory of functional densities. The various methods have been tested calculating the crystallographic structures and Raman spectra of the various polymorphs, also in order to support the interpretation of experimental results. The combinations of methods chosen in each case was carefully weighed on the features of the system under examination, on the purpose of the calculation, and on its cost. As we have heard in a conference: “a different horse for each race”.

1 Introduzione

Durante il mio tirocinio presso il Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” ho studiato a livello computazionale cristalli molecolari per preparare il terreno a studi più approfonditi su questi sistemi e per collaudare numerosi metodi di calcolo. Le molecole prese in considerazione sono l'indaco e la famiglia dei C_n-NT4N (con n = 1, 4, 5, 6 e 8) ovvero derivati alchilici del 2,3-tieno(bis)immide il cui cuore è il quatertiofene (T4). Tutte le molecole sono riportate in Figura 1 e sono semiconduttori organici con possibile interesse tecnologico. Tutte presentano polimorfismo allo stato solido, ovvero formano più strutture cristallografiche diverse. Nel caso dell'indaco, che è una molecola piuttosto rigida, esistono due polimorfi che differiscono solamente per il modo in cui le molecole sono sistemate nel cristallo (polimorfismo di impacchettamento). Per i diversi C_n-NT4N, che sono tutte molecole altamente flessibili con più possibili conformeri, esistono molti polimorfi, che differiscono sia per la conformazione delle molecole che per il loro impacchettamento (polimorfismo conformazionale).

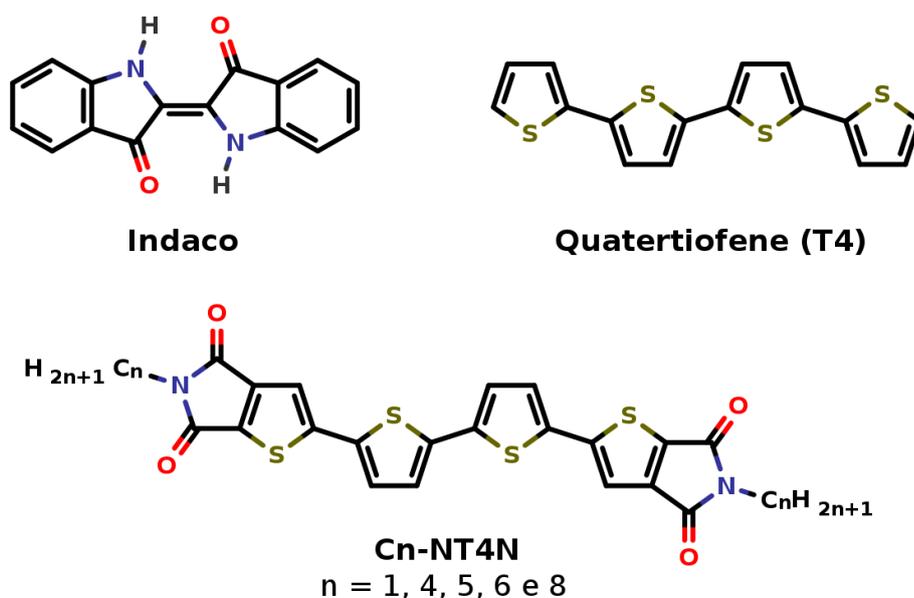


Figura 1: Strutture molecolari dell'indaco e dei derivati alchilici del 2,3-tieno(bis)immide (C_n-NT4N con n = 1, 4, 5, 6 e 8). Il cuore dei C_n-NT4N è il quatertiofene (T4).

La comprensione del polimorfismo dei semiconduttori organici è cruciale perché le proprietà di trasporto di carica nel materiale cristallino dipendono dalle interazioni intermolecolari e queste variano con l'impacchettamento molecolare caratteristiche di ciascun polimorfo. La diffrazione con i raggi X è lo strumento principe per lo studio sperimentale del polimorfismo, ma ha dei limiti. I cristalli di questi composti infatti vengono spesso ottenuti come film sottili su substrati, come polveri, oppure come miscele microcristalline di più polimorfi, e quindi in forme nelle quali la diffrazione ai raggi X da sola può

non essere sufficiente a fornire una completa determinazione sperimentale della struttura cristallografica.

Nel corso degli anni il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il lavoro di tesi ha sviluppato e perfezionato una strategia in cui la spettroscopia Raman viene utilizzata per identificare i diversi polimorfi cristallini di molecole organiche, in modo rapido e non distruttivo. Grazie alla microscopia Raman, la tecnica può essere utilizzata persino per un singolo dominio cristallino, fino a scale $\approx 1\mu\text{m}$ [1]. La spettroscopia Raman è essenzialmente complementare ai raggi X che, ad esempio, possono essere utilizzati per controllare oppure determinare le strutture dei campioni identificati spettroscopicamente.

I metodi computazionali possono contribuire in modo determinante al successo di questa strategia, perché forniscono informazioni di riferimento su identità, stabilità e struttura dei vari polimorfi, energia e geometria delle possibili conformazioni molecolari, e frequenza, simmetria e intensità spettroscopica delle vibrazioni nelle molecole e nei cristalli. Non c'è un unico metodo di calcolo in grado di prevedere tutto in modo perfetto, ma esistono molti metodi distinti per natura e raffinatezza, a cui si associano complessità concettuale e tempi di calcolo molto diversi. La scelta del metodo deve quindi essere pesata sulle caratteristiche del sistema in esame, sulle finalità del calcolo e sul suo costo. Come abbiamo sentito dire in una conferenza: *“a different horse for each race”* (un cavallo differente per ciascuna gara).

La prima distinzione che dobbiamo fare, sia dal punto di vista spettroscopico che computazionale, è quindi il tipo di sistema: polimorfi di impacchettamento oppure polimorfi conformazionali? A questo proposito, notiamo che tutti i sistemi d'interesse in questa tesi sono tipici cristalli molecolari, in cui le molecole costituiscono unità ben riconoscibili e in cui le interazioni intermolecolari (legami a idrogeno e forze di Van der Waals) sono meno intense di quelle intramolecolari (legami covalenti). A questa distinzione tra interazioni inter- e intra-molecolari corrisponde la distinzione dei modi di vibrazione del cristallo in due gruppi: modi “reticolari”, tipicamente a frequenze tra 10 e 150 cm^{-1} , e modi “intramolecolari” a frequenze generalmente più alte. I modi reticolari originano dai gradi di libertà traslazionali e rotazionali delle molecole nel cristallo, cioè sono modi in cui, per effetto delle interazioni intramolecolari, le molecole traslano e ruotano in modo organizzato, senza deformarsi molto. I modi intramolecolari, invece, corrispondono ai modi di vibrazione della molecola isolata, combinati e leggermente perturbati dalle interazioni nel cristallo.

Per questo motivo i modi intramolecolari variano pochissimo tra polimorfi diversi dello stesso conformero molecolare, cioè sono caratteristici della molecola e del suo eventuale conformero. I modi reticolari, invece, sono particolarmente sensibili ai dettagli dell'impacchettamento cristallografico e quindi differiscono in modo evidente tra i vari polimorfi, molto di più di quanto facciano i modi intramolecolari. Di conseguenza per identificare la

specie molecolare e la sua conformazione dobbiamo misurare e calcolare gli spettri dei modi intramolecolari. Per discriminare tra polimorfi diversi dello stesso conformero, invece, dobbiamo utilizzare gli spettri dei modi reticolari.

La seconda distinzione che dobbiamo fare, dal punto di vista computazionale, è il livello di accuratezza di cui abbiamo bisogno e quante risorse di calcolo siamo disposti a investire per raggiungerlo. Dal punto di vista teorico la descrizione del polimorfismo è un caso particolare di *Crystal Structure Prediction* (CSP), che è il problema di prevedere le possibili strutture cristallografiche (e quindi tutte le altre proprietà) di un composto dato. La strategia base utilizzata per risolvere questo tipo di problemi è di determinare le possibili diverse configurazioni di minima energia (che dovrebbero corrispondere a polimorfi diversi) partendo dalle strutture sperimentali (quando disponibili) oppure da un gran numero di strutture ipotetiche.

Fino a qualche anno fa per il calcolo dell'energia cristallografica si utilizzavano invariabilmente modelli di potenziale empirici basati sulla meccanica classica, perché non esistevano alternative con costi computazionali accettabili. In diversi casi questi modelli hanno fornito previsioni corrette [2], provando che la strategia è valida, ma spesso si sono dimostrati poco affidabili a causa della scarsa trasferibilità dei modelli da una specie chimica all'altra e della inaccuratezza delle energie. Da alcuni anni, grazie alla continua accelerazione della velocità di calcolo, sono diventate praticabili tecniche in cui energie e strutture cristallografiche vengono calcolate direttamente con i metodi della meccanica quantistica, evitando così il ricorso a inaffidabili modelli di potenziale basati sulla meccanica classica. Grazie a questo, e allo sviluppo di metodi sempre sempre più accurati, previsioni col 100% di successi hanno iniziato ad essere possibili [3, 4], anche se a costi computazionali sbalorditivi (decine di anni di calcolo, su sistemi con molte migliaia di processori che lavorano in parallelo).

A causa del costo enorme di queste tecniche, non ha senso utilizzarle in modo indiscriminato. La cosa giusta da fare è esplorare le varie alternative, comprenderne i limiti e le prestazioni e, a seconda del sistema e del problema, utilizzare il metodo più economico in grado di risolverlo. È esattamente quello che ho fatto in questa tesi, in collaborazione col gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il lavoro. I dettagli dei vari metodi verranno discussi in seguito. Qui mi limiterò a indicare i nomi dei programmi e a dire che sono stati utilizzati metodi basati sulla meccanica classica per cristalli formati da molecole rigide (programma WMIN) oppure flessibili (GULP), metodi *ab-initio* basati sulla meccanica quantistica per molecole isolate (GAMESS), metodi *ab-initio* semi-empirici (MOPAC) e metodi di teoria del funzionale densità (VASP). Altri programmi sono stati utilizzati per analizzare le strutture cristallografiche (PLATON) e per calcolare le proprietà vibrazionali dei cristalli (IONIC).

La tesi è organizzata come segue. Nel Capitolo 2 presento i programmi di calcolo utilizzati. Nel Capitolo 3 discuto gli aspetti “economici” del calcolo e il lavoro fatto per ottenere buone prestazioni senza costi eccessivi. I Capitoli 4 e 5 affrontano i polimorfi di impacchettamento dell’indaco e i polimorfi conformazionali dei vari C_n-NT₄N, prima presentando i dati strutturali e spettroscopici sperimentali (reperiti in letteratura oppure misurati dal gruppo di ricerca) e poi discutendo calcoli e relativi risultati, con la combinazione di metodi appropriata per il tipo di sistema. A conclusione di questo lavoro (Capitolo 6) presento una breve discussione sui risultati ottenuti e sui problemi ancora aperti.

2 Metodi e programmi di calcolo

2.1 Programmi di analisi cristallografica: PLATON e COORDS

Il primo passo in ogni calcolo per lo stato solido è praticamente sempre l'analisi delle strutture sperimentali disponibili in letteratura, per comprendere l'impacchettamento degli atomi nel cristallo. A questo scopo abbiamo utilizzato il programma PLATON [5], creato da IUCr (*International Union of Crystallography*) per decodificare i file CIF (*Crystallographic Information File*), il formato che si è imposto come standard per la pubblicazione delle strutture cristallografiche sperimentali. Un file CIF contiene, opportunamente codificate, tutte le condizioni sperimentali e i dati cristallografici veri e propri, che sono gli assi (a , b , c) e gli angoli (α , β , γ) della cella cristallografica, il gruppo di simmetria cristallografica e le coordinate degli atomi nell'unità asimmetrica. Questa è il più piccolo insieme di atomi che, sfruttando la simmetria, è sufficiente a generare l'intera cella elementare e quindi l'intero cristallo. Esattamente come per le molecole, il gruppo di simmetria di un cristallo è definito dall'insieme delle operazioni geometriche che portano il cristallo in se stesso. Nei cristalli ritroviamo gli stessi elementi di simmetria a cui siamo abituati nelle molecole (centri di simmetria, assi, piani e assi di rotazione impropria) ma anche simmetrie più complesse come traslazioni pure, slittopiani (*glide planes*) e assi di roto-traslazione (*screw axes*), in quanto le possibili disposizioni in uno spazio infinito periodico sono molteplici. Esistono infatti ben 230 gruppi spaziali, con una nomenclatura molto complicata. Per sapere quali sono le operazioni di simmetria del gruppo conviene quindi sempre utilizzare le tabelle ufficiali [6].

Dopo PLATON, che abbiamo sfruttato per controllare la consistenza interna dei file CIF e per trasformarli in formati più semplici, abbiamo utilizzato il programma COORDS, sviluppato dal gruppo di ricerca dove ho svolto la tesi, per completare e identificare le unità molecolari, per identificare gli atomi chimicamente equivalenti e per costruire l'intera cella elementare.

2.2 Metodi basati sulla meccanica classica

2.2.1 Modello di potenziale DREIDING

I metodi di gran lunga più economici, ma anche meno accurati, per descrivere i sistemi molecolari si basano sulla meccanica classica. I gradi di libertà elettronici vengono trascurati completamente, mentre l'energia potenziale del sistema di atomi viene rappresentata da un modello di potenziale (spesso impropriamente chiamato "campo di forze"). Per questa tesi abbiamo utilizzato il modello DREIDING [7], originalmente calibrato sulle geometrie e energie di un centinaio di molecole organiche flessibili ed utilizzato con un discreto succes-

so in lavori precedenti. Abbiamo sperimentato anche un modello sviluppato da Williams [8, 9], di cui non discuteremo perché abbandonato in quanto adatto solamente per molecole rigide.

Il modello DREIDING è costituito da una parte di “legame” e da una parte di “non legame”. La prima descrive le interazioni di valenza all’interno di una molecola attraverso tre termini $E_{ij}(R)$, $E_{ijk}(\phi)$ e $E_{ijkl}(\theta)$, che coinvolgono rispettivamente due, tre e quattro atomi: $E_{ij}(R)$ descrive lo stretching per due atomi i - j legati a distanza R , $E_{ijk}(\phi)$ descrive il bending per tre atomi i - j - k legati con un angolo ϕ e infine $E_{ijkl}(\theta)$ che descrive la torsione per quattro atomi i - j - k - l legati con angolo diedro θ . I tre termini descrivono la flessibilità molecolare con un potenziale armonico per stretching e bending e una funzione trigonometrica per le torsioni. È un modello semplicissimo, ma sufficiente a riprodurre le geometrie d’equilibrio sperimentali.

La seconda parte descrive interazioni tra coppie i - j di atomi in molecole diverse oppure nella stessa molecola ma senza legami diretti i - j o indiretti i - j - k e i - j - k - l . Queste coppie interagiscono secondo un potenziale atomo-atomo $V_{ij}(r)$ che dipende dalla distanza interatomica r e contenente contributi Coulombiani $q_i q_j / r$ e di Lennard-Jones, che rappresentano rispettivamente le interazioni elettrostatiche e di Van der Waals. Le forme esplicite di tutti i termini sono indicate nella Tabella 1. Il modello contiene numerosi parametri, pure descritti nella Tabella. Con l’eccezione delle cariche atomiche q_i che hanno un significato classico ma che noi calcoliamo con metodi quanto-meccanici (discussi nella Sezione 2.3.1), i valori di tutti i parametri sono riportati nella pubblicazione originale [7].

Tabella 1: Forme funzionali del modello di potenziale DREIDING [7]. Il modello contiene numerosi parametri che dipendono dalla specie chimica e dall’ibridizzazione degli atomi coinvolti e che sono elencati qui di seguito: R_{ij}^0 distanza d’equilibrio; ϕ_{ijk}^0 e θ_{ijkl}^0 angoli d’equilibrio per bending e torsioni; K_{ij} e K_{ijk} costanti di forza per stretching e bending; n_{ijkl} intero che identifica la periodicità angolare $2\pi/n_{ijkl}$ del potenziale torsionale; K_{ijkl} altezza della barriera che impedisce la rotazione; q_i cariche atomiche; ϵ_{ij} profondità del potenziale di Lennard-Jones; σ_{ij} distanza a cui il potenziale è zero.

Termine	Forma funzionale esplicita
stretching	$E_{ij}(R) = \frac{1}{2} K_{ij} (R - R_{ij}^0)^2$
bending	$E_{ijk}(\phi) = \frac{1}{2} K_{ijk} (\phi - \phi_{ijk}^0)^2$
torsione	$E_{ijkl}(\theta) = \frac{1}{2} K_{ijkl} [1 - \cos n_{ijkl}(\theta - \theta_{ijkl}^0)]$
atomo-atomo	$V_{ij}(r) = q_i q_j / r + 4 \epsilon_{ij} [(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6]$

2.2.2 Minimizzazione dell’energia reticolare per molecole rigide: WMIN

Partendo da una struttura iniziale e da un modello di potenziale per le interazioni intermolecolari, il programma WMIN [10] determina la struttura cristallografica di minima energia, variando in maniera sistematica i parametri strutturali (assi e angoli della cella elementare, posizione e orientazione delle molecole). Le molecole sono considerate come corpi rigidi,

ignorando quindi tutte le interazioni intramolecolari. Nel caso del modello di potenziale DREIDING, questo significa utilizzare solo la parte intermolecolare del potenziale. Poiché le strutture cristallografiche sperimentali (soprattutto quelle a bassa temperatura) devono essere molto vicine a un minimo dell'energia potenziale (a una struttura d'equilibrio meccanico), la procedura di minimizzazione restituisce molto rapidamente una previsione della struttura cristallografica e, infatti, noi utilizziamo WMIN unicamente a questo scopo. Perché i risultati abbiano un senso è necessario che le molecole siano abbastanza rigide o, almeno, che la geometria molecolare utilizzata per il calcolo corrisponda bene a quella sperimentale.

2.2.3 Energia per molecole flessibili: GULP

Il programma GULP (*General Utility Lattice Program*) [11] calcola l'energia potenziale di una configurazione molecolare o cristallografica data, utilizzando un modello di potenziale per le interazioni inter- e intramolecolari cioè, nel nostro caso, utilizzando il modello DREIDING con l'inclusione della flessibilità molecolare. Il programma è anche in grado di determinare la configurazione di minima energia variando i parametri strutturali, ma questo non è mai stato necessario per gli scopi di questa tesi, in cui abbiamo usato GULP unicamente per distinguere le possibili conformazioni delle molecole.

2.2.4 Modi vibrazionali dei cristalli molecolari: IONIC

Dati il modello di potenziale e la struttura cristallografica, il programma IONIC [12] calcola le frequenze vibrazionali nel cristallo e i relativi autovettori, in approssimazione armonica. L'idea centrale del metodo si basa sull'osservazione che, poiché gli atomi in un cristallo compiono piccole oscillazioni attorno alla loro posizione media di equilibrio, l'energia potenziale si può espandere come serie di potenze degli spostamenti atomici. L'approssimazione armonica consiste nell'interrompere le serie al secondo ordine, consentendo la soluzione analitica dell'Hamiltoniano [13].

Il programma, dunque, calcola l'energia potenziale e le sue derivate prime e seconde rispetto agli spostamenti degli atomi. Le derivate prime possono essere utilizzate per verificare se il programma di minimizzazione ha realmente trovato una struttura di equilibrio (tutte le derivate prime devono essere uguali a zero). Le derivate seconde costituiscono la matrice "dinamica", diagonalizzando la quale si ottengono gli autovalori (cioè le frequenze vibrazionali del cristallo) e gli autovettori corrispondenti (cioè gli spostamenti Cartesiani associati ai vari modi di vibrazione). Frequenze e autovettori sono utili nell'interpretazione delle misure di spettroscopia ottica (IR e/o Raman).

IONIC è in grado di calcolare le frequenze per molecole rigide, cioè in una approssimazione in cui tutti i gradi di libertà intramolecolari sono congelati, oppure per molecole fles-

sibili, cioè senza fare distinzioni tra moti reticolari e intramolecolari, che quindi possono interagire liberamente. Nel primo caso il programma utilizza solo la parte intermolecolare del modello di potenziale. Nel secondo caso utilizza anche diverse proprietà della molecola isolata che, come le cariche atomiche, hanno un significato classico ma che noi calcoliamo con metodi *ab-initio* (Sezione 2.3.1). Per la precisione, vengono utilizzate le frequenze ω_s delle vibrazioni intramolecolari, i relativi autovettori (cioè le derivate $\partial r_{ai}/\partial q_s$ delle coordinate atomiche r_{ai} rispetto alle coordinate normali molecolari q_s), e le derivate $\partial\alpha/\partial r_{ai}$ della polarizzabilità molecolare α rispetto alle coordinate atomiche r_{ai} . Per una molecola con N atomi, gli indici a, i e s corrono rispettivamente sugli atomi da 1 a N , le componenti cartesiane x, y, z e i modi normali *molecolari* da 1 a $3N - 6$.

Le varie proprietà *ab-initio* della molecola isolata, combinate col modello del potenziale intermolecolare, vengono utilizzate per descrivere le interazioni tra moti reticolari e intramolecolari. A questo scopo si utilizza un modello a “eccitone” [14, 15], dove le interazioni diagonali tra le coordinate molecolari si ottengono dalle frequenze *ab-initio* ω_s , mentre le interazioni non-diagonali sono date dal potenziale intermolecolare che è una funzione delle distanze interatomiche e , di conseguenza, degli spostamenti atomici. Per ciascuna delle Z molecole nella cella elementare, i $3N - 6$ spostamenti associati ai gradi di libertà intramolecolari coincidono con gli autovettori vibrazionali *ab-initio*, mentre i 6 spostamenti corrispondenti alle traslazioni e rotazioni delle molecole sono completamente determinati dalla geometria molecolare [15]. Le interazioni diagonali e non-diagonali formano la matrice dinamica, che è data dalle derivate seconde dell’energia potenziale totale del cristallo rispetto alle $3NZ$ coordinate molecolari ($3N$ per ogni molecola). La matrice viene diagonalizzata numericamente, dando le frequenze Ω_t dei fononi per $\mathbf{k} = 0$ e gli autovettori corrispondenti, che sono le derivate $\partial r_{ai}/\partial Q_t$ delle coordinate atomiche r_{ai} rispetto alle normali coordinate Q_t del *cristallo*, con t da 1 a $3NZ$.

Da questi autovettori e dalle derivate *ab-initio* della polarizzabilità rispetto alle coordinate cartesiane r_{ai} degli atomi, $\partial\alpha/\partial r_{ai}$, otteniamo facilmente le derivate $\alpha_t = \partial\alpha/\partial Q_t$ rispetto alle coordinate Q_t , utilizzando la regola della derivazione a catena $\partial\alpha/\partial Q_t = \sum_{ai} (\partial\alpha/\partial r_{ai}) (\partial r_{ai}/\partial Q_t)$ e, infine, le intensità di Raman. Per un cristallo singolo, con polarizzatori di ingresso e uscita lungo gli assi i e j , l’intensità Raman per il modo vibrazionale t è controllata [16] dalla componente ij di α_t (che è una matrice 3×3). Per un campione policristallino (una polvere) si osserva una media su tutte le possibili orientazioni (esattamente come per un gas) e l’intensità è controllata da una complicata combinazione di componenti [16, 17, 18] che indichiamo semplicemente come $\overline{\alpha_t^2}$.

Se ω_0, Ω_t e T sono rispettivamente la frequenza della radiazione incidente, la frequenza del fonone e la temperatura, è stato mostrato [16, 19] che l’intensità della componente Stokes dello spettro Raman (emesso alla frequenza $\omega_0 - \Omega_t$) è proporzionale a $F(\omega_0, \Omega_t, T) \overline{\alpha_t^2}$,

dove $F(\omega_0, \Omega_t, T) = (\omega_0 - \Omega_t)^4 / [\Omega_t (1 - \exp(-h\Omega_t/k_B T))]$. Il fattore $F(\omega_0, \Omega_t, T)$ tende ad aumentare l'intensità dei modi a bassa frequenza.

2.2.5 Simmetria e attività ottica dei modi vibrazionali

La simmetria e le intensità IR e Raman di tutti i modi vibrazionali vengono calcolati automaticamente dal programma IONIC e, quindi, non è necessaria una analisi troppo dettagliata. Ciò nonostante riassumiamo la teoria perché è utile nell'interpretazione degli spettri.

I modi di vibrazione dei cristalli possono essere rappresentati in termini di onde, identificate da un "vettore d'onda \mathbf{k} " che descrive come la fase degli spostamenti atomici cambia al passare da una cella all'altra. Poiché la lunghezza d'onda della luce (visibile o IR) è molto maggiore delle dimensioni delle celle elementari, i soli modi osservabili otticamente sono quelli in cui tutte le celle si muovono in fase, cioè quelli con vettore d'onda zero ($\mathbf{k} = 0$). Detto in un'altro modo, tutti gli atomi traslazionalmente equivalenti seguono la stessa dinamica. Questo significa che, dal punto di vista della simmetria, le operazioni di traslazione non hanno alcun effetto e che possiamo classificare i modi vibrazionali in base al *gruppo fattore* [17] (la simmetria della cella elementare), invece del *gruppo spaziale* [20] (la simmetria del cristallo).

Come descritto nell'Introduzione, per i cristalli molecolari a cui siamo interessati possiamo distinguere tra modi reticolari e intramolecolari, che si originano rispettivamente dai gradi di libertà roto-traslazionali e intramolecolari delle molecole. Consideriamo prima i modi reticolari. Poiché può ruotare attorno ai suoi tre assi d'inerzia e traslare lungo tre assi indipendenti, una molecola rigida ha 6 gradi di libertà. Per una cella contenente Z molecole ci saranno quindi $6Z$ modi reticolari con $\mathbf{k} = 0$, tre dei quali sono fononi acustici con frequenza zero (traslazioni in blocco dell'intero cristallo). Quando il gruppo fattore contiene l'inversione, come succede per tutti i cristalli d'interesse, i modi vibrazionali si possono classificare come g o u (gerade o ungerade) a seconda che siano pari o dispari rispetto all'inversione. Solo i modi g possono avere attività Raman, e solo gli u attività IR. Quando le molecole sono situate su centri di inversione, come succede per tutti i cristalli d'interesse, solo le rotazioni partecipano ai modi di simmetria g , e solo le traslazioni ai modi di simmetria u .

Consideriamo adesso i modi intramolecolari. Il numero totale di gradi di libertà classici per una molecola di N atomi, ognuno dei quali può muoversi in tre direzioni (x, y, z), è $3N$. Sottraendo i 6 gradi di libertà roto-traslazionali rimangono $3N - 6$ gradi di libertà intramolecolari per ogni molecola, che danno luogo a $(3N - 6)Z$ modi intramolecolari nel cristallo. La separazione dei $3NZ$ modi vibrazionali in $6Z$ modi reticolari e $(3N - 6)Z$ modi intramolecolari è valida se le molecole sono rigide. Con molecole flessibili,

caratterizzate da modi intramolecolari di bassa energia, la distinzione fra gradi di libertà di diversa natura non è più netta e i due tipi di moto possono accoppiarsi. In questo caso gli spettri vibrazionali nella regione delle basse energie possono essere molto più complessi da quanto previsto dal modello di molecola rigida ma, comunque, IONIC è in grado di riprodurli.

2.3 Metodi basati sulla meccanica quantistica

2.3.1 Metodi *ab-initio* per molecole isolate: GAMESS

I metodi *ab-initio* predicono l'energia, la geometria e molte altre proprietà di molecole isolate e di sistemi molecolari partendo dalle leggi fondamentali della meccanica quantistica, cioè calcolando una soluzione approssimata dell'equazione Schrödinger. A questo scopo si utilizzano il metodo autoconsistente di Hartree-Fock (HF), basato su funzioni d'onda elettroniche espresse come combinazioni lineari di opportune funzioni di base, oppure la teoria del funzionale densità (*Density functional theory*, DFT), in cui l'energia viene ottenuta dalla densità elettronica. Esistono anche metodi ibridi che combinano gli approcci HF e DFT e che danno ottimi risultati. Per il programma *ab-initio* GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) [21], infatti, abbiamo scelto la combinazione B3LYP/6-31G(d) di funzionale densità e set di base, che rappresenta il miglior compromesso disponibile tra accuratezza e applicabilità a molecole di grandi dimensioni [22]. Tra le molte proprietà molecolari calcolate da GAMESS, abbiamo utilizzato le seguenti.

1. **Energia a singolo punto.** È semplicemente l'energia di una configurazione molecolare data (*single point*). Per i nostri scopi questa configurazione sarà la geometria, estratta dalla struttura sperimentale del cristallo, di un sottoinsieme di atomi, tipicamente una singola molecola oppure un piccolo complesso di molecole. Alla geometria data, cioè nell'approssimazione di Born-Oppenheimer in cui i nuclei vengono mantenuti fissi, il programma determina gli orbitali elettronici, cioè le funzioni d'onda mono-elettroniche nell'approssimazione in cui le interazioni inter-elettroniche vengono trattate con il metodo del campo auto-consistente. Le energie degli orbitali, l'energia totale del sistema e molti altri osservabili sono a questo punto immediatamente calcolabili.
2. **La geometria molecolare di energia minima.** È la configurazione ottenuta minimizzando l'energia totale *ab-initio*. Questa procedura produce una geometria d'equilibrio corrispondente a quella nella molecola isolata e che, per molecole molto flessibili, può essere significativamente diversa dalla geometria nel cristallo.

3. **Le cariche atomiche ESP.** Come discusso nella Sezione 2.2.1, il modello di potenziale utilizzato in questa tesi contiene un contributo Coulombiano descritto da un insieme di cariche atomiche ottenute dai calcoli *ab-initio* sulla molecola isolata. A questo scopo abbiamo scelto le cariche “ESP” (Electro-Static Potential) [23] che vengono aggiustate in modo da riprodurre, come meglio possibile, il potenziale elettrostatico *ab-initio* valutato attorno alla molecola isolata e, quindi, sono molto adatte come modello delle interazioni elettrostatiche. Il potenziale elettrostatico è valutato al livello di teoria B3LYP/6-31G(d) appena menzionato, una scelta ben validata [24].
4. **Frequenze e autovettori delle vibrazioni intramolecolari.** A una geometria data GAMESS calcola l’Hessiano, cioè la matrice formata dalle derivate seconde dell’energia molecolare rispetto alle coordinate cartesiane degli atomi. Diagonalizzando numericamente l’Hessiano si ottengono le frequenze ω_s delle vibrazioni intramolecolari e gli autovettori corrispondenti, cioè le derivate $\partial r_{ai}/\partial q_s$ delle coordinate atomiche r_{ai} rispetto alle coordinate normali molecolari q_s . Per una molecola non lineare con N atomi si trovano così $3N - 6$ frequenze non zero, che descrivono i modi vibrazionali intramolecolari, e 6 frequenze zero, corrispondenti alle traslazioni e rotazioni della molecola rigida. Come raccomandato per la combinazione B3LYP/6-31G(d), abbiamo diminuito le frequenze calcolate per un fattore di scala 0.9614 [25].
5. **Intensità Raman delle vibrazioni intramolecolari.** Le intensità Raman nella molecola isolata vengono ottenute attraverso le derivate $\partial\alpha/\partial r_{ai}$ della polarizzabilità molecolare α rispetto alle coordinate cartesiane degli atomi r_{ai} , esattamente come descritto nella Sezione 2.2.4 per le intensità nel cristallo. L’unica differenza è che si utilizzano gli autovettori della *molecola* ($\partial r_{ai}/\partial q_s$) invece degli autovettori del *cristallo* ($\partial r_{ai}/\partial Q_t$), cioè le $3N - 6$ coordinate normali molecolari q_s invece delle $3NZ$ coordinate normali del cristallo Q_t .

Per gli scopi di questa tesi, tra i vari risultati *ab-initio* abbiamo in conclusione utilizzato soprattutto geometria molecolare d’equilibrio, cariche atomiche, derivate della polarizzabilità molecolare, frequenze e autovettori vibrazionali, tutti come dati di ingresso per i metodi classici (Sezioni da 2.2.1 a 2.2.4). Per interpretare i dati sperimentali, come vedremo durante la discussione, abbiamo anche direttamente utilizzato energia, geometria, frequenze e intensità Raman *ab-initio* delle molecole isolate.

2.3.2 Metodi *ab-initio* semi-empirici: MOPAC

MOPAC (*Molecular Orbital PAC*kage) [26] è un programma *ab-initio* semi-empirico di chimica quantistica in grado di calcolare l’energia, la geometria e altre proprietà di mole-

cole isolate e di sistemi cristallini. I metodi semi-empirici si basano sul metodo autoconsistente di Hartree-Fock, ma fanno molte approssimazioni e ottengono alcuni parametri da dati empirici. Sono spesso utilizzati per sistemi di grandi dimensioni per i quali il metodo Hartree-Fock completo è troppo costoso. Nell'ambito del formalismo Hartree-Fock, in cui gli orbitali molecolari vengono espressi come combinazioni lineari di funzioni di base centrate sugli atomi, alcune quantità vengono approssimate o completamente omesse. Per compensare questa perdita vengono utilizzati parametri ottenuti da dati sperimentali e da calcoli *ab-initio* di alta qualità. In questo modo si riescono a includere almeno parzialmente gli effetti di correlazione elettronica, dando buoni risultati a costi relativamente bassi.

Per la tesi abbiamo utilizzato MOPAC con la parametrizzazione più recente PM7 (*Parameterized Model number 7*) [27], che è basata sull'approssimazione NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) attualmente sfruttata dai metodi semi-empirici di maggior successo. In questa approssimazione si includono gli integrali a due centri per la repulsione tra la distribuzione di carica su un centro e la distribuzione di carica su un altro centro, ma si trascurano gli integrali di *overlap* (sovrapposizione) tra funzioni diverse. La matrice di overlap \mathbf{S} viene così sostituita dalla matrice unità e questo permette di sostituire l'equazione secolare di Hartree Fock $|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0$ con l'equazione più semplice $|\mathbf{H} - E| = 0$. Gli integrali a due elettroni nel formalismo Hartree Fock possono coinvolgere uno, due, tre o quattro centri. Nell'approssimazione NDDO gli integrali a uno o due centri vengono valutati approssimativamente oppure parametrizzati empiricamente, mentre gli integrali a tre o quattro centri vengono ignorati. Solamente gli elettroni di valenza vengono trattati in modo quanto meccanico, in base minima, mentre il ruolo degli elettroni del core è quello di ridurre la carica atomica.

In questa tesi utilizziamo MOPAC per calcoli su conformeri molecolari e su polimorfi cristallini. In questo secondo caso bisogna ricordare che per descrivere i sistemi cristallini MOPAC non utilizza la cella elementare ma una supercella a forma di parallelepipedo un po' impropriamente chiamata *cluster* (ammasso), alla quale vengono applicate le condizioni periodiche al contorno di Born-von Karman [28]. Questo cluster viene ottenuto replicando la cella unitaria lungo i tre assi cristallografici in modo tale da ottenere una supercella con lati circa uguali (approssimativamente un cubo) e deve essere abbastanza grande da consentire la convergenza delle energie, ma non esageratamente grande, perché aumentando il numero di repliche il numero di atomi e di conseguenza il tempo di calcolo aumentano a dismisura.

2.3.3 Metodi di Teoria del Funzionale Densità: VASP

VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [29] è un programma per modellare materiali a scala atomica con metodi *ab-initio*, cioè a partire dai principi della Meccanica Quantisti-

ca. Il programma è in grado di determinare la struttura elettronica di molecole e cristalli e di simularne la dinamica molecolare, utilizzando metodi HF, DFT o ibridi.

Mentre GAMESS e MOPAC utilizzano orbitali atomici come funzioni di base, VASP utilizza una base di onde piane. Il problema di questo approccio è che le funzioni d'onda degli orbitali di valenza tendono ad avere oscillazioni molto rapide vicino ai nuclei, perché devono essere ortogonali alle funzioni d'onda degli elettroni del core, e di conseguenza richiedono molte onde piane per essere rappresentate. Per questo motivo un trattamento in termini di onde piane è possibile solo rappresentando l'effetto del nucleo e degli elettroni del core con uno pseudopotenziale.

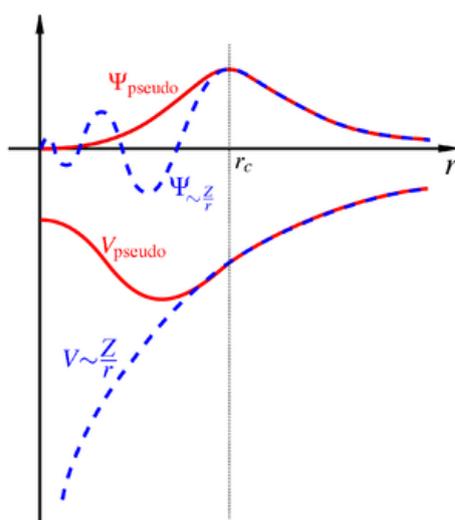


Figura 2: Paragone tra l'autofunzione nel potenziale Coulombiano del nucleo (blu) e quella nello pseudopotenziale (rosso). L'autofunzione vera e la pseudoautofunzione sono numericamente identiche al di fuori del raggio r_c .

Lo pseudopotenziale è un potenziale efficace costruito per sostituire il potenziale Coulombiano del nucleo e di tutti gli elettroni (potenziale totale) in modo tale che gli elettroni del core vengono eliminati mentre gli elettroni di valenza vengono descritti da pseudo funzioni d'onda con molti meno nodi, che richiedono molte meno onde piane per essere rappresentate. Solamente gli elettroni di valenza chimicamente attivi vengono trattati esplicitamente, mentre gli elettroni del core vengono “congelati” e considerati insieme ai nuclei come nuclei ionici rigidi. Gli pseudopotenziali vengono ottenuti da calcoli *ab-initio* su stati atomici di riferimento imponendo che per gli orbitali di valenza le autofunzioni vere e le pseudoautofunzioni siano identiche al di fuori di un raggio scelto r_c (Figura 2). Pseudopotenziali con r_c più grande danno una convergenza più rapida e vengono detti più *soft* (soffici). Per ora non ci siamo ancora occupati di analizzare lo sviluppo teorico e le prestazioni dei vari pseudopotenziali disponibili, e ci siamo limitati a usare uno pseudopotenziale “*ultra-soft*” chiamato PAW-PBE [30, 31, 32, 33], molto usato in letteratura e fornito come standard in VASP.

Per usare VASP, oltre allo pseudopotenziale, è necessario scegliere uno dei possibili modi per trattare le forze non covalenti, quali i legami a idrogeno e le interazioni di van der Waals (vdW), che sono cruciali per la stabilità dei cristalli molecolari. Queste forze richiedono teorie perturbative di alto ordine e storicamente non erano incluse nei metodi DFT. Un rimedio ampiamente utilizzato per le interazioni vdW mancanti consisteva nell'aggiungere all'energia un termine empirico atomo-atomo $E_{\text{vdW}} = C_6/R^6$, cioè una energia a “due corpi” [34]. Recentemente sono stati sviluppati metodi DFT che includono l'effetto delle fluttuazioni dei dipoli atomici e della polarizzabilità atomica (che sono all'origine delle forze di vdW) [35] e metodi a “molti corpi” (*many body DFT*, MB-DFT) che includono anche l'accoppiamento tra i dipoli fluttuanti [36], rendendo finalmente concepibile una autentica previsione *ab-initio* della struttura cristallografica senza correzioni di origine empirica.

A causa dei limiti sempre più evidenti dei modelli di potenziale empirici, e in collaborazione con altri gruppi di ricerca interessati alle stesse problematiche, il gruppo presso il quale ho svolto il lavoro di tesi ha provato a applicare al calcolo degli spettri i metodi MB-DFT [36]. Nell'unico caso collaudato finora [37] sono state ottenuti spettri vibrazionali in ottimo accordo con gli esperimenti. Se ulteriormente verificato, questo è un risultato molto importante perché fino a questo momento non esisteva alcun metodo di calcolo sufficientemente accurato da permettere la discriminazione tra diversi polimorfi solamente sulla base del confronto tra spettri sperimentali e calcolati.

In questa tesi utilizziamo VASP unicamente per calcolare energie e strutture dei cristalli, come preparazione al successivo calcolo delle frequenze vibrazionali. Per iniziare, abbiamo scelto il metodo meno complicato che include le interazioni “dipolo fluttuante - dipolo indotto” [35], senza considerare gli effetti a molti corpi [36], più costosi da valutare.

3 Parallelizzazione

3.1 Tempo di calcolo e parallelizzazione

I tempi di calcolo dei vari metodi quanto-meccanici crescono molto rapidamente col numero n di elettroni coinvolti (tipicamente come n^4 per un calcolo di Hartree-Fock senza drastiche approssimazioni). Per riuscire a effettuare i calcoli con tempi di attesa accettabili diventa assolutamente necessario l'utilizzo di sistemi con molte unità di elaborazione, dette *core* (nuclei) oppure *Central Processing Unit* (CPU), utilizzate in parallelo. A questo scopo abbiamo utilizzato il cluster GALILEO del CINECA, costituito da 516 nodi (macchine fisiche) ognuno con due processori da 8 core (che condividono la memoria). Abbiamo quindi 16 core per nodo, per un totale di 8256 core (cioè CPU). Abbiamo ottenuto un finanziamento per 200 000 ore di CPU (equivalente a circa 23 anni in totale).

Quando si parla di tempo di calcolo bisogna distinguere tra il “tempo d’attesa” (*wall time*) che è il tempo che l’utente aspetta perché il calcolo finisca e il “tempo di CPU” che è la somma totale dei tempi utilizzati da ogni core per eseguire il calcolo. Utilizzando una sola CPU si ha un calcolo puramente sequenziale in cui i due tempi coincidono. Si potrebbe pensare che con due core in parallelo (ad esempio) il tempo totale di CPU rimanga invariato mentre il tempo d’attesa si dimezzi esattamente, ma non è mai così perché le due CPU devono comunque scambiarsi dati e questo richiede tempi di comunicazioni che rallentano il calcolo. È un fenomeno chiamato sovraccarico (*overhead*).

Questo significa che anche se è generalmente possibile ridurre il tempo d’attesa t_N aumentando il numero N di CPU, questo avviene in modo non lineare con rendimenti decrescenti, cioè con costi economici crescenti. Il costo fatturato dal CINECA, infatti, dipende dal tempo totale di CPU e non dal tempo d’attesa. Oltre al costo, bisogna considerare che alcuni algoritmi non possono essere parallelizzati, tipicamente quelli in cui un passo non può essere effettuato se il passo precedente non è stato completato. Fortunatamente molti algoritmi della meccanica quantistica possono essere parallelizzati (ad esempio i moltissimi integrali tra combinazioni diverse di funzioni di base possono essere tutti calcolati simultaneamente) e grazie agli sforzi dei loro autori, tutti i programmi che abbiamo utilizzato più pesantemente (GAMESS, MOPAC e VASP) sfruttano almeno parzialmente il parallelismo.

Per prevedere le prestazioni all’aumentare del numero di CPU si utilizza la legge proposta dal progettista di computer Gene Amdahl [38] e che tiene conto del fatto che solo alcune parti di un calcolo possono essere parallelizzate (cioè possono beneficiare dal parallelismo). La legge afferma che se F è la frazione di un calcolo che è parallelizzabile, e $1 - F$ è la frazione che non può essere parallelizzata, allora l’aumento di velocità t_1/t_N che si ottiene usando N processori è:

$$\frac{t_1}{t_N} = \frac{1}{(1 - F) + F/N} \quad (1)$$

Al limite, al tendere di N all'infinito, l'accelerazione tende a $1/(1 - F)$. Il rapporto prestazioni/prezzo scende al crescere di N , dato che F/N diventa piccolo rispetto a $1 - F$. Per fare un esempio, se la frazione non parallelizzabile $1 - F$ è il 10%, la velocità del calcolo può essere al massimo decuplicata. Per questa ragione, gran parte della ricerca sul calcolo parallelo consiste nel tentativo di avvicinarsi al 100% di parallelizzazione (F il più possibile vicino a 1).

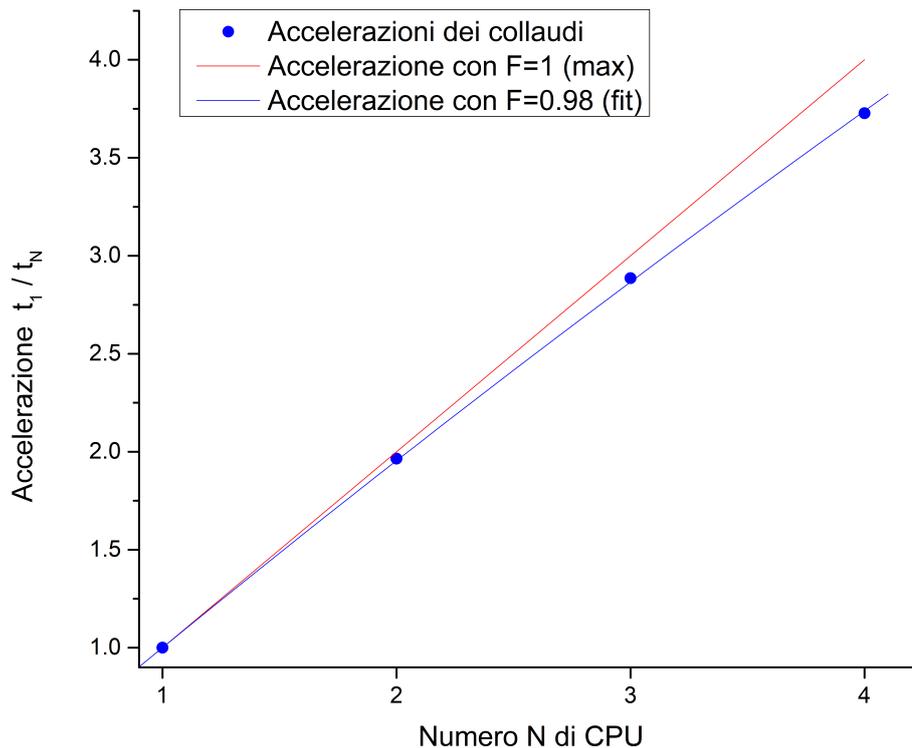


Figura 3: Punti: accelerazione t_1/t_N (cioè riduzione percentuale del tempo di attesa t_N) in funzione del numero N di CPU, per l'ottimizzazione della geometria dell'indaco con GAMESS. Linee: accelerazione prevista con frazione parallelizzabile $F = 1$ (accelerazione massima possibile) e $F = 0.98$ (accelerazione ottenuta).

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il lavoro di tesi possiede un piccolo insieme di macchine che abbiamo utilizzato per i primi collaudi, per evitare spese inutili sulle macchine del CINECA. A titolo di esempio nella Figura 3 mostriamo l'accelerazione t_1/t_N ottenuta ripetendo su queste macchine l'ottimizzazione della geometria molecolare dell'indaco con GAMESS con un numero di CPU N da 1 a 4. Le CPU si scambiano dati col metodo MPI (*Message Passing Interface*) che verrà descritto tra poco. Vediamo che che l'accelerazione è leggermente sub-lineare, cioè è leggermente minore della massima possibile ($F = 1$). I dati del collaudo vengono riprodotti da un valore di $F = 0.98$, il che

significa che il 98% del calcolo è parallelizzabile. Questo è un indicatore della straordinaria qualità del programma e un esempio dell'utilità della parallelizzazione.

3.2 Parallelizzazione sul cluster del CINECA

Come già detto, il cluster del CINECA è costituito da 512 nodi ognuno con due processori da 8 core che condividono la memoria, per un totale di 8256 core. Poiché ogni core (CPU) può eseguire un processo per volta, la massima accelerazione possibile, monopolizzando l'intero cluster, assegnando un processo a ogni core e senza alcun sovraccarico di comunicazione tra i processi, sarebbe appunto 8256. Significherebbe consumare in un solo giorno l'intera nostra allocazione di circa 23 anni di calcolo. In realtà questa non sarebbe una scelta ottimale perché una parte, anche sostanziosa, del tempo di calcolo andrebbe sprecata nello scambio di dati tra i processi. Per ottimizzare l'allocazione di nodi, processori e core è necessario comprendere meglio i metodi di parallelizzazione.

Per la parallelizzazione attualmente si utilizzano due metodi che differiscono principalmente per la gestione della memoria e, di conseguenza, per il modo in cui le CPU (core) si scambiano i dati. Sono metodi largamente complementari, e può essere conveniente usarli in combinazione.

Il primo metodo è MPI (*Message Passing Interface*) a memoria distribuita, nel quale ogni CPU ha la sua propria memoria e le diverse CPU scambiano i dati comunicando tra loro con messaggi. Il secondo è OMP (*Open MultiProcessing*) a memoria condivisa, nel quale le CPU possono liberamente accedere alla stessa memoria, e quindi non hanno bisogno di mandarsi messaggi.

Il vincolo importante è che l'OMP puro è utilizzabile soltanto quando le CPU (cioè i core) condividono fisicamente la memoria, cioè al massimo per gruppi di 8 core nel caso del cluster GALILEO, mentre l'MPI si può usare in qualsiasi situazione. Questo significa che per utilizzare più di 8 core dobbiamo necessariamente combinare MPI e OMP (accedere direttamente alla memoria condivisa quando possibile, utilizzare messaggi altrimenti) oppure usare semplicemente l'MPI puro (tutti i dati vengono sempre comunicati per mezzo di messaggi, anche quando sarebbe possibile evitarlo).

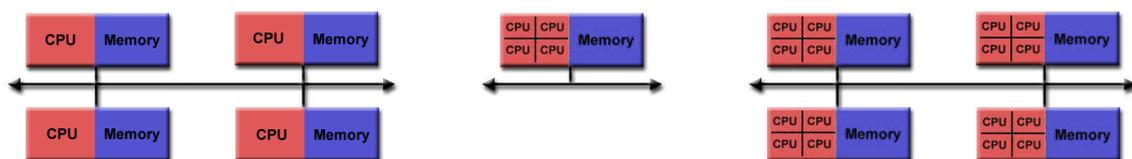


Figura 4: Gestione della memoria e comunicazione per MPI puro, OMP puro e combinazione OMP+MPI (da sinistra a destra, nell'ordine). L'immagine suggerisce quattro processori mono-core, un processore quad-core e quattro processori quad-core ma, come discusso nel testo, sono possibili anche implementazioni meno ovvie.

I vari casi sono illustrati in Figura 4. Da sinistra:

1. **MPI puro** con 4 CPU che comunicano con messaggi (quattro processori mono-core, oppure anche un processore quad-core dove a ogni core è stato assegnato un blocco esclusivo di memoria).
2. **OMP puro** con 4 CPU a memoria condivisa (un processore quad-core).
3. **Combinazione OMP+MPI** con $4 \times 4 = 16$ CPU (quattro processori quad-core, con memoria condivisa in ogni processore, e scambio di messaggi tra processori diversi).

Come si vede, è una situazione molto complicata nella quale non è facile prevedere l'effetto delle varie possibili scelte sui tempi di calcolo. Per questo motivo abbiamo scritto e collaudato dei piccoli programmi di prova utilizzando MPI e OMP da soli e poi in combinazione, in modo da assicurarci di aver compreso bene i vari metodi, e poi eseguito dei collaudi sistematici con i diversi programmi *ab-initio*, per ottimizzare la configurazione di calcolo.

3.2.1 Risultati dei collaudi per GAMESS

Per i collaudi di GAMESS abbiamo utilizzato come molecola l'indaco. È stato preferito rispetto agli NT4N sia perché è una molecola più piccola, sia perché ha una simmetria più alta (C_{2h} invece che C_i) e quindi richiede meno tempo macchina. Dato che GAMESS può essere utilizzato per calcolare molte cose diverse (vedi Sezione 2.3.1) abbiamo cronometrato separatamente il calcolo dell'energia single-point, l'ottimizzazione della geometria molecolare, il calcolo delle frequenze e il calcolo delle intensità Raman.

Come prima cosa ci siamo focalizzati su un solo nodo (due processori octa-core) utilizzando con varie possibili combinazioni tutti i 16 core disponibili. Una volta trovata la combinazione più vantaggiosa su un singolo nodo abbiamo aumentato il numero di nodi. Per GAMESS Abbiamo preso in considerazione tre possibili combinazioni con un solo nodo, con i parametri riportati nella Tabella 2:

1. **MPI puro** nel quale a ognuno dei 16 core è stato assegnato un blocco esclusivo di memoria e tutti i dati vengono comunicati con messaggi.
2. **MPI+OMP massimo** dove la memoria viene condivisa tra gli 8 core in ognuno dei due processori octa-core (è il massimo possibile), mentre tra i due processori si devono necessariamente usare messaggi (MPI).
3. **MPI+OMP intermedio** con memoria condivisa all'interno di gruppi di 4 core (due gruppi per processore) mentre tra gruppi diversi si usano messaggi (MPI).

Tabella 2: Configurazioni considerate per GAMESS su un singolo nodo ($n_{\text{nodes}} = 1$) dotato di due processori octa-core (con $n_{\text{cpus}} = 2 \times 8 = 16$ CPU). Abbiamo variato il numero n_{mpinode} di processi MPI per ogni nodo da 16 (il massimo possibile) a 2 (il minimo) e, di conseguenza, il numero di core in ciascuno dei gruppi che condividono la memoria con OMP, $n_{\text{omp}} = n_{\text{cpus}}/n_{\text{mpinode}}$.

Configurazione	Nodi	CPU per nodo	Processi MPI per nodo	CPU per gruppo OMP
	n_{nodes}	n_{cpus}	n_{mpinode}	n_{omp}
MPI puro	1	16	16	1
MPI+OMP intermedio	1	16	4	4
MPI+OMP massimo	1	16	2	8

Per tutti i tipi di calcolo per un solo nodo, come riportato nella Tabella 3, con la configurazione MPI pura si ha il minor tempo d'attesa ma anche il tempo di CPU (e quindi il costo economico) maggiore. Con la configurazione MPI+OMP massima otteniamo esattamente l'opposto. Ovviamente questo significa che se abbiamo fretta dobbiamo spendere di più e che potremmo risparmiare aspettando. Il prezzo comunque non è alto, perché in media possiamo ottenere una riduzione dell'attesa di quasi un fattore cinque con un aumento del costo di CPU di poco più del 50%.

Tabella 3: Tempo di attesa e tempo totale di CPU (secondi) per GAMESS su un singolo nodo. I rapporti del tempo d'attesa e del tempo di CPU rispetto al caso con attesa maggiore (MPI+OMP massimo) sono indicati in parentesi. Sono rispettivamente maggiori e minori di 1 (attesa minore, costo maggiore).

Tipo di calcolo	Configurazione	Tempo d'attesa		Tempo CPU	
Single-Point	MPI puro	49.2	(0.22%)	703.8	(1.78%)
	MPI+OMP intermedio	137.8	(0.62%)	469.4	(1.18%)
	MPI+OMP massimo	223.2	(1.00%)	396.3	(1.00%)
Ottimizzazione	MPI puro	510.6	(0.20%)	7432.4	(1.52%)
	MPI+OMP intermedio	1287.3	(0.50%)	4998.0	(1.02%)
	MPI+OMP massimo	2555.8	(1.00%)	4892.6	(1.00%)
Frequenze	MPI puro	5794.9	(0.18%)	85955.4	(1.38%)
	MPI+OMP intermedio	16986.1	(0.53%)	64686.1	(1.04%)
	MPI+OMP massimo	32062.2	(1.00%)	62186.8	(1.00%)
Intensità Raman	MPI puro	2197.9	(0.24%)	29424.3	(1.66%)
	MPI+OMP intermedio	5146.1	(0.55%)	18923.5	(1.07%)
	MPI+OMP massimo	9300.7	(1.00%)	17712.0	(1.00%)

Avendo stabilito la configurazione col minor tempo di attesa su un singolo nodo è la MPI pura, abbiamo aumentato il numero di nodi. Per poter separare i vari effetti, lo abbiamo fatto in due passi. Prima siamo passati da uno a due nodi, ma dimezzando il numero di CPU utilizzate per ogni nodo, in modo da usare sempre lo stesso numero di CPU (16). Poi, abbiamo aumentato il numero di nodi senza modificare il numero di CPU per nodo. I parametri delle configurazioni prese in esame sono riportati nella Tabella 4, mentre i risultati sono nella Tabella 5.

Vediamo che suddividendo il calcolo su più nodi (senza cambiare il numero di CPU) otteniamo una diminuzione sia del tempo d'attesa che di quello CPU, mentre aumentando il numero di nodi e di CPU si ha una diminuzione del tempo d'attesa (ovviamente), al costo di un aumento tendenziale del tempo di CPU. La configurazione migliore per GAMESS è

Tabella 4: Configurazioni considerate per GAMESS su più nodi dotati di due processori octa-core. Abbiamo variato il numero di nodi n_{nodes} (1, 2 o 4) e il numero di CPU e di processi MPI per nodo e $n_{\text{cpus}} = n_{\text{mpinode}}$ (16 o 8), mantenuti identici in modo da ottenere sempre una configurazione MPI pura, cioè $n_{\text{omp}} = n_{\text{cpus}}/n_{\text{mpinode}} = 1$. Il numero totale di processi MPI sull'intero cluster è $n_{\text{mpitot}} = n_{\text{nodes}} \times n_{\text{mpinode}}$.

Configurazione	Nodi n_{nodes}	CPU per nodo n_{cpus}	Processi MPI per nodo n_{mpinode}	Totale processi MPI n_{mpitot}	CPU per gruppo OMP n_{omp}
MPI puro su 1 nodo	1	16	16	16	1
MPI su 2 mezzi nodi	2	8	8	16	1
MPI su 4 mezzi nodi	4	8	8	32	1

quindi MPI pura distribuita su più nodi possibili. Ovviamente ci sono due limiti: come per il caso del nodo isolato avremo un limite dato dalla legge di Amdahl e inoltre aumentando il numero di risorse richieste al CINECA bisognerà attendere di più prima che il calcolo venga lanciato, a causa della competizione con gli altri utenti che richiedono le stesse risorse. Dobbiamo quindi accettare un compromesso ragionevole.

Tabella 5: Tempo di attesa e tempo totale di CPU (secondi) per GAMESS con più nodi, sempre in configurazione MPI pura. I rapporti del tempo d'attesa e del tempo di CPU rispetto al caso con attesa maggiore (MPI puro su un solo nodo utilizzato completamente) sono indicati in parentesi.

Tipo di calcolo	Configurazione	Tempo d'attesa		Tempo CPU	
Single-Point	MPI puro su 1 nodo	49.2	(1.00%)	703.8	(1.00%)
	MPI su 2 mezzi nodi	34.9	(0.71%)	283.6	(0.40%)
	MPI su 4 mezzi nodi	21.0	(0.43%)	186.0	(0.26%)
Ottimizzazione	MPI puro su 1 nodo	510.6	(1.00%)	7432.4	(1.00%)
	MPI su 2 mezzi nodi	419.1	(0.82%)	3230.7	(0.43%)
	MPI su 4 mezzi nodi	213.6	(0.42%)	3329.0	(0.45%)
Frequenze	MPI puro su 1 nodo	5794.9	(1.00%)	85955.4	(1.00%)
	MPI su 2 mezzi nodi	1635.7	(0.28%)	12103.0	(0.14%)
	MPI su 4 mezzi nodi	1203.3	(0.21%)	16507.8	(0.19%)
Intensità Raman	MPI puro su 1 nodo	2197.9	(1.00%)	29424.3	(1.00%)
	MPI su 2 mezzi nodi	1635.7	(0.74%)	12103.0	(0.41%)
	MPI su 4 mezzi nodi	1203.3	(0.55%)	16507.8	(0.56%)

3.2.2 Risultati dei collaudi per MOPAC

Anche per MOPAC abbiamo scelto la molecola dell'indaco per i collaudi. L'ottimizzazione della geometria molecolare è così veloce che non ha senso sprecare tempo e fatica nel tentativo di migliorare le prestazioni, anche perché le differenze di velocità fra le varie configurazioni sono minime. Abbiamo quindi scelto di calcolare l'energia single-point su un cristallo (un "cluster" nella terminologia di MOPAC, come già discusso nella Sezione 2.3.2).

I parametri delle configurazioni prese in esame sono riportati nella Tabella 6, mentre i risultati sono nella Tabella 7. Analizzando questa Tabella si vede che il comportamento di MOPAC con un singolo nodo è sostanzialmente contrario a quello di GAMESS: con la configurazione OMP massima si ha il minor tempo d'attesa ma anche il tempo di CPU (e

Tabella 6: Configurazioni considerate per MOPAC. Abbiamo variato il numero di nodi n_{nodes} (1, 2 o 4) e il numero di processi MPI per nodo e n_{mpinode} (da 16 a 4), utilizzando sempre tutte le CPU di ogni nodo ($n_{\text{cpus}} = 1$).

Configurazione	Nodi	CPU per nodo	Processi MPI per nodo	Totale processi MPI	CPU per gruppo OMP
	n_{nodes}	n_{cpus}	n_{mpinode}	n_{mpitot}	n_{omp}
MPI puro su 1 nodo	1	16	16	16	1
MPI+OMP intermedio su 1 nodo	1	16	4	4	4
MPI+OMP massimo su 1 nodo	1	16	2	2	8
MPI+OMP massimo su 2 nodi	2	16	2	4	8
MPI+OMP massimo su 4 nodi	4	16	2	8	8

quindi il costo economico) maggiore, mentre con la configurazione MPI pura otteniamo l'opposto. Evidentemente, come riportato anche dalla documentazione di MOPAC, il programma presenta ancora dei problemi nella comunicazione con messaggi. Aumentando il numero di nodi, infatti, peggiorano sia il tempo d'attesa che il tempo totale di CPU. Questo significa che MOPAC lavora meglio con il numero minore possibile di task MPI e che non conviene assolutamente utilizzarlo su più di un nodo. Per questo motivo per tutti i calcoli successivi con MOPAC invece delle macchine CINECA sono state utilizzate quelle di proprietà gruppo di ricerca, in configurazione di nodo singolo. Questo è dipeso anche dal fatto che i calcoli sul CINECA non possono durare più di una giornata e, non potendo diminuire i tempi aumentando il numero di nodi, conti su grossi cristalli ci sarebbero stati preclusi.

Tabella 7: Tempo di attesa e tempo totale di CPU (secondi) per MOPAC, per uno o più nodi utilizzati completamente. I rapporti del tempo d'attesa e del tempo di CPU rispetto al caso con attesa maggiore (MPI puro su un solo nodo) sono indicati in parentesi.

Tipo di calcolo	Configurazione	Tempo d'attesa		Tempo CPU	
Single-Point cristallo	MPI puro su 1 nodo	7263.5	(1.00%)	7188.0	(1.00%)
	MPI+OMP intermedio su 1 nodo	2628.5	(0.36%)	8060.0	(1.12%)
	MPI+OMP massimo su 1 nodo	2006.3	(0.28%)	10182.5	(1.42%)
	MPI+OMP massimo su 2 nodi	2130.3	(0.29%)	11109.4	(1.55%)
	MPI+OMP massimo su 4 nodi	2177.9	(0.30%)	11443.3	(1.59%)

3.2.3 Configurazione scelta per VASP

Per VASP, fortunatamente, non abbiamo dovuto fare collaudi, perché questi erano stati già fatti dal CINECA e poi ulteriormente confermati da altri utenti. La configurazione più efficiente è la MPI pura in cui si utilizzano tutte le CPU di ogni processore, cioè con $n_{\text{cpus}} = n_{\text{mpinode}} = 16$ (16 CPU per nodo, con un processo MPI per ogni CPU). Come per il programma GAMESS, ci sono limiti dovuti alla legge di Amdahl e alla competizione con gli altri utenti e dunque dobbiamo scegliere un compromesso ragionevole.

4 INDACO

4.1 Introduzione

L'alta potenzialità dei sistemi organici nell'elettronica è stata ampiamente dimostrata e, negli ultimi anni, si è assistito alla creazione di svariate applicazioni in questo ambito tra cui OLED (Organic Light Emitting Diode), OPB (Organic PhotoVoltaics) e OFET (Organic Field Effect Transistor). Dato che il ciclo di vita di questi prodotti tende ad essere breve si deve cercare di progettarli tenendo conto del loro impatto ambientale. Si cerca infatti di usare composti che possano essere non tossici, biodegradabili e biocompostabili ma che mantengano comunque ottime prestazioni.

L'indaco è una molecola di origine vegetale da sempre utilizzata come pigmento per il suo colore blu intenso. Negli ultimi anni si è tuttavia scoperto essere un promettente semiconduttore biocompatibile con un bilanciato trasporto ambipolare negli OFET (trasporto sia di elettroni n che di buche p).

Le prestazioni dei sistemi organici nel trasporto di carica dipendono sia dalle proprietà chimico-fisiche della singola molecola sia dall'impacchettamento. Polimorfi differenti infatti presentano una diversa sovrapposizione degli orbitali molecolari e di conseguenza differenti proprietà di trasporto di carica. Il polimorfismo è quindi un ulteriore grado di libertà dei sistemi molecolari da esplorare. Per quanto riguarda l'indaco esistono due polimorfi (α e β) molto simili tra loro. L'analisi Raman è una tecnica efficace per l'identificazione dei vari tipi di polimorfi. La regione spettrale a bassa frequenza ($10-150\text{ cm}^{-1}$), corrispondente ai modi reticolari, dipende fortemente dall'impacchettamento molecolare.

4.2 Obiettivi e metodi utilizzati

Il polimorfo α dell'indaco storicamente è stato il primo ad essere caratterizzato sperimentalmente [39]. Successivamente si è scoperta l'esistenza del polimorfo β , strutturalmente molto simile alla α ma con densità inferiore [40]. I campioni commerciali attuali sono β con tracce di circa 7% di α [41]. Purificandoli per sublimazione a 200 °C si ottiene un arricchimento in α fino a quasi il 50% [41]. Cristalli puri della forma α possono essere ottenuti per trasporto fisico di vapore al di sotto dei 250 °C [41], mentre cristalli della forma β possono essere cresciuti selettivamente ad alte temperature vicino al limite di decomposizione [42].

Tutta questa fenomenologia e la minore densità della forma β sembra indicare che questa sia la forma stabile ad alta temperatura, anche se raffreddandola fino a 211 K e poi a 150 K non si osservano transizioni. L'osservazione che le due fasi spesso coesistono e la

loro somiglianza strutturale, d'altra parte, suggeriscono che le differenze di stabilità tra le due fasi probabilmente sono molto piccole.

Per provare a fare maggior chiarezza sulla stabilità relativa dei due polimorfi e per collaudare i diversi metodi computazionali, come discuteremo nel resto di questo capitolo, abbiamo quindi calcolato l'energia relativa dei due polimorfi con tutti i metodi a nostra disposizione (metodi basati su potenziali empirici, metodi *ab-initio* semi-empirici e metodi DFT). Successivamente abbiamo preso in esame gli spettri Raman calcolati e sperimentali nella regione dei modi reticolari che, come discusso nell'introduzione, per una molecola rigida come l'indaco sono la regione diagnostica ideale per discriminare i diversi polimorfi.

4.3 Stabilità relativa dei polimorfi dell'indaco

4.3.1 Strutture cristallografiche sperimentali

L'indaco è una delle tante molecole che presenta il fenomeno del polimorfismo ovvero la capacità di impacchettarsi in più modi differenti allo stato solido. L'indaco è conosciuto da molto più tempo dei Cn-NT4N, e per questo esistono in letteratura [39, 40, 41, 42, 43, 44] molte strutture ai raggi X (Tabella 8). Tutte le strutture note sono monocline e sono state attribuite ai gruppi spaziali $P2_1/n$ (C_{2h}^5) [39, 40, 43, 44] oppure $P2_1/c$ (C_{2h}^5) [41, 42]. Di fatto sono semplicemente due rappresentazioni diverse dallo stesso gruppo e, per semplificare il confronto, conviene utilizzarne una sola. La maggioranza delle strutture [39, 41, 43, 44] si riferisce a un primo polimorfo, che indichiamo con α . Due strutture [40, 42] si riferiscono a un secondo polimorfo, che indichiamo con β . Per tutte le strutture note riportiamo nella Tabella 8 i dati principali. Questi includono temperatura T a cui è stata effettuata la misura, assi a, b, c , angolo monoclinico β e volume V della cella elementare. Nelle misure più vecchie [39, 40, 43] mancano le coordinate degli idrogeni, non visibili ai raggi X per la loro bassissima densità elettronica.

I due polimorfi α e β hanno assi cristallografici e angolo monoclinico molto simili e in pratica si distinguono solo per il volume, che è leggermente maggiore nella fase β (Figura 5). I due polimorfi hanno lo stesso gruppo spaziale e celle unitarie contenenti due molecole ($Z = 2$), situate su centri d'inversione. L'unità asimmetrica è mezza molecola, in quanto l'inversione completa la molecola, mentre l'asse elicogiro C_2 e lo slittopiano del gruppo C_{2h}^5 danno la seconda molecola nella cella. Di fatto i due polimorfi si somigliano moltissimo e, per questo motivo, la classificazione riportata nella Tabella 8 non appare del tutto certa. In ogni caso, come anticipato nell'introduzione, eventuali differenze tra forme diverse dell'indaco possono derivare solo da differenze nell'impacchettamento delle molecole, perché queste sono essenzialmente rigide (non possiedono conformeri alternativi). Analizzando tutte le strutture disponibili [39, 40, 41, 42, 43, 44] troviamo che anche se

Tabella 8: Dati principali di tutte le strutture cristallografiche sperimentali note per l'indaco e delle strutture calcolate con metodi semi-empirici in questa tesi. Tutte le strutture sperimentali sono monocline con $Z = 2$ e sono state convertite nel gruppo spaziale $P2_1/n$ (C_{2h}^5) per semplificare i confronti. Quando la temperatura T non è indicata, la misura è a temperatura ambiente. Le due strutture calcolate, come descritto nella successiva Sezione 4.3.3, sono state ottenute col programma semi-empirico MOPAC minimizzando l'energia rispetto alle coordinate atomiche e gli assi cristallografici.

Polimorfo	Struttura	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
α	expt. [39]	—	9.24	5.77	11.50	108.73	580.65
	expt. [43]	—	9.23	5.74	11.59	108.95	580.76
	expt. [44]	—	9.24	5.77	11.50	108.732	580.64
	expt. [41]	295	9.2850	5.7941	11.5722	108.710	589.66
	expt. [41]	211	9.1942	5.7876	11.4878	108.268	580.48
	calc.		9.21311	5.88710	11.47873	108.3901	590.793
β	expt. [40]	—	9.854	5.887	10.84	107.38	600.12
	expt. [42]	213	9.799	5.9064	10.755	106.781	595.96
	calc.		9.56859	6.04142	10.85728	106.4796	601.853

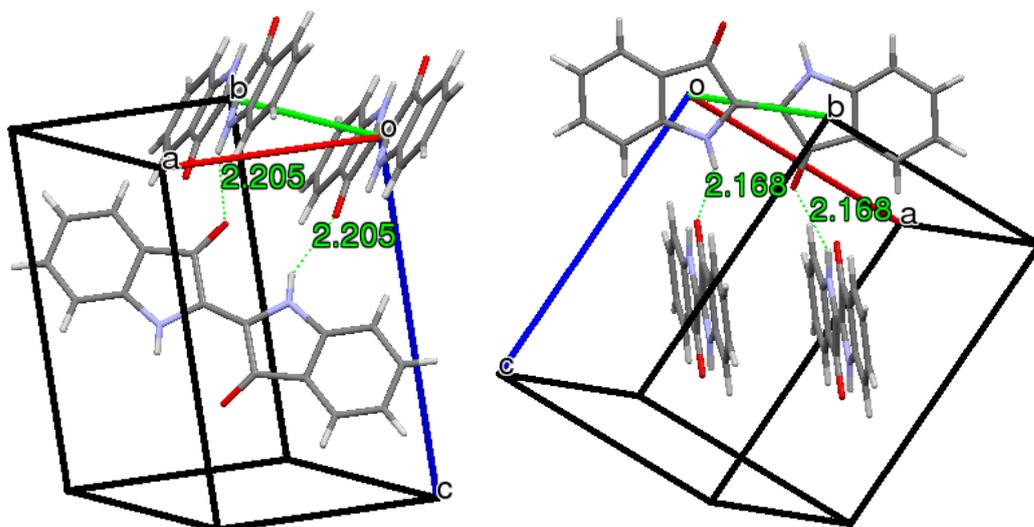


Figura 5: A sinistra il polimorfo α mentre a destra il β . Le due strutture risultano estremamente simili fra loro. La distanza fra le molecole appartenenti allo stesso stack è data dalla lunghezza dell'asse b (vedi Tabella 8) mentre in verde è indicata la distanza del legame H tra molecole di stack differenti. Il polimorfo α è il più denso e infatti ha le molecole dello stesso stack più vicine tra loro (b minore). Ciò nonostante i legami H tra gli stack risultano essere più corti nel polimorfo β .

le molecole sono tutte su siti centrosimmetrici e quindi hanno solo l'inversione come unica simmetria esatta (simmetria C_i), di fatto deviano pochissimo dalla simmetria C_{2h} che avrebbero nel gas. Abbiamo determinato la geometria molecolare media e trovato le molecole tutte molto simili alla media (e quindi tra loro), con una deviazione standard (RMSD) per le coordinate atomiche inferiore a 0.03 Å (escludendo gli idrogeni).

4.3.2 Analisi delle strutture inerenti

Per confermare che i polimorfi α e β sono veramente diversi tra loro e per verificare la classificazione delle strutture sperimentali riportata nella Tabella 8 abbiamo utilizzato il

metodo della “strutture inerenti” [45, 46], che permette di distinguere o raggruppare strutture sperimentali che, sulla base dei dati cristallografici, sembrano molto simili ma non identiche.

La struttura inerente è il minimo locale corrispondente alla configurazione di equilibrio meccanico [45, 46], raggiunto per minimizzazione dell’energia partendo da una specifica configurazione iniziale del sistema. In un caso come l’indaco, dove abbiamo a che fare con molte strutture simili ottenute con metodi diversi e in condizioni diverse su un intervallo di molti anni, il metodo ha il grande vantaggio che strutture diverse della stessa fase termodinamica si trovano tutte nel bacino di attrazione dello stesso minimo locale e quindi convergono verso la stessa struttura inerente. Anche se i parametri cristallografici calcolati per questa struttura ovviamente dipendono dal modello di potenziale adottato per i calcoli, la scelta specifica del modello è assolutamente irrilevante nel distinguere le diverse fasi. A condizione che il modello sia realistico, la classificazione in polimorfi distinti è del tutto indipendente dal modello stesso.

Come abbiamo visto nella Sezione precedente, l’indaco ha un solo conformero ed esibisce deformazioni molecolari del tutto trascurabili. Per questo motivo abbiamo rappresentato i cristalli in termini di molecole mantenute rigide nella geometria *ab-initio* dell’indaco (simmetria C_{2h}), interagenti attraverso il potenziale modello DREIDING (Sezione 2.2.1). Partendo da ciascuna strutture cristallografica nota, abbiamo quindi sistemato le molecole *ab-initio* esattamente come nella configurazione sperimentale e poi minimizzato l’energia potenziale Φ rispetto ai parametri cristallografici (a, b, c, γ) e all’orientazione delle molecole. Le molecole non possono traslare perché la simmetria cristallografica C_{2h}^5 le vincola su centri d’inversione.

Tabella 9: Parametri cristallografici e energia reticolare Φ_{\min} delle configurazioni di minima energia potenziale ottenute partendo da tutte le strutture cristallografiche note per l’indaco. È stato utilizzato il modello di potenziale DREIDING [7], con molecole mantenute rigide alla geometria *ab-initio*. Tutti i cristalli hanno gruppo spaziale $P2_1/n$ (C_{2h}^5) con e due molecole per cella ($Z = 2$).

Polimorfo	Riferimento	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Φ_{\min} (kcal/mol)
α	[39]	8.84	6.24	11.75	104.30	627.94	-34.933
	[43]	8.84	6.24	11.75	104.30	627.94	-34.933
	[44]	8.84	6.24	11.75	104.30	627.94	-34.933
	[41]	8.84	6.24	11.75	104.30	627.94	-34.933
	[41]	8.84	6.24	11.75	104.30	627.94	-34.933
β	[40]	9.86	6.23	10.42	102.76	623.34	-36.108
	[42]	9.86	6.23	10.42	102.76	623.34	-36.108

I dati principali delle strutture di minima energia così ottenute sono riportati nella Tabella 9. Come ci aspettavamo, partendo da tutte le strutture note si raggiungono solo due diversi minimi locali dell’energia potenziale, cioè due diverse strutture di equilibrio meccanico corrispondenti ai due polimorfi. La classificazione in polimorfi α [39, 41, 43, 44]

e β [40, 42] fatta sulla base del volume V della cella unitaria (Tabella 8) è perfettamente confermata. Infatti, non succede mai che strutture attribuite ai due polimorfi diversi convergano allo stesso minimo e, viceversa, partendo una qualunque delle varie strutture per lo stesso polimorfo la minimizzazione converge esattamente allo stesso minimo locale. Vediamo l'importanza di eseguire la minimizzazione utilizzando la geometria *ab-initio* anzichè la geometria sperimentale di ogni fase. Scegliendo sempre la stessa identica geometria di fatto eliminiamo il "rumore" dovuto alle imprecisioni delle misure sperimentali e alle deformazioni molecolari. I parametri reticolari calcolati per le due fasi corrispondono solo in modo molto approssimativo a quelli sperimentali e, in particolare, il volume di cella calcolato per il polimorfo β è minore di quello per α , al contrario dell'esperienza. Questo risultato evidentemente indica che il modello di potenziale è poco accurato. Ciò nonostante, anche questo modello relativamente rozzo è sufficiente a identificare in modo non ambiguo i possibili polimorfi.

L'energia reticolare è definita come la differenza tra energia del cristallo e energia delle molecole isolate. Nei nostri calcoli coincide esattamente con la sola energia intermolecolare valutata alla struttura cristallografica del minimo (Φ_{\min}) perchè, trattando le molecole come completamente rigide, l'energia di deformazione intramolecolare è zero per definizione. L'energia reticolare è misurabile e corrisponde all'entalpia di sublimazione $\Delta_{\text{sub}}H$, definita come l'energia necessaria ad allontanare le molecole dal cristallo nella trasformazione da solido a gas. L'entalpia di sublimazione sperimentale, disponibile solo a 577 K (probabilmente per il polimorfo α) dove vale $\Delta_{\text{sub}}H = 32.5$ kcal/mol [47], è soddisfacentemente vicina alle energie calcolate col modello di potenziale DREIDING e riportate in Tabella 9 ($\Phi_{\min} = -34.933$ oppure -36.108 kcal/mol, rispettivamente per i polimorfi α e β). Questi calcoli sembrano indicare che il polimorfo α sia meno stabile del β (energia meno legante) ma, dato che i volumi vengono previsti nell'ordine errato, pensiamo che questa indicazione sia inaffidabile.

4.3.3 Stabilità relativa dei polimorfi col metodo semi-empirico MOPAC

Mentre l'attribuzione delle strutture sperimentali ai polimorfi appropriati è essenzialmente indipendente dal modello di potenziale adottato, la stabilità relativa dei polimorfi ovviamente dipende dal modello e quindi è poco affidabile. Per questo motivo abbiamo deciso di ricalcolare le loro energie col programma semi-empirico MOPAC discusso nella Sezione 2.3.2, con la parametrizzazione di default PM7 [27] che è stata specificamente progettata per riprodurre l'entalpia di formazione in condizioni standard (calore di formazione a 298.15 K, 1 atm) e quindi dovrebbe dare le energie corrette. Purtroppo neppure MOPAC è veramente affidabile, perchè la sua documentazione riporta che sono stati recentemente trovati dei problemi nel trattamento delle interazioni intermolecolari in PM7. Per molecole

piccole non ci sono problemi, ma per molecole grandi sembra che il legame di van der Waals (vdW) venga sovrastimato [48].

Come discusso nella Sezione 2.3.2, per calcolare con MOPAC l'energia di sistemi cristallini è necessario costruire dei "cluster", che sono delle repliche della cella elementare lungo i tre assi cristallografici costruite in modo da dare una supercella approssimativamente cubica (con lati circa uguali). La supercella dovrebbe essere sufficientemente estesa da permettere la convergenza dell'energia intermolecolare, ma non così grande da rendere impraticabile il calcolo. Il tempo di calcolo e la quantità di memoria richiesta, infatti, aumentano molto rapidamente col numero di molecole nella supercella.

I due polimorfi hanno celle elementari contenenti due molecole ($Z = 2$) e molto simili tra loro. Per ognuno dei due polimorfi abbiamo costruito 6 cluster, che indichiamo come 121, 232, 242, 252, 343 e 353. Le tre cifre indicano il numero di repliche per ogni asse (rispettivamente a , b e c). Il cluster 121 che ha solamente due repliche lungo l'asse b , quindi è il più piccolo e contiene un totale di $1 \times 2 \times 1 \times Z = 4$ molecole. Il cluster 353 che ha 3 repliche lungo a , 5 lungo b e 3 lungo c , è il più grande e contiene $3 \times 5 \times 3 \times Z = 90$ molecole. Per poter paragonare le celle senza l'influenza della dilatazione termica, abbiamo costruito i cluster partendo dalle due strutture misurate a più bassa temperatura e più recenti [41, 42]. Come esempio, in Figura 6 mostriamo le supercelle costruite per il polimorfo β .

Per studiare senza costi eccessivi l'andamento delle energie con il numero di repliche abbiamo minimizzato l'energia dei cluster di entrambi i polimorfi, variando le coordinate atomiche ma tenendo fissi gli assi cristallografici. I risultati sono mostrati in Figura 6. Come si può osservare, le energie non sembrano convergere all'aumentare delle dimensioni del cluster ma tendono a fluttuare. Tuttavia il polimorfo α risulta essere sempre più stabile del β (mediamente di circa 0.6 kcal/mol).

Per ottenere una indicazione più accurata della stabilità relativa dei due polimorfi, abbiamo successivamente minimizzato l'energia variando sia le coordinate atomiche che gli assi cristallografici. Per evitare un tempo di calcolo eccessivo abbiamo scelto per entrambi i polimorfi il cluster 242, che contiene 32 molecole ed è approssimativamente un cubo con lati di 20 Å. I parametri cristallografici così ottenuti sono riportati nella Tabella 8 della Sezione 4.3.1 e, a differenza di quelli ottenuti con il metodo di meccanica classica precedente, risultano essere in ottimo accordo con quelli sperimentali. Il volume della cella elementare, in particolare, è correttamente previsto essere minore per il polimorfo α che per il β . Anche le energie hanno lo stesso ordine, un dato che sembra confermare che la struttura α è più stabile (di 0.28 kcal/mol). Poiché questa differenza è molto piccola, e a causa delle incertezze sull'affidabilità delle energie MOPAC [48], permangono dei dubbi.

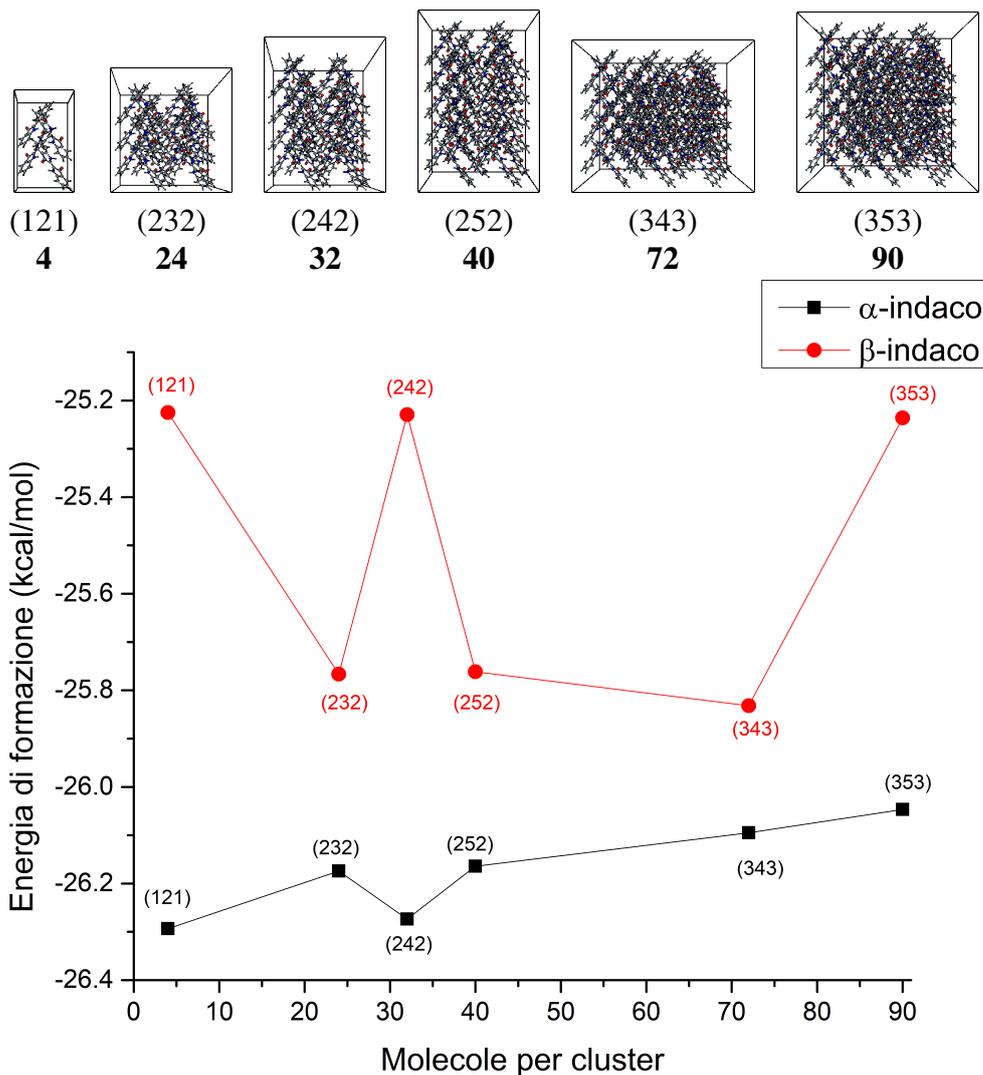


Figura 6: In alto: cluster costruiti replicando la cella elementare del polimorfo β . Le tre cifre tra parentesi indicano il numero di repliche per ogni asse (a , b e c , rispettivamente orizzontale, verticale e perpendicolare al piano della pagina), mentre il numero totale di molecole è indicato in grassetto. In basso: energia dei cluster al variare del numero di molecole.

4.3.4 Stabilità relativa dei polimorfi col metodo DFT VASP

Per iniziare a impratichirci coi metodi DFT che progettiamo di usare pesantemente in futuro e per investigare ulteriormente l'ordine di stabilità dei due polimorfi α e β dell'indaco, ne abbiamo ricalcolato le energie con VASP. Per MOPAC, che utilizza orbitali atomici come funzioni di base, nella Sezione precedente abbiamo tentato (senza riuscire) di scegliere una supercella abbastanza grande da permettere la convergenza delle energie, ma non di più. Per VASP che, come discusso nella Sezione 2.3.3, utilizza una base di onde piane, allo stesso modo dobbiamo scegliere abbastanza vettori d'onda da garantire la convergenza delle energie, ma non di più.

VASP utilizza una griglia tridimensionale di vettori d'onda, che può essere resa più

o meno fitta variando il numero (N_a, N_b, N_c) di suddivisioni nelle tre direzioni, e inoltre permette di scegliere una energia di taglio E_{cut} per limitare i vettori d'onda \mathbf{k} all'interno di una sfera $\frac{\hbar^2}{2m_e}|\mathbf{k}|^2 < E_{\text{cut}}$. Qui m_e è la massa dell'elettrone, e quindi $\hbar^2/2m_e$ è l'energia di un elettrone libero con vettore d'onda \mathbf{k} . Tranne che per celle primitive cubiche, non conviene scegliere lo stesso numero di suddivisioni in tutte le direzioni perché i vettori $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ della base del reticolo reciproco, in cui \mathbf{k} è espresso, hanno lunghezze inversamente proporzionali agli assi a, b, c del reticolo diretto e quindi diverse tra loro. Nel caso dell'indaco l'asse cristallografico b è molto più corto degli altri due ($b \approx 6 \text{ \AA}$, contro $a \approx 9 \text{ \AA}$ e $c \approx 11 \text{ \AA}$). Di conseguenza, l'asse reciproco \mathbf{b}^* è più lungo di \mathbf{a}^* e \mathbf{c}^* , e conviene suddividerlo più fittamente.

In conclusione, la cosa da fare è scegliere il numero di suddivisioni N_b per l'asse reciproco più lungo \mathbf{b}^* (che corrisponde all'asse diretto più corto b), e usare approssimativamente lo stesso passo anche per \mathbf{a}^* e \mathbf{c}^* . Per determinare un numero appropriato di suddivisioni abbiamo seguito praticamente la stessa procedura tentata per scegliere una appropriata supercella per MOPAC, e calcolato l'energia dei due polimorfi (mantenuti nella loro struttura sperimentale senza nessuna ottimizzazione) al variare di N_b . I risultati sono mostrati nella Figura 7. Il semplicissimo criterio utilizzato per fissare N_a e N_c al variare di N_b è indicato nella didascalia della Figura. Esaminando l'andamento delle energie, che si stabilizzano rapidamente sull'ultima cifra decimale indicata nel grafico, abbiamo scelto $(N_a, N_b, N_c) = (3, 5, 3)$ come numero di suddivisioni nelle tre direzioni, scelta che garantisce una convergenza delle energie migliore di 0.005 eV (0.1 kcal/mol).

Una volta scelto il numero di suddivisioni della griglia di vettori d'onda \mathbf{k} , possiamo ridurre il tempo di calcolo scegliendo una energia di taglio E_{cut} che elimini i vettori d'onda inutilmente lunghi. La procedura è sostanzialmente la stessa: calcoliamo l'energia dei due polimorfi al variare di E_{cut} e scegliamo un valore sufficiente a assicurare la convergenza dell'energia. I risultati del calcolo sono mostrati nella Figura 8. In questa fase preliminare della ricerca abbiamo deciso di privilegiare la velocità di calcolo a spese della precisione, e scelto $E_{\text{cut}} = 800 \text{ eV}$, sufficiente a garantire la convergenza delle energie *assolute* entro 0.1 eV (2 kcal/mol). La convergenza della energia *differenziale* $E_\beta - E_\alpha$ è molto migliore perché, come previsto dal teorema variazionale [18] e come mostrato dalla Figura, entrambe le energie scendono continuamente mentre la base di funzioni viene allargata. Gli errori dovuti all'incompletezza della base vanno sempre nella stessa direzione (portano a energie meno leganti) e tendono a cancellarsi nella differenza tra i due polimorfi, per la quale stimiamo una convergenza migliore di 0.01 eV (0.2 kcal/mol).

A questo punto, abbiamo finalmente calcolato l'energia dei due polimorfi dell'indaco ottimizzando, per risparmiare tempo di calcolo, le coordinate atomiche ma non gli assi di cella. Nonostante questa semplificazione, sono state necessarie 5 ore di calcolo per

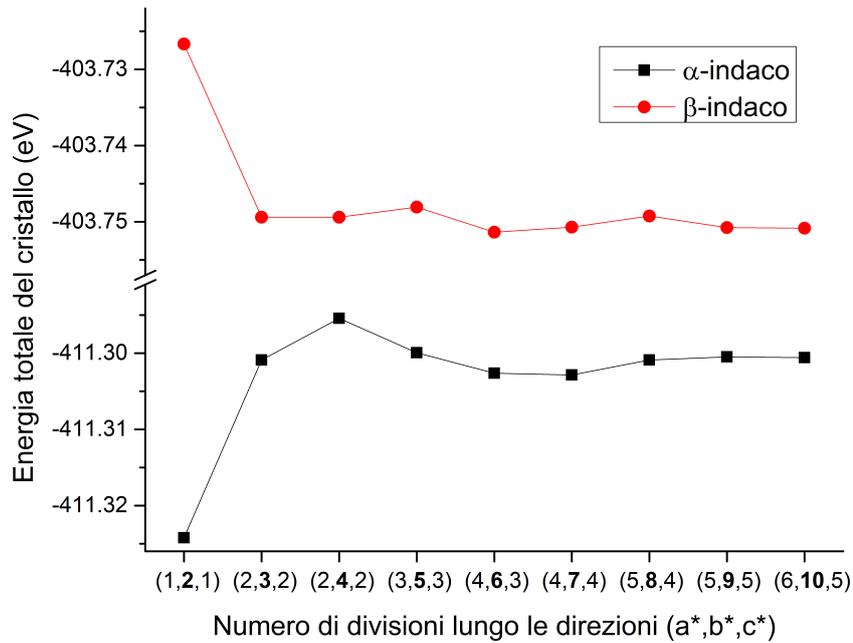


Figura 7: Energia dei polimorfi α e β dell'indaco alle strutture sperimentali al variare del numero di vettori d'onda utilizzati, espresso come il numero $N_b = 1, 2, \dots, 10$ di suddivisioni lungo l'asse reciproco più lungo b^* . Il numero di suddivisioni nelle altre due direzioni è calcolato come $N_a \approx N_b b/a$ e $N_c \approx N_b b/c$. Le varie combinazioni (N_a, N_b, N_c) sono indicate sull'asse delle ascisse.

ogni polimorfo. Abbiamo tentato di ottimizzare anche gli assi della cella, rinunciando rapidamente perché dopo più di 30 ore di calcolo per ciascun polimorfo la convergenza delle strutture era ancora lontanissima. Con gli assi sperimentali, dunque, troviamo che il polimorfo α è meno stabile del β di 54 meV, pari a 1.25 kcal/mol.

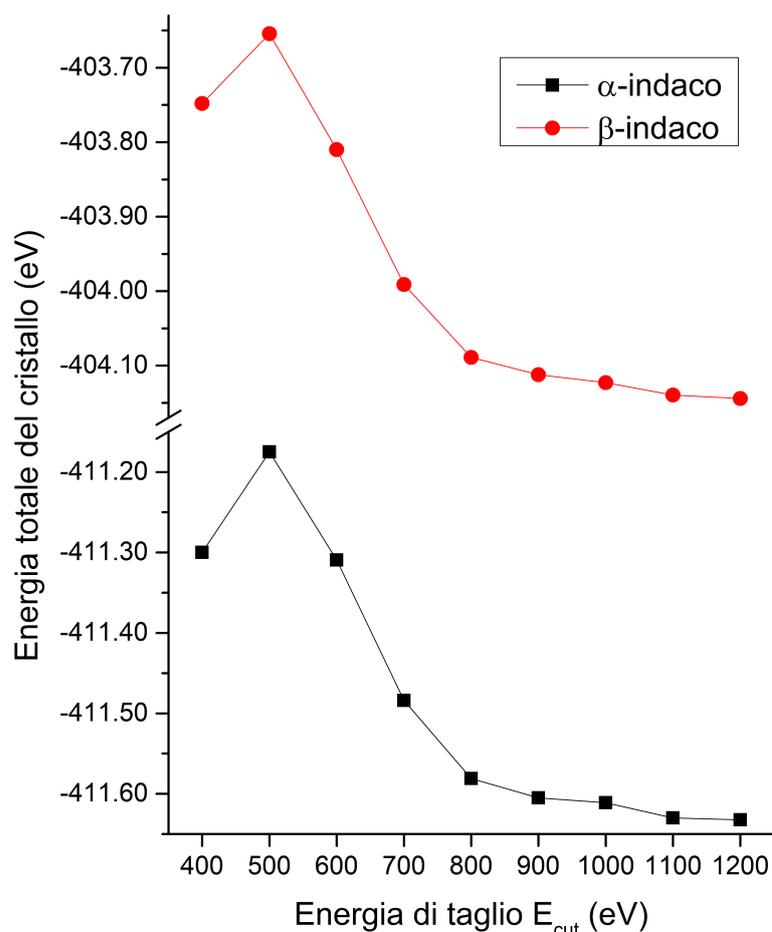


Figura 8: Energia dei polimorfi α e β dell'indaco alle strutture sperimentali al variare dell'energia di taglio E_{cut} .

4.4 Spettri Raman

Come abbiamo discusso nell'Introduzione della tesi, a causa della rigidità della sua molecola l'indaco forma polimorfi che differiscono puramente per l'impacchettamento delle molecole e che quindi ci aspettiamo esibiscano spettri molto diversi nella regione dei modi reticolari, e molto simili in quella dei modi intramolecolari. Per questo composto, quindi, la regione diagnostica ideale è quella a basse frequenze. Gli spettri Raman non polarizzati dei due polimorfi in questa regione sono mostrati nella Figura 9 e, come previsto, differiscono in modo evidente.

Analizzando meglio gli spettri, notiamo che lo spettro del polimorfo α presenta tre doppietti attorno a 40, 90 e 140 cm^{-1} , rispettivamente. Nello spettro del polimorfo β vediamo due simili doppietti a frequenze relativamente alte, mentre il doppietto più basso non sembra essere visibile. In realtà, analizzando in dettaglio gli spettri polarizzati è stato visto [41] che la banda attorno a 40 cm^{-1} del polimorfo β si risolve in due componenti con frequenze di 35.5 e 41.5 cm^{-1} . In conclusione, entrambi i polimorfi presentano spettri Raman a basse

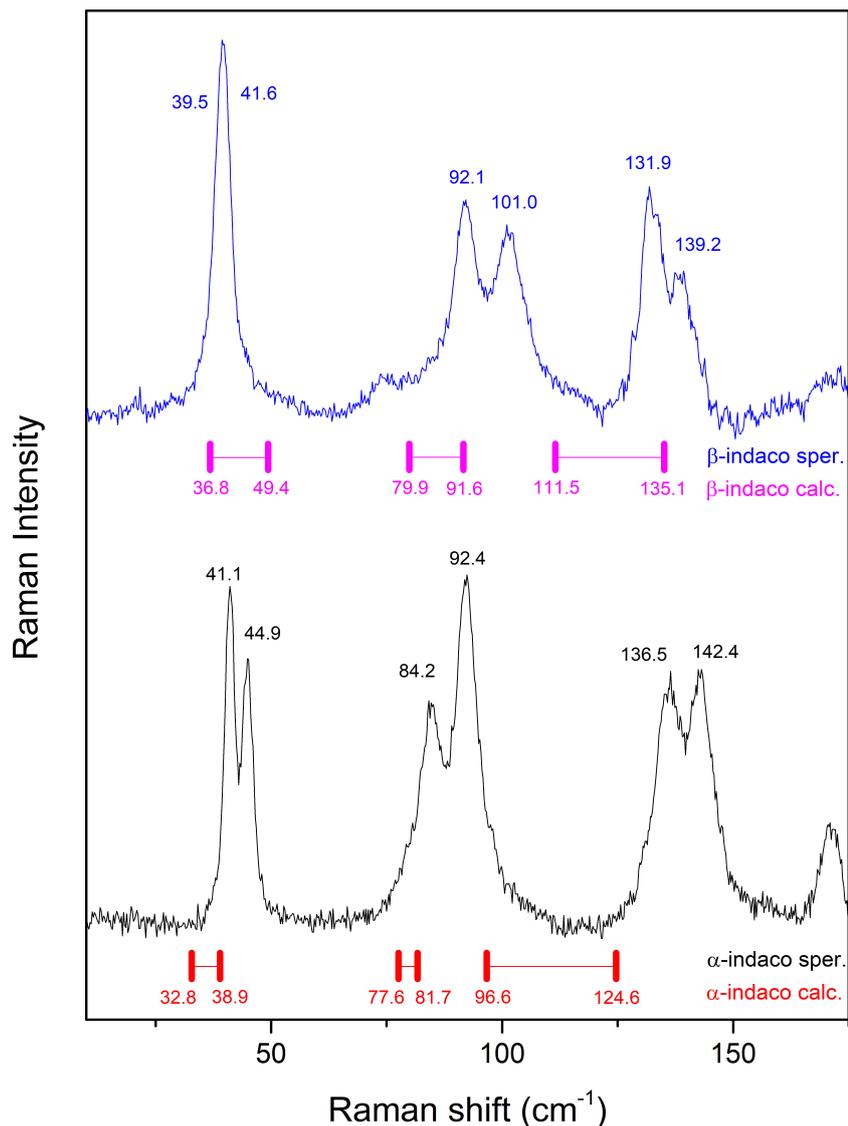


Figura 9: Curve: spettri Raman sperimentali dei polimorfi α e β dell'indaco nella regione dei modi reticolari. Barre verticali: frequenze calcolate per molecole rigide col modello di potenziale DREIDING. Le sottili linee orizzontali indicano i doppietti calcolati.

frequenze formati da tre doppietti (con frequenze diverse tra i due polimorfi), per un totale di sei bande. Le frequenze sperimentali dei due polimorfi sono riportate nella Tabella 10.

La simmetria e l'attività Raman o IR dei modi reticolari possono essere previste esaminando la simmetria della cella elementare, come discusso nella Sezione 2.2.5. I due polimorfi dell'indaco hanno entrambi gruppo spaziale $P2_1/n$ (C_{2h}^5) con due molecole ($Z = 2$) poste su centri di inversione. L'analisi per i $6Z = 12$ modi reticolari a $\mathbf{k} = 0$ prevede sei modi u ($1A_u + 2B_u$ acustici a frequenza zero, $2A_u + 1B_u$ a frequenza non zero e attivi in IR) e sei modi g ($3A_g + 3B_g$, tutti puramente rotazionali e attivi in Raman). Lo spettro Raman sperimentale a basse frequenze quindi presenta esattamente le sei bande previste, che in effetti è proprio quello che ci aspettiamo nel caso di una completa separazione tra

Tabella 10: Modi reticolari attivi in Raman dell'indaco. Come discusso nel testo, vengono riportate le frequenze Raman sperimentali, le frequenze (cm^{-1}) calcolate per molecole rigide oppure flessibili, la percentuale di moto intramolecolare, la simmetria e il carattere dei modi calcolati.

Polimorfo			Modi reticolari						
α	frequenze expt.	41.1	44.9	84.2	92.4	136.4	142.4		
	frequenze calc. molecole rigide	32.8	38.9	77.6	81.7	96.6	124.6		
	frequenze calc. molecole flessibili	31.5	33.4	71.5	73.0	93.2	117.6		
	% intramolecolare calc.	0.2%	0.9%	1.0%	3.7%	4.7%	5.8%		
	simmetria calc.	A_g B_g		B_g A_g		B_g A_g			
	assegnamento calc.	R_L		R_N		R_M			
β	frequenze expt.	39.5	41.6	92.1	101.0	131.9	139.2		
	frequenze calc. molecole rigide	36.8	49.4	79.9	91.6	111.5	135.1		
	frequenze calc. molecole flessibili	30.6	47.0	74.0	88.6	108.3	125.9		
	% intramolecolare calc.	0.7%	0.3%	1.9%	0.6%	4.2%	12.9%		
	simmetria calc.	B_g A_g		A_g B_g		B_g A_g			
	assegnamento calc.	R_L		R_N		R_M			

modi reticolari e intramolecolari.

Per verificare questa interpretazione, abbiamo utilizzato IONIC per calcolare le frequenze vibrazionali dell'indaco alla struttura di minima energia col modello di potenziale DREIDING, prima per molecole rigide e poi per molecole flessibili, cioè escludendo oppure includendo l'interazione tra modi reticolari e intramolecolari. Analizzando gli autovettori di questo secondo caso abbiamo anche determinato la percentuale di moto intramolecolare (più la simmetria e l'assegnamento della vibrazione, che discuteremo tra poco). Tutte queste informazioni sono riportate nella Tabella 10. Le frequenze sperimentali, mancando gli spettri sperimentali completi in luce polarizzata, sono attribuite solamente in base alla corrispondenza con l'ordine delle frequenze calcolate.

Come ci aspettavamo per una molecola così rigida, l'interazione tra modi reticolari e intramolecolari è molto bassa. La percentuale di moto intramolecolare negli autovettori è infatti molto piccola, persino per i modi reticolari a frequenze più alte (che in proporzione si accoppiano di più). Come conseguenza, le differenze tra frequenze calcolate con molecole rigide e flessibili sono sempre piccole. Nel caso dell'indaco l'approssimazione della molecola rigida descrive correttamente i modi vibrazionali reticolari.

La frequenze calcolate non riproducono particolarmente bene i dati sperimentali confermando che, come avevamo già osservato paragonando strutture sperimentali e calcolate nella Sezione 4.3.1, il modello di potenziale DREIDING è poco accurato. Ciò nonostante, gli spettri calcolati esibiscono i tre doppietti caratteristici dei due polimorfi.

L'assegnamento (o "carattere") delle vibrazioni si trova analizzando le componenti più grandi degli autovettori, cosa che per l'indaco è stata particolarmente facile perché troviamo sempre una singola componente molto maggiore delle altre (dal 57% al 97% a seconda del modo). Questa analisi rivela che tutti i modi a bassa frequenza corrispondono prevalentemente a rotazioni delle molecole attorno a uno solo dei tre assi d'inerzia N , M , L (nell'ordine: asse normale al piano molecolare, asse mediano in piano, asse lungo in pia-

no) e in cui le due molecole nella cella ruotano in fase (modi A_g) oppure in opposizione di fase (B_g). I tre doppietti, in conclusione, sono da attribuire a moti rotazionali sincronizzati (o anti-sincronizzati). Il doppietto a frequenza più bassa corrisponde prevalentemente a una rotazione attorno all'asse lungo L che è ovviamente meno impedita di una rotazione nel piano molecolare (attorno all'asse normale N). Le rotazioni attorno all'asse medio M sono le più impedito. L'ordine $R_L < R_N < R_M$ delle frequenze appare quindi abbastanza comprensibile.

Gli spettri Raman sperimentali dei polimorfi α e β dell'indaco nella regione centrale dei modi intramolecolari sono mostrati nella Figura 10, assieme agli spettri calcolati alla struttura di minima energia per i due cristalli come descritto nella Sezione 2.2.4 e allo spettro calcolato *ab-initio* per la molecola isolata.

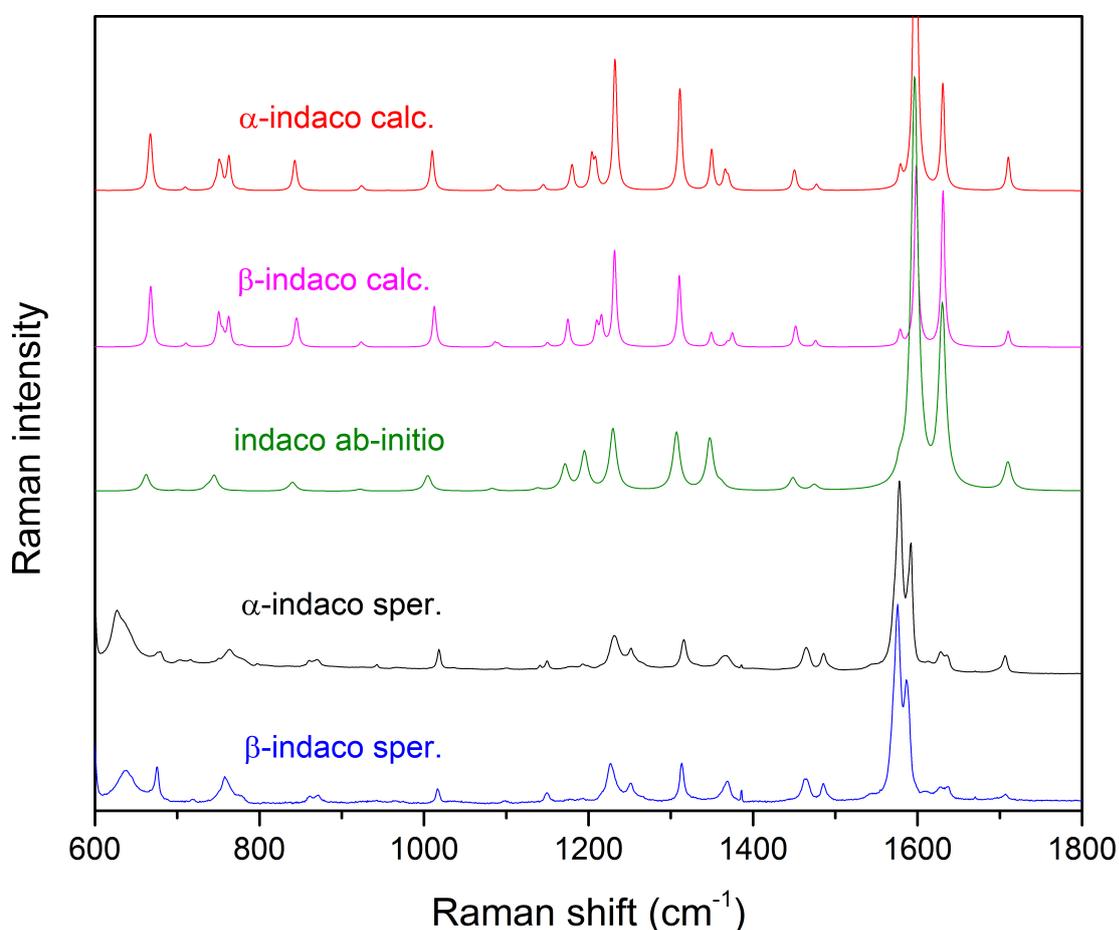


Figura 10: Spettri Raman sperimentali dei polimorfi α e β dell'indaco nella regione da 600 a 1800 cm^{-1} , spettri calcolati per i due cristalli col modello di potenziale DREIDING, e spettro *ab-initio* della molecola isolata.

Per gli spettri calcolati abbiamo assunto un allargamento di tipo Lorentziano con una larghezza a metà altezza (FWHM) di 8 cm^{-1} stimata dagli spettri sperimentali. L'intensità Raman del modo alla frequenza Ω_t è data dalla quantità $F(\omega_0, \Omega_t, T) \overline{\alpha_t^2}$ descritta nella

Sezione 2.2.4. Le misure sono state registrate a T ambiente, con una frequenza ω_0 del laser corrispondente a una lunghezza d'onda di 785 nm.

Come previsto per una molecola con una sola conformazione, i due spettri sperimentali sono quasi identici. I due spettri calcolati sono pure quasi identici, e molto simili allo spettro *ab-initio* per la molecola. L'unica differenza con lo spettro molecolare, ampiamente prevista, è negli splitting A_g-B_g provocati dall'interazione tra le due molecole nella cella elementare e noti come splitting di Davydov [49] (il più evidente è attorno a 750 cm^{-1}). L'accordo tra spettri calcolati e sperimentali è soddisfacente.

L'osservazione che lo spettro dei modi intramolecolari nel cristallo è quasi identico a quello della molecola isolata è di carattere generale. In genere sarà possibile trovare regioni dello spettro che sono sensibilmente influenzate dall'ambiente e che quindi cambiano in modo visibile (ad esempio gli spettri di stretching C-H coinvolgenti idrogeni che nel cristallo formano legami a idrogeno). In queste regioni gli spettri intramolecolari tendono a differire tra polimorfi, e con quelli della molecola isolata. Altrimenti, quando lo scopo della ricerca è semplicemente quello di identificare la specie oppure la conformazione molecolare, non c'è alcun motivo di considerare gli effetti del cristallo, e gli spettri *ab-initio* molecolari sono una ottima guida nell'interpretazione degli spettri allo stato solido.

4.5 Discussione

Come già discusso all'inizio della Sezione, il quadro sperimentale sulla stabilità dei polimorfi dell'indaco è molto confuso. Il polimorfo β , che dovrebbe essere quello più stabile ad alte temperature (per via del volume maggiore e della cristallizzazione selettiva al limite della temperatura di decomposizione), non presenta alcuna transizione alla forma α abbassando la temperatura (fino 150 K). Anche i calcoli sembrano non convergere ad una soluzione comune. I calcoli con WMIN e VASP danno come struttura più stabile β mentre MOPAC propende per α . Con ogni probabilità la differenza di stabilità tra le due fasi (che spesso coesistono) è piccolissima.

Per quello che riguarda gli spettri reticolari abbiamo visto come un semplice modello a molecola rigida con un modello di potenziale piuttosto rozzo, nonostante la qualità relativamente scarsa dell'accordo tra frequenze sperimentali e calcolate, sia più che sufficiente a comprendere e a assegnare gli spettri. Comunque, come discusso nell'introduzione, progettiamo di ricalcolare gli spettri dell'indaco con metodi DFT molto più accurati [37] che dovrebbero dare un accordo quantitativo sufficiente a identificare eventuali polimorfi sulla base del confronto tra spettri sperimentali e calcolati.

Per quello che riguarda gli spettri a frequenze più alte, possiamo dire che l'osservazione che lo spettro dei modi intramolecolari nel cristallo è quasi identico a quello della molecola isolata è di carattere generale. In genere sarà possibile trovare regioni dello spettro che

sono sensibilmente influenzate dall'ambiente e che quindi cambiano in modo visibile (ad esempio gli spettri di stretching C-H coinvolgenti idrogeni che nel cristallo formano legami a idrogeno). In queste regioni gli spettri intramolecolari tendono a differire tra polimorfi, e con quelli della molecola isolata. Altrimenti, quando lo scopo della ricerca è semplicemente quello di identificare la specie oppure la conformazione molecolare, non c'è alcun motivo di considerare gli effetti del cristallo, e gli spettri *ab-initio* molecolari sono una ottima guida nell'interpretazione degli spettri intramolecolari allo stato solido.

5 Cn-NT4N: derivati tienoimidici del quatertiofene (T4)

5.1 Introduzione

La famiglia dei Cn-NT4N è composta da derivati immidici del quatertiofene (T4) ed è formata quindi da 4 anelli tiofenici legati fra di loro da tre legami σ . Il gruppo funzionale immidico è legato sui due anelli tiofenici più esterni e, proprio sull'azoto immidico del 2,3-tiofene(bis)imide, sono legate catene alifatiche Cn di lunghezza n, come mostrato in Figura 11. Allo stato solido questi composti presentano un polimorfismo conformazionale ovvero formano cristalli che differiscono sia per l'impacchettamento che per la conformazione molecolare. Le forme definite come *A* presentano una conformazione del core *anti-anti-anti* (abbreviato in alcune Figure come *aaa*) in cui gli zolfi tiofenici adiacenti non si collocano sullo stesso lato della molecola; le forme di tipo *B* presentano invece una conformazione del core *sin-anti-sin* (abbreviato in alcune Figure come *sas*) in cui solo i due zolfi tiofenici centrali non sono sullo stesso lato della molecola.

Questa classe di composti è studiata per applicazioni nel campo dell'elettronica organica. La funzionalizzazione con il gruppo immidico promuove infatti il trasporto di carica di elettroni (tipo n) e ambipolare (n e p). Le catene alifatiche invece permettono di indirizzare il tipo di organizzazione di stato solido (e di conseguenza le proprietà di trasporto di carica che ne dipendono), promuovendo un impacchettamento diverso da quello a lisca di pesce tipico di alcuni oligotiofeni [50]. Con un effetto definito di "pari-dispari" [50], polimorfi di tipo *A* sono stati ottenuti per tutti Cn-NT4N con numero pari di atomi di carbonio in catena (n pari) mentre il *B* è (probabilmente) sempre presente.

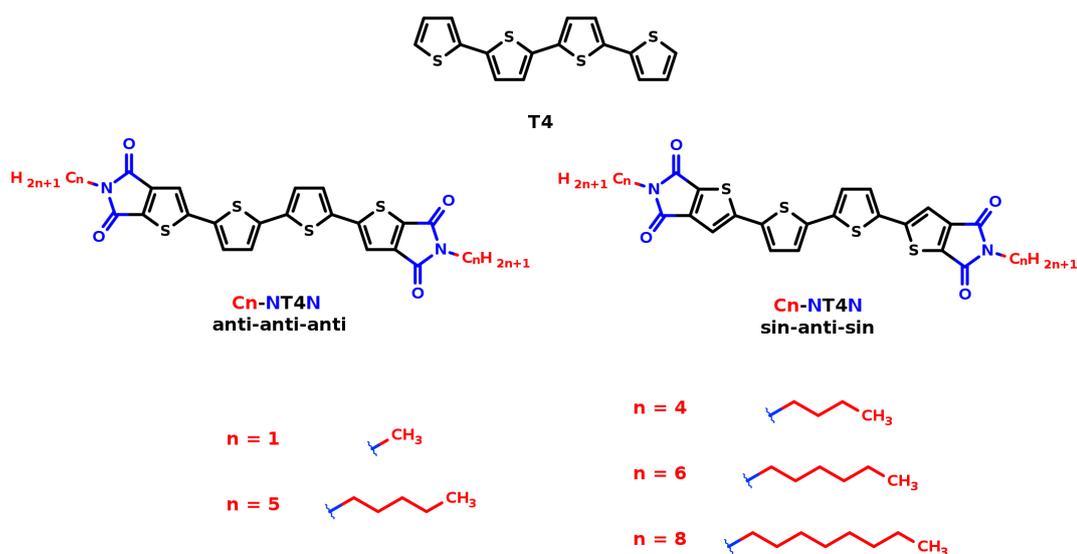


Figura 11: T4 e tutti i derivati della famiglia NT4N rappresentati nella forma *anti-anti-anti* e *sin-anti-sin*.

5.2 Obiettivi e metodi utilizzati

Le forme cristalline di tutti i composti C_n-NT4N sono stati caratterizzate mediante tecniche di diffrazione di raggi X [51, 52, 53], tuttavia non per tutte è stata possibile una misura di cristallo singolo, a causa della natura dei campioni. In questi casi è necessario validare la geometria molecolare ottenuta mediante la diffrazione ai raggi X sulle polveri con altri metodi sperimentali e/o computazionali. Su questa premessa è iniziata una collaborazione fra i gruppi responsabili della sintesi e della caratterizzazione strutturale (CNR-ISOF e Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician” di Bologna) e il gruppo di ricerca in cui ho svolto il lavoro di tesi. Abbiamo infatti pensato che la spettroscopia Raman in stato solido, affiancata da calcoli *ab-initio*, potesse risolvere il problema dell’identificazione della geometria e quindi della conformazione molecolare nel cristallo.

È tuttavia necessario definire quali caratteristiche della spettroscopia di stato solido di questi sistemi possono fornire informazioni utili ai fini che ci siamo preposti.

Come discusso nell’introduzione della tesi, per discriminare tra i conformeri di molecole altamente flessibili come gli C_n-NT4N la regione diagnostica ideale è quelle delle vibrazioni intramolecolari. Gli spettri intramolecolari di conformeri diversi devono infatti differire fra loro, almeno in alcuni dettagli. Gli spettri reticolari di C_n-NT4N con *n* diversi oppure di due cristalli contenenti conformeri diversi con lo stesso *n* saranno ovviamente pure distinguibili, ma non avrebbero alcuna utilità diagnostica, perché non permetterebbero di sapere se le differenze osservate sono dovute alle molecole oppure al loro impacchettamento. Gli spettri reticolari sarebbero utili solamente nel caso di due polimorfi contenenti entrambi lo stesso identico conformero della stessa molecola C_n-NT4N. In questo caso, che non riguarda la famiglia C_n-NT4N, avremmo spettri intramolecolari uguali (indicatori di molecole e conformeri uguali) e spettri reticolari diversi (indicatori di impacchettamenti diversi).

Per questo motivo per identificare i polimorfi ci siamo orientati, sia dal punto di vista sperimentale che dal punto di vista del calcolo, sulla regione delle vibrazioni intramolecolari. Trattandosi di polimorfi conformazionali, gli spettri intramolecolari devono differire fra loro, almeno in alcuni dettagli. Inoltre, quali derivati di oligotiofeni, lo spettro vibrazionale deve risultare dominato dalle caratteristiche del core della molecola, che ne costituisce lo scheletro rigido, con poca o nulla dipendenza dalla lunghezza della catena alifatica e, come vedremo, dalla sua conformazione.

5.3 Molecole studiate e relative strutture cristallografiche

Di tutti i derivati sintetizzati noi abbiamo preso in considerazione C1-NT4N, C5-NT4N, C6-NT4N e C8-NT4N. Sperimentalmente sono disponibili le strutture cristallografiche per

le molecole C4-NT4N, C5-NT4N, C6-NT4N e C8-NT4N. Per C1-NT4N, che pure è stato sintetizzato, non sono disponibili dati strutturali o di geometria molecolare ma è stata comunque presa in considerazione in quanto è la molecola modello, insieme al T4, per descrivere le caratteristiche del core della famiglia C_n-NT4N. Sono inoltre disponibili gli spettri Raman per le molecole C5-NT4N, C6-NT4N e C8-NT4N. Il quadro completo è riportato in Tabella 11.

Tabella 11: Dati sperimentali e *ab-initio* disponibili per ogni molecola presa in esame. C1-NT4N è stato utilizzato come riferimento per i calcoli delle frequenze *ab-initio*.

Polimorfo	Conformazione molecolare	Dati cristallografici	Spettri Raman sperimentali	Spettri Raman <i>ab-initio</i>
C1-NT4N- <i>A</i>	<i>anti-anti-anti</i>	no	no	si
C1-NT4N- <i>B</i>	<i>sin-anti-sin</i>	no	no	si
C4-NT4N- <i>A</i>	<i>anti-anti-anti</i>	cristallo singolo	no	no
C4-NT4N- <i>B</i>	<i>sin-anti-sin</i>	polveri	no	no
C5-NT4N- <i>B</i>	<i>sin-anti-sin</i>	cristallo singolo	si	si
C6-NT4N- <i>A</i>	<i>anti-anti-anti</i>	cristallo singolo	si	si
C6-NT4N- <i>B</i>	<i>sin-anti-sin</i>	polveri	si	si
C8-NT4N- <i>B</i>	<i>sin-anti-sin</i>	polveri	si	si

Allo stato solido tutte le molecole della famiglia presentano il polimorfo *B* contenente il conformero *sin-anti-sin*. Il polimorfo *A*, contenente il conformero *anti-anti-anti*, è stato ottenuto solo per C4-NT4N e C6-NT4N. Per ora non è stato ancora ottenuto il polimorfo *A* di C8-NT4N. Tutti i polimorfi *A* e i C_n-NT4N-*B* con *n* dispari sono stati ottenuti e misurati sotto forma di cristalli singoli. I restanti sono stati ottenuti solo in polvere e le loro coordinate atomiche sono state quindi risolte adattando le coordinate di una molecola modello in modo da riprodurre il diffrattogramma sperimentale [53].

A livello molecolare, i conformeri *anti-anti-anti* e *sin-anti-sin* presenti in *A* e *B* differiscono non solo per la conformazione del core, ma anche per quella delle catene alifatiche: nel primo conformero queste sono lineari, mentre nell'altro sono ritorte (vedi Figura 12).

A livello di impacchettamento nel polimorfo *A* le molecole interagiscono core-core sovrapponendosi e formando quindi degli stack. Le molecole di stack diversi non sono affiancate fra di loro ma risultano sfalsate. Nel polimorfo *B* le molecole sono disposti a “*brick wall*” (muro di mattoni), in modo tale che ogni molecola interagisce con altre quattro molecole vicine. Le molecole sono però affiancate fra loro sul piano molecolare (vedi Figura 12).

I dati cristallografici di tutte le strutture *A* e *B* esistenti sono riportati nella Tabella 14 della Sezione 5.6. Tutti i reticoli sono triclini con una molecola per cella ($Z = 1$) posta su un centro di inversione. Il gruppo spaziale di tutti i cristalli è infatti $P\bar{1}$ (C_i^1) e l'operazione di inversione completa l'intera molecola.

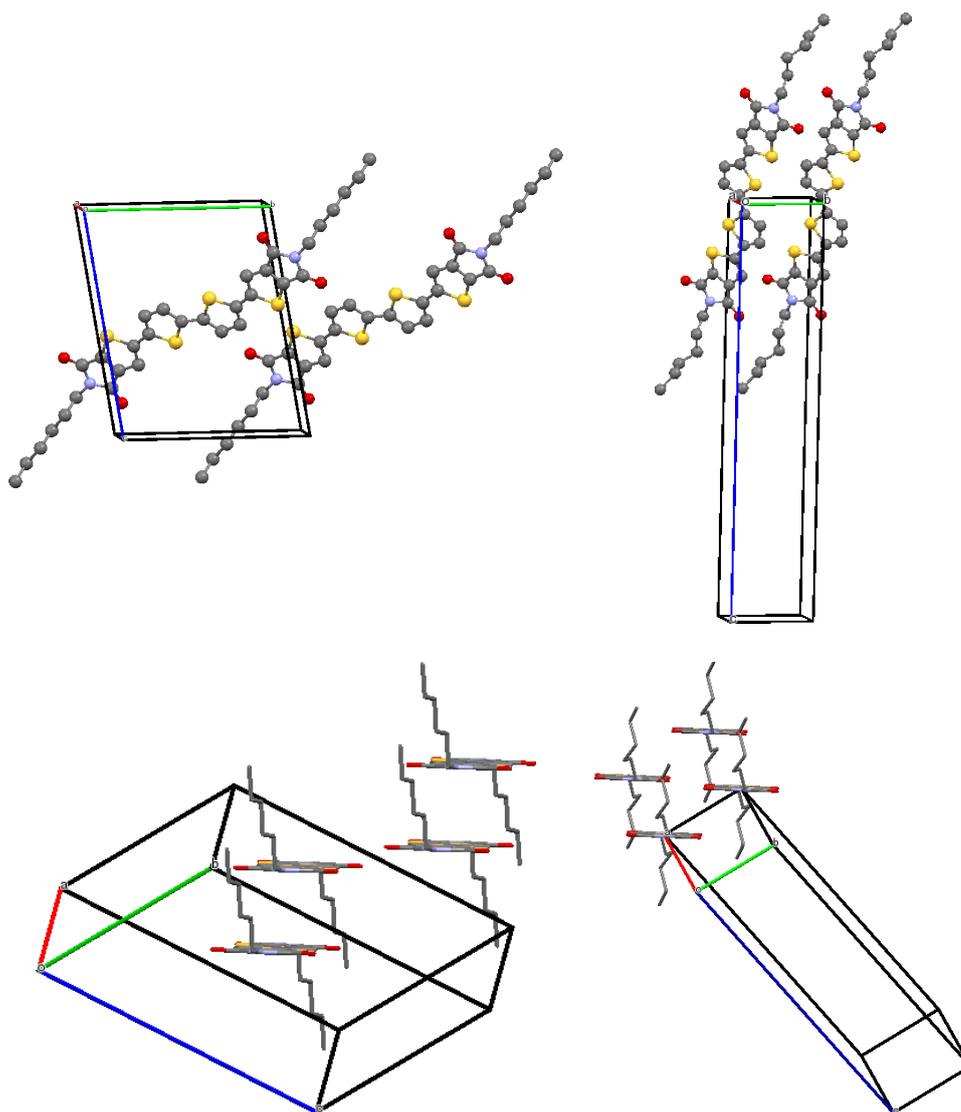


Figura 12: A sinistra è mostrato C6-NT4N-*A* mentre a destra C6-NT4N-*B* e, in entrambi i casi, gli idrogeni sono stati omessi. In alto è mostrata la disposizione delle molecole lungo il piano molecolare: nel polimorfo *B* le molecole sono perfettamente affiancate fra loro mentre in quello *A* sono sfasate. In basso è mostrata la disposizione delle molecole fra i piani e si vede l’impacchettamento a stack nel polimorfo *A* e quello a “mattoni” del *B*. Le catene alifatiche del polimorfo *A* sono lineari mentre quelle del polimorfo *B* sono ritorte.

5.4 Geometrie molecolari

5.4.1 Conformeri

Raramente la geometria molecolare nel cristallo corrisponde a quella di minima energia per la molecola isolata, assimilabile a quella in fase gas. In sistemi con molti conformeri quali i C_n-NT4N, calcoli *ab-initio* sulla molecola isolata possono aiutare a razionalizzare le selezioni e/o distorsioni della geometria che si realizzano in seguito all’impacchettamento nei cristallo.

Nei sistemi C_n-NT4N i possibili conformeri che si possono ottenere ruotando i tre le-

gami tra gli anelli tiofenici sono sei. Un modo facile per visualizzarli è quello di partire dai due noti e di considerare quanti e dove sono i legami *anti*, che corrispondono ad una conformazione *anti* degli atomi di zolfo su due anelli adiacenti. Analizzando le geometrie sperimentali possiamo vedere come il sistema *anti-anti-anti* abbia il numero massimo di legami *anti* ovvero 3 mentre il sistema *sin-anti-sin* ne abbia solo 1. La cosa che accomuna questi due conformeri è che per entrambi il legame centrale è *anti*. L'unico altro conformero che può soddisfare questo requisito è il sistema *anti-anti-sin* che possiede 2 legami *anti*. A questo punto per ottenere gli altri 3 conformeri è sufficiente ruotare il legame centrale, trasformandolo da *anti* a *sin*. Da *anti-anti-anti* si ha l'*anti-sin-anti* con 2 legami *anti*, da *sin-anti-sin* invece il *sin-sin-sin* con 0 legami *anti* e infine da *anti-anti-sin* l'*anti-sin-sin* con 1 legame *anti*. Tutti i conformeri possibili sono riportati nella Figura 13.

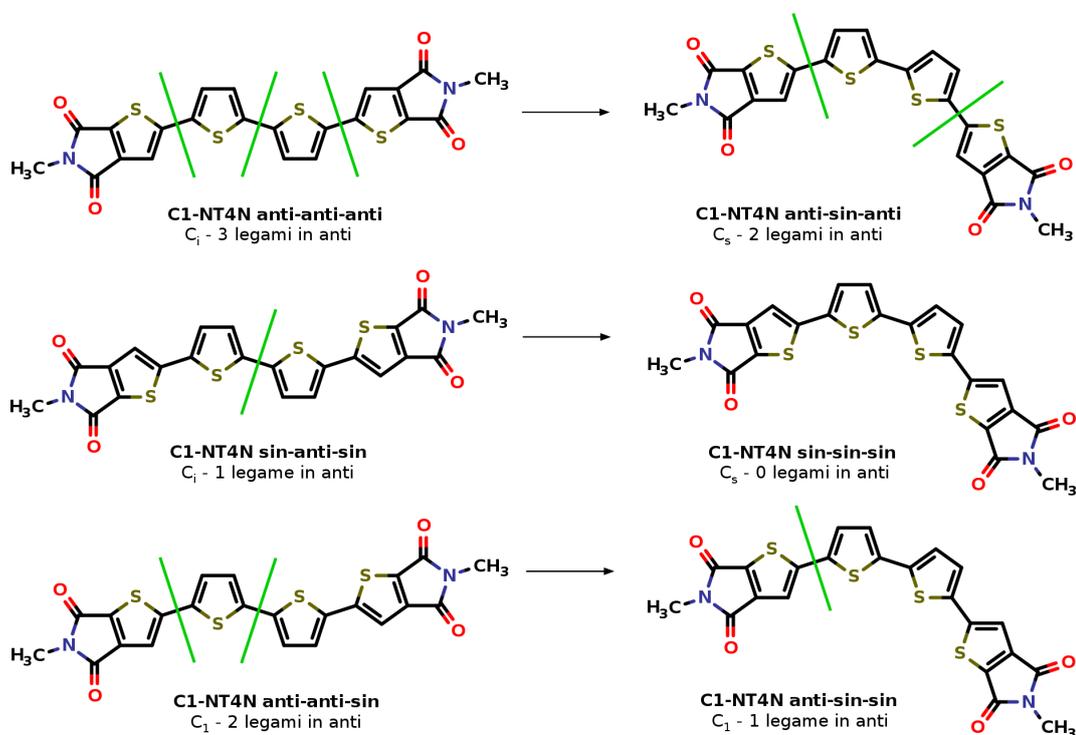


Figura 13: Tutti i possibili conformeri dei composti C_n-NT4N. A sinistra sono riportati i conformeri con il legame centrale in *anti* (*anti-anti-anti*, *sin-anti-sin*, *anti-anti-sin*). Quelli a destra sono ottenuti ruotando il legame centrale in *sin* (*anti-sin-anti*, *sin-sin-sin*, *anti-sin-sin*). Gli unici due conformeri osservati allo stato solido sono *anti-anti-anti* e *sin-anti-sin*. I legami *anti* sono marcati da una linea verde.

La simmetria dei conformeri si deduce facilmente. Quando i due legami più esterni sono diversi (un *anti* e un *sin*) non può esistere un elemento di simmetria che scambia le due metà della molecola, che quindi ha simmetria C₁. Quando i due legami sono eguali (entrambi *anti* oppure entrambi *sin*), esiste sicuramente un tale elemento. Questo è un piano di riflessione σ che taglia il legame centrale se questo è *sin*, l'inversione *i* rispetto al centro del legame se questo è *anti*.

Vediamo che il legame centrale è molto importante e, infatti, è anche quello che influisce di più sulla linearità della molecola. Se questo legame infatti è in conformazione *anti* la molecola risulta pressoché planare mentre se è *sin*, essa tende ad assumere una forma a barca. Questo può influire molto sull'impacchettamento delle molecole.

Per stimare la stabilità relativa dei vari conformeri abbiamo determinato tutte le conformazioni di minima energia *ab-initio* ottimizzando la geometria molecolare con GAMESS per la più piccola molecola della famiglia, ovvero C1-NT4N. I risultati sono riassunti in Tabella 12. Anche se non abbiamo inizialmente imposto nessun vincolo di simmetria troviamo che, esattamente come previsto, i conformeri *anti-anti-anti* e *sin-anti-sin* convergono a geometrie con simmetria C_i , *anti-sin-anti* e *sin-sin-sin* a geometrie C_s , *anti-anti-sin* e *anti-sin-sin* a geometrie C_1 .

Tabella 12: Numero di legami *anti*, simmetria e energia *ab-initio* (al minimo) di tutti i possibili conformeri del C1-NT4N. La differenza ΔE è rispetto al conformero più stabile.

Conformazione	Legami <i>anti</i>	Simmetria	Energia E (Hartree)	ΔE (kcal/mole)
<i>anti-anti-anti</i>	3	C_i	-2847.7914472972	0
<i>anti-anti-sin</i>	2	C_1	-2847.7901596656	0.80800
<i>anti-sin-anti</i>	2	C_s	-2847.7898259994	1.01738
<i>sin-anti-sin</i>	1	C_i	-2847.7893846252	1.29435
<i>anti-sin-sin</i>	1	C_1	-2847.7884664128	1.87054
<i>sin-sin-sin</i>	0	C_s	-2847.7877906590	2.29458

La classificazione delle molecole tramite i legami *anti* si è rivelata una ottima guida. I conformeri più stabili sono quelli che contengono più legami *anti* (e quindi più atomi di zolfo in conformazione anti fra loro). A parità del numero di legami *anti*, l'energia è minore quando uno dei legami *anti* è sul legame centrale.

Il dato interessante è che da un punto di vista sperimentale osserviamo in stato solido solo 2 conformeri: l'*anti-anti-anti*, che effettivamente corrisponde al più stabile (e al più planare) della molecola isolata; e il *sin-anti-sin*, che tuttavia non è il secondo più stabile. Entrambi questi conformeri sono i soli caratterizzati dalla presenza di centro di inversione. Questo è il fattore discriminante per l'impacchettamento. È stato mostrato [54, 55] che fra i 230 gruppi cristallografici le molecole organiche cristallizzano solo in un sottoinsieme ristretto. Infatti, per raggiungere la condizione di massimo impacchettamento in un sistema a bassa simmetria puntuale, quale una qualunque molecola organica, alcuni operatori di simmetria sono molto più efficaci di altri. Il primo di questi operatori è proprio l'inversione, con il massimo dell'efficacia quando l'unità asimmetrica della cella è costituita da mezza molecola. Le strutture $P\bar{1}$ con $Z = 1$ risultano pertanto più favorite di strutture $P1$ con $Z = 1$ o $P\bar{1}$ con $Z = 2$. In accordo con ciò, lo stato solido "seleziona" o indirizza verso strutture in cui viene mantenuto in centro di inversione molecolare. Il motivo fondamentale è che l'inversione, unica tra tutte le operazioni di simmetria molecolare, cambia il verso dei vettori, ma non la loro orientazione, e quindi è perfettamente compatibile con

le traslazioni cristallografiche: le copie molecolari indotte dall'inversione i hanno la stessa orientazione della molecola originale e, di conseguenza, le distanze intermolecolari tra molecole vicine tendono a essere uniformi. Con un'altra operazione, ad esempio un C_2 , si avrebbero distanze corte (molto sfavorevoli) e distanze più lunghe [54].

5.4.2 Confronto geometria *ab-initio* e sperimentale

Il calcolo delle frequenze intramolecolari *ab-initio*, come specificato nella Sezione 2.3.1, consiste nel calcolo della derivata seconda del potenziale intramolecolare rispetto allo spostamento delle coordinate atomiche. Questo implica che, per ottenere autovalori reali, la derivata prima del potenziale deve essere zero, ovvero la geometria molecolare deve essere ad un minimo di energia.

Un punto di partenza per il calcolo della geometria *ab-initio* è estrarre le coordinate molecolari dai dati cristallografici. C1-NT4N è l'unico per il quale non ci sono dati e per questo motivo abbiamo estratto le geometrie da C6-NT4N-A e C6-NT4N-B e accorciato ad hoc le catene laterali. Per quanto riguarda invece le altre molecole abbiamo riscontrato dei problemi di convergenza delle energie dei conformeri *sin-anti-sin*, attribuiti alla conformazione ritorta delle catene, tipica dei polimorfi *B* e troppo lontana dalla geometria d'equilibrio. In prima approssimazione abbiamo raddrizzato le catene alifatiche per proseguire con i calcoli. Come si vedrà in seguito, l'effetto delle catene sullo spettro vibrazionale è praticamente nullo.

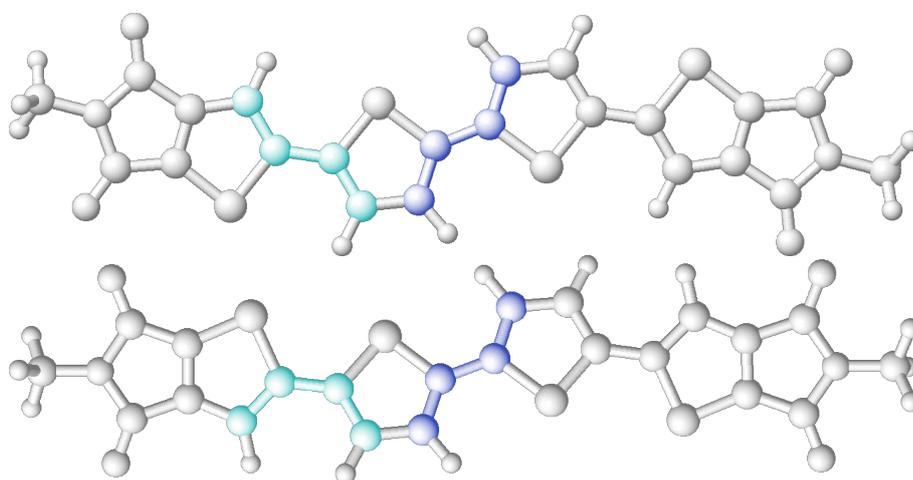


Figura 14: Angoli torsionali C - C - C - C di C1-NT4N *anti-anti-anti* (sopra) e *sin-anti-sin* (sotto). Quello centrale (in blu) risulta essere sempre di 90° mentre quello in azzurro varia. Se le molecole fossero completamente planari nel conformero *anti-anti-anti* l'angolo azzurro dovrebbe essere di 180° mentre nel *sin-anti-sin* dovrebbe essere di 0° . L'altro angolo torsionale esterno non è stato evidenziato in quanto è numericamente uguale all'azzurro per simmetria (C_i).

Dato che la molecola risiede su un centro di inversione cristallografico abbiamo imposto anche nell'ottimizzazione la simmetria C_i . Come già detto l'ottimizzazione della

geometria *ab-initio* viene fatta a molecola isolata e quindi minimizzando solo l'energia intramolecolare. Questo fa sì che la geometria allo stato solido e quella minimizzata possano differire. Abbiamo analizzato gli angoli torsionali fra gli anelli tiofenici, evidenziati con colori diversi nella Figura 14. Tutti gli angoli torsioni centrali (blu) sono esattamente 180° , mentre quelli esterni (azzurri e uguali per simmetria) differiscono anche di 16° rispetto agli sperimentali (vedi Tabella 13). Questa deviazione comporta una parziale perdita della delocalizzazione di tipo π nel core e può influire sulle frequenze calcolate rispetto a quelle misurate per i modi vibrazionali la cui energia dipende dalla coniugazione.

Tabella 13: Angoli torsionali C-C-C-C tra un anello interno e uno esterno (riportato in azzurro nella Figura 14). Questo valore indica la deviazione dalla planarità. I valori sperimentali sono ottenuti dai CIF mentre quelli *ab-initio* sono ottenuti ottimizzando con GAMESS le geometrie sperimentali, con simmetria C_i . Angoli vicini a 0 e 180° corrispondono rispettivamente a legami *sin* e *anti*.

Polimorfo	Angolo sperimentale ($^\circ$)	Conformero	Angolo <i>ab-initio</i> ($^\circ$)
C1-NT4N-A	-	C1-NT4N <i>anti-anti-anti</i>	172.59
C1-NT4N-B	-	C1-NT4N <i>sin-anti-sin</i>	21.40
C4-NT4N-A	177.13	C4-NT4N <i>anti-anti-anti</i>	177.13
C4-NT4N-B	5.26	C4-NT4N <i>sin-anti-sin</i>	5.26
C5-NT4N-B	1.36	C5-NT4N <i>sin-anti-sin</i>	17.33
C6-NT4N-A	177.92	C6-NT4N <i>anti-anti-anti</i>	172.35
C6-NT4N-B	1.12	C6-NT4N <i>sin-anti-sin</i>	16.24
C8-NT4N-B	7.39	C8-NT4N <i>sin-anti-sin</i>	17.48

5.4.3 Conformazioni delle code alifatiche

Come discusso nella Sezione 5.4.2, nell'ottimizzazione dell'energia *ab-initio* dei conformeri *sin-anti-sin* abbiamo riscontrato dei problemi di convergenza dell'energia attribuibili alle catene alifatiche ritorte di questi conformeri e, per questo, abbiamo scelto di raddrizzare le catene per poter completare i calcoli. Per verificare la validità di questa scelta abbiamo deciso di calcolare le energie con varie conformazioni delle catene alifatiche del C6-NT4N *sin-anti-sin*. Le possibili combinazioni degli angoli torsionali della catena sono infinite ma per discretizzarle abbiamo imposto 3 possibili valori per ogni torsione (ovvero angoli in passi di 120°). Questa approssimazione ci permette di selezionare solo le conformazioni in *anti*, *gauche*⁺ e *gauche*⁻ che dovrebbero essere quelle più vicine ad un minimo di energia. Dato che i legami da ruotare sono 5 otteniamo $3^5 = 243$ conformazioni.

Per valutare l'energia di così tante conformazioni conviene utilizzare metodi di calcolo poco onerosi come quelli empirici (GULP, Sezione 2.2.3) o semi-empirici (MOPAC, Sezione 2.3.2). Calcolando le energie potenziali con il campo di forza DREIDING [7] con GULP, senza alcuna ottimizzazione, abbiamo potuto scartare immediatamente 44 conformeri nei quali, per via di una sfortunata combinazione di rotazioni, alcuni atomi sono risultati troppo vicini tra loro o addirittura sovrapposti. Per i 199 conformeri sopravvissuti

abbiamo calcolato l'energia con MOPAC, sia *single point* che ottimizzando la geometria molecolare. I valori assoluti delle energie restituite da GULP e MOPAC non possono essere confrontati direttamente e per questo motivo abbiamo sottratto per ciascun metodo l'energia del conformero più stabile. Le energie dei conformeri calcolate con GULP e con MOPAC sono mostrate in Figura 15.

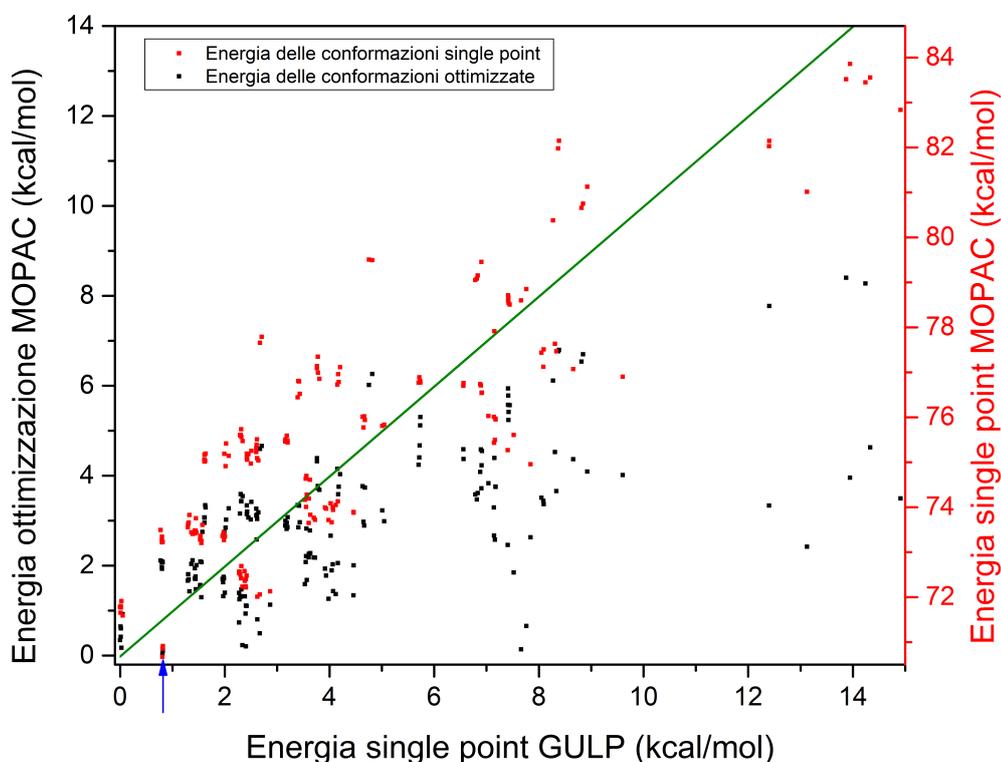


Figura 15: Energie dei conformeri del C6-NT4N *sin-anti-sin* ottenuti ruotando i 5 angoli torsionali delle catene alifatiche in passi di 120° . Ogni conformero è rappresentato da due punti con la stessa ascissa. L'ascissa indica l'energia non ottimizzata (*single point*) calcolata con GULP, relativa a quella del conformero più stabile. L'ordinata indica l'energia con il metodo semi-empirico MOPAC, *single-point* (punto nero, scala di sinistra) oppure ottimizzata (punto rosso, scala di destra). Con la freccia blu è indicato il conformero *sin-anti-sin* con la catena completamente lineare la cui energia è la più bassa in entrambi i calcoli con MOPAC.

Tranne che per 10 conformazioni ad alta energia, che non mostriamo, le energie semi-empiriche restituite da MOPAC sono ben correlate con quelle calcolate col modello DREIDING. Questo è un risultato potenzialmente molto utile, perché indica che un metodo molto economico basato sulla meccanica classica può essere usato per esplorare rapidamente le possibili conformazioni, per poi concentrare i calcoli più costosi solamente sulle conformazioni più promettenti.

La conformazione più stabile del C6-NT4N *sin-anti-sin* è quella con catene lineari (cioè angoli torsionali tutti in *anti*), giustificando pienamente la scelta di una catena lineare per i calcoli *ab-initio* nella Sezione 5.4.2. Per confronto, indichiamo in Figura 15 anche il punto che corrisponde al conformero C6-NT4N *sin-anti-sin* con catene lineari, e che risulta essere più stabile di tutti i possibili conformeri C6-NT4N *sin-anti-sin*.

5.5 Gli spettri Raman dei composti oligotiofenici

Gli spettri Raman degli oligotiofeni hanno caratteristiche univoche che possono essere razionalizzate con la teoria della Coordinata di Coniugazione Effettiva (*Effective Conjugation Coordinate*, o ECC). Questa è stata formulata per descrivere l'andamento delle bande del poliacetilene [56, 57] ma è valida anche per interpretare le vibrazioni di sistemi policoniugati [58, 59, 60] e per poli- e oligo-tiofeni [61, 62, 63, 64, 65]. Infatti questi materiali mostrano un pattern vibrazione simile ad altre classi di composti organici π -coniugati, con spettri Raman simili e semplici anche quando la struttura chimica diventa complicata [57]. L'incremento dell'intensità di alcune bande associato all'ECC è dovuto alla combinazione dei modi normali di stretching $C=C$ e $C-C$ (con il doppio legame che si contrae mentre il singolo si allunga) [57, 62, 63] lungo il percorso di coniugazione della molecola.

Analiticamente questi modi sono espressi in termini di coordinate normali che corrispondono agli spostamenti dei nuclei dallo stato fondamentale fino ad uno eccitato con una diversa delocalizzazione π . Questo comporta un efficace accoppiamento elettrone-fonone lungo queste coordinate. Al variare della coniugazione elettronica si osserva una variazione dell'intensità e delle frequenze di alcune specifiche bande vibrazionali. Gli spettri Raman degli oligotiofeni e derivati, riportati in letteratura [57, 61, 62, 66], sono caratterizzati dalla presenza di 4 modi totalsimmetrici etichettati con le lettere **A**, **B**, **C** e **D**.

1. La banda **A** è associata ad uno stretching fuori fase $C=C$ che ricade generalmente sui 1500 cm^{-1} . Questo modo coinvolge maggiormente gli anelli più esterni dello scheletro degli oligotiofeni.
2. La banda **B** ($1480\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$) è sempre la più intensa dello spettro e può essere assegnata ad uno stretching in fase dei $C=C$ diffuso lungo tutta la coniugazione molecolare. La frequenza dipende poco dal numero di anelli tiofenici e tende a convergere sopra i 4-5 anelli ma cambia molto al variare dei sostituenti sugli anelli.
3. La banda **C** cade a frequenze leggermente minori della **B** e corrisponde ad uno stretching in fase degli anelli più interni. Aumentando la lunghezza di coniugazione aumenta di intensità e tende a unirsi con la **B**.
4. La banda **D** ($1050\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$) è associata al bending sul piano dei $C-H$ dell'intero scheletro. Questo implica che accoppia bene con la coniugazione elettronica ed è per questo che si presenta come intensa.

In tutti gli spettri di $C_n\text{-NT}_4\text{N}$ ritroviamo questi 4 modi: in Figura 16 è riportato come esempio lo spettro sperimentale di $C_6\text{-NT}_4\text{N-A}$ e $C_6\text{-NT}_4\text{N-B}$. Gli autovettori relativi ai quattro modi per $C_1\text{-NT}_4\text{N}$ *anti-anti-anti* sono riportati in Figura 17.

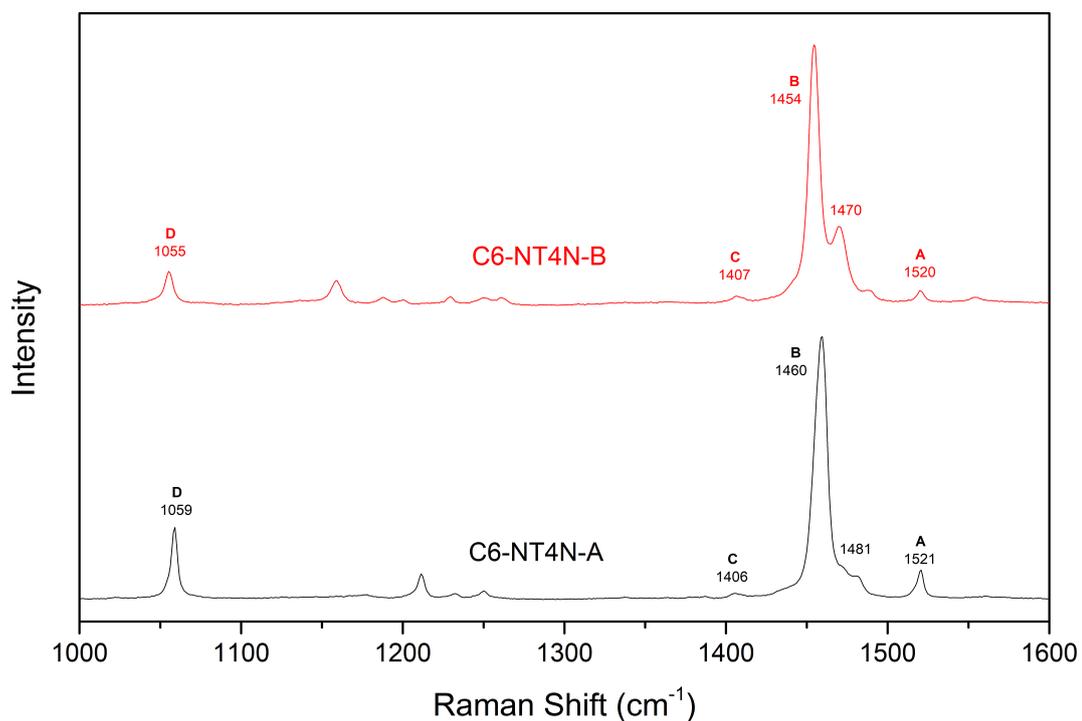


Figura 16: Spettri vibrazionali Raman sperimentali di C6-NT4N-A e C6-NT4N-B. Gli spettri risultano molto semplici e con poche bande intense (le 4 bande tipiche degli oligotiofeni sono individuate sulla base dell'analisi degli autovettori *ab-initio*).

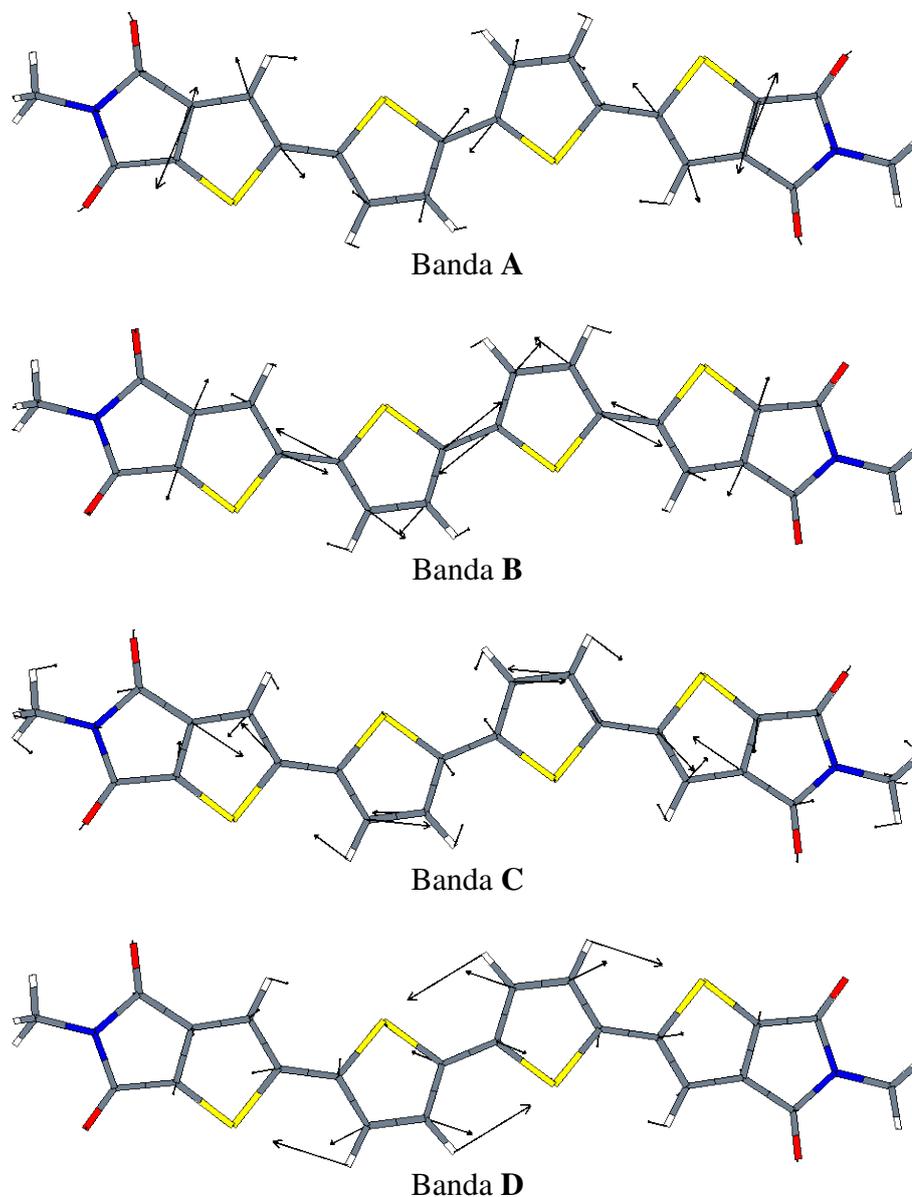


Figura 17: Schema degli autovettori dei modi **A**, **B**, **C** e **D** del core dei C_n -NT₄N. La banda **A** è associata ad uno stretching fuori fase C=C che coinvolge maggiormente gli anelli più esterni dello scheletro degli oligotiofeni. La banda **B** è sempre la più intensa dello spettro e può essere assegnata ad uno stretching in fase dei C=C diffuso lungo tutta la coniugazione molecolare. La banda **C** corrisponde ad uno stretching in fase degli anelli più interni. La banda **D** è associata al bending in piano dei C-H dell'intero scheletro. Gli atomi pesanti si spostano molto meno di quelli leggeri e questo ne renderebbe gli spostamenti poco visibili. Per questo motivo mostriamo gli spostamenti "massa pesati", cioè moltiplicati per la radice della massa atomica (e per un fattore di scala arbitrario).

5.5.1 Calcolo spettri degli intramolecolari

Tutti gli spettri *ab-initio* sono stati ottenuti a partire dalla geometria *ab-initio* minimizzata delle molecole isolate. L'allargamento di tipo Lorentziano e il contributo della temperatura e della frequenza del laser sull'intensità Raman sono analoghi a quelli utilizzati per l'indaco (vedi Sezione 4.4).

Il contributo dei sostituenti alifatici nello spettro vibrazionale dei composti C_n-NT4N è stato analizzato confrontando lo spettro *ab-initio* di C1-NT4N in entrambe le conformazioni *anti-anti-anti* e *sin-anti-sin* con quelli delle corrispondenti altre molecole della famiglia. Come emerge dalle Figure 18 e 19, al variare della lunghezza della catena, a parità di conformazione del core gli spettri rimangono estremamente simili fra loro. Questo è in accordo con la teoria ECC [56, 57] che assegna a vibrazioni di core tutte le bande di forte intensità.

Nella Figura 20 sono riportati i due spettri *ab-initio* di C6-NT4N *anti-anti-anti* e *sin-anti-sin*. Gli spettri presentano differenze marcate in tre diverse zone:

1. Il picco a 1449 cm⁻¹ nel conformero *sin-anti-sin* risulta molto più intenso rispetto a quello del conformero *anti-anti-anti* a 1457 cm⁻¹.
2. La zona tra 1100 e 1300 cm⁻¹. Gli spettri calcolati per i due conformeri differiscono nettamente in questo intervallo, dove cadono le vibrazioni di bending C-H. L'analisi degli autovettori mostra come alcuni di questi modi siano confinati al core.
3. La zona delle impronte digitali molecolari, tra 625 e 750 cm⁻¹, dove ricadono modi di "breathing" o respiro degli anelli.

Dall'analisi degli autovettori si vede che esiste una corrispondenza biunivoca tra i modi dei due conformeri che differiscono per l'intensità relative (le frequenze infatti sono molto simili fra loro). È inoltre fondamentale per l'assegnazione delle bande **A**, **B**, **C** e **D**.

La banda **A** cade senza dipendenza dalla conformazione a frequenze poco superiori di 1500 cm⁻¹. Questo fatto appare abbastanza sorprendente, poiché il modo è localizzato sugli anelli più esterni del sistema oligotiofenico, cioè proprio su quelli che presentano nei due casi una disposizione diversa. Come riportato in letteratura [66], l'intensità della banda **A** sembra variare con la natura e i sostituenti dell'oligotiofene considerato, ma ciò che in realtà cambia è l'intensità relativa rispetto alla banda **B**, che dipende dalla forza dell'accoppiamento elettrone-fonone e quindi dalla delocalizzazione π sugli anelli. Le intensità relative ottenute sono simili a quelle calcolate per il T4 e pertanto l'estensione della delocalizzazione elettronica in questi sistemi è paragonabile a quella della molecola capostipite.

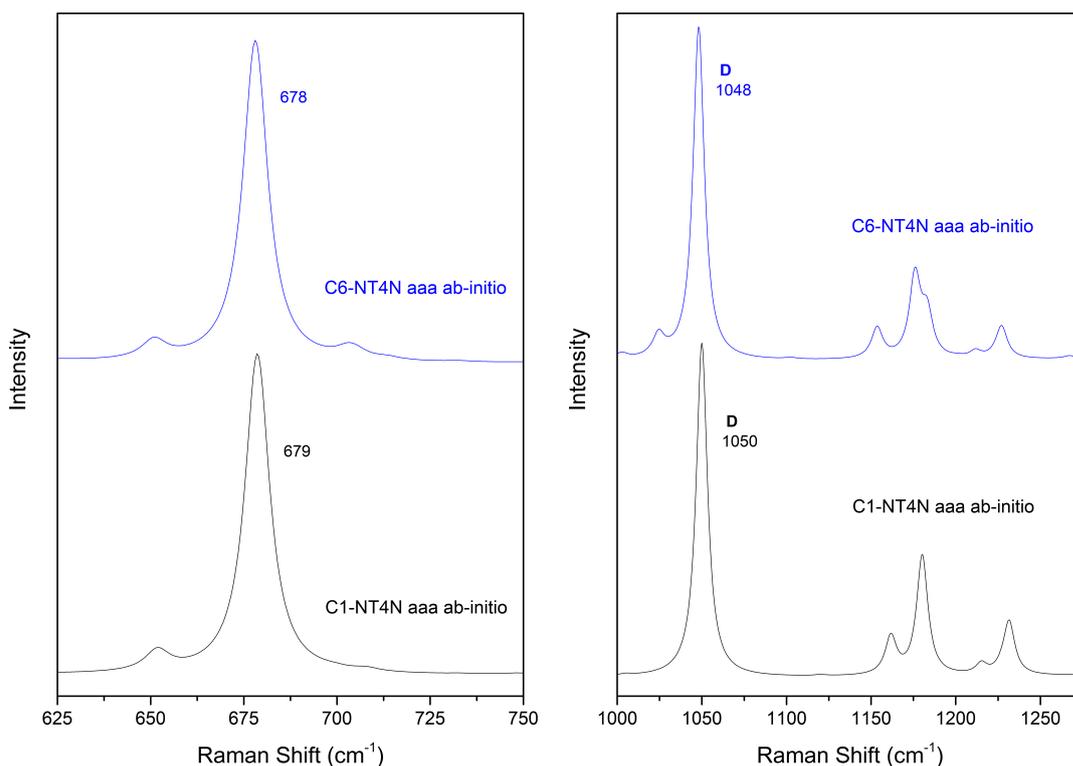
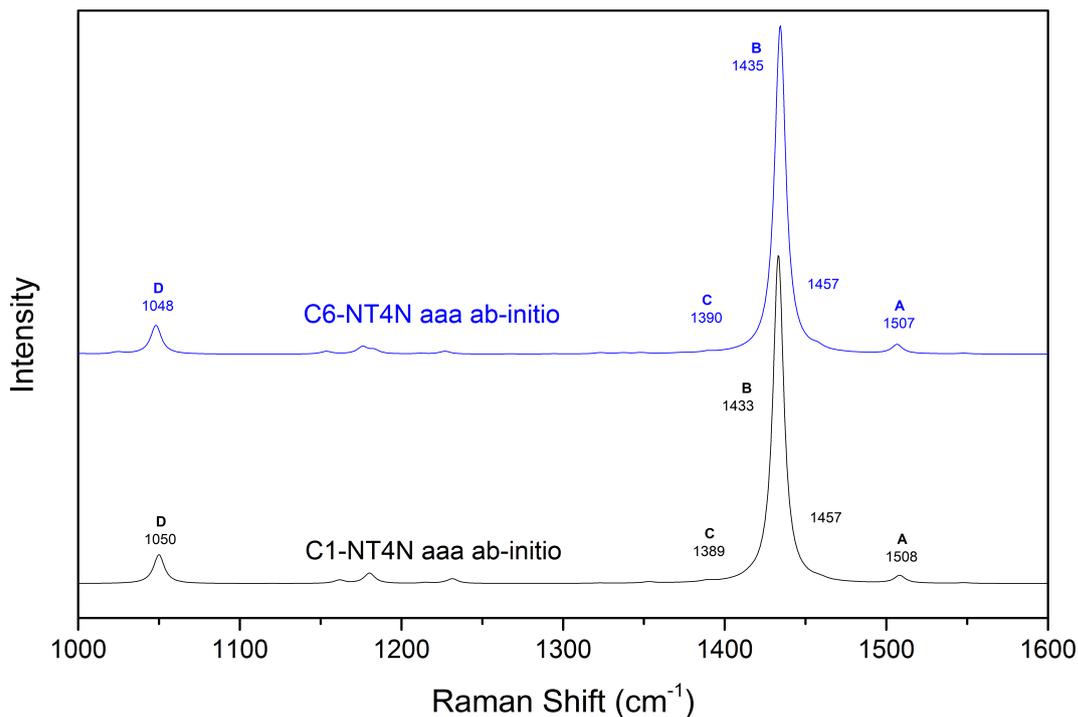


Figura 18: Spettri vibrazionali Raman *ab-initio* di C1-NT4N e C6-NT4N *anti-anti-anti* risultano praticamente indistinguibili segno che le catene influiscono poco nello spettro in quanto i loro modi non possono accoppiarsi con al coniugazione π . L'unica differenza che si può notare è che lo spettro di C6-NT4N presenta qualche banda in più.

L'assegnazione della banda **B** è ovviamente non ambigua poiché è sempre la più intensa dello spettro. Come per altri oligotiofeni la conformazione *anti-anti-anti* cade a

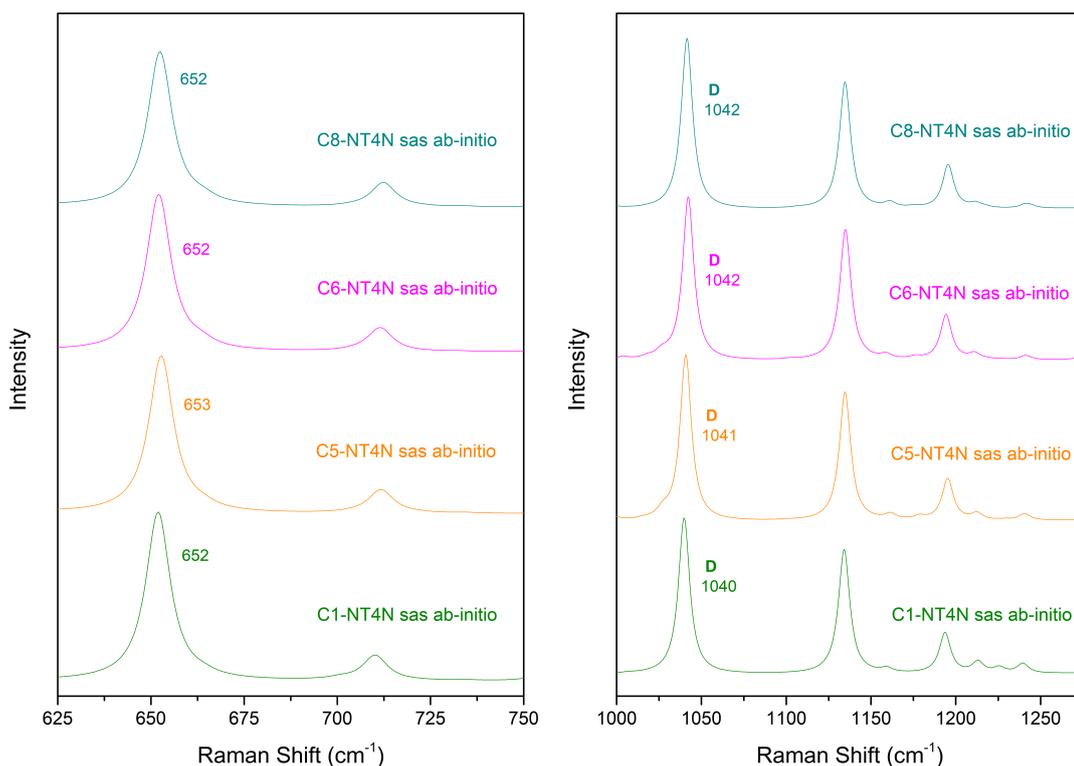
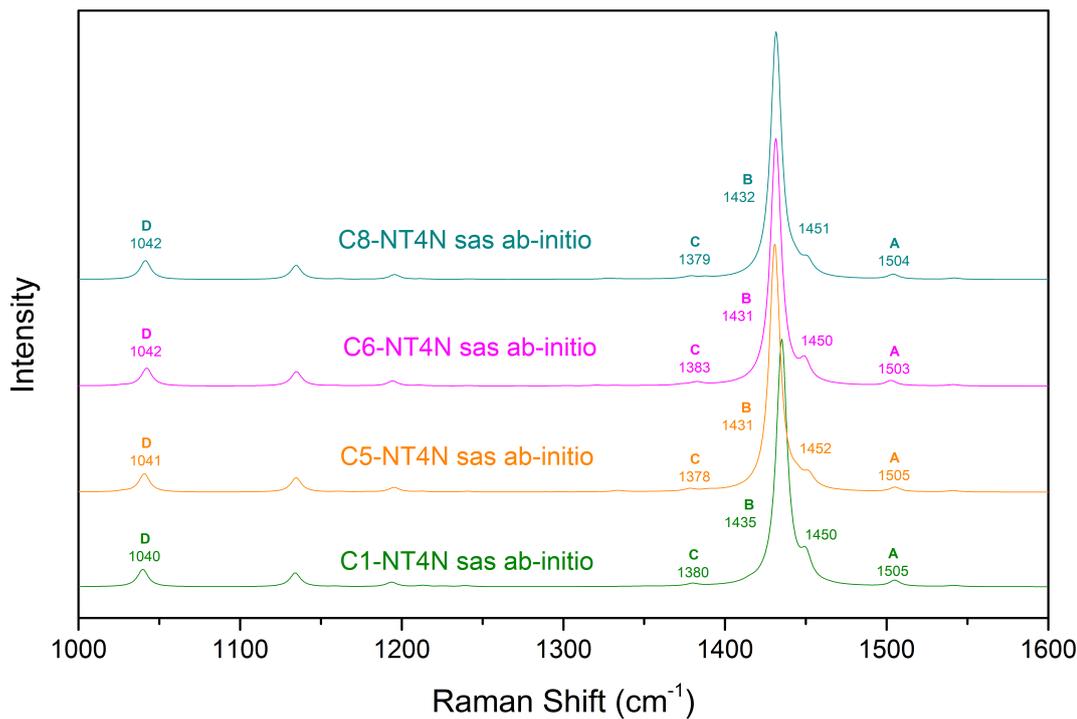


Figura 19: Spettri vibrazionali Raman *ab-initio* di C1-NT4N, C5-NT4N, C6-NT4N e C8-NT4N *sin-anti-sin*. Tutti gli spettri risultano indistinguibili nonostante le diverse code alifatiche.

frequenze più alte (1435 contro 1431 cm^{-1} del *sin-anti-sin*). I risultati dei calcoli *ab-initio* evidenziano un certo numero di modi vibrazionali dello scheletro tiofenico che cadono per energia vicino all'intensa banda **B** e che coinvolgono anche il moto sia dei gruppi immidici

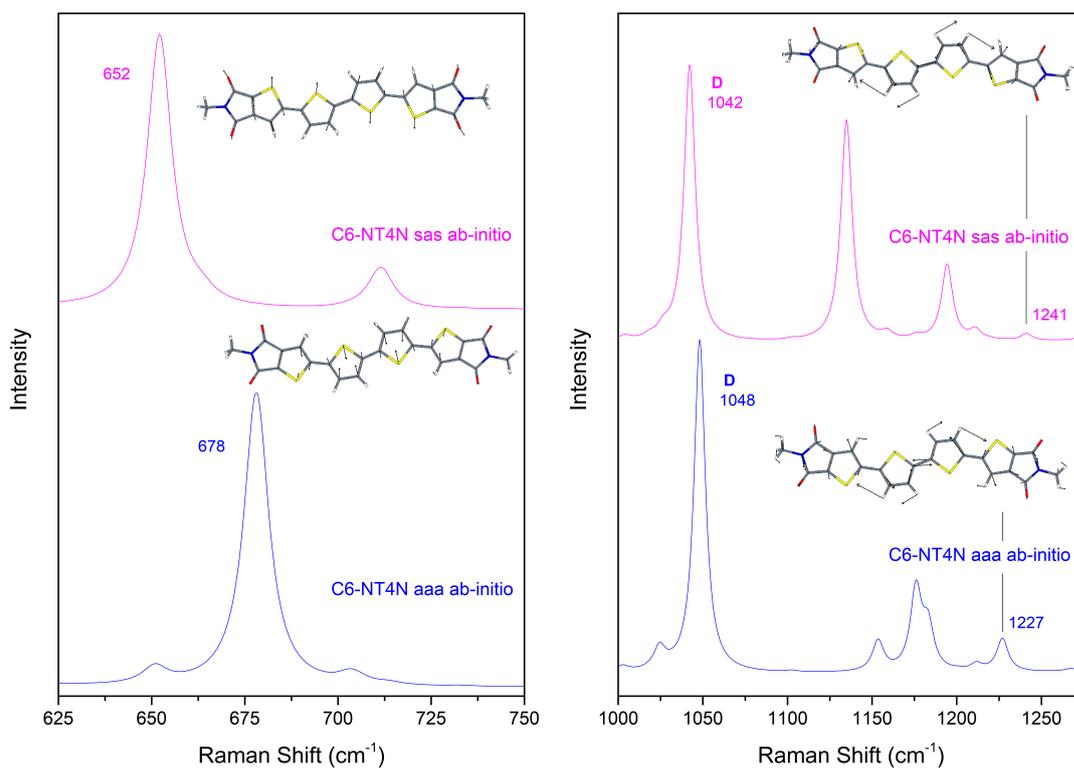
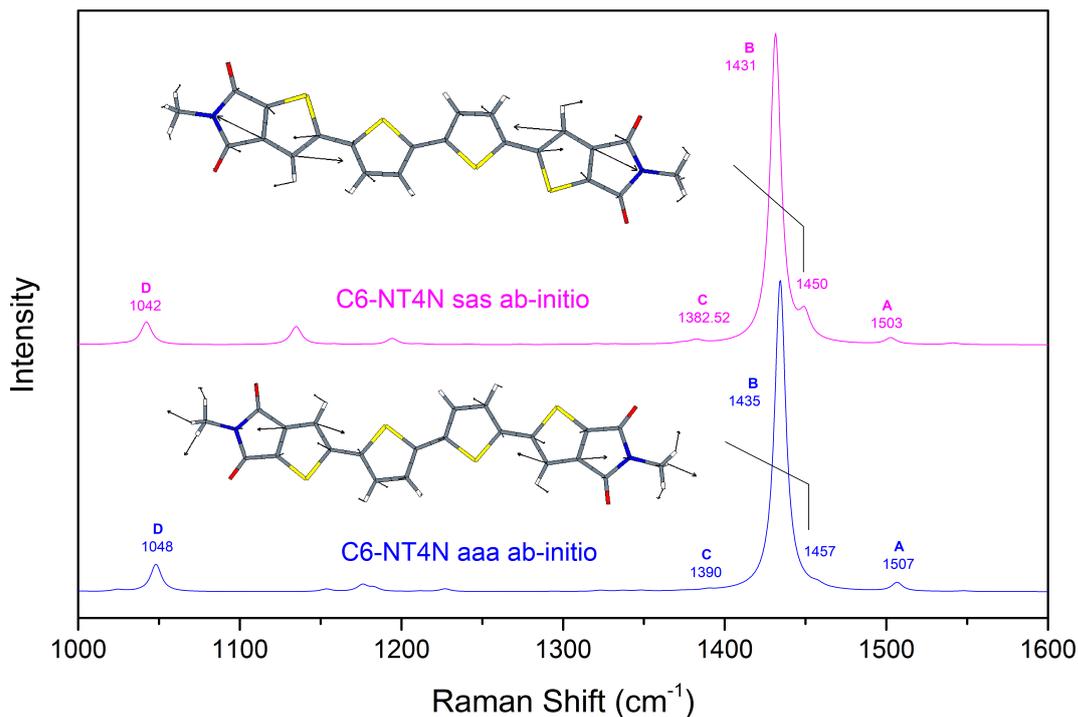


Figura 20: Spettri vibrazionali Raman *ab-initio* di C6-NT4N *anti-anti-anti* e *sin-anti-sin*. Anche negli spettri *ab-initio* notiamo differenze marcate nelle stesse zone ovvero quella da 1000 a 1600 cm^{-1} (in alto), da 625 a 750 cm^{-1} (in basso a sinistra) e 1000 a 1275 cm^{-1} (in basso a destra). Sono state inoltre evidenziati alcuni modi normali uguali che differiscono sia per intensità che per frequenza. Per maggior chiarezza sono stati riportati gli autovettori dei C1-NT4N.

terminali che delle catene laterali, in diverse relazioni di fase con il moto dello scheletro

stesso. Solo nel conformero *sin-anti-sin* uno di questi modi, calcolato sul lato a energia più elevata della banda **B**, sembra tuttavia avere un'intensità apprezzabile (1449 cm^{-1}). Lo spostamento a più alte frequenze, che si misura per questa banda all'aumentare della lunghezza della catena laterale lungo la serie di strutture di tipo *B*, costituisce l'evidenza spettroscopica del contributo dei moti di catena al modo corrispondente. Infatti la banda di aumentata intensità giace a 1430.8 , 1431.5 e 1431.6 cm^{-1} rispettivamente in C5-NT4N, C6-NT4N e C8-NT4N.

La banda **C** può essere osservata a circa 1485 cm^{-1} in tutti gli spettri calcolati. Lo shift rispetto al sistema T4 (circa 1362 cm^{-1}) è quello atteso, tenendo conto della presenza di sostituenti elettron-attrattori. Ai fini dell'identificazione conformazionale la banda non ha nessuna utilità, poiché è caratterizzata da debole intensità e totale assenza di dipendenza dalla conformazione del sistema.

La banda **D** cade a frequenza leggermente maggiori per il conformero *anti-anti-anti* (1048 cm^{-1}) rispetto al *sin-anti-sin* (1042 cm^{-1}). Ciò nonostante dipende poco dalla conformazione, a differenza degli altri bending, perché è fortemente confinata nel core oligotiofenico.

5.5.2 Spettri vibrazionali Raman sperimentali

Gli spettri intramolecolari Raman sono stati acquisiti per C6-NT4N-*A*, C5-NT4N-*B*, C6-NT4N-*B* e C8-NT4N-*B* con un laser a 785 nm . Tutti gli spettri risultano semplici e con poche bande veramente intense nonostante la presenza di lunghe catene alifatiche, in accordo con la teoria ECC e con gli spettri calcolati.

Come osservato in precedenza, gli spettri dei polimorfi contenenti il conformero *sin-anti-sin* (Figura 21) sono indistinguibili fra loro nonostante la diversa lunghezza delle catene alifatiche. Gli spettri dei due polimorfi del C6-NT4N presentano le differenze previste dagli spettri calcolati per le molecole isolate. Confrontandoli con gli spettri *ab-initio*, siamo riusciti a individuare i picchi caratteristici tipici degli oligotiofeni (**A**, **B**, **C** e **D**) riportati nella precedente Figura 16 e in Figura 22.

I calcoli *ab-initio* sulle molecole isolate riproducono in modo soddisfacente quanto osservato nelle misure Raman allo stato solido. L'andamento delle intensità di banda viene riprodotto bene mentre le frequenze *ab-initio* presentano uno shift verso il basso rispetto agli spettri sperimentali. Le frequenze più rilevanti sono riportate sulle Figure 16 e 22. Si noti che in letteratura [61] shift simili sono stati riportati per altri derivati di oligotiofeni in calcoli che utilizzano la nostra stessa combinazioni di set di base e funzionale. Per giustificare l'evidenza spettroscopica è stato invocato l'effetto delle interazioni intermolecolari [63]. In particolare, calcoli *ab-initio* su dimeri fisici formati da molecole parallele di oligotiofeni indicano che la loro interazione produce per il modo in esame uno spostamen-

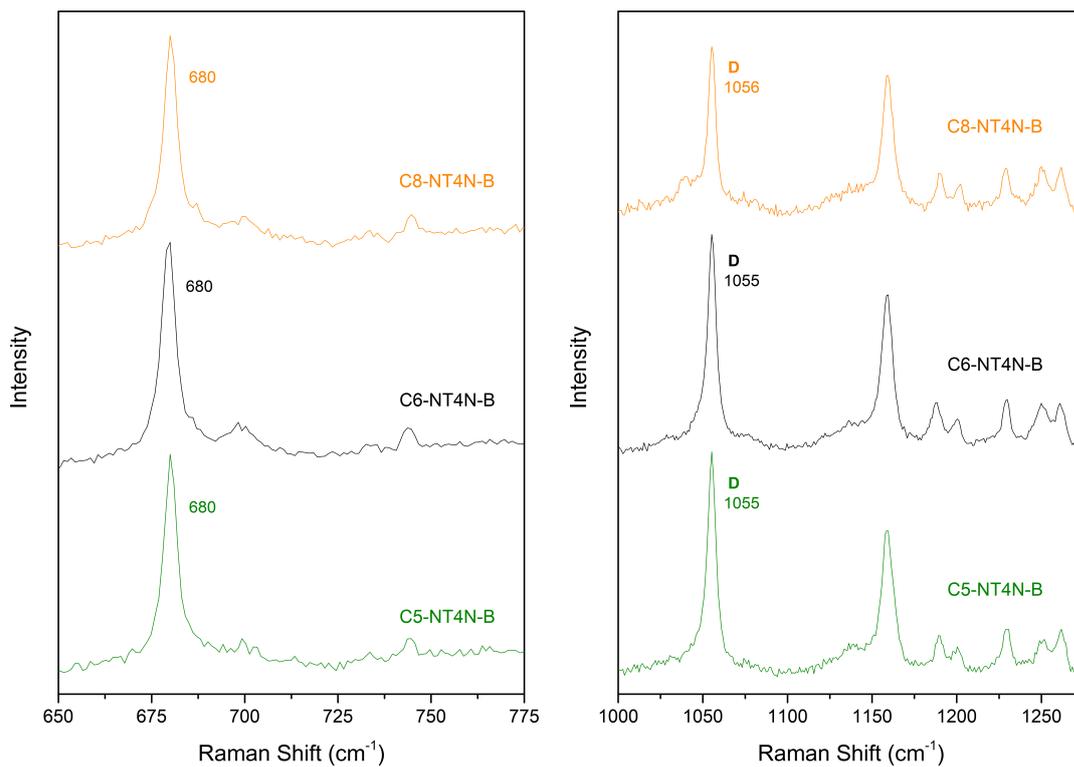
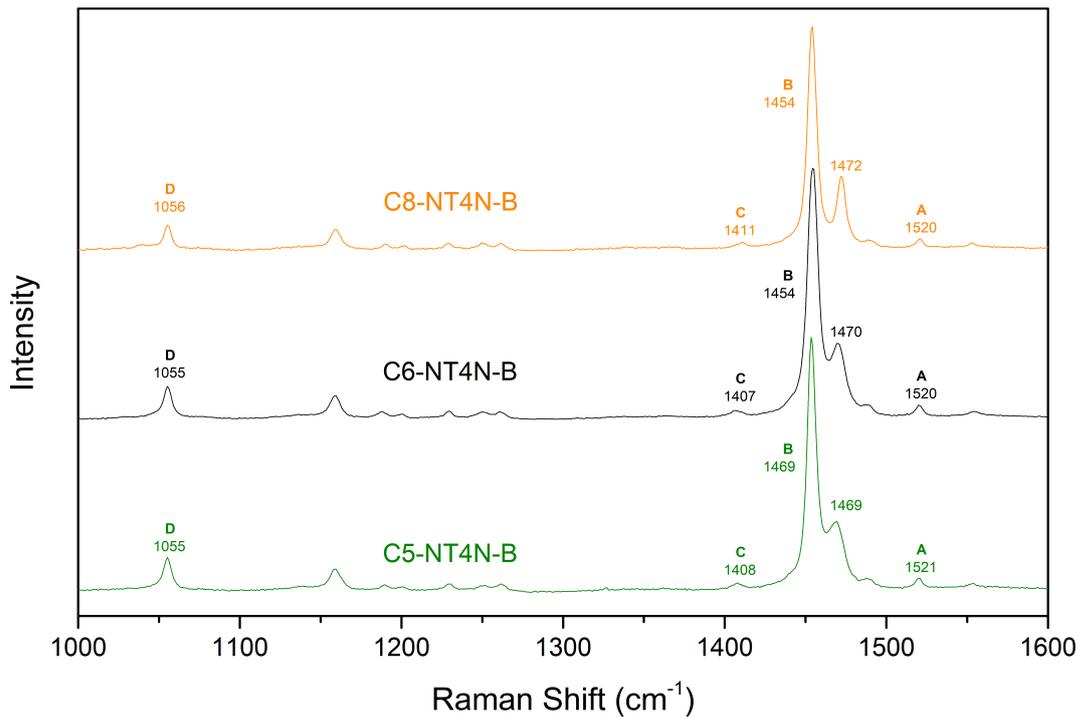


Figura 21: Spettri vibrazionali Raman sperimentali di tutti i conformeri *sin-anti-sin*. Nonostante le catene diverse gli spettri risultano uguali. Sopra è riportato lo spettro da 1000 a 1600 cm^{-1} , in basso a sinistra abbiamo la regione da 650 a 775 cm^{-1} mentre in basso a destra abbiamo la regione da 1000 a 1275 cm^{-1} .

to verso frequenze maggiori, che andrebbe a compensare l'effetto della localizzazione. È evidente come si sia tentati di attribuire il disaccordo fra calcolo e esperimento nella serie dei $\text{C}_n\text{-NT4N}$ a un effetto simile. Infatti le analisi e i calcoli Raman su questi sistemi si

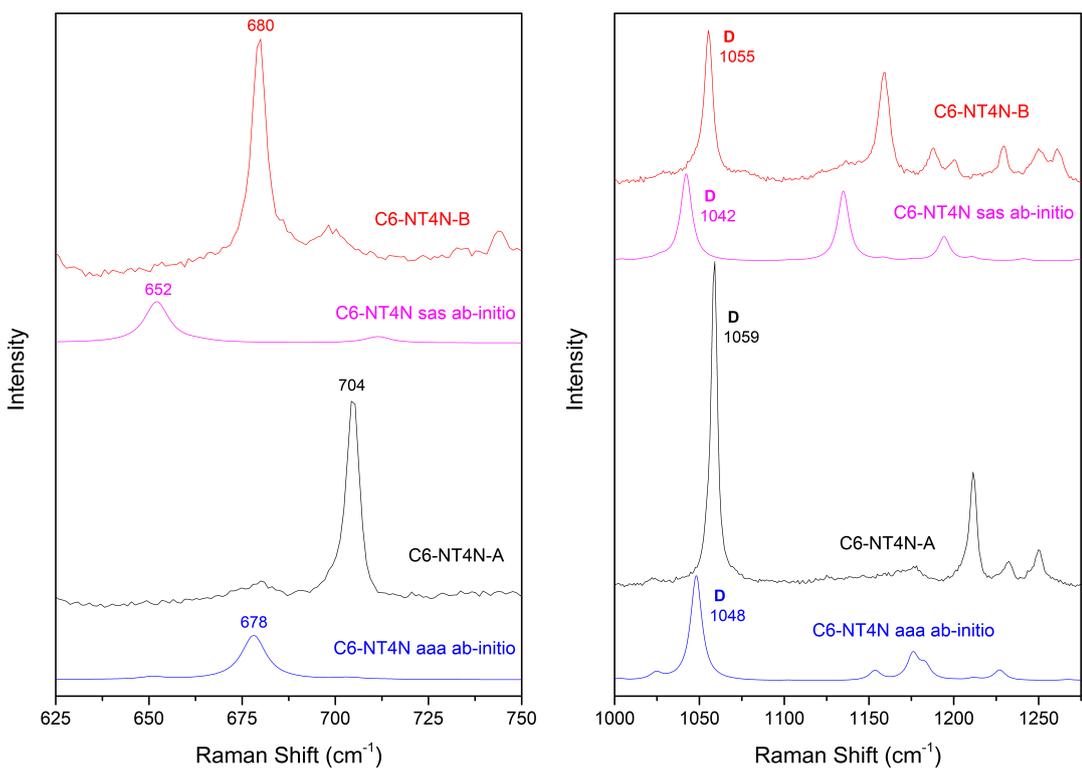
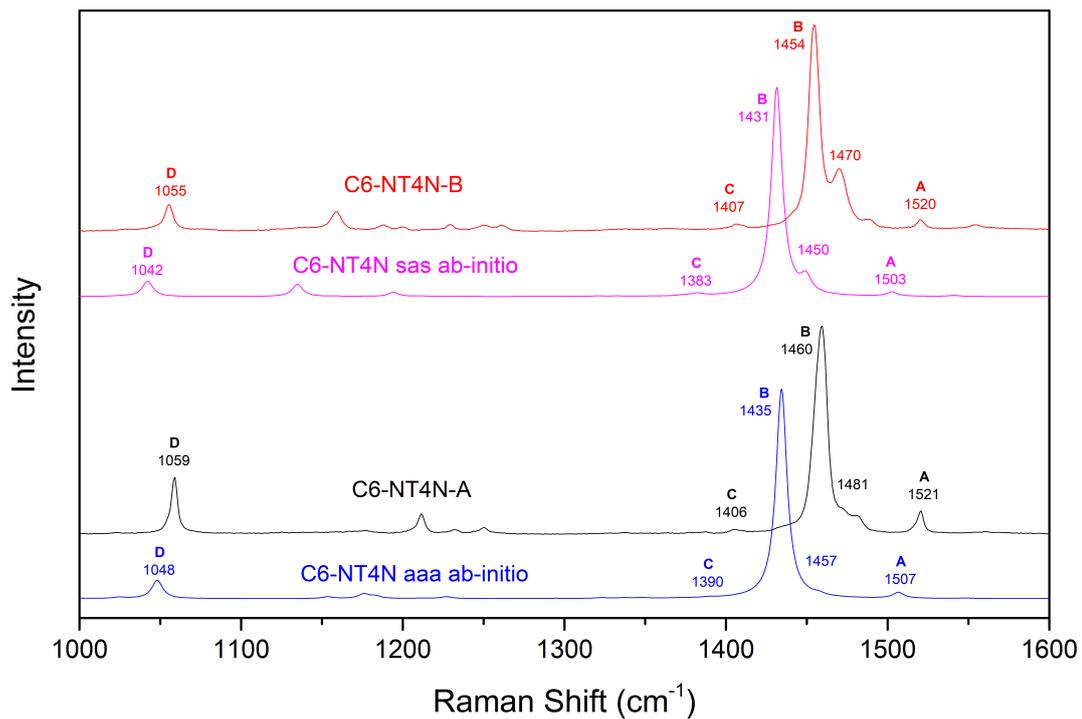


Figura 22: Spettri vibrazionali Raman C6-NT4N. Sono stati riportati sia gli spettri acquisiti dai due polimorfi C6-NT4N-A e C6-NT4N-B che quelli *ab-initio* dei conformeri *anti-anti-anti* e *sin-anti-sin*. Nonostante lo shift di frequenze di circa 25 cm^{-1} , il pattern delle molecole isolate coincide con quello sperimentale alla stato solido.

concentrano sulle caratteristiche delle molecola isolata, trascurando gli effetti dell'impacchettamento di stato solido sui modi vibrazionali intramolecolari. Questo perché, come

accennato già nel corso di questa tesi, tale influenza è piccola nei cristalli molecolari, dove il campo di forze intermolecolari è molto più debole di quello intramolecolare. In presenza di interazioni di tipo π - π , ottimizzate dall'allineamento parallelo delle unità molecolari nel cristallo, l'approccio di molecola isolata riesce ancora a spiegare le caratteristiche salienti dello spettro vibrazionale, tale approccio può non essere del tutto soddisfacente, soprattutto per sistemi, come i Cn-NT4N, in cui conformazione molecolare e impacchettamento sono così strettamente connessi.

5.6 Stabilità delle strutture

I parametri reticolari sperimentali degli Cn-NT4N noti sono riportati in Tabella 14. Analizzando la Tabella possiamo vedere come, all'aumentare della catena alifatica n , il volume della cella aumenti. Inoltre, a parità di n , il polimorfo A occupa sempre un volume minore, perché presenta un miglior impacchettamento dovuto alle catene alifatiche *anti-anti-anti* molto più compatte delle catene *sin-anti-sin* ritorte caratteristiche della forma B . Un'altra differenza è data dagli assi: il polimorfo A ha assi b e c simili fra loro, mentre il B ha assi a e b simili, con l'asse c che è circa il doppio rispetto all'altro polimorfo.

Tabella 14: Parametri reticolari sperimentali dei cristalli Cn-NT4N a temperatura ambiente e parametri al minimo dell'energia intermolecolare Φ , calcolati col modello di potenziale DREIDING [7] per molecole rigide con la geometria sperimentale. Tutti i cristalli hanno gruppo spaziale $P\bar{1}$ (C_i^1) e una molecola per cella ($Z = 1$).

Cristallo		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	Φ (kcal/mol)
C4-NT4N- A	expt. [51]	4.8410	11.2780	12.9070	71.880	86.802	86.926	668.202	
	calc.	4.5724	11.6320	12.8865	72.245	86.735	86.301	650.877	-73.560
C4-NT4N- B	expt. [52]	5.1270	5.5260	25.0380	84.040	89.750	86.190	703.976	
	calc.	5.2140	5.2380	25.5746	85.686	86.170	88.329	694.727	-63.377
C5-NT4N- B	expt. [52]	5.2890	5.4740	25.8100	85.150	84.360	87.270	740.388	
	calc.	5.1315	5.7347	24.8331	85.512	84.997	83.739	721.907	-73.244
C6-NT4N- A	expt. [52]	4.6152	11.5580	14.4220	80.380	88.110	86.450	756.831	
	calc.	4.3841	11.7942	14.4556	80.333	89.862	86.508	735.450	-82.324
C6-NT4N- B	expt. [53]	4.9145	5.6552	28.8880	92.223	94.060	94.478	797.616	
	calc.	4.9114	5.6970	28.8434	88.651	93.813	96.810	799.482	-73.154
C8-NT4N- B	expt. [53]	5.1291	5.4070	31.7795	92.311	92.732	94.428	876.856	
	calc.	5.3979	5.1110	33.0807	91.707	86.356	99.063	899.263	-79.269

Per valutare le energie relative delle varie strutture abbiamo minimizzato con WMIN l'energia reticolare per il modello di potenziale DREIDING [7], utilizzando sempre molecole mantenute rigide nella loro geometria sperimentale iniziale. Questa è una scelta praticamente obbligata perché per ottenere risultati affidabili la geometria molecolare utilizzata per il calcolo deve essere simile quella sperimentale (Sezione 2.2.2) e quindi non possiamo assolutamente utilizzare la geometria *ab-initio*, perché nel polimorfo B le catene alifatiche sperimentali e *ab-initio* differiscono molto (vedi Sezioni 5.3 e 5.4.2).

I risultati così ottenuti sono riportati in Tabella 14. I parametri cristallografici calcolati sono in accordo con quelli sperimentali e questo conferma che le geometrie adottate per i due tipi di conformeri sono corrette. Per C4-NT4N e C6-NT4N, che presentano sia il polimorfo *A* che il *B*, il calcolo riproduce il minor volume della forma *A* e, inoltre, mostra che il miglior impacchettamento del polimorfo *A* gli conferisce una stabilità maggiore. Avendo utilizzato molecole rigide, l'energia Φ riportata in Tabella include unicamente il contributo intermolecolare. Il contributo intramolecolare aumenta ulteriormente la stabilità relativa della forma *A* perché, come discusso nella Sezione 5.4.1, le molecole in conformazione *anti-anti-anti* (polimorfi *A*) sono più stabili di quelle in conformazione *sin-anti-sin* (polimorfi *B*).

5.7 Discussione

La determinazione della struttura cristallina di un materiale semiconduttore è di fondamentale importanza per l'indagine teorica delle proprietà di trasporto di carica. La comprensione della relazione che lega struttura molecolare, organizzazione di stato solido e proprietà chimico fisiche è infatti alla base della pianificazione e sviluppo di nuovi sistemi. La determinazione della struttura cristallina, tuttavia, è condizionata dall'ottenimento non sempre possibile di cristalli singoli del materiale, che possano essere usati negli esperimenti di diffrazione ai raggi X. A ciò si aggiunge che nella fabbricazione di dispositivi, e nel conseguente impiego di un largo spettro di tecniche di cristallizzazione, si ottengono fasi metastabili che non sono quelle cresciute nei processi lenti utilizzati per i cristalli singoli. Nel problema che abbiamo affrontato informazioni sulla struttura cristallina erano fornite da metodi di diffrazione ai raggi X delle polveri, che fornisce facilmente dati sui parametri di cella, ma per il quale necessitano validazioni e conferme circa la geometria/conformazione della molecola nel reticolo. La spettroscopia Raman nell'intervallo dei modi reticolari in un caso come questo è anch'essa di scarso aiuto: permette di identificare il singolo polimorfo, ma non ci dice se una famiglia di sistemi isostrutturali costituisce anche una famiglia omogenea di polimorfi conformazionali. La spettroscopia Raman, con l'aiuto fornito dall'interpretazione del calcolo vibrazionale *ab-initio* si è rivelata lo strumento più efficace nella risoluzione di un problema di stato solido, validando il risultato del metodo delle polveri. Il calcolo vibrazionale ha permesso di definire l'origine delle differenze fra gli spettri dei conformeri *sin-anti-sin* e *anti-anti-anti* presenti nello stato solido degli oligotiofeni analizzati e di prevedere che i marcatori di identificazione di conformazione hanno una validità di carattere generale per tutte le classi di composti simili. I risultati conformazionali hanno inoltre mostrato che in stato solido si verifica una selezione della conformazione molecolare, cosicché nei polimorfi che si formano non necessariamente le

conformazioni presenti si identificano con quelle più stabili per la molecola isolata, ma, con ogni probabilità, con quelle che soddisfano i requisiti di ottimizzazione di impaccamento.

6 Conclusioni finali

Le riflessioni che concludono questa tesi sono fundamentalmente dedicate a due aspetti del lavoro svolto: (1) i risultati computazionali ottenuti; (2) i problemi ancora aperti (con i possibili sviluppi futuri).

(1) Gli obiettivi computazionali sono stati raggiunti in modo perfettamente soddisfacente per quello che riguarda le strutture cristallografiche dei vari polimorfi e abbastanza accettabile per le loro proprietà vibrazionali. Per le energie relative dei polimorfi, invece, ci sono ancora molti dubbi e la situazione non è chiara.

Per l'indaco un semplice modello di potenziale classico con molecole indeformabili è stato sufficiente per identificare con sicurezza i due soli polimorfi esistenti, ma per riprodurre correttamente le strutture è stato necessario un calcolo *ab-initio* semiempirico. Il modello classico si è anche rivelato abbastanza realistico da riprodurre in modo qualitativo lo spettro Raman a basse frequenze, permettendone l'interpretazione in termini di moti molecolari, ma non sufficientemente accurato da permettere l'identificazione dei polimorfi (che per l'indaco non era necessaria, ma che in altri casi potrebbe essere indispensabile). L'ordine di stabilità dei due polimorfi dell'indaco rimane un mistero, perché evidenze sperimentali diverse puntano in direzioni opposte e i vari metodi di calcolo (classico, semiempirico e DFT) danno risultati in conflitto tra loro.

Per la famiglia degli C_n-NT₄N, che cristallizzano in polimorfi contenenti conformeri molecolari diversi, i risultati computazionali hanno chiarito molti punti. Calcoli *ab-initio* sulle molecole isolate, combinati con le informazioni disponibili sulle strutture cristallografiche, hanno permesso di razionalizzare, in termini di energia e simmetria, la sorprendente osservazione sperimentale che solamente due delle sei possibili conformazioni del core teoricamente possibili sono di fatto presenti nei cristalli. Calcoli con un modello classico e calcoli semiempirici hanno fornito informazioni sulle possibili conformazioni delle catene alchiliche, mentre calcoli *ab-initio* sugli spettri intramolecolari delle molecole isolate hanno permesso di interpretare gli spettri sperimentali dei cristalli e di identificare con sicurezza i conformeri presenti. Le strutture cristallografiche dei polimorfi sono riprodotte bene già dal modello classico con molecole indeformabili, che fornisce energie con un ordine plausibile, ma il motivo per cui a seconda della lunghezza pari o dispari della catena C_n-NT₄N sperimentalmente si trovano due polimorfi oppure uno (effetto pari-dispari), non è stato chiarito.

(2) Come si evince dalla discussione dei risultati ottenuti, l'obiettivo ultimo di prevedere il comportamento di una specie chimica prima ancora di averla sintetizzata e/o studiata non è ancora raggiunto. Esiste un ventaglio di approssimazioni e di metodi che permettono previsioni ragionevolmente buone, ma l'accuratezza di questi metodi non è del tutto prevedibile e, inoltre, i metodi più precisi spesso necessitano di un dispendio computazionale

del tutto irragionevole.

Il punto più critico per una previsione completa rimane il calcolo dell'energia del cristallo. Negli studi di *Crystal Structure Prediction* (CSP) [2, 3, 4] è stato spesso notato che si trovano numerosi polimorfi entro una finestra energetica di circa 1 kcal/mol dal più stabile. Chiaramente, questo significa che per una previsione affidabile sono necessarie energie calcolate con una accuratezza molto migliore di 1 kcal/mol, e questo non è affatto facile.

Fortunatamente, nella maggioranza dei casi una previsione completa non è affatto necessaria, perché sono disponibile molte informazioni sperimentali e calcoli con metodi relativamente semplici ed economici sono sufficienti. La strategia di adattare la scelta dei metodi al sistema e al problema, quando possibile, è vincente. Siamo abbastanza soddisfatti del comportamento dei vari metodi utilizzati in questa tesi, tranne che dei metodi semiempirici [26, 48], che sembrano dare buone strutture ma cattive energie. In seguito all'esperienza di questa tesi, vorremmo sostituirli con altre strategie *ab-initio*, magari un poco più costose ma sperabilmente più accurate.

Per quello che riguarda i sistemi studiati in questa tesi, il problema aperto che ci incuriosisce di più è l'effetto pari-dispari della catena C_n-NT₄N sui polimorfi trovati. Questo effetto potrebbe essere studiato calcolando la struttura e l'energia degli ipotetici polimorfi cristallini con catene di lunghezza dispari e conformeri *anti-anti-anti* (di fatto inesistenti).

Molto più utile da un punto di vista pratico, e in fase di esecuzione, è il calcolo degli spettri Raman a bassa frequenza dei due polimorfi dell'indaco con i metodi DFT discussi nella Sezione 2.3.3. L'obiettivo è verificare se il calcolo è abbastanza accurato da permettere la discriminazione tra diversi polimorfi sulla base del confronto tra spettri sperimentali e calcolati [37].

Rimangono anche aperti alcuni piccoli problemi tecnici, come la scelta ragionata dello pseudopotenziale per i calcoli DFT, la verifica della base B3LYP/6-31G(d) che potrebbe non essere sufficientemente grande per una molecola contenente atomi pesanti (zolfi) come gli C_n-NT₄N e, forse, il collaudo di qualche modello di potenziale meno rozzo del modello DREIDING.

Come commento più generale, al di là dei dettagli tecnici e dell'interesse per i sistemi specifici che abbiamo studiato, pensiamo che questa tesi confermi l'utilità di utilizzare più metodi sperimentali diversi, e di combinarli con opportuni metodi computazionali. I dati sperimentali guidano la scelta dei metodi computazionali, i quali forniscono risultati che servono a interpretare le osservazioni sperimentali, e a estrarne ulteriori informazioni.

Riferimenti bibliografici

- [1] A. Girlando, P. Ranzieri, S. Tavazzi, M. Campione, L. Raimondo, I. Bilotti, A. Brillante, R. G. Della Valle, and E. Venuti, "Polymorphism and phonon dynamics of α -quaterthiophene" *ChemPhysChem* **10** (2009) 657-663.
- [2] G. M. Day, W. D.S. Motherwell, H. Ammon, S. X.M. Boerrigter, R. G. Della Valle, E. Venuti, A. Dzyabchenko, J. Dunitz, B. Schweizer, B. P. van Eijck, P. Erk, J. C. Facelli, V. E. Bazterra, M. B. Ferraro, D. W.M. Hofmann, F. J.J. Leusen, C. Liang, C. C. Pantelides, P. G. Karamertzanis, S. L. Price, T. C. Lewis, H. Nowell, A. Torrisi, H. A. Scheraga, Y. A. Arnautova, M. U. Schmidt, and P. Verwer, "A third blind test of crystal structure prediction", *Acta Cryst. B* **61** (2005) 511-527.
- [3] G. M. Day, T. G. Cooper, A. J. Cruz-Cabeza, K. E. Hejczyk, H. L. Ammon, S. X.M. Boerrigter, J. S. Tan, R. G. Della Valle, E. Venuti, J. Jose, S. R. Gadre, G. R. Desiraju, T. S. Thakur, B. P. van Eijck, J. C. Facelli, V. E. Bazterra, M. B. Ferraro, D. W.M. Hofmann, M. A. Neumann, F. J.J. Leusen, J. Kendrick, S. L. Price, A. J. Misquitta, P. G. Karamertzanis, G. W.A. Welch, H. A. Scheraga, Y. A. Arnautova, M. U. Schmidt, J. van de Streek, A. K. Wolfq, and B. Schweizerr, "Significant progress in predicting the crystal structures of small organic molecules - a report on the fourth blind test", *Acta Cryst. B* **65** (2009) 107-125.
- [4] D. A. Bardwell, C. S. Adjiman, Y. A. Arnautova, E. Bartashevich, S. X.M. Boerrigter, D. E. Braun, A. J. Cruz-Cabeza, G. M. Day, R. G. Della Valle, G. R. Desiraju, B. P. van Eijck, J. C. Facelli, M. B. Ferraro, D. Grillo, M. Habgood, D. W.M. Hofmann, F. Hofmann, K. V.J. Jose, P. G. Karamertzanis, A. V. Kazantsev, J. Kendrick, L. N. Kuleshova, F. J.J. Leusen, A. V. Maleev, A. J. Misquitta, S. Mohamed, R. J. Needs, M. A. Neumann, D. Nikylov, A. M. Orendt, R. Pal, C. C. Pantelides, C. J. Pickard, L. S. Price, S. L. Price, H. A. Scheraga, J. van de Streek, T. S. Thakur, S. Tiwari, E. Venuti, and I. K. Zhitkov, "Towards crystal structure prediction of complex organic compounds - a report on the fifth blind test", *Acta Cryst. B* **67** (2011) 535-551.
- [5] A. L. Spek, "Single-crystal structure validation with the program PLATON", *J. Appl. Cryst.* **36** (2003) 7-13.
- [6] International Union of Crystallography; "International Tables for Crystallography (2006). Volume A, Space-group symmetry", Editor T. Hahn. (Springer, Berlin, 2006).
- [7] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard III, "DREIDING: a generic force field for molecular simulations", *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8897-8909.

- [8] D. E. Williams, "Improved intermolecular force field for crystalline hydrocarbons containing four- or three-coordinated carbon", *J. Mol. Struct.* **485-486** (1999) 321-447.
- [9] D. E. Williams, "Improved intermolecular force field for molecules containing H, C, N and O atoms", *J. Comput. Chem.* **22** (2001) 1154-1166.
- [10] W. R. Busing and M. Matsui, "The application of external forces to computational models of crystals", *Acta Cryst.* **A40** (1984) 532-538.
- [11] J. D. Gale and A. L. Rohl, "The General Utility Lattice Program (GULP)" *Mol. Simul.* **29** (2003) 291-341.
- [12] G. F. Signorini, R. Righini, and V. Schettino, *Chem. Phys.* **154** (1991) 245-261.
- [13] M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices" (Oxford University Press, New York, 1954).
- [14] E. Venuti, R. G. Della Valle, L. Farina, A. Brillante, M. Masino, and A. Girlando, "Phonons and structures of tetracene polymorphs at low temperature and high pressure" *Phys. Rev. B* **70** (2004) 104106.
- [15] S. Califano, V. Schettino, and N. Neto, "Lattice Dynamics of Molecular Crystals" (Springer Verlag, Berlin, 1981).
- [16] P. L. Polavarapu, "Ab initio vibrational Raman and Raman optical activity spectra" *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8106-8112.
- [17] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, "Molecular Vibrations" (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [18] P. W. Atkins and R. S. Friedman, "Molecular Quantum Mechanics" (Oxford University, Oxford, 1997).
- [19] D. Michalska and R. Wysokinski, "The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory" *Chem. Phys. Lett.* **403** (2005) 211-217.
- [20] G. Turrell, "Infrared and Raman spectra of solids." (Academic Press, New York, 1984).
- [21] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery Jr., "General atomic and molecular electronic structure system", *J. Comp. Chem.* **14** (1993) 1347-1363.

- [22] A. P. Scott and L. Radom, “Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory and Semiempirical Scale Factors”, *J. Phys. Chem. A* **100** (1996) 16502-16513.
- [23] C. M. Breneman and K. B. Wiberg, “Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis”, *J. Comp. Chem.* **11** (1990) 361-373.
- [24] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman, “A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids and organic molecules”, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 5179-5197.
- [25] J. P. Merrick, D. Moran, and L. Radom, “An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors”, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 11683-11700.
- [26] MOPAC2016, J. J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net> (2016) .
- [27] J. J. P. Stewart, “Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters”, *J. Mol. Modeling* **19** (2013) 1-32.
- [28] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “Solid state physics”, (Holt-Saunders International Editions, Tokyo, 1981).
- [29] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set” *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169.
- [30] P. E. Blochl, “Projector augmented-wave method” *Phys. Rev. B* **50** (1994) 17953.
- [31] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method” *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758.
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and Matthias Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple” *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [33] J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, and G. Kresse, “The Perdew Burke Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set” *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 234102.

- [34] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction”, *J. Comput. Chem.* **27** (2006) 1787-1799.
- [35] A. Tkatchenko and M. Scheffler, “Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data”, *Phys. Rev. Lett.* PRL **102** (2009) 073005.
- [36] A. Tkatchenko, R. A. DiStasio, Jr., R. Car, and M. Scheffler, “Accurate and Efficient Method for Many-Body van der Waals Interactions week ending”, *Phys. Rev. Lett.* PRL **108** (2012) 236402.
- [37] N. Bedoya-Martínez, B. Schrode, A. O. F. Jones, T. Salzillo, C. Ruzié, N. Demitri, Y. H. Geerts, E. Venuti, R. G. Della Valle, E. Zojer, and R. Resel, “DFT-assisted polymorph identification from lattice Raman fingerprinting.” *J. Phys. Chem. Lett.* **8** (2017) 3690-3695.
- [38] https://it.wikipedia.org/wiki/Legge_di_Amdahl (acceduto il 13 Settembre 2017).
- [39] H. von Eller, “Sur Le Polymorphisme de L’indigo.” *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1** (1955) 316 317.
- [40] P. Susse and A. Wolf, “A New Crystalline Phase of Indigo Enantiomer Resolution of Spiroketal.” *Naturwissenschaften* **67** (1980) 3400.
- [41] T. Salzillo, S. d’Agostino, A. Rivalta, A. Giunchi, D. Braga, A. Brillante, R. G. Della Valle, A. Fiocco, A. Girlando, F. Grepioni, E. Venuti; “Structural and Spectroscopic Study of the Concomitant Polymorphs of the Natural Semiconductor Indigo.” (in preparazione).
- [42] F. Kettner, L. Huter, J. Schafer, K. Roder, U. Purgahn, and H. Krautscheid, “Selective Crystallization of Indigo B by a Modified Sublimation Method and Its Redetermined Structure.” *Acta Crystallogr. E Struct. Reports Online* **67** (2011) o2867.
- [43] E. A. Gribova, G. S. Zhdanov, and G. A. Gol’der, *Kristallografiya* **1** (1956) 53.
- [44] P. Susse, M. Steins, and V. Kupcik, “Indigo: Crystal Structure Refinement Based on Synchrotron Data.” *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.* **184** (1988) 269-273.
- [45] F. H. Stillinger, “Energy Landscapes, Inherent Structures and Condensed-Matter Phenomena” (Princeton U. P.: Princeton NJ, 2016).

- [46] R. G. Della Valle, E. Venuti, A. Brillante, and A. Girlando, "Inherent Structures of Crystalline Tetracene" *J. Phys. Chem. A* **110** (2003) 10858-10862.
- [47] K. Nishida, Y. Ando, S. Sunagawa, A. Ogihara, I. Tanaka, and A. Koukitsu, "Vapour Pressures and Heats of Sublimation of Some Vat Dyes" *J. Food Science* **102** (2008) 18-20.
- [48] <http://www.openmopac.net/Discussions/Individual%20-Methods%20in%20MOPAC.html> (acceduto il 13 Settembre 2017).
- [49] A. S. Davydov, "Theory of molecular excitons" (McGraw Hill, New York, (1962).
- [50] M. Melucci, M. Durso, C. Bettini, M. Gazzano, L. Maini, S. Toffanin, S. Cavallini, M. Cavallini, D. Gentili, V. Biondo, G. Generali, F. Gallino, R. Capelli, and M. Muccini, "Structure property relationships in multifunctional thieno(bis) imide-based semiconductors with different sized and shaped N-alkyl ends" *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 3448-3456.
- [51] M. Melucci, M. Zambianchi, L. Favaretto, M. Gazzano, A. Zanelli, M. Monari, R. Capelli, S. Troisi, S. Toffanin, and M. Muccini, "Thienopyrrolyl dione end-capped oligothiophene ambipolar semiconductors for thin film- and light emitting transistors" *Chem. Commun.* **47** (2011) 11840-11842.
- [52] L. Maini, F. Gallino, M. Zambianchi, M. Durso, M. Gazzano, K. Rubini, D. Gentili, I. Manet, M. Muccini, S. Toffanin, M. Cavallini, and M. Melucci, "Chemical design enables the control of conformational polymorphism in functional 2, 3-thieno(bis) imide-ended materials" *Chem. Commun.* **51** (2015) 2033-2035.
- [53] C. Cappuccino, P. P. Mazzeo, T. Salzillo, E. Venuti, A. Giunchi, R. G. Della Valle, A. Brillante, C. Bettini, M. Melucci, L. Maini; "Synergic approach of X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy for crystal structure determination of 2, 3-thienoimide capped oligothiophenes" (in preparazione).
- [54] C. P. Brock and J. D. Dunitz, "Towards a grammar of crystal packing" *Chem. Mater.* **6** (1994) 1118-1127.
- [55] V. K. Belsky and P. M. Zorkii, "Distribution of organic homomolecular crystals by structural classes" *Acta Cryst. A* **33** (1977) 1004-1006.

- [56] C. Castiglioni, J. T. López Navarrete, G. Zerbi, and M. Gussoni, "A simple interpretation of the vibrational spectra of undoped, doped and photoexcited polyacetylene: Amplitude mode theory in the GF formalism" *Solid State Commun.* **65** (1988) 625-630.
- [57] C. Castiglioni, M. Del Zoppo, and G. Zerbi, "Vibrational Raman spectroscopy of polyconjugated organic oligomers and polymers" *J. Raman Spectrosc.* **24** (1993) 485-494.
- [58] G. Zerbi, C. Castiglioni, and M. Del Zoppo, "Structure and Optical Properties of Polyconjugated Molecules from their Vibrational Spectra: Techniques and Data. A Guided Tour." *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Mullen, K., Wegner, G., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH, (1998).
- [59] C. Castiglioni, M. Tommasini, and G. Zerbi, "Raman spectroscopy of polyconjugated molecules and materials: confinement effect in one and two dimensions." *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **362** (2004) 2425-2459.
- [60] L. Brambilla, M. Tommasini, G. Zerbi, and R. J. Stradi, "Raman spectroscopy of polyconjugated molecules with electronic and mechanical confinement: the spectrum of *Corallium rubrum*" *Raman Spectrosc.* **43** (2012) 1449-1458.
- [61] J. Casado, V. Hernández, M. C. R. Delgado, R. P. Ortiz, J. T. López Navarrete, A. Facchetti, and T. J. Marks, "Incisive Structure Spectroscopic Correlation in Oligothiophenes Functionalized with (\pm) Inductive/Mesomeric Fluorine Groups: Joint Raman and DFT Study" *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13364-13372.
- [62] J. Aragón, P. Ortiz, B. Nieto-ortega, V. Hernandez, J. Casado, A. Facchetti, T. J. Marks, P. M. Viruela, E. Ortí, and J. T. López Navarrete, "Carbonyl-Functionalized Quaterthiophenes: A Study of the Vibrational Raman and Electronic Absorption/Emission Properties Guided by Theoretical Calculations" *Chemphyschem* **13** (2012) 168-176.
- [63] A. Milani, L. Brambilla, M. Del Zoppo, and G. Zerbi, "Raman Dispersion and Intermolecular Interactions in Unsubstituted Thiophene Oligomers" *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 1271-1276.
- [64] A. E. Bragg, W. Yu, J. Zhou, and T. Magnanelli, "Ultrafast Raman Spectroscopy as a Probe of Local Structure and Dynamics in Photoexcited Conjugated Materials" *J. Phys. Chem. Lett.* **7** (2016) 3990-4000.

- [65] C. Wang, M. Angelella, S. J. Doyle, L. A. Lytwak, P. J. Rossky, B. J. Holliday, and M. J. Tauber, "Resonance Raman Spectroscopy of the T1 Triplet Excited State of Oligothiophenes" *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 3521-3527.
- [66] E. Agosti, M. Rivola, V. Hernandez, M. Del Zoppo, and G. Zerbi, "Electronic and dynamical effects from the unusual features of the Raman spectra of oligo and polythiophenes" *Synth. Met.* **100** (1999) 101-112.