

POLITECNICO DI MILANO
Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali
Corso di Laurea specialistica in Ingegneria dei Materiali



**METODI COMPUTAZIONALI ALLO STATO
DELL'ARTE PER LA SPETTROSCOPIA
VIBRAZIONALE DI POLIMERI SEMICRISTALLINI**

Relatore: Dott. Alberto MILANI
Co-relatore: Prof. Chiara CASTIGLIONI

Elaborato di Laurea di:
Daria Ruth GALIMBERTI
Matricola n. 754678

Anno Accademico 2011/2012

Indice

1	Introduzione e scopo del lavoro	10
2	Cenni di calcolo quantistico di cristalli molecolari	17
2.1	Il reticolo diretto e il reticolo reciproco	17
2.2	Il teorema di Bloch	19
2.2.1	Le condizioni di Born Von Karman	22
2.3	La teoria di Hartree-Fock	23
2.3.1	Orbitali di cristallo	26
2.3.2	Equazioni di Hartree-Fock per un sistema periodico	27
2.3.3	Procedura SCF	28
2.4	La teoria DFT	29
2.4.1	Il metodo Kohn-Sham	30
2.4.2	Il funzionale di scambio-correlazione E_{xc}	32
2.4.3	Le interazioni di dispersione	33
3	Dinamica vibrazionale di molecole polimeriche	35
3.1	Il potenziale intramolecolare e i modi normali	35
3.2	Intensità infrarosse	38
3.2.1	Problema vibrazionale di un sistema periodico infinito	40
3.3	Costruzione delle coordinate di simmetria di una catene ideale infinita di polietilene	42
3.3.1	Assegnazione del gruppo di linea	43
3.3.2	Struttura della rappresentazione	44
3.3.3	Coordinate di simmetria	45
3.3.4	Risultati per la catena isolata	58
3.4	Coordinate di simmetria del cristallo del polietilene	59
3.4.1	Struttura della rappresentazione	59
3.4.2	Relazione catena-cristallo	60
3.4.3	Commento sulle coordinate di simmetria della cella cristallina	62
3.4.4	Risultati per il cristallo	63
4	Spettroscopia vibrazionale del polietilene e nylon6,6: stato dell'arte	64
4.1	Polietilene	64
4.1.1	La struttura cristallina	64
4.1.2	Spettroscopia vibrazionale IR del polietilene	66
4.2	Nylon6,6	68

4.2.1	La struttura cristallina	68
4.2.2	Spettroscopia vibrazionale IR del nylon6,6	72
5	Studio spettroscopico computazionale del polietilene	81
5.1	Ottimizzazione della struttura cristallina	81
5.1.1	Energie di coesione	83
5.2	Confronto tra gli spettri IR teorici e sperimentali	84
5.3	Analisi dello spettro IR	86
5.3.1	Classificazione delle bande di cristallinità	88
6	Studio spettroscopico computazionale del Nylon6,6	90
6.0.2	Ottimizzazione della struttura cristallina	90
6.0.3	Energie di coesione	93
6.1	Confronto tra spettri IR teorici e sperimentali	94
6.1.1	Regione tra 1100 e 400 cm^{-1}	95
6.1.2	Regione tra 1500 e 1100 cm^{-1}	96
6.1.3	Altre regioni spettrali	98
6.2	Analisi dello spettro IR	100
6.3	Analisi degli autovettori	109
6.3.1	Classificazione delle bande marker: bande di cristallinità e di regolarità	109
6.4	Analisi di forme polimorfe alternative	119
6.4.1	Struttura cristallina e energie di coesione	119
6.4.2	Analisi dello spettro IR di A e B	120
6.4.3	Conclusioni	125
7	Conclusioni	126
A	Dettagli computazionali	129
B	Introduzione alla teoria dei gruppi applicata al problema vibrazionale	131
B.0.4	Rappresentazioni	132
B.0.5	Il cristallo e la traslazione	133
C	Costruzione delle coordinate di simmetria	137
D	Analisi degli autovettori dei principali modi normali	140

Elenco delle tabelle

3.1	<i>Tabella dei caratteri del gruppo \mathcal{D}_{2h}</i>	44
3.2	<i>Coefficienti delle coordinate di simmetria bending, scissoring, wagging, rocking e twisting nell'ipotesi di ibridizzazione sp^3 (tetrahed) ed esatti (Barnes [56]).</i>	49
3.3	<i>Coordinate di simmetria dell'unità traslazionale. La generica coordinata è scritta come la combinazione dei contributi delle generiche coordinate della prima unità chimica (X) e della seconda (X').</i>	52
3.4	<i>Confronto tra il numero di coordinate appartenenti alle differenti specie di simmetria ottenute dall'analisi di questa sezione e ottenute dalla struttura della rappresentazione.</i>	53
3.5	<i>Coordinate di simmetria ottenute dall'analisi di questa sezione.</i>	56
3.5	<i>Coordinate di simmetria ottenute dall'analisi di questa sezione.</i>	57
3.6	<i>Classificazione delle coordinate di simmetria della catena isolata del polietilene all-trans secondo l'attività IR/Raman. Alla descrizione del modo è seguita in parentesi il numero che indica la rappresentazione della coordinata in tabella 3.5.</i>	58
3.7	<i>Parametri $g_j, n_j^{\text{atomifix}}$ e χ_j^{cart} per il calcolo della struttura della rappresentazione del cristallo del polietilene.</i>	60
3.8	<i>Correlazione tra la simmetria della catena e del cristallo di polietilene attraverso il site group.</i>	61
3.9	<i>Coordinate di simmetria della cella del polietilene espresse come combinazione in fase e fuori fase delle coordinate delle due catene contenute nella cella, con relativa specie di simmetria.</i>	63
4.1	<i>Parametri di cella del polietilene</i>	65
4.2	<i>Coordinate frazionarie degli atomi di carbonio nella cella unitaria del polietilene [63]</i>	65
4.3	<i>Assegnazione dei modi normali di vibrazione del polietilene proposta da Barnes [56]</i>	67
4.4	<i>Parametri di cella e coordinate frazionarie del nylon6,6 nella forma α [7]</i>	71
4.5	<i>Parametri di cella del nylon6,6 ottenuti per un ampio range di temperature [25]</i>	72
4.6	<i>Classificazione dei modi normali di vibrazione del nylon6,6 proposta da Krimm [26]</i>	74
4.7	<i>Attribuzione delle bande dello spettro del nylon6,6 riportata da Cooper [23]</i>	78
4.8	<i>Attribuzione delle bande dello spettro del nylon6,6 riportata da Cooper [23]</i>	78
4.9	<i>Attribuzione delle bande dello spettro del nylon6,6 riportata da Cooper [23]</i>	79
4.10	<i>Assegnazione delle bande del nylon6,6</i>	80
5.1	<i>Parametri di cella del polietilene.</i>	82

5.2	<i>Energia di coesione per unità monomerica ($-CH_2-CH_2-$) del polietilene calcolata con la DFT.</i>	83
5.3	<i>Splitting delle bande di CH_2 rocking (700 cm^{-1}) e CH_2 scissoring (1400 cm^{-1}). Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	85
5.4	<i>Prodotti scalari per il polietilene</i>	89
6.1	<i>Parametri di cella del nylon6,6.</i>	91
6.2	<i>Distanze degli assi di catena inter e intra foglietto e lunghezza dei legami ad idrogeno.</i>	92
6.3	<i>Energia di coesione per unità monomerica ($-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_2-$) del nylon6,6 calcolata con la DFT.</i>	93
6.4	<i>Frequenze(cm^{-1}) delle più importanti bande marker dello spettro IR del nylon6,6 proposte in letteratura.</i>	95
6.5	<i>Prodotti scalari per il nylon6,6.</i>	110
6.5	<i>Prodotti scalari per il nylon6,6.</i>	111
6.5	<i>Prodotti scalari per il nylon6,6.</i>	112
6.5	<i>Prodotti scalari per il nylon6,6.</i>	113
6.5	<i>Prodotti scalari per il nylon6,6.</i>	114
6.6	<i>Andamento delle intensità dello spettro IR della catena isolata e del cristallo di nylon6,6. I dati di intensità si riferiscono alla somma delle intensità dei modi appartenenti al range di frequenze indicato.</i>	115
6.7	<i>Assegnazione delle bande di CH stretching a modi di vibrazione localizzati delle unità CH_2. I contributi sono riportati a partire dal più rilevante.</i>	117
6.8	<i>Classificazione delle bande marker del nylon6,6</i>	118
6.9	<i>Confronto tra i parametri di cella del nylon6,6 nei casi A e B con i dati sperimentali</i>	119
6.10	<i>Energia di coesione per unità monomerica del nylon6,6 calcolata con la DFT nei casi A e B.</i>	120
A.1	<i>Valori numerici dei tre set di parametri empirici impiegati nella correzione di Grimme alla descrizione delle forze di interazione. In tutti i casi per troncatura la somma sul reticolo diretto è stata adottata una distanza di cutoff di 25.0 Å. I valori riportati per C_6 sono espressi in $J\text{ nm mol}^{-1}$, mentre i raggi di Wandaer Waals R_{VDW} in Å.</i>	129
B.1	<i>Tabella dei caratteri del gruppo della traslazione (caso 1D).</i>	134
C.1	<i>Tabella dei caratteri del gruppo \mathcal{C}_{2v}</i>	137
C.2	<i>Tabella dei caratteri del gruppo \mathcal{C}_2.</i>	138
C.3	<i>Tabella caratteri del prodotto diretto $\mathcal{C}_{2v} \otimes \mathcal{C}_2$. La specie di simmetria di ogni rappresentazione è stata assegnata attraverso il confronto con la tabella dei caratteri del gruppo \mathcal{D}_{2h}</i>	138
C.4	<i>Costruzione delle coordinate di simmetria dell'unità traslazionale a partire dalle coordinate di simmetria dell'unità chimica</i>	139

Elenco delle figure

1.1	<i>Temperatura di fusione e densità delle diverse poliammidi [3]</i>	11
1.2	<i>Curve-sforzo deformazione per nanofibre di nylon6,6. [5]</i>	12
1.3	<i>Schema di una fibra nylon [6]</i>	13
3.1	<i>Modi longitudinali di una catena lineare di lunghezza crescente.</i>	40
3.2	<i>Curva di dispersione fononica per una catena lineare infinita di unità identiche equidistanziate</i>	41
3.3	<i>Catena di polietilene.</i>	43
3.4	<i>Coordinate interne dell'unità chimica del polietilene. CH stretching (r), CCC bending (ω), HCH bending (δ) e CCH bending ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ e γ_4).</i>	45
3.5	<i>CC stretching (r_{cc}), e angolo torsionale CCCC (θ).</i>	46
3.6	<i>Struttura dell'unità chimica del polietilene e suoi elementi di simmetria.</i>	46
3.7	<i>Coordinate di simmetria che coinvolgono gli angoli di valenza dell'unità chimica del polietilene di twisting, wagging e rocking.</i>	48
3.8	<i>Coordinate di simmetria di CH stretching antisimmetrico in fase (pannello di sinistra) e fuori fase (pannello a destra).</i>	50
3.9	<i>Raffigurazione delle condizioni periodiche al contorno. Consideriamo per semplicità una catena finita di 8 atomi; le condizioni periodiche impongono che l'atomo 1 coincida con l'atomo 8: l'atomo 1 e l'atomo 8 devono perciò essere soggetti agli stessi spostamenti durante i moti vibrazionali.</i>	53
3.10	<i>Condizione di ridondanza polimerica per i modi di specie A_g.</i>	54
3.11	<i>Condizione di ridondanza polimerica applicata a due angoli torsionali equivalenti, appartenenti a cele adiacenti.</i>	55
3.12	<i>Applicazione della condizione di ridondanza polimerica alla coordinata di bending antisimmetrico degli angoli CCC.</i>	55
3.13	<i>Rappresentazione della cella convenzionale del polietilene.</i>	59
4.1	<i>Cella cristallina del polietilene</i>	65
4.2	<i>Struttura cristallina della fase α del nylon6,6 [7]</i>	68
4.3	<i>Polimorfismo di cristalli polimerici [7]</i>	69
4.4	<i>Arrangiamento dei foglietti di molecole nei cristalli α e β, le linee rappresentano le catene, mentre i cerchi gli ossigeni [7]</i>	69
4.5	<i>Cella cristallina nylon6,6 forma α [7]</i>	69
4.6	<i>Spettro FTIR del singolo cristallo di nylon6,6 con luce polarizzata (a) parallelamente (b) perpendicolarmente all'asse a della cella cristallina [23]</i>	70
4.7	<i>Potenziale torsionale del M-metil propinoammide e del N-etil acetammide [27]</i>	71
4.8	<i>Modello per la distorsione della porzione alchilica della catena del nylon6,6 [25]</i>	71

4.9	<i>Spettro FTIR di un campione di nylon6,6 [21]</i>	75
4.10	<i>Spettro FTIR di un campione di nylon6,6 [24]</i>	76
4.11	<i>Convoluzione delle bande dello spettro IR del nylon6,6 nelle regioni tra (a) 890 e 960 cm⁻¹ (b) 1120 e 1190 cm⁻¹ [24]</i>	77
5.1	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del polietilene. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	84
5.2	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del polietilene. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	85
5.3	<i>Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme</i>	86
5.4	<i>Cella cristallina del polietilene. θ è il setting angle.</i>	87
6.1	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 2000 e 450 cm⁻¹. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	94
6.2	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 1100 e 400 cm⁻¹. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	95
6.3	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 1500 e 1100 cm⁻¹. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	96
6.4	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 1700 e 1450 cm⁻¹. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	98
6.5	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 3500 e 3100 cm⁻¹. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	99
6.6	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 3100 e 2750 cm⁻¹. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	99
6.7	<i>Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 2000 e 450 cm⁻¹.</i>	100
6.8	<i>Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 1100 e 800 cm⁻¹.</i>	101
6.9	<i>Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 1400 e 1100 cm⁻¹.</i>	103
6.10	<i>Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 1750 e 1400 cm⁻¹.</i>	104
6.11	<i>Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 1490 e 1400 cm⁻¹.</i>	105

6.12	<i>Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 850 e 450 cm⁻¹.</i>	106
6.13	<i>Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 3550 e 3100 cm⁻¹.</i>	107
6.14	<i>Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 3110 e 2700 cm⁻¹.</i>	108
6.15	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 per i casi A e B nel range di frequenze tra 2000 e 450 cm⁻¹. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	120
6.16	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 per i casi A e B nel range di frequenze tra 850 e 450 cm⁻¹. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	121
6.17	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 per i casi A e B nel range di frequenze tra 1100 e 800 cm⁻¹. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	122
6.18	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 per i casi A e B nel range di frequenze tra 1400 e 1100 cm⁻¹. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	123
6.19	<i>Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 per i casi A e B nel range di frequenze tra 1500 e 1400 cm⁻¹. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.</i>	124

Abstract

Nell'ambito delle tecniche di caratterizzazione dei materiali e in particolare della spettroscopia infrarossa, questo lavoro propone di impiegare metodi computazionali allo stato dell'arte per lo studio delle proprietà strutturali e spettroscopiche di polimeri semicristallini. Lo sviluppo di nuovi sistemi polimerici nanostrutturati, quali nanocompositi o nanofibre e il loro utilizzo in diversi settori applicativi, incluso il campo biomedico, richiede una conoscenza profonda della struttura e dell'organizzazione delle catene del materiale e della loro influenza sulle proprietà chimico-fisiche. Impiegando l'attuale implementazione di CRYSTAL09, proponiamo quindi uno studio DFT dei cristalli del polietilene e del nylon6,6. Le potenzialità di questo codice per l'indagine computazionale di sistemi polimerici sono quasi del tutto inesplorate; infatti finora sono stati presentati in letteratura solo alcuni lavori sul polistirene e sul nylon6. In questo lavoro mostriamo come l'impiego di queste tecniche consenta di fare chiarezza relativamente ad alcune ambiguità presenti in letteratura a riguardo della struttura cristallina e delle bande marker nello spettro IR del nylon 6,6, fornendo un metodo per consolidare le informazioni fornite dalle tecniche di caratterizzazione sperimentali. È stato inoltre possibile identificare le frequenze di gruppo caratteristiche e valutare la presenza di forme polimorfe per ora non caratterizzate nè rilevate sperimentalmente. Si è così evidenziato l'effetto delle interazioni intermolecolari nell'organizzazione sopramolecolare delle catene, permettendo una razionalizzazione accurata del comportamento del materiale alla scala molecolare. L'approccio da noi presentato è adatto non solo alla caratterizzazione di sistemi polimerici già esistenti, ma può essere un supporto anche alla progettazione di nuovi materiali molecolari; consente infatti di indagare i fenomeni chimico/fisici che avvengono a livello molecolare e della struttura cristallina e che influiscono sulle proprietà del sistema alla macroscale, aprendo così la strada ad un design computazionale di materiali polimerici innovativi.

Abstract

In the context of characterization techniques of materials, and in particular infrared spectroscopy, this work focuses on the application of state of the art computational methods for the investigation of the structural and spectroscopic properties of semicrystalline polymers. The development of new nanostructured polymer systems (such as for example nanocomposites or electrospun nanofibres) and their countless applications in many fields (including the biomedical one) requires a detailed understanding of the structural features of the polymer at the nanoscale and their influence on the chemical/physical properties. Using the current implementation of CRYSTAL09 code, we propose to this aim a DFT study of polyethylene and nylon6,6. The potentialities of this program for the investigation of polymeric systems are almost completely unexplored and only a few works on polystyrene and nylon6 appeared in literature. In this work, we show how the use of these techniques allows to clarify the ambiguities in the determination of the crystalline structure and in the interpretation of the IR spectra of nylon6,6, providing a useful method to assess and interpret the experimental data. It has been also possible to identify the characteristic group frequencies and evaluate the presence of polymorphs which have been not characterized nor detected experimentally yet. Furthermore, our computational study allowed to investigate the effects of intermolecular interactions on the supramolecular organization of the chains, giving a complete rationalization of the material properties at the molecular scale. The approach we presented in this thesis is suitable not only for the characterization of existing polymer systems, but it can also support the design of new molecular materials; indeed it allows to investigate the chemical/physical phenomena occurring at the molecular and crystalline level and which determines the system properties at the macroscale, paving the way for a rational design of innovative polymeric materials.

Capitolo 1

Introduzione e scopo del lavoro

I materiali polimerici rivestono ormai un ruolo fondamentale sia nella vita di tutti i giorni che nelle applicazioni innovative nei più disparati campi, inclusi la biomedica e le scienze della vita. Nonostante la loro ampia diffusione e maturità tecnologica, rimangono comunque molti i quesiti da chiarire relativamente alle loro proprietà chimico/fisiche, soprattutto a causa della natura complessa e mutevole della loro struttura. La natura del materiale alla scala atomica mesoscopica e microscopica è fondamentale nello stabilire le proprietà anche macroscopiche del materiale; una comprensione dei fenomeni che avvengono alla scala molecolare e delle correlazioni struttura/proprietà che essi generano costituiscono perciò un aspetto importante della scienza e tecnologia dei materiali. Questo aspetto diventa poi fondamentale nello sviluppo di nuovi sistemi polimerici nanostrutturati, quali per esempio nanofibre o nanocompositi. In ogni caso, anche proprietà fondamentali per la scelta di un materiale, come per esempio il modulo elastico e le temperature caratteristiche, possono essere razionalizzate sulla base sia di effetti intramolecolari (costituzione chimica, configurazione e conformazione delle catene), sia sopramolecolari, dovuti al tipo di interazioni tra catene, spesso non trascurabili (es. legame ad idrogeno).

Un esempio in tale contesto è costituito dai fenomeni di polimorfismo che spesso caratterizzano i materiali polimerici e che trovano le loro motivazioni nel bilancio relativo degli effetti intra e intermolecolari: ad uno stesso polimero possono corrispondere più forme cristalline polimorfe, il che comporta proprietà macroscopiche diverse, con evidenti conseguenze nelle applicazioni tecnologiche.

La dipendenza delle proprietà macroscopiche da fattori strutturali rende questi materiali molto versatili e adattabili alle più svariate necessità, ma anche molto sensibili alle variabili esterne: è infatti necessario comprendere come le tecniche di preparazione, i processi di lavorazione, l'environment, ecc. possono modificare le proprietà del materiale sulla base delle modifiche da essi introdotte nella struttura.

Tuttavia, per poter sfruttare le potenzialità di un design razionale di tali sistemi, è necessario disporre di tecniche che ci consentano di caratterizzare la struttura del materiale e delle sue fasi a livello molecolare e sopramolecolare.

Le spettroscopie vibrazionali IR e Raman sono da sempre utilizzate come tecniche di caratterizzazione molto efficaci nel campo dei materiali molecolari e polimerici [1, 2] e il loro utilizzo è ormai ampiamente diffuso anche in ambito industriale. Dall'analisi degli spettri vibrazionali è possibile ottenere informazioni qualitative e quantitative, sia per una caratterizzazione di "routine", ma anche per uno studio di base dei fenomeni che hanno luogo alla

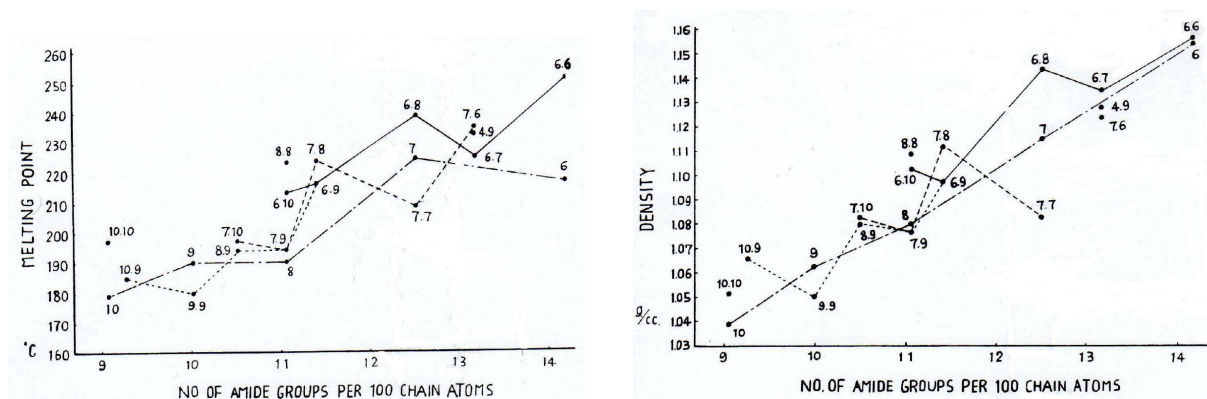
scala molecolare.

Questo lavoro di tesi si colloca in questo ambito e si propone di utilizzare tecniche computazionali allo stato dell'arte per la spettroscopia vibrazionale IR di materiali polimerici semicristallini. Verranno qui studiati in particolare il polietilene e il nylon6,6, con il fine di studiare nel dettaglio specialmente quest'ultimo.

Nylon è il nome commerciale per una classe di polimeri della famiglia delle poliammidi (gruppo funzionale $-CONH-$). La maggior parte delle loro proprietà sono riconducibili al gruppo peptidico che permette la formazione dei ponti ad idrogeno tra differenti catene polimeriche. Questi legami danno origine ad intense forze di coesione che garantiscono ai nylon elevate proprietà meccaniche; ciò permette l'utilizzo di questo materiale come fibra o materiale termoplastico in applicazioni ingegneristiche. I nylon infatti sono caratterizzati da un'elevata tenacità e resistenza a trazione, a fatica e all'usura. Inoltre, rispetto a polimeri come poliacrilici, polivinili e poliesteri, hanno relativamente una bassa viscosità e un alto punto di fusione.

Le proprietà dei nylon sono però strettamente dipendenti dalla struttura che si realizza a livello supramolecolare e morfologico. Si noti ad esempio che proprietà intrinseche del materiale come la densità e il punto di fusione possono variare considerevolmente a seconda del nylon preso in esame (figura 1.1).

Figura 1.1: *Temperatura di fusione e densità delle diverse poliammidi [3]*

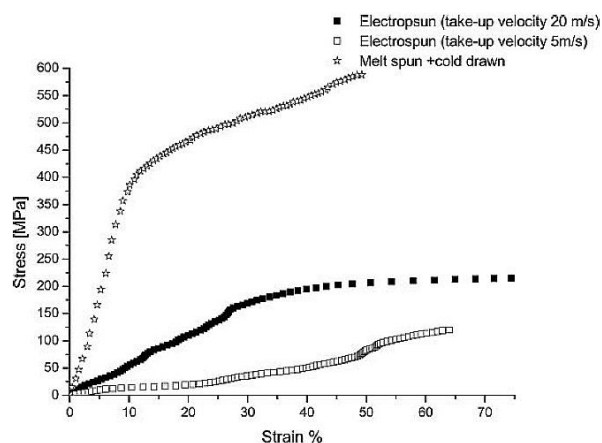


Anche per uno stesso nylon, le proprietà variano a seconda della “storia” del materiale [4], intesa sia come il tipo di tecnica che di parametri utilizzati nella loro preparazione. Si considerino, ad esempio, le curve sforzo-deformazione di fibre di nylon6,6 ottenute con differenti processi produttivi (figura 1.2).

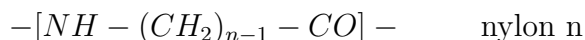
La possibilità di creare un pattern definito e regolare di legami ad idrogeno o la formazione incompleta di tali legami intermolecolari causa interazioni più o meno forti tra le molecole, influenzando così proprietà come la temperatura di fusione o il modulo elastico. Anche la densità risente del fatto che le catene possano essere impaccate regolarmente ed efficientemente o in modo meno regolare.

D'altra parte, è anche ben nota la dipendenza delle proprietà meccaniche di tali polimeri dall'umidità relativa, a causa del ruolo che hanno le molecole d'acqua nel diventare competitive con il polimero nella formazione di legami a idrogeno intermolecolari.

Figura 1.2: *Curve-sforzo deformazione per nanofibre di nylon6,6. [5]*



Esistono due grandi classi di nylon che si distinguono per il processo di polimerizzazione: se i monomeri iniziali sono un diacido e una diammina si ottiene il tipo n,m; se si parte da un lattame si produce il nylon n. I numeri n e m indicano rispettivamente il numero di carboni provenienti dalla diammina e dal diacido, o nel caso del singolo numero n il numero di carboni in catena.



Per alcuni nylon i legami ad idrogeno potranno formarsi in modo regolare ed efficiente indipendentemente dalla direzione relativa delle catene; per altri solo una ben precisa orientazione delle catene adiacenti permette una efficiente interazione tra tutti i gruppi funzionali CONH presenti.

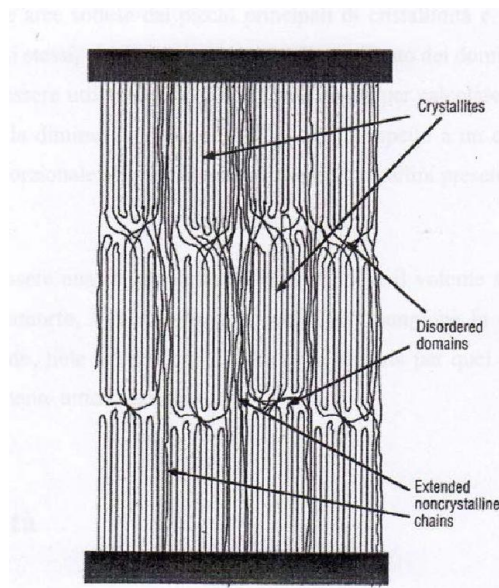
Inoltre, al crescere della lunghezza dell'unità monomerica, e quindi del rapporto tra il numero di unità CH_2 rispetto al numero di CONH , del polimero, altre interazioni acquistano rilevanza nel determinare la struttura sopramolecolare. Questa infatti dipenderà dalla necessità di rendere favorevoli sia i legami ad idrogeno sia le interazioni di Wan der Waals tra unità CH_2 di catene adiacenti nel cristallo.

In questo contesto, ricordiamo che i nylon, come succede per molti tipi diversi di polimeri, si presentano sotto forma di materiale semicristallino in cui vi è la coesistenza di una parte disordinata di molecole, ovvero l'amorfo, e di una parte cristallina.

In una generica fibra di nylon (figura 1.3), si ha la compresenza di domini cristallini rappresentati dalle catene tutte ordinate e disposte regolarmente l'una di fianco all'altra, con domini di amorfo che circondano la parte cristallina. La morfologia della fibra è regolata dalle interazioni inter e intramolecolari sopra citate.

Nel caso delle poliammidi, la struttura cristallina presenta anche un elevato grado di polimorfismo: un dato polimero potrà cristallizzare secondo diverse fasi cristalline ed eventualmente

Figura 1.3: Schema di una fibra nylon [6]



mostrare transizioni da una forma all'altra. Inoltre, fasi diverse possono presentare differenti strutture molecolari sia dal punto di vista molecolare/conformazionale che da quello dell'impaccamento intermolecolare. Ciò porta alla variabilità delle proprietà registrata a livello macroscopico.

Un esempio significativo in tale contesto è costituito dai nylon a singolo numero n , con n pari. Questi sistemi, in particolare il nylon6 e il nylon8, possono presentare due fasi cristalline principali α e γ . Mentre per $n < 6$ si osserva solo la fase α , per $n > 8$ si ha solo la fase γ . Questo fatto è stato razionalizzato sulla base dell'interplay tra forze dispersive di Van der Waals e legame ad idrogeno: la fase α assume una geometria più favorevole al legame ad idrogeno, a discapito di un impaccamento non ottimale dei gruppi CH_2 in catena; nella fase γ invece viene sacrificato un arrangiamento ottimale per i legami ad idrogeno, per ottenere un miglior impaccamento dei gruppi CH_2 .

È chiaro perciò come, all'aumentare del valore di n (e quindi del numero di unità CH_2), è possibile interpretare il fatto di osservare prevalentemente la forma γ , rispetto alla α . Ciò non è trascurabile da un punto di vista tecnologico in quanto le forme α e γ hanno proprietà macroscopiche diverse (diverso modulo, diversa temperatura di fusione, diversa densità...).

Nonostante l'importanza a livello industriale dei nylon, rimane una considerevole incertezza riguardante la loro struttura cristallina e altre proprietà del sistema. Infatti, al contrario di polimeri come il polietilene, per polimeri come i nylon, che tendono a formare sistemi molto polimorfi, ottenere informazioni sperimentali affidabili riguardanti le fasi ordinate è molto complesso.

In passato molti studi sperimentali sono stati proposti per determinare la struttura cristallina del nylon6,6 mediante diffrazione di raggi X [7] e spettroscopia IR. In particolare nel caso della spettroscopia IR, in letteratura sono stati presentati numerosi studi che si focalizzano nell'individuazione di bande marker spettroscopiche delle diverse fasi cristalline [8–25]. Tuttavia esistono molte ambiguità e discrepanze tra le assegnazioni nei diversi articoli. Da qui la

necessità di uno studio approfondito per convalidare le assegnazioni delle bande dello spettro. Questa situazione non si riscontra solo per il nylon6,6, ma anche per molte altre poliammidi e polimeri.

In questo contesto utilizzeremo in questo lavoro un approccio computazionale, che impieghi le tecniche attualmente allo stato dell'arte per chiarire senza ambiguità le proprietà strutturali e spettroscopiche di polimeri semicristallini.

In passato, studi basati sulla dinamica molecolare insieme a simulazioni quantochimiche su modelli di oligomeri corti corrispondenti [26], sono stati impiegati per investigare le proprietà strutturali e spettroscopiche dei nylon e di molti altri polimeri. Tuttavia, l'assenza di strumenti e codici che permettessero lo studio computazionale del polimero infinito e dei suoi cristalli ad un livello di teoria adeguato, ha impedito una verifica sistematica delle proprietà strutturali e vibrazionali di questi sistemi. Anche nei casi in cui una buona descrizione computazionale della struttura molecolare poteva essere ottenuta attraverso la dinamica molecolare [27], il metodo utilizzato non permetteva la predizione di spettri vibrazionali affidabili. A causa di ciò sono stati pubblicati pochi lavori computazionali sulla spettroscopia vibrazionale del nylon6,6 e tutti basati sull'impiego di campi di forza semiempirici [26, 28–30].

Solo recentemente uno studio sul polistirene [31] e sul nylon6 [32] hanno mostrato la possibilità di impiegare tecniche computazionali attualmente allo stato dell'arte nella chimica dello stato solido, per uno studio riguardante la spettroscopia vibrazionale delle poliammidi. Infatti, l'attuale implementazione del codice CRYSTAL09 [33] consente accurate simulazioni delle proprietà vibrazionali di cristalli molecolari, prendendo in considerazione esplicitamente il gruppo di simmetria spaziale del sistema e svolgendo calcoli quantochimici accurati degli spettri IR.

A tale riguardo il caso del polietilene verrà affrontato per illustrare le potenzialità dell'impiego di queste tecniche computazionali nell'analisi degli spettri IR. La semplicità strutturale di tale polimero ci permetterà infatti un'analisi formale accurata delle proprietà di simmetria e delle relative proprietà vibrazionali.

In questo lavoro viene inoltre presentato uno studio computazionale basato sulla density functional theory (DFT) [34, 35] degli spettri IR del nylon6,6.

Ciò ci consentirà di revisionare le assegnazioni spettroscopiche precedenti delle bande marker del nylon6,6 e di dimostrare come un approccio computazionale, che utilizzi le tecniche attualmente allo stato dell'arte, sia estremamente utile per chiarire senza ambiguità le proprietà strutturali e spettroscopiche di polimeri semicristallini.

Si deve osservare che, in questo contesto, le potenzialità del codice CRYSTAL09 per l'indagine computazionale di sistemi polimerici sono quasi del tutto inesplorate: infatti finora sono stati presentati in letteratura solo alcuni lavori sul PS degli sviluppatori del codice [31] e un lavoro sul nylon6 [32] è attualmente in fase di valutazione per la pubblicazione.

Molto rimane quindi da capire sia a livello di applicazioni del codice, sia di polimeri potenzialmente studiabili con il suo utilizzo.

Molti studi hanno mostrato che i funzionali DFT per il termine di scambio correlazione, finora proposti, non sono in grado di descrivere le interazioni di dispersione in modo accurato. Queste interazioni giocano un ruolo importante in molti sistemi chimici e assumono un ruolo fondamentale per i sistemi macromolecolari. Per esempio l'impaccamento in una fase cristallina del polietilene è dovuto alle sole forze di dispersione; inoltre l'elevato polimorfismo dei nylon è imputabile alla necessità di bilanciare le interazioni via legame ad idrogeno e quelle

di Van der Waals tra unità CH_2 di catene differenti. L'accurata descrizione di questo tipo di interazioni è quindi fondamentale per uno studio approfondito della struttura cristallina di cristalli polimerici.

Per superare questo problema, nel codice CRYSTAL si è scelto di impiegare il metodo proposto da Grimme [36] per ottenere una corretta descrizione di tali interazioni. Questo metodo si basa sull'aggiunta di un termine di potenziale empirico della forma $f(R)C_6/R_6$ all'usuale energia DFT e implica l'impiego di un set di parametri empirici opportunamente scelti. Questo è un ulteriore e notevole vantaggio di questi programmi per applicazioni sui materiali macromolecolari.

In questo lavoro verranno analizzati i risultati ottenuti con tre differenti set di parametri empirici per il modello di Grimme [32, 36, 37], già utilizzati in un precedente lavoro relativo alla predizione degli spettri IR di polimeri del nylon6 [32], al fine di valutare quale di essi garantisca la miglior descrizione delle interazioni di dispersione e dei legami ad idrogeno.

Su questa base, sia la struttura che gli spettri vibrazionali verranno calcolati con il metodo più accurato e questo consentirà una classificazione definitiva delle bande marker e ci permetterà di associare a ciascuna frequenza l'autovettore che ne descrive il modo normale di vibrazione. In passato, nel caso delle poliammidi, questa assegnazione è stata derivata solo sulla base di correlazioni empiriche o in base agli autovettori ottenuti attraverso calcoli semi-empirici, eseguiti su molecole di dimensioni limitate o oligomeri corti [26].

Insieme all'identificazione delle frequenze di gruppo caratteristiche, grazie a una tecnica già impiegata in un precedente studio sul nylon6 [32], verrà proposta una comparazione tra i fononi calcolati per il cristallo con quelli della singola catena regolare isolata. Ciò ci permetterà di fornire una descrizione del problema vibrazionale del cristallo sulla base dei fononi caratteristici della singola catena e quindi di evidenziare l'effetto di interazioni intermolecolari, in termini di shift di frequenze vibrazionali e di redistribuzione dell'intensità IR a causa del differente coupling vibrazionale che si ha passando dalla catena singola al cristallo. Saremo perciò in grado di distinguere tra bande marker della fase cristallina e da quelle che possono essere considerate solo marker della presenza di catene aventi una particolare conformazione.

L'applicazione di tecniche computazionali allo studio della struttura cristallina del nylon6,6 ci consentirà poi di valutare la possibile presenza di forme polimorfe per ora non caratterizzate, nè rilevate sperimentalmente. Sebbene in letteratura per il nylon6,6 sia ben documentata e caratterizzata un'unica fase cristallina, esistono studi teorici [27] e sperimentali [25], che evidenziano la possibilità di conformazioni differenti delle catene e di diversi impaccamenti cristallini (fase β).

La scelta di focalizzare l'attenzione sul nylon6,6 deriva dal fatto che, insieme al nylon6, sono i polimeri più significativi e utilizzati di questa famiglia. Inoltre recentemente lo sviluppo di nanocompositi a base di nylon e di nuove tecniche di produzione, come l'elettrospinnig, ha aperto molteplici strade per impieghi innovativi di questo materiale. In studi recenti sono state esplorate le possibilità di impiegare le nanofibre di nylon6,6 come mezzi per filtri, supporti catalitici, nanosensori, elementi rinforzanti in materiali compositi, matrici in compositi con dispersi nanotubi di carbonio, vele solari, trasporto di farmaci, supporti per tessuti biologici [5, 38–41].

Tutte queste applicazioni richiedono però un attento controllo delle proprietà del materiale e quindi della sua struttura con evidenti relazioni con le opportune tecniche di caratterizzazione. Nel campo dell'ingegneria dei materiali questo lavoro ha quindi l'obiettivo di proporre un

metodo che, attraverso la spettroscopia vibrazionale computazionale, ci consenta di investigare le differenti fasi cristalline in materiali polimerici semicristallini, e nello specifico del nylon6,6, e caratterizzarle senza ambiguità. Questo è infatti un passo fondamentale per poter chiarire i rapporti struttura-proprietà di questo materiale, e di permetterne un design razionale in sistemi innovativi.

Questo lavoro di tesi è organizzato come segue:

- Nel capitolo 1 verranno rivisti i concetti fondamentali alla base dei metodi quantomeccanici allo stato dell'arte nella chimica dello stato solido per il calcolo della struttura elettronica e delle proprietà di cristalli molecolari. Inizialmente presenteremo la teoria Hartree-Fock per poi passare alla DFT, teoria su cui si basano i calcoli svolti in questo lavoro di tesi.
- Nel capitolo 2 verranno riassunti i concetti alla base della spettroscopia vibrazionale di cristalli molecolari. Verrà inoltre proposta un'analisi formale delle proprietà di simmetria e relative proprietà vibrazionali del polietilene.
- Nel capitolo 3 verranno illustrati i risultati degli studi pubblicati in letteratura per il polietilene e per il nylon6,6. Per ciascuno di questi due casi verranno analizzati i dati riguardanti sia la struttura cristallina sia quanto detto riguardo allo spettro IR, evidenziando le ambiguità, differenze e incertezze presenti nei diversi lavori di letteratura.
- Nel capitolo 4 verrà presentato lo studio computazionale sulla struttura cristallina e sullo spettro IR del polietilene. I risultati verranno confrontati con quanto predetto nel capitolo 3 per via analitica e con quanto finora presentato in letteratura.
- Nel capitolo 5 verrà presentato lo studio computazionale dello spettro IR del nylon6,6. Inizialmente si procederà ad un confronto tra la struttura cristallina ottenuta dai calcoli con quella sperimentale, concentrandosi sulla differente descrizione delle interazioni di dispersione a seconda del set di parametri di Grimme scelto. Successivamente verrà proposta una interpretazione dello spettro IR e una assegnazione delle bande marker spettroscopiche. Infine verrà valutata l'esistenza di possibili forme polimorfe per ora non caratterizzate, nè rilevate sperimentalmente.

Capitolo 2

Cenni di calcolo quantistico di cristalli molecolari

In questo capitolo richiameremo i principi alla base della teoria dei calcoli da noi svolti. In particolare vedremo come CRYSTAL, il programma scelto per svolgere i calcoli di questa tesi, introduca la simmetria nella teoria di Hartree-Fock e nella DFT; nella sezione finale vedremo inoltre come descrivere le interazioni di dispersione.

2.1 Il reticolo diretto e il reticolo reciproco

Un cristallo ideale viene definito come l'infinita ripetizione di un gruppo di atomi, detto base, secondo un set di punti matematici identificati dal vettore \mathbf{T}_n :

$$\mathbf{T}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ numeri interi.})$$

Chiamiamo l'insieme dei punti identificati da \mathbf{T}_n reticolo cristallino (o reticolo diretto) e i vettori \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 vettori primitivi. Scelta la terna $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ il reticolo cristallino è univocamente determinato, mentre ad uno stesso reticolo possono corrispondere più terne (ce ne sono infinite) in grado di generarlo; quindi la corrispondenza tra un certo reticolo cristallino e una terna non è biunivoca.

Definiamo cella primitiva il più piccolo volume di spazio che, se traslato secondo tutti i possibili \mathbf{T}_n , riempie lo spazio senza vuoti o sovrapposizioni. Per ogni reticolo cristallino esistono infinite celle che soddisfano questa definizione. La più ovvia (ma non sempre la più comoda da impiegare) cella primitiva è il volume di spazio delimitato da $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 . Caratteristica fondamentale del cristallo è quindi la simmetria traslazionale. Il reticolo cristallino può possedere altre operazioni di simmetria che però devono essere compatibili con quella traslazionale. Per un certo reticolo cristallino l'insieme delle operazioni di simmetria non traslazionale formerà un gruppo di punto. È dimostrato che esistono solo 7 gruppi di punto compatibili con la simmetria traslazionale che identificano 14 tipi differenti di reticolo noti come reticoli di Bravais.

Finora abbiamo considerato la sola simmetria del reticolo cristallino trascurando la base, ma molte catene singole e molti cristalli polimerici possiedono altri elementi di simmetria relativi alla posizione delle catene stesse nella cella cristallina.

Si definisce factor group il gruppo delle operazioni di simmetria della base. Osserviamo che il

factor group deve essere un sottogruppo del gruppo di punto del reticolo cristallino secondo cui viene traslata la base. Esistono perciò solo 32 possibili gruppi di punto a cui il factor group può essere isomorfo. L'insieme delle operazioni di simmetria di un cristallo (inteso nella sua totalità di reticolo più base) è noto come gruppo spaziale del cristallo. Le operazioni di simmetria del gruppo spaziale sono tali che un punto in una cella è portato dalle operazioni di simmetria del cristallo, compresa quella traslazionale, in un punto equivalente in un'altra cella. Osserviamo infine che se consideriamo una singola catena di quelle componenti la base, questa può possedere un gruppo di punto che non deve essere obbligatoriamente un sottogruppo del factor group del cristallo. Il minimo set di atomi che genera completamente la cella cristallina attraverso l'applicazione del gruppo spaziale del cristallo è di solito indicato come unità asimmetrica. La posizione \mathbf{r} degli atomi dell'unità asimmetrica all'interno della cella di solito viene espressa in coordinate frazionarie (x_1, x_2, x_3) :

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3 \quad (0 \leq x_i \leq 1)$$

Abbiamo detto che la caratteristica che definisce un cristallo è l'invarianza traslazionale. Ciò vuol dire che una cella primitiva deve essere totalmente equivalente, e quindi indistinguibile, rispetto a qualsiasi altra cella primitiva del cristallo. Perchè questo sia verificato, una qualsiasi proprietà fisica del cristallo deve possedere la stessa simmetria traslazionale del cristallo. Più in generale, poichè il cristallo deve poter essere ricostruito totalmente dalla sola unità asimmetrica, la generica proprietà fisica deve essere invariante rispetto a tutte le operazioni di simmetria del gruppo spaziale del cristallo.

Concentriamoci solo sulla sola simmetria traslazionale per analizzare il caso più generale. Detta $f(\mathbf{r})$ una generica proprietà fisica, per esempio la densità elettronica, deve quindi valere:

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = f(\mathbf{r})$$

Qualsiasi funzione periodica può essere però sempre espressa come una serie di Fourier:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} f_n \cdot \exp \left[i \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{T}_n \cdot \mathbf{r} \right] \quad (2.1)$$

$$f_n = \frac{1}{V_c} \int_{cella} f(\mathbf{r}) \cdot \exp \left[-i \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{T}_n \cdot \mathbf{r} \right] d\mathbf{r}$$

dove V_c è il volume della cella primitiva quantificabile in:

$$V_c = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$$

Introduciamo ora il reticolo reciproco, composto dal set di punti \mathbf{K} :

$$\mathbf{K} = K_1 \mathbf{b}_1 + K_2 \mathbf{b}_2 + K_3 \mathbf{b}_3 \quad (K_1, K_2, K_3 \text{ numeri interi})$$

in cui \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 sono i vettori primitivi del reticolo reciproco che assumono forma:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{|\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{|\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|}$$

Notiamo che se dimensionalmente i vettori del reticolo diretto sono delle lunghezze, quelli del reticolo reciproco sono dei vettori d'onda.

Esiste una relazione biunivoca tra reticolo diretto e reticolo reciproco: ad ogni reticolo diretto corrisponde uno e uno solo reticolo reciproco e viceversa. In questo modo possiamo riscrivere (2.1):

$$f(\mathbf{r}) = \sum_K f_n e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

Come vedremo in seguito, l'introduzione del reticolo reciproco ci consentirà una più semplice analisi di molte delle caratteristiche del cristallo. Inoltre vedremo che anche le proprietà di simmetria non traslazionali del reticolo diretto hanno importanti echi nel reticolo reciproco.

2.2 Il teorema di Bloch

In meccanica quantistica, ad ogni sistema fisico viene associata una funzione delle coordinate spaziali, di spin e del tempo, detta funzione d'onda $\Psi(\mathbf{r}, s, t)$. Dalla conoscenza della funzione d'onda siamo in grado di estrarre tutte le informazioni che riguardano il sistema fisico e la sua evoluzione temporale. La Ψ si ottiene, in generale, risolvendo l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$$

dove \hat{H} rappresenta l'operatore Hamiltoniano, somma dell'operatore energia cinetica ed energia potenziale dell'intero sistema.

Considerando il caso di funzioni d'onda a variabili separabili, $\Psi(\mathbf{r}, s, t) = T(t)\psi(\mathbf{r}, s)$, è possibile ricavare l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo che descrive gli stati stazionari del sistema fisico in esame:

$$\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \tag{2.2}$$

dove E è una costante e ha le dimensioni di una energia¹.

L'equazione (2.2) è l'equazione agli autovalori dalla quale è possibile ottenere tutte le informazioni chimico-fisiche del sistema in esame.

Abbiamo detto che tutte le proprietà del cristallo devono essere invarianti per traslazione. Questo vale anche per l'operatore Hamiltoniano. Ciò significa che dopo una traslazione reticolare T_n , la soluzione all'equazione

$$\hat{H}(\mathbf{r} - \mathbf{T}_n)\psi(\mathbf{r} - \mathbf{T}_n) = E\psi(\mathbf{r} - \mathbf{T}_n)$$

deve coincidere con la soluzione dell'equazione (2.2)².

Attraverso la teoria dei gruppi [48] si dimostra in maniera esatta che per un cristallo ideale

¹Nella (2.2) non si è riportata in maniera esplicita la dipendenza di ψ dalla variabile di spin poichè in questa discussione siamo interessati all'effetto dell'operatore di traslazione che agisce solo su \mathbf{r} e non su \mathbf{s}

²Detto in un altro modo gli operatori \hat{H} e \hat{T}_n commutano. Quindi le autofunzioni di \hat{H} devono essere anche autofunzioni di T_n

infinito una autofunzione della (2.2) deve quindi poter essere sempre espressa come:

$$\Phi(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n; \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}_n}\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \quad (2.3)$$

dove \mathbf{k} è un parametro che dimensionalmente risulta essere un vettore d'onda. La (2.3) rappresenta uno dei modi con cui può essere espresso il teorema di Bloch. Le funzioni $\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k})$, che soddisfano, sono dette funzioni di Bloch e sono funzioni di \mathbf{r} e \mathbf{k} .

A valori differenti di \mathbf{k} corrisponde un differente problema agli autovalori.

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = E(\mathbf{k})\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k})$$

Il parametro \mathbf{k} numera quindi le diverse soluzioni al problema agli autovalori. Un altro modo, del tutto equivalente alla (2.3), di esprimere il teorema di Bloch afferma che le autofunzioni dell'equazione agli stati stazionari per un potenziale periodico sono il prodotto di un'onda piana $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$, di vettore d'onda \mathbf{k} , per una funzione $u_k(\mathbf{r})$ con la stessa periodicità del reticolo cristallino [46, 47]:

$$\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Questa seconda forma del teorema ci permette di osservare che sebbene le funzioni di Bloch non hanno in generale la stessa periodicità del reticolo diretto, il loro modulo quadro $|\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k})|^2$ rispetta la simmetria traslazionale del cristallo. In questo modo risulta rispettato quanto affermato nel paragrafo precedente.

Un'altra interessante proprietà delle onde di Bloch è che $\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ e $\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k} + \mathbf{K})$ sono autofunzioni a cui corrisponde lo stesso autovalore. Infatti dall'applicazione della (2.3) si ottiene:

$$\Phi(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n; \mathbf{k} + \mathbf{K}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{T}_n}\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k} + \mathbf{K})$$

Poichè $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{T}_n} = 1$

$$\Phi(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n; \mathbf{k} + \mathbf{K}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}_n}\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k} + \mathbf{K})$$

$\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ e $\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k} + \mathbf{K})$ sono perciò autofunzioni dello stesso autovalore e $E(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = E(\mathbf{k})$.

Nel reticolo reciproco le bande di energia godono quindi di una simmetria traslazionale con periodo pari a \mathbf{K} . Nello studiare la struttura a bande possiamo di conseguenza limitarci alla prima zona di Brillouine.

Un'altra interessante conseguenza è legata al calcolo di integrali, estesi a tutto lo spazio, della seguente forma:

$$f(\mathbf{k}; \mathbf{k}') = \int \Phi^*(\mathbf{r}; \mathbf{k}')f(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k})d\mathbf{r}$$

dove $f(\mathbf{r})$ è una funzione periodica con la stessa simmetria traslazionale del reticolo diretto e \mathbf{k}, \mathbf{k}' i punti nella prima zona di Brillouin definita come il luogo geometrico dei punti più vicini ad un certo punto reticolare rispetto a tutti gli altri punti reticolari.

Da quanto finora detto, le funzioni $u(\mathbf{r}; \mathbf{k})$, $u(\mathbf{r}; \mathbf{k}')$ (parti periodiche della funzione di Bloch) e $f(\mathbf{r})$ possono essere espresse come combinazione lineare di onde piane:

$$u(\mathbf{r}) = \sum_K c_K e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{K'} c_{K'} e^{i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}}$$

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{K''} d_{K''} e^{i\mathbf{K}'' \cdot \mathbf{r}}$$

dalla (2.4) ricaviamo perciò

$$\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_K c_K e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}}$$

$$\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k}') = \sum_{K'} c_{K'} e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{K}') \cdot \mathbf{r}}$$

e sostituendole nell'integrale, otteniamo:

$$f(\mathbf{k}; \mathbf{k}') = \sum_K c_K \sum_{K'} c_{K'} \sum_{K''} d_{K''} \int e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K} + \mathbf{K}'') \cdot \mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{K}') \cdot \mathbf{r}}$$

Data l'ortogonalità delle onde piane, i termini della sommatoria sono nulli a meno che $\mathbf{k} + \mathbf{K} + \mathbf{K}'' = \mathbf{k}' + \mathbf{K}'$, e che questa condizione è soddisfatta solo nel caso in cui $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$. Quanto trovato ci dimostra l'utilità di lavorare con le onde di Bloch nel caso di un potenziale periodico: poichè \hat{H} è periodico, la matrice Hamiltoniana può essere trasformata in una matrice a blocchi con ciascun blocco riferito ad un particolare punto \mathbf{k} del reticolo reciproco. Ogni blocco risulta indipendente dagli altri e quindi può essere trattato separatamente. Osserviamo infine che, data la simmetria traslazionale, le funzioni di Bloch non possono annullarsi all'infinito; quindi vengono normalizzate su una singola cella invece che su tutto lo spazio.

Effetti della simmetria non traslazionale

Finora ci siamo concentrati sulla sola simmetria traslazionale, ma il cristallo possiede altre operazioni di simmetria le quali si riflettono sulla struttura a bande. [48]

Inoltre uno stato stazionario per un cristallo deve essere un'onda di Bloch. Detto \hat{P}_R l'operatore corrispondente alla operazione di simmetria R appartenente al gruppo di punto del cristallo

$$\hat{P}_R \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \hat{P}_R (u_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}) = u_k(\mathbf{R}^{-1}\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}^{-1}\mathbf{r}} \quad (2.5)$$

Se applichiamo ad entrambi i membri di un prodotto scalare la stessa trasformazione ortogonale, il valore del prodotto rimane invariato.

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^{-1}\mathbf{r} = (\mathbf{R}\mathbf{k}) \cdot (\mathbf{R}\mathbf{R}^{-1}\mathbf{r}) = \mathbf{R}\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$$

Osserviamo poi che se la funzione $u_k(\mathbf{r})$ è periodica anche la funzione $u_k(\mathbf{R}^{-1}\mathbf{r})$ lo è poichè le operazioni di simmetria del gruppo di punto di un cristallo spostano un punto in uno ad esso equivalente.

Niente ora ci vieta di rinominare $u_k(R^{-1}\mathbf{r})$ come $u'_{Rk}(\mathbf{r})$; sostituendo quanto ottenuto nella (2.5):

$$\Phi'_k = \hat{P}_R \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = u'_{Rk}(\mathbf{r}) e^{iR\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

Osserviamo che Φ'_k è un'onda di Bloch: infatti è il prodotto di una funzione con la stessa periodicità del reticolo diretto ($u'_{Rk}(\mathbf{r})$) e di un'onda piana ($e^{iR\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$). In particolare è un'onda di Bloch di vettore d'onda $R\mathbf{k}$, riferita quindi all'autovalore $E(R\mathbf{k})$.

Poichè l'operatore Hamiltoniano \hat{H} deve essere invariante in seguito alle trasformazioni di coordinate corrispondenti ad una operazione di simmetria del gruppo di punto del cristallo, si verifica che

$$\hat{H}\Phi_k = E(k)\Phi_k$$

$$\hat{P}_R(\hat{H}\Phi_k) = \hat{P}_R(E(k)\Phi_k)$$

$$\hat{H}(\hat{P}_R\Phi_k) = E(k)(\hat{P}_R\Phi_k)$$

$$\hat{H}\Phi'_k = E(k)\Phi'_k$$

Da cui si ottiene

$$E(Rk) = E(k)$$

Le bande di energia nel reticolo reciproco godono perciò della stessa simmetria non traslazionale che il cristallo possiede nel reticolo diretto.

Autofunzioni degeneri rispetto alla simmetria traslazionale possono essere quindi classificate rispetto alla simmetria non traslazionale.

Allo stesso modo vedremo nel capitolo 3 come attraverso la simmetria non traslazionale sarà possibile classificare i 3m modi normali che corrispondono ad una stessa rappresentazione irriducibile della simmetria traslazionale.

2.2.1 Le condizioni di Born Von Karman

Nonostante l'aiuto dato dalla simmetria traslazionale, lavorare con un oggetto di estensione infinita risulta molto complesso e dal punto di vista computazionale impossibile.

Si può ovviare a questo problema introducendo le condizioni cicliche di Born von Karman che ci consentono di descrivere in modo vantaggioso il cristallo infinito.

Anzichè un cristallo infinito si considera un oggetto composto da $N_1 \times N_2 \times N_3$ celle e, perchè sia rispettata la simmetria traslazionale, si impone che l'ultima cella in ciascuna direzione coincida con la prima della stessa direzione.

Se N_j celle esistono lungo la j -esima direzione ($j = 1, 2, 3$), per qualsiasi valore intero assunto da m e j :

$$\Phi(\mathbf{r} + mN_j\mathbf{a}_j; \mathbf{k}) = e^{imN_j\mathbf{a}_j\cdot\mathbf{k}}\Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \Phi(\mathbf{r}; \mathbf{k})$$

e perciò

$$e^{imN_j \mathbf{a}_j \cdot \mathbf{k}} = 1$$

da cui si ottiene che, perchè siano rispettati sia la simmetria traslazionale sia il teorema di Bloch, solo alcuni valori di \mathbf{k} all'interno della prima zona di Brillouin sono accettabili: quelli per i quali

$$\mathbf{k} = \left(\frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \right)$$

n_1, n_2 e n_3 numeri interi.

La conseguenza dell'impiegare condizioni periodiche al contorno è, perciò, la discretizzazione dello spazio dei \mathbf{k} , non presente in un cristallo infinito.

2.3 La teoria di Hartree-Fock

Prima di trattare il caso del cristallo, consideriamo la formulazione della teoria di Hartree-Fock per un sistema finito.

Nel caso di un sistema composto da N nuclei e m elettroni, con posizioni descritte rispettivamente dai vettori posizione \mathbf{R}_A e \mathbf{r}_i , l'Hamiltoniano non relativistico \hat{H} assume forma (in unità atomiche):

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^m \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

con

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{i=1}^m \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^m \sum_{j>i}^m \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

La soluzione dell'equazione di Schrödinger invariante al tempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

è possibile solo dopo l'applicazione di alcune approssimazioni, la prima delle quali è quella di Born-Oppenheimer o approssimazione adiabatica. Questa approssimazione, basandosi sulla consistente differenza di massa di elettroni e nuclei, permette di disaccoppiare il problema elettronico da quello nucleare e nell'andare a risolverli separatamente. Inizialmente quindi viene risolto il problema elettronico per posizioni fisse dei nuclei trovando il potenziale efficace all'interno del quale gli stessi si muovono; successivamente si passa alla soluzione del problema nucleare e, in un calcolo di ottimizzazione, alla valutazione delle forze agenti sui nuclei per poi muoversi nella direzione in cui quest'ultime diminuiscono fino ad ottenere la geometria di equilibrio.

Concentriamoci sulla soluzione del problema elettronico. È possibile dimostrare che, detta ψ_i la funzione d'onda dell'elettrone i -esimo e \mathbf{x} la coordinata che racchiude in sé sia le

coordinate riguardanti la posizione che quelle di spin, una funzione d'onda pari a un singolo determinante di Slater

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix},$$

è sicuramente una soluzione della Hamiltoniana elettronica:

$$\hat{H}^{ele} = - \sum_{i=1}^m \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Da qui in poi, per alleggerire la notazione, indicheremo con \hat{H} l'Hamiltoniano elettronico completo.

La teoria di Hartree-Fock si basa sul principio variazionale secondo il quale, tra tutti i possibili determinanti di Slater soluzione del problema elettronico, la miglior funzione d'onda, quella che descrive correttamente il sistema, è quella che minimizza l'energia dello stato che si vuole descrivere.

La funzione che si vuole minimizzare è

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.7)$$

Dalla soluzione della (2.7) otteniamo l'equazione di Hartree-Fock che, nel caso in cui ogni orbitale spaziale sia doppiamente occupato (closed-shell), assume forma:

$$f(i)\psi_i = \epsilon\psi_i \quad (2.8)$$

dove $f(i)$ è l'operatore di Fock

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \nu^{HF}(i)$$

e $\nu^{HF}(i)$ è il potenziale medio sentito dall'i-esimo elettrone, dovuto alla presenza degli altri elettroni.

Utilizzando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange l'equazione di Hartree-Fock assume forma:

$$h(i)\psi_a(i) + \int d\mathbf{r}' \frac{g(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \sum_b^{m/2} \left[\int d\mathbf{r}' \frac{\psi_b^*(\mathbf{r}')\psi_a(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_a(\mathbf{r}) = \epsilon_a\psi_a(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

dove

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

è l'energia cinetica e potenziale di attrazione dei nuclei sul singolo elettrone i , con $i \neq k$; ε_a è invece l'energia dell'orbitale ψ_a , dove con orbitale si indica la funzione d'onda del singolo elettrone. La densità di carica elettronica $\varrho(\mathbf{r})$ è definita invece come:

$$\varrho(\mathbf{r}) = 2 \sum_j^{m_d} |\psi_j(\mathbf{r})|^2$$

Gli ultimi due termini di sinistra della (2.9) rappresentano l'interazione elettrone-elettrone e costituiscono ν^{HF} ; vengono denominati rispettivamente termine di Coulomb e termine di scambio.

Esprimiamo ora gli orbitali molecolari $\psi_i(\mathbf{r})$ come combinazione lineare di n funzioni locali φ_μ (il set di AO scelto come base)

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^n c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (2.10)$$

Se il set φ_μ fosse completo, avremmo un'espansione esatta per ψ_i . Tuttavia, siamo costretti, per motivi solamente computazionali, ad utilizzare un basis set finito. All'aumentare della sua dimensione, avremo un'approssimazione via via più accurata degli orbitali.

Utilizzando questa espansione, il problema di calcolare i MO di Hartree-Fock si riduce a quello di calcolare il set di coefficienti $C_{\mu i}$.

Sostituendo (2.10) otteniamo l'equazione di Roothaan-Hall

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (2.11)$$

dove F e S sono rispettivamente la matrice di Fock e la matrice di overlap; mentre C ed E sono le matrici degli autovettori e degli autovalori:

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \varphi_{\mu}^*(1) f(1) \varphi_{\nu}(1)$$

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1)$$

L'equazione (2.11) quindi ci consente di calcolare l'orbitale ottimale ψ_i dell'elettrone i -esimo, noto il campo generato dagli altri $N-1$ elettroni.

Ciò implica che l'operatore di Hartree-Fock dipende dalle sue autofunzioni cioè dalle soluzioni stesse del problema. Per superare questo ostacolo si ricorre ad una procedura iterativa di soluzione, la SCF o Self-Consistent-Field (vedi paragrafo 2.3.3).

Inizialmente, si scelgono opportunamente gli orbitali con i quali si calcola il campo medio. Tale campo viene utilizzato per risolvere una prima volta la (2.8) da cui si ottengono nuovi orbitali.

Da questi orbitali si costruisce un nuovo campo medio per poi risolvere ancora la (2.8).

Si continua iterativamente in questo modo finché la procedura raggiunge l'autoconsistenza, ovvero il campo medio ottenuto con i nuovi valori è uguale a quello dell'iterazione precedente e gli orbitali utilizzati per costruire l'operatore di Fock sono identici a quelli dello step precedente. Tali orbitali finali costituiscono perciò la soluzione del problema.

Partendo da un set infinito di funzioni di base e con un numero di cicli altrettanto alto, si otterrebbe la soluzione esatta del problema. Poichè ciò non è possibile in pratica, le soluzioni trovate conteranno sempre degli errori e l'energia sarà maggiore di quella reale; più grande sarà il set di base utilizzato, minore sarà il divario tra energia calcolata ed energia reale.

2.3.1 Orbitali di cristallo

Nel caso del CO-LCAO [42, 45] (crystalline orbitals as linear combination of atomic orbitals) le ψ vengo espresse come combinazione lineare di funzioni di Bloch Φ_μ , in modo che il teorema di Bloch sia sicuramente rispettato:

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \Phi_{\mu}$$

A loro volta le Φ_μ vengono espresse come combinazione lineare di orbitali atomici AOs. Per farlo si sceglie un set n_f di funzioni localizzate (il set di base di AOs) riferite alla cella 0; questo set viene poi replicato in tutte le celle del cristallo così da costruire la componente periodica $u(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ delle n_f funzioni di Bloch.

In particolare, detto $\varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu)$ il μ -esimo AO riferito alla cella 0 con origine in \mathbf{r}_μ , e $\varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu - \mathbf{T}_n) = \varphi_\mu^{T_n}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu)$ il corrispondente AO riferito alla cella \mathbf{T}_n

$$u_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{T_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}_n} \varphi_\mu^{T_n}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu)$$

Sostituendo nella (2.4) otteniamo:

$$\Phi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{T_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}_n} \varphi_\mu^{T_n}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu)$$

Gli orbitali atomici AO possono venire costruiti poi attraverso i metodi già impiegati per gli orbitali molecolari, per esempio con contrazioni di gaussiane.

In quest'ultimo caso, le φ_μ sono combinazioni lineari di gaussiane in cui sia l'esponente delle singole funzioni che i coefficienti della combinazione sono predeterminati e non vengono modificati più dalla procedura SCF. Tra tutti i basis set, è chiamato minimale quello che utilizza il minor numero possibile di funzioni per descrivere gli orbitali atomici, ovvero contiene una sola funzione per orbitale atomico occupato nel ground-state. Un'evoluzione è costituita dai split-valence basis set, in cui si distingue tra orbitali di valenza e di core. Mentre gli orbitali interni vengono rappresentati da una singola contrazione, gli orbitali di valenza vengono descritti da più di una contrazione, per guadagnare flessibilità e correttezza nella descrizione del legame chimico. Questo genere di basis set viene indicato con la sigla n-ijG o n-ijkG: n indica il numero di primitive dell'unica contrazione utilizzata per le shell interne mentre i, j e k sono il numero di primitive delle contrazioni delle shell esterne. Alcuni esempi molto utilizzati sono 3-21G, 6-31G e 6-311G. È possibile poi aggiungere le "funzioni di polarizzazione" al fine di aumentare l'accuratezza nella descrizione del legame chimico; un esempio è il set di base 6-31G(d,p) dove (d,p) rappresentano rispettivamente le funzioni d sugli atomi pesanti e le funzioni p sugli idrogeni.

Infine per descrivere correttamente anioni e interazioni deboli intermolecolari vengono aggiunte le “funzioni diffuse”, indicate con + e ++.

Osserviamo da ultimo che è poi possibile costruire le combinazioni di orbitali atomici in modo tale che le $u(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ rispettino anche la simmetria non-traslazionale del cristallo [43].

2.3.2 Equazioni di Hartree-Fock per un sistema periodico

Usando come base un set di funzioni di Bloch, la matrice di Fock può essere riscritta come [42, 45, 46]

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{T}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}_n} F_{\mu\nu}(\mathbf{T}_n)$$

dove $F_{\mu\nu}(\mathbf{T}_n)$ è l'elemento di matrice dell'operatore di Fock tra il μ -esimo AO collocato nella cella zero e il ν -esimo AO appartenente alla cella \mathbf{T}_n .

Come abbiamo già visto per $\mathbf{H}(\mathbf{k})$, anche $\mathbf{F}(\mathbf{k})$ assume quindi una forma a matrice a blocchi; ciascun blocco, di dimensioni pari alle dimensioni del set di AOs scelto per base per la singola cella, è riferito ad un differente valore di \mathbf{k} e può essere diagonalizzato in maniera indipendente.

La (2.11) assume quindi forma:

$$\mathbf{F}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k}) = \mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k})\mathbf{E}(\mathbf{k}) \quad (2.12)$$

Teoricamente questa equazione deve essere risolta per gli infiniti valori di \mathbf{k} della prima zona di Brillouin. D'altra parte, soprattutto nel caso di sistemi isolanti e semiconduttori, gli autovettori e gli autovalori cambiano molto lentamente con \mathbf{k} . I valori di $\mathbf{C}(\mathbf{k})$ e $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ per l'intera prima zona di Brillouin vengono perciò valutati a partire dalle soluzioni della (2.12) per un ristretto numero di punti \mathbf{k} . La densità dei punti \mathbf{k} presi in esame deve essere sufficientemente elevata da garantire la convergenza dell'energia elettronica: una griglia di punti \mathbf{k} più fitta non deve portare a variazioni significative dell'energia.

Sfruttando la simmetria traslazionale del cristallo è poi possibile ridurre ulteriormente il numero di integrali da calcolare per la costruzione della matrice di Fock.

Osserviamo infatti che:

$$\langle \varphi_{\mu}^{T'_n} | \hat{F} | \varphi_{\nu}^{T_n} \rangle = \langle \varphi_{\mu}^0 | \hat{F} | \varphi_{\nu}^{T_n - T'_n} \rangle = \langle \varphi_{\mu}^0 | \hat{F} | \varphi_{\nu}^m \rangle$$

dove $\mathbf{m} = \mathbf{T}_n - \mathbf{T}'_n$ è un vettore del reticolo diretto.

Perciò è sempre possibile riferire φ_{μ} alla cella 0.

Quindi un generico elemento della matrice di Fock rappresentato nello spazio reciproco

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_{\mu}(\mathbf{k}) | \hat{F} | \Phi_{\nu}(\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{T'_n} \sum_{T_n} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{T}_n - \mathbf{T}'_n)} \langle \varphi_{\mu}^{T'_n} | \hat{F} | \varphi_{\nu}^{T_n} \rangle$$

può essere ridotto a

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{m}} \langle \varphi_{\mu}^0 | \hat{F} | \varphi_{\nu}^m \rangle$$

Quest'ultima equazione può essere vista come la trasformata di Fourier della matrice di Fock dallo spazio diretto allo spazio reciproco. Questo dimostra che la matrice di Fock è

periodica nello spazio reciproco con periodo \mathbf{K} .

Nella soluzione dell'equazione (2.12) possiamo perciò limitarci a quei valori di \mathbf{k} che cadono all'interno della prima zona di Brillouin.

Più in generale, se si impiegano i SACO (Symmetry-Adapted Crystalline Orbitals) è possibile lavorare solo con quel gruppo ristretto di \mathbf{k} , dal quale, applicando tutte le operazioni di simmetria del gruppo di punto del cristallo, è possibile ricostruire l'intero reticolo reciproco [43, 44].

2.3.3 Procedura SCF

1. Costruzione delle funzioni di Bloch come combinazione lineare del set di base locale di AOs scelto, secondo i metodi esposti in precedenza (vedi 2.3.1).
2. Valutazione della matrice di overlap S rispetto al set di base di AOs
3. Valutazione degli elementi della matrice di Fock ($F_{\mu\nu}^{T_n}$) nello spazio diretto
4. Rappresentazione delle matrici \mathbf{S} e \mathbf{F} nel set di funzioni di base per ogni punto \mathbf{k} del set di valori considerato.
5. Soluzione dell'equazione

$$F(\mathbf{k})C(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C(\mathbf{k})E(\mathbf{k})$$

6. Calcolo dell'energia di Fermi E_F , il massimo valore di energia che assume uno stato occupato nella prima zona di Brillouin
7. Costruzione della matrice densità \mathbf{P} e sua antitrasformazione secondo Fouriè nel reticolo diretto:

$$P_{\mu\nu}^{T_n} = \frac{1}{V_{BZ}} \sum_n \int_{BZ} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}_n} C_{\mu n}^*(\mathbf{k}) C_{\nu n}(\mathbf{k}) \theta(E_F - E_n(\mathbf{k})) d\mathbf{k}$$

Limitando l'integrazione a quegli stati con energia inferiore a E_F , l'impiego di una funzione di Heaviside θ permette di includere nella somma gli autovettori relativi agli stati vuoti. Nel caso del cristallo, data la struttura a bande, non è possibile infatti semplicemente troncare la somma sugli autovettori come nel caso delle molecole.

8. Check di convergenza: si determina se la nuova matrice densità è la stessa dello step precedente secondo un preciso criterio di convergenza. Se la procedura non è andata a convergenza si ritorna al punto 3 con la nuova matrice densità e si ripetono tutti i passi.
9. Se la procedura è andata a convergenza, si utilizzano i risultati \mathbf{C} , \mathbf{P} , \mathbf{F} per calcolare tutte le quantità di interesse tra cui l'energia totale per cella

$$E^{tot} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{T_n} P_{\mu\nu}^{T_n} (T_{\mu\nu}^{T_n} + Z_{\mu\nu}^{T_n} + F_{\mu\nu}^{T_n})$$

dove $T_{\mu\nu}^{T_n}$ e $Z_{\mu\nu}^{T_n}$ sono rispettivamente i termini di energia cinetica e di interazione elettrone-nucleo.

L'energia totale per cella include le interazioni dei nuclei e degli elettroni nella cella 0 con i nuclei e gli elettroni in tutto il cristallo; risulta essere finita, al contrario dell'energia totale di tutto il cristallo.

Come abbiamo visto la procedura necessita del calcolo di somme su tutti gli infiniti vettori del reticolo diretto. Questo ha comportato l'introdurre convenienti criteri di troncamento. Particolarmente delicato è il caso delle interazioni Coulombiane che per loro natura sono a lungo raggio e lentamente convergenti, risolto con l'applicazione del metodo di Ewald [42, 45].

2.4 La teoria DFT

Tutta la discussione precedente si riferisce al metodo di Hartree-Fock. In questa tesi presentiamo simulazioni svolte con la density functional theory (DFT). In questo paragrafo ne introdurremo i concetti generali e vedremo come, grazie al metodo di Kohn-Sham, le equazioni della teoria DFT assumano una forma analoga a quelle HF.

Prima di procedere oltre, ai fini della successiva trattazione, reintroduciamo la forma generale dell'Hamiltoniano del sistema:

$$\hat{H}(R, r) = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n}$$

I singoli termini sono quelli definiti nell'equazione (2.6) e rappresentano l'energia cinetica degli elettroni \hat{T}_e e dei nuclei \hat{T}_n , l'interazione elettrone-elettrone \hat{V}_{e-e} , l'interazione elettrone-nucleo \hat{V}_{e-n} e l'interazione nucleo-nucleo \hat{V}_{n-n} . Per quanto riguarda il termine \hat{V}_{e-n} , nella DFT, esso è rappresentato dal funzionale $V_{ext}[\rho]$ che risulta pari a

$$V_{ext}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

dove $\nu(\mathbf{r})$ è il potenziale esterno.

Su questa base i teoremi di Hohenberg e Kohn affermano che:

Teorema 2.4.1. Il potenziale esterno $\nu(\mathbf{r})$ è univocamente determinato dalla densità elettronica $\rho(\mathbf{r})$, eccetto che per una semplice costante additiva

Corollario 1. Poiché la densità $\rho(\mathbf{r})$ determina univocamente $\nu(\mathbf{r})$, conseguentemente determina anche la funzione d'onda Ψ dello stato fondamentale

Teorema 2.4.2. Sia $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ una densità non negativa normalizzata a N. Allora $E_0 < E_\nu[\tilde{\rho}]$, dove $E_\nu[\tilde{\rho}]$ è il funzionale di uno stato il cui potenziale esterno è determinato da una densità dello stato fondamentale $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$. In altre parole, la densità del ground-state può essere calcolata, in principio esattamente, utilizzando un metodo variazionale che implica la sola densità.

Abbiamo già visto come, nota la posizione dei nuclei e quindi il campo $\nu(\mathbf{r})$ da essi generato, sia possibile ottenere la configurazione elettronica ψ_{elec} e di conseguenza la densità di carica $\rho(\mathbf{r})$.

I teoremi sopra enunciati ci garantiscono che vale anche il contrario: nota $\rho(\mathbf{r})$, siamo in grado di determinare in modo univoco $\nu(\mathbf{r})$ e quindi la posizione dei nuclei.

Poiché anche i termini che rappresentano l'energia cinetica degli elettroni e le interazioni

elettrone-elettrone sono univocamente determinati dalla densità elettronica, anche l'energia del sistema può essere espressa come funzionale della densità:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (2.14)$$

Definiamo il funzionale F_{HK} come

$$F_{HK} = \langle \psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi[\rho] \rangle. \quad (2.15)$$

Sostituendo (2.13) e (2.15) in (2.14) otteniamo

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (2.16)$$

$F_{HK}[\rho]$ non dipende dal potenziale esterno ed è una proprietà intrinseca del sistema elettronico; F_{HK} è quindi un funzionale universale.

I teoremi precedenti ci garantiscono che, noto F_{HK} , è possibile calcolare in modo esatto ogni osservabile di un sistema quantomeccanico stazionario. Il problema della DFT è che il funzionale F_{HK} è un oggetto matematico estremamente complesso di cui non è ancora stata trovata la forma esatta. Anche in questo caso siamo quindi costretti a ricorrere a delle approssimazioni.

2.4.1 Il metodo Kohn-Sham

Consideriamo l'equazione (2.14). Il termine $V_{e-e}[\rho]$ può essere scomposto in due nuovi termini

$$V_{e-e}[\rho] = V_H[\rho] + E_{xc}[\rho].$$

$V_H[\rho]$ rappresenta l'energia coulombiana classica di repulsione tra gli elettroni e assume forma

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'.$$

$E_{xc}[\rho]$ raccoglie tutti i contributi dovuti alle interazioni elettrone-elettrone non classiche. Otteniamo quindi

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ext}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho].$$

Mentre i termini $V_H[\rho]$ e $V_{ext}[\rho]$ sono calcolabili in modo esatto, $E_{xc}[\rho]$ e $T_e[\rho]$ sono incogniti e non trascurabili.

Per cercare di ridurre gli errori generati dall'approssimazione di questi due termini, Kohn e Sham [35,45] hanno proposto un metodo che consiste nel sostituire al sistema reale un sistema fittizio ad elettroni indipendenti (detto sistema non interagente), caratterizzato dalla stessa densità del sistema reale e con un potenziale esterno efficace $V_{KS}(\mathbf{r})$.

Otteniamo così

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho] + V_{KS}[\rho] = T_S[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.17)$$

$T_S[\rho]$ è l'energia cinetica per il sistema a elettroni non interagenti ed è calcolabile in modo esatto. Il funzionale di scambio-correlazione $E_{xc}[\rho]$ raccoglie i contributi dovuti all'energia di scambio, all'energia di correlazione, al termine che serve per correggere T_S in modo da riottenere T_e .

Confrontando (2.17) con (2.16) otteniamo

$$F_{HK} = T_S[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.18)$$

E_{xc} è l'unico termine incognito dell'equazione precedente e poichè risulta essere molto piccolo rispetto a V_H , è lecito aspettarsi che la sua approssimazione non porti grossi errori sul risultato finale.

Introduciamo ora degli orbitali fittizi $\psi_i(\mathbf{r})$, detti orbitali di Kohn-Sham. In questo caso la densità e l'energia cinetica assumono forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2$$

$$T_S[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{KS} | -\frac{\nabla_i^2}{2} | \psi_i^{KS} \rangle \quad (2.19)$$

Sostituendo (2.19) in (2.17) e applicando il principio variazionale, otteniamo le equazioni di Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \nu(\mathbf{r}) + \nu_H([\rho], \mathbf{r}) + \nu_{xc}([\rho], \mathbf{r}) \right] \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

dove con $\nu_{xc}([\rho], \mathbf{r})$ è stato indicato il potenziale di scambio-correlazione

$$\nu_{xc}([\rho], \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

Osserviamo che, essendo ν_{xc} un fattore moltiplicativo, esso agisce in modo puramente locale su ψ_i^{KS} , nonostante la sua dipendenza dalla densità sia fortemente non locale.

Introduciamo l'Hamiltoniano

$$\hat{H}^{KS} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \nu_{eff}$$

con $\nu_{eff} = \nu(\mathbf{r}) + \nu_H([\rho], \mathbf{r}) + \nu_{xc}([\rho], \mathbf{r})$.

Possiamo quindi riscrivere le equazioni di Kohn-Sham nella seguente forma più compatta:

$$\hat{H}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Infine riscriviamo $E_{KS}[\rho]$ tenendo conto di quanto abbiamo trovato:

$$E_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\rho(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}')|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \left\{ E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r})\mu_{xc}[\rho] d\mathbf{r} \right\}.$$

Precisiamo, però che gli autovalori ε_i sopra trovati non hanno significato fisico ad eccezione dell'autovalore dello stato occupato a più alta energia che è pari al potenziale di ionizzazione.

L'unico termine sconosciuto delle equazioni (2.18), (2.20) e (2.21) è il funzionale $E_{xc}[\rho]$. In letteratura sono stati proposti vari metodi per approssimare questo funzionale.

Osserviamo che le equazioni (2.20) e (2.21) hanno forma simile alle equazioni (2.9) e (2.8) (equazioni di Hartree-Fock); possono essere quindi risolte, con una procedura analoga a quella illustrata nel paragrafo 2.3.3.

Anche in questo caso l'uso delle proprietà di simmetria traslazionale e non del sistema porta ai vantaggi già illustrati per la teoria DFT.

Da sottolineare come l'uso di uno sviluppo CO-LCAO per le ψ_i^{KS} ci garantisce di ottenere una $\rho(\mathbf{r})$ con la stessa periodicità del reticolo diretto.

2.4.2 Il funzionale di scambio-correlazione E_{xc}

Come abbiamo già detto, l'unico termine sconosciuto delle equazioni (2.18), (2.20) e (2.21) è il funzionale $E_{xc}[\rho]$. Da qui in poi ci occuperemo dei vari metodi che sono stati proposti per approssimare questo termine.

Local Density Approximation

In questa approssimazione il sistema elettronico, che in generale è disomogeneo, viene considerato localmente omogeneo. Ne risulta che

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] d\mathbf{r}$$

dove $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho]$ è la densità di energia scambio-correlazione per il gas omogeneo. Di questa quantità sono state ottenute buone stime attraverso il Quantum Monte Carlo. La Local Density Approximation (LDA) comporta una approssimazione molto forte della vera distribuzione elettronica e la sua validità dovrebbe essere limitata a sistemi con densità elettronica lentamente variabile. Tuttavia, si verifica che la LDA riproduce in modo accettabile la chimica di molti sistemi, soprattutto nel caso di solidi metallici.

General Gradient Approximation

La LDA, come abbiamo già detto, consente di ottenere buoni risultati nel caso di solidi metallici. Nel caso invece di sistemi molecolari, poichè le proprietà di quest'ultimi dipendono in modo sostanziale dalla disuniformità nella distribuzione di carica, la LDA non è applicabile a meno di accontentarsi di risultati approssimativi. Per questo motivo sono stati sviluppati vari approcci nei quali il contributo di scambio-correlazione non viene più fatto dipendere dal solo valore della densità in un punto, ma anche dal suo gradiente in quel punto. Questo tipo di soluzioni prende il nome comune di General Gradient Approximation (GGA); in questo caso il funzionale E_{xc} assume forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho, \nabla, \rho] d\mathbf{r}.$$

Nella maggior parte dei casi E_{xc}^{GGA} viene inizialmente scomposto nelle due parti di scambio e correlazione, procedendo poi a trovare separatamente due funzionali che approssimino ciascuna delle due parti.

Funzionali ibridi

Per ottenere risultati più accurati rispetto a quelli ricavati con la LDA e la GGA, sono stati sviluppati alcuni funzionali denominati ibridi. In questo tipo di funzionale al contributo di scambio DFT viene mescolata una parte di scambio Hartree-Fock, mentre per il contributo di correlazione si ricorre a uno dei funzionali GGA. Il modo in cui i vari contributi vengono combinati non è univoco e sono state proposte varie parametrizzazioni per realizzarlo. Un esempio di funzionale di questo tipo è il B3 di Becke, in cui i parametri della combinazione sono ricavati in modo semiempirico fittando i risultati ottenuti un certo set di molecole per il quale vale che

$$E_{xc}[\rho] = aE_x^{LDA} + (1 - a)E_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{VWN} + c\Delta E_c^{GGA}. \quad (2.22)$$

ΔE_x^{B88} rappresenta il contributo di scambio del funzionale GGA di Becke; per E_x^{LDA} si utilizza la parametrizzazione di Slater denominata in generale S, mentre E_c^{VWN} è il contributo LDA alla correlazione. L'ultimo termine dipende dal funzionale GGA di correlazione con il quale il B3 viene accoppiato. In campo chimico viene frequentemente utilizzato il funzionale B3LYP per il quale la parte di correlazione della (2.22) è meglio riscritta come:

$$\Delta E_c^{GGA} = cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{VWN}$$

2.4.3 Le interazioni di dispersione

Le interazioni di van der Waals (dispersione) giocano un ruolo importante in molti sistemi chimici e assumono un ruolo fondamentale per i sistemi macromolecolari.

Molti studi hanno mostrato che i funzionali finora proposti per il termine di scambio correlazione non sono in grado di descrivere queste interazioni in modo accurato.

È stato tuttavia proposto da Grimme [36] un metodo per ottenere una corretta descrizione di tali interazioni mediante l'aggiunta di un termine di potenziale empirico della forma C_6R^{-6} all'usuale energia DFT. In particolare:

$$E = E_{DFT} + E_{disp}$$

$$E_{disp} = -s_6 \sum_i \sum_{j=i+1} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dump}(R_{ij})$$

dove C_6^{ij} è il coefficiente di dispersione per la coppia di atomi i e j, s_6 è un fattore di scaling globale che dipende solo dal funzionale scelto e R_{ij} è la distanza interatomica tra l'atomo i e l'atomo j. In letteratura sono state proposte diverse regole di combinazione per il coefficiente di dispersione C_6^{ij} . Nell'attuale implementazione di di CRYSTAL è stato scelto di porre

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$$

secondo quanto riportato da Grimme in un articolo del 2006 [36]. I coefficienti C_6^i sono parametri del modello e descrivono il contributo atomico alle forze di dispersione nel cristallo.

La funzione di damping $f_{dump}(R_{ij})$

$$f_{dump}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_{vdw}-1)}}$$

serve ad annullare la correzione di dispersione nella regione a corto raggio dove i funzionali DFT già descrivono correttamente la funzione d'onda elettronica. Il parametro R_{vdw} è pari la somma dei raggi atomici di Van der Waals degli atomi i e j e determina le distanze per le quali attivare la correzione alle interazioni di dispersione.

Il coefficiente d determina invece quanto è ripida la funzione di damping.

Insieme al modello, Grimme propone dei valori per i parametri empirici introdotti. Studi successivi [37] hanno però contestato questi valori: i raggi di Van der Waals proposti da Grimme sono sottostimati e come conseguenza si ha una sovracorrezione delle interazioni di dispersione che risultano più forti di quello che sono in realtà. Sono stati perciò proposti set di parametri alternativi.

Nel proseguo di questo lavoro confronteremo i risultati ottenuti con tre differenti set di parametri: quello proposto da Grimme et al. nell'articolo originale [36], quello proposto da Civalleri [37] e infine un set, già impiegato in un precedente lavoro sul nylon6 [32], composto dagli stessi parametri di Civalleri tranne che per i raggi di Van der Waals di C, N e O, che sono stati sostituiti con i valori standard riportati da Bondi [49].

Capitolo 3

Dinamica vibrazionale di molecole polimeriche

In questo capitolo riassumiamo i concetti fondamentali di spettroscopia vibrazionale analizzando innanzitutto il caso di una molecola finita per poi passare a quello di un polimero. Inoltre, la struttura vibrazionale del polietilene verrà analizzata nel dettaglio mediante la teoria dei gruppi per tenere in conto con precisione di tutte le proprietà di simmetria.

3.1 Il potenziale intramolecolare e i modi normali

Prima di trattare il caso del polimero infinito analizziamo il caso di un sistema finito [51–53]. Consideriamo una molecola di N atomi pensata come un sistema idealmente isolato. Il potenziale intramolecolare V rappresenta la somma dei contributi di energia potenziale elettrostatica dovuti alle interazioni di tutte le particelle cariche che compongono la molecola (si tratta perciò di interazioni nucleo-nucleo, nucle-elettrone, elettrone-elettrone). Il potenziale intramolecolare dipende quindi dalla reciproca posizione dei nuclei e degli elettroni. Utilizzando l'approssimazione di Born-Oppenheimer è possibile scrivere l'energia potenziale degli N nuclei come $V(\boldsymbol{\xi}) = V(\boldsymbol{\xi})^{n-n} + V(\boldsymbol{\xi})^{eff}$ dove $V(\boldsymbol{\xi})^{n-n}$ rappresenta l'interazione coulombiana tra nuclei e $V(\boldsymbol{\xi})^{eff}$ è il potenziale efficace dovuto agli elettroni, determinato risolvendo l'equazione di Schrödinger per gli elettroni nello stato elettronico fondamentale. Pertanto otteniamo:

$$V = V(\boldsymbol{\xi})$$

dove $\boldsymbol{\xi}$ indica il vettore colonna che raccoglie gli spostamenti relativamente alla geometria di equilibrio delle coordinate cartesiane di tutti gli atomi della molecola studiata. V quindi dipende da $3N$ variabili ed è possibile ottenerne una buona approssimazione nell'intorno del punto di minima energia (punto di equilibrio del sistema) con uno sviluppo in serie di Taylor, arrestandoci al secondo ordine, e approssimando così l'ipersuperficie a un iperparaboloide. Ne risulta un potenziale armonico. Posizioniamo il sistema di riferimento in modo che la sua origine coincida col punto di minima energia. Sulla base di questa ipotesi i primi due termini della serie di Taylor sono pari a zero e il potenziale assume forma

$$V(\boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)^0 \xi_i \xi_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} f_{ij}^x \xi_i \xi_j,$$

dove con $f_{ij}^x = (\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j})^0$ sono dette le costanti di forza e con ξ_i e ξ_j ci riferiamo rispettivamente al dispiazzamento della coordinata cartesiana i -esima e j -esima. Introducendo ora le coordinate cartesiane massapestate $\mathbf{q} = \mathbb{M}^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{\xi}$ otteniamo:

$$V(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} f_{ij}^q q_i q_j, \quad (3.1)$$

dove $f_{ij}^q = (\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j})^0$.

Descriviamo, ora, l'energia cinetica della molecola come

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m \dot{\xi}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (3.2)$$

dove con $\dot{\xi}_i$ e \dot{q}_i sono state indicate le derivate prime rispettivamente di ξ_i e q_i rispetto al tempo. Applicando al caso in questione l'equazione del moto di Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \right) + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}} = 0, \quad (3.3)$$

otteniamo $3N$ equazioni differenziali della forma

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij}^q q_i = 0 \quad j \in [1, 3N]. \quad (3.4)$$

La soluzione di questo sistema è

$$\mathbf{q} = \mathbf{A}_k \cos(\lambda_k^{\frac{1}{2}} t + \varepsilon_k). \quad (3.5)$$

con $\lambda_k = 4\pi^2 c^2 \nu_k^2$, dove c è la costante che identifica la velocità della luce nel vuoto, ν_k è la frequenza vibrazionale in cm^{-1} e ε_k la fase del modo vibrazionale k . Esistono quindi diversi modi vibrazionali, detti modi normali di vibrazione, ognuno dei quali è caratterizzato da una specifica frequenza vibrazionale ν_k e da un vettore \mathbf{A}_k che raccoglie le ampiezze di oscillazione delle coordinate q_k durante il modo considerato. Chiamiamo \mathbf{Q} il vettore che raccoglie i modi vibrazionali normali; si ottiene quindi

$$\mathbf{q} = \mathbf{A}\mathbf{Q}, \quad (3.6)$$

dove \mathbf{A} è la matrice di trasformazione che permette di passare dalle coordinate normali alle coordinate \mathbf{q} e che raccoglie sulle colonne i k vettori \mathbf{A}_k . Per ottenere la matrice \mathbf{A} , sostituiamo l'equazione (3.5) nella (3.4) ottenendo:

$$\sum (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k) A_{ik} = 0 \quad j \in [1, 3N],$$

dove δ_{ij} è il delta di Kronecker. Soluzioni non banali si ottengono annullando il determinante

$$|f_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k| = 0.$$

Dalla risoluzione di questa equazione, detta equazione secolare, si ottengono $3N$ autovalori λ_k dei quali 6 sono nulli e corrispondono alle rotazioni e alle traslazioni della molecola, vista come un corpo rigido. Da qui in poi indicheremo con λ_k i soli $(3N-6)$ autovalori non nulli che corrispondono ai modi normali della molecola. Sostituendo i valori di λ_k nell'equazione (3.1), troviamo i $3N-6$ autovettori A_{ik} che danno le ampiezze di vibrazione per ogni coordinata q . Poichè però le ampiezze sono state ottenute imponendo l'annullamento di un determinante, esse non saranno linearmente indipendenti. Non è quindi possibile ottenere tutti i valori A_{ik} , ma solo i loro rapporti. Al fine di determinarne i valori è necessario effettuare la seguente normalizzazione:

$$\sum_i (l_{ik})^2 = 1 \quad \text{con} \quad l_{ik} = \frac{A_{ik}}{(\sum_i (A_{ik})^2)^{\frac{1}{2}}}.$$

Si osservi che, indicate come $2T = \tilde{\mathbf{q}}\dot{\mathbf{q}}$ l'energia cinetica (di equazione (3.2)) e come $2V = \tilde{\mathbf{q}}\mathbf{F}^q\mathbf{q}$ l'energia potenziale (di equazione (3.1)), dove \mathbf{F}^q rappresenta la matrice delle costanti di forza di elementi $f_{ij}^q = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$, il problema rappresentato dalle equazioni precedenti può essere riassunto in forma matriciale, come:

$$\mathbf{F}^q \mathbf{A} = \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}$$

dove $\mathbf{\Lambda}$ è una matrice di dimensioni $(3N-6) \times (3N-6)$ diagonale che riporta i $3N-6$ autovalori λ_k sulla diagonale. Sulla base dei modi normali \mathbf{Q} possiamo riscrivere le espressioni dell'energia cinetica e potenziale

$$2T = \tilde{\mathbf{Q}}\dot{\mathbf{Q}},$$

$$2V = \tilde{\mathbf{Q}}\mathbf{\Lambda}\mathbf{Q},$$

Abbiamo così espresso l'energia potenziale in forma diagonale; ciò, in termini geometrici, comporta la riduzione dell'iperparaboloide, che rappresenta il potenziale, agli assi principali; la curvatura di tale iperparaboloide lungo una determinata coordinata Q_k è la frequenza caratteristica di quel modo normale.

Ricordando ora che $\mathbf{q} = \mathbb{M}^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{\xi}$, otteniamo che:

$$\boldsymbol{\xi} = \mathbb{M}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{A}\mathbf{Q}.$$

In conclusione, abbiamo descritto la molecola come un insieme di $3N-6$ oscillatori armonici disaccoppiati con frequenze vibrazionali ν_k . Durante ogni modo normale tutte le coordinate cartesiane vibrano alla stessa frequenza (quella caratteristica del modo normale) con ampiezze di vibrazione diverse descritte da \mathbf{A}_k e ogni moto reale della molecola può essere ottenuto come combinazione di modi normali.

Il ragionamento appena svolto in coordinate cartesiane e massa pesate può essere ripercorso anche per altri sistemi di coordinate ottenendo gli stessi risultati. Osserviamo che nel caso delle coordinate interne si ha il vantaggio di avere fin da subito un numero inferiore di variabili, $3N-6$ per una molecola di N atomi. Inoltre le coordinate interne per una molecola poliatomiche comprendono coordinate con un significato "chimico" immediato, quali: coordinate di stiramento dei legami chimici (stretching), deformazioni degli angoli di valenza (bending), deformazioni angolari rispetto ad un piano della molecola (out of plane bending) e variazioni di angoli torsionali. Questo è il motivo per cui spesso le coordinate interne sono preferite nello studio del problema vibrazionale.

3.2 Intensità infrarosse

Un modo per ottenere informazioni sulla struttura di una molecola è studiarne gli spettri vibrazionali [52]. Esistono due tipi di spettri vibrazionali: quelli di assorbimento infrarosso, ottenuti illuminando la molecola con una sorgente infrarossa e rilevando le frequenze della luce assorbita, e gli spettri di scattering Raman per i quali si illumina la molecola con luce in campo visibile e ne si va a raccogliere la radiazione diffusa anelasticamente. In questo lavoro l'attenzione verrà concentrata sugli spettri infrarossi. Analizzeremo sia la posizione in frequenza, che l'intensità delle bande per estrarre le informazioni che esse ci danno sulla struttura molecolare e sui fenomeni chimico/fisici in atto.

Abbiamo già illustrato come sia possibile descrivere le vibrazioni di una molecola in funzione dei modi normali. Uno dei risultati della meccanica quantistica è che un oscillatore armonico quantistico può assorbire solo quanti discreti di energia del valore di $\Delta E = h\nu$, dove ν è la frequenza vibrazionale caratteristica dell'oscillatore. Quindi una molecola assorbirà selettivamente solo le componenti della radiazione infrarossa con frequenza pari a quelle associate ai suoi modi normali. L'assorbimento di energia comporterà per l'oscillatore armonico il salto dal livello vibrazionale iniziale al livello adiacente a maggiore energia.

Conoscendo le frequenze caratteristiche di una molecola, siamo quindi in grado di estrarre alcune informazioni sulla forza dei legami tra gli atomi che la compongono: ad esempio, nel caso di modi di stretching, alte frequenze vibrazionali possono essere indice in prima approssimazione di legami forti; viceversa basse frequenze vibrazionali possono essere dovute a legami più deboli. Questa interpretazione, tuttavia, deve essere valutata con cura in quanto ad influenzare la frequenza vibrazionale interviene in modo rilevante anche la massa degli atomi coinvolti nello stretching.

Un altro dato fornitoci dagli spettri riguarda l'intensità della radiazione assorbita. L'intensità luminosa viene definita come il numero di fotoni che attraversano una sezione unitaria del fascio nell'unità di tempo. Gli spettri infrarossi mostrano, al variare della frequenza nell'intervallo degli infrarossi, bande di assorbimento. L'assorbanza è definita come:

$$\log_{10} \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = -A(\nu),$$

dove $I(\nu)$ è la radiazione luminosa trasmessa dal campione usato per rilevare i dati, mentre $I_0(\nu)$ è la radiazione incidente. Usualmente uno spettro infrarosso è graficato come una curva dove in ascissa compaiono i numeri d'onda vibrazionali ν (400-4000 cm^{-1}), e in ordinata l'assorbanza $A(\nu)$. Lo spettro appare perciò costituito da picchi positivi corrispondenti ai valori delle frequenze caratteristiche vibrazionali ν_k . L'altezza dei picchi dipende dalle caratteristiche della vibrazione che ne è responsabile. Infatti l'intensità assorbita, oltre a dipendere dal numero di molecole poste sul cammino del fascio incidente, dipende anche dall'entità dell'interazione tra il campo elettrico \mathbf{E} , associato alla radiazione, e il dipolo elettrico della molecola \mathbf{M} . Possiamo valutare questa interazione attraverso l'energia di interazione (E^{int}) che risulta essere pari a

$$E^{int} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}.$$

L'intensità assoluta di una banda è definita come

$$I_i = \frac{1}{Cl} \int_{i-esimabanda} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) d\nu \quad (3.7)$$

dove C è la concentrazione del campione usato per le misure, l il suo spessore, I_0 l'intensità luminosa del fascio che incide perpendicolarmente sul campione e I l'intensità luminosa misurata a distanza l dalla superficie del campione. L'intensità infrarossa può essere ricondotta alla seguente relazione:

$$I_i = \frac{N_a \pi g_i}{3c^2} \left| \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_i} \right)^0 \right|^2, \quad (3.8)$$

dove N_a è il numero di Avogadro, g_i è il grado di degenerazione del modo normale i -esimo e \mathbf{M} il momento di dipolo elettrico molecolare totale. Dalla (3.8) si osserva che condizione necessaria perchè avvenga l'assorbimento della radiazione infrarossa è che

$$\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_i} \right)^0 \neq 0 \quad (3.9)$$

Questa condizione porta ad opportune regole di selezione. L'espressione (3.9) può essere compresa sulla base della teoria classica dell'elettromagnetismo osservando che un dipolo oscillante è un emettitore o un assorbitore di radiazioni. Di conseguenza la variazione periodica del momento di dipolo di una molecola che vibra porterà ad un'emissione o ad un'assorbimento di radiazione della stessa frequenza del dipolo. La condizione di assorbimento nel caso quantistico si ottiene richiedendo che non si annulli la probabilità di transizione vibrazionale

$$\int \Psi_i^* \mathbf{M} \Psi_j d\tau \neq 0,$$

dove Ψ_i e Ψ_j rappresentano le funzioni d'onda rispettivamente dello stato iniziale e dello stato finale della molecola. In entrambi i casi si giunge alla condizione (3.9) necessaria al fine di osservare una intensità IR non nulla per il modo normale Q_i . La condizione (3.9) ci fornisce inoltre il legame tra intensità e parametri molecolari del sistema. Osserviamo però che i $\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_i}$ sono di difficile interpretazione poichè riguardano sempre moti vibrazionali di tutti gli atomi implicati nei modi normali Q_i . Si tratta cioè di un osservabile difficilmente riconducibile a proprietà locali (legami, gruppi di atomi) della molecola. Molto spesso si sceglie quindi di lavorare con parametri differenti. In passato [60, 61] si è spesso fatto ricorso ai $\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial R_t}$, definiti dalla seguente equazione:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_i} \right)^0 = \sum_t \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial R_t} \right)^0 L_{ti} \quad \mathbf{R} = \mathbf{LQ}$$

dove \mathbf{R} è il vettore colonna che raccoglie le $3N-6$ coordinate interne e \mathbf{L} la matrice di trasformazione che consente di passare dai modi normali alle coordinate interne. I $\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial R_t} \right)^0$ sono tanti quanti i $\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_i} \right)^0$, ma essendo legati alle coordinate interne invece che ai modi normali, sono di più semplice interpretazione dal punto di vista chimico strutturale; consentono infatti la creazione di modelli che legano l'intensità di assorbimento dello spettro a specifiche coordinate interne.

3.2.1 Problema vibrazionale di un sistema periodico infinito

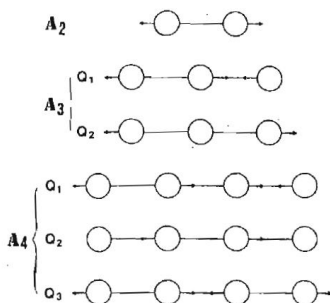
Consideriamo inizialmente il caso semplice di un polimero rappresentato come una catena lineare infinita formata da unità strutturali identiche¹.

Analizziamo in particolare il caso delle vibrazioni di stretching dei legami chimici, essendo queste facili da visualizzare graficamente; discorso identico varrà però anche per tutti gli altri casi.

I moti vibrazionali di tale sistema possono essere descritti partendo dallo studio dei moti di una catena lineare finita a lunghezza crescente.

Consideriamo una catena formata da due sole unità: per questa molecola (A_2) esiste un unico modo di stretching in cui gli atomi oscillano lungo l'asse di legame con frequenza $\nu = 1/2\pi\sqrt{K/\mu}$, $\mu = m/2$. Aggiungiamo ora una terza unità: la molecola (A_3) così ottenuta può invece oscillare secondo due diversi modi longitudinali: Q_1 (stretching simmetrico) e Q_2 (stretching antisimmetrico). Questi due moti si possono pensare come combinazioni diverse (in fase e in opposizione di fase) delle vibrazioni di stretching dei due legami chimici presenti, entrambe identiche all'unico modo normale di A_2 .

Figura 3.1: Modi longitudinali di una catena lineare di lunghezza crescente.



Se ora estendiamo la trattazione ad una generica catena lineare di N unità identiche, otteniamo $N-1$ modi longitudinali che corrispondono a $N-1$ combinazioni di stretching dei legami chimici A-A. Per ognuno di questi modi esisterà una relazione precisa tra l'ampiezza di oscillazione di unità tra loro adiacenti. In particolare, detta A_j^s l'ampiezza di vibrazione tanto più alto sarà il picco, tanto maggiore sarà E^{int} dell'atomo j durante il modo normale s

$$A_{j+1}^s = A_j^s \cos \phi_s$$

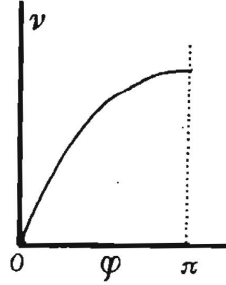
dove

$$\phi_s = \pi(N - s)/N, \quad s = 1, \dots, N$$

È importante sottolineare che lo sfasamento ϕ_s tra le ampiezze di vibrazione di unità adiacenti,

¹La catena lineare infinita formata da unità strutturali identiche è più in generale il prototipo di cristallo infinito unidimensionale in cui le unità strutturali coincidono con la cella cristallina e la sua base.

Figura 3.2: *Curva di dispersione fononica per una catena lineare infinita di unità identiche equidistanziate*



è uno sfasamento spaziale, non temporale: trattandosi di modi normali vibrazionali tutte le unità della catena oscillano con la stessa fase temporale.

Il generico modo s può essere quindi descritto come un'onda stazionaria lungo la catena di lunghezza d'onda $\lambda_s = 2Nd/(N - s)$ dove d è la distanza media tra le due unità (il parametro di cella nel caso del cristallo).

Nel caso di un polimero lineare, la catena è pensata come costituita da infinite unità e quindi si avranno infiniti modi normali longitudinali, ciascuno con la propria frequenza ν_s .

I valori delle infinite frequenze per una unica catena, possono essere diagrammati in funzione dello sfasamento ϕ e il grafico che si ottiene è detto curva di dispersione fononica (figura 3.2). In corrispondenza di ogni di ogni frequenza che appartiene alla curva di dispersione si legge sull'asse delle ascisse la fase appropriata che permette di descrivere la legge con cui sono distribuite lungo la catena le ampiezze di oscillazione. Va notato che in ogni modo normale l'ampiezza di oscillazione di un particolare sito (l'unità n -esima), può essere ricondotta a quella di una unità di riferimento, scelta a piacere tra le infinite unità identiche che formano la catena infinita; questa unità in genere viene indicata con l'indice 0. Vale quindi la relazione:

$$A_n^s = A_0^s \cos(n\phi)$$

Generalizzando ora al caso del sistema periodico tridimensionale, si può dimostrare [2, 58, 59] che il generico fonone \mathbf{Q}_s assume forma:

$$\mathbf{Q}_s(\mathbf{k}) = (\mathbf{A}^s(\mathbf{k}))^{-1} \mathbf{q}_s(\mathbf{k}) \quad \text{con} \quad \mathbf{q}_s(\mathbf{k}) = m \sum_{T_n} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n) \mathbf{q}_s^0$$

dove m è il numero di atomi nella cella cristallina; \mathbf{q}_s^0 è invece una coordinata riferita alla singola unità/cella (nell'esempio di prima lo stretching del legame) e $\mathbf{A}^s(\mathbf{k})$ è il vettore che raccoglie le ampiezze di vibrazione di tutte le unità durante il modo normale s .

Non abbiamo ancora chiarito in che cosa consistono le unità strutturali della catena, dette anche unità traslazionali: queste in generale saranno composte da gruppi di atomi. Le unità traslazionali potranno a loro volta essere suddivise in unità chimiche legate le une alle altre da operazioni di simmetria non traslazionale.

Quanto fatto finora ci ha consentito di tener conto dell'invarianza traslazionale, principale caratteristica di un cristallo. Definendo \mathbf{q}_s^0 in modo opportuno anche la simmetria non traslazionale della unità/cella cristallina può essere inclusa nella trattazione.

Applicando la teoria dei gruppi è infatti possibile dimostrare che, in modo simile al comportamento delle unità traslazionali, le unità chimiche durante un certo modo vibrazionale, oscillano tutte secondo lo stesso modo di vibrazione ma con un certo sfasamento spaziale le une rispetto alle altre. Approfondiremo quanto qui detto successivamente con l'esempio del polietilene; qui ci limitiamo a evidenziare come, anche in questo caso, i modi di vibrazione dell'unità traslazionale vengono descritti specificando le ampiezze di vibrazione di una sola unità chimica di riferimento e le relazioni di fase tra unità chimiche adiacenti; le frequenze di vibrazione possono perciò essere raccolte sotto forma di curve di dispersione fononiche.

Osserviamo infine che dopo la sostituzione di q_i , la matrice \mathbf{F}^q di elementi $f_{ij}^q = (\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j})^0$ può essere convenientemente trasformata in una matrice a blocchi ciascuno dei quali ha forma

$$f_{ij}^q(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{T}_n} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_n) f_{ij}^{0\mathbf{T}_n}$$

dove $f_{ij}^{0\mathbf{T}_n}$ è la derivata seconda di V all'equilibrio rispetto all'atomo i nella cella 0 e l'atomo j nella cella \mathbf{T}_n . Ogni blocco è riferito ad un particolare punto \mathbf{k} del reticolo reciproco e può essere diagonalizzato in maniera indipendente dagli altri.

In particolare noi saremo interessati al caso $\mathbf{k} = 0$ per il quale

$$f_{ij}^q(0) = \sum_{\mathbf{T}_n} f_{ij}^{0\mathbf{T}_n}$$

Si può infatti dimostrare che, mentre per gli oligomeri i moti vibrazionali (raggruppabili per valori discreti dello sfasamento ϕ_s) sono tutti IR e/o Raman attivi, le regole di selezione imposte dalla simmetria traslazionale impongono per un sistema periodico infinito che Γ ($\mathbf{k} = 0$) è l'unico punto del reticolo reciproco per il quale si può avere attività IR e/o Raman. Ulteriori regole di selezione verranno poi dalla simmetria non traslazionale.

3.3 Costruzione delle coordinate di simmetria di una catene ideale infinita di polietilene

Nella sezione 3.2.1 abbiamo iniziato ad introdurre la soluzione del problema vibrazionale nel caso di un sistema periodico infinito.

Qui di seguito illustreremo come attraverso l'applicazione della teoria dei gruppi al gruppo di simmetria del cristallo, non solo sia possibile costruire delle coordinate che rispettino tutte le operazioni di simmetria della cella cristallina, ma anche prevedere a priori quanti e quali modi IR e Raman attivi ci si debba aspettare.

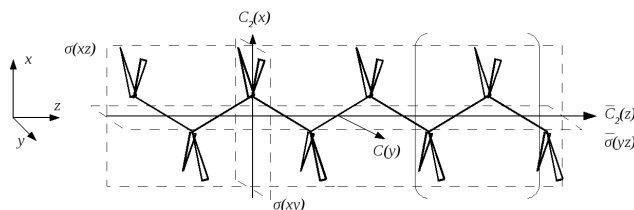
Analizzeremo in particolare il caso del polietilene che per la sua semplice struttura consente uno studio accurato delle sue proprietà di simmetria e dei loro effetti sul problema vibrazionale.

Riportiamo in Appendice B alcuni concetti fondamentali sulla teoria dei gruppi e la simmetria, che ci serviranno nella successiva analisi del polietilene.

Una catena isolata di polietilene possiede una conformazione di minima energia in corrispondenza della conformazione trasplanare. Tale geometria caratterizza un cristallo monodimensionale dove l'unità traslazionale è costituita dal gruppo $-CH_2 - CH_2-$, che si ripete

identico a se stesso a seguito di una traslazione $N \cdot a_0$, dove a_0 ² è il parametro di cella (figura 3.3).

Figura 3.3: *Catena di polietilene.*



3.3.1 Assegnazione del gruppo di linea

Da una semplice ispezione grafica della struttura riportata in figura 3.3 risulta evidente che il gruppo di linea della catena contiene i seguenti elementi di simmetria:

- E (che deve essere sempre presente)
- Un asse screw, $\bar{C}_2(z)$, coincidente con l'asse di catena e caratterizzato da una traslazione $(0,0,c/2)$.
- Un asse, $C_2(y)$, perpendicolare al piano xz e posizionato al centro del legame CC .
- Due assi, $C_2(x)$, ciascuno passante per un carbonio (questi due elementi di simmetria appartengono alla stessa classe).
- Un centro di inversione i posizionato al centro del legame CC .
- Un piano di simmetria, $\sigma(xz)$, contenete lo scheletro della catena
- Un piano glide, $\bar{\sigma}(yz)$ caratterizzato da una traslazione parallela a z di vettore $(0,0,c/2)$
- Due piani di riflessione $\sigma(xy)$, ciascuno passante per gli atomi di un gruppo CH_2 (questi due elementi di simmetria fanno parte della stessa classe).

In tutto abbiamo 10 elementi di simmetria suddivisi in 8 classi. Il factor group del polietilene risulta quindi isomorfo al gruppo \mathcal{D}_{2h} .

²Nei codici di calcolo spesso i polimeri sono trattati come cristalli tridimensionali, in cui un parametro di cella corrisponde al parametro di cella della catena e gli altri due hanno valori molto grandi, tali da poter essere ritenuti come infiniti. In CRYSTAL tali valori sono posti a 500 Å.

In questo modo non è necessario introdurre nei codici di calcolo delle parti specifiche per il calcolo di strutture 1D e 2D, che sono trattati come sistemi 3D.

3.3.2 Struttura della rappresentazione

A questo punto applichiamo i concetti riportati in Appendice B per determinare la struttura della rappresentazione per la catena isolata di polietilene. Scegliamo arbitrariamente le coordinate cartesiane come base per la costruzione della rappresentazione riducibile. Richiamando l'equazione (B.3):

$$n^\gamma = \frac{1}{g} \sum_j g_j n_j^{atomifix} \chi_j^\gamma \chi_j^{cart}$$

$n_j^{atomifix}$ è nullo per quelle operazioni di simmetria che coinvolgono traslazioni (glide planes e screw axis). Anche l'inversione e l'asse $C_2(y)$, che non passano per nessun atomo, hanno $n_j^{atomifix}$ nullo. Quindi solo il piano $\sigma(xz)$ e $\sigma(xy)$ lasciano fissi rispettivamente 2 e 3 atomi della cella. L'identità, invece, lascia fissi tutti e sei gli atomi della cella.

Andiamo a esplicitare ciascun termine della B.3 in tabella:

	E	$\bar{C}_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\bar{\sigma}(yz)$
g_j	1	1	1	2	1	2	1	1
$n_j^{atomifix}$	6	0	0	1	0	3	2	0
χ_j^{cart}	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
$g_j \cdot n_j^{atomifix} \cdot \chi_j^{cart}$	18	0	0	-2	0	6	2	0

Tabella 3.1: *Tabella dei caratteri del gruppo \mathcal{D}_{2h}*

\mathcal{D}_{2h}	E	$\bar{C}_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\bar{\sigma}(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2; y^2; z^2$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Inserendo i termini in Tabella 3.3.2 e quelli della tabella dei caratteri del gruppo \mathcal{D}_{2h} (tabella 3.1) nell'equazione B.3 si la struttura della rappresentazione per la catena isolata del polietilene nella conformazione trans-planare:

$$\Gamma^{cart} = 3A_g + 3B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$$

In totale quindi si ottengono 18 modi vibrazionali, coerentemente con la presenza nel sistema di 18 gradi di libertà. Di questi, 3 sono dovuti a traslazioni rigide della catena (\mathbf{T}_x , \mathbf{T}_y , \mathbf{T}_z), mentre l'ultimo è una rotazione attorno all'asse di catena (\mathbf{R}_z). Rotazioni rigide della catena intorno agli assi \mathbf{x} e \mathbf{y} sono invece vietate per una catena infinita. Dalla tabella dei

caratteri, si verifica che le traslazioni rigide lungo x , y e z sono associate rispettivamente alla rappresentazione B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} e la rotazione rispetto a z è associata alla rappresentazione B_{1g} . Sottraendo questi gradi di libertà dalla relazione precedente si ottiene la seguente struttura della rappresentazione dei moti vibrazionali Γ_{vibr} :

$$\Gamma^{vibr} = 3A_g + 2B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g} + A_u + B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u} \quad (3.10)$$

3.3.3 Coordinate di simmetria

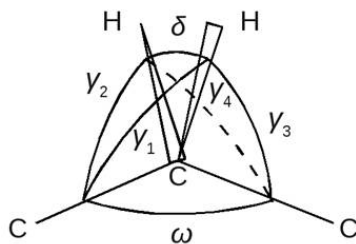
In questo capitolo procederemo alla definizione delle coordinate di simmetria del polietilene per la catena isolata. Le coordinate di simmetria saranno valutate solo al centro della prima zona di Brillouin ($\mathbf{k} = 0$).

Il problema vibrazionale può essere descritto ricorrendo a qualunque set di base di coordinate: coordinate cartesiane degli atomi, coordinate polari, coordinate interne... Le coordinate di simmetria costituiscono un set privilegiato in quanto permettono di ridurre la matrice dinamica ad una forma diagonale o diagonale a blocchi, semplificando enormemente il problema matematico [2, 53].

Le coordinate di simmetria non sempre coincidono con i modi normali (che sono a loro volta combinazioni lineari di coordinate di simmetria di una stessa specie), ma comunque ci consentono di farci una idea qualitativa di come siano fatti quest'ultimi. Nel caso specifico del polietilene, in virtù della semplicità del sistema e delle deboli interazioni intercatena, le coordinate di simmetria corrispondono praticamente ai modi normali [2, 55].

Innanzitutto, per descrivere le coordinate di simmetria è necessario definire un set di coordinate di partenza. Noi abbiamo scelto le coordinate interne in quanto hanno un senso fisico più immediato rispetto alle coordinate cartesiane. L'unità traslazionale del polietilene è composta da 6 atomi; pertanto dobbiamo definire 18 coordinate interne.

Figura 3.4: Coordinate interne dell'unità chimica del polietilene. CH stretching (r), CCC bending (ω), HCH bending (δ) e CCH bending ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ e γ_4).

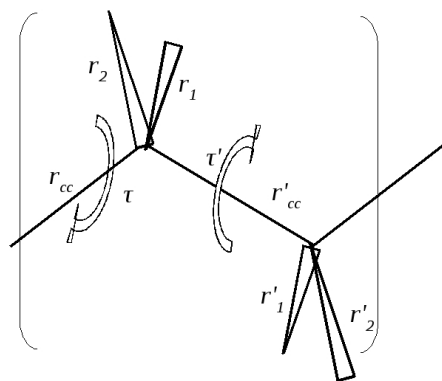


In figura 3.4 è riportata la singola unità chimica. Su questa struttura è possibile definire due CH stretching (r) e sei angoli di valenza: un CCC bending ω , un HCH bending δ e quattro CCH bending $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ e γ_4 . Tuttavia queste ultime sei coordinate non sono linearmente indipendenti; ad esempio la contemporanea apertura degli angoli δ e γ comporta necessariamente la chiusura dell'angolo ω . Il problema appena illustrato è detto ridondanza (branching redundancy [53]) e vedremo in seguito come sia possibile sfruttare la cosiddetta relazione di ridondanza per ridurre il numero di coordinate da sei a cinque.

Infine, se si considera l'intera unità traslazionale è possibile definire altre quattro coordinate interne: i due CC stretching (r_{cc}) e gli angoli torsionali τ (vedi Figura 3.5).

Riassumendo, abbiamo definito 4 coordinate di CH stretching, 2 CC stretching, 12 angoli di valenza (2 CCC , 2 HCH e 8 CCH), che con le due condizioni di ridondanza locale (una per ogni unità chimica) si riducono a 10 coordinate linearmente indipendenti, e due angoli torsionali. Vi sono quindi 18 coordinate interne in totale, pari ai gradi di libertà del sistema.

Figura 3.5: CC stretching (r_{cc}), e angolo torsionale $CCCC$ (θ).

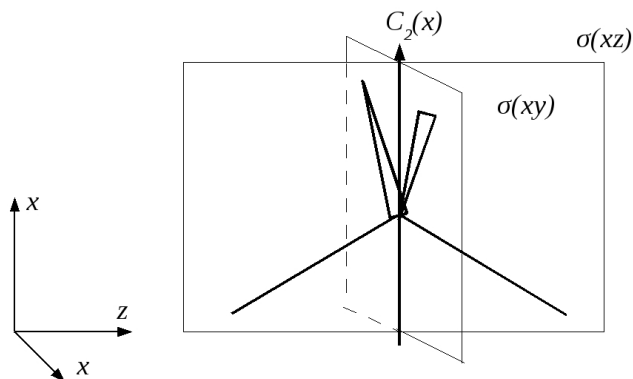


Coordinate di simmetria dell'unità chimica

La singola unità chimica del polietilene è rappresentata in figura 3.6, insieme con il sistema di riferimento usato in precedenza per la catena. Come si può osservare il gruppo chimico possiede un asse $C_2(x)$ e due piani $\sigma_v(xz)$ e $\sigma_v(xy)$, oltre all'identità, e appartiene pertanto al gruppo di punto \mathcal{C}_{2v} .

Proseguiamo con la definizione delle coordinate di simmetria per A) i CH stretching e B) gli angoli di valenza.

Figura 3.6: *Struttura dell'unità chimica del polietilene e suoi elementi di simmetria.*



A) CH stretching Le coordinate di simmetria dei *CH* stretching sono rapidamente definibili con i metodi riportati in letteratura [2, 53]. Noto come una delle due coordinate di *CH* stretching (r_1 o r_2) si trasformi rispetto alle operazioni di simmetria del gruppo di punto \mathcal{C}_{2v} :

$$\begin{array}{c|cccc} \mathcal{C}_{2v} & E & C_2(x) & \sigma_v(xz) & \sigma_v(xy) \\ \hline r_1 & r_1 & r_2 & r_2 & r_1 \end{array}$$

è sufficiente moltiplicare questa riga per i rispettivi caratteri di ciascuna rappresentazione del gruppo \mathcal{C}_{2v} per ottenere le coordinate di simmetria:³

\mathcal{C}_{2v}	E	$C_2(x)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xy)$	coordinate simmetria
A_1	r_1	r_2	r_2	r_1	$S_{CH}^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 + r_2)$
A_2	r_1	r_2	$-r_2$	$-r_1$	
B_1	r_1	$-r_2$	r_2	$-r_1$	
B_2	r_1	$-r_2$	$-r_2$	r_1	$S_{CH}^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 - r_2)$

Risultano pertanto due coordinate: lo stretching simmetrico dei due legami *CH*, che appartiene alla specie A_1 , e lo stretching antisimmetrico, di specie B_2 .

B) Angoli di valenza La generica coordinata di simmetria che coinvolge gli angoli di valenza dell'unità chimica ha forma:

$$S = a\omega + b\delta + c\gamma_1 + d\gamma_2 + e\gamma_3 + f\gamma_4 \quad (3.11)$$

Come detto in precedenza, esiste un problema di ridondanza. La branching redundancy si presenta tutte le volte che un atomo centrale è legato a più di tre atomi. In questo caso infatti si possono definire più di tre angoli di valenza, mentre nello spazio 3D è possibile definire al massimo tre vettori linearmente indipendenti e pertanto alcune coordinate risultano essere ridondanti. Questo fatto ha come conseguenza che se si aprono contemporaneamente 5 angoli di valenza, per esempio δ e i γ_i , un'angolo, in questo caso ω , deve necessariamente chiudersi. Nell'ipotesi di perfetta ibridizzazione sp^3 (angoli di $109^\circ 28'$) la condizione di ridondanza al primo ordine per gli angoli di valenza si dimostra essere la seguente [53]:

$$S_{rid} = \omega + \delta + \sum_i \gamma_i = 0 \quad (3.12)$$

dove ω , δ e γ_i si riferiscono alla variazione degli angoli di valenza rispetto alla configurazione di equilibrio.

Partendo quindi dai sei angoli di valenza, procediamo col definire un set di cinque coordinate di simmetria della forma dell'equazione (3.11), linearmente indipendenti e ortogonali alla

³Il coefficiente $\frac{1}{\sqrt{2}}$ si ottiene dalla condizione di normalizzazione.

condizione di ridondanza (3.12). Queste ultime condizioni sono necessarie per l'ottenimento di una matrice dinamica non singolare.

Il problema matematico così definito ammette infinite soluzioni. Si ricorre quindi a considerazioni sulla fisica del problema per scegliere tra gli infiniti set di coordinate ortogonali alla condizione di ridondanza quello ottimale.

Ipotizziamo per semplicità una perfetta ibridazione sp^3 ; tenendo conto che, indipendentemente dalla geometria del sistema, gli angoli di valenza non sono tutti equivalenti, in quanto connettono entità chimicamente diverse (solo i CCH sono tra loro equivalenti), si ottiene:

$$S_{\Omega}^{A_g} = \frac{5}{\sqrt{30}}\omega - \frac{1}{\sqrt{30}}\delta - \frac{1}{\sqrt{30}} \sum_i \gamma_i$$

$$S_{\Delta}^{A_g} = \frac{4}{\sqrt{20}}\delta - \frac{1}{\sqrt{20}} \sum_i \gamma_i$$

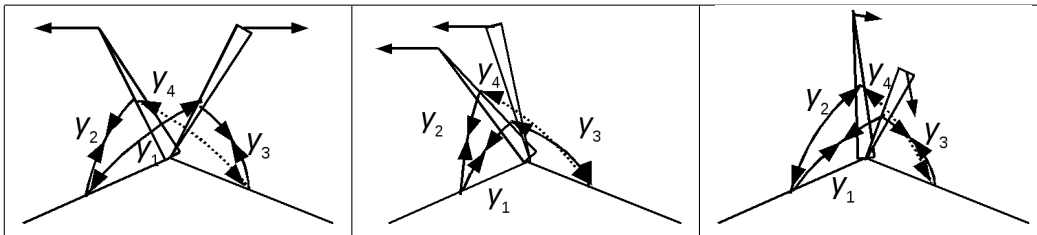
$$S_T^{A_2} = \frac{1}{2}[(\gamma_1 - \gamma_3) - (\gamma_2 - \gamma_4)]$$

$$S_R^{B_2} = \frac{1}{2}[(\gamma_1 + \gamma_3) - (\gamma_2 + \gamma_4)]$$

$$S_W^{B_1} = \frac{1}{2}[(\gamma_1 - \gamma_3) + (\gamma_2 - \gamma_4)]$$

dove $S_{\Omega}^{A_g}$ è la coordinata di CCC bending, mentre $S_{\Delta}^{A_g}$, $S_T^{A_2}$, $S_R^{B_2}$, $S_W^{B_1}$ sono rispettivamente le coordinate di CH_2 scissoring, twisting, rocking e wagging.

Figura 3.7: Coordinate di simmetria che coinvolgono gli angoli di valenza dell'unità chimica del polietilene di twisting, wagging e rocking.



Nel derivare la forma delle coordinate di simmetria (S_{Ω} , S_{Δ} , S_T , S_W , S_R) abbiamo assunto che il sistema avesse geometria tetraedrica. Questa assunzione non è rigorosa nel caso del polietilene; d'altra parte il confronto con i coefficienti ottenuti da Barnes et al. [56] (tabella 3.2) per la geometria corretta non rivela differenze apprezzabili. Pertanto l'approssimazione di geometria tetraedrica è accettabile.

Tabella 3.2: *Coefficienti delle coordinate di simmetria bending, scissoring, wagging, rocking e twisting nell'ipotesi di ibridizzazione sp^3 (tetrahed) ed esatti (Barnes [56]).*

		ω	δ	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
S_Ω	tetrahed	0.9129	-0.1826	-0.1826	-0.1826	-0.1826	-0.1826
	Barnes	0.9096	-0.1803	-0.1871	-0.1871	-0.1871	-0.1871
S_Δ	tetrahed		0.8944	-0.2236	-0.2236	-0.2236	-0.2236
	Barnes		0.9009	-0.2170	-0.2170	-0.2170	-0.2170
S_W	tetrahed			0.5	0.5	-0.5	-0.5
	Barnes			0.5	0.5	-0.5	-0.5
S_R	tetrahed			0.5	-0.5	0.5	-0.5
	Barnes			0.5	-0.5	0.5	-0.5
S_T	tetrahed			0.5	-0.5	-0.5	0.5
	Barnes			0.5	-0.5	-0.5	0.5

Coordinate di simmetria dell'unità traslazionale

Vediamo ora come sia possibile costruire in modo rigoroso le coordinate di simmetria dell'unità traslazionale a partire dalle coordinate di simmetria dell'unità chimica. L'unità traslazionale del polietilene è costituita da due unità chimiche legate tra loro dall'asse screw $\bar{C}_2(z)$. Il factor group della catena del polietilene è pertanto definibile dalla “combinazione” (matematicamente, dal prodotto diretto) del gruppo di punto dell'unità chimica \mathcal{C}_{2v} e il gruppo di linea costituito da $E, \bar{C}_2(z)$. Si verifica rapidamente che la combinazione delle operazioni di simmetria dei due gruppi dà luogo alle seguenti operazioni di simmetria:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{C}_{2v} \otimes E = \mathcal{C}_{2v} \\ \bar{C}_2(z) \otimes C_2(x) = C_2(y) \\ \bar{C}_2(z) \otimes \sigma(xz) = \bar{\sigma}(yz) \\ \bar{C}_2(z) \otimes \sigma(xy) = i \end{array} \right.$$

Il factor group dell'unità traslazionale comprende quindi $\{E, \bar{C}_2(z), C_2(y), C_2(x), i, \sigma(xy), \sigma(xz), \bar{\sigma}(yz)\}$ e perciò è isomorfo al gruppo di punto \mathcal{D}_{2h} , coerentemente con quanto visto in precedenza (sezione 3.3.1).

Quindi le coordinate di simmetria dell'unità chimica rappresentano un buon set di base per descrivere le coordinate di simmetria della catena polimerica, in quanto esse rispettano in partenza molte delle operazioni di simmetria della catena. Non resta altro che partire da tali coordinate per definire delle nuove coordinate, per l'intera unità traslazionale, che rispettino lo screw axis (si veda Appendice A). Si intuisce che tali coordinate sono date dalle due unità chimiche che vibrano in fase e fuori fase lungo le coordinate identificate in precedenza.

Da ciò consegue che *i*) ogni coordinata definita sull'unità chimica splitta in due coordinate della unità traslazionale, la combinazione in fase con carattere +1 rispetto allo screw axis e quella fuori fase con carattere -1; *ii*) la specie di simmetria di ciascuna di queste coordinate è immediatamente definita dalla simmetria rispetto all'unità chimica e allo screw axis.

Noto infatti come queste coordinate si trasformino rispetto alle operazioni ($E, C_2(x), \sigma(xz), \sigma(xy)$ e $\bar{C}_2(z)$), subito definito come esse si trasformano rispetto alle operazioni restanti ($C_2(y), i, \bar{\sigma}(xz)$), in virtù della proprietà di chiusura del gruppo.

Illustriamo gli ultimi concetti con un esempio. Si consideri il modo dell'unità chimica di CH stretching antisimmetrico. Questi è di specie B_2 e dà luogo a due coordinate di simmetria della catena, una con carattere $+1$ rispetto al $\bar{C}_2(z)$ e una con carattere -1 . Se consideriamo nella tabella dei caratteri del gruppo \mathcal{D}_{2h} quelle specie che si comportano allo stesso modo della specie B_2 per le operazioni di simmetria in comune:

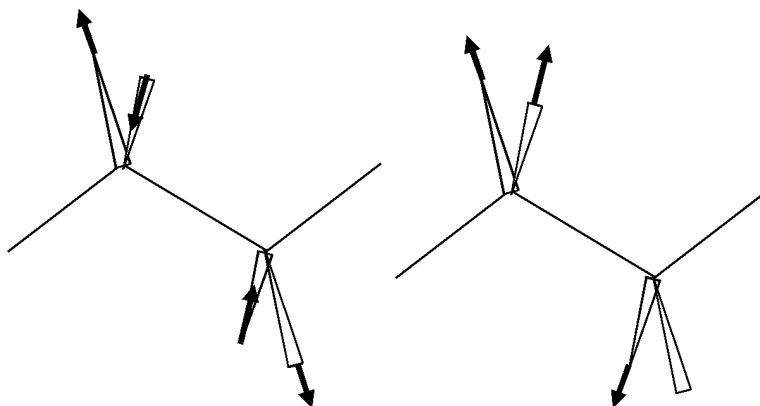
E	$C_2(x)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(xy)$
1	-1	-1	1

troviamo le seguenti specie del gruppo \mathcal{D}_{2h} :⁴

E	$\bar{C}_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\bar{\sigma}(xy)$	
1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	B_{1g}
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	B_{2u}

per cui risulta che la combinazione in fase e fuori fase della coordinata di CH stretching antisimmetrico sono rispettivamente di specie B_{1g} e B_{2u} . Analizzando come i due modi in questione, riportati in figura 3.8 si comportano rispetto alle operazioni di simmetria dell'unità traslazionale, si verifica immediatamente che questi corrispondono effettivamente alle specie di simmetria dette in precedenza.

Figura 3.8: *Coordinate di simmetria di CH stretching antisimmetrico in fase (pannello di sinistra) e fuori fase (pannello a destra).*



Applicando gli stesso argomenti uno può attribuire la specie di simmetria alle combinazioni in fase e fuori fase rispetto al $\bar{C}_2(z)$ per ciascuna delle coordinate di simmetria dell'unità chimica, come riportato nelle prime sette righe di tabella 3.3.

⁴Si noti che le colonne delle operazioni $\sigma(xz)$ e $\sigma(xy)$ sono scambiate.

CC stretching e angoli torsionali La definizione delle coordinate di simmetria che coinvolgono i CC stretching r_{cc} e gli angoli torsionali non sono affrontabili con la stessa procedura, in quanto questi gradi di libertà sono definiti soltanto sull'unità traslazionale (vedi 3.3.3). Consideriamo per primo il caso dei CC stretching: noto come una coordinata CC si trasforma per effetto delle operazioni di simmetria,

\mathcal{D}_{2h}	E	$\bar{C}_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\bar{\sigma}(yz)$
r_{cc}	r_{cc}	r'_{cc}	r_{cc}	r'_{cc}	r_{cc}	r'_{cc}	r_{cc}	r'_{cc}

si ottengono le seguenti coordinate di simmetria:

\mathcal{D}_{2h}	E	$\bar{C}_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\bar{\sigma}(yz)$	coordinate simmetria
A_g	r_{cc}	r'_{cc}	r_{cc}	r'_{cc}	r_{cc}	r_{cc}	r'_{cc}	r_{cc}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(r_{cc} + r'_{cc})$
B_{1g}	r_{cc}	r'_{cc}	$-r_{cc}$	$-r'_{cc}$	r_{cc}	r_{cc}	$-r'_{cc}$	$-r_{cc}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(r_{cc} - r'_{cc})$
B_{2g}	r_{cc}	$-r'_{cc}$	r_{cc}	$-r'_{cc}$	r_{cc}	$-r'_{cc}$	r_{cc}	$-r'_{cc}$	
B_{3g}	r_{cc}	$-r'_{cc}$	$-r_{cc}$	r'_{cc}	r_{cc}	$-r'_{cc}$	$-r_{cc}$	r'_{cc}	
A_u	r_{cc}	r'_{cc}	r_{cc}	r'_{cc}	$-r_{cc}$	$-r'_{cc}$	$-r_{cc}$	$-r'_{cc}$	
B_{1u}	r_{cc}	r'_{cc}	$-r_{cc}$	$-r'_{cc}$	$-r_{cc}$	$-r'_{cc}$	r_{cc}	r'_{cc}	
B_{2u}	r_{cc}	$-r'_{cc}$	r_{cc}	$-r'_{cc}$	$-r_{cc}$	r'_{cc}	$-r_{cc}$	r'_{cc}	
B_{3u}	r_{cc}	$-r'_{cc}$	$-r_{cc}$	r'_{cc}	$-r_{cc}$	r'_{cc}	r_{cc}	$-r'_{cc}$	

È possibile definire quindi una coordinata di specie A_g ed una di specie B_{2g} .

Procedendo nello stesso modo otteniamo due coordinate di simmetria che coinvolgono gli angoli torsionali: una di specie A_u ($1/\sqrt{2}(\tau + \tau')$) e l'altra di specie B_{2u} ($1/\sqrt{2}(\tau - \tau')$).

In tabella 3.3 sono riassunte in forma matematica le coordinate di simmetria della unità traslazionale ottenute con questa analisi ⁵.

In tabella 3.4 classifichiamo le coordinate dell'unità traslazionale per simmetria e confrontiamo il risultato con la struttura della rappresentazione del problema vibrazionale ottenuto nella sezione 3.3.2. Si noti che i nostri risultati non coincidono con le previsioni dettate dalla simmetria. Ciò è dovuto alla scelta di trattare l'unità traslazionale come un segmento isolato e non come un frammento di una catena infinita. Nella prossima sezione vedremo come attraverso la ridondanza polimerica è possibile tener conto anche di questo.

⁵A questo punto, per generare le coordinate di simmetria dell'intera catena a partire da quelle dell'unità traslazionale, dovremmo moltiplicare quest'ultime per i caratteri delle rappresentazioni del gruppo delle traslazioni (come viene fatto in Appendice A).

Noi però siamo interessati solo al caso $\mathbf{k} = 0$ (carattere di tutte le rappresentazioni +1); quindi le coordinate di simmetria per tutta la catena sono date dall'oscillazione in fase delle coordinate di simmetria dell'unità traslazionale.

Tabella 3.3: *Coordinate di simmetria dell'unità traslazionale. La generica coordinata è scritta come la combinazione dei contributi delle generiche coordinate della prima unità chimica (X) e della seconda (X').*

unità chimica	unità traslazionale	
	in fase	opposizione di fase
$S_{CH}^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 + r_2)$	$S_{CH}^{A_g} = \frac{1}{2}[(r_1 + r_2) + (r_1 + r_2)']$	$S_{CH}^{B_{3u}} = \frac{1}{2}[(r_1 + r_2) - (r_1 + r_2)']$
$S_{CH}^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 - r_2)$	$S_{CH}^{B_{1g}} = \frac{1}{2}[(r_1 - r_2) + (r_1 - r_2)']$	$S_{CH}^{B_{2u}} = \frac{1}{2}[(r_1 - r_2) - (r_1 - r_2)']$
$S_{\Omega}^{A_1} = \omega - \delta - \sum \gamma_i$	$S_{\Omega}^{A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Omega + \Omega']$	$S_{\Omega}^{B_{3u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Omega - \Omega']$
$S_{\Delta}^{A_1} = \delta - \sum \gamma_i$	$S_{\Delta}^{A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Delta + \Delta']$	$S_{\Delta}^{B_{3u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Delta - \Delta']$
$S_T^{A_2} = \frac{1}{2}[(\gamma_1 - \gamma_3) - (\gamma_2 - \gamma_4)]$	$S_T^{A_u} = \frac{1}{\sqrt{2}}[T + T']$	$S_T^{B_{3g}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[T - T']$
$S_W^{B_1} = \frac{1}{2}[(\gamma_1 - \gamma_3) + (\gamma_2 - \gamma_4)]$	$S_W^{B_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[W + W']$	$S_W^{B_{2g}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[W - W']$
$S_R^{B_2} = \frac{1}{2}[(\gamma_1 + \gamma_3) - (\gamma_2 + \gamma_4)]$	$S_R^{B_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[R + R']$	$S_R^{B_{2u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[R - R']$
	$S_{cc}^{A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}[r_{cc} + r'_{cc}]$	$S_{cc}^{B_{2g}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[r_{cc} - r'_{cc}]$
	$S_{\tau}^{B_{2u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\tau + \tau']$	$S_{\tau}^{A_u} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\tau - \tau']$

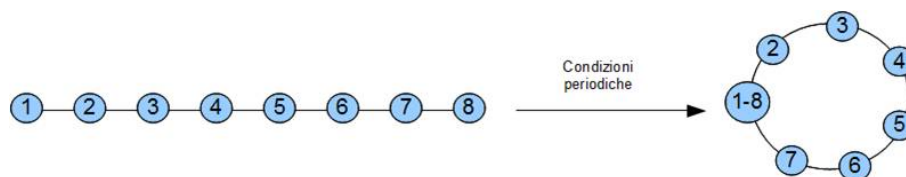
Tabella 3.4: *Confronto tra il numero di coordinate appartenenti alle differenti specie di simmetria ottenute dall'analisi di questa sezione e ottenute dalla struttura della rappresentazione.*

specie simmetria	coordinate simmetria	struttura rappresentazione
A_g	4	3
B_{1g}	2	2
B_{2g}	2	2
B_{3g}	1	1
A_u	2	1
B_{1u}	1	1
B_{2u}	3	2
B_{3u}	3	2
totale	18	14

La ridondanza polimerica

Attraverso le condizioni periodiche la singola catena di polietilene viene rappresentata come un anello di raggio infinito; da ciò consegue che l'ultimo atomo della catena deve muoversi esattamente come il primo poiche sono lo stesso atomo.

Figura 3.9: *Raffigurazione delle condizioni periodiche al contorno. Consideriamo per semplicità una catena finita di 8 atomi; le condizioni periodiche impongono che l'atomo 1 coincida con l'atomo 8: l'atomo 1 e l'atomo 8 devono perciò essere soggetti agli stessi spostamenti durante i moti vibrazionali.*



Più precisamente le condizioni periodiche impongono che la cella 1 sia identica alla cella N anche durante il moto di vibrazione. Ciò ha due conseguenze (tra loro equivalenti)⁶:

- Il volume totale di N celle consecutive⁷ deve mantenersi costante durante il moto vibrazionale;
- La distanza di due atomi in posizione equivalente a N celle di distanza deve rimanere costante durante il moto vibrazionale;

⁶Queste due conseguenze sono valide solo nel caso di un sistema ciclico con raggio di curvatura infinito, condizione sicuramente soddisfatta nel caso di un cristallo

⁷N è lo stesso che appare nel teorema di Bloch

Poichè noi stiamo analizzando solo il caso di $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, possiamo limitarci a imporre queste condizioni su una sola cella, semplificando così le nostre considerazioni.

La combinazione di certe coordinate di simmetria unitamente alla condizione di ridondanza polimerica imporranno uno spostamento nullo su tutti gli atomi e gli elementi della matrice dinamica associati a tali modi risulteranno quindi nulli. Queste combinazioni sono le coordinate in eccesso che non rappresentano moti reali del cristallo.

Per individuare queste vibrazioni “fasulle” la simmetria può essere di aiuto ancora una volta. Sappiamo dalla tabella 3.4 che alcune specie di simmetria contengono più modi di quelli che ci aspettiamo dalla struttura della rappresentazione vibrazionale. Poichè modi appartenenti a specie di simmetria diverse non si mischiano, non è necessario combinare tutte le coordinate di simmetria ottenute ma è sufficiente lavorare separatamente sulle operazioni appartenenti alle diverse specie di simmetria, concentrandosi là dove si hanno coordinate in eccesso. Nel nostro caso quindi ci focalizziamo sui gruppi A_g , A_u , B_{2u} e B_{3u} .

Nota la geometria del sistema e il problema vibrazionale, è possibile combinare per via analitica i modi delle specie con un numero eccessivo di coordinate per determinare quelle combinazioni in cui gli atomi sono fissi ⁸.

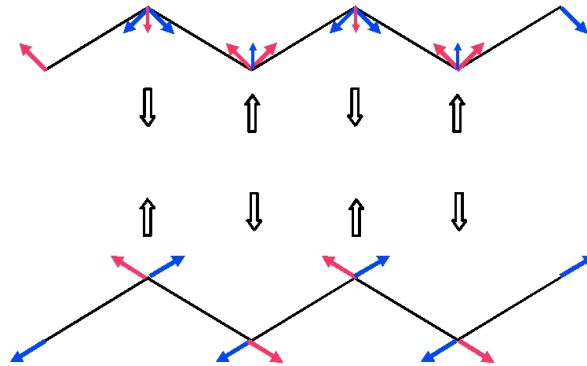
Se però si è interessati solo ad una idea qualitativa, come nel nostro caso, si può lavorare per via grafica.

Ridondanza polimerica di specie A_g Le coordinate di simmetria di specie A_g sono le seguenti:

$$\{S_{ch}^{A_g}, S_{\Omega}^{A_g}, S_{\Delta}^{A_g}, S_{cc}^{A_g}\} = \left\{ \frac{1}{2}[(r_1 + r_2)^0 + (r_1 + r_2)^1], \frac{1}{\sqrt{2}}[\Omega^0 + \Omega^1], \frac{1}{\sqrt{2}}[\Delta^0 + \Delta^1], \frac{1}{\sqrt{2}}[r_{cc}^0 + r_{cc}^1] \right\} \quad (3.13)$$

Dall'applicazione della condizione di ridondanza polimerica risulta che i modi $S_{\Omega}^{A_g}$ e $S_{cc}^{A_g}$ hanno contributi nulli lungo l'asse di catena ed opposti in direzione ortogonale, come riportato in figura 3.10.

Figura 3.10: *Condizione di ridondanza polimerica per i modi di specie A_g .*



⁸Si devono andare a combinare gli spostamenti subiti da ciascun atomo a causa dei modi di vibrazione di una certa specie e andare a vedere quali combinazioni danno spostamento nullo

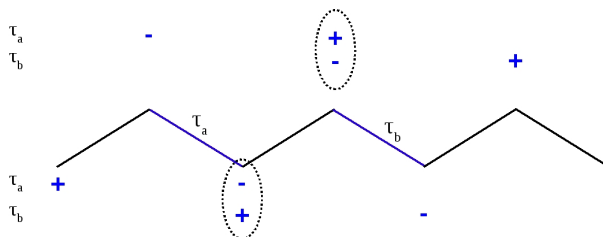
La seguente combinazione dà spostamento nullo per tutti gli atomi (a patto di scegliere in maniera opportuna i coefficienti definiti a priori positivi):

$$aS_{\Omega}^{A_g} + bS_{cc}^{A_g}$$

Si noti che la combinazione opposta rispetto a quella di figura 3.10, in cui i gruppi CH_2 si allontanano in direzione x rispetto all'asse di catena, è una coordinata di simmetria di specie A_g e deve essere considerata in questa analisi.

Ridondanza polimerica di specie A_u e B_{2u} Il problema della ridondanza polimerica per queste due coordinate presto risolto. Infatti si consideri l'effetto di due angoli torsionali equivalenti, appartenenti a due celle adiacenti come illustrato in figura 3.11. Questi impongono sulle due unità chimiche del polietilene un effetto uguale ed opposto, risultando in uno spostamento nullo della cella della catena polimerica. Quindi entrambe le coordinate di simmetria associate agli angoli torsionali non corrispondono a modi vibrazioni del sistema. Il polietilene non possiede gradi di libertà torsionali a $\mathbf{k} = 0$.

Figura 3.11: Condizione di ridondanza polimerica applicata a due angoli torsionali equivalenti, appartenenti a celle adiacenti.



Ridondanza polimerica di specie B_{3u} Le coordinate di simmetria di specie B_{3u} sono le seguenti:

$$\{S_{ch}^{B_{3u}}, S_{\Omega}^{B_{3u}}, S_{\Delta}^{B_{3u}}\} = \left\{ \frac{1}{2}[(r_1 + r_2)^0 - (r_1 + r_2)^1], \frac{1}{\sqrt{2}}[\Omega^0 - \Omega^1], \frac{1}{\sqrt{2}}[\Delta^0 - \Delta^1] \right\}$$

Si noti che la condizione di ridondanza polimerica sul modo di bending $S_{\Omega}^{B_{3u}}$ (figura 3.12) impone uno spostamento nullo degli atomi di carbonio, pertanto questa coordinata sarà da escludere dall'analisi.

Figura 3.12: Applicazione della condizione di ridondanza polimerica alla coordinata di bending antisimmetrico degli angoli CCC.

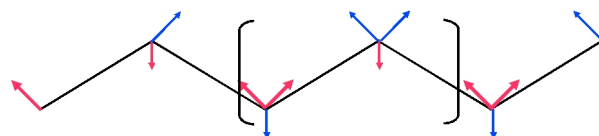
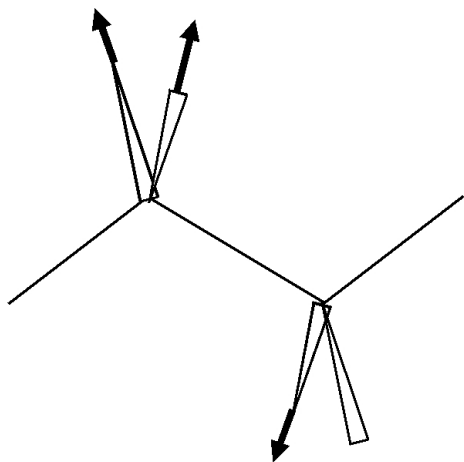
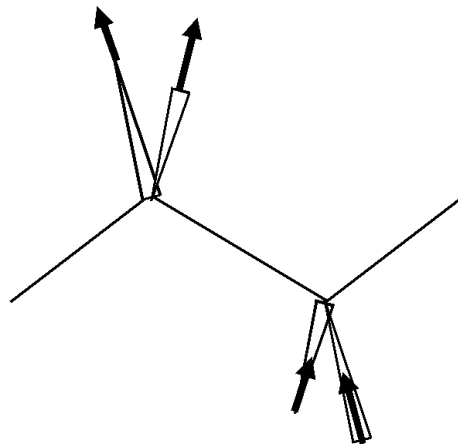


Tabella 3.5: *Coordinate di simmetria ottenute dall'analisi di questa sezione.*

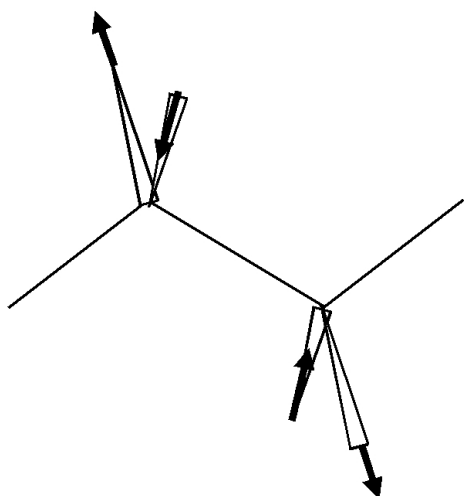
1) *CH stretching simmetrico in fase (A_g)*



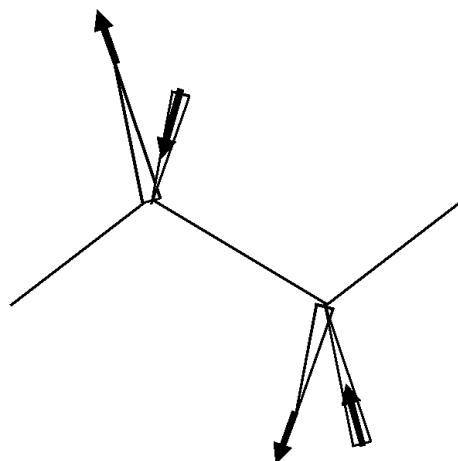
2) *CH stretching simmetrico fuori fase (B_{3u})*



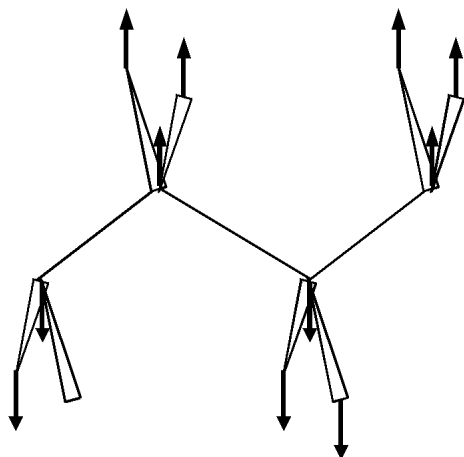
3) *CH stretching antisimmetrico in fase (B_{1g})*



4) *CH stretching antisimmetrico fuori fase (B_{2u})*



5) *modo di scheletro: CC stretching in fase + CCC bending in fase (A_g)*



6) *modo di scheletro: CC stretching fuori fase (B_{2g})*

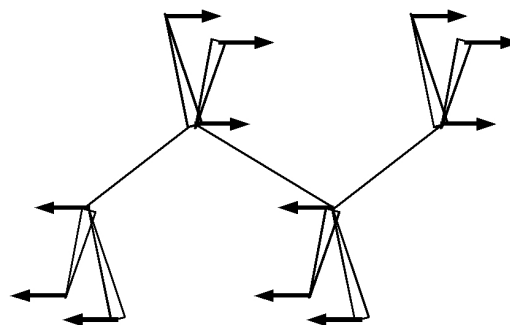
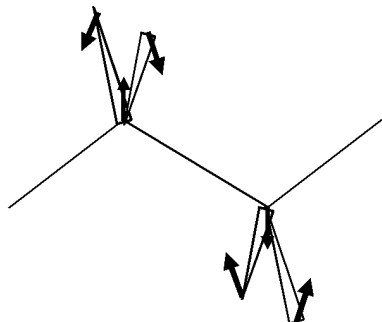
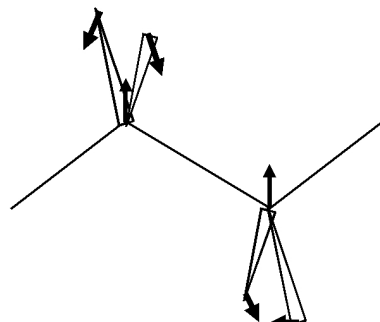


Tabella 3.5: *Coordinate di simmetria ottenute dall'analisi di questa sezione.*

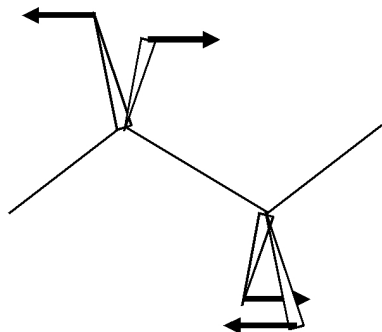
7) scissoring in fase (A_g)



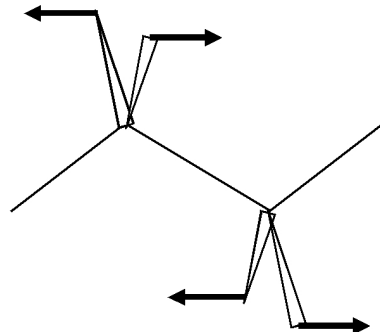
8) scissoring fuori fase (B_{3u})



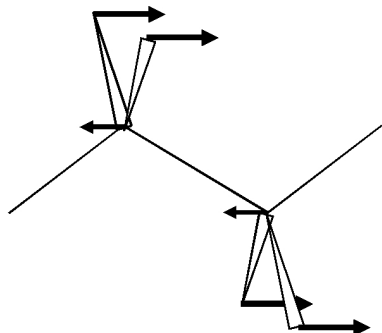
9) twisting in fase (A_u)



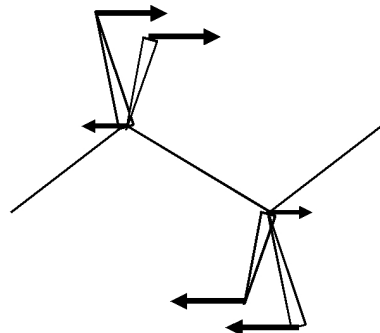
10) twisting fuori fase (B_{3g})



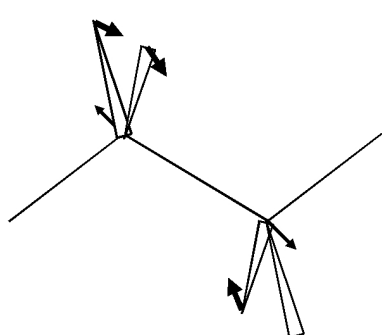
11) wagging in fase (B_{1u})



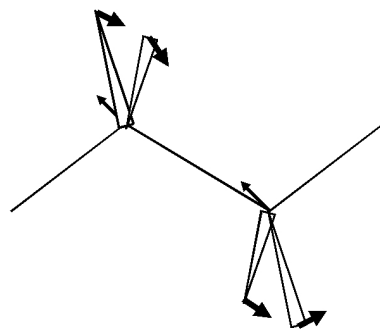
12) wagging fuori fase (B_{2g})



13) rocking in fase (B_{1g})



14) rocking fuori fase (B_{2u})



3.3.4 Risultati per la catena isolata

Nelle sezioni precedenti abbiamo svolto un'analisi approfondita della simmetria della singola catena del polietilene. Abbiamo assegnato il gruppo di linea di questo sistema, ne abbiamo determinato la struttura della rappresentazione e ne abbiamo costruito le coordinate di simmetria. Vediamo ora quali informazioni possiamo ottenere da queste analisi a riguardo dello spettro IR e Raman della singola catena del polietilene.

La struttura della rappresentazione vibrazionale, riportata in equazione (3.10), ci dice che la singola catena del polietilene ha 8 modi Raman attivi, di cui tre di specie A_g , due B_{1g} , due B_{2g} e una B_{3g} , e 5 modi IR attivi, una di specie B_{1u} , due B_{2u} e due B_{3u} . Da sottolineare come, a causa della presenza di un centro di inversione sulla catena, valga il principio di mutua esclusione IR-Raman: i modi IR attivi non sono Raman attivi e viceversa. Esiste inoltre un modo, di specie A_u che nella singola catena non è attivo nè all'IR nè al Raman.

Con la costruzione delle coordinate di simmetria riportate in tabella 3.5, siamo anche in grado di farci un'idea della forma di questi modi normali spettroscopicamente attivi. In particolare, se assumiamo che i modi normali coincidano con le coordinate di simmetria, possiamo dare una descrizione fisica ai modi IR/Raman attivi e possiamo vedere, per esempio, l'orientazione del momento di dipolo durante la vibrazione per i modi IR attivi. I modi normali possono pertanto essere classificati in funzione della loro attività alla spettroscopia IR o Raman come riportato nella tabella seguente.

Tabella 3.6: *Classificazione delle coordinate di simmetria della catena isolata del polietilene all-trans secondo l'attività IR/Raman. Alla descrizione del modo è seguita in parentesi il numero che indica la rappresentazione della coordinata in tabella 3.5.*

modi IR attivi		modi Raman attivi		modi non attivi	
specie	descrizione	specie	descrizione	specie	descrizione
B_{1u}	wagging in fase (11)	A_g	CH stretching in fase (1)	A_u	twisting in fase (9)
			scissoring in fase(7)		
			modo di scheletro: CC stretching CCC bending (5)		
B_{2u}	CH stretching antisimmetrico fuori fase (4)	B_{1g}	CH stretching antisimmetrico in fase (3)		
	rocking fuori fase (14)		rocking in fase (13)		
B_{3u}	CH stretching simmetrico fuori fase (2)	B_{2g}	wagging fuori fase (12) modo di scheletro: CC stretching fuori fase (6)		
	scissoring fuori fase (8)	B_{3g}	twisting fuori fase (10)		

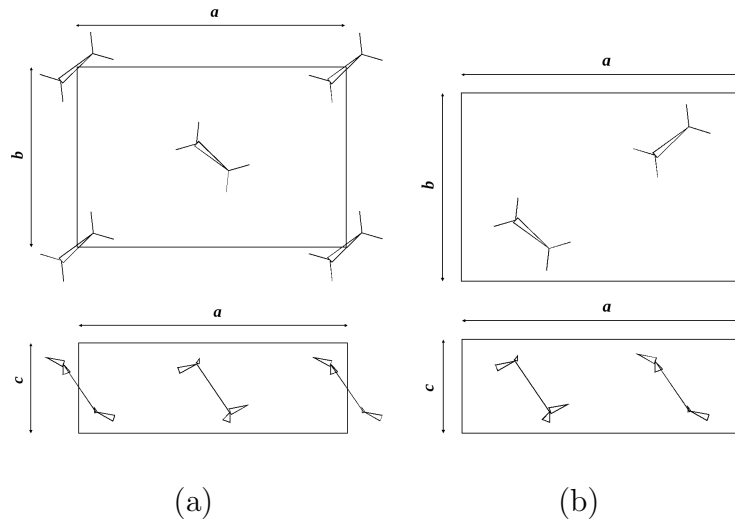
3.4 Coordinate di simmetria del cristallo del polietilene

Il polietilene si presenta in fase cristallina con una cella convenzionale ortorombica, contenente due segmenti di catena $-CH_2-CH_2-$ e con i seguenti parametri di cella [54]:

$$a = 7.417\text{\AA} \qquad b = 4.945\text{\AA} \qquad c = 2.547\text{\AA}$$

Le catene nel cristallo mantengono una struttura transplanare. Una rappresentazione schematica della cella cristallina del polietilene è riportata in figura 3.13a-b:

Figura 3.13: *Rappresentazione della cella convenzionale del polietilene.*



Prendiamo il sistema di riferimento coincidente con gli assi della cella, con x , y , z rispettivamente coincidenti con a , b , c .

Poichè il cristallo di polietilene possiede i seguenti elementi di simmetria:

$$\{E, \bar{C}_2(z), \bar{C}_2(y), \bar{C}_2(x), i, \sigma_{xy}, \bar{\sigma}_{xz}, \sigma_{yz}\}$$

il factor group del polietilene è isomorfo al gruppo di punto \mathcal{D}_{2h} (gruppo spaziale P_{nam}).

3.4.1 Struttura della rappresentazione

Procediamo ora alla determinazione della struttura della rappresentazione dei modi di vibrazione per il cristallo 3D del polietilene.

Tutte le operazioni di simmetria che coinvolgono traslazioni (glide planes e screw axis) non lasciano fisso alcun atomo. Anche l'inversione rispetto al punto medio del legame CC non lascia atomi fissi nella loro posizione originale. Quindi solo il piano σ_{xy} lascia fissi i sei atomi che giacciono su di esso, oltre chiaramente all'identità, che lascia tutti e 12 gli atomi della cella nella loro posizione originale.

Come sottolineato nella sezione precedente, alcuni elementi sono presenti più di una volta nella cella convenzionale: lo screw axis $C_2(z)$, l'identità i e il piano di riflessione $\sigma(xy)$

I caratteri χ_j^{cart} si verificano immediatamente

Tabella 3.7: Parametri $g_j, n_j^{atomifix}$ e χ_j^{cart} per il calcolo della struttura della rappresentazione del cristallo del polietilene.

	E	$\bar{C}_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\bar{\sigma}(yz)$
g_j	1	2	1	1	2	2	1	1
$n_j^{atomifix}$	12	0	0	0	0	6	0	0
χ_j^{cart}	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
$g_j \cdot n_j^{atomifix} \cdot \chi_j^{cart}$	36	0	0	0	0	12	0	0

Utilizzando tali parametri nell'equazione (B.3), unitamente alla tabella dei caratteri del gruppo \mathcal{D}_{2h} si ottiene la struttura della rappresentazione per i modi di vibrazione del cristallo del polietilene:

$$\Gamma^{cart} = 6A_g + 6B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 3B_{1u} + 6B_{2u} + 6B_{3u}$$

per un totale di 36 modi, coerentemente con la presenza di 36 gradi di libertà nel sistema. Bisogna ricordare comunque che di questi 36 modi, 3 corrispondono a traslazioni rigide del cristallo lungo le coordinate x, y, z e apparterranno alle specie B_{1u}, B_{2u} e B_{3u} (vedi la tabella dei caratteri 3.1). Ricordiamo inoltre che un cristallo tridimensionale infinito non possiede gradi di libertà rotazionali.

Sottraendo le tre traslazioni la rappresentazione dei modi di vibrazione per questo sistema risulta:

$$\Gamma^{vib} = 6A_g + 6B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 2B_{1u} + 5B_{2u} + 5B_{3u}$$

3.4.2 Relazione catena-cristallo

Il site group permette di stabilire la connessione tra le proprietà del singolo costituente del cristallo (la molecola o, nel caso del polietilene, la catena polimerica) e quelle dell'intero cristallo.

La site symmetry di uno specifico sito di un cristallo è definito come il sottogruppo di operazioni di simmetria del cristallo che lasciano quel sito in una configurazione equivalente. Considerando come sito la singola catena di polietilene nel cristallo, il site group è costituito da tutte le operazioni di simmetria del cristallo che non scambiano le catene della cella. Durante l'assegnazione dello space group del polietilene abbiamo evidenziato che le operazioni di simmetria che non scambiava le catene della cella sono le seguenti:

$$\{E, \bar{C}_2(z), i, \bar{\sigma}_{xy}\}$$

quindi il site group della singola catena di polietilene nel cristallo è isomorfo al gruppo puntuale \mathcal{C}_{2h} .

Il site group consente di costruire la corrispondenza tra i modi di vibrazione della catena isolata e del cristallo ed estrarre quindi informazioni importanti riguardo all'attività IR e Raman dei modi di vibrazione del cristallo. Per definire questa correlazione sarebbe sufficiente consultare la tabella di correlazione relativa ai gruppi \mathcal{D}_{2h} e \mathcal{C}_{2h} , tuttavia per completezza

mostriamo come sia possibile risalire a questa corrispondenza sulla base delle tabelle dei caratteri dei due gruppi riportate qui di seguito. Nella tabella del gruppo \mathcal{D}_{2h} , riportata di seguito, sono evidenziate le operazioni di simmetria comuni ai due gruppi:

\mathcal{D}_{2h}	E	$\bar{C}_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\bar{\sigma}(yz)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

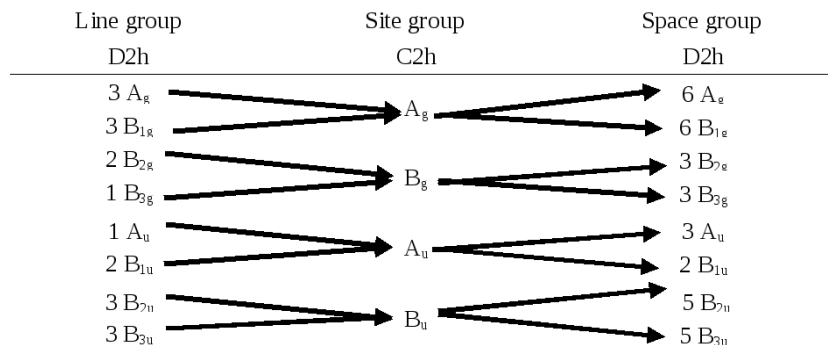
Si noti come, ad esempio, le specie A_g e B_{1g} del gruppo \mathcal{D}_{2h} hanno gli stessi caratteri della specie A_g del \mathcal{C}_{2h} , riportata di seguito:

\mathcal{C}_{2h}	E	$C_2(z)$	i	σ_{xy}
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

Applicando lo stesso concetto a tutte le specie di simmetria si costruisce un mapping tra le specie di simmetria dei due gruppi puntuali.

In tabella 3.8 è riportato il risultato di questa procedura di correlazione svolta per il gruppo di linea della catena isolata (\mathcal{D}_{2h}) con il site group della catena nel cristallo (\mathcal{C}_{2h}) e per quest'ultimo con il gruppo spaziale del cristallo (\mathcal{D}_{2h}).

Tabella 3.8: *Correlazione tra la simmetria della catena e del cristallo di polietilene attraverso il site group.*



3.4.3 Commento sulle coordinate di simmetria della cella cristallina

In questa sezione non riportiamo la procedura dettagliata per l'ottenimento di tali coordinate di simmetria della cristallo del polietilene ma ci limitiamo a delineare alcuni concetti chiave, che consentono di trarre importanti informazioni per l'interpretazione dello spettro sperimentale del polietilene.

Nella sezione 3.3.3 abbiamo illustrato la procedura che ci consente di costruire le coordinate di simmetria della catena a partire da quelle dell'unità chimica. In questo caso siamo interessati a costruire le coordinate di simmetria della cella unitaria a partire da quelle della catena. Soprattutto siamo interessati a stabilire la specie di simmetria di tali coordinate "a priori", senza cioè analizzare come ciascun modo si trasforma rispetto ad ogni operazione di simmetria ma dalla conoscenza della specie di simmetria della coordinata della catena e da come le catene sono relazionate.

Innanzitutto facciamo notare che le due catene della cella del polietilene sono legate tra loro dalle seguenti operazioni di simmetria: $\bar{C}_2(x)$, $\bar{C}_2(y)$, $\bar{\sigma}(xz)$, $\bar{\sigma}(yz)$. Sembra ragionevole descrivere le coordinate del cristallo come combinazione in fase e fuori fase delle coordinate della catena isolata.

Abbiamo mostrato che i factor group della catena isolata e della cella sono entrambi isomorfi al gruppo \mathcal{D}_{2h} ; tuttavia i sistemi di riferimento presi nei due casi (figura 3.3 e 3.13) sono differenti e perciò non tutte le operazioni di simmetria dei due gruppi coincidono. Le operazioni comuni tra i due gruppi spaziali sono già state evidenziate quando abbiamo parlato della site symmetry (sezione 3.4.2) e corrispondono a E , $\bar{C}_2(z)$, i , $\sigma(xy)$.

Si dimostra che il factor group della cella unitaria del polietilene è data dal prodotto diretto del site group e dal gruppo composto dall'identità e da una qualunque delle operazioni di simmetria che lega le due catene nella cella. Scegliamo arbitrariamente il piano $\bar{\sigma}(xz)$ come operazione di simmetria che scambia le due catene nella cella.

$$\{E, \bar{C}_2(z), i, \bar{\sigma}(xz)\} \otimes \{E, \bar{\sigma}(xz)\} = \{E, \bar{C}_2(z), \bar{C}_2(y), \bar{C}_2(x), i, \sigma(xy), \bar{\sigma}(xz), \bar{\sigma}(yz)\}$$

È possibile costruire rigorosamente le coordinate di simmetria del cristallo del polietilene come la combinazione delle vibrazioni in fase e fuori fase delle due catene che vibrano lungo ciascuna coordinata di simmetria. Procedendo come mostrato nel capitolo precedente o come nell'Appendice A, dalle 14 coordinate della catena si ottengono 28 coordinate per il cristallo. A queste vanno poi aggiunte delle coordinate che rappresentino lo spostamento relativo delle catene. Più importante, siamo in grado di assegnare a priori la specie di ciascuna coordinata di simmetria.

In tabella 3.9 riportiamo il risultato della procedura per i modi IR attivi. Questi risultati sono concordi con l'analisi riportata in tabella 3.8.

Per una rappresentazione grafica delle coordinate di simmetria della cella del polietilene si rimanda ai ref [2, 55].

Tabella 3.9: *Coordinate di simmetria della cella del polietilene espresse come combinazione in fase e fuori fase delle coordinate delle due catene contenute nella cella, con relativa specie di simmetria.*

specie di simmetria della catena	coordinata di simmetria della catena	combinazione in fase	combinazione fuori fase
A_u	twisting in fase	B_{1u}	A_u
B_{1u}	wagging in fase	"	"
B_{2u}	CH str antisimmetrico fuori fase	B_{3u}	B_{2u}
	rocking fuori fase	"	"
B_{3u}	CH str simmetrico fuori fase	"	"
	scissoring fuori fase	"	"

3.4.4 Risultati per il cristallo

Nelle sezioni precedenti di questo capitolo abbiamo svolto un'analisi approfondita della simmetria della cella del polietilene. Come per la catena isolata, abbiamo determinato il gruppo spaziale della cella del polietilene (isomorfo ad un \mathcal{D}_{2h} o P_{nam} secondo la notazione di Hermann Mauguin) e ne abbiamo ottenuto la struttura della rappresentazione. Non abbiamo costruito le coordinate di simmetria di questo sistema ma ci siamo soltanto interessati a capire come le coordinate di simmetria della catena isolata si trasformino nella cella cristallina. Queste informazioni saranno importanti per l'interpretazione dello spettro IR del polietilene presentata nel capitolo 5.

Consideriamo i risultati riportati in tabella 3.8. La catena isolata possiede in tutto 6 modi normali di specie B_{2u} e B_{3u} , di cui 2 sono traslazioni rigide. Tali modi di vibrazione (traslazioni incluse) si combinano nel cristallo per dar luogo a 12 modi di vibrazione, di cui 10 sono vibrazioni genuine e 2 sono traslazioni rigide.

Assumiamo che i modi normali del cristallo possano essere descritti come la combinazione in fase e fuori fase di ciascun modo normale della singola catena. A differenza del caso delle coordinate di simmetria, tale assunzione non è necessariamente valida per i modi normali a causa delle interazioni intercatena. Tale assunzione è ragionevole quando la differenza in frequenza tra i modi di vibrazione della catena è grande ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$). Quindi ciascuno dei 4 modi di vibrazione (traslazioni incluse) di singola catena dà luogo nel cristallo a due modi, uno in cui le catene vibrano in fase e l'altro in cui vibrano fuori fase, per un totale di 8 modi di vibrazione nel cristallo.

Il modo di cristallo in cui le catene traslano in fase corrisponde ad una traslazione rigida del cristallo e pertanto non è di nostro interesse. La combinazione fuori fase invece corrisponde al caso in cui le catene sono rigide e la distanza inter-catena oscilla intorno alla posizione di minimo. Tale modo di vibrazione quindi è genuino, è IR attivo e corrisponde ad una vibrazione intermolecolare. Vista la debolezza delle interazioni intermolecolari e il fatto che tutti gli atomi della catena sono coinvolti, questi modi si trovano nella regione delle basse frequenze (sotto i 100 cm^{-1}).

Per quanto riguarda invece lo spettro Raman, osserviamo che i modi attivi passano da 8 nella singola catena a 18 nel cristallo.

Capitolo 4

Spettroscopia vibrazionale del polietilene e nylon6,6: stato dell'arte

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di applicare le tecniche computazionali alla spettroscopia vibrazionale di materiali polimerici semicristallini. Verranno analizzati in particolare due casi: il polietilene, che per la sua semplicità strutturale ha permesso nel capitolo 3 un'analisi formale accurata delle proprietà di simmetria e relative proprietà vibrazionali, e il nylon6,6 che, insieme al nylon6, è una delle poliammidi più note e utilizzate.

Nel caso del nylon6,6, e delle poliammidi in generale, nonostante la loro diffusione nella vita di tutti i giorni, sono ancora molti i quesiti scientifici che attendono di essere completamente chiariti; in particolare quelli legati ai fenomeni di polimorfismo che caratterizzano questa classe di materiali. In questo contesto, è spesso molto difficile muoversi tra la letteratura già esistente, relativa quasi esclusivamente a studi sperimentali, specialmente per le molte discrepanze, ambiguità e spesso contraddizioni che è possibile ritrovare nei diversi lavori.

Il nostro obiettivo è appunto quello di dimostrare come un approccio computazionale, che utilizzi le tecniche attualmente allo stato dell'arte, sia estremamente utile per chiarire senza ambiguità le proprietà strutturali e spettroscopiche di polimeri semicristallini.

A tal fine è necessario rivedere e riassumere quanto finora presentato in letteratura per il polietilene e il nylon6,6.

In questo capitolo riportiamo i risultati degli studi pubblicati in letteratura riguardo a questi polimeri. Per ciascuno di questi due casi analizzeremo in una prima sezione i dati riguardanti la struttura cristallina; procederemo poi ad analizzare quanto detto riguardo allo spettro IR.

4.1 Polietilene

4.1.1 La struttura cristallina

La struttura cristallina del polietilene è stata oggetto di numerosi studi; tutti concordano nel prevedere una cella ortorombica con due catene per cella (gruppo spaziale P_{nam} isomorfo al gruppo di punto \mathcal{D}_{2h}). Le catene hanno una conformazione a zig-zag strettamente transplanare.

Figura 4.1: *Cella cristallina del polietilene*

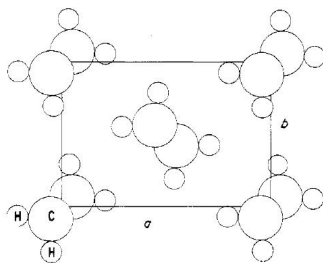


Tabella 4.1: *Parametri di cella del polietilene*

Metodo	a	b	c
XRD^a	7.40	4.93	2.534
$XRD(77K)^b$	7.388 ± 0.008	4.929 ± 0.004	2.539 ± 0.002
XRD^c	7.42 ± 0.01	4.945 ± 0.01	2.546 ± 0.004
$XRD(77K)^d$	7.42 ± 0.01	4.96 ± 0.01	-
scattering neutroni (4K) ^e	7.121	4.851	2.548
scattering neutroni (90K) ^e	7.161	4.866	2.546

^a Bunn [63]

^b Kavesh [64]

^c n-esatriacontane $C_{36}H_{74}$ monoclinico [65].

^d n-esatriacontane $C_{36}H_{74}$ ortorombico [66].

^e Avitabile [70]

Sono stati presentati differenti set di parametri di cella ottenuti con metodi e condizioni sperimentali diverse.

Il primo a proporre un valore per i parametri di cella del polietilene è stato Bunn nel 1939 [63], attraverso uno studio basato sulla diffrazione di raggi X. Con la medesima tecnica, studi successivi hanno riportato valori leggermente diversi; in alcuni casi si è preferito lavorare con i cristalli degli oligomeri invece che del polimero: in questo modo ci si assicura una elevata cristallinità, difficilmente ottenibili con le lunghe catene polimeriche.

Nel 1975 è stato poi proposto uno studio da Avitabile et al. [70] eseguito con lo scattering di neutroni sia 4K che a 90K.

In tabella 4.1 sono riportati alcuni dei valori presentati in letteratura.

Tabella 4.2: *Coordinate frazionarie degli atomi di carbonio nella cella unitaria del polietilene [63]*

$CH_2(1)$	+0.038	$CH_2(2)$	+0.962
	+0.935		+0.065
	+0.250		+0.750
$CH_2(3)$	+0.462	$CH_2(4)$	+0.538
	+0.435		+0.565
	+0.750		+0.250

4.1.2 Spettroscopia vibrazionale IR del polietilene

Una delle prime assegnazioni complete delle bande del polietilene è quella riportata da Krimm et al. [55, 67] in uno studio del 1955 che combina i risultati puramente sperimentali con quanto ottenuto con l'impiego di campi di forza semiempirici.

Lo spettro del polietilene presenta al di sopra dei 3000 cm^{-1} due bande molto intense dovute ai CH stretching. Ciascuna di queste due bande è frutto della convoluzione di due modi, uno di specie B_{3u} e l'altro di specie B_{2u} (oscillazione in fase e fuori fase di due catene).

Intorno a 1475 cm^{-1} sono presenti due bande riferibili a modi di scissoring dei CH_2 , uno di specie B_{3u} e l'altro di specie B_{2u} .

Infine intorno a 730 cm^{-1} si hanno due bande dovute ai modi di rocking di specie B_{3u} e B_{2u} .

Attraverso studi con luce polarizzata, Krimm segnala che, sia per i scissoring sia per i rocking, i modi di specie B_{2u} cadono a più alta frequenza rispetto a quelli di specie B_{3u} .

In generale, quando per effetto del campo cristallino nello spettro del cristallo nascono due o più bande riconducibili all'oscillazione delle catene della cella cristallina secondo lo stesso un modo di vibrazione della singola catena, ma con fasi diverse, si parla di splitting.

Krimm riporta per il polietilene che lo splitting nel caso dello scissoring vale 10 cm^{-1} , mentre nel caso del rocking vale 11 cm^{-1} . Segnala infine che studi sulla catena in soluzione sembrerebbero collocare il modo della singola catena a frequenza intermedia tra le due bande splittate.

Studi successivi a quello di Krimm sia teorici (attraverso campi di forza semiempirici o simulazioni DFT) sia puramente sperimentali, con luce polarizzata, hanno confermato questa prima assegnazione [56, 69]. In tabella 4.3 sono riportate le assegnazioni di Barnes e Fanconi [56], ottenute con un campo di forza meglio rifinito rispetto a quello impiegato da Krimm; come già preannunciato possiamo osservare che le assegnazioni delle bande non cambiano.

Osserviamo infine che negli spettri sperimentali appaiono alcune bande tra 1375 e 1303 cm^{-1} . Alcuni autori precedenti a Krimm avevano assegnato queste bande al CH_2 wagging [73]. Altri lavori, tra cui quello di Krimm e Liang [55], hanno dimostrato però che queste bande sono da imputare in parte allo scissoring dei gruppi terminali CH_3 (molti spettri sperimentali sono stati ottenuti da quelli di paraffine con catene non troppo lunghe per ottenere un campione a elevata cristallinità), in parte a modi di wagging dei CH_2 di catene nella fase amorfa.

Tutti gli studi teorici [56, 67, 69] successivi confermano l'assenza di bande nella regione tra 1380 e 1300 cm^{-1} per lo spettro di un polietilene 100% cristallino.

Tabella 4.3: Assegnazione dei modi normali di vibrazione del polietilene proposta da Barnes [56]

TABLE 6. Experimental and calculated frequencies of polyethylene (orthorhombic structure)

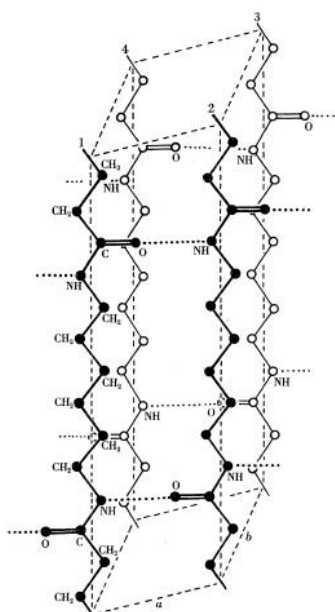
Symmetry	Calc. (cm ⁻¹)	Obs. (cm ⁻¹)	Assignment
A _g	Raman active		
	141.2	136	libration
	1137.5	1133	optical skeletal
	1175.2	1170	methylene rock
	1445.0	1442	methylene scissors
	2854.6	2848	symmetric C-H stretch
	2884.8	2883	asymmetric C-H stretch
A _u			
	54.9	inactive	translatory
	1040.6	inactive	methylene twist
	1180.8	inactive	methylene wag
B _{1g}	Raman active		
	1065.8	1065	optical skeletal
	1296.8	1297	methylene twist
	1370.7	1370	methylene wag
B _{1u}	Infrared active		
	0.0		
	85.9	81	translatory
	736.5	734	methylene rock
	1477.8	1473	methylene scissors
	2851.5	2851	symmetric C-H stretch
	2921.5	2919	asymmetric C-H stretch
B _{2g}	Raman active		
	1069.6	1068	optical skeletal
	1293.4	1295	methylene twist
	1373.2	1370	methylene wag
B _{2u}	Infrared active		
	0.0		
	109.1	106	translatory
	720.7	721	methylene rock
	1472.3	1463	methylene scissors
	2852.9	2851	symmetric C-H stretch
	2921.7	2919	asymmetric C-H stretch
B _{3g}	Raman active		
	101.5	108	libration
	1137.0	1133	optical skeletal
	1176.1	1170	methylene rock
	1458.3	1442	methylene scissors
	2849.9	2848	symmetric C-H stretch
	2888.7	2883	asymmetric C-H stretch
B _{3u}	Infrared active		
	0.0		
	1042.9	1050	methylene twist
	1177.3	1175	methylene wag

4.2 Nylon6,6

4.2.1 La struttura cristallina

Le fibre del nylon6,6 solitamente contengono due differenti forme cristalline, denominate α e β . Queste due fasi consistono in differenti impaccamenti di molecole geometricamente simili. La fase α è costituita da foglietti planari (sheets) di catene transplanari legate tra loro da legami ad idrogeno; ciascun foglietto risulta spostato rispetto a quello precedente di una quantità fissa nella direzione dell'asse di catena (figura 4.2).

Figura 4.2: *Struttura cristallina della fase α del nylon6,6 [7]*



La fase β non è distinguibile e probabilmente replica una forma α leggermente modificata. L'idea che certe fibre di poliesteri potessero contenere due differenti forme cristalline ottenibili l'una dall'altra semplicemente spostando le catene in direzioni parallele all'asse di catena, era già stata proposta nel 1938 da Schoon [71] per spiegare le differenti forme polimorfe di corte catene di idrocarburi e acidi (da 20 a 40 atomi di carbonio) e successivamente ripresa da Fuller e Frosh [72] nel 1939 per spiegare i pattern della diffrazione di raggi X di lunghe catene polimeriche (figura 4.3).

Per il caso specifico della fase β del nylon6,6 Bunn [7] propone uno schema di successivi dispiazzamenti dei foglietti prima in su e poi in giù (figura 4.4), o eventualmente sullo stesso livello.

Dal momento che la struttura cristallina della fase β non è stata risolta nè chiarita con sicurezza, nel presente lavoro, si è deciso di limitare il campo di indagine alla sola fase α .

Grazie a studi di diffrazione di raggi X, sappiamo che la cella cristallina della fase α è una cella triclina con una sola catena per cella (gruppo spaziale $P\bar{1}$ isomorfo al gruppo di punto \mathcal{C}_i). L'unica operazione di simmetria di questo sistema è l'inversione, sia nel caso della catena singola che nel caso del cristallo (figura 4.5).

Figura 4.3: Polimorfismo di cristalli polimerici [7]

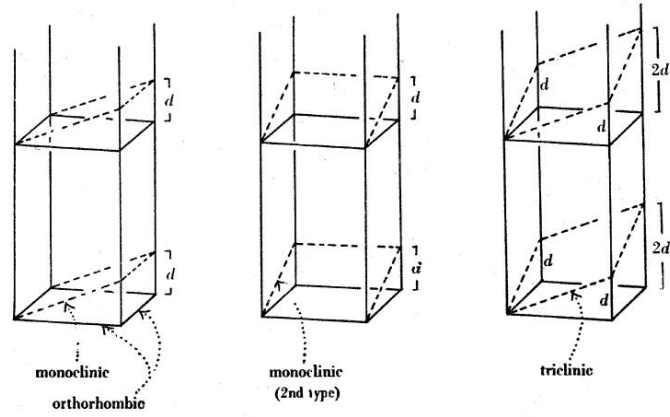


Figura 4.4: Arrangiamento dei foglietti di molecole nei cristalli α e β , le linee rappresentano le catene, mentre i cerchi gli ossigeni [7]

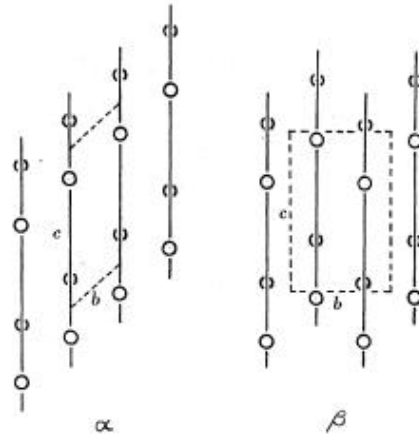


Figura 4.5: Cella cristallina nylon6,6 forma α [7]

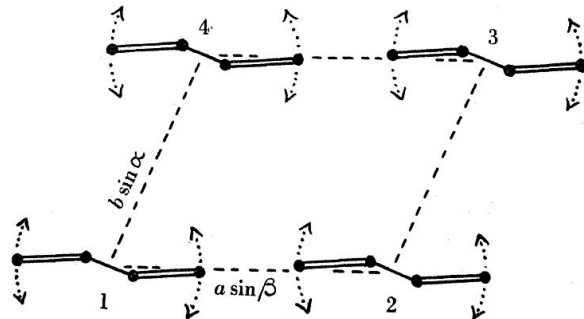
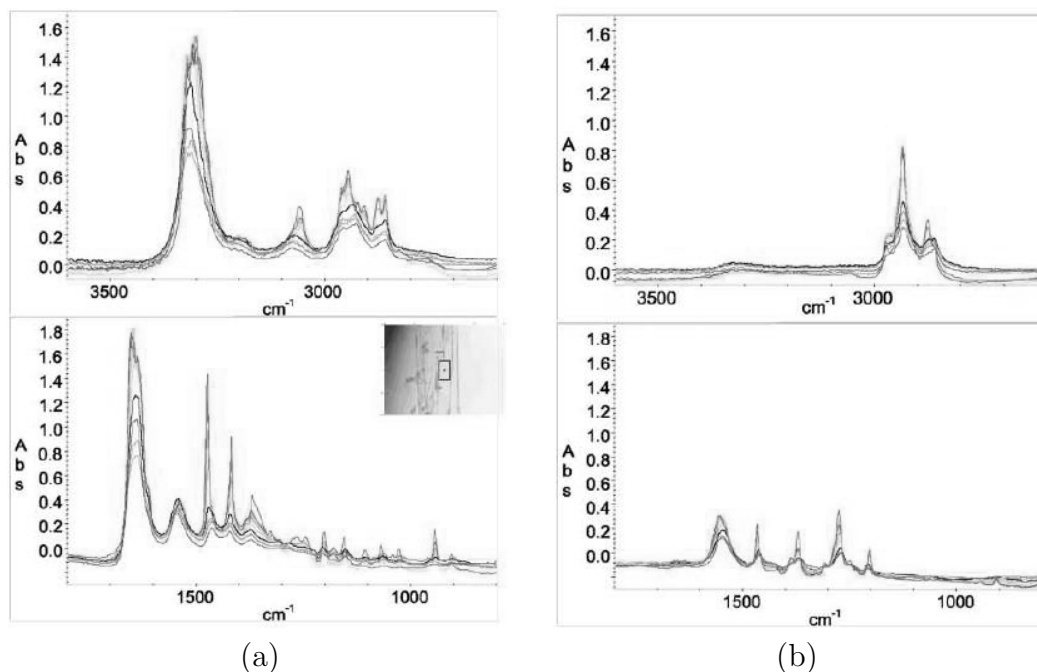


Figura 4.6: Spettro FTIR del singolo cristallo di nylon6,6 con luce polarizzata (a) parallelamente (b) perpendicolarmente all'asse a della cella cristallina [23]



I legami ad idrogeno giacciono nel piano definito dai vettori del reticolo diretto a e c . Questo dato è stato comprovato anche da studi successivi a quello di Bunn, sia di diffrazione di raggi X [22], sia spettroscopici. Cooper [23] ha infatti evidenziato che a temperatura ambiente sia la banda di NH stretching (3307 cm^{-1}), sia quella di ammido I (1645 cm^{-1}), esibiscono un forte dicroismo con un momento di transizione parallelo ad a (figura 4.6). Ha inoltre calcolato che il massimo scostamento (medio) del legame NH dal piano per effetti termici è di circa 5° .

La singola catena di nylon6,6 si presenta con una conformazione a zigzag quasi planare, con gli ossigeni che giacciono nel piano, o molto vicino a esso (figura 4.5). L'asse di catena è diretto parallelamente all'asse c della cella cristallina.

Studi teorici e sperimentali hanno però evidenziato che piccole deviazioni dalla planarità (conformazioni distorte della porzione alchilica della catena) sono possibili. Dasgupta [27] ha mostrato che il potenziale torsionale del M-metil propinoammide e del N-etil acetammide (figura 4.7) tra 160° e 120° presentano differenze in energia estremamente limitate ($<0.5\text{ Kcal/mol}$).

Inoltre Itoh [25] ha dimostrato sperimentalmente che all'aumentare della temperatura (da temperatura ambiente a 200°C), le catene di nylon6,6 subiscono una contrazione del 3,7% lungo l'asse di catena, che da viene da lui imputata a una torsione della porzione di catena tra due gruppi ammidici (figura 4.8).

In tabella 4.4 sono riportati i parametri di cella e le coordinate frazionarie ottenute da Bunn [7] sulla base di uno studio di diffrazione di raggi X.

Nel confrontare questi valori con quelli ottenuti per via computazionale dovremmo tener ben presente i possibili effetti termici. Infatti tra i valori di Bunn e quelli determinati da Itoh [25]

Figura 4.7: Potenziale torsionale del *M*-metil propinoammide e del *N*-etil acetammide [27]

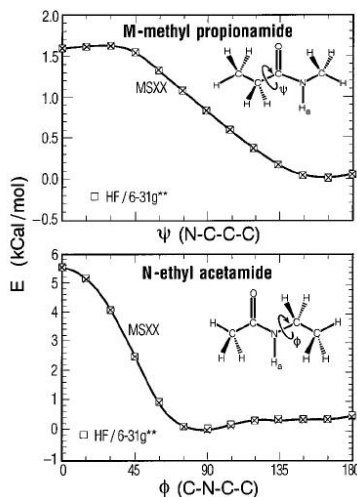


Figura 4.8: Modello per la distorsione della porzione alchilica della catena del nylon6,6 [25]

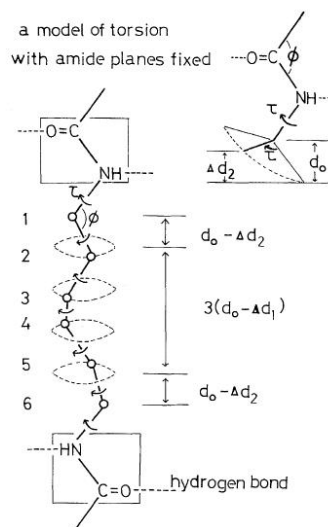


Tabella 4.4: Parametri di cella e coordinate frazionarie del nylon6,6 nella forma α [7]

Unit cell	$a = 4.9 \text{ \AA}$	$\alpha = 48\frac{1}{2}^\circ$	Space group $P1$.
	$b = 5.4 \text{ \AA}$	$\beta = 77^\circ$	
	$c = 17.2 \text{ \AA}$	$\gamma = 63\frac{1}{2}^\circ$	
Atomic coordinates in fractions of unit cell edges:			
CH_2 (1)	-0.083	CH_2 (2)	+0.120
	+0.041		-0.040
	+0.037		+0.115
N	+0.058	CH_2 (3)	-0.131
	-0.019		+0.095
	+0.253		+0.313
		C	-0.088
			+0.010
			+0.186
		CH_2 (4)	+0.089
			-0.039
			+0.392
		O	-0.371
			+0.010
			+0.201
		CH_2 (5)	-0.106
			+0.065
			+0.458

Tabella 4.5: *Parametri di cella del nylon6,6 ottenuti per un ampio range di temperature [25]*

nylon 66	23°C	80°C	120°C	160°C	200°C	240°C
a (Å)	4.87	4.89	4.91	4.95	4.97	5.01
b (Å)	5.26	5.38	5.54	5.82	5.92	5.96
c (Å)	17.15	17.13	16.98	16.65	16.52	16.46
α (°)	50.5	51	52.5	54	55	56
β (°)	76	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5
γ (°)	63.5	62	60.5	58	58	57.5
a_p (Å)	4.73	4.75	4.77	4.81	4.83	4.87
b_p (Å)	4.07	4.19	4.40	4.72	4.84	4.93
γ_p (°)	66.5	65	63	60	60	59.5
d_{100} (Å)	4.34	4.31	4.25	4.17	4.18	4.20
d_{010} (Å)	3.73	3.80	3.92	4.09	4.19	4.25
ω (°)	39.5	39	37.5	36	35.5	34.5
density (g/cm ³)	1.24	1.22	1.18	1.15	1.12	1.10

per un ampio range di temperature (tabella 4.5), si notano delle differenze non trascurabili che interessano in particolare i parametri di cella lungo i quali abbiamo interazioni intermolecolari.

Come avremo modo di commentare in seguito, questa dipendenza dalla temperatura implica che la scelta del miglior set di parametri computazionali per descrivere le interazioni di dispersione, debba essere valutata considerando anche l'influenza degli effetti termici.

4.2.2 Spettroscopia vibrazionale IR del nylon6,6

In letteratura sono stati presentati molti studi semiempirici e sperimentali di spettroscopia vibrazionale del nylon6,6. Qui di seguito vengono elencati in ordine cronologico alcuni dei lavori pubblicati nel corso degli anni.

autore	anno pubblicazione
Starkweather [8]	1956
Myazawa [9]	1956-1958
Heidemann [10]	1963
Myake [11]	1963
Arimoto [12]	1964
Schneider [28]	1965
Matsubara [13]	1966
Jakes [28]	1965-1967
Anton [14]	1968
Cannon [29, 30]	1960-1969
König [15]	1968-1972
Krimm [26]	1971
Haberkorn [16]	1979
Garcia [17]	1985
Zimba [18]	1989
Murty [19]	1990
Murthy [20]	1994
Quintanilla [21]	1994
Cooper [22, 23]	1998-2001
Vasanthan [24]	2000-2001

Questi studi sono focalizzati sull'individuazione delle bande dovute all'amorfo e di quelle legate invece alla fase cristallina al fine di condurre analisi quantitative di campioni di nylon6,6 in diverse condizioni sperimentali. Il caso della fase cristallina comprende sia bande che mostrano intensità molto bassa nella catena isolata ma che si intensificano a causa delle interazioni che si sviluppano nel cristallo, sia bande che mostrano intensità simile o addirittura ridotta nel cristallo rispetto al polimero e che quindi possono essere considerate solo marker della presenza di catene aventi una particolare conformazione. Da qui in poi queste bande verranno indicate rispettivamente come bande di cristallinità e di regolarità.

I risultati ottenuti dai diversi autori spesso sono contraddittori; da qui la necessità di uno studio approfondito per convalidare le assegnazioni delle bande dello spettro. Analizzeremo in dettaglio solo gli articoli più recenti; per tutti gli altri ci limiteremo a segnalare quando le assegnazioni più recenti li contraddicono o li confermano.

La maggior parte degli studi sperimentali si basa sulla FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy). In un campione sperimentale di nylon6,6 avremmo sempre una certa percentuale di amorfo; è perciò necessario distinguere tra le bande dovute alla fase cristallina e quelle dovute alla componente amorfa del campione. Questa distinzione è fondamentale per poter impiegare la spettroscopia IR sia per misure quantitative, ma anche qualitative. Per raggiungere l'obiettivo sono state proposte molteplici strade.

Una possibilità è correlare la variazione di intensità delle bande del campione, quando sottoposto ad annealing, con la variazione della percentuale di cristallinità dello stesso durante il trattamento: l'intensità delle bande di cristallinità e regolarità crescerà con l'aumento della percentuale di fase cristallina nel campione, mentre quella delle bande di amorfo risulterà ridotta.

La percentuale di fase cristallina nel campione può essere ottenuta per esempio con tecniche DSC (differential scanning calorimetry), come nei casi dei lavori proposti da Quintanilla et al. [21] e Vasanthan et al. [24]. In contemporanea, Vasanthan impiega anche tecniche di diffrazione di raggi X, per la medesima misura. Dal momento che le misure di intensità IR assoluta sono complesse e affette da diversi problemi (problemi di integrazione dell'area delle bande, overlap tra le bande, effetti di stato solido e interazioni con il solvente), è preferibile lavorare e confrontare gli andamenti spettrali di bande normalizzate rispetto a bande di riferimento. Queste ultime, però, devono essere scelte con cura: è infatti necessario che siano indipendenti dai fenomeni sotto studio (es. cristallinità) per dare risultati attendibili.

Un'altra strada possibile per distinguere tra le bande dovute alla fase cristallina e quelle riconducibili alla fase amorfa, è quella di confrontare lo spettro del nylon6,6 con quello di oligomeri corrispondenti.

Recentemente Cooper ha mostrato [22] la possibilità di impiegare come modelli per i nylon oligomeri monodispersi che consentono di ottenere una struttura 100% cristallina, in cui il folding delle catene è praticamente assente. In particolare l'oligomero contenente tre gruppi ammidici ha mostrato di avere la stessa struttura cristallina del nylon6,6.

Cooper quindi propone [23] di individuare, dal confronto con le bande dello spettro di questo oligomero, quali bande dello spettro del nylon6,6 sono da attribuire alla fase cristallina: nello spettro dell'oligomero sono ovviamente assenti le bande dovute all'amorfo.

Nel confronto bisogna però porre attenzione agli eventuali contributi dei terminali di catena che potrebbero generare bande marker spurie; nel polimero, dove il contributo dei terminali è molto poco significativo data la lunghezza delle catene, queste bande presentano intensità

quasi trascurabile, se non del tutto nulla. Nello spettro di oligomeri corti invece i gruppi terminali possono dare un contributo significativo.

Dopo l'individuazione delle frequenze caratteristiche del gruppo ammidico [9], molti lavori semiempirici si sono susseguiti per spiegare le origini delle bande del N-metilacetamide e delle poliammidi [28]. Tra i più significativi ricordiamo quello di Cannon et al. [29,30] e quello di Krimm et al. [26] (figura 4.6).

Tabella 4.6: *Classificazione dei modi normali di vibrazione del nylon6,6 proposta da Krimm [26]*

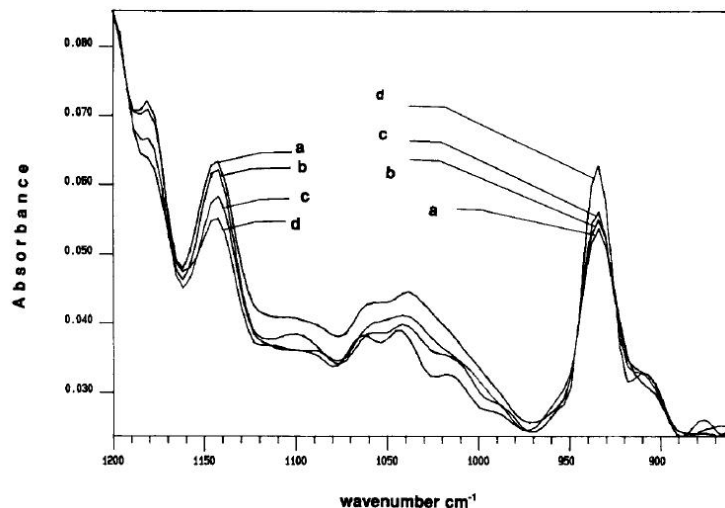
Nylon 66						Nylon 66 (cont.)						
Exp. [4]	A_g	B_g	Calc. B_u	A_u	Assignment	Exp. [4]	A_g	B_g	Calc. B_u	A_u	Assignment	
1640/6			1645		Amide I							
1551/6	1644		1556			988/2	960			993	R_2 (NH)	
		1555			Amide II	934/2			935		C—CO stretch	
		1480				908/2				904	C—CO stretch	
1480/2			1478		B_2 (NH)			888			R_2 (CO)	
1471/2			1474		B_2 (NH)			803			R_2 (NH)	
			1472		B_4 (CO)	798/2				798	R_2 (CO)	
		1462			B_2 (NH)				745	745	R_2 (NH)	
		1460			B_2 (CO)				743	741	Amide IV	
1446/3			1447		B_2 (NH)					726	R_2 (CO)	
			1440		B_1 (NH)					721	Amide IV	
1423/2			1422		B_2 (CO)					697	R_1 (NH)	
		1419			B_1 (CO)	732/3					Amide V	
		1386				695/3				697	695	Amide V
1376/6			1378		Amide III	583/3				697	582	Amide VI
			1378		W_6 (NH)	535/2				581		
			1370		W_5 (NH)					522	539	
			1367		W_4 (NH)					472		
			1334		W_3 (NH)	798/2						
			1331		W_2 (CO)							
		1305			T_1 (CO)							
		1305			T_1 (NH)							
			1305		T_2 (NH)							
			1302		T_2 (CO)							
		1289			T_3 (NH)							
			1282		W_2 (CO)							
1281/2			1282		W_1 (NH)							
		1264			T_3 (CO)							
			1260		T_4 (NH)							
		1243			W_3 (CO)	405/3				394		
		1226			T_5 (NH)	358/3				356		
1226/2			1221		W_1 (NH)							
1201/2			1199		W_1 (CO)							
1183/2			1178		T_6 (NH)	330/3				351	318	
			1178		R_2 (NH)	230/3				254		
		1150			R_2 (NH)						214	Amide VII
1145/2			1144		T_4 (CO)						214	
		1131								178	183	
			1106							129		
		1099			Skeletal stretch						128	
		1089									112	
			1065		R_4 (CO)					107		
		1064								72	74	Skeletal bend and torsion
1065/2			1064							60		
		1049								53		
1043/2			1043		Skeletal stretch						51	
1017/3			1019								44	
			1003								22	
										19		

Krimm fa riferimento a una interpretazione dei dati della diffrazione di raggi X per il cristallo del nylon6,6 diversa da quella di Bunn e usa un gruppo di simmetria per il nylon6,6 differente da quello impiegato in questa tesi.

Passiamo ora in rassegna alcuni dei più recenti risultati che si possono trovare in letteratura relativi alle assegnazioni spettroscopiche del nylon6,6.

In figura 4.9 è riportato lo spettro ottenuto da Quintanilla [21] in uno studio FTIR del 1994.

Figura 4.9: Spettro FTIR di un campione di nylon6,6 [21]



I dati ottenuti confermano quanto già riportato da Murty [19]: la banda a 1650 cm^{-1} di ammido I (già attribuita da Cannon [30] al CO stretching con piccoli contributi di deformazione nel piano del NH e forse CN stretching) è insensibile a trattamenti termici e a variazioni del grado di cristallinità e quindi può essere usata come riferimento per lo studio delle altre caratteristiche dello spettro.

Proseguendo nell'analisi, Quintanilla prende in considerazione le due bande a 1329 e 1224 cm^{-1} che appaiono nello spettro FTIR ottenuto a più alta temperatura. Queste due bande erano già state assegnate da Köenig [15] al fold regolare delle catene nel cristallo. In particolare Cannon [29] e Köenig [15] avevano suggerito che queste bande potessero nascere dall'accoppiamento delle vibrazioni dei CH_2 vicini a N con le vibrazioni di ammido III del gruppo $CONH$ (modi di wagging e twisting).

Quintanilla spiega il fatto che queste due bande non siano sempre presenti nello spettro dei campioni semicristallini, ma appaiano solo alle più alte temperature, con l'effetto del trattamento termico che rimuove le imperfezioni del cristallo e favorisce l'impaccamento cristallino all'interfaccia amaro-cristallo attraverso il folding regolare delle catene.

Infine Quintanilla si concentra sulle due bande a 936 e 1146 cm^{-1} .

La banda a 936 cm^{-1} era stata attribuita da lavori precedenti a quello di Quintanilla, a marker di cristallinità, ed assegnata in particolare al $C - CO$ stretching e $C = O$ twisting [26]. La banda a 1146 cm^{-1} era stata invece ricondotta alla fase amaro [8, 14, 15, 19, 26]. Garcia e Starkweather [17] avevano poi sostenuto che la banda a 936 cm^{-1} non può essere attribuita esclusivamente alla fase cristallina.

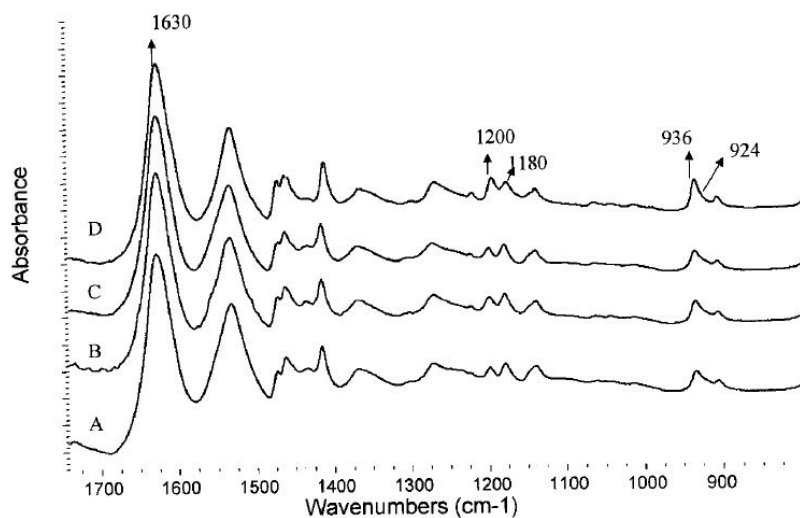
Partendo da queste basi e dai dati sperimentali ottenuti, Quintanilla sostiene che la banda a 1146 cm^{-1} è dovuta a una conformazione gauche delle catene, mentre la banda a 936 cm^{-1} a una conformazione trans delle catene sia nella fase cristallina che in quella disordinata. Le due bande a 936 e 1146 cm^{-1} sono perciò qui considerate come due bande di regolarità e non bande di cristallinità/amaro.

Nel 1999 e nel 2001 Vasantahan e Salem [24] hanno pubblicato due articoli che, impiegando la FTIR abbinata con la diffrazione dei raggi X e con la DSC, in parte confermano e in

parte mettono in discussione le assegnazioni precedenti .

Punto di partenza del loro studio è la conferma che la banda di ammidide I (collocata da loro a 1630 cm^{-1}) può essere usata come banda di riferimento, essendo insensibile al grado di cristallinità del campione (figura 4.10), come già sostenuto nella maggior parte dei lavori precedenti [21].

Figura 4.10: *Spettro FTIR di un campione di nylon6,6 [24]*



Normalizzando quindi l'intensità della banda a 1180 cm^{-1} (assegnata da Krimm [26] al twisting del metilene e del CO) con quella della banda a 1630 cm^{-1} e osservando che questa è indipendente rispetto a variazioni di densità del campione (e perciò rispetto al grado di cristallinità) deducono che anch'essa può essere impiegata come banda di riferimento, contraddicendo l'assegnazione precedente di Murty [19] che considerava tale banda come dovuta alla fase amorfa.

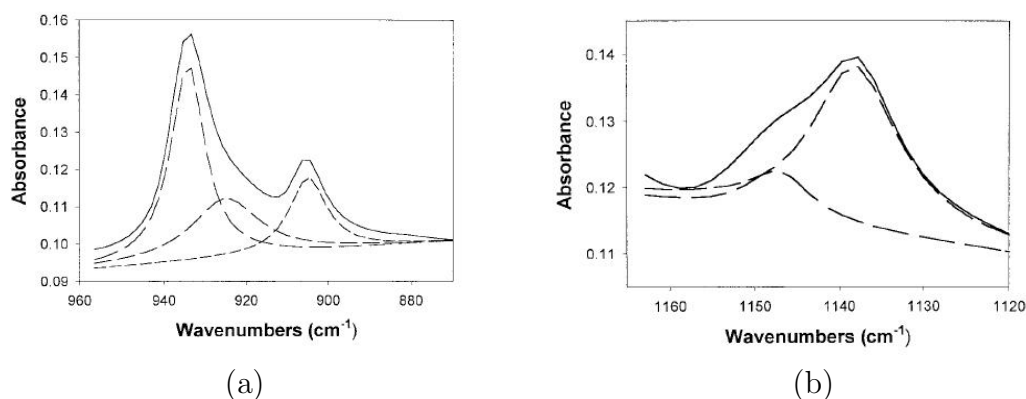
Vasantahan e Salem prendono in considerazione poi le due bande che appaiono nello spettro a 936 e 1144 cm^{-1} . Confermando quanto già detto da Haberkorn [16], osservano che queste due bande non hanno una singola componente, ma sono frutto di una convoluzione con le bande a 1136 cm^{-1} e 924 cm^{-1} (figura 4.11), mettendo in discussione le precedenti attribuzioni [8, 14, 15, 17, 19, 21, 26].

Confrontando l'intensità normalizzata delle bande a 924 cm^{-1} e a 1136 cm^{-1} con la densità del campione, deducono poi che tali bande sono da attribuire alla fase amorfa. La banda a 936 cm^{-1} , ripulita dal contributo della banda a 924 cm^{-1} , viene invece classificata come banda di cristallinità, come peraltro le bande a 1202 cm^{-1} e a 906 cm^{-1} .

La loro proposta è compatibile sia con l'assegnazione di Arimoto et al. [12] e Murthy et al. [20] della bande a 936 e 906 cm^{-1} ad una vibrazione di stretching dell'ammide III nella fase cristallina, sia con quella Krimm et al. [26] e di Garcia et al. [17] che assegnano la banda a 906 cm^{-1} al CH_2 rocking e quella a 936 cm^{-1} al $\text{C}-\text{CO}$ stretching; smentisce invece l'ipotesi di Quintanilla che la banda a 936 cm^{-1} sia una banda di regolarità per la conformazione trans della catena.

Anche l'attribuzione precedente della banda a 1144 cm^{-1} viene contestata da Vasantaham e

Figura 4.11: Convoluzione delle bande dello spettro IR del nylon6,6 nelle regioni tra (a) 890 e 960 cm^{-1} (b) 1120 e 1190 cm^{-1} [24]



Salem: dai dati ottenuti infatti emerge che questa banda, ripulita del contributo della banda a 1136 cm^{-1} , non è dovuta alla sola fase amorfa.

Un parere diverso viene espresso da Cooper in un articolo pubblicato nel 2001 (tabella 4.7, 4.8 e 4.9).

Studiando lo spettro dell'oligomero, Cooper conferma l'attribuzione di Quintanilla delle bande a 943 e 1144 cm^{-1} a bande di regolarità per la conformazione *trans* e *gauche*. D'altra parte segnala che, per quanto riguarda la banda a 1144 cm^{-1} , bisogna porre attenzione ad un possibile contributo dei gruppi terminali, e, a temperature sopra i 100°C, ad un allargamento della banda a 1155 cm^{-1} .

Conferma invece l'impossibilità che la banda a 1180 cm^{-1} sia una banda di amorfo, poichè appare nello spettro del campione 100% cristallino. Per lo stesso motivo sostiene che le bande a 1327 e 1223 cm^{-1} non possono essere totalmente dovute al fold regolare delle catene in quanto osservate nello spettro del cristallo dell'oligomero dove non sono presenti folding. Cooper poi osserva che la regione dello scissoring dei gruppi metileni è caratterizzata da tre bande predominanti a 1474, 1466 e 1417 cm^{-1} , più alcuni contributi minori che generano le spalle osservate a 1460 e 1427 cm^{-1} . La presenza delle bande a 1474 e 1417 cm^{-1} (attribuite già in precedenza a modi di scissoring dei gruppi metileni vicini ai gruppi *NH* e *CO* quando la catena è in conformazione *trans* [10,13]) e l'assenza di quella a 1440 cm^{-1} (che appare quando il gruppo ammidico è ruotato fuori dal piano della catena perdendo così la conformazione *trans*, per esempio nel caso dei nylon in fase γ [10,11,13]), consente a Cooper di sostenere che il gruppo ammidico nel cristallo è *transplanare*.

Prendendo in considerazione infine quanto riportato per la regione dei *CH* stretching da Heidemann et al. e Zahn et al. [10] e da Zimba et al. [18], Cooper assegna lo stretching antisimmetrico dei metileni vicini al *NH* alla banda a 2946 cm^{-1} in accordo con Heidemann, ma non con Zimba che la assegna al picco a 2957 cm^{-1} . Cooper poi conferma la possibile assegnazione della banda a 2876 cm^{-1} allo stretching simmetrico dei metileni vicino al gruppo *NH*. D'altra parte ricorda come studi precedenti [18,75] hanno già sottolineato come la risonanza di Fermi complichino molto l'assegnazione delle bande in questa regione.

Tabella 4.7: *Attribuzione delle bande dello spettro del nylon6,6 riportata da Cooper [23]*

Table 1
Effect of temperature on the main amide bands (vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak and vw = very weak. – denotes no obviously apparent polarisation state. π and σ refer to bands with their transition dipole moments parallel and perpendicular, respectively, to the chain axis)

Band position (cm^{-1}), relative intensity and type	Relative dichroism at π	Effect of increasing temperature up to 175°C	Band assignment and reference
3307 vs σ	\parallel vs	Peak broadens and weakens slightly, shifts to higher wavenumbers (by up to $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$). No discernible loss of dichroism.	NH stretch [34]
3195 w σ	\parallel s	Peak broadens. No discernible loss of dichroism	N–H stretch + amide (I + II) overtone [34]
3058 m σ	\parallel vs	Peak broadens, weakens and shifts to higher wavenumbers (by up to $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$). No discernible loss of dichroism.	N–H stretch + amide II overtone [34]
1645 vs σ	\parallel vs	Peak broadens slightly. No discernible loss of dichroism	Amide I. Mainly CO stretch (+ in plane NH deformation + possibly CN stretching) [34]
1556 m π	\perp w	Peak weakens slightly and shifts to lower wavenumbers (by up to $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$). No obvious loss of dichroism.	Amide II. Mainly in-plane NH deformation (+ CO and CN stretches) [31,34]
1539 m π	\parallel w	Peak weakens slightly and shifts to higher wavenumbers (by up to $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$). No obvious loss of dichroism.	Amide II. Mainly in-plane NH deformation (+ CO and CN stretches) [31,34]
1370 m π	–	Peak broadens and weakens.	Amide III. CN stretch + in plane NH deformation, coupled with hydrocarbon skeleton [34]. Also CH_3 end group symmetric deformation.
1275 m π	\perp s	Peak broadens, weakens and shifts to lower wavenumbers (by up to $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$). No discernible loss of dichroism.	Amide III coupled with hydrocarbon skeleton [34]
1202 w π	–	Peak broadens, weakens (particularly between 125 and 150°C), and shifts to higher wavenumbers (by up to $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$).	Amide III coupled with hydrocarbon skeleton [34] 'Crystalline' band [22,23,30]
695 s σ	\perp vs	Peak broadens significantly. Some loss of dichroism, but behaviour at high temperatures is obscured by the detector cut-off limit of 650 cm^{-1} .	Amide V. NH out of plane scissoring [34]

Tabella 4.8: *Attribuzione delle bande dello spettro del nylon6,6 riportata da Cooper [23]*

Table 2
Effect of temperature on the main methylene stretching and scissoring bands (β -CO sym peak is expected at 2868 cm^{-1} [32], but this region is obscured by the overlapping of the two bands at 2858 and 2876 cm^{-1} , sh denotes shoulder)

Band position (cm^{-1}), relative intensity and type	Relative dichroism at rt	Effect of increasing temperature up to 175°C	Band assignment and reference
2957 s σ	\parallel s	Peak broadens, particularly between 125 and 150°C.	Tentatively assigned to a Fermi resonance band [33]
2946 s σ	\parallel vw	Peak broadens, particularly between 125 and 150°C.	CH_2 α -NH asym. stretch [29]
2933 vs σ	\perp vs	Peak broadens. There is significant loss of dichroism above 125°C.	CH_2 β -NH asym. stretch [32]
2922 m σ	\perp w	Behaviour is obscured by the overlapping 2933 cm^{-1} peak.	CH_2 α -CO asym. stretch [32] + CH_3 sym. stretch [31]
2908 m σ	\parallel w	Behaviour is obscured by overlapping peaks.	CH_2 γ -NH and β -CO asym. stretch [32]
2876 s σ	–	Peak broadens. There is a dramatic broadening and weakening between 125 and 150°C.	CH_2 α -NH sym. stretch [29,32]
2858 s σ	\parallel s	Peak broadens. There is a dramatic loss of dichroism between 125 and 160°C.	CH_2 β -NH and γ -NH sym. stretch [32]
2826 w σ	\parallel w	Peak broadens. Behaviour is obscured by overlapping 2858 cm^{-1} peak at high temperatures.	CH_2 α -CO sym. stretch [32]
1474 s σ	\parallel vs	Dramatic weakening and broadening between 125 and 150°C.	CH_2 scissoring next to NH group, trans conformation [27–29]
1466 w σ	\parallel vw	Weakening and broadening, particularly between 125 and 150°C.	CH_2 scissoring for all methylenes not adjacent to the amide group [28,29]
1417 m σ	\parallel vs	Dramatic weakening and broadening between 125 and 150°C.	CH_2 scissoring next to CO group, trans conformation [27–29]

Tabella 4.9: *Attribuzione delle bande dello spettro del nylon6,6 riportata da Cooper [23]*

Table 3
Effect of temperature on the 'Brill' and associated bands

Band position (cm ⁻¹) and relative intensity	Relative dichroism at rt	Effect of increasing temperature up to 175°C	Band assignment and reference
1327 vw	m	Progressive peak broadening to higher wavenumbers and peak weakening. Above 150°C, this band is not observed.	CH ₂ wagging or twist + amide III [22]. 'Regular fold' band [22-24]
1307 vw	⊥ w	Progressive broadening of the peak. Peak is still detectable at 175°C.	CH ₂ twisting [30]
1223 vw sh	s	Peak broadens slightly. Abrupt decrease in intensity between 125 and 150°C. No absorbance detectable above 150°C.	CH ₂ wagging or twist + amide III [22]. 'Regular fold' band [22-24]
1068 w	s	Dramatic weakening and broadening of the band, particularly between 125 and 150°C. No absorbance detectable above 150°C.	Skeletal C-C stretch [30]
1042 vw	m	Progressive broadening to lower wavenumbers and weakening of the band. Band is only just detectable at 175°C.	Skeletal C-C stretch [30]
1014 vw	m	Progressive broadening to lower wavenumbers and weakening of the band. Band is only just detectable at 175°C.	Skeletal C-C stretch [30]
987 vw	m	Band is very weak, but still observable at 170°C.	CH ₂ rocking [30]
906 w	-	Progressive broadening and weakening of the band. Band is detectable at 175°C.	CH ₂ rocking [30]
943 m	m	Dramatic decrease in intensity, particularly between 125 and 150°C. Band is only just detectable at 175°C.	C-CO stretch [26,30]. 'Crystallinity' band [22,23,30]

Tabella 4.10: Assegnazione delle bande del nylon6,6

frequenza (cm^{-1})	assegnazione cristallo/amorfo/regolarità	assegnazione modo normale
906	fase cristallina [12, 20] cristallinità [24]	stretching dell'ammide III [12, 20] CH_2 rocking [17, 26]
924	amorfo [24]	
936 [21, 24] 943 [23]	cristallinità [15, 24, 26] non puramente cristallina [17] banda di regolarità per la conformazione trans [21, 23] fase cristallina [12, 20]	stretching ammidie [12, 20] $C - CO$ stretching [17, 26]
1136	amorfo [24]	
1144	amorfo [8, 14, 15, 19, 26] banda di regolarità per la conformazione gauche [21, 23] non puramente amorfa [24]	
1180	riferimento [24] banda non puramente di amorfo [23] amorfo [19]	Twisting del metilene e del CO [26]
1202	cristallinità [24]	
1224	fold regolare delle catene [15] non puramente dovuta al fold regolare delle catene [23]	vibrazioni dei CH_2 vicini al gruppo NH con le vibrazioni di ammidie III [15, 29]
1329	fold regolare delle catene [15] non puramente dovuta al fold regolare delle catene [23]	vibrazioni dei CH_2 vicini al gruppo NH con le vibrazioni di ammidie III [15, 29]
1474	banda di regolarità [10, 13]	scissoring dei CH_2 vicini ai gruppi NH e CO quando la catena è in conformazione trans [10, 13]
1466	fase cristallina [10, 13]	scissoring dei CH_2 non adiacenti al gruppo ammidie [10, 13]
1440		scissoring dei CH_2 vicini ai gruppi NH e CO quando la catena perde la conformazione trans [10, 11, 13]
1417	banda di regolarità [10, 13]	scissoring dei CH_2 vicini ai gruppi NH e CO quando la catena è in conformazione trans [10, 13]
1650 [21] 1630 [24] 1645 [23]	riferimento [21, 24]	ammidie I [30]
2876		stretching simmetrico dei CH_2 vicino al gruppo NH [10, 18, 23]
2946		stretching antisimmetrico dei CH_2 vicini al gruppo NH [10, 23]
2957		stretching antisimmetrico dei CH_2 vicini al gruppo NH [18] risonanza di Fermi [75]
3058		overtone [30]
3195		overtone [30]
3307		NH stretching [30]

Capitolo 5

Studio spettroscopico computazionale del polietilene

5.1 Ottimizzazione della struttura cristallina

In questo capitolo presentiamo lo studio computazionale basato sui calcoli DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) delle proprietà strutturali e vibrazionali del polietilene cristallino. Ciò ci consentirà di revisionare le assegnazioni spettroscopiche (IR) del polietilene e di confrontare i risultati così ottenuti con quanto visto nel capitolo 3 e nei precedenti lavori teorici e sperimentali.

Lo studio della simmetria ci ha permesso di predire quanti e quali modi IR attivi ci dobbiamo aspettare per il polietilene; come abbiamo visto, però, non ci consente di fare nessuna considerazione sull'intensità o sulle frequenze con cui essi si presentano. Come vedremo in seguito, infatti, dei 10 modi IR attivi visti in precedenza, solo 8 si presentano con intensità non trascurabile.

Ottimizzazione della struttura cristallina

L'ottimizzazione completa della struttura cristallina, ottenuta secondo i dettagli riportati nell'appendice A, ha portato a una conformazione perfettamente transplanare in accordo con i dati sperimentali.

Da precedenti determinazioni della struttura via diffrazione dei raggi X e scattering di neutroni (capitolo 4) risulta che il polietilene ha una cella ortorombica (gruppo spaziale P_{nam} isomorfo al gruppo di punto \mathcal{D}_{2h}) con due catene per cella.

Come guess iniziale per i calcoli abbiamo scelto i parametri sperimentali e le coordinate atomiche determinate sperimentalmente da Bunn [63].

In tabella 5.1 sono stati riportati i risultati dell'ottimizzazione della geometria del cristallo, ottenuti con i tre set di parametri di Grimme riportati in appendice A e confrontati con i dati sperimentali [63, 70].

Le proprietà intermolecolari, legate ai parametri di cella a e b , sono strettamente connesse all'ottimizzazione delle interazioni di dispersione tra le unità CH_2 di catene differenti e sono perciò estremamente sensibili al set di parametri scelto.

Prima di procedere, si deve osservare che qualsiasi discussione e conclusione sulle capacità dei diversi set di predire correttamente i parametri della cella sperimentale è viziata dal fatto che i valori DFT sono il risultato di una ottimizzazione della geometria (allo zero assoluto),

Tabella 5.1: *Parametri di cella del polietilene.*

	Bunn [63]	scattering neutroni(4K) [70]	caso 1	caso 2	caso 3
a	7.40	7.121	6.500	6.950	7.062
b	4.93	4.851	4.454	4.775	4.846
c	2.534	2.548	2.551	2.570	2.570

mentre i valori sperimentali sono il risultato di uno studio ad una determinata temperatura. Nel caso di cristalli molecolari gli effetti termici possono modulare in modo significativo il valore dei parametri di cella associati ai gradi di libertà intermolecolari e può essere quindi discutibile scegliere il miglior set di parametri sulla base di questo confronto. Sia nel caso del polietilene che nel caso del nylon6,6 (vedi capitolo 6), la bontà dei diversi set parametri verrà valutata principalmente sulla base delle predizioni corrette dello spettro IR.

In ogni caso per il polietilene sono disponibili dati di cella ottenuti sperimentalmente da Avitabile [70] a 4K, che rappresenta la situazione sperimentale più simile alla nostra simulazione. Questo permette un confronto più affidabile con i risultati dei calcoli DFT.

Per valutare l'efficacia dei tre gruppi di parametri di Grimme nella descrizione delle interazioni di dispersione sarà comunque significativo il confronto tra spettri IR sperimentali e teorici.

Consideriamo il parametro a : la differenza percentuale rispetto ai dati sperimentali cala dal 8.7% nel caso 1, al 2.4% nel caso 2 e al 0.9% nel caso 3.

Invece la differenza sulla previsione di b rispetto ai dati sperimentali cala dal 8.3% ottenuto nel caso 1, al 1.7% per il caso 2 e diventa praticamente nulla nel caso 3.

I casi 2 e 3, quindi, danno un'ottima descrizione delle interazioni in gioco, con i risultati migliori nel caso 3. Il caso 1 invece restituisce parametri di cella sottostimati a causa della sovracorrezione delle interazioni di dispersione commentata nel capitolo 2.4.3.

Il parametro c è praticamente indipendente dal set di parametri di Grimme scelto, poichè legato ad una buona descrizione dei gradi di libertà intramolecolari.

In generale risulta che i parametri del caso 3 sono quelli che consentono di ottenere i risultati migliori. Vedremo che un analogo risultato sarà ottenuto nel caso della struttura cristallina del nylon6,6 ed è stato precedentemente riportato anche nel caso del nylon6 [32].

5.1.1 Energie di coesione

Un importante parametro per valutare la stabilità di una struttura cristallina è l'energia di coesione. Avendo il polietilene due catene per cella, l'energia di coesione può essere stimata attraverso la seguente formula:

$$E^{coh} = \frac{E(\text{cristallo})}{2} - E(\text{catena})$$

dove $E(\text{cristallo})$ e $E(\text{catena})$ sono rispettivamente l'energia per cella del cristallo e della singola catena.

Si è scelto di impiegare, come guess iniziale per l'ottimizzazione della catena isolata, la singola catena polimerica "estratta" dalla struttura cristallina sperimentale. L'ottimizzazione è stata perseguita senza imposizione di vincoli, ad eccezione del gruppo di linea (D_{2h}). Da osservare che anche in questo caso è stata impiegata la correzione di Grimme per garantire una miglior descrizione delle interazioni tra atomi non legati, che può giocare un importante ruolo nella modulazione della superficie del potenziale torsionale di eventuali catene distorte, anche se questi effetti sono pressochè nulli per la catena in conformazione transplanare.

I risultati da noi ottenuti sono riportati in tabella 5.2 dalla quale si evince che l'energia di coesione cala in valore assoluto passando dal caso 1 al caso 3 come conseguenza del diverso peso dato alle interazioni di dispersione nei tre casi: il caso 1, come già evidenziato, sovracorregge queste interazioni descritte più forti del dovuto.

Tabella 5.2: *Energia di coesione per unità monomerica ($-CH_2-CH_2-$) del polietilene calcolata con la DFT.*

	energia coesione <i>kcal/mol</i>
caso 1	-6.84
caso 2	-4.65
caso 3	-4.47

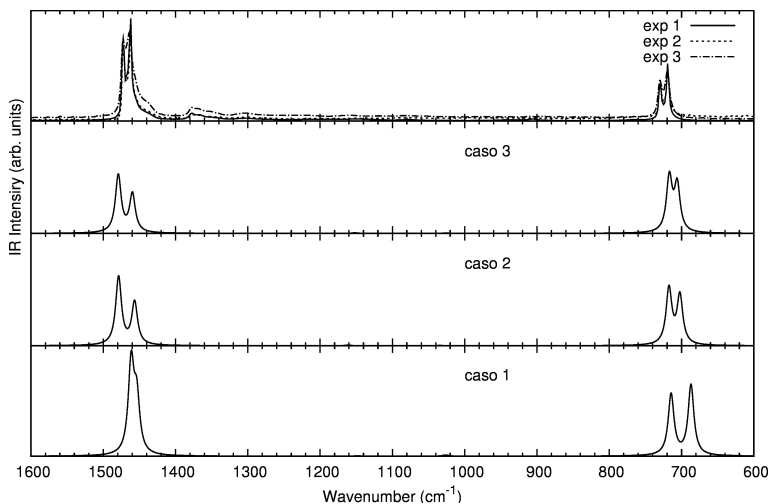
I valori qui riportati vanno considerati solo come valutazioni approssimative dell'energia di coesione; infatti in questi calcoli non è stato considerato del BSSE che influenza significativamente l'energia di coesione nel caso di un set di base 6-31G(d,p) e che richiederebbe un'opportuna correzione attraverso il metodo Counterpoise (non implementato per sistemi polimerici in CRYSTAL). Ci aspettiamo però che il trend qui riportato sia rispettato anche nel caso di calcoli più accurati.

Dai valori da noi ottenuti risulta che l'energia di coesione è fortemente influenzata dal set di parametri di Grimme scelto per l'ottimizzazione. Una corretta descrizione delle interazioni di VdW nel polietilene è quindi cruciale per una determinazione attendibile delle energie di coesione.

5.2 Confronto tra gli spettri IR teorici e sperimentali

In figura 5.1 è riportato lo spettro del polietilene nella regione al di sotto dei 1600 cm^{-1} .

Figura 5.1: *Confronto tra spettri sperimentali e DFT del polietilene. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.*



Nella discussione che segue confronteremo gli spettri sperimentali del polietilene con quelli teorici ottenuti con i tre set di parametri di Grimme. In particolare ci concentreremo sul pattern generale delle differenti regioni dello spettro e sulle frequenze a cui cadono i modi normali di vibrazione del cristallo.

In molti casi verrà impiegato, al posto dello spettro sperimentale del polietilene, quello dell'oligomero $C_{36}H_{74}$. Questo oligomero ha struttura cristallina pressochè indentica a quella del polietilene e consente di ottenere campioni 100% cristallini.

In generale tutti e tre i set di parametri riescono a prevedere tutte le caratteristiche più rilevanti dello spettro del polietilene.

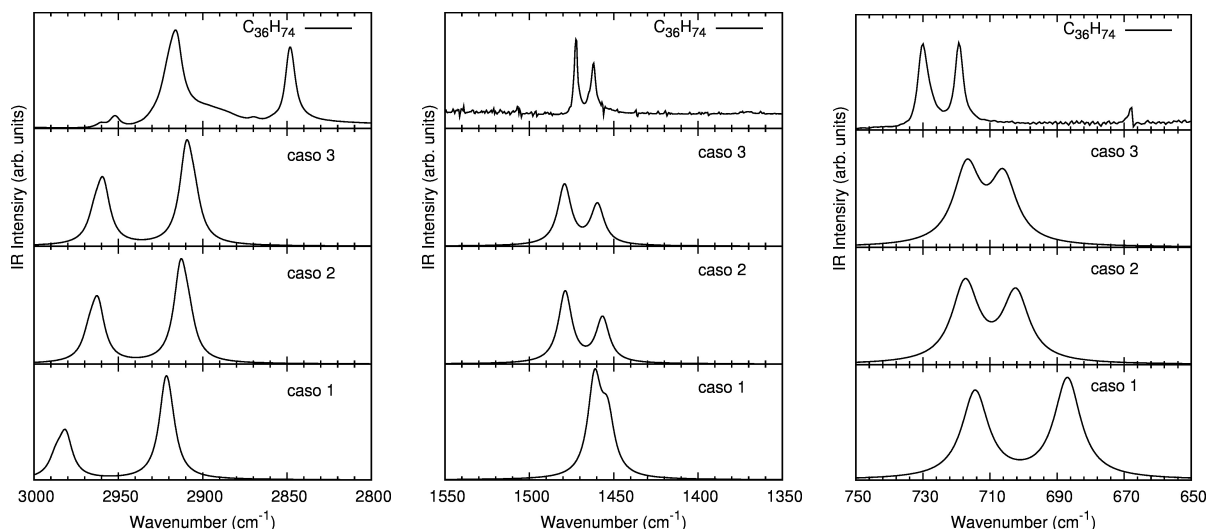
Nel confronto bisogna aver ben presente che l'amorfo, sempre presente in un campione sperimentale, contribuisce in parte allo spettro sperimentale.

Il pattern di bande che appare tra i 1400 e 1350 cm^{-1} nello spettro sperimentale e che è assente negli spettri DFT, è da attribuire alla componente amorfa del campione. In particolare è principalmente dovuta a molecole di polietilene in conformazione “distorta” nel quale sono presenti difetti associati alla presenza di angoli torsionali gauche.

Studi precedenti [55] hanno infatti segnalato la presenza di diverse transizioni in questa regione legate a difetti conformazionali, in particolare a un moti di CH_2 wagging su una catena nella fase disordinata. L'assegnazione delle bande tra 1400 e 1350 cm^{-1} alla fase amorfa è confermata dall'assenza di queste transizioni nello spettro del $C_{36}H_{74}$ 100% cristallino (figura 5.2).

Oltre alla regione dei CH stretching (sopra i 2800 cm^{-1}), sono presenti solo altre due regioni dello spettro con bande di intensità non trascurabile tra 1600 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} , e tra 800 e 600 cm^{-1} (figura 5.2).

Figura 5.2: Confronto tra spettri sperimentali e DFT del polietilene. Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.



Nelle regioni dello spettro al di sotto dei 1600 cm^{-1} , caratteristiche dei CH_2 rocking (intorno ai 720 cm^{-1}) e dei CH_2 scissoring (intorno ai 1400 cm^{-1}), la principale differenza tra le predizioni ottenute con i tre differenti gruppi di parametri consiste nel diverso splitting delle bande della singola catena (oscillazione in fase o fuori fase delle catene della cella cristallina). Già studi precedenti [56, 67, 68] hanno sottolineato il ruolo fondamentale delle interazioni di dispersione nel determinare l'entità dello splitting delle bande. Lo splitting di cristallo è infatti determinato dalla presenza di due molecole per cella e il differente peso dato alle interazioni di dispersione nei tre casi porta ad un gap più o meno ampio tra le bande di una stessa regione.

Tabella 5.3: Splitting delle bande di CH_2 rocking (700 cm^{-1}) e CH_2 scissoring (1400 cm^{-1}). Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.

	Krimm [67]	caso 1	caso 2	caso 3
banda a 700	11	27	14	11
banda a 1400	10	8	22	20

In tabella 5.3 sono riportati a confronto gli splitting da noi ottenuti via DFT con i valori sperimentali riportati da Krimm [67].

Lo splitting dei CH_2 rocking viene ben previsto dal caso 3, mentre è sovrastimato nel caso 1 e 2 sempre come conseguenza della sovrastima delle interazioni intermolecolari.

Nel caso invece dei CH_2 scissoring, lo splitting è sovrastimato dal caso 2 e 3, e sottostimato dal caso 1.

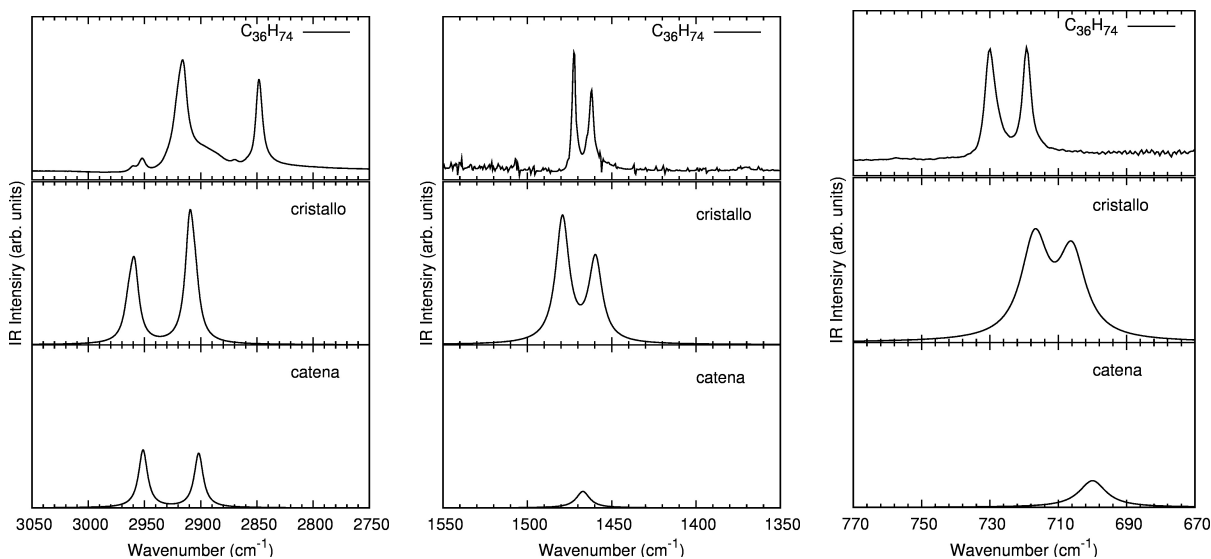
Nella regione dei CH stretching (intorno ai 3000 cm^{-1}), in tutti e tre i casi i calcoli DFT restituiscono predizioni spostate verso le alte frequenze rispetto allo spettro sperimentale. Questo fenomeno, più accentuato nel caso 1, può essere correlato a una sovracorrezione delle

interazioni di dispersione: i CH_2 “irrigiditi” nel caso di interazioni più forti, possiedono frequenze di vibrazione più elevate. D’altra parte dobbiamo tener conto che, in questa regione dello spettro, effetti di anarmonicità, overtones, risonanza di Fermi ect., ben riportati in letteratura [75] hanno un effetto non trascurabile. Questi effetti non possono essere però predetti da calcoli DFT che lavorano in stretta approssimazione armonica e ciò spiega in parte le differenze tra gli spettri DFT e gli spettri sperimentali.

5.3 Analisi dello spettro IR

Prima di procedere all’assegnazione dei modi IR attivi con il metodo illustrato nell’appendice D, è utile comparare gli spettri predetti per la catena isolata con quelli del cristallo (figura 5.3). Poichè abbiamo visto che il terzo gruppo di parametri è quello che ci consente

Figura 5.3: *Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l’impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme*

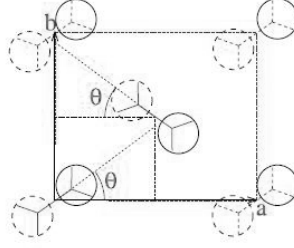


di ottenere le predizioni con maggiore accordo con i dati sperimentali, ci concentreremo solo su questo caso.

Lo spettro del cristallo del polietilene presenta solo bande di cristallinità; infatti ciascuna banda di catena si splitta in due bande per il cristallo (oscillazione in fase e in opposizione di fase delle due catene della cella cristallina). Nella regione di frequenze al disotto dei 1600 cm^{-1} teoricamente cadrebbero anche i modi di CH_2 wagging e twisting di specie A_g e B_{1u} . I modi di specie A_g non sono IR attivi per ragioni di simmetria (capitolo 3); le bande di CH_2 wagging e twisting quindi non splittano passando dalla catena al cristallo. D’altra parte i modi di specie B_{1u} sono così poco intensi da non poter essere individuati nello spettro¹. Lo spettro non presenta perciò bande di regolarità.

¹L’assenza di queste bande è ben confermata in letteratura [55,56,67]

Figura 5.4: *Cella cristallina del polietilene. θ è il setting angle.*



È da osservare tuttavia che il calcolo dello spettro IR del cristallo produce dei valori di intensità assoluta che sono estremamente più elevati rispetto a quelli della singola catena. Ad esempio nel caso del *CH* stretching il valore di intensità, normalizzato al singolo oscillatore è pari a 73 Km/mol, circa il doppio del valore registrato per la singola catena (32 Km/mol). Si osservi che valori confrontabili con quelli della singola catena sono stati misurati per alcani di lunghezza crescente e non è possibile che le interazioni di VdW possano causare modifiche così forti nello spettro del cristallo.

A sostegno di questa tesi si consideri il modello proposto da Abbate et al. [76] per valutare il contributo puramente geometrico ai rapporti di intensità tra doppietti di bande splittate.

Assumiamo per ipotesi che durante i modi di normali di rocking e scissoring le interazioni di natura elettrica tra le catene possano essere completamente trascurate e che quindi questi modi di cristallo possano essere descritti come la combinazione in fase (Q_a) e fuori fase (Q_b) di modi della catena isolata.

$$Q_a^{cris} = 1/\sqrt{2}(Q_1^{cat} + Q_2^{cat})$$

$$Q_b^{cris} = 1/\sqrt{2}(Q_1^{cat} - Q_2^{cat})$$

Ogni catena contribuirà alla variazione del momento di dipolo totale della cella (\mathbf{M}) come se fosse isolata (senza quindi risentire delle interazioni con le catene vicine).

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_a} = \sqrt{2} \left[\frac{\partial \mathbf{M}_1}{\partial Q_1} + \frac{\partial \mathbf{M}_2}{\partial Q_2} \right]$$

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial Q_b} = \sqrt{2} \left[\frac{\partial \mathbf{M}_1}{\partial Q_1} - \frac{\partial \mathbf{M}_2}{\partial Q_2} \right]$$

Detto θ il setting angle (figura 5.4), si può dimostrare che:

$$\frac{I_b}{I_a} = tg^2 \theta$$

Nella geometria predetta da CRYSTAL, θ è pari a 44.56°; si ottiene perciò $I_b/I_a = 1.03$. Se confrontiamo questo valore con i rapporti sperimentali [68] e quelli ottenuti da CRYSTAL, si ravvisano differenze contenute.

	CRYSTAL	sperimentali [68]	modello geometrico ($\theta = 44.56^\circ$)
rocking	1.1	1.0	1.03
scissoring	1.5	1.115	1.03

Un modello a catene non interagenti, in cui si ipotizza che le proprietà elettriche di una catena non sono influenzate dai moti vibrazionali delle catene vicine, spiega perciò in buona parte le intensità relative dei doppietti dovuti allo spitting di cristallo. Le interazioni di dispersione modificano solo marginalmente il rapporto I_b/I_a , in particolare nel caso delle bande di rocking in cui il rapporto predetto è praticamente identico a quello osservato.

Si noti poi che i rapporti di intensità sperimentali sono più vicini a quelli predetti impiegando il modello geometrico, piuttosto che a quelli ottenuti da CRYSTAL includendo le interazioni di natura elettrica tra le due catene.

Questo suggerisce che il campo cristallino, dovuto alle forze di dispersione, non porta a nessuna variazione dei parametri elettroottici tale da spiegare l'aumento di intensità predetto da CRYSTAL.

Sono quindi presenti problemi computazionali sottili che influenzano la predizione dei parametri molecolari (tensori polari) che determinano l'intensità IR assolute. Investigare più nel dettaglio questi problemi esula dagli scopi di questo lavoro; d'altra parte il calcolo delle frequenze vibrazionali è indipendente da possibili problemi che influenzano la parte elettrica, come dimostrato dall'ottimo accordo ottenuto con i dati sperimentali.

Osserviamo infine che, nonostante i problemi sulle intensità assolute, anche i rapporti di intensità per le due bande splittate di rocking e scissoring sono ragionevoli.

5.3.1 Classificazione delle bande di cristallinità

Procediamo ora all'assegnazione dei modi IR attivi con il metodo illustrato nell'appendice D.

I risultati dei prodotti scalari, riportati in tabella 5.4, sono coerenti con quanto detto in precedenza (paragrafo 3.4.3) basandosi puramente sulla simmetria e con le assegnazioni riportate da Barnes e Fanconi [56].

Osseviamo che solo alcuni dei modi IR attivi segnalati nel capitolo sulla simmetria hanno intensità non trascurabile: i modi di CH_2 wagging e twisting (specie B_{1u}) appaiono rispettivamente a 1198 cm^{-1} e 1067 cm^{-1} con intensità quasi nulla (al di sotto di 1 Km/mol). Sebbene, per le ragioni riportate di sopra, i nostri valori di intensità non possono essere considerati affidabili, l'assenza di queste bande nello spettro è confermata anche da lavori precedenti [55, 56, 67].

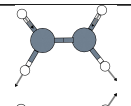
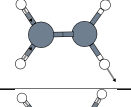
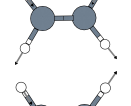
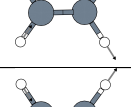
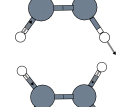
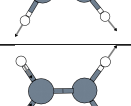
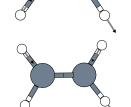
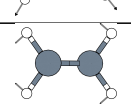
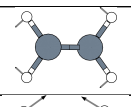
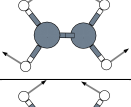
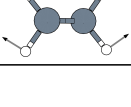

In accordo con i dati sperimentali [55], i modi di specie B_{2u} dei CH_2 rocking e scissoring cadono a più alta frequenza dei rispettivi modi di specie B_{3u} ².

Osserviamo inoltre che mentre a basse frequenze (sotto i 1600 cm^{-1}) i modi normali di vibrazione coincidono in pratica con le coordinate vibrazionali di simmetria illustrate in precedenza, nella regione dei CH stretching ciascun modo normale è dato dalla combinazione di più modi

²Il sistema di riferimento impiegato da CRYSTAL è differente rispetto a quello di Krimm; ciò comporta una modifica delle specie di simmetria dei modi normali

della catena isolta di simmetria diversa (secondo la simmetria della catena singola). Sottolineamo che questa combinazione rispetta quanto illustrato in precedenza rispetto ai vincoli dati dalla simmetria del cristallo.

Tabella 5.4: *Prodotti scalari per il polietilene*

cristallo				catena				prodotti		
ν (cm^{-1})	$\nu \cdot k$ (cm^{-1})	I (km/mol)	B_{3u}	ν (cm^{-1})	$\nu \cdot k$ (cm^{-1})	I (km/mol)		catena1	catena2	
3083	2964	65	B_{3u}	3070	2951	66	B_{2u}	-0.67	-0.67	
				3019	2902	63	B_{3u}	-0.24	-0.24	
3078	2959	168	B_{2u}	3070	2951	66	B_{2u}	-0.7	0.7	
				3019	2902	63	B_{3u}	-0.13	0.13	
3027	2910	263	B_{3u}	3019	2902	63	B_{3u}	-0.67	-0.67	
				3070	2951	66	B_{2u}	0.24	0.24	
3022	2905	89	B_{2u}	3019	2902	63	B_{3u}	-0.7	0.7	
				3070	2951	66	B_{2u}	0.13	-0.13	
1538	1479	12	B_{2u}	1526	1467	1	B_{3u}	-0.71	0.71	
1518	1459	8	B_{3u}	1526	1467	1	B_{3u}	-0.71	-0.71	
746	717	11	B_{2u}	728	700	2	B_{2u}	0.71	-0.71	
734	706	10	B_{3u}	728	700	2	B_{2u}	-0.71	-0.71	

Capitolo 6

Studio spettroscopico computazionale del Nylon6,6

In questo capitolo presentiamo lo studio computazionale, basato su calcoli DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) delle proprietà strutturali e vibrazionali del cristallo del nylon6,6. L'obiettivo principale è quello di rivisitare e revisionare le assegnazioni spettroscopiche (IR) di tale polimero e di rianalizzare gli spettri IR sulla base di una prospettiva computazionale, confrontando i risultati ottenuti con i precedenti lavori, del tutto sperimentali.

Prima di analizzare nel dettaglio gli spettri IR del nylon6,6 cristallino, confrontandolo con gli spettri della singola catena regolare (modello di catena infinita), verranno analizzate le proprietà strutturali ed energetiche predette dai calcoli sul cristallo.

6.0.2 Ottimizzazione della struttura cristallina

Nell'appendice A sono riportati i dettagli delle procedure per l'ottimizzazione della struttura cristallina.

Abbiamo già discusso della struttura cristallina del nylon6,6 nel capitolo 4. Per tale polimero sono state individuate due forme cristalline α e β tra le quali solo la α è stata risolta univocamente. Poichè non esiste un accordo per una definita struttura cristallina per la fase β , in questo lavoro si è deciso di analizzare la sola fase α (gruppo di simmetria sia per la catena che per il cristallo isomorfo al gruppo \mathcal{C}_i).

Come guess iniziale per i calcoli abbiamo scelto i parametri sperimentali e le coordinate atomiche determinate sperimentalmente da Bunn [7].

L'ottimizzazione della geometria è stata svolta sia direttamente con un calcolo a cella variabile, sia eseguendo una prima ottimizzazione a cella fissa, seguita da una a cella variabile. Questo secondo metodo ha però portato a distorsioni non trascurabili rispetto alla trasparenza delle catene, e, poichè questi risultati non hanno un riscontro sperimentale, verranno analizzati in un secondo momento, al fine di valutare la possibile presenza di altre forme polimorfe per ora non caratterizzate, nè rilevate sperimentalmente. Qui ci limitiamo a ricordare che esistono studi precedenti, teorici [27] e sperimentali [25], che non escludono la possibilità che la porzione di catena tra i due gruppi ammidici, soprattutto ad alte temperature, possa deviare dalla trasparenza.

In tabella 6.1 sono stati riportati i risultati dell'ottimizzazione della geometria del cristallo, ottenuti con i tre set di parametri di Grimme esposti in precedenza (vedi A.1) e confrontati

con i dati sperimentali [7].

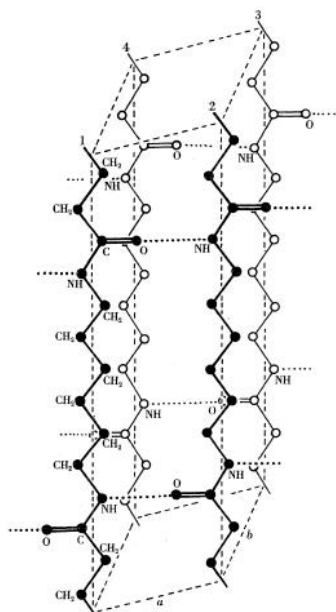
Tabella 6.1: *Parametri di cella del nylon6,6.*

	caso 1	caso 2	caso 3	sperimentali [7]
a	4.90	4.97	4.99	4.90
b	5.94	5.90	5.97	5.40
c	17.63	17.63	17.62	17.20
α	42.05	42.59	42.45	48.50
β	74.66	74.04	73.92	77.00
γ	63.09	62.53	62.45	63.50

Dai dati in tabella si riscontra una certa differenza tra i valori da noi ottenuti e quelli sperimentali.

Le proprietà intermolecolari sono regolate dalla necessità di rendere ottimali sia il legame ad idrogeno e sia le interazioni di Van der Waals tra i gruppi CH_2 appartenenti a molecole vicine.

I parametri a e β sono legati all'impaccamento di catene adiacenti legate attraverso un legame ad idrogeno per formare dei foglietti.



In apparenza sembrerebbe che il caso 1 sia quello che restituisce i migliori risultati. Se però consideriamo le distanze tra le catene all'interno dello stesso foglietto, calcolate come $a \cdot \sin\beta$, e le lunghezze dei legami ad idrogeno (tabella 6.2), sono i set di parametri 2 e 3 a dare i risultati migliori, anche se in tutti e tre i casi le differenze dai dati sperimentali sono inferiori al 2%.

I parametri b e α , legati all'impaccamento dei foglietti attraverso le forze di dispersione, sono quelli che mostrano le maggiori differenze rispetto ai dati sperimentali.

In apparenza quindi le interazioni di VdW non sono descritte accuratamente da nessuno dei tre set utilizzati. Bisogna però considerare che questi ultimi due parametri, presi singolarmente, non sono indicativi dell'andamento delle distanze su cui si sviluppano le interazioni di dispersione.

Un parametro più affidabile per questa valutazione è la distanza degli assi di catena di due catene adiacenti ma appartenenti a foglietti diversi ($b \cdot \sin\alpha$).

I valori riportati in tabella 6.2 ci mostrano come tutti e tre i set danno risultati in buon accordo con i valori sperimentali, migliori nel caso 3.

Tabella 6.2: *Distanze degli assi di catena inter e intra foglietto e lunghezza dei legami ad idrogeno.*

	1	2	3	sperimentali [7]
r_{OH}	1.83	1.86	1.88	1.85
$a \cdot \sin\beta$	4.72	4.78	4.8	4.77
$b \cdot \sin\alpha$	3.98	3.99	4.03	4.04

Emerge infine una dilatazione delle catene lungo l'asse di catena c, accompagnata da leggere distorsioni torsionali rispetto alla transplanarità. Questo parametro però dipende da una buona descrizione dei gradi di libertà intramolecolari, ed è praticamente indipendente dal set di parametri di Grimme scelto.

Le differenze tra i parametri di cella, ottenuti nei tre casi, e i dati sperimentali sono quindi imputabili in parte a una compensazione delle leggere distorsioni torsionali: i parametri di cella si modificano in modo tale da mantenere costanti le distanze intercatena.

È ipotizzabile quindi che le interazioni intercatena vengano ben descritte dai set di parametri da noi impiegati.

Globalmente il caso 3 consente di ottenere il miglior accordo con i dati sperimentali, sebbene il caso 2 dia un'ottima descrizione della struttura cristallina; il caso 1 invece mostra una leggera sottostima delle distanze di interazione intercatena come conseguenza della sovracorrezione delle interazioni di dispersione.

Si osservi tuttavia che qualunque discussione e conclusione sulle capacità dei diversi set di parametri di Grimme di predire correttamente i parametri di cella sperimentali è viziata dal fatto che i valori DFT sono il risultato di una ottimizzazione della geometria (quindi allo zero assoluto), mentre i valori sperimentali di Bunn sono stati ottenuti da uno studio svolto a temperatura ambiente. Gli effetti termici possono giocare un ruolo rilevante nel modificare i parametri di cella (vedi paragrafo 4.2.1) e quindi questi confronti devono essere svolti con cautela.

Più significativi saranno i confronti tra gli spettri IR sperimentali e teorici al fine di valutare quale set di parametri per la correzione di Grimme, è il più corretto.

6.0.3 Energie di coesione

Un importante parametro per valutare la stabilità di una struttura cristallina è l'energia di coesione.

$$E^{coh} = \frac{E(cristallo)}{N} - E(catena) \quad (6.1)$$

dove N è il numero di catene per cella.

Avendo il nylon6,6 una sola catena per cella, l'energia di coesione può essere stimata attraverso la differenza dell'energia per cella del cristallo e quella della catena isolata.

Si è scelto di impiegare, come guess iniziale per l'ottimizzazione della catena isolata, la singola catena polimerica "estratta" dalla struttura cristallina sperimentale. L'ottimizzazione è stata perseguita senza imposizione di vincoli, ad eccezione del gruppo di linea ($P\bar{1}$), che non influenza il risultato finale degli angoli torsionali. Da osservare che anche in questo caso è stata impiegata la correzione di Grimme per garantire una migliore descrizione delle interazioni tra atomi non legati, che gioca un importante ruolo sulla forma della superficie del potenziale torsionale.

I risultati da noi ottenuti sono riportati in tabella 6.3.

Tabella 6.3: *Energia di coesione per unità monomerica $-(CH_2)_2 - NH - (CH_2)_6 - NH - CO - (CH_2)_2-$ del nylon6,6 calcolata con la DFT.*

	energia coesione <i>kcal/mol</i>
caso 1	-60.03
caso 2	-54.03
caso 3	-52.06

L'energia di coesione diminuisce in valore assoluto passando dal caso 1 al caso 3 come conseguenza del diverso peso dato alle interazioni di dispersione nei tre casi: il caso 1, come già evidenziato, sovracorregge queste interazioni, stimandole più forti di quello che sono nella realtà.

I valori qui riportati vanno considerati solo come valutazioni approssimative dell'energia di coesione; infatti in questi calcoli non è stato considerato il basis set superposition error (BSSE) che può influenzare significativamente l'energia di coesione nel caso del set di base poco esteso 6-31G(d,p). Ci aspettiamo però che il trend qui riportato sia rispettato anche nel caso di calcoli più accurati, che sono obiettivo di studi futuri.

Dai valori da noi ottenuti risulta che l'energia di coesione è fortemente influenzata dal set di parametri di Grimme scelto per l'ottimizzazione. Una corretta descrizione delle interazioni di VdW nei nylon è quindi cruciale per una determinazione attendibile delle energie di coesione e quindi della valutazione della stabilità relativa di eventuali differenti forme polimorfe.

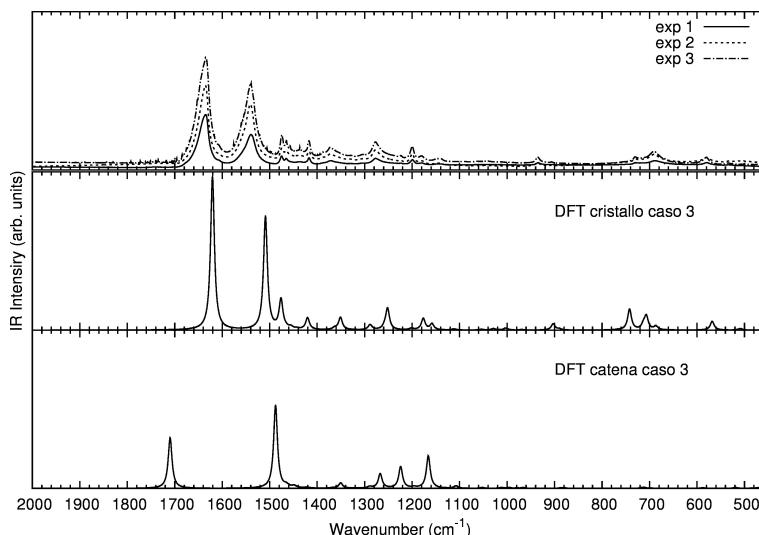
Osserviamo infine che il risultato dell'ottimizzazione della singola catena isolata è un rilassamento degli angoli torsionali (fino a più di 20°) con conseguenti distorsioni rispetto alla transplanarità. La catena per poter formare il cristallo, quindi, paga un prezzo in energia torsionale in modo tale da massimizzare le interazioni intercatena. Combinazioni diverse

di angoli torsionali e parametri di cella potrebbero dar luogo ad altri minimi relativi nella superficie del potenziale del cristallo. Come già sottolineato in precedenza infatti il potenziale torsionale è abbastanza piatto [27] ed esistono evidenze sperimentali di una possibile distorsione della porzione di catena compresa tra due gruppi ammidici [25].

6.1 Confronto tra spettri IR teorici e sperimentali

In figura 6.1 sono riportati gli spettri nella regione al di sotto dei 2000 cm^{-1} .

Figura 6.1: *Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 2000 e 450 cm^{-1} . Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614 .*



Il pattern generale dello spettro, dominato dalle bande generalmente indicate come Ammide I e Ammide II che appaiono tra i 1700 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , è ben riprodotto dalle predizioni ottenute con i calcoli DFT.

Inoltre, come era prevedibile, è immediatamente chiaro che le predizioni sulla catena isolata sono inadeguate per dare una rappresentazione anche solo qualitativa delle più rilevanti caratteristiche spettrali del cristallo. In particolare questo è evidente per le bande di Ammide I e II: queste bande sono molto sensibili alla formazione del legame ad idrogeno, che implica rispettivamente uno shift a basse frequenze dell’Ammide I ed ad alte frequenze dell’Ammide II, oltre ad una intensificazione di entrambe le bande, in particolare dell’ammide I. Questo comportamento è ben riprodotto dagli spettri calcolati per il cristallo, in ottimo accordo con gli spettri sperimentali.

Al di sotto dei 1500 cm^{-1} lo spettro mostra una serie di transizioni più deboli che risultano molto sensibili alla struttura cristallina e a diversi polimorfi, come già noto per altre poliammidi (es. nylon6 [32])

Di seguito confronteremo in modo dettagliato le predizioni ottenute impiegando i tre set di parametri con gli spettri sperimentali. In particolare ci concentreremo sulle bande che in letteratura sono state impiegate come marker della fase cristallina o di quella amorfa.

Di queste abbiamo già discusso in precedenza (vedi capitolo 4) e per facilitare l'analisi le riassumiamo sinteticamente in tabella 6.4.

Tabella 6.4: *Frequenze(cm^{-1}) delle più importanti bande marker dello spettro IR del nylon6,6 proposte in letteratura.*

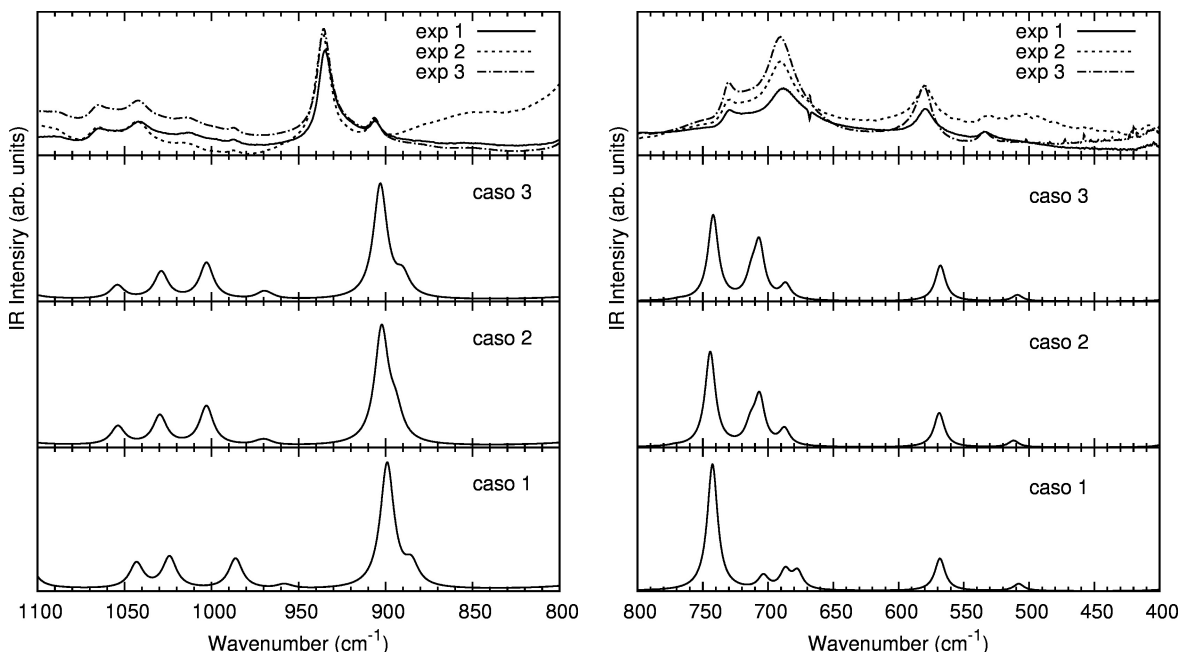
	Frequenze delle bande marker nello spettro IR
cristallo	906,1200,1466,1460,2946
regolarità	1474,1417
amorfo	924,1136,1440
riferimento	1630
dubbie	936,1180,1144,1224,1329
overtone	3195,3058

Da qui in poi, ci riferiremo ai valori di frequenza delle bande dopo che sono state riscalate di un fattore di 0.9614, per facilitare il confronto tra calcoli e dati sperimentali.

6.1.1 Regione tra 1100 e 400 cm^{-1}

In figura 6.2 sono riportati gli spettri ottenuti da calcoli DFT con i tre diversi gruppi di parametri di Grimme confrontati con gli spettri sperimentali.

Figura 6.2: *Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 1100 e 400 cm^{-1} . Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614 .*



Questa regione è quella che risente maggiormente della scelta del set di parametri impiegati, poichè è in questo range di frequenze che si sente in modo accentuato l'effetto dell'interazione tra catene differenti nel cristallo, sebbene le differenze siano minime e tutti i set di parametri descrivano in modo soddisfacente lo spettro sperimentale.

Utilizzando il secondo gruppo di parametri, osserviamo che le due bande marker per il cristallo, segnalate in letteratura a 936 e 909 cm^{-1} , presentano un gap di frequenza tra le bande molto minore di quello reale. Sebbene, poi, tutti e tre i set di parametri sbagliano nel predire i rapporti di intensità delle bande a 742 e 706 cm^{-1} , il primo gruppo attribuisce alla banda a 706 cm^{-1} un'intensità molto bassa e una netta separazione delle bande a 680 cm^{-1} che non hanno riscontri nello spettro sperimentale.

Il terzo gruppo di parametri è quello che ci consente di ottenere i risultati migliori dal punto di vista di predizione degli spettri; anche caratteristiche minori dello spettro, come le bande tra 1000 e 1100 cm^{-1} , vengono predette in modo accettabile da questo set di parametri.

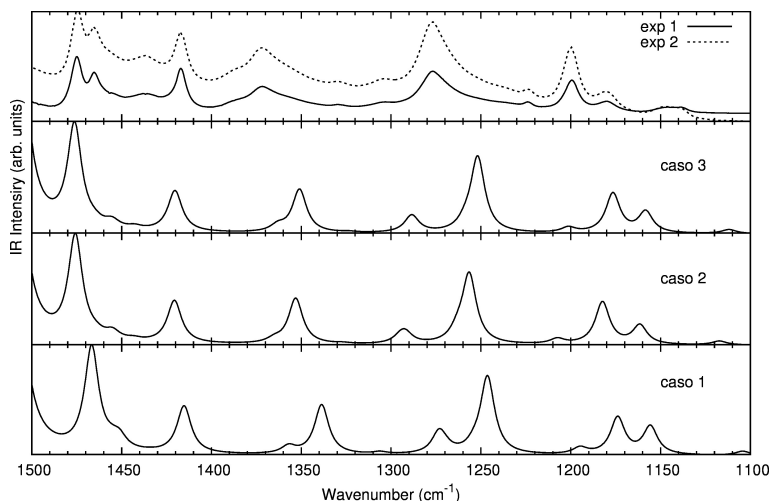
Le differenze tra spettro calcolato e spettro sperimentale possono essere in parte ricondotte alle bande di assorbimento dell'amorfo, sempre presente in un campione sperimentale, che contribuiscono in modo non trascurabile allo spettro. Lo spettro sperimentale infatti è dato dalla convoluzione delle bande del cristallo con quelle dell'amorfo che può alterare in modo particolare i rapporti di intensità.

Un esempio di ciò è la sovrapposizione tra la banda di cristallinità a 936 cm^{-1} dello spettro sperimentale e la banda a 924 cm^{-1} attribuita in letteratura [24] all'amorfo.

6.1.2 Regione tra 1500 e 1100 cm^{-1}

In figura 6.3 sono riportati gli spettri DFT ottenuti con i tre diversi gruppi di parametri di Grimme confrontati con gli spettri sperimentali per questa regione.

Figura 6.3: *Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 1500 e 1100 cm^{-1} . Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614 .*



In generale, il pattern dello spettro sperimentale è ben riprodotto da tutti e tre i set di parametri, che in questa regione restituiscono delle previsioni sostanzialmente identiche. Le piccole differenze sulle frequenze e sui rapporti di intensità tra quelli teorici e quelli sperimentali, rilevate in questa zona, risultano poco significativi.

Al di sotto dei 1500 cm^{-1} gli spettri teorici e sperimentali mostrano una serie di transizioni di intensità non molto elevata, soprattutto se confrontata con le due bande degli Ammidi I e II della regione adiacente ($1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$).

Tutte le bande marker per il cristallo proposte in letteratura per questa regione appaiono negli spettri teorici da noi ottenuti, anche se a frequenza leggermente diversa, come usualmente riscontrato per altri casi.

Mentre studi precedenti [19] segnalavano la banda a 1180 cm^{-1} come una possibile caratteristica della fase amorfa, la sua presenza (circa 1150 cm^{-1}) negli spettri teorici conferma l'ipotesi di Vasanthan [24] e Cooper [23] che questa banda vada attribuita almeno in parte al cristallo.

Inoltre rileviamo la presenza di una banda abbastanza intensa a 1202 cm^{-1} (osservata a circa 1178 cm^{-1} negli spettri teorici), già segnalata da Vasanthan come banda di cristallinità. È interessante osservare che studi precedenti [32] hanno segnalato due bande a 1170 e 1200 cm^{-1} come marker anche per il nylon6. In particolare la fase α del nylon6, con catene transplanari, presenta una banda più intensa a 1200 e una con intensità quasi nulla a 1170 ; al contrario, per la fase γ del nylon6, con catene non transplanari, è presente solo la banda a 1170 cm^{-1} che risulta molto intensa. La presenza di entrambe le bande nel nylon6,6 confermerebbe quindi un struttura della catena prevalentemente transplanare. D'altra parte la non trascurabile intensità della banda a 1180 cm^{-1} potrebbe indicare la possibilità di piccole distorsioni rispetto alla transplanarità. Il caso delle fasi α γ del nylon6 sembrano infatti suggerire che il rapporto di intensità tra le bande a 1200 e 1180 cm^{-1} decresca con la perdita della transplanarità delle catene.

La dipendenza dell'intensità della banda a 1200 cm^{-1} dalla percentuale di amorfo, ben documentata in letteratura [24], rende i rapporti di intensità degli spettri sperimentali inutilizzabili per valutazioni quantitativamente accurate.

La presenza di una banda a 1144 cm^{-1} (1112 cm^{-1} nello spettro DFT), che appare molto poco intensa negli spettri predetti, smentisce definitivamente la sua attribuzione alla sola fase amorfa [8, 14, 15, 19, 26] e quella di Quintanilla [21] e Cooper [23] a banda caratteristica per la conformazione gauche. È invece plausibile l'ipotesi di Vasanthan [24] che sia in parte dovuta alla fase amorfa e in parte alla fase cristallina.

Nel confrontare l'intensità predetta con quella degli spettri sperimentali dobbiamo però tener conto di una possibile sovrapposizione in quest'ultimi con la banda a 1136 cm^{-1} in letteratura [24] attribuita all'amorfo.

Consideriamo poi le bande a 1329 e 1224 cm^{-1} , spesso attribuite in letteratura [15] al fold regolare nelle catene. Gli spettri da noi ottenuti confermano l'idea di Cooper [23] che questa assegnazione sia parzialmente o totalmente errata: è infatti possibile individuare queste due bande a circa 1324 e 1202 cm^{-1} negli spettri DFT.

Ulteriori bande marker del cristallo, sono quelle che appaiono nello spettro tra 1480 e 1420 cm^{-1} . Gli spettri da noi calcolati confermano l'attribuzione di Cooper [23] delle bande a 1474 , 1466 , 1460 e 1417 cm^{-1} alla fase cristallina o a bande di regolarità. La presenza nello spettro DFT di una banda a circa 1440 cm^{-1} , per quanto poco intensa, smentisce la possibilità che

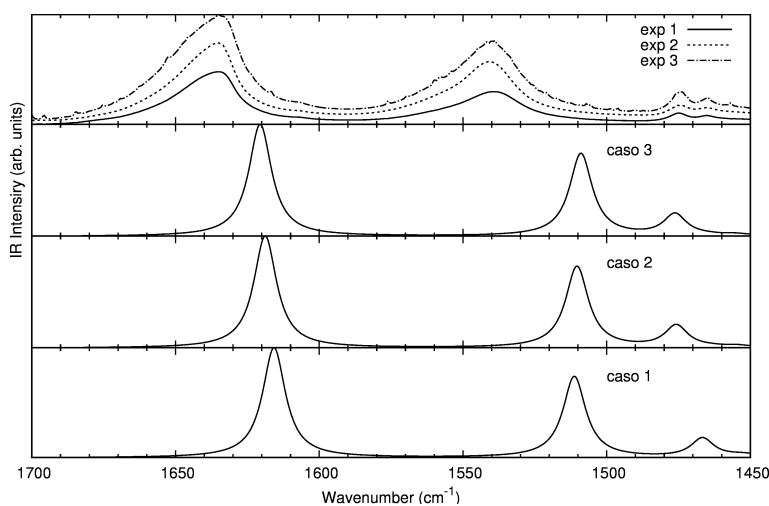
quest'ultima sia da attribuire completamente a una conformazione gauche delle catene nella fase amorfa. È però possibile che questa banda riceva contributi sia dalla fase cristallina che da quella amorfa. L'assenza della banda a 1427 cm^{-1} , segnalata da Cooper come legata alla fase cristallina, e il diverso rapporto di intensità tra la banda a 1466 cm^{-1} e la banda a 1474 cm^{-1} negli spettri calcolati rispetto agli sperimentali, sono attribuibili in parte al contributo dell'amorfo, in parte alla forte sensibilità di questa regione anche a piccole modifiche della conformazione delle catene nel cristallo (si veda il paragrafo 6.4.2.)

Infine segnaliamo la presenza di ulteriori quattro possibili bande marker per il cristallo, non utilizzate in letteratura, che cadono circa a 1360 , 1351 , 1290 e 1255 cm^{-1} nello spettro calcolato. Le bande a 1363 e 1156 cm^{-1} , invece, sebbene siano caratteristiche del cristallo, risultano troppo poco intense per poter essere impiegate per applicazioni pratiche.

6.1.3 Altre regioni spettrali

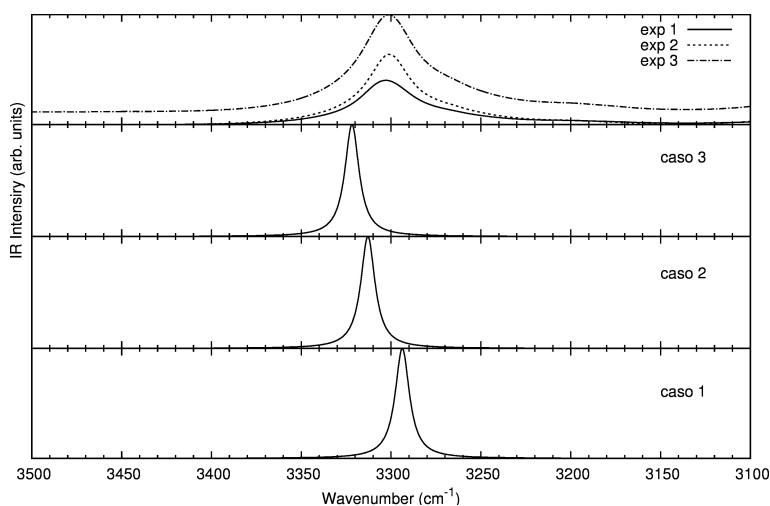
La regione tra 1700 e 1500 cm^{-1} è dominata dalle cosiddette bande Ammide I e Ammide II (figura 6.4). Queste due bande sono le più intense che si possono riscontrare nello spettro del nylon6,6; esse sono caratteristiche, appunto del gruppo ammidico e sono fortemente influenzate dalla formazione del legame ad idrogeno. La posizione e l'intensità relativa di queste due bande è riprodotta correttamente dai calcoli DFT con tutti e tre i set di parametri. Si osservi che la banda di Ammide I cade a una frequenza leggermente inferiore nel caso 1 rispetto al 2 e al 3 (e l'ammide II leggermente superiore). Questo è ancora compatibile con una sovracorrezione del contributo dispersivo nel legame ad idrogeno, che ne sovrastima l'energia di interazione.

Figura 6.4: Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 1700 e 1450 cm^{-1} . Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614 .



Un'altra caratteristica dello spettro legata ai legami ad idrogeno è la banda degli NH stretching che cade intorno ai 3300 cm^{-1} (figura 6.5).

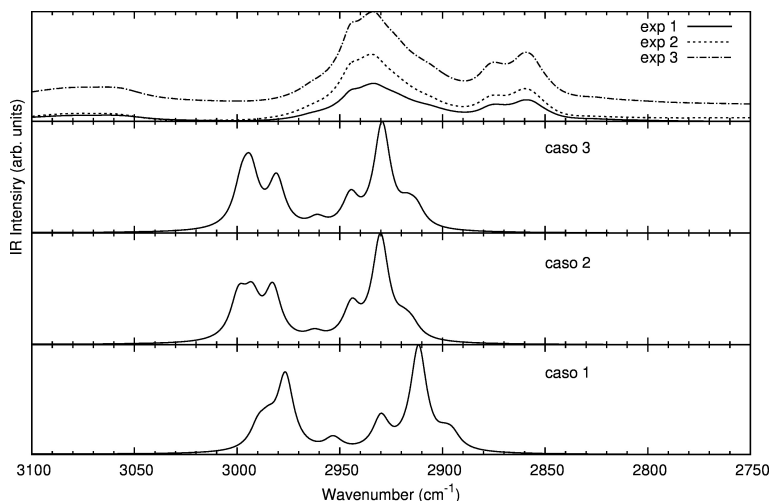
Figura 6.5: Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 3500 e 3100 cm^{-1} . Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614 .



Questa viene ben riprodotta dai tre set di parametri e, anche in questo caso, la minore frequenza osservata con il caso 1 è da imputare a una sovrastima dell'energia di interazione.

Infine, la regione dei CH stretching è riportata in figura 6.6.

Figura 6.6: Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 nel range di frequenze tra 3100 e 2750 cm^{-1} . Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614 .



In questa zona riscontriamo differenze rilevanti tra lo spettro sperimentale e gli spettri predetti DFT. In particolare, nonostante tutte le componenti e le asimmetrie presenti nello spettro sperimentale vengano predette, dai calcoli DFT, le intensità relative risultano predette in modo poco soddisfacente. Si osservi che effetti di anarmonicità, overtones, risonanza di Fermi etc., ben documentati in letteratura [18, 75], hanno un'influenza non trascurabile sullo spettro IR in questa regione specifica; tali contributi non possono essere riprodotti dai calcoli DFT che sono svolti in approssimazione armonica.

Nel confronto con i dati sperimentali dobbiamo poi tenere conto dell'effetto della componente amorfa: studi precedenti [79] hanno mostrato come la presenza di catene in conformazione non transplanare generi un allargamento generale delle bande di assorbimento a causa della sovrapposizione di diverse bande nella stesso range di frequenze. Ciò è da imputare a una certa sensibilità delle frequenze e delle intensità delle vibrazioni dei CH_2 alla conformazione locale della catena. Bisogna tener poi conto che Sandeman [80] riporta che a 2922 cm^{-1} cade la banda dello stretching simmetrico dei CH_3 e quindi potrebbe esserci un contributo dei terminali di catena; questo potrebbe spiegare in parte la maggiore intensità di questa banda negli spettri sperimentali rispetto a quelli calcolati.

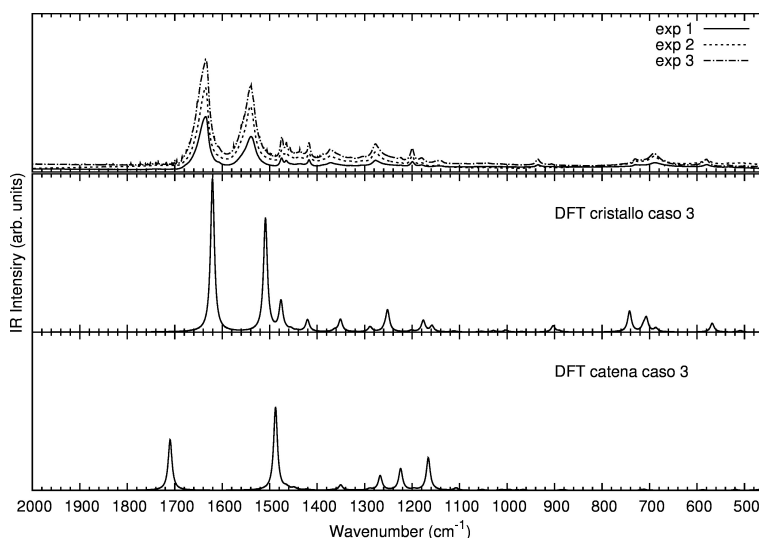
Osserviamo infine che anche la regione dei CH stretching risulta molto sensibile all'impiego di parametri di Grimme differenti.

Poichè il terzo set di parametri ci ha consentito di ottenere le predizioni maggiormente in accordo con i dati sperimentali, nelle prossime sezioni utilizzeremo questo set.

6.2 Analisi dello spettro IR

Prima di procedere all'assegnazione dei modi IR attivi con il metodo illustrato nel capitolo D, è utile comparare gli spettri predetti per la catena isolata con quelli del cristallo (figura 6.7).

Figura 6.7: Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 2000 e 450 cm^{-1} .



In particolare questa analisi ci permette di distinguere tra le bande di cristallinità, che mostrano intensità molto bassa nella catena isolata ma che si intensificano a causa delle interazioni che si sviluppano nel cristallo, e quelle di regolarità, che mostrano intensità simile o addirittura ridotta nel cristallo rispetto al polimero. Questo secondo tipo di bande possono essere considerate marker della presenza di catene che possiedono una conformazione regolare senza che esse siano necessariamente impaccate secondo un ordine cristallino; ci aspettiamo che da una parte, esse siano ben correlate (frequenza e intensità) a fononi della singola catena e, dall'altra, esse non siano soggette all'innalzamento di intensità tipico della formazione del legame ad idrogeno.

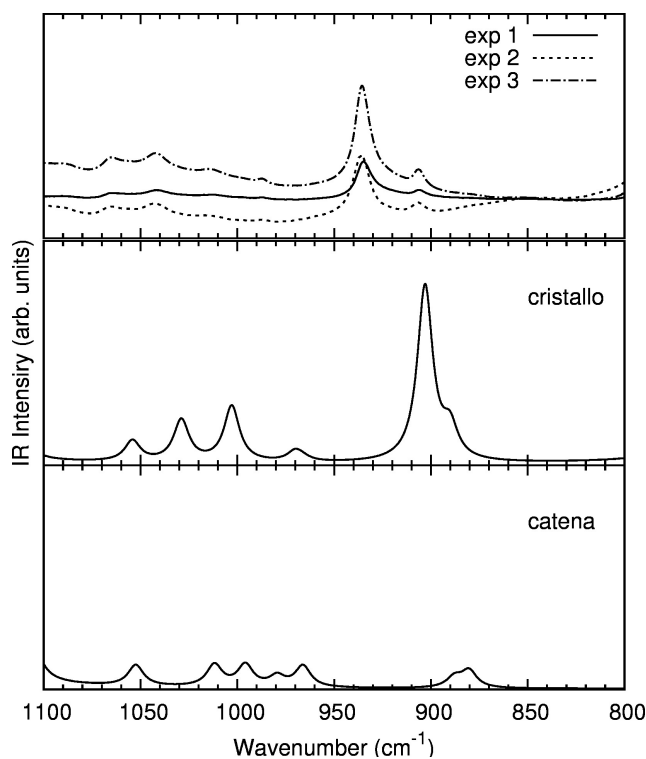
Poichè abbiamo visto che il terzo gruppo di parametri è quello che ci consente di ottenere le predizioni con maggiore accordo con i dati sperimentali, ci concentreremo solo su questo caso.

Segnaliamo che i valori di frequenza citati qui di seguito, sono quelli ottenuti riscaldando i valori predetti per 0.9614 in modo da ottenere il massimo accordo con gli spettri sperimentali.

Regione tra 1100 e 800 cm^{-1}

Guardando la regione tra 1100 e 800 cm^{-1} (figura 6.8), appare subito evidente che l'impaccamento delle catene in un cristallo porta ad un netto innalzamento dell'intensità globale dello spettro.

Figura 6.8: Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 1100 e 800 cm^{-1} .



In particolare le bande della catena isolata a 887 e a 880 cm^{-1} , oltre a subire un piccolo blu shift in frequenza (appaiono rispettivamente a 903 e 890 cm^{-1}), risultano notevolmente intensificate nel cristallo. L'impaccamento cristallino e la formazione del legame ad idrogeno portano ad una variazione notevole dell'intensità relative delle due bande, che possono essere quindi classificate come bande di cristallinità, in accordo con quanto riportato da Vasanthan [24] (bande a 936 e 906 cm^{-1} dello spettro sperimentale).

I nostri risultati invece smentiscono l'ipotesi di Quintanilla [21] e Cooper [23] che la banda a 936 cm^{-1} possa essere una banda di regolarità per la conformazione trans.

I risultati ottenuti con i prodotti scalari, riportati in tabella 6.5, ci consentono di associare queste due bande prevalentemente a modi di twisting/rocking dei CH_2 in particolare adiacenti al gruppo ammidico. Questo giustifica gli effetti osservati: i legami CH sono infatti estremamente sensibili all'intorno molecolare [79] e quindi la formazione del legame ad idrogeno, che modifica pesantemente a livello strutturale ed elettronico il gruppo ammidico, influenza in modo rilevante anche i CH ad esso adiacenti generando gli effetti osservati negli spettri.

Le bande a 1054 e a 970 cm^{-1} sono invece classificabili come bande di regolarità poichè si presentano circa con la stessa frequenza e intensità sia nel cristallo, sia nella catena isolata. I prodotti scalari confermano tale assegnazione: ciascun modo di cristallo è infatti descritto da un unico modo di catena.

Le bande a 1029 e 1003 cm^{-1} sono un caso un po' particolare. Queste due bande sono già presenti nella catena isolata circa alle stesse frequenze del cristallo e ad intensità solo leggermente inferiori. Entrando però nel dettaglio dei prodotti scalari si osserva che i due modi di cristallo sono generati dall'accoppiamento con pesi leggermente diversi dei due modi di catena a 1012 e a 996 cm^{-1} . Questi modi riguardano per lo più legami CH non immediatamente adiacenti al gruppo ammidico e che quindi risentono di meno dell'effetto associato alla formazione del legame ad idrogeno. Ciò permette quindi di razionalizzare le differenze limitate osservate tra cristallo e catena.

Regione 1400 e 1100 cm^{-1}

In questa regione (figura 6.9) è molto difficile stabilire una corrispondenza tra le bande IR del cristallo e della catena isolata a causa del forte mescolamento tra diversi modi normali della singola catena, causati dall'interazione con le catene vicine.

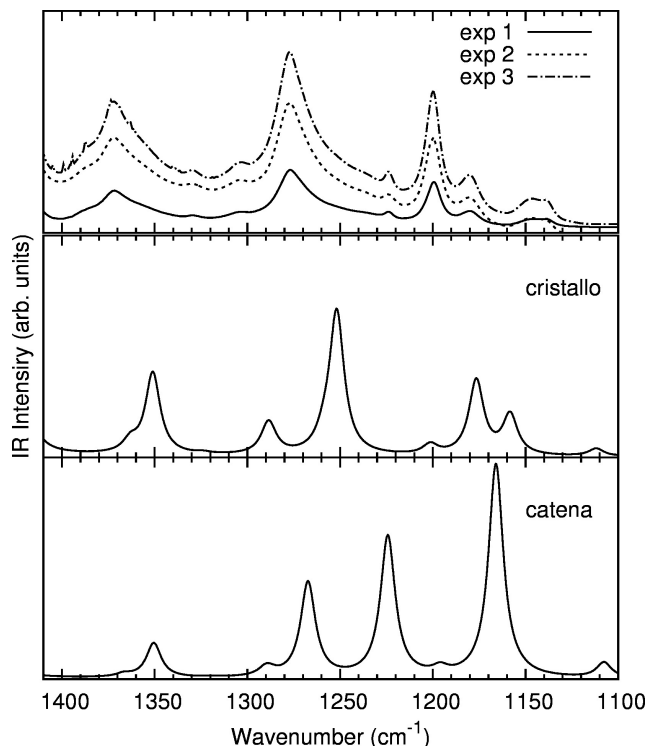
In generale, in questa regione l'intensità globale appare solo leggermente aumentata per effetto della formazione del cristallo; l'intensità però risulta redistribuita in un grande numero di modi vibrazionali, dando luogo ad uno spettro molto strutturato.

Possiamo identificare cinque bande di cristallinità. Di queste quelle a 1363 a 1351 e a 1289 cm^{-1} sono modi già presenti nella catena isolata ma che, per effetto della formazione del legame ad idrogeno, vengono notevolmente intensificate; mentre quelle a 1177, a 1158 cm^{-1} nascono dall'accoppiamento di modi differenti della catena isolata. Confermiamo quindi l'attribuzione di Vasanthan [24] delle bande dello spettro sperimentale a 1200, 1180 cm^{-1} (1177, 1158 cm^{-1} nello spettro predetto) a bande di cristallinità.

Ci sono poi tre modi della catena isolata, 1267 1166 e 1108 cm^{-1} che nel cristallo decrescono di intensità, o addirittura scompaiono.

È interessante osservare che il modo 1108 cm^{-1} della catena isolata corrisponde alla banda dello spettro sperimentale a 1144 cm^{-1} . Come già sottolineato, la presenza di questa banda nello spettro DFT smentisce l'ipotesi che essa sia dovuta a catene in una configurazione

Figura 6.9: Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 1400 e 1100 cm^{-1} .



gauche come sostenuto da Quintanilla [21] e Cooper [23]. Viene così avvalorata l'ipotesi di Vasanthan [24], di attribuirle in parte alla fase cristallina e in parte all'amorfo.

È però interessante osservare che, la diminuzione di intensità della banda nello spettro del cristallo rispetto alla singola catena, potrebbe indicare una estrema sensibilità della stessa alla conformazione, in particolare al grado di transplanarità delle catene. Ricordiamo infatti che la catena isolata non è del tutto transplanare. Ciò suggerisce che la banda potrebbe risultare molto più intensa per un campione amorfo.

Possiamo infine identificare tre modi di regolarità a 1324 , 1252 e 1201 cm^{-1} .

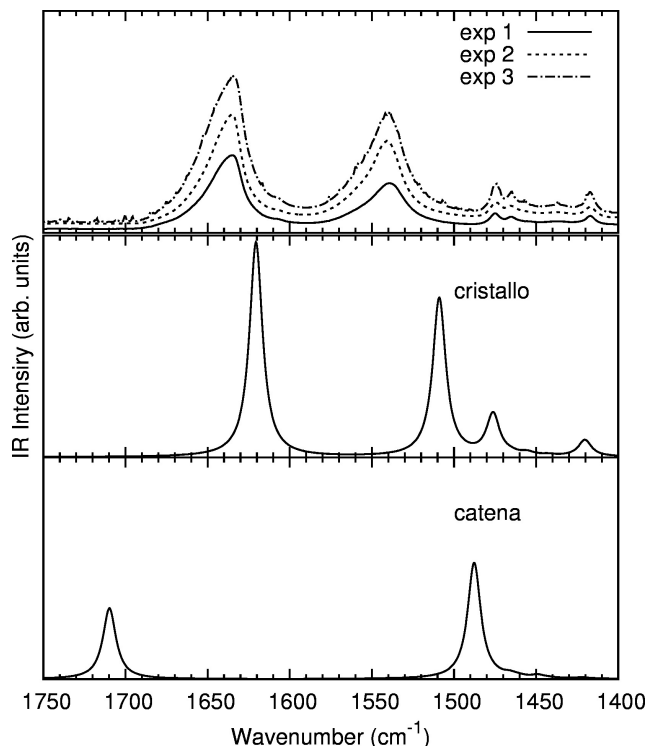
Osserviamo quindi che le bande dello spettro sperimentale a 1224 e a 1329 cm^{-1} (rispettivamente 1201 e 1324 cm^{-1} dello spettro predetto) non possono essere associate al fold regolare delle catene nel singolo cristallo come riportato da [21, 24], essendo entrambe bande di regolarità. I nostri risultati quindi avvalorano i dubbi di Cooper sulla validità di questa assegnazione.

Regione tra 1750 e 1400 cm^{-1}

Questa regione nel cristallo è dominata dalle bande comunemente note come Ammide I e Ammide II, entrambe di cristallinità.

La banda di Ammide I (1621 cm^{-1}), che è già presente nella catena isolata, è legata al $C = O$ stretching e per effetto del legame ad idrogeno, nel cristallo, subisce un netto shift a

Figura 6.10: Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 1750 e 1400 cm^{-1} .



basse frequenze ($\Delta\nu = -89 \text{ cm}^{-1}$) e un innalzamento di intensità (rapporto di intensità legato/libero=3.03). Questo comportamento è ben noto ed è utilizzato in molti sistemi analoghi proprio per dedurre la presenza del legame ad idrogeno [2, 81].

È stato dimostrato, impiegando la NBO (natural bond analysis [77]), che per molti sistemi con legame ad idrogeno esiste un trasferimento di carica da un lone pair dell'accettore (O nel nostro caso) all'orbitale di antilegame σ^* del donatore (gruppo NH). La cessione di carica spinge l'ossigeno, molto elettronegativo, a prelevarne un po' dal doppio legame; questo porta ad un indebolimento dello stesso che perciò possiede una frequenza di vibrazione minore. A sostegno di ciò osserviamo che la lunghezza del doppio legame r_{CO} passa da 1.227 Å nella catena isolata a 1.244 Å nel cristallo. Come si vedrà per lo stretching del legame NH, l'aumento di intensità potrebbe essere correlato ad una modifica dei flussi di carica associata a questa variazione della distribuzione elettronica/strutturale.

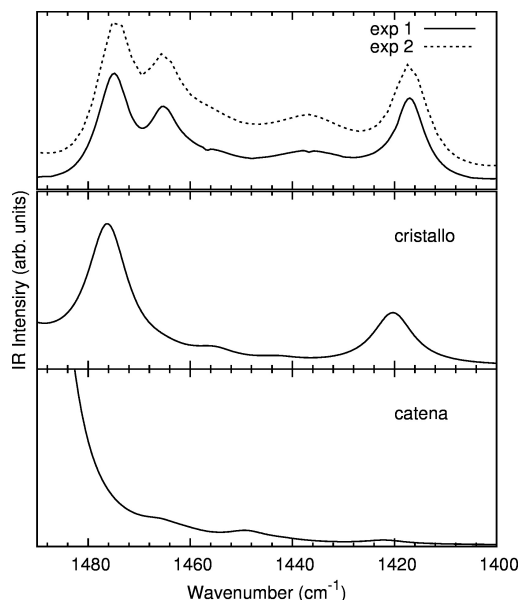
Anche l'Amide II (1509 cm^{-1}) è già presente nella catena isolata; in questo caso l'impaccamento in una struttura cristallina via legame ad idrogeno porta a uno shift a più alte frequenze ($\Delta\nu = 20 \text{ cm}^{-1}$), oltre ad una intensificazione della banda che è comunque inferiore a quella osservata per Amide I. Anche questi effetti sono ben noti e documentati [82] e qualitativamente li si può spiegare tenendo conto che la banda di Amide II contiene un contributo rilevante di bending del CNH: in seguito alla formazione dei legami ad idrogeno questo grado di libertà è maggiormente "irrigidito", da cui lo shift ad alte frequenze.

Come negli altri casi, in cui erano coinvolti oscillazioni di bending, l'intensificazione dello

spettro per effetto del legame ad idrogeno è molto inferiore rispetto a modi che coinvolgono gli stretching dei legami, a causa di una modifica dei flussi di bending più contenuta rispetto a quelli di stretching.

Oltre alle due bande di Ammide I e II, abbiamo poi altre cinque bande in questa regione dello spettro (figura 6.11).

Figura 6.11: *Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 1490 e 1400 cm^{-1} .*



Le bande a 1474, 1466 e 1460 cm^{-1} (1476, 1465 e 1455 cm^{-1} nello spettro teorico) nascono dall'accoppiamento di modi di bending, in particolare scissoring del CH_2 , della singola catena. Rispetto a quest'ultima, le bande a 1476 e 1465 cm^{-1} risultano notevolmente intensificate e spostate verso le alte frequenze, soprattutto la prima.

La banda a 1455 cm^{-1} invece può essere considerata una banda di regolarità. Dall'analisi dei prodotti scalari risulta infatti che risente solo leggermente di un accoppiamento della banda di catena a 1449 cm^{-1} con altri modi.

Infine le bande a 1443 e 1420 cm^{-1} sono modi già presenti nella catena isolata ma per effetto della formazione del legame ad idrogeno vengono intensificate; possono essere quindi classificate come bande di cristallinità.

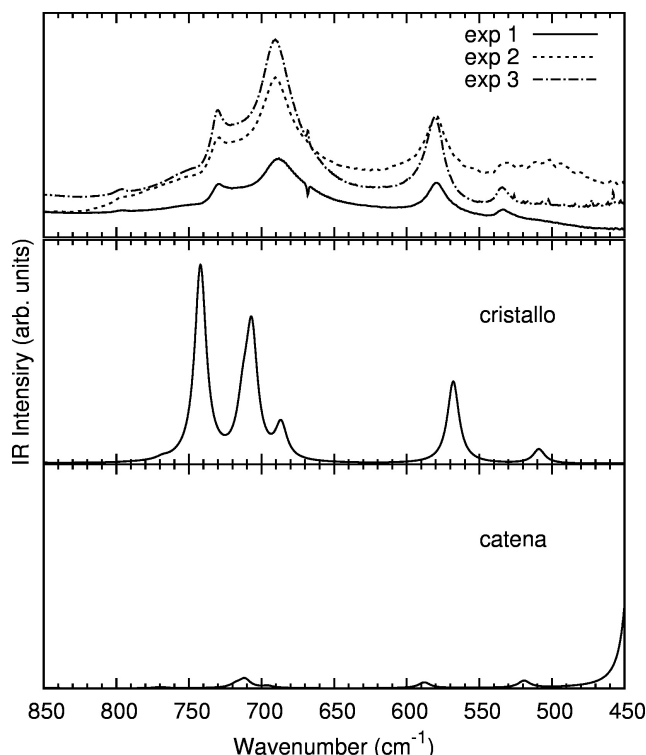
I risultati da noi ottenuti quindi smentiscono l'ipotesi di Cooper [23] e di altri autori [10, 11, 13] secondo cui le bande a 1474, 1440 e 1417 cm^{-1} sarebbero da attribuire a bande di regolarità la prima e l'ultima, e a banda legata a una conformazione gauche della catena la seconda. Dai nostri calcoli risultano infatti essere tutte bande di cristallinità. Sottolineamo però che questo non esclude che ci possano essere dei contributi alla banda a 1440 cm^{-1} anche da parte della fase amorfa (catene con difetti conformazionali).

È comunque importante ricordare che questa regione è fortemente influenzata dall'accoppiamento dei modi normali della singola catena dovuta a interazioni con catene vicine; come

vedremo (paragrafo 6.4.2) anche piccole variazioni della configurazione della catena impaccata nel cristallo possono portare a shift in frequenza e alterazioni dell'intensità non trascurabili.

Regione tra 800 e 450 cm^{-1}

Figura 6.12: Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 850 e 450 cm^{-1} .



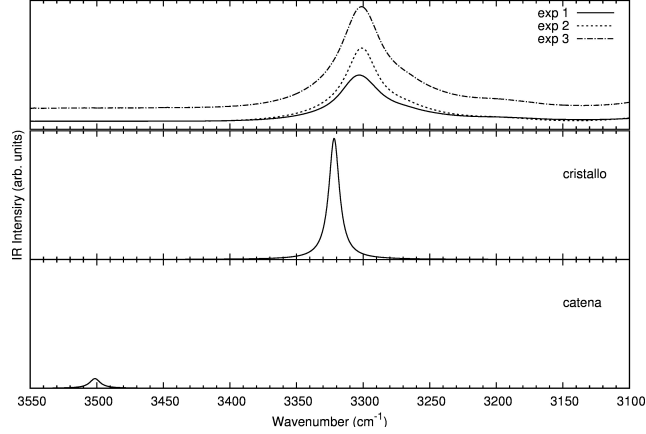
Anche in questa regione appare evidente una globale intensificazione dello spettro del cristallo rispetto alla singola catena.

Quasi tutte le bande dello spettro del cristallo possono essere classificate come bande di cristallinità. Questa è la regione in cui si sente maggiormente l'effetto del coupling tra i modi normali della catena isolata. Un'eccezione è la banda a 768 cm^{-1} , che risulta essere una banda di regolarità, troppo poco intensa però per qualsiasi impiego reale.

Regione tra 3550 e 3100 cm^{-1}

Questa regione dello spettro è quella caratteristica dei NH stretching (figura 6.13). La formazione dei legami ad idrogeno porta ad un shift molto maggiore rispetto a quella del $C = O$ stretching verso le basse frequenze ed ad una notevole intensificazione dell'unica banda presente. Abbiamo già discusso di come per molti sistemi con legame ad idrogeno esiste un trasferimento di carica da un lone pair dell'accettore (O nel nostro caso) all'orbitale di antilegame σ^* del donatore (gruppo NH). Possiamo quindi spiegare il red shift: ponendo della carica nell'orbitale di antilegame, il legame NH risulta indebolito (lo dimostra l'aumento

Figura 6.13: Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 3550 e 3100 cm^{-1} .



di lunghezza del legame da 1.009 nella catena isolata a 1.020 nel cristallo).

Il forte aumento dell'intensità della banda è stato invece spiegato in studi precedenti attraverso il equilibrium charge-charge flux model (ECCF) [78].

Questo modello lega i termini P_{zz}^H e P_{xx}^H del tensore polare atomico a cariche e flussi di carica; in particolare risulta che:

$$P_{xx}^H = q_H^o$$

$$P_{zz}^H = q_H^o + \left(\frac{\partial q_H}{\partial z_H}\right) \cdot r_H^o$$

La formazione del legame ad idrogeno comporta una netta variazione del flusso di carica, che passa da essere piccolo e negativo a grande e positivo, a dispetto di una carica atomica, positiva, sostanzialmente invariata; da ciò consegue un aumento di P_{zz} . Questa variazione del termine di flusso potrebbe essere spiegata ipotizzando che nel caso del cristallo ci sia della carica meno legata, quella posta nell'orbitale di antilegame.

Si può dimostrare che l'intensità assoluta di assorbimento IR associata ad un modo normale i è pari a

$$I_i = C \left| \sum_k \left(\frac{\partial M}{\partial \xi_k}\right)^o L_{ik} \right|^2$$

dove \mathbf{L}_i è l'autovettore cartesiano relativo al modo i , ξ_k è il dispiacamento cartesiano dell'atomo k e C è una costante.

Nel caso particolare del modo di NH stretching (tenendo conto che $P_{uv}^\beta = (\partial M_u / \partial \nu_\beta)^o$) si ottiene:

$$I_{NH} \propto (P_{zz}^H)^2$$

L'intensificazione di questa banda viene perciò attribuita al termine di flusso.

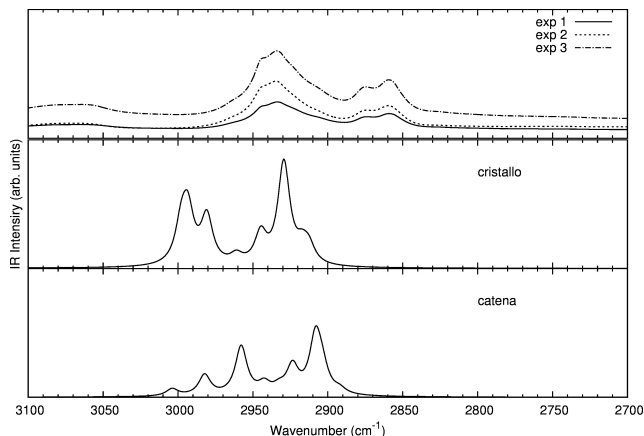
Regione tra 3110 e 2700 cm^{-1}

Questa regione dello spettro, caratteristica dei CH stretching, è molto strutturata e presenta un numero elevato di bande che tendono a sovrapporsi. Questo è dovuto al fatto che, come sottolineato in un recente lavoro [79], le frequenze di vibrazione dei CH_2 sono sensibili ai primi vicini di ciascuna unità CH_2 : unità CH_2 di una stessa catena vibreranno a frequenze diverse a seconda della vicinanza ai gruppi $\text{C}=\text{O}$ e NH .

Abbiamo già discusso in precedenza (vedi paragrafo 6.1.3) di come, a causa di effetti di anarmonicità, non ci si possa aspettare un completo accordo tra lo spettro calcolato e lo spettro sperimentale.

Concentrandoci ora sul confronto tra spettro predetto per la catena isolata e quello per il cristallo (figura 6.14), appare evidente che l'impaccamento delle catene in una struttura cristallina genera un generale blu shift di tutte le bande per effetto delle forti interazioni intermolecolari tra gruppi CH_2 di catene adiacenti.

Figura 6.14: *Confronto tra gli spettri DFT ottenuti per la singola catena e per il cristallo con l'impiego del terzo gruppo di parametri di Grimme nel range di frequenze tra 3110 e 2700 cm^{-1} .*



La maggior parte delle bande in questa regione sono bande di cristallinità. Sono eccezioni le bande a 2962 e 2945 cm^{-1} che sono di regolarità.

6.3 Analisi degli autovettori

I dati riportati nelle tabelle 6.5 sono utili per razionalizzare e confermare quanto detto nella sezione precedente.

In generale, tutti i modi vibrazionali riportati sono modi normali collettivi, poichè nella maggior parte dei casi coinvolgono una deformazione cooperativa di tutte le unità CH_2 , oltre al bending/stretching del gruppo ammidico. La “delocalizzazione” di questi fononi su tutti i gruppi chimici della catena non permette, molto spesso, una classificazione in termini di gruppi caratteristici di vibrazioni, ma spiega perchè molte regioni dello spettro sono così sensibili alle conformazioni della catena e all’impaccamento cristallino. È ben noto infatti che le frequenze di modi collettivi sono di solito fortemente influenzate da specifiche conformazioni molecolari, e quindi dalla struttura della molecola vista nel suo insieme.

La comparazione poi delle frequenze del cristallo con quelle corrispondenti per la catena isolata, evidenzia come le prime sono spesso vicine (con un gap di solito inferiore ai 20 cm^{-1}) alle frequenze di vibrazione dei modi della catena isolata corrispondenti. Fanno eccezione i modi di CH e NH stretching per le ragioni già illustrate. Nonostante questa vicinanza di frequenze, molto spesso c’è un non trascurabile mescolamento dei modi di singola catena quando consideriamo i fononi del cristallo reale. Questo è specialmente vero nelle regioni ad alte frequenze, dove l’analisi dei valori dei prodotti scalari ha dimostrato che molti fononi del cristallo presentano contributi comparabili da più fononi della catena isolata.

Infine, l’analisi dei prodotti scalari conferma la possibilità di associare a ciascun modo di regolarità del cristallo un unico modo prevalente della catena isolata, confermando così che queste vibrazioni sono essenzialmente correlate più ad una struttura regolare della catena che a fenomeni di impaccamento cristallino.

Nel caso del modo a 1455 cm^{-1} , ad esempio, osserviamo che il secondo contributo è di entità trascurabile; questa banda può essere considerata anch’essa a buon diritto di regolarità.

6.3.1 Classificazione delle bande marker: bande di cristallinità e di regolarità

Come abbiamo visto, l’analisi dei valori riportati in tabella 6.5 ci consente di confermare la classificazione, fatta nella sezione precedente, delle bande dello spettro come bande di regolarità e cristallinità. Non solo, ci consente anche di proporre nuovi possibili marker sia di cristallinità, sia di regolarità.

La simmetria del cristallo e della catena permettono di classificare i fononi a $\mathbf{k} = 0$ secondo il gruppo \mathcal{C}_i . Tutte le vibrazioni IR attive sono pertanto di specie A_u in entrambi i casi (cristallo e catena isolata).

Tabella 6.5: *Prodotti scalari per il nylon6,6.*

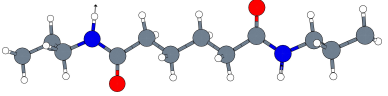

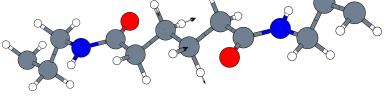
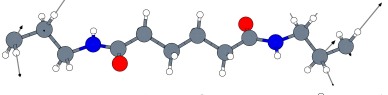
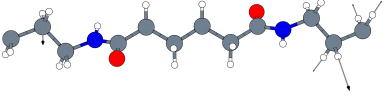
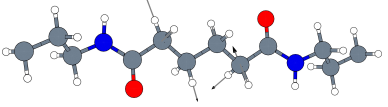
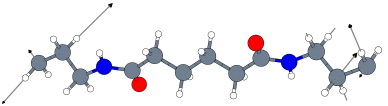
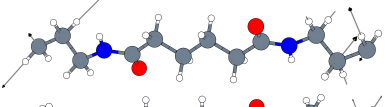
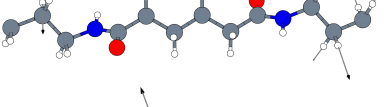
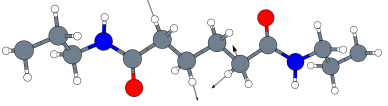
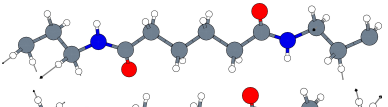
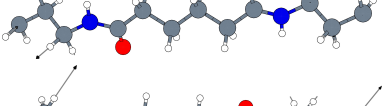
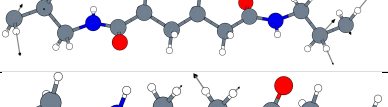
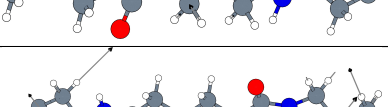
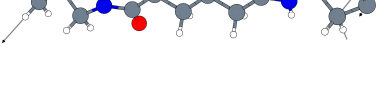
Cristallo			Catena			prodotto scalare
ν (cm^{-1})	$\nu \cdot 0.9614$ (cm^{-1})	I (km/mol)	ν (cm^{-1})	$\nu \cdot 0.9614$ (cm^{-1})	I (km/mol)	
3456	3322	1773	3642	3501	28	-0.98 
3119	2998	89	3125	3004	17	0.91 
3114	2994	121	3102	2982	51	-0.93 
3101	2981	116	3077	2958	119	0.84 
			3009	2993	11	0.34 
3081	2962	18	3061	2943	25	0.9 
			3051	2933	15	0.27 
3079	2960	5	3051	2933	15	0.68 
			3009	2993	11	-0.38 
			3061	2943	25	-0.36 
			3025	2908	136	-0.25 
			3021	2904	35	-0.22 
			3077	2958	119	0.20 
3063	2945	73	3041	2924	67	-0.95 
3048	2930	236	3051	2933	15	0.57 

Tabella 6.5: *Prodotti scalari per il nylon6,6.*

Cristallo			Catena			prodotto scalare	
ν (cm^{-1})	$\nu \cdot 0.9614$ (cm^{-1})	I (km/mol)	ν (cm^{-1})	$\nu \cdot 0.9614$ (cm^{-1})	I (km/mol)		
			3025	2908	136	0.47	
			3009	2993	11	0.37	
			3021	2904	35	0.33	
			3078	2959	119	-0.3	
3045	2927	17	3021	2904	15	0.98	
3035	2918	37	3009	2993	11	-0.7	
			3025	2908	136	0.44	
			3021	2904	35	0.41	
3030	2913	40	3021	2904	35	-0.72	
			3025	2908	136	0.6	
1686	1621	1219	1779	1710	402	-0.92	
1570	1509	898	1548	1488	659	-0.97	
1536	1476	233	1525	1466	15	0.75	
			1520	1461	6	0.42	
			1507	1449	15	-0.42	
1524	1465	7	1517	1458	0	-0.81	
			1525	1466	15	0.51	

Tabella 6.5: *Prodotti scalari per il nylon6,6.*

Cristallo			Catena			prodotto scalare	
ν (cm^{-1})	$\nu \cdot 0.9614$ (cm^{-1})	I (km/mol)	ν (cm^{-1})	$\nu \cdot 0.9614$ (cm^{-1})	I (km/mol)		
1514	1455	16	1507	1449	15	-0.83	
			1520	1461	6	-0.37	
			1525	1466	15	-0.26	
1501	1443	7	1500	1442	3	0.90	
1478	1420	93	1479	1422	6	-0.95	
1418	1363	14	1422	1367	4	-0.92	
1406	1351	98	1405	1351	42	0.93	
1377	1324	2	1372	1319	1	-0.92	
1341	1289	33	1339	1287	3	0.81	
			1342	1290	9	0.48	
1339	1287	7	1342	1290	9	0.75	
			1339	1287	3	0.53	
			1318	1267	114	0.25	
1310	1259	15	1318	1267	114	-0.9	
1302	1252	172	1274	1225	170	0.9	
1250	1202	12	1244	1196	8	-0.95	
1224	1178	90	1213	1166	257	0.78	
			1199	1153	1	0.52	

Tabella 6.5: *Prodotti scalari per il nylon6,6.*


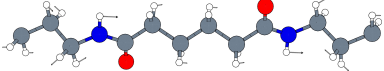
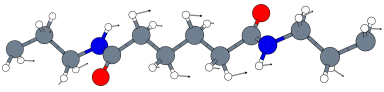

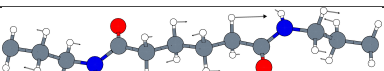
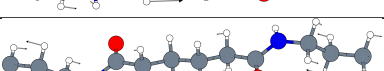

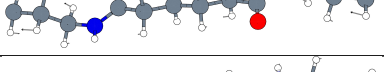
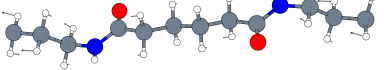

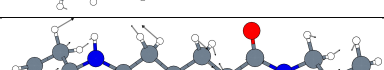
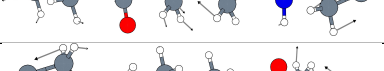
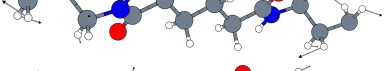
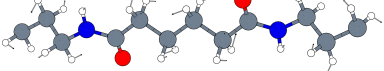
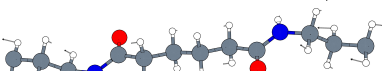
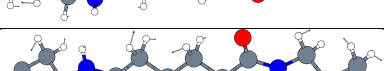


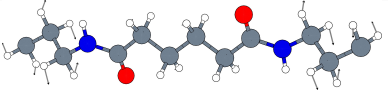
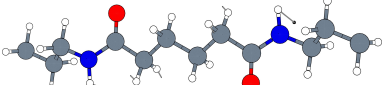

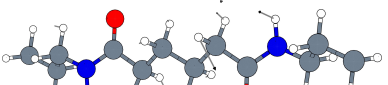
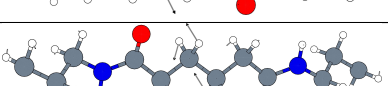
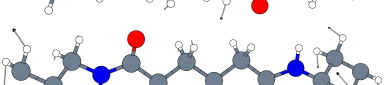
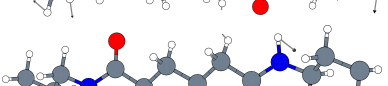
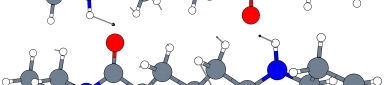
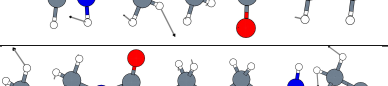

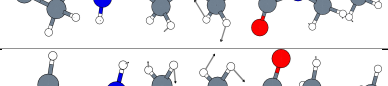
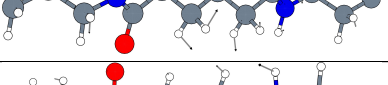
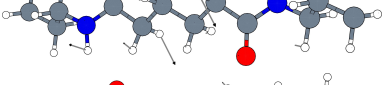
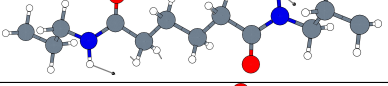
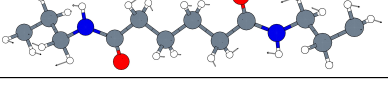
Cristallo			Catena			prodotto scalare	
ν (cm^{-1})	$\nu \cdot 0.9614$ (cm^{-1})	I (km/mol)	ν (cm^{-1})	$\nu \cdot 0.9614$ (cm^{-1})	I (km/mol)		
			1274	1225	170	-0.29	
1205	1158	48	1199	1153	1	-0.77	
			1213	1166	257	0.54	
1157	1112	9	1152	1108	18	0.95	
1097	1054	6	1095	1053	6	0.93	
1071	1029	12	1053	1012	6	-0.7	
			1036	996	6	-0.54	
1044	1003	16	1036	996	6	-0.73	
			1056	1012	6	0.6	
1010	971	3	1019	980	3	-0.94	
1006	967	1	1005	966	6	0.87	
			924	888	3	-0.24	
			1036	996	6	0.23	
940	903	49	924	888	3	-0.71	
			916	881	5	0.43	
			1005	966	6	-0.35	
926	890	9	916	881	5	-0.83	

Tabella 6.5: *Prodotti scalari per il nylon6,6.*

Cristallo			Catena			prodotto scalare	
ν (cm^{-1})	$\nu \cdot 0.9614$ (cm^{-1})	I (km/mol)	ν (cm^{-1})	$\nu \cdot 0.9614$ (cm^{-1})	I (km/mol)		
			924	888	3	-0.52	
799	768	2	801	770	1	0.88	
772	742	164	462	444	168	-0.66	
			747	718	3	-0.56	
			612	588	5	0.39	
741	713	38	747	718	3	-0.67	
			740	711	7	0.5	
			462	444	168	0.34	
			612	588	5	-0.27	
735	707	104	740	711	7	-0.81	
			747	718	3	-0.41	
714	687	29	724	696	2	-0.93	
591	568	69	612	588	5	-0.78	
			462	444	168	-0.51	
530	509	12	540	519	6	0.96	

Confrontando visivamente le differenti regioni dello spettro del cristallo e della catena isolata, abbiamo osservato che l'effetto più evidente della formazione di una struttura ordinata tridimensionale di legami ad idrogeno è l'aumento dell'intensità globale. I dati numerici ci consentono di farci una idea "quantitativa" dell'entità di questo fenomeno.

Tabella 6.6: *Andamento delle intensità dello spettro IR della catena isolata e del cristallo di nylon6,6. I dati di intensità si riferiscono alla somma delle intensità dei modi appartenenti al range di frequenze indicato.*

frequenza (cm^{-1})	intensità catena (Km/mol)	intensità cristallo (Km/mol)
500-900	31	418
900-1150	27	104
1150-1550	1332	1743

Dai dati riportati in tabella 6.5 e 6.6 risulta che le regioni tra 500 e 900 cm^{-1} e tra 900 e 1150 cm^{-1} sono fortemente intensificate per effetto della formazione del legame ad idrogeno. Invece la regione tra 1150-1550 cm^{-1} , se si esclude la banda di ammidide II, è caratterizzata da una intensità globale di poco maggiore nel cristallo rispetto alla singola catena; l'intensità, nel caso del cristallo, risulta però redistribuita su un numero elevato di modi vibrazionali dando luogo ad uno spettro molto strutturato.

Dai valori riportati in tabella 6.5 siamo in grado di fare alcune ulteriori osservazioni.

Abbiamo già visto che i modi a 1329 e 1224 cm^{-1} (1324 e 1202 cm^{-1} nello spettro teorico) non sono associabili a fold regolare delle catene, confermando quanto sostenuto da Cooper [23]. Il risultato dei prodotti scalari però conferma l'attribuzione di K oenig [15] di queste due bande a modi legati all'accoppiamento dei CH_2 vicini al gruppo NH con il twisting e il wagging dell'ammidide.

Consideriamo ora la regione dello scissoring dei gruppi metileni. Cooper [23], confermando quanto riportato in lavori precedenti, propone di attribuire le bande a 1474 e 1417 cm^{-1} a modi di scissoring, per una catena in configurazione trans, di gruppi metileni vicini al gruppo NH nel primo caso, e al gruppo CO nel secondo.

Abbiamo gi  discusso del fatto che secondo i nostri risultati, queste due bande sono di cristallinit  e non di regolarit  come sostenuto da Cooper.

  per  interessante osservare che il risultato dei prodotti scalari conferma invece che la banda a 1474 cm^{-1}   prevalentemente legata a vibrazioni di scissoring dei CH_2 vicini a NH (anche se nel moto vibrazionale sono coinvolte in piccola parte anche altre unit  CH_2), mentre la banda a 1417 cm^{-1} coinvolge unit  CH_2 vicine al CO.

  inoltre confermata dai nostri prodotti scalari l'attribuzione [10,13] della banda a 1466 cm^{-1} allo scissoring dei metileni non adiacenti al gruppo ammidico.

Abbiamo gi  discusso in precedenza delle difficolt  che si riscontrano nell'analisi della regione dei CH e NH stretching (oltre i 2800 cm^{-1}) a causa di effetti di anarmonicit ; alcune valutazioni sono comunque possibili.

Osserviamo inanzitutto che tra a 2946 cm^{-1} (2998 cm^{-1} nello spettro teorico) e la banda di

NH stretching non sono presenti altre bande. È quindi plausibile l'assegnazione di Cannon [30] delle bande a 3195 e a 3058 cm^{-1} ad effetti di overtone. Avendo però noi lavorato in stretta approssimazione armonica non siamo in grado di comprovare in modo definitivo questa tesi. Considerando le bande di CH stretching possiamo poi confermare l'attribuzione di Cooper [23] e di alcuni altri autori delle bande a 2946 e 2933 cm^{-1} allo stretching antisimmetrico dei CH_2 e quella delle bande a 2876 e 2858 cm^{-1} allo stretching simmetrico dei CH_2 .

Attraverso i prodotti scalari è poi possibile associare le bande di CH stretching dello spettro teorico a specifici moti vibrazionali locali delle unità CH_2 . La localizzazione di questi modi è dovuta, come documentato in letteratura [79], alla sensibilità di queste frequenze vibrazione al tipo di primi vicini delle unità CH_2 lungo la catena: unità CH_2 adiacenti a metileni o a gruppi ammidici vibreranno a frequenze leggermente diverse.

Di seguito procederemo nel confronto tra le nostre attribuzioni ai differenti moti locali delle unità CH_2 delle bande dello spettro, con quelle riportate in letteratura. Nel fare ciò chiameremo α , β e γ , le unità CH_2 prime, seconde e terze vicine dei gruppi NH e CO . Nonostante la complessità di questa regione spettrale, è ragionevole associare le bande a 2946 e 2933 cm^{-1} dello spettro sperimentale, la prima, alla convoluzione dei modi a 2998 e a 2994 cm^{-1} , e, la seconda, alla banda a 2981 cm^{-1} . Possiamo confermare in parte l'assegnazione di Cooper [23] e Heidemann [10] della banda a 2946 cm^{-1} allo stretching antisimmetrico dei CH_2 $\alpha - N$. Infatti la banda 2998 cm^{-1} è legata alle vibrazioni dei CH_2 vicino al gruppo NH ; d'altra parte la banda a 2298 cm^{-1} è invece dovuta principalmente a vibrazione dei $CO - \beta$ CH_2 .

Se consideriamo poi la banda a 2933 cm^{-1} , questa risulta sì legata ai moti dei $N - \beta$ CH_2 come sostenuto da Zimba [18], ma i nostri calcoli mostrano che anche le vibrazioni $N - \gamma$ CH_2 partecipano in modo non trascurabile al moto vibrazionale.

Non essendo infine possibile associare in maniera certa le rimanenti bande di CH stretching dello spettro teorico a quelle dello spettro sperimentale per le ragioni illustrate in precedenza, ci limitiamo a riportarne in tabella 6.7 le assegnazioni da noi ottenute.

Tabella 6.7: *Assegnazione delle bande di CH stretching a modi di vibrazione localizzati delle unità CH₂. I contributi sono riportati a partire dal più rilevante.*

frequenza (cm ⁻¹)	assegnazione		
2998	stretching antisimmetrico	CH ₂	αNH
2994	stretching antisimmetrico	CH ₂	βCO αCO
2981	stretching antisimmetrico	CH ₂	γNH βNH
2962	stretching antisimmetrico	CH ₂	αCO βCO
2960	stretching antisimmetrico	CH ₂	γNH βNH αCO
2945	stretching simmetrico	CH ₂	βCO αCO
2930	stretching simmetrico	CH ₂	βNH αNH γNH
2927	stretching simmetrico	CH ₂	αCO βCO
2918	stretching simmetrico	CH ₂	βNH γNH
2913	stretching simmetrico	CH ₂	αNH βNH γNH

Tabella 6.8: *Classificazione delle bande marker del nylon6,6*

frequenza sperimentale (cm ⁻¹)	frequenza DFT(scalata) (cm ⁻¹)	Intensità IR (km/mol)	precedente assegnazione	nuova assegnazione
906	890	49		
936 [21, 24]	903	9	crystallinità [24]	crystallinità
943 [23]			crystallinità [24]	crystallinità
	970	3		regolarità
	1003	16		crystallinità
	1029	12		crystallinità
	1054	6		regolarità
1144	1112	9	amorfo [8, 14, 15, 19, 26] non puramente amorfa [24] caratteristica conformazione gauche [21, 23]	crystallinità
1180	1158	48	riferimento [24] banda non puramente di amorfo [23] amorfo [19]	crystallinità
1202	1177	90	crystallinità [24]	crystallinità
1224	1201	12	fold regolare delle catene [15] non puramente dovuta al fold regolare delle catene [23]	regolarità
	1252	172		regolarità
	1287	7		crystallinità
	1289	33		crystallinità
1329	1324	2	fold regolare delle catene [15] non puramente dovuta al fold regolare delle catene [23]	crystallinità
	1351	98		crystallinità
	1363	14		crystallinità
1417	1420	93	regolarità [10, 11, 13, 23]	crystallinità
1440	1443	7	perdita conformazione trans [10, 13]	crystallinità
1460	1455	16		regolarità
1466	1465	7	fase cristallina [10, 13]	crystallinità
1474	1476	233	regolarità [10, 11, 13, 23]	crystallinità
	1509	898		crystallinità
1630 [24]	1621	1219	riferimento [21, 24]	crystallinità
1650 [21]				
1645 [23]				
	2962	73		regolarità
	2945	17		regolarità
3058			overtone [30]	banda assente
3195			overtone [30]	banda assente

6.4 Analisi di forme polimorfe alternative

Come già anticipato nel paragrafo 6.0.2, l’ottimizzazione della geometria determinata con CRYSTAL a partire da uno stesso guess iniziale (i parametri sperimentali e le coordinate atomiche determinate sperimentalmente da Bunn [7]), ha dato come risultato due differenti forme cristalline. Inizialmente una delle due forme, che da qui denomineremo B, è stata scartata, perchè presentava distorsioni delle catene rispetto alla transplanarità non trascurabili e non compatibili con le forme cristalline riportate in letteratura [7]. Abbiamo allora incentrato la nostra analisi sulla forma più transplanare, da qui in poi chiamata A, poichè questa è più in linea con i risultati sperimentali attualmente disponibili.

Esistono però studi precedenti, teorici [27] e sperimentali [25], che non escludono la possibilità che la porzione di catena tra i due gruppi ammidici, soprattutto ad alte temperature, possa deviare dalla transplanarità.

Per concludere quindi la nostra analisi del caso del nylon6,6 proponiamo un confronto tra le due forme A e B da noi ottenute al fine di valutare e rilevare spettroscopicamente la possibile presenza di altre forme polimorfe per ora non caratterizzate, nè rilevate sperimentalmente.

Poichè abbiamo visto che il terzo gruppo di parametri è quello che ci consente di ottenere le predizioni con maggiore accordo con i dati sperimentali, analizzeremo solo questo caso.

6.4.1 Struttura cristallina e energie di coesione

In tabella 6.9 sono stati riportati i risultati dell’ottimizzazione della geometria del cristallo 3D per i casi A e B confrontati con i dati sperimentali [7].

Tabella 6.9: *Confronto tra i parametri di cella del nylon6,6 nei casi A e B con i dati sperimentali*

	caso A	caso B	sperimentali
a	4.99	4.91	4.90
b	5.97	5.45	5.40
c	17.62	17.3	17.20
α	42.45	48.11	48.50
β	73.92	76.99	77.00
γ	62.45	63.56	63.50
r_{OH}	1.88	1.85	1.85
$a \cdot \sin\beta$	4.8	4.78	4.77
$b \cdot \sin\alpha$	4.03	4.06	4.04
$\psi(NCCC)$	164.93	146.97	174.00

Dall’analisi dei valori riportati in tabella emerge che l’unica reale differenza tra i due casi è l’angolo torsionale $\psi(NCCC)$, che nel caso di B si discosta di circa 30° dal valore di Bunn. Per tutti gli altri parametri le differenze non sono significative al fine della scelta tra una forma e l’altra. Infatti, sebbene globalmente B consente di ottenere un migliore accordo con i parametri di cella sperimentali, sappiamo che gli effetti termici possono giocare un ruolo

rilevante nel modificare questi parametri(vedi paragrafo 4.2.1) per cui questi confronti devono essere svolti con cautela.

Infine se consideriamo le energie di coesione delle due forme calcolate secondo la (6.1), B risulta leggermente più stabile di A. I risultati fin qui illustrati evidenziano la possibilità che

Tabella 6.10: *Energia di coesione per unità monomerica del nylon6,6 calcolata con la DFT nei casi A e B.*

	energia coesione <i>kcal/mol</i>
caso A	-52.06
caso B	-54.30

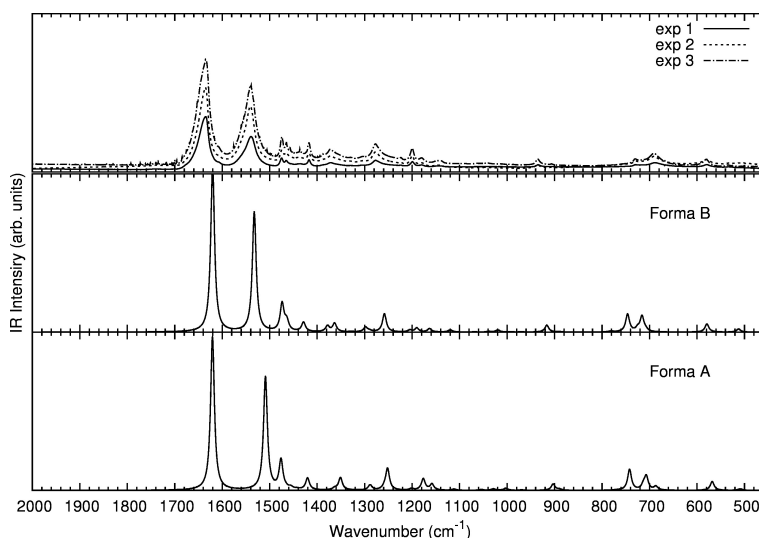
anche B sia effettivamente presente in un campione sperimentale.

Per le ragioni illustrate in precedenza, però, saranno più significativi i confronti tra gli spettri IR sperimentali e quelli delle due forme predetti da un calcolo DFT per valutare la possibile esistenza di entrambe.

6.4.2 Analisi dello spettro IR di A e B

In figura 6.15 sono riportati gli spettri per A e B, insieme allo spettro sperimentale nella regione al di sotto dei 2000 cm^{-1} .

Figura 6.15: *Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 per i casi A e B nel range di frequenze tra 2000 e 450 cm^{-1} . Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614 .*



Le maggiori caratteristiche dello spettro vengono ben riprodotte dalle predizioni su entrambe le forme. Esistono però alcune differenze tra gli spettri ottenuti.

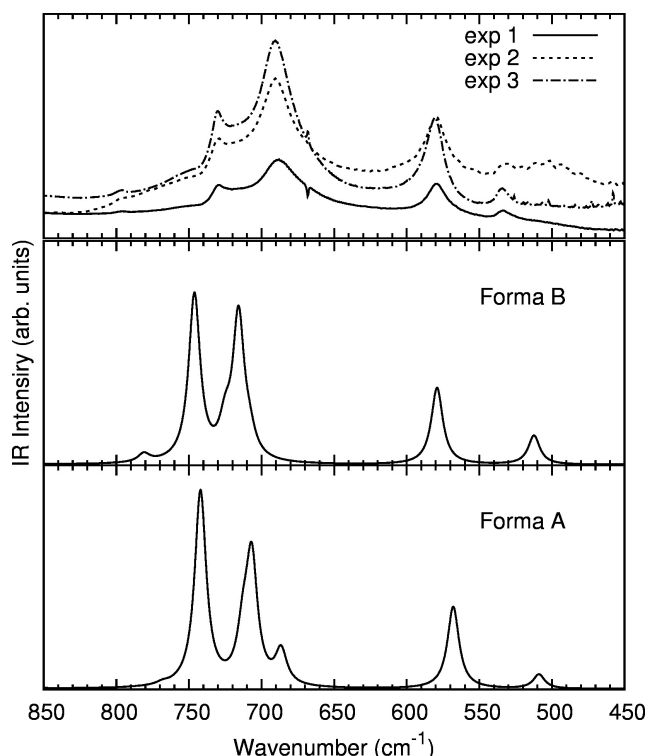
Di seguito confronteremo in modo dettagliato le predizioni di A e B, rispetto ai dati sperimentali, per valutare l'eventuale contributo allo spettro sperimentale della forma di B.

Tutte le frequenze qui riportate si riferiscono alla letteratura; la regione dei CH stretching non verrà considerata in questa analisi: per le ragioni esposte in precedenza sarebbe difficile e pericoloso imputare eventuali differenze negli spettri in tale regione alla presenza di due diversi polimeri.

Ci limitiamo a segnalare che dai dati ottenuti emerge che le attribuzioni riportate in tabella 6.7 dei modi di vibrazione di A a modi localizzati dei CH_2 , continuano a essere relativamente valide anche per B, ad eccezione dei modi a 2927 e 2918 cm^{-1} che in B si invertono come ordine. Questa inversione però non è significativa poichè i due modi nella forma B cadono praticamente alla stessa frequenza.

Regione tra 450 e 800 cm^{-1}

Figura 6.16: Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 per i casi A e B nel range di frequenze tra 850 e 450 cm^{-1} . Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614 .



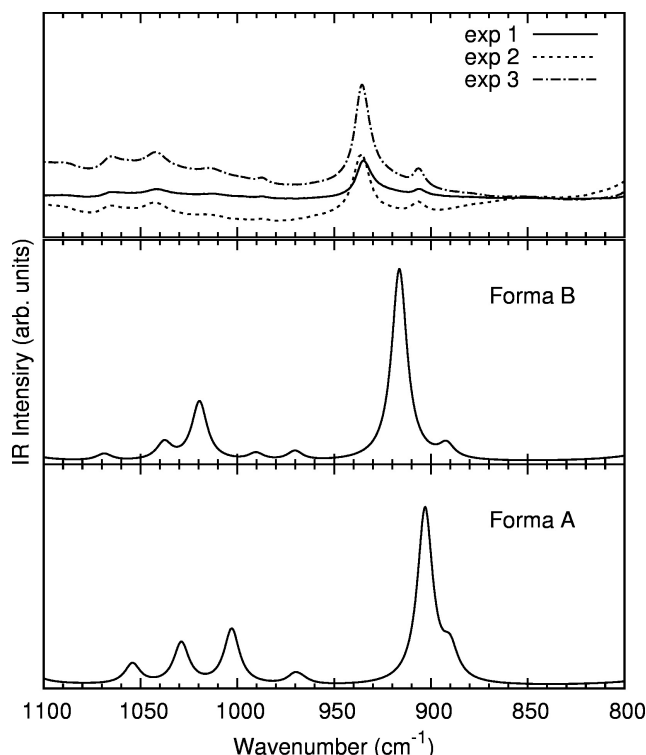
La principale differenza in questo range di frequenze tra gli spettri di A e di B, consiste nella predizione della regione tra 650 e 800 cm^{-1} . Nello spettro di A appare infatti una banda a 687 cm^{-1} , assente in quello di B. Questa banda potrebbe andare a spiegare il “broadening” verso le basse frequenze della banda più intensa sperimentalmente osservata.

I rapporti di intensità delle tre bande a più alta frequenza sono poi diversi nei due casi. Queste differenze però sono poco significative e non sono di entità tale da permetterci di scegliere tra

A e B se si tiene conto dell'eventuale contributo della fase amorfa allo spettro sperimentale e del fatto che questa è la regione in cui si sente maggiormente l'effetto del coupling tra i modi normali della catena isolata.

Regione tra 800 e 1100 cm^{-1}

Figura 6.17: Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 per i casi A e B nel range di frequenze tra 1100 e 800 cm^{-1} . Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.



Nella regione al di sotto dei 950 cm^{-1} non si riscontrano differenze rilevanti per i nostri scopi negli spettri predetti per i due casi. Di maggiore interesse è invece la regione al di sopra dei 950 cm^{-1} .

Una prima differenza tra lo spettro di A e quello di B è che nel secondo caso le due bande intorno a 970 cm^{-1} vengono ben separate, mentre nel primo no. D'altra parte queste bande presentano valori di intensità così bassa da rendere poco significativo il confronto con lo spettro sperimentale.

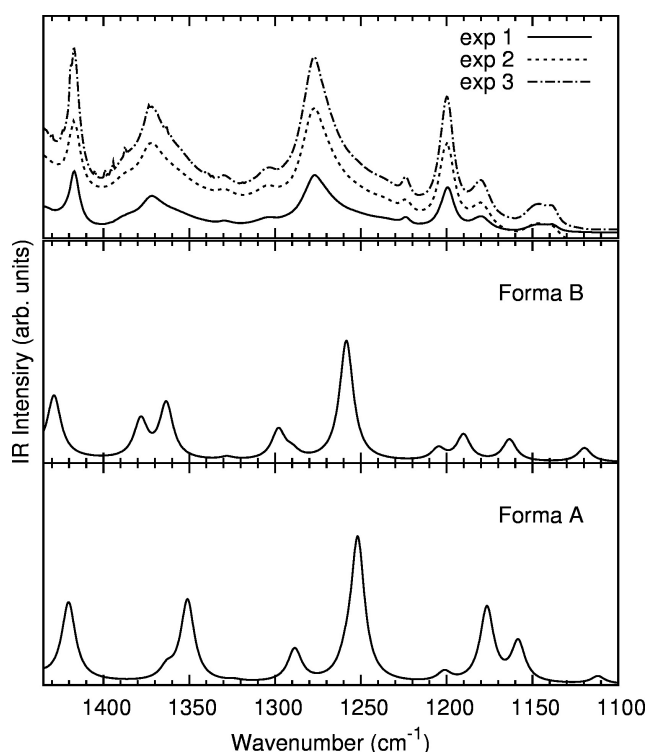
Le bande a circa 1050 e 1010 cm^{-1} , nello spettro sperimentale, hanno intensità molto simile, mentre in A, la banda a 1010 cm^{-1} è più intensa di quella a 1050 cm^{-1} ; nello spettro di B questa differenza si fa ancora più accentuata. Globalmente A quindi permette di ottenere le previsioni con maggiore accordo con i dati sperimentali. È interessante però osservare che in B tutta questa regione di spettro risulta traslata a più alte frequenze rispetto ad A. In particolare la banda più intensa di B cade molto vicino in frequenze alla banda a 1050 cm^{-1} di A. La convoluzione delle due bande potrebbe spiegare perchè nello spettro sperimentale ad

avere intensità più alta di questo tripletto è la banda centrale.

Questo potrebbe perciò indicare che, sebbene la forma prevalente sia sicuramente A, piccole quantità di B sono possibili. D'altra parte è difficile valutare il contributo dell'amorfo allo spettro sperimentale e quindi non è possibile trarre conclusioni certe.

Regione tra 1100 e 1400 cm^{-1}

Figura 6.18: Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 per i casi A e B nel range di frequenze tra 1400 e 1100 cm^{-1} . Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.



Dall'analisi degli spettri, nella regione intorno a 1375 cm^{-1} , emerge che lo spettro di B prevede in questa regione due bande ben separate in frequenza, mentre quello di A, mostra anch'esso due bande, ma abbastanza vicine da sovrapporsi.

Queste differenze però non sono tali da permetterci valutazioni conclusive sull'esistenza o meno di B; la banda sperimentale a 1375 cm^{-1} è infatti per sua stessa natura molto larga e asimmetrica per permetterci di scartare una forma a favore dell'altra.

Consideriamo poi la banda a 1202 cm^{-1} . Lo spettro di A riproduce in modo abbastanza accurato i rapporti di intensità tra questa banda e quelle a 1180 e 1224 cm^{-1} , al contrario dello spettro di B. Infatti A, prevede una banda centrale molto intensa (la 1202 cm^{-1}) e due bande laterali più deboli (1180 e 1224 cm^{-1}), come effettivamente si ha nello spettro sperimentale. Lo spettro B invece presenta tre bande di circa la medesima intensità. Da ciò deduciamo che sicuramente la forma prevalente nel campione sperimentale è A.

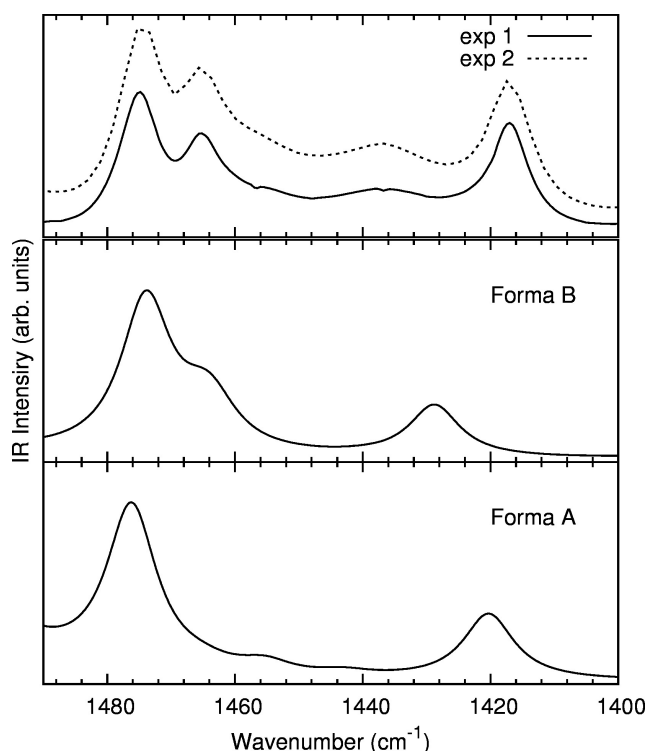
Il confronto tra lo spettro di A e B in questa regione ci permette di fare alcune ulteriori

considerazioni. Studi precedenti [32] hanno segnalato due bande a 1170 e 1200 cm^{-1} come marker anche per il nylon6. In particolare la fase α del nylon6, con catene transplanari, presenta una banda più intensa a 1200 e una con intensità quasi nulla a 1170, al contrario della fase γ per la quale è presente solo la banda a 1170 cm^{-1} che risulta molto intensa. Abbiamo da ciò dedotto che la presenza di entrambe le bande nel nylon6,6 confermerebbe un struttura della catena prevalentemente transplanare. D'altra parte la non trascurabile intensità della banda a 1180 cm^{-1} potrebbe indicare la possibilità di piccole distorsioni della transplanarità.

La forte correlazione tra il rapporto di intensità di queste due bande e il grado di transplanarità delle catene è confermato dal confronto dello spettro di A, più transplanare, con quello di B, più distorta.

Regione tra 1400 e 1500 cm^{-1}

Figura 6.19: Confronto tra spettri sperimentali e DFT del nylon6,6 per i casi A e B nel range di frequenze tra 1500 e 1400 cm^{-1} . Le frequenze ottenute dai calcoli sono state riscalate per un fattore di 0.9614.



Questa regione dello spettro risulta molto sensibile anche a piccole variazioni di conformazione. La principale differenza tra lo spettro di A e quello di B consiste nel come vengono descritte la banda a circa 1466 e la spalla 1460 cm^{-1} .

Nel confronto con gli spettri sperimentali, quello di A è quello che restituisce le previsioni più accurate per quanto riguarda la separazione tra le bande tra 1474 e 1420 cm^{-1} , ma sottostima l'intensità della banda a 1466 cm^{-1} .

Lo spettro di B invece restituisce una più corretta stima del rapporto di intensità tra la banda a 1474 cm^{-1} e quella a 1466 cm^{-1} , ma non separa quest'ultima dalla banda a 1460 cm^{-1} .

Consideriamo poi le bande segnalate in letteratura a 1417 e 1427 cm^{-1} .

Lo spettro di A prevede correttamente l'esistenza di una banda a circa 1420 cm^{-1} , mentre la banda a 1427 cm^{-1} è totalmante assente. È interessante osservare che la banda a 1420 cm^{-1} appare in B spostata a più alte frequenze, esattamente a 1428 cm^{-1} .

Le differenze tra lo spettro di A e quello sperimentale per le bande a 1427 e 1460 cm^{-1} , potrebbero quindi essere dovute alla effettiva presenza di una certa percentuale di B nel campione sperimentale, fermo restando che la forma prevalente è A. Infatti, tenendo conto che in questa regione la forma A è comunque quella che meglio descrive il pattern generale, mentre la forma B descrive meglio il doppietto di bande tra 1460 e 1480 cm^{-1} , si potrebbe avanzare l'ipotesi che la banda osservata sperimentalmente a poco meno di 1440 cm^{-1} sia dovuta alla presenza della forma B (1428 cm^{-1}).

6.4.3 Conclusioni

I dati da noi ottenuti ci indicano in modo certo che la forma prevalente nel campione sperimentale è sicuramente A.

Le piccole discrepanze tra lo spettro sperimentale e lo spettro di A potrebbero essere dovute al coupling dei diversi modi di vibrazione e al contributo allo spettro sperimentale dell'amorfo. D'altra parte alcune caratteristiche spettroscopiche suggeriscono che anche altre conformazioni e strutture cristalline che vengono predette da CRYSTAL possono essere presenti in piccole percentuali nel campione sperimentale. Per poter arrivare a risultati conclusivi sono però necessari ulteriori studi.

Capitolo 7

Conclusioni

Questo lavoro di tesi si colloca nell'ambito delle tecniche di caratterizzazione dei materiali e in particolare della spettroscopia infrarossa: il suo scopo è stato quello di impiegare tecniche computazionali attualmente allo stato dell'arte per lo studio delle proprietà strutturali e spettroscopiche di polimeri semicristallini.

Nonostante i materiali polimerici siano ormai parte fondamentale della nostra vita quotidiana, tuttavia la ricerca e lo sviluppo di nuovi sistemi a base polimerica è tuttora estremamente attiva, come dimostrato dalla letteratura scientifica più recente. Considerando il caso delle poliammidi, studiato in questo lavoro, basta citare come esempi sistemi nanostrutturati quali nanocompositi o nanofibre ottenute per elettrospinning e il loro utilizzo in diversi settori applicativi, incluso il campo biomedico.

Specialmente per questi sistemi la stretta dipendenza delle loro proprietà dai fenomeni che avvengono su scala molecolare, consente, in linea di principio, di poterne modificare le caratteristiche macroscopiche attraverso un design razionale della struttura nano, micro e mesoscopica. Intervenire su queste scale richiede una conoscenza profonda della struttura e dell'organizzazione delle catene polimeriche e di come esse influenzino le proprietà chimico-fisiche, e sono perciò necessarie opportune tecniche di caratterizzazione.

Nel caso dei polimeri semicristallini qui studiati, in passato studi sperimentali, basati sulla diffrazione di raggi X e spettroscopia IR sono stati utilizzati per determinare la struttura cristallina e individuare bande marker nello spettro di una particolare fase; il fenomeno del polimorfismo tipico di alcuni materiali, come le poliammidi, ha reso a volte le informazioni così ottenute tra i diversi autori contraddittorie e quindi non del tutto affidabili.

In questo lavoro di tesi abbiamo analizzato nel dettaglio i casi del polietilene e del nylon6,6 e abbiamo mostrato come l'impiego di tecniche computazionali consenta di fare chiarezza tra le ambiguità presenti in letteratura, fornendo quindi un metodo molto utile per consolidare le informazioni fornite dalle tecniche sperimentali di caratterizzazione. Ad esempio nel caso del nylon6,6 abbiamo potuto assegnare in via definitiva la banda a 1329 cm^{-1} alla fase cristallina, piuttosto che al fold regolare delle catene come riportato da alcuni autori. Siamo poi stati in grado di proporre nuovi marker per l'identificazione della fase cristallina, tra cui la banda 1289 cm^{-1} .

L'aver fornito una descrizione del problema vibrazionale del cristallo sulla base dei fononi caratteristici della singola catena, ha permesso l'identificazione delle frequenze di gruppo caratteristiche. In particolare si è potuto indicare, nel caso della regione dei *CH* stretching quali unità metilene vengano maggiormente coinvolte da ciascun modo di vibrazione; e indivi-

duare quali bande dello spettro, come quella a 1224 cm^{-1} , sono marker di una conformazione regolare transplanare, più che dell'organizzazione sopramolecolare delle catene. Questo ha permesso di evidenziare l'effetto di interazioni intermolecolari, in termini di shift di frequenze vibrazionali e di redistribuzione dell'intensità IR a causa del differente coupling vibrazionale che si ha passando dalla catena singola al cristallo. Per alcuni casi si è fornita una spiegazione dei fenomeni chimico/fisici in atto in termini di cariche e flussi di carica.

L'applicazione di tecniche computazionali allo studio della struttura cristallina del nylon6,6 ha poi consentito di valutare la possibile presenza di forme polimorfe, con una diversa conformazione della catena, per ora non caratterizzate nè rilevate sperimentalmente. Dai risultati si evidenzia che la presenza di piccole percentuali di queste forme non è da escludere, sebbene la forma prevalente sia sicuramente quella generalmente accettata in letteratura. Il confronto, poi, tra gli spettri predetti per le differenti forme ha messo in luce quale sia l'effetto sulle caratteristiche spettrali dei fenomeni intramolecolari/conformazionali e delle interazioni intermolecolari, permettendo quindi una razionalizzazione precisa del comportamento del materiale alla scala molecolare.

L'utilizzo di un approccio computazionale ha fornito una stima delle energie di coesione ed ha consentito di valutare la stabilità relativa delle diverse forme cristalline.

Relativamente alla scelta dei metodi, in passato sono stati presentati studi computazionali per investigare le proprietà strutturali e spettroscopiche dei nylon e di molti altri polimeri, tutti basati su campi di forza semiempirici applicati ad oligomeri considerati come modelli per le catene infinite.

Questa limitazione era legata all'assenza di strumenti software di calcolo che permettessero di svolgere simulazioni di cristalli molecolari di polimeri consentendo una predizione sufficientemente accurata degli spettri vibrazionali.

Recentemente, il codice di calcolo quantistico CRYSTAL09, in grado di trattare sistemi periodici, ha offerto l'opportunità di studiare sistemi polimerici, sia come singole catene infinite (cristalli monodimensionali), sia nel loro reale impaccamento cristallino tridimensionale. Inoltre, la possibilità di simulare la risposta vibrazionale IR, tenendo in considerazione l'intera simmetria del sistema, offre un potente strumento computazionale per l'interpretazione dei dati sperimentali e la soluzione delle precedenti ambiguità e discrepanze. In questa implementazione del codice è inoltre possibile tenere conto delle interazioni di dispersione nello svolgimento dei calcoli DFT.

Ciò ha consentito di proporre uno studio DFT di cristalli polimerici, intesi sia come catene polimeriche infinite 1D, che come solidi 3D descrivendo in modo accurato le interazioni tra atomi non legati chimicamente e tra atomi appartenenti a catene diverse; queste interazioni svolgono un ruolo fondamentale in sistemi macromolecolari.

L'accuratezza ottenuta nella simulazione delle proprietà strutturali e vibrazionali, è stata confermata dall'ottimo accordo con i dati sperimentali riportati in letteratura. Gli spettri IR predetti con CRYSTAL infatti sono in grado di descrivere tutte le maggiori caratteristiche dello spettro IR sia del polietilene sia del nylon6,6.

Le potenzialità dell'impiego di questo codice, che, contrariamente ad altri, tiene esplicitamente conto della simmetria nel calcolo, sono state in questo lavoro evidenziate anche attraverso un'analisi preliminare delle proprietà di simmetria e delle relative proprietà vibrazionali del polietilene.

Si deve osservare infine che le potenzialità del codice CRYSTAL09 per l'indagine com-

putazionale di sistemi polimerici sono quasi del tutto inesplorate. Infatti finora sono stati presentati in letteratura solo alcuni lavori sul polistirene [31] e un lavoro sul nylon6, condotto dal gruppo di ricerca [32] in cui si è svolta questa tesi.

Un risultato importante di questo lavoro di tesi è l'aver ulteriormente verificato come questi metodi siano molto potenti ed accurati per la predizione degli spettri vibrazionali di sistemi cristallini polimerici e/o molecolari.

Ciò apre la strada anche all'applicazione di questi calcoli a moltissimi altri casi interessanti, per i quali i dati sperimentali richiedono ancora una completa validazione o chiarimento.

Inoltre, questo approccio è adatto non solo alla caratterizzazione di sistemi polimerici già esistenti, ma può essere un supporto anche alla progettazione di nuovi materiali molecolari; consente infatti di indagare quei fenomeni chimico/fisici che avvengono a livello molecolare e della struttura del cristallo e che governano le proprietà del sistema alla macroscale, aprendo quindi la strada ad un design razionale di materiali polimerici innovativi.

Appendice A

Dettagli computazionali

L'ottimizzazione completa della geometria (coordinate e parametri di cella) e il calcolo degli spettri IR è stata eseguita nell'ambito della density functional theory (DFT), impiegando il funzionale di scambio/correlazione ibrido B3LYP e il set di base 6-31G(d,p).

Per poter individuare i marker spettroscopici di regolarità/cristallinità, l'ottimizzazione della geometria e il calcolo delle frequenze sono stati eseguiti sia per il cristallo che per la catena infinita (polimero 1D) caratterizzata da una conformazione regolare.

Le frequenze vibrazionali e gli autovettori ottenuti per la catena isolata sono stati poi impiegati per l'interpretazione dei modi normali di vibrazione del cristallo, secondo una procedura di proiezione che illustreremo nell'appendice D.

Tutti i calcoli sono stati eseguiti con il codice CRYSTAL09 e includono la correzione alle interazioni di dispersione attraverso il modello empirico di Grimme, illustrato in precedenza (vedi 2.4.3).

In questo lavoro si sono analizzati i risultati ottenuti con i tre set di parametri empirici per il modello riportati in tabella A.1 e già utilizzato in un precedente lavoro relativo alla predizione degli spettri IR di polimorfi del nylon6 [32].

Tabella A.1: Valori numerici dei tre set di parametri empirici impiegati nella correzione di Grimme alla descrizione delle forze di interazione. In tutti i casi per troncatura la somma sul reticolo diretto è stata adottata una distanza di cutoff di 25.0 Å. I valori riportati per C_6 sono espressi in $J \text{ nm mol}^{-1}$, mentre i raggi di Van der Waals R_{VdW} in Å.

	d	s_6	C_6^H	C_6^C	C_6^O	C_6^N	R_{VdW}^H	R_{VdW}^C	R_{VdW}^O	R_{VdW}^N
caso 1	20.0	1.05	0.14	1.75	0.70	1.23	1.001	1.452	1.342	1.397
caso 2	20.0	1.00	0.14	1.75	0.70	1.23	1.3013	1.5246	1.4091	1.4668
caso 3	20.0	1.00	0.14	1.75	0.70	1.23	1.3013	1.70	1.52	1.55

Il primo set di parametri è quello proposto da Grimme et al. nell'articolo originale [36]. Il secondo set è quello proposto da Civalleri [37]. Nel terzo caso si sono impiegati gli stessi parametri del caso 2 tranne che per i raggi di Van der Waals di C, N e O, che sono stati sostituiti con i valori standard riportati da Bondi [49].

L'ultimo set consente di testare la correzione di Grimme, quando applicata impiegando, per atomi differenti da H, raggi di VdW standard largamente usati.

Il caso dell'idrogeno è particolare poichè la definizione del suo raggio di VdW presenta alcune ambiguità, come discusso in dettaglio da Taylor [50]. In questo lavoro i risultati migliori sono stati ottenuti impiegando per H il valore riportato da [37] rispetto a quello riportato da altri autori [36, 49, 50].

Questo risultato conferma quanto già visto in precedenza nel caso del nylon6 [32].

L'ottimizzazione della geometria è stata svolta impiegando gli algoritmi di ottimizzazione e i criteri di convergenza di default. Il calcolo delle frequenze (nel punto Γ) è stato ottenuto, a partire dalla geometria ottimizzata, diagonalizzando per via numerica la matrice Hessiana.

Per comparare i risultati DFT con gli spettri sperimentali, le frequenze calcolate sono state riscalate per un fattore di 0.9614.

Appendice B

Introduzione alla teoria dei gruppi applicata al problema vibrazionale

Qui di seguito riportiamo alcune definizioni necessarie per la successiva trattazione.

Definizione B.0.1. *Definiamo gruppo un insieme di elementi $A, B, C \dots$ per i quali valgono le seguenti proprietà:*

- *È possibile associare ad ogni coppia ordinata di elementi A e B un terzo elemento C . Questa operazione prende il nome di prodotto. Il gruppo è perciò chiuso rispetto al prodotto.*
- *Esiste l'elemento unità E tale che $AE = EA = A$*
- *Per ogni A , esiste A^{-1} tale che $AA^{-1} = A^{-1}A = E$*
- *Vale la proprietà associativa; perciò per ogni A, B, C vale che $A(BC) = (AB)C$.*

Definizione B.0.2. *Definiamo gruppo abeliano un gruppo per cui l'operazione prodotto è commutativa e quindi $AB=BA$.*

Definizione B.0.3. *Detti \mathcal{G}_A e \mathcal{G}_B due gruppi tali che*

- *\mathcal{G}_A e \mathcal{G}_B non abbiano altri elementi in comune oltre all'identità.*
- *Tutti gli elementi di \mathcal{G}_A commutino con tutti gli elementi di \mathcal{G}_B .*

definiamo gruppo prodotto diretto $\mathcal{G} = \mathcal{G}_A \otimes \mathcal{G}_B$, il gruppo che si ottiene moltiplicando tutti gli elementi di \mathcal{G}_A per tutti gli elementi di \mathcal{G}_B .

Definizione B.0.4. *Dato un gruppo \mathcal{G} e due suoi elementi A e B , B è detto coniugato ad A se esiste un terzo elemento del gruppo C tale per cui $B=CAC^{-1}$.*

L'insieme di elementi di un gruppo che sono mutuamente coniugati è detto classe.

Definizione B.0.5. Due gruppi \mathcal{G}_a e \mathcal{G}_b sono detti isomorfi se esiste una corrispondenza biunivoca tra gli elementi di \mathcal{G}_a e \mathcal{G}_b . Se invece esiste solo una corrispondenza univoca tra gli elementi di \mathcal{G}_a e \mathcal{G}_b , cioè ad ogni elemento di \mathcal{G}_a corrisponde un elemento di \mathcal{G}_b ma non viceversa, allora si dice che \mathcal{G}_a è omomorfo a \mathcal{G}_b .

Definizione B.0.6. Un gruppo di operazioni di simmetria viene detto gruppo di punto se esiste almeno un punto che rimane fisso per effetto di una qualsiasi delle trasformazioni di simmetria.

B.0.4 Rappresentazioni

Definizione B.0.7. Si definisce rappresentazione di un gruppo \mathcal{G} un qualsiasi gruppo omomorfo al gruppo stesso. In particolare, per quanto ci riguarda, gli elementi della rappresentazione di un gruppo saranno sempre matrici quadrate.

Ad un gruppo possono corrispondere infinite rappresentazioni, ciascuna caratterizzata dalla base con cui viene costruita. Basi tipiche nel campo di studi di nostro interesse, ovvero nello studio dei moti vibrazionali, sono i dispiazzamenti cartesiani, le coordinate interne oppure le coordinate di simmetria.

Tra tutte le rappresentazioni di un gruppo ce ne saranno alcune migliori di altre per i nostri scopi. In particolare è sempre possibile definire un nuovo sistema di coordinate per le quali (a patto che non ci siano coordinate degeneri) le matrici della rappresentazione risultino delle matrici diagonali¹. Si parla in questo caso di rappresentazione completamente ridotta del gruppo.

È possibile dimostrare [2] che qualsiasi rappresentazione riducibile Γ di un gruppo può essere sempre espressa come combinazione lineare delle rappresentazioni irriducibili Γ^γ del gruppo stesso:

$$\Gamma = \sum n^\gamma \Gamma^\gamma \quad (\text{B.1})$$

dove n^γ è il numero di volte che la rappresentazione irriducibile γ si presenta nella rappresentazione riducibile.

Attraverso relazioni di ortogonalità è possibile dimostrare che:

$$n^\gamma = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_j^\gamma \chi_j \quad (\text{B.2})$$

dove g è il numero di classi del gruppo, g_j è il numero di elementi del gruppo che fanno parte della j -esima classe e χ_j e χ_j^γ sono rispettivamente il carattere della rappresentazione riducibile e quello della rappresentazione irriducibile associati alla j -esima classe.

Nel caso particolare delle coordinate cartesiane degli atomi la (B.2) può essere riscritta come:

$$n^\gamma = \frac{1}{g} \sum_j g_j n_j^{\text{atomifix}} \chi_j^\gamma \chi_j^{\text{cart}} \quad (\text{B.3})$$

¹Nel caso di coordinate degeneri le matrici saranno delle matrici a blocchi diagonali, ma sebbene questo comporti un aumento della complessità della trattazione, non si ravvisano differenze concettuali nei risultati

dove $n_j^{atomifixa}$ è il numero di atomi che non vengono spostati dalle operazioni di simmetria della classe j -esima, mentre χ_j^{cart} è il carattere della matrice di trasformazione associata ad un elemento qualunque² della j -esima classe, espressa in coordinate cartesiane.

B.0.5 Il cristallo e la traslazione

Abbiamo già visto che la proprietà fondamentale di un cristallo è la simmetria traslazionale, cioè il fatto che possa essere ricostruito traslando un'unica cella infinite volte, secondo multipli interi di tre vettori primitivi detti \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . La generica traslazione $\mathbf{T}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, con n_1 , n_2 e n_3 numeri interi, è sicuramente una operazione di simmetria per il cristallo.

Un cristallo può poi possedere altre operazioni di simmetria: è imperativo però che quest'ultime siano compatibili con la simmetria traslazionale.

Il gruppo di simmetria del cristallo, detto **gruppo spaziale**, è quindi dato dal prodotto diretto tra il gruppo delle traslazioni e il **factor gruppo**, cioè il gruppo delle altre operazioni di simmetria possedute dal cristallo³ [48].

Ciò ci consente di considerare separatamente i due gruppi; di seguito consideriamo quindi che il gruppo di simmetria del cristallo sia composto dalla sola identità e dall'insieme delle traslazioni.

Teorema di Bloch

Un cristallo infinito è vantaggiosamente descritto introducendo le condizioni cicliche di Born-Von Karman: nel caso 1D (facilmente estendibile in 3D) anziché un cristallo infinito, si considera un cristallo finito costituito da N celle e si impone che l'ultima cella coincida con la prima,⁴

Imponiamo quindi arbitrariamente che il cristallo nelle 3 direzioni abbia rispettivamente N_1 , N_2 ed N_3 celle. Poiché le traslazioni sono un gruppo ciclico, si dimostra che il carattere della traslazione $\mathbf{T}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ è pari a:

$$\chi(\mathbf{T}_n) = \exp \left[2\pi i \left(n_1 \frac{m_1}{N_1} + n_2 \frac{m_2}{N_2} + n_3 \frac{m_3}{N_3} \right) \right] \quad (\text{B.4})$$

con m_1 , m_2 e m_3 numeri interi.

Applicando la teoria dei gruppi alla meccanica quantistica è inoltre possibile dimostrare che [48]:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = \chi(\mathbf{T}_n)\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{B.5})$$

La (B.5) rappresenta uno dei modi con cui può essere espresso il teorema di Bloch. Se introduciamo i 3 vettori \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 che definiscono lo spazio reciproco⁵ e definiamo $\mathbf{k} =$

²Il risultato è equivalente qualsiasi sia l'atomo scelto

³Essendo la simmetria traslazionale la proprietà alla base della definizione di cristallo, il prodotto di un qualsiasi elemento del gruppo delle traslazioni per un qualsiasi elemento del gruppo delle altre operazioni di simmetria del cristallo deve essere commutativo. Ne consegue che il gruppo di simmetria del cristallo è dato dal prodotto diretto tra il gruppo delle traslazioni e quello delle altre operazioni di simmetria [48].

⁴Il gruppo delle traslazioni diventa quindi un gruppo ciclico: infatti $T_N = E$

⁵ \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 sono tali che $\mathbf{a}_i\mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$

$m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$, sostituendo nella (B.5) si riottiene la (2.3):

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}_n}\psi(\mathbf{r})$$

Questa è la forma con cui viene comunemente espresso il teorema di Bloch.

Le rappresentazioni del gruppo delle traslazioni

Il cristallo possiede $3mN_1N_2N_3$ gradi di libertà (dove m è il numero di atomi per cella), quindi $3mN_1N_2N_3 - 3$ modi di vibrazione. Ci chiediamo ora come sia possibile classificare questi $3mN_1N_2N_3 - 3$ modi sulla base delle pure traslazioni. A tale fine facciamo uso della (B.3) e costruiamo la struttura della rappresentazione del gruppo delle traslazioni esplicitandone i termini.

	$T_0 = E$	T_1	...	T_N
g_j	1	1	...	1
$n_j^{atomifix}$	$mN_1N_2N_3$	0	...	0
χ_j^{cart}	3	3	...	3
$g_j \cdot n_j^{atomifix} \cdot \chi_j^{cart}$	$3mN_1N_2N_3$	0	...	0

La tabella dei caratteri per il gruppo delle traslazioni è riportata in tabella B.1: è interessante osservare come m_1 (nel caso 3D la terna (m_1, m_2, m_3)), e di conseguenza \mathbf{k} , identifichino la rappresentazione irriducibile considerata.

Tabella B.1: *Tabella dei caratteri del gruppo della traslazione (caso 1D).*

	$T_0 = E$	T_1	$T_2 \dots T_N$
Γ^0	1	1	1, ..., 1
Γ^1	1	$\exp(2\pi i \frac{1}{N})$	$\exp(2\pi i \frac{2}{N}), \dots, \exp(2\pi i \frac{N-1}{N})$
Γ^2	1	$\exp(2\pi i \frac{2}{N})$	$\exp(2\pi i \frac{4}{N}), \dots, \exp(2\pi i \frac{2(N-1)}{N})$
Γ^{N-1}	1	$\exp(2\pi i \frac{N-1}{N})$	$\exp(2\pi i \frac{2(N-1)}{N}), \dots, \exp(2\pi i \frac{(N-1)^2}{N})$

Poichè per le traslazioni vale la proprietà commutativa, $g = N_1N_2N_3$. L'unica operazione del gruppo che lascia degli atomi fissi è l'identità E (ne lascia m , dove m è il numero di atomi nella cella traslazionale). Sostituendo tutto ciò nella (B.3):

$$n^\gamma = \frac{3mN_1N_2N_3}{N_1N_2N_3} = 3m$$

Osserviamo che la struttura della rappresentazione non dipende da come sono stati scelti N_1 , N_2 e N_3 . Questa scelta influenza invece i valori che può assumere \mathbf{k} : in un cristallo ideale

infinito $\mathbf{k} \in \mathbf{R}^3$; quando però introduciamo le condizioni periodiche e diamo un valore finito a N_1 , N_2 e N_3 , lo spazio dei \mathbf{k} viene discretizzato.

È possibile dimostrare che l'unica rappresentazione che ha attività IR e Raman è Γ^0 . Essa corrisponde a $\mathbf{k} = 0$. Questo ci dice che abbiamo attività Ir e Raman solo al centro della prima zona di Brillouin.

Si noti che questo tipo di analisi non ci consente di determinare quantitativamente l'attività di questi modi.

Definita una certa coordinata di simmetria S_i^{cella} su una cella, la corrispondente unità di simmetria per l'intero cristallo è ottenuta:

$$S_i^{cristallo} = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{T_n} S_i^{cella} e^{i\mathbf{k}T_n}$$

Osserviamo come $e^{i\mathbf{k}T_n}$ sia il fattore dal quale dipende la differenza di fase tra le oscillazioni di una cella e la successiva.

Nel caso $\mathbf{k} = 0$, (l'unico, come abbiamo già detto, a permettere attività Ir e Raman), $e^{i\mathbf{k}T_n} = 1$ per qualsiasi valore di T_n : questo caso quindi corrisponde all'oscillazione in fase di tutte le celle del cristallo.

Gruppo spaziale del cristallo

Nel paragrafo precedente abbiamo considerato la sola simmetria traslazionale per il cristallo. Consideriamo ora anche le altre operazioni di simmetria del cristallo (assi di rotazione, screw axis, piani di riflessione e glide plane).

Definizione B.0.8. *Definiamo asse screw una operazione di simmetria che comporta una rotazione in senso orario di un angolo $\phi = 2\pi/n$, con pari a 1,2,3,4 o 6, seguita da una traslazione parallela all'asse di rotazione.*

Definizione B.0.9. *Definiamo piano glide una operazione di simmetria che comporta una riflessione rispetto ad un certo piano seguita da una traslazione in direzione parallela rispetto allo stesso piano.*

Il **gruppo spaziale** del cristallo contiene la totalità delle sue operazioni di simmetria; nel caso di una catena infinita (quindi un cristallo 1D) si parla anche di **gruppo di linea**. Ciascuna operazione di simmetria del gruppo spaziale è la combinazione di una pura traslazione reticolare con una operazione del **factor group** (gruppo di simmetria della singola unità traslazionale, che quindi comprende tutte le operazioni che non sono pure traslazioni).

Solo i $3m$ modi a $\mathbf{k} = 0$ sono interessanti ai fini dell'analisi degli spettri IR e Raman. Per i nostri scopi quindi possiamo limitarci a studiare questo caso specifico. La classificazione e la determinazione dell'attività dei $3m$ modi corrispondenti a Γ^0 può essere svolta sulla base delle operazioni di simmetria del factor group (quindi attraverso lo studio della struttura della rappresentazione del factor group.)

Isomorfismo

Per poter applicare (B.3) dobbiamo conoscere i caratteri delle rappresentazioni irriducibili del gruppo χ_j^{γ} . Si può però evitare di costruire ogni volta la tabella dei caratteri delle rappresentazioni irriducibili del gruppo di punto del cristallo in esame. Si può dimostrare infatti che è sufficiente individuare un gruppo di punto isomorfo al factor group della molecola e consultare la sua tabella dei caratteri (facilmente recuperabile in letteratura) di quest'ultimo.

Appendice C

Costruzione delle coordinate di simmetria

Qui di seguito verrà mostrato come ottenere per via teorica le coordinate di simmetria di un cristallo a partire da quelle dell'unità chimica. Il metodo qui descritto, non necessario nel caso del polietilene, può diventare estremamente utile quando sono presenti assi superiori al C_2 . In generale si dimostra che [2]:

$$S^{(A)} = N \sum_p \chi_p^{(A)} P R_1 \quad (\text{C.1})$$

dove S^A è una coordinata di simmetria legata alla rappresentazione A, P è una generica operazione di simmetria del gruppo considerato e $P R_1$ è come viene trasformata la coordinata R_1 dall'operazione di simmetria P.

Per capire come procedere consideriamo un esempio: la costruzione delle coordinate di simmetria dell'unità traslazionale una volta note quelle dell'unità chimica.

Le rappresentazioni del gruppo \mathcal{D}_{2h} , gruppo di simmetria dell'unità traslazionale, sono ottenibili come prodotto diretto delle rappresentazioni dei \mathcal{C}_{2v} e \mathcal{C}_2 (vedi sezione 3.3.3).

Per definizione del gruppo prodotto diretto, $\mathcal{C}_{2v} \otimes C_2(z) = C_2(z) \otimes \mathcal{C}_{2v}$; da ciò deduciamo che una generica coordinata di simmetria dell'unità chimica può essere spostata dal gruppo $C_2(z)$ solo nella stessa coordinata di simmetria al più riferita ad un'altra unità chimica.

Note quindi le tabelle dei caratteri dei gruppi \mathcal{C}_{2v} (C.1) e \mathcal{C}_2 (C.2):

Tabella C.1: *Tabella dei caratteri del gruppo \mathcal{C}_{2v}*

\mathcal{C}_{2v}	E	$C_2(x)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(xy)$
A_1	+1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1	-1
B_1	+1	-1	-1	+1
B_2	+1	-1	+1	-1

Tabella C.2: *Tabella dei caratteri del gruppo \mathcal{C}_2 .*

\mathcal{C}_2	E	$C_2(z)$
A	+1	+1
B	+1	-1

otteniamo il seguente prodotto diretto tra i gruppi:

Tabella C.3: *Tabella caratteri del prodotto diretto $\mathcal{C}_{2v} \otimes \mathcal{C}_2$. La specie di simmetria di ogni rappresentazione è stata assegnata attraverso il confronto con la tabella dei caratteri del gruppo \mathcal{D}_{2h}*

	$\mathcal{C}_{2v} \otimes E$				$\mathcal{C}_{2v} \otimes C_2(z)$					\mathcal{D}_{2h}
	E	$C_2(x)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(xy)$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$\sigma(yz)$	i		
A_1A	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	A_g
A_1B	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	B_{3u}
A_2A	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	A_u
A_2B	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	B_{3g}
B_1A	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	B_{1g}
B_1B	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	B_{2u}
B_2A	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	B_{1u}
B_2B	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	B_{2g}

Dall'analisi della tabella sopra riportata emerge come $\mathcal{C}_{2v} \otimes E$ rappresenti l'unità chimica 0 che si trasforma in se stessa, mentre $C_{2v} \otimes C_2(z)$ rappresenta la generazione dell'unità chimica 1 dalla 0.

Applicando la (C.1) si ottengo allora le coordinate di simmetria dell'unità traslazionale riportate in tabella C.4.

Vediamo un secondo esempio: volendo costruire dall'unità traslazionale le coordinate di simmetria per l'intera catena, osserviamo che il gruppo di simmetria di quest'ultima è ottenibile come prodotto diretto tra il gruppo \mathcal{D}_{2h} e il gruppo delle traslazioni. Da cui:

$$S^{catena} = \sum_{T_n} \chi(T_n) S^{cella \ n-esima}$$

Facciamo infine alcune considerazioni utili al fine di costruire le coordinate di simmetria della cella cristallina a partire da quelle dell'unità traslazionale:

- Il gruppo di simmetria del cristallo è dato dal prodotto diretto del site group con il gruppo \mathcal{C}_2 . La necessità di ricorrere al site group deriva dal fatto che il gruppo delle operazioni di simmetria dell'unità traslazionale non è un sottogruppo del gruppo di simmetria della cella cristallina.

Tabella C.4: *Costruzione delle coordinate di simmetria dell'unità traslazionale a partire dalle coordinate di simmetria dell'unità chimica*

coordinate simmetria unità chimica	unità 0 E	unità 1 $C_2(z)$	coordinate simmetria unità traslazionale	
S_{A_1}	S_{A_1}	S_{A_1}		
$S_{A_1} \cdot A$	$+1 \cdot S_{A_1}^0$	$+1 \cdot S_{A_1}^1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{A_1}^0 + S_{A_1}^1)$	A_g
$S_{A_1} \cdot B$	$+1 \cdot S_{A_1}^0$	$-1 \cdot S_{A_1}^1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{A_1}^0 - S_{A_1}^1)$	B_{3u}
S_{A_2}	S_{A_2}	S_{A_2}		
$S_{A_2} \cdot A$	$+1 \cdot S_{A_2}^0$	$+1 \cdot S_{A_2}^1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{A_2}^0 + S_{A_2}^1)$	A_u
$S_{A_2} \cdot B$	$+1 \cdot S_{A_2}^0$	$-1 \cdot S_{A_2}^1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{A_2}^0 - S_{A_2}^1)$	B_{3g}
S_{B_1}	S_{B_1}	S_{B_1}		
$S_{B_1} \cdot A$	$+1 \cdot S_{B_1}^0$	$+1 \cdot S_{B_1}^1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{B_1}^0 + S_{B_1}^1)$	B_{1g}
$S_{B_1} \cdot B$	$+1 \cdot S_{B_1}^0$	$-1 \cdot S_{B_1}^1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{B_1}^0 - S_{B_1}^1)$	B_{2u}
S_{B_2}	S_{B_2}	S_{B_2}		
$S_{B_2} \cdot A$	$+1 \cdot S_{B_2}^0$	$+1 \cdot S_{B_2}^1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{B_2}^0 + S_{B_2}^1)$	B_{1u}
$S_{B_2} \cdot B$	$+1 \cdot S_{B_2}^0$	$-1 \cdot S_{B_2}^1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{B_2}^0 - S_{B_2}^1)$	B_{2g}

- Poichè il gruppo \mathcal{C} è un sottogruppo del gruppo di simmetria dell'unità traslazionale, le coordinate di simmetria costruite per l'unità traslazionale saranno sicuramente anche coordinate di simmetria per il site group.

Appendice D

Analisi degli autovettori dei principali modi normali

Uno dei vantaggi dell'impiego di calcoli DFT o ab-initio degli spettri vibrazionali è la possibilità di associare a ciascuna frequenza (autovalore) il relativo autovettore che descrive il modo normale di vibrazione; ciò consente l'assegnazione delle bande vibrazionali in modo preciso, accurato e completo, evitando una assegnazione puramente correlativa su base unicamente sperimentale.

Anche nel caso delle poliammidi, questa assegnazione è stata derivata in passato solo sulla base di correlazioni empiriche o in base agli autovettori ottenuti attraverso calcoli semi-empirici, eseguiti su molecole di dimensioni limitate o oligomeri corti [26].

Oltre all'identificazione delle frequenze di gruppo caratteristiche, l'analisi degli autovettori vibrazionali ci consente di ottenere informazioni sulla dinamica del sistema investigato in termini di interazioni intermolecolari rilevanti e di stimare l'effetto delle interazioni intermolecolari tra diverse catene.

Tuttavia, nel caso di un cristallo, lo studio degli autovettori attraverso un'analisi visiva dei spiazziamenti cartesiani degli atomi relativi ai diversi modi normali, risulta di non facile approccio poichè coinvolge contemporaneamente più di una molecola.

In questi casi, una tecnica utile per l'analisi degli autovettori, già impiegata nel precedente studio sul nylon6 [32], consiste nel comparare i fononi calcolati per il cristallo con quelli della singola catena regolare (polimero 1D); così si fornisce una descrizione del problema vibrazionale del cristallo sulla base dei fononi caratteristici della singola catena. Questo metodo ci consente di evidenziare l'effetto di interazioni intermolecolari in termini di shift di frequenze vibrazionali e la redistribuzione dell'intensità IR a causa del differente coupling vibrazionale che si ha passando dalla catena singola al cristallo.

È importante tener conto però che in presenza di interazioni molecolari forti, la descrizione (in termini di spiazziamenti atomici) di fononi di cristalli può marcatamente deviare da quella di un qualsiasi fonone della singola catena isolata.

Prima di illustrare la procedura seguita, è utile richiamare alcuni concetti relativi alla descrizione della dinamica vibrazionale di un cristallo ideale infinito, già illustrati in precedenza nel capitolo 3. Poichè ci stiamo concentrando su quei fononi corrispondenti a

transizioni IR attive, le regole di selezione legate alla simmetria traslazionale ci consente di restringere il campo di indagine a solo quelli in $\Gamma(\mathbf{k} = \mathbf{0})$, essendo questi gli unici ad avere attività IR. Poichè uno degli assi cristallografici coincide con l'asse di catena, anche nel caso della singola catena infinita possiamo limitarci a prendere in considerazione solo i fononi caratterizzati da $\mathbf{k} = \mathbf{0}$.

I fononi con vettore d'onda nullo ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) sono onde stazionarie e possono essere considerate semplicemente come meri modi vibrazionali normali; saranno quindi visualizzabili con frecce rappresentanti il massimo dispiacimento cartesiano di ciascun atomo della cella unitaria di riferimento. L'intero pattern di dispiacimenti, associato a un dato modo normale che ha luogo nel cristallo, può essere ottenuto da traslazioni rigide del pattern di dispiacimenti associato alla cella cristallina di riferimento. Da qui in poi, i fononi a $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ saranno anche chiamati “modi normali”, in accordo con il linguaggio comune della spettroscopia molecolare.

L'analisi che verrà svolta nei successivi paragrafi si basa sui seguenti step:

1. Ciascun autovettore del cristallo, corrispondente a un fonone del cristallo al punto Γ , è suddiviso nei contributi individuali dovuti a ciascun i -esima catena singola appartenente alla cella cristallina unitaria. Contemporaneamente, ciascun vettore \mathbf{L}_k^i , che descrive il k -esimo fonone del cristallo in termini solo dei dispiacimenti vibrazionali della i -esima catena polimerica, è selezionato considerando quegli elementi del $\mathbf{L}_k^{cristallo}$ corrispondenti ai dispiacimenti cartesiani $\{\xi_j\}$ di atomi appartenenti alla i -esima catena; gli elementi di \mathbf{L}_k^i sono poi riordinati in accordo con la numerazione degli atomi adottata nella descrizione della singola catena isolata.
2. Ciascun autovettore ottenuto dall'analisi vibrazionale della singola catena (\mathbf{L}_t^{catena}) è ruotato in un opportuno sistema di riferimento cartesiano in modo da ottenere la migliore coincidenza¹ con il sistema di riferimento del cristallo, al quale ogni \mathbf{L}_k^i (estratto da $\mathbf{L}_k^{cristallo}$) è riferito.
3. Per ogni set di \mathbf{L}_k^i (2 vettori nel caso del PE, uno nel caso del nylon6,6), abbiamo calcolato il prodotto scalare tra ciascun ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) autovettore \mathbf{L}_t^{catena} ottenuto dal polimero 1D (catena isolata) dopo la rotazione descritta al punto 2, ottenendo così $s_{kt}^i = (\mathbf{L}_t^i)^T \mathbf{L}_t^{catena}$.
4. L'analisi dei valori s_{kt}^i consente di identificare il modo o i modi normali dei polimeri 1D che mostrano la più grande proiezione su \mathbf{L}_k^i . In questo modo i modi normali del cristallo e della catena isolata possono essere classificati come “simili”.

¹Poichè la geometria ottimizzata dal calcolo della singola catena isolata differisce in parte dalla geometria adottata dalla catena quando impaccata nel suo cristallo, è impossibile trovare con una semplice rotazione di assi un sistema di riferimento perfettamente adattato. La rotazione più adatta è definita minimizzando la distanza quadratica media degli atomi del cristallo rispetto alle posizioni degli atomi equivalenti nella catena isolata.

Bibliografia

- [1] Castiglioni, C.; *Theory of Vibrational Spectroscopy of Polymers* in Everal, N. J.; Chalmers, J. M.; Griffiths, P. R.; *Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practing* (2007), Eds, Wiley, Chichester.
- [2] Painter, P. C.; Coleman, M. M; Koenig, J. L.; *The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to Polymeric Materials*, John Wiley and Sons.
- [3] Kinoshita, Y.; *Makromolekulare Chemie.* 33 (1959) 1.
- [4] Radusch, H. J.; Stolp, M.; Androsch, R.; *Polymer* 35 (1994) 3568-3571.
Hsiao, B. S.; Kennedy, A. D.; Leach, R. A.; Chu, B.; Harnely P.; *J Appl. Cryst.* 30 (1997) 1084-1095.
Ramesh, C.; Keller, A.; Eltink, S. J. E. A.; *Polymer* 35 (1994) 5293-5299.
- [5] Zussman, E.; Burman, M.; Yarin, A. L.; Khalfin, R.; Cohen, Y.; *J. Polym. Sci. Part B* 44 (2006) 1482-1489.
- [6] Kohan, M. I.; *Nylon plastics handbook* Hanser. New York. (1995).
- [7] Bunn, C. W.; Garner, E. V.; *Proc. R. Soc.* 39 (1947) 39-68.
- [8] Starkweather, H. W.; Jr. Moynihan, R. E.; *J. Polym. Sci.* 19 (1956) 363.
- [9] Miyazawa, T.; Shimanouchi, T.; Mizushima, S.; *J. Chem. Pys.* 24 (1956) 408; 29 (1958) 611.
- [10] Heidemann, G; Zahn H.; *Makromol. Chem.* 62 (1963) 123.
- [11] Miyake, A; *J. Polym. Sci.* 44 (1963) 223.
- [12] Arimoto, H.; *J. Polym. Sci. Part A* 2 (1964) 2283.
- [13] Matsubara, I.; Magill, JH.; *Polymer* 7 (1966) 199-215.
- [14] Anton, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* 12 (1968) 2117.
- [15] Köenig, J. L.; Itoga, M.; *J. Macromol. Sci. Phys. B* 6 (1972) 309.
Köenig, J. L.; Agboatwalla, M. C.; *J. Macromol. Sci. Phys. B* 2 (1968) 391.
- [16] Haberkorn, H.; Illers, K. H.; Simak, P.; *257 Colloid & Polymer Sci* (1979) 820.
- [17] Garcia, D.; Starkweather, H. W.; *J. Polym. Sci. Part B* 23 (1985) 537.
- [18] Zimba, C. G.; Rabolt, J. F.; English, A. D.; *Macromolecules* 22 (1989) 2863-2867.
- [19] Murty, E. M.; Yehl, T. W.; *Polym Eng Sci* 30 (1990) 1595.
- [20] Murthy, N. S.; Bray, R.; Curran, S.; McDonald, M.; *A Guide to Material Characterization and Analysis*; Sibilia, J. P., Ed.; VCH: New York, (1994) 84.

- [21] Quintanilla, L.; Rodríguez-Cabello, J. C.; Pastor J. M.; *Polymer* 35 (1994) 2321-2328.
- [22] Cooper, S. J.; Atkins E. D. T.; Hill M. J.; *Macromolecules* 31 (1998) 5032-5042.
Cooper, S. J.; Atkins E. D. T.; Hill M. J.; *J. Polym. Sci. Part B* 36 (1998) 2849-2863.
Cooper, S. J.; Atkins E. D. T.; Hill M. J.; *Macromolecules* 31 (1998) 8947-8956.
- [23] Cooper, S. J.; Coogan, M.; Everall, N.; Priestnall, I.; *Polymer* 42 (2001) 1011910132.
- [24] Vasanthan, N.; Salem, D. R.; *J. Polym. Sci. Part B* 38 (2000) 516524.
Vasanthan, N.; Salem, D. R.; *Mat. Res. Innovat.* 38 (2001) 155-160.
- [25] Itho, T.; *Jpn. J. Appl. Phys.* 15 (1976) 2295-2306.
- [26] Jakes, J.; Krimm, S.; *Spectrochim. Acta A* 27 (1971) 19
- [27] Dasgupta, S.; Hammond, W. B.; Goddard, W. A. III; *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12291-12301.
Li, Y.; Goddard III, W. A.; *Macromolecules* 35 (2002) 8440-8455.
- [28] Jakes, J.; Schmidt, P.; Schneider, B.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 30 (1965) 996.
Schneider, B.; Horeni, A.; Pivcova, H.; Honzl, J.; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 30 (1965) 2196.
Jakes, J.; *J Polym Sci C*16 (1967) 305.
- [29] Cannon, C. G.; Harris, P. H.; *J. Macromol. Sci. Phys. B* 3 (1969) 357.
- [30] Cannon, C. G.; *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 302-319.
- [31] Torres, F. J.; Civalleri, B.; Meyer, A.; Musto, P.; Alburnia, A. R.; Rizzo, P.; Guerra, G.; *J. Phys. Chem. B*113 (2009) 5059-5071.
Alburnia, A. R.; Rizzo, P.; Guerra, G.; *Macromolecules* 40 (2007) 3895-3897.
Torres, F. J.; Civalleri, B.; Pisani, C.; Musto, P.; Alburnia, A. R.; Guerra, G.; *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 6327-6335.
- [32] Quarti, C.; Milani, A.; Orlando, R.; Civalleri, B.; Castiglioni, C.; *Submitted*
- [33] Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D'Arco, Ph.; M. Llunell, M.; *CRYSTAL09 User's Manual* Università di Torino, Torino (2009).
- [34] Kohanoff, J.; Gidopoulos, N. I; *Density functional theory: Basics, New Trends and Application* Volume 2, Part 5, Chapter 26, pp 532-568, in *Handbook of molecular physics and quantum chemistry* (2003), Wiley.
Parr, R. G.; Yang, W.; *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (1989), Oxford University Press.
Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, Y.; *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions* Ed. Dobson, J. F.; Vignale, G.; Das Plenum, M. P.; Perdew, J. P. (1998).
Burke, K.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
Milani, A.; Castiglioni, C.; *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 624.

- [35] Towler, M. D. ; Caus, M.; Zupan, A. *Comp. Phys. Comm.* **1996** 98, 181-205.
- [36] Grimme, G.; *J. Comp. Chem.* 25 (**2004**) 1463-1473.
Grimme, G.; *J. Comp. Chem.* 27 (**2006**) 1787-1799.
- [37] Civalleri, B.; Zicovich-Wilson, C. M.; Valenzano, L.; Ugliengo, P.; *Cryst. Eng. Comm.* 10 (**2008**) 405-410.
- [38] Reneker, D. H.; Chun, I.; *Nanotechnology* 7 (**1996**) 216-223.
Doshi, J.; Reneker, D. H. J; *Electrostatics* 35 (**1995**) 151-160.
Frenot, A.; Chronakis, I. S.; *Current Opin Colloid Interface Sci* 8 (**2003**) 64-75.
Huang, Z. M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S.; *Compos. Sci. Technology* 63 (**2003**) 2223-2253.
Zussman, E.; Yarin, A. L.; Weihs, D.; *Exp. Fluids* 33 (**2002**) 315-320.
Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Zussman, E.; Xu, H.; *Adv. Appl. Mech.* 41 (**2007**) 43-346.
- [39] Li, L.; Li C. Y.; Ni, C.; Rong, L.; Hsiao, B.; *Polymer* 48 (**2007**) 3452-3460.
- [40] Liu, Y.; Shao, Z.; Zhou, P.; Chen, X.; *Polymer* 45 (**2004**) 7705-7710
- [41] Klein N.; Marom, G.; Wachtel, E.; *Polymer* 37 (**1996**) 5493-5498.
- [42] Dovesi, R.; Orlando, R.; Roetti, C.; Pisani, C.; Saunders, V.R. *Phys. stat. sol.*, **2000**, 217, 63
- [43] Zicovich-Wilson, C. M.; Dovesi R. *Int. J. Quantum Chem.*, **1998**, 67, 299
- [44] Zicovich-Wilson, C. M.; Dovesi R. *Int. J. Quantum Chem.*, **1998**, 67, 311
- [45] Evarestov, R. A. *Quantum chemistry of solids. The LCAO first principles treatment of crystals*
- [46] Dovesi, R.; Civalleri, B.; Orlando, R.; Roetti, C.; Saunders V. R. *Rev. Comput. Chem.* **2005**, 21, 1-125
- [47] Kittel C. *Introduction to solid state physics* Wiley
- [48] Tinkham, M. *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill.
- [49] Bondi, A; *J. Phys. Chem.* 68 (**1964**) 441-451.
- [50] Rowland, R. S.; Taylor, R.; *J. Phys. Chem.* 100 (**1996**) 7384-7391.
- [51] Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* **1955** Dover Publication, ISBN 048663941X
- [52] Sverdlov, L. M.; Kovner, M. A.; Krainov, E. P. *Vibrational Intensities of Polyatomic Molecules* **1972**, Wiley, New York; Overend, J. *Quantitative Intensity Studies and Dipole Moment Derivatives*, in *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure* **1963**, 345, Ed. M. Davies, Elsevier Scientific publishing company
Person, W. B.; Zerbi, G. *Vibrational intensities in infrared and Raman spectroscopy* **1982**, Elsevier Scientific publishing company, Amsterdam
- [53] Califano, S.; *Vibrational states* Ed. John Wiley & Sons, (**1976**).
- [54] Tadokoro, H.; *Structure of Crystalline Polymers*, Wiley-interscience, New York, (**1979**).

- [55] Krimm, S.; Liang, C. Y.; Sutherland, G. B. B. M.; *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 549-562
- [56] Barnes, J.; Fanconi, B.; *J. Phys. Chem. Rev. Data* 7 (1978) 1309-1321.
- [57] Painter, P. C.; Havens, J.; Hart, W. W.; Köenig, J. L.; *J. Polym. Sci.*, 15 (1977) 1237.
- [58] Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Lòpez Gejo, F.; Civalleri, B.; Orlando, R.; Dovesi, R.; *J. Comp. Chem.* 25 (2004) 888-897.
- [59] Born, M.; Huang, K.; *Dynamical Theory of Crystal Lattices* Oxford Univ. Press: Oxford (1954).
- [60] Gussoni, M.; Castiglioni, C.; Ramos, M. N.; Rui, M.; Zerbi, G. *J. Mol. Struct.* 224 (1990) 445-470.
- [61] Gussoni, M.; Castiglioni, C.; Zerbi, G.; *Vibrational Intensities: Interpretation and Use for Diagnostic Purposes*, Volume 3, 2040-2076, in Chalmers, J. M., Griffiths P. R. *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (2001), Wiley, UK.
- [62] Kobayashi, Y.; Keller, A.; *Polymer* 11 (1970) 114.
- [63] Bunn, C. W.; *Trans. Faraday Soc.* 35 (1939) 482-491.
- [64] Kavesh, S.; Schultz, J. M.; *J. Polym. Sci. Part. A-2* 8 (1970) 243.
- [65] Shearer, H. M. M.; Vand, V.; *Acta Cryst.* 9 (1956) 379.
- [66] Teare, P. W.; *Acta Cryst.* 12 (1959) 294.
- [67] Tasumi, M.; Krimm, S.; *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 755-766.
- [68] Tasumi, M.; Shimanouchi, T.; *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1245.
- [69] Karasawa, N.; Dasgupta, S.; Goddard, W. A. III; *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2260-2272.
- [70] Avitabile, G.; Napolitano, R.; Pirozzi, B.; Rouse, K. D.; Thomas, M. W.; Willis, B. T. M.; *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 13 (1975) 351.
- [71] Schoon; *Z. Phys. Chem.* 39B (1938) 385.
- [72] Fuller, C. S.; Frosch, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 2575-2580.
- [73] Simanouti, T.; *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 734.
 Simanouti, T.; Mizushima, S.; *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 1102.
 Barrow, G. M.; *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 345.
 Person, W. B.; Pimentel, G. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 532.
 Primas, R.; Gunthard, R. R.; *Elv. Chim. Acta* 36 (1953) 1791.
- [74] Brown; Sheppard; Simpson; *Discussions Faraday Soc.* 9 (1950) 261.
 Krimm, S.; *Phys. Rev.* 94 (1954) 1426.
- [75] Abbate, S.; Zerbi, G.; Wunder, S. L.; *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3140-3149.
 Ricard, L.; Abbate, S.; Zerbi, G.; *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4793;
 MacPhail, R. A.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G.; Ellinger, C. A.; *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 334.
- [76] Abbate, S.; Gussoni, M.; Zerbi, G.; *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 3577-3585.

- [77] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* 88 (1988) 899; Reed, A.E.; Weinstock, R.B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.
- [78] King, W. T.; Mast, G. B.; *J. Chem. Phys.* 80 (1976) 2521.
Ramos, M. N.; Gussoni, M.; Castiglioni, C.; Zerbi, G.; *Chem. Phys. Lett.* 151 (1988) 397.
Bosco, J.; da Silva, P.; Ramos, M. N. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 231 1991 267-275.
- [79] Milani, A.; Castiglioni, C.; Brambilla, L.; Zerbi, G.; *J. Mol. Struct.* 1009 (2012) 130-140.
- [80] Sandeman, I.; *Proc. R. Soc. London A* 232 (1955) 105-113.
- [81] Kollman, P. A.; Allen, L. C.; *Chemical Reviews* 1972, 72, 283-303.
Steiner, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48-76.
- [82] Pimentel, G. C.; McClellan, A. L.; *The hydrogen bond* (1960), W.H Freeman, S.Francisco.