

Simulazioni di sistemi chimici



Accuratezza dei risultati

Il risultato ottenuto sarà sempre influenzata da:

- 1) Accuratezza del modello
- 2) Campionamento dello spazio delle fasi.

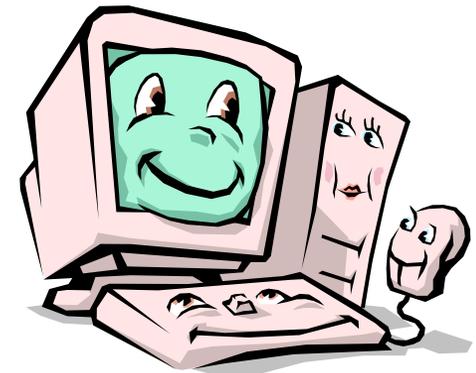


Simulazione di processi

... quando la simulazione e' indispensabile:

- 1) **Comprensione delle relazioni tra proprieta' microscopiche ed osservabili macroscopiche.**
- 2) **Integrare i dati sperimentali (N.M.R., X-Ray ...) per la determinazione della struttura di sistemi molecolari complessi.**
- 3) **Simulare processi in condizioni estreme, sperimentalmente non accessibili.**
- 4) **Anticipare dei dati sperimentalmente accessibili ma con tempi maggiori (ad es drug-design).**
- 5) **...**

Una simulazione è un esperimento, quindi soggetto a possibili errori. Bisogna perciò **stimare la “confidenza” di tali dati**, a partire dalle **approssimazioni** che si sono introdotte.



Modellizzare l'energia potenziale: i Campi di Forze

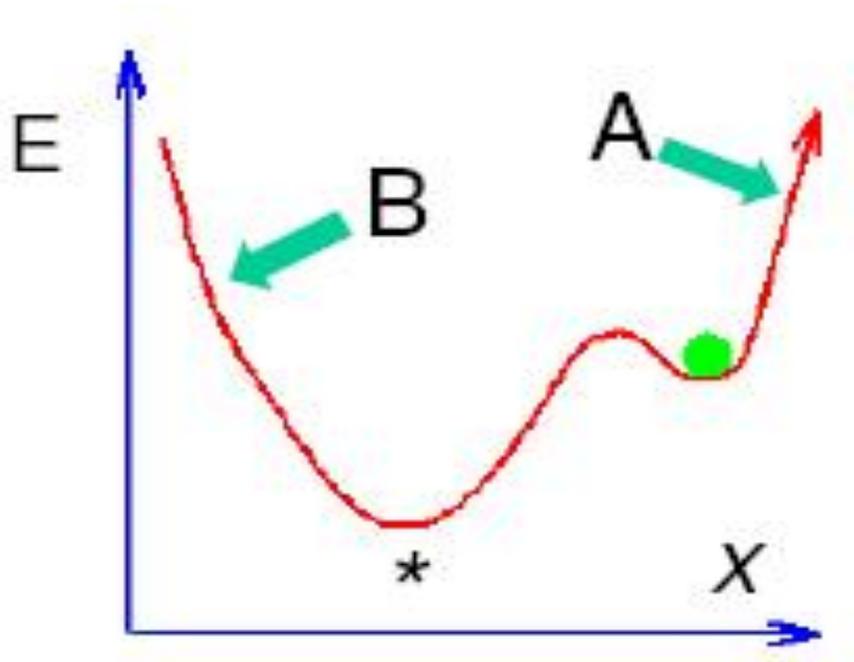
I parametri contenuti nei campi di forza sono il “cuore” di qualsiasi simulazione. Stabiliscono come ciascun atomo interagisce con il resto del sistema in studio.

Ugo Cosentino docet!

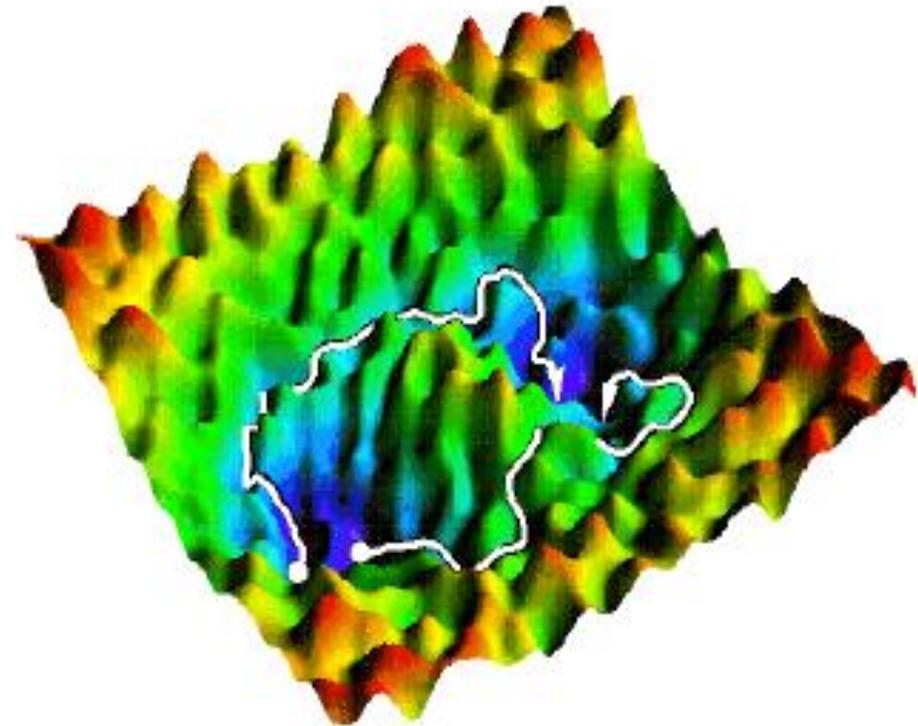
Lo spazio conformazionale

Esplorazione della superficie di energia potenziale

In due dimensioni:



In tre dimensioni:



Le superfici reali sono multidimensionali

Lo spazio conformationale

1) Esplorazione sistematica

Ex. n-decano:

sette angoli torsionali che possono assumere ognuno tre valori (gauche +, gauche - e trans) generano $3^7=2187$ conformazioni possibili.

E' possibile solo per sistemi molto semplici.

2) Ricerca del minimo energetico

La ricerca del minimo può essere condotta con diversi metodi.

Solitamente questi metodi sono basati sul calcolo delle derivate prime della funzione di potenziale rispetto alle coordinate o sul calcolo delle derivate seconde.

- Steepest Descent (calcolo della derivata prima)**
- Gradienti Coniugati (calcolo della derivata prima)**
- Metodo di Newton-Raphson (calcolo della derivata seconda)**

3) Esplorazione casuale

Due approcci possibili:

- a) generare strutture in modo che l'insieme rispetti la distribuzione di Boltzmann (metodo Metropolis-Montecarlo)**
- b) generare le conformazioni in modo arbitrario e poi a posteriori pesarle con una funzione di tipo Boltzmann.**

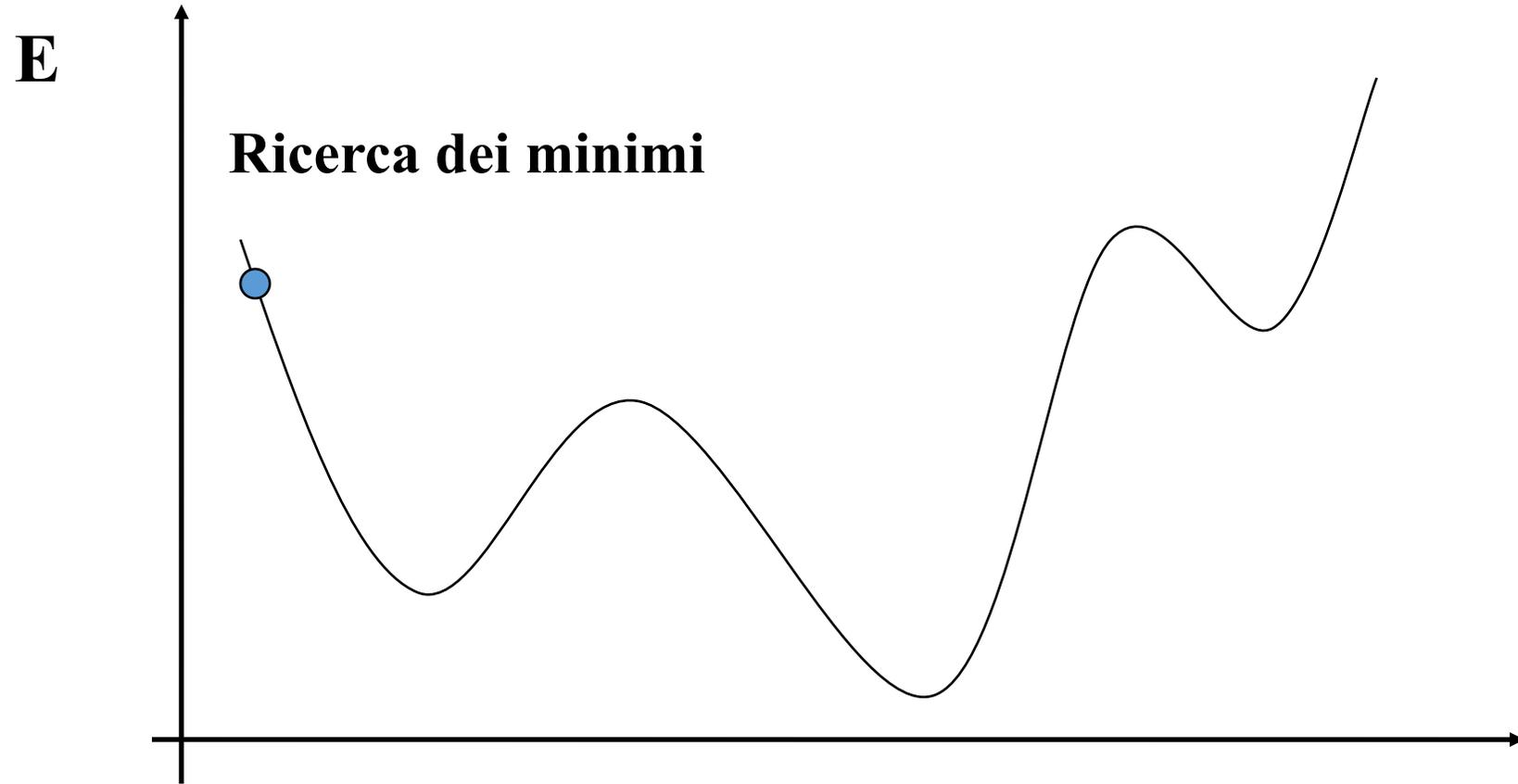
4) Dinamica Molecolare

Nelle simulazioni di Dinamica Molecolare il sistema è studiato **integrando l'equazione di Newton** per i singoli atomi.

Ogni atomo possiede una certa velocità (quelle iniziali verranno assegnate secondo la distribuzione di Maxwell-Boltzmann), ed è sottoposto a delle forze derivanti dal potenziale agente sulla sua coordinata nel sistema, queste forze generano delle **accelerazioni che modificheranno la traiettoria**.

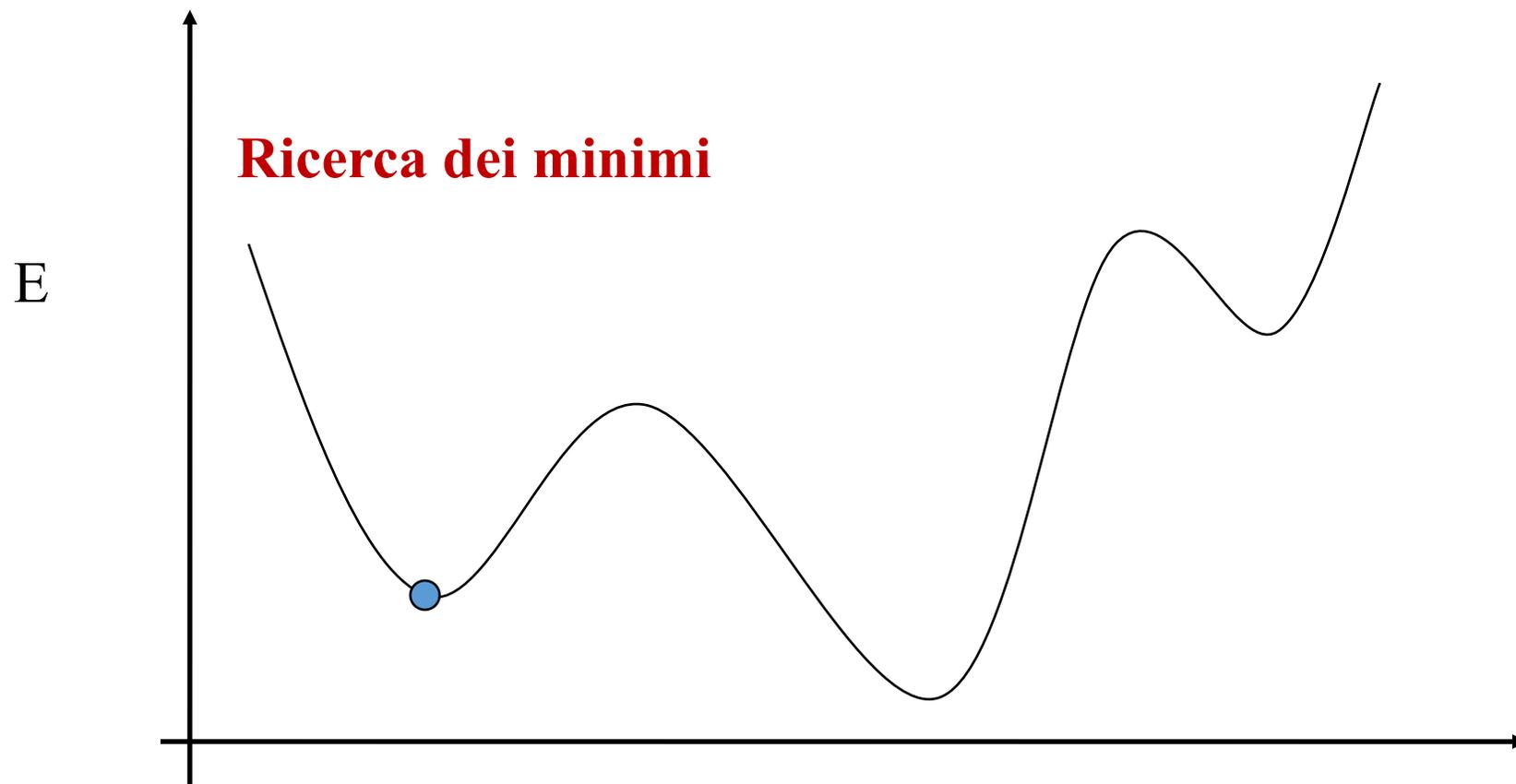
Il sistema, in funzione della energia iniziale **può esplorare la superficie conformazionale** anche al di là dei minimi relativi più vicini.

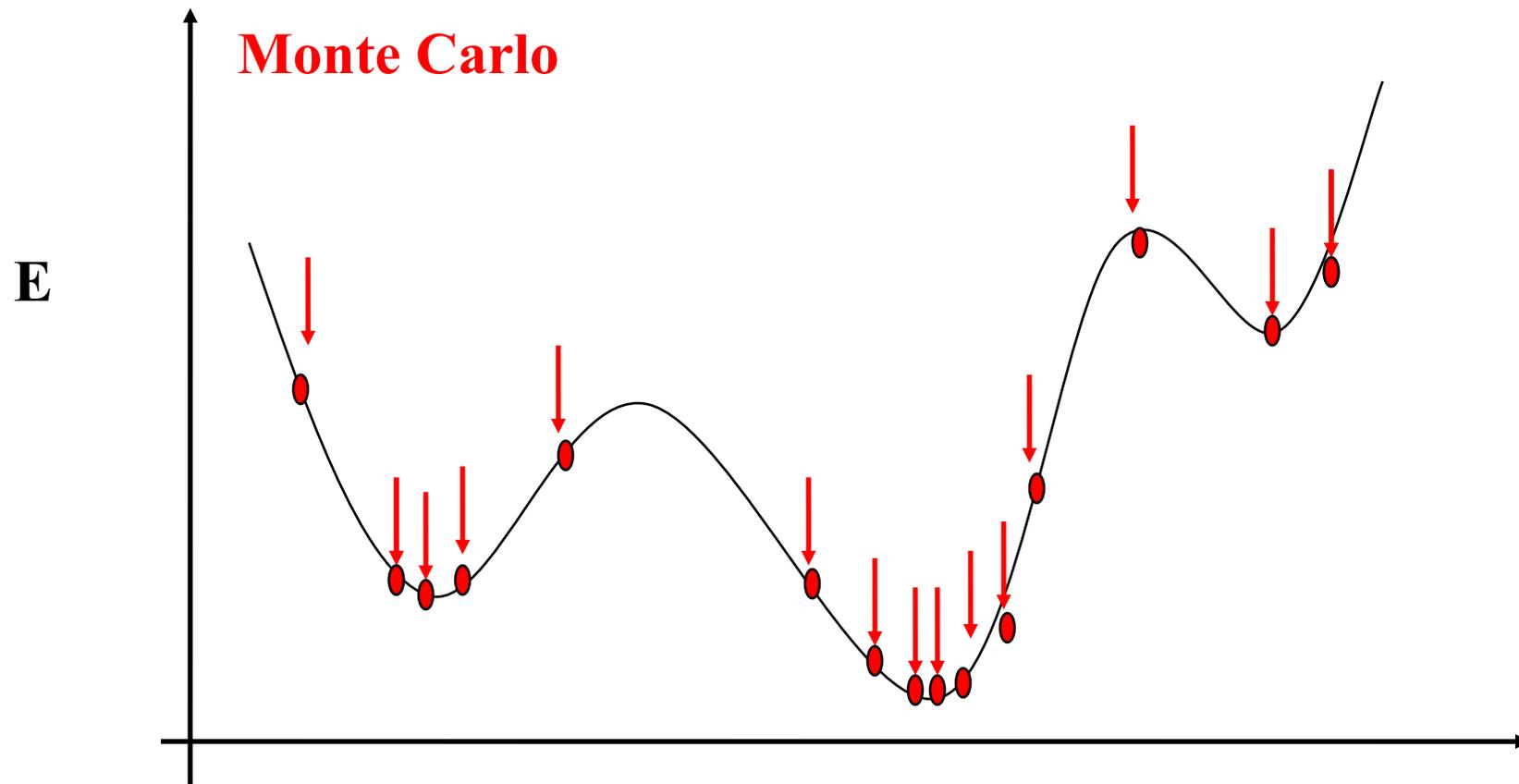
Analizzando l'energia potenziale del sistema lungo la traiettoria è possibile individuare le conformazioni in corrispondenza dei diversi minimi.



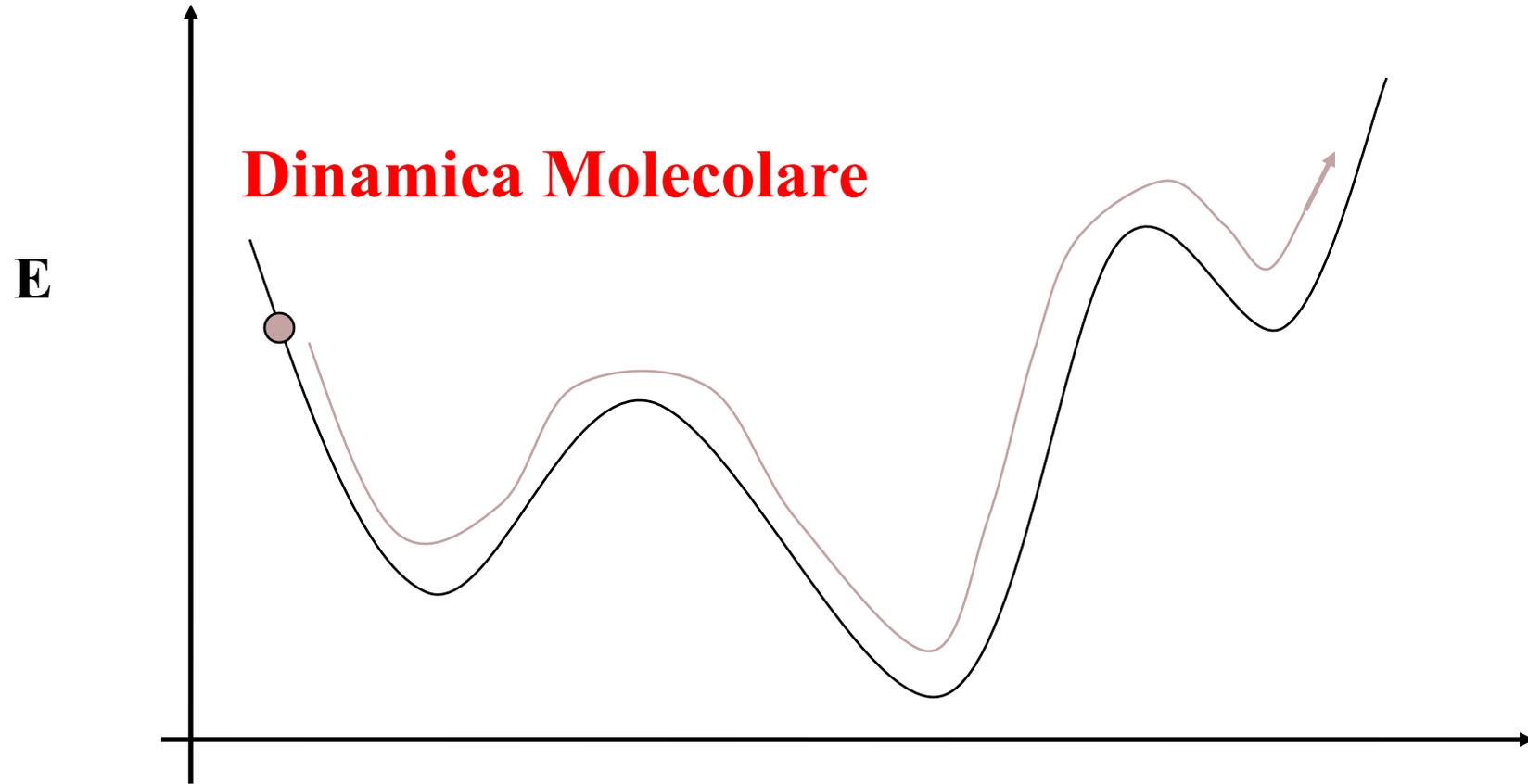








Dinamica Molecolare



Dinamica Molecolare

Le equazioni base della dinamica molecolare classica:

$$1) \quad \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) = m_i^{-1} \vec{F}_i$$

$$2) \quad \vec{F}_i = - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} V(\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$$

Le **proprietà** possono essere ottenute facendo una media lungo la traiettoria.

L'energia cinetica iniziale ci consente di superare eventuali barriere.

L'insieme così formato sarà del tipo NVE (*insieme microcanonico*)

Dinamica Molecolare: Integrazione delle equazioni del moto

L'**intervallo di integrazione** deve essere almeno 1/10 della frequenza del moto piu' alta.

Considerando che le frequenze dello stretching di alcuni legami sono dell'ordine di 10^{-14} s, spesso e' necessario scegliere intervalli temporali dell'ordine dei **femtosecondi** (10^{-15} s).

Per seguire traiettorie dell'ordine dei microsecondi (10^{-6} s) servono 10^9 punti.

Inoltre **la traiettoria va ripetuta** per verificare l'influenza delle condizioni iniziali

Dinamica Molecolare: Integrazione delle equazioni del moto

Metodo di Verlet:

$$\vec{r}_i(t + dt) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)dt + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)dt^2$$

$$\vec{v}_i(t + dt) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + dt))dt$$

Dinamica Molecolare: la Temperatura

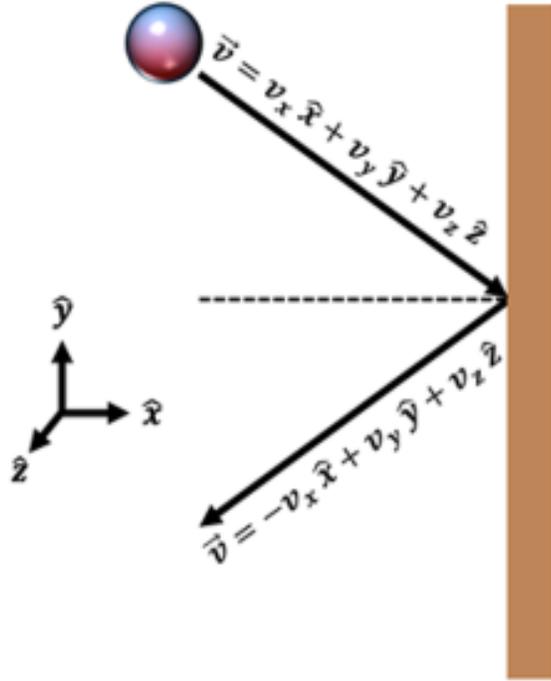
$$T(t) = \frac{m \langle v^2(t) \rangle}{3k_B}$$

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N \sum_{\xi} \vec{v}_{i,\xi}^2(t),$$

$$T = \frac{1}{N_{\text{steps}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{steps}}} T(t_i)$$

Dinamica Molecolare: la Pressione

Dalla variazione del momento in un urto è possibile valutare la pressione



$$\Delta p_x = 2mv_x$$

$$F_{\text{wall}}(t) = \sum_i^N \frac{\Delta \vec{p}_i(t)}{\Delta t} = \sum_k \sum_{\xi} \frac{2m v_{k,\xi}(t)}{\Delta t}.$$

$$P(t) = \dot{F}_{\text{Wall}}(t) / A.$$

Dinamica Molecolare – Step necessari

- 1) Definizioni delle coordinate e delle velocita' iniziali**
- 2) Scelta del campo di forze**
- 3) Definizione della topologia**
- 4) Definizioni delle condizioni in cui eseguire la dinamica**
- 5) Minimizzare la struttura**
- 6) Permettere al sistema di equilibrarsi**
- 7) Lanciare l'esperimento di dinamica vera e propria**
- 8) Monitorare il sistema lungo la traiettoria**
- 9) Analizzare i risultati**

Le forze intermolecolari in fase gassosa

- **Il gas ideale**
- **Il modello cinetico dei gas**
- **I gas reali**

Il gas ideale

- Legge di Boyle (1662) $V \propto 1/P$ o anche $PV = \text{costante}$ a T costante
- Legge di Charles (1787) $V \propto T$
- Principio di Avogadro (1811) $V \propto \text{numero di particelle}$

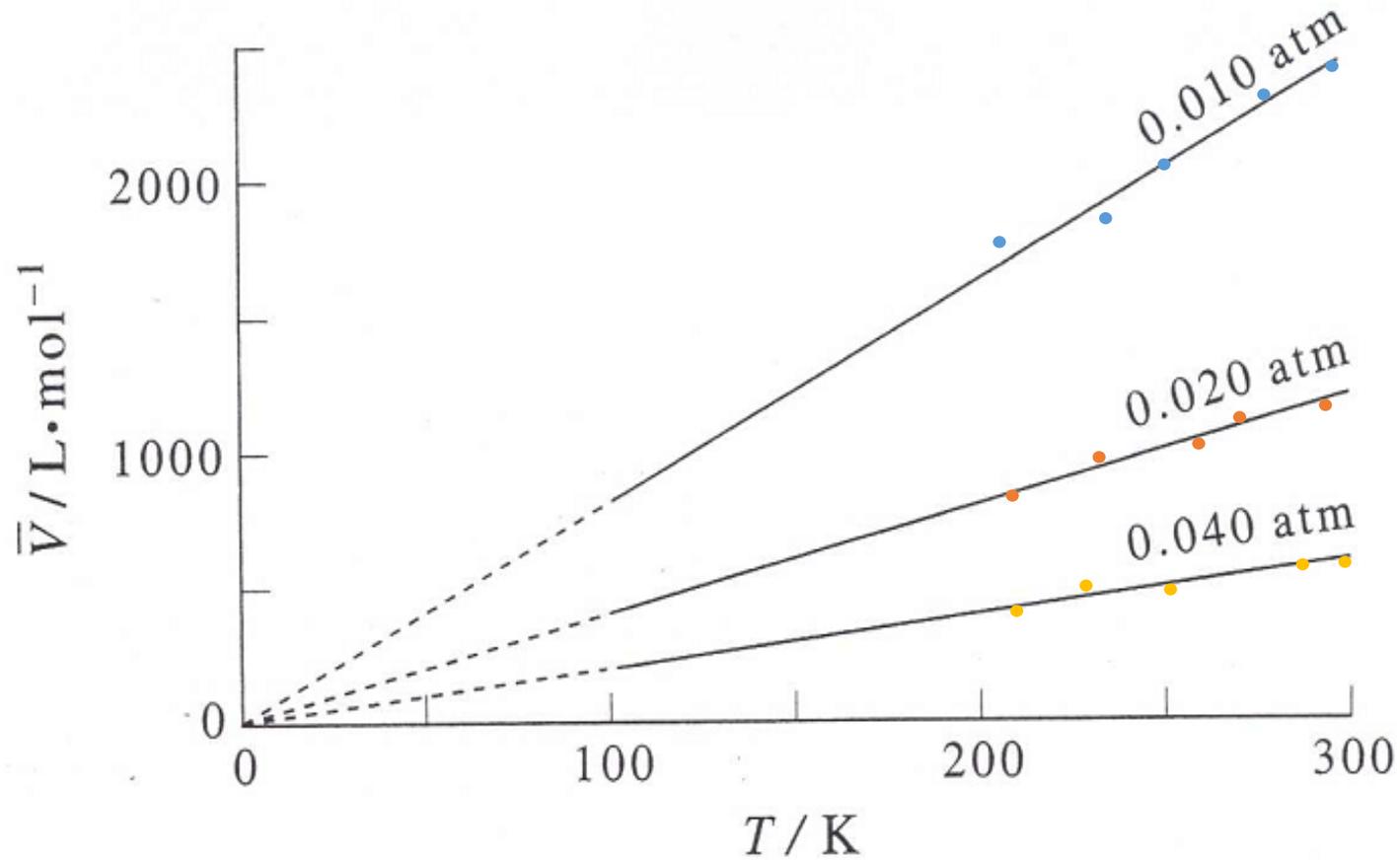
$$PV = nRT$$

R =

8,314472	J K ⁻¹ mol ⁻¹
0,08205784	L atm K ⁻¹ mol ⁻¹

(proposta nel 1834 da Émile Clapeyron)

Temperatura assoluta



$$T/\text{K} = \theta/^{\circ}\text{C} + 273,16$$

Modello cinetico dei gas

- **particelle sferiche di massa m , volume trascurabile, non interagenti ed in moto caotico incessante**
- **dimensioni delle molecole trascurabili
(molto minori del cammino libero medio)**
- **solo urti elastici. L'energia cinetica è conservata a T costante.**

Il modello cinetico lega la pressione del gas alla velocità quadratica media delle particelle:

$$pV = \frac{1}{3} nM_A c^2$$

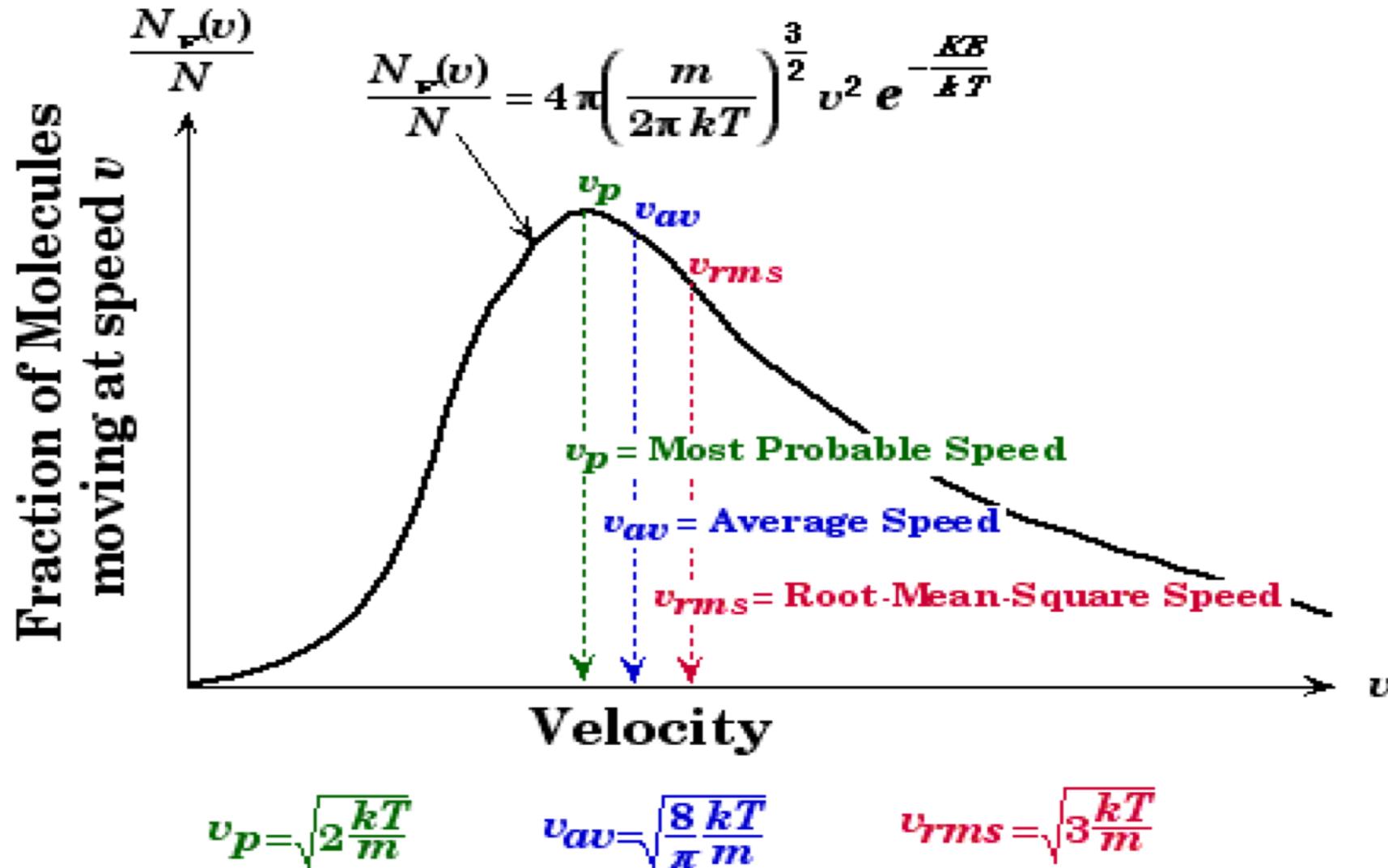
Dalla legge dei gas ideali:

$$\frac{1}{3} nM_A c^2 = nRT$$

$$c^2 = \frac{3RT}{M_A}$$

$$T = \frac{M_A}{3R} c^2$$

Distribuzione di Maxwell delle velocità



Ex. N_2 at 25°C

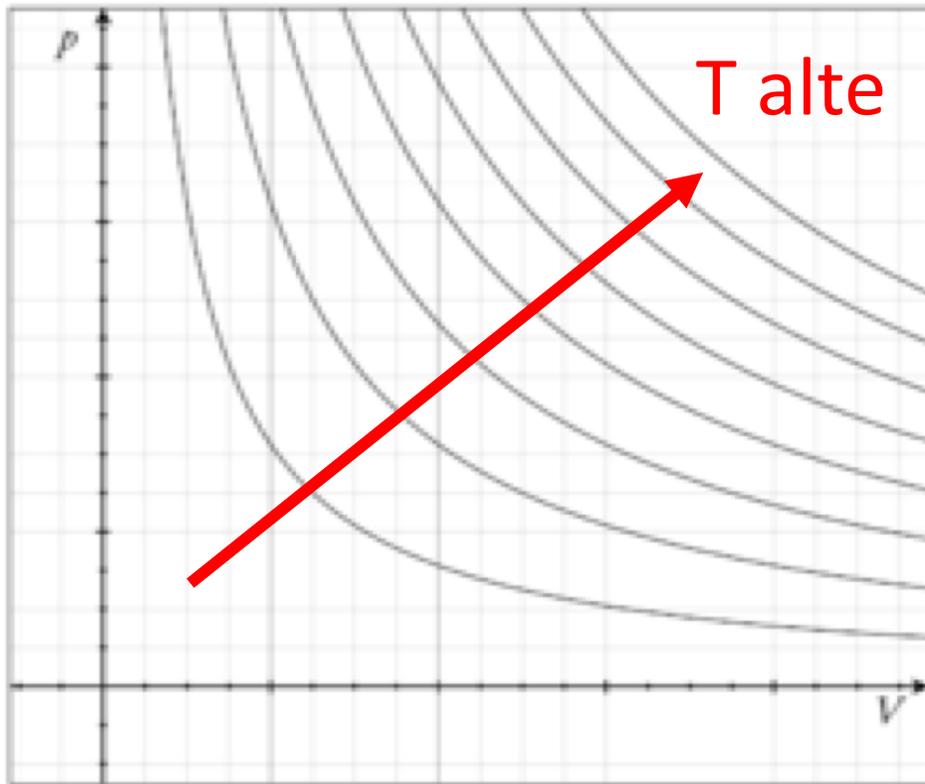
$$v_{mp} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} = 420 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = 475 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

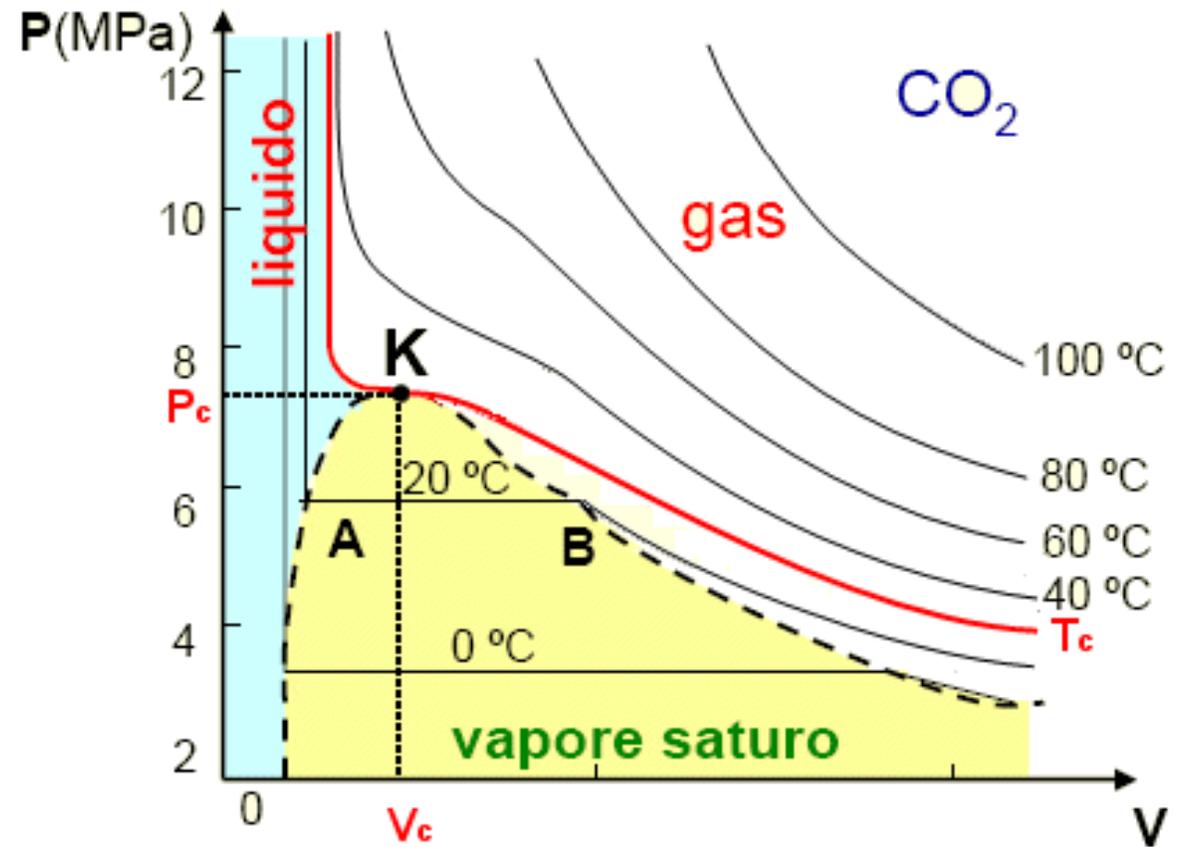
$$\langle v^2 \rangle = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} = 515 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

I gas reali

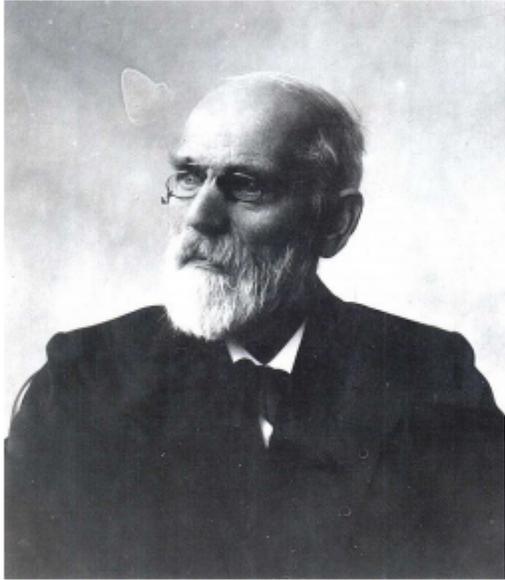
Gas ideale



Gas reale



Equazione di stato dei gas reali (1873)



Johannes Diderik van der Waals
Premio Nobel in fisica nel 1910

Il volume disponibile è minore del volume del recipienti (il gas non è puntiforme) ($V_{\text{disponibile}} = V_{\text{tot}} - V_{\text{escluso}}$)

La pressione reale esercitata dal gas è inferiore a quella prevista per effetto delle interazioni attrattive tra le particelle perché diminuisce il numero degli urti e diminuisce il momento trasferito sulla parete

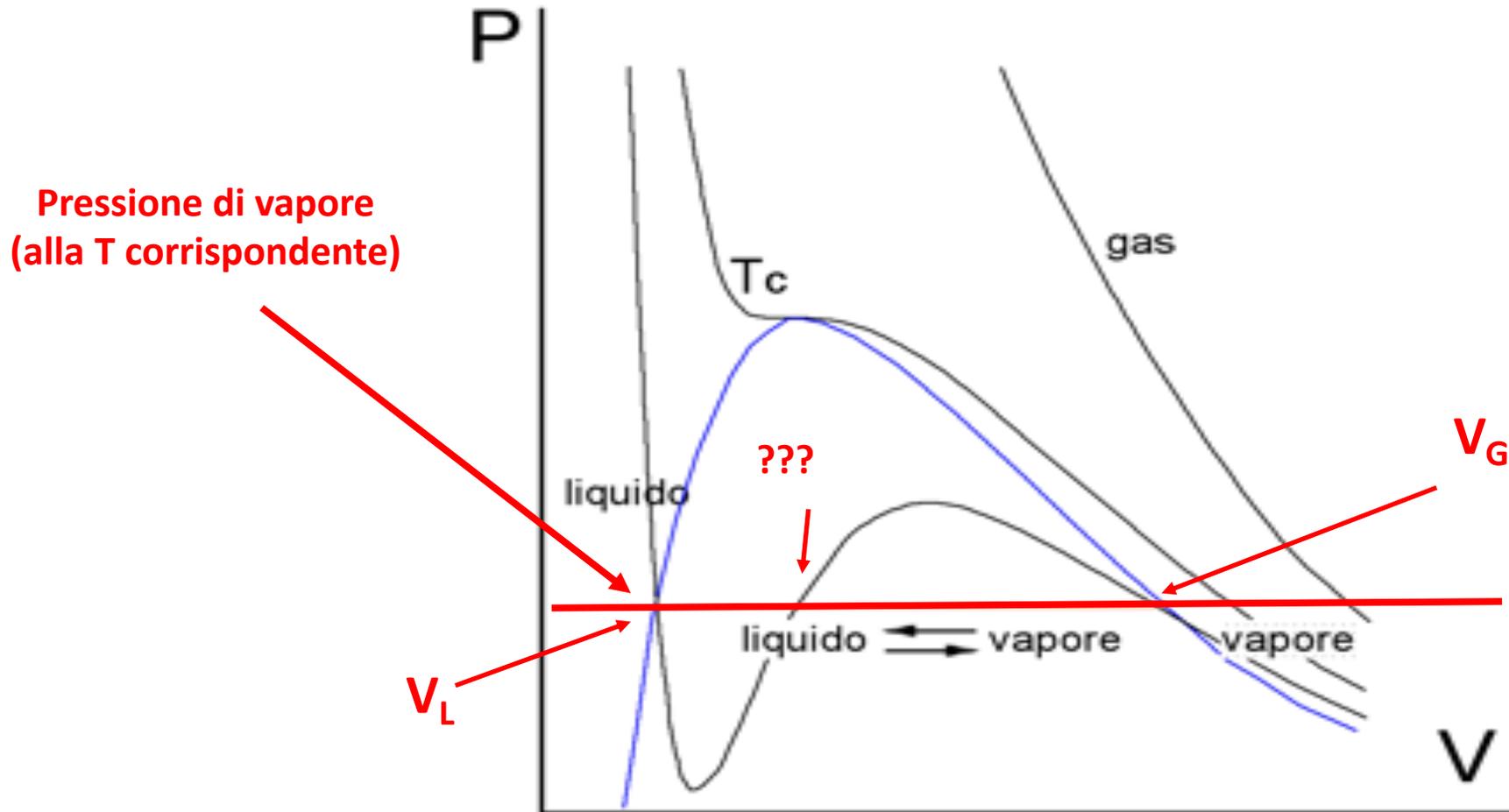
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Per $n = 1$ ed esplicitando p :

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

L'equazione di van der Waals

$$V^3p - V^2(RT + bp) + Va - ab = 0$$



Parametri di van der Waals

	a (atm L ² mol ⁻²)	b (10 ⁻² L mol ⁻¹)
He	0.035	2.37
Ne	0.214	1.71
Ar	1.363	3.22
Kr	2.349	3.98
Xe	4.250	5.11

Fattore di compressione (Z)

Definiamo il fattore di compressione come:

$$Z = \frac{(pV)_{reale}}{(pV)_{ideale}} \quad \text{ma } (pV)_{ideale} = n RT$$

Per una mole:

$$Z = \frac{pV}{RT}$$

E' una misura della non idealità del gas, vale 1 per i gas ideali

Fattore di compressione e idealità del gas

Valore di pressione	
Regione I (P molto basse)	Le molecole sono molto lontane le une dalle altre ($Z=1$)
Regione II (P moderate)	Le molecole sono vicine e prevalgono le forze attrattive ($Z<1$)
Regione III (P alte)	Molecole fortemente compresse, prevalgono le forze repulsive ($Z>1$)

$$Z = 1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \frac{b^2}{V^2}$$

Oltre il modello di van der Waals ...

l'equazione di Redlich-Kwong (1949)

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - B} - \frac{A}{T^{1/2}\bar{V}(\bar{V} + B)}$$

l'equazione di Peng-Robinson (1976)

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - \beta} - \frac{\alpha}{\bar{V}(\bar{V} + \beta) + \beta(\bar{V} - \beta)}$$

Espansione Viriale

$$p V_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

H. Kammerlingh-Omnes
(1901)

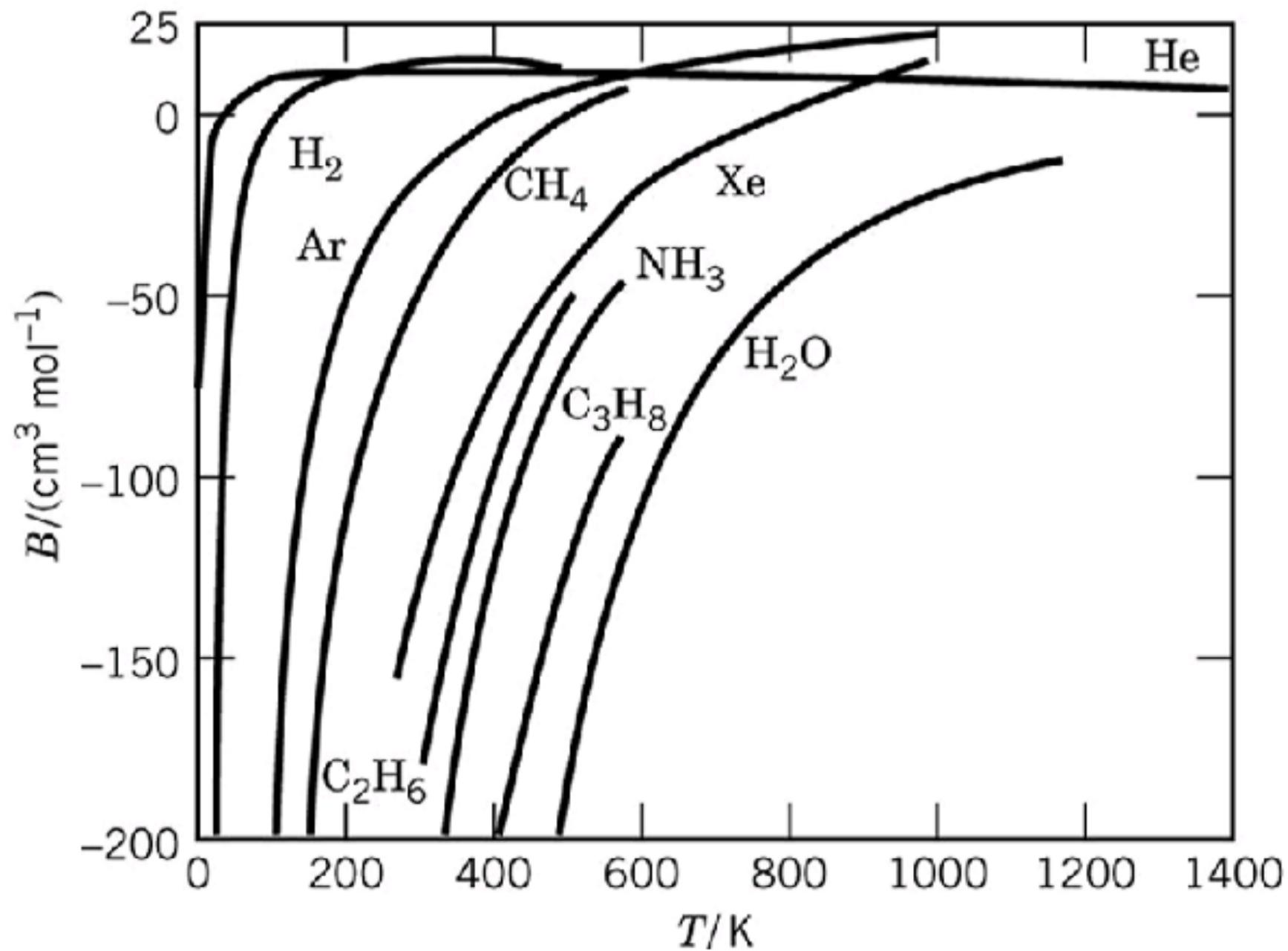
$$p V_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = B' + 2 C'p + \dots$$

Table 1.1 Second and Third virial Coefficients at 298.15 K

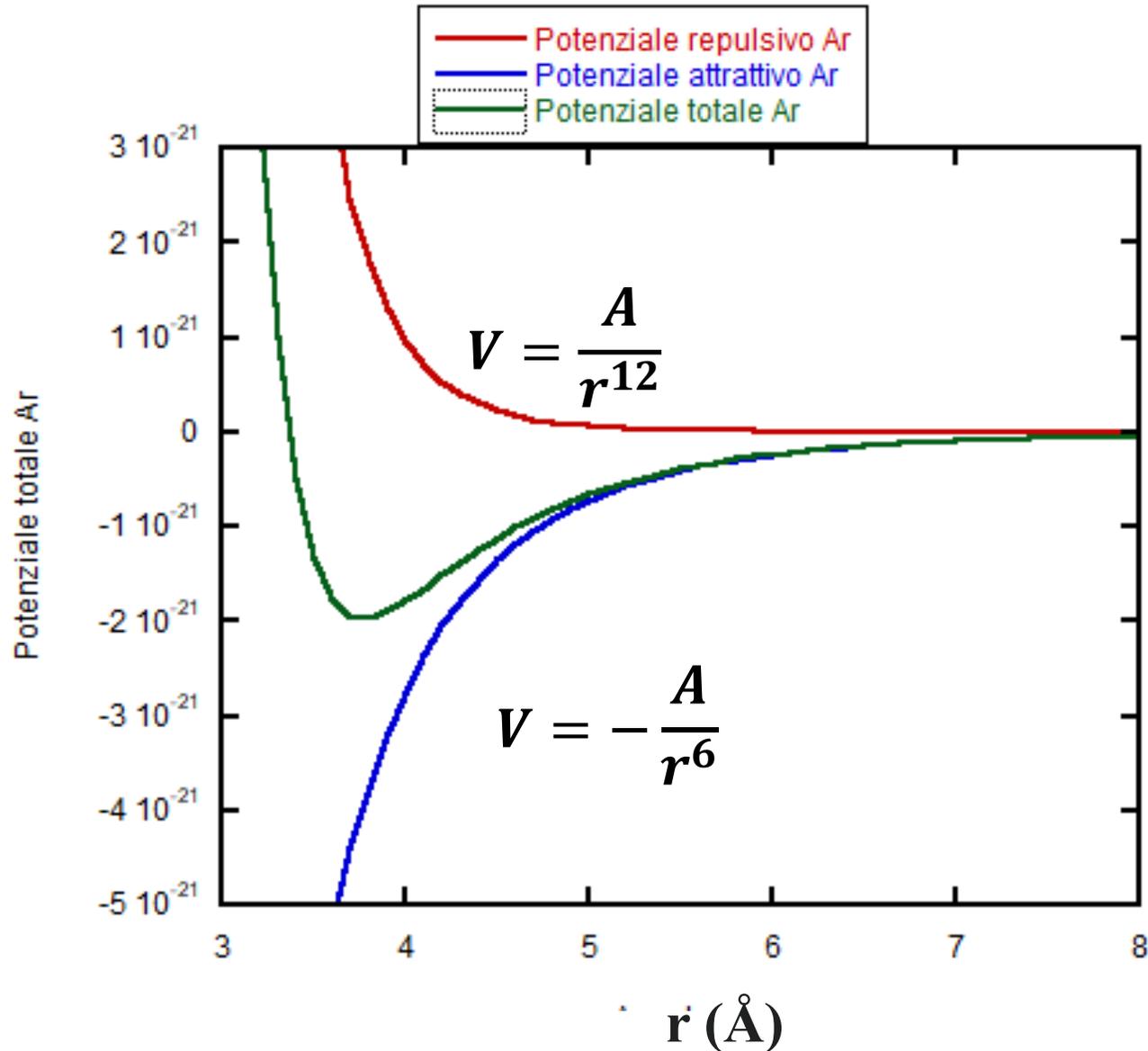
<i>Gas</i>	$B/10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$C/10^{-12} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}$
H ₂	14.1	350
He	11.8	121
N ₂	-4.5	1100
O ₂	-16.1	1200
Ar	-15.8	1160
CO	-8.6	1550

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$



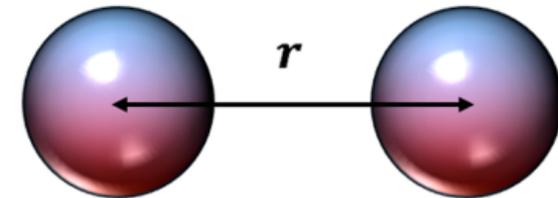
I coefficienti viriali dipendono da T (in figura il secondo coefficiente viriale B per diversi gas)

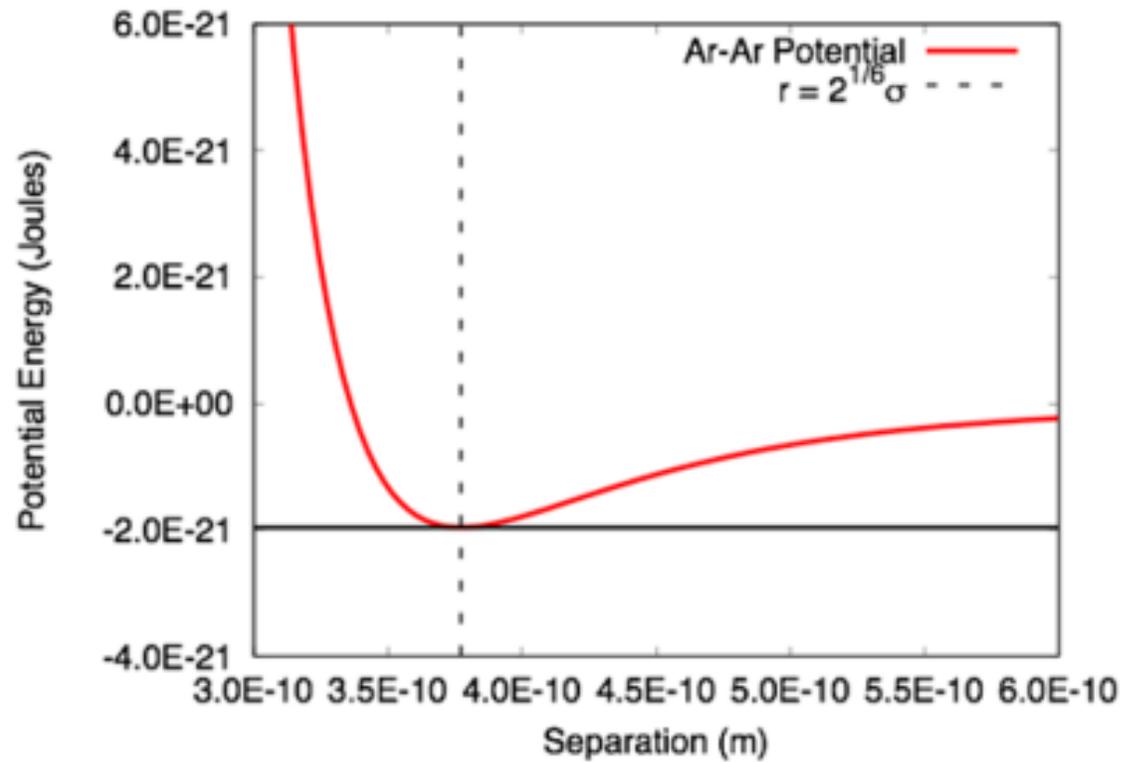
Interazioni attrattive e repulsive sono la causa del comportamento non-ideale dei gas.



Potenziale di Lennard-Jones

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

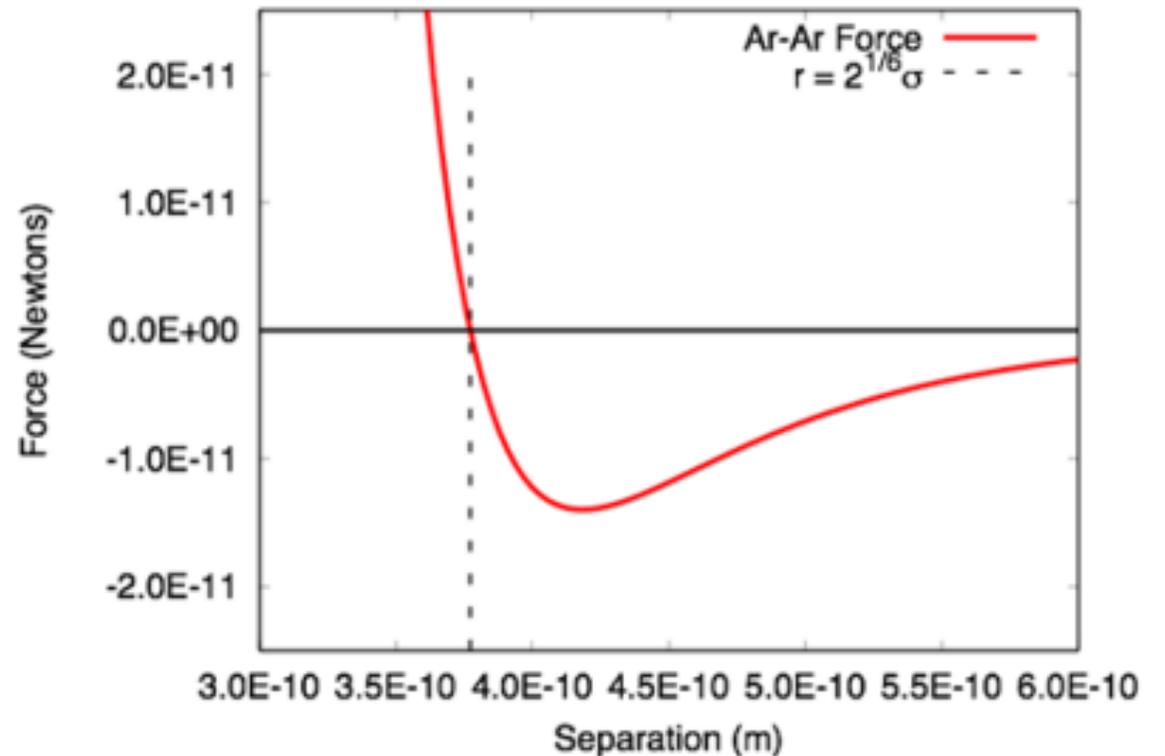




$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

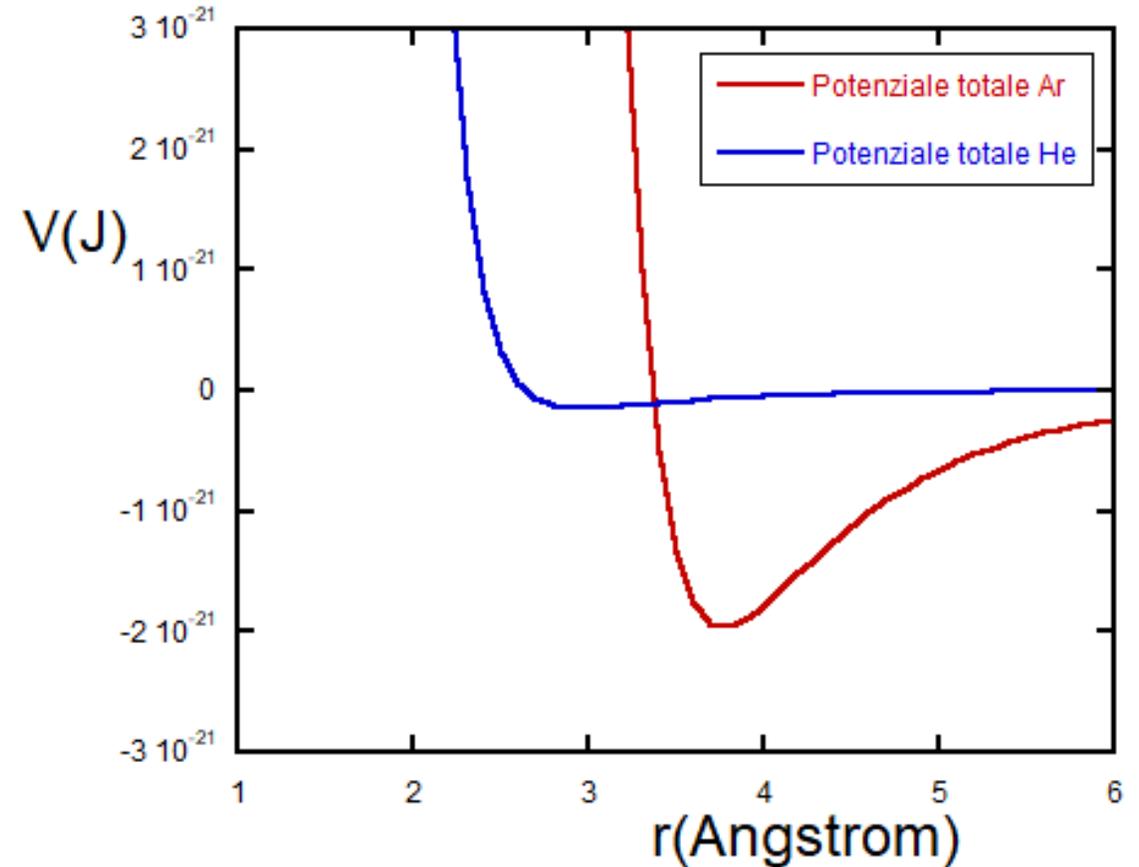
$$\vec{F}_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial V(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}}$$

$$\vec{F}_{ij}(\vec{r}_{ij}) = \frac{24 \epsilon}{\sigma} \left(2 \left(\frac{\sigma}{\vec{r}_{ij}} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{\vec{r}_{ij}} \right)^7 \right)$$



Particle	m (kg)	σ (m)	ϵ (J)
Helium	6.646e-27	2.64e-10	1.5e-22
Neon	3.350e-26	2.74e-10	5.6e-22
Argon	6.633e-26	3.3605e-10	1.9618e-21
Krypton	1.391e-26	3.58e-10	2.75e-21
Xenon	2.180e-26	3.80e-10	3.87e-21

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$



Utilizzare le simulazioni MD per:

1. Mostrare che alla stessa temperatura gas diversi possono comportarsi in modo diverso. Legare queste osservazioni alle dimensioni degli atomi considerati e ai valori dei parametri di van der Waals
2. Mostrare come la deviazione dalla idealità dipenda dalla temperatura
3. Mostrare come per lo stesso gas, a seconda della pressione, possano dominare le forze attrattive o repulsive attraverso l'utilizzo del parametro Z .
4. Descrivere, qualitativamente (osservando le traiettorie) il comportamento del gas in condizioni in cui dominano le forze attrattive e in condizioni in cui dominano le forze repulsive
5. Descrivere cosa succede quanto ci si avvicina alle condizioni di condensazioni di idealità.

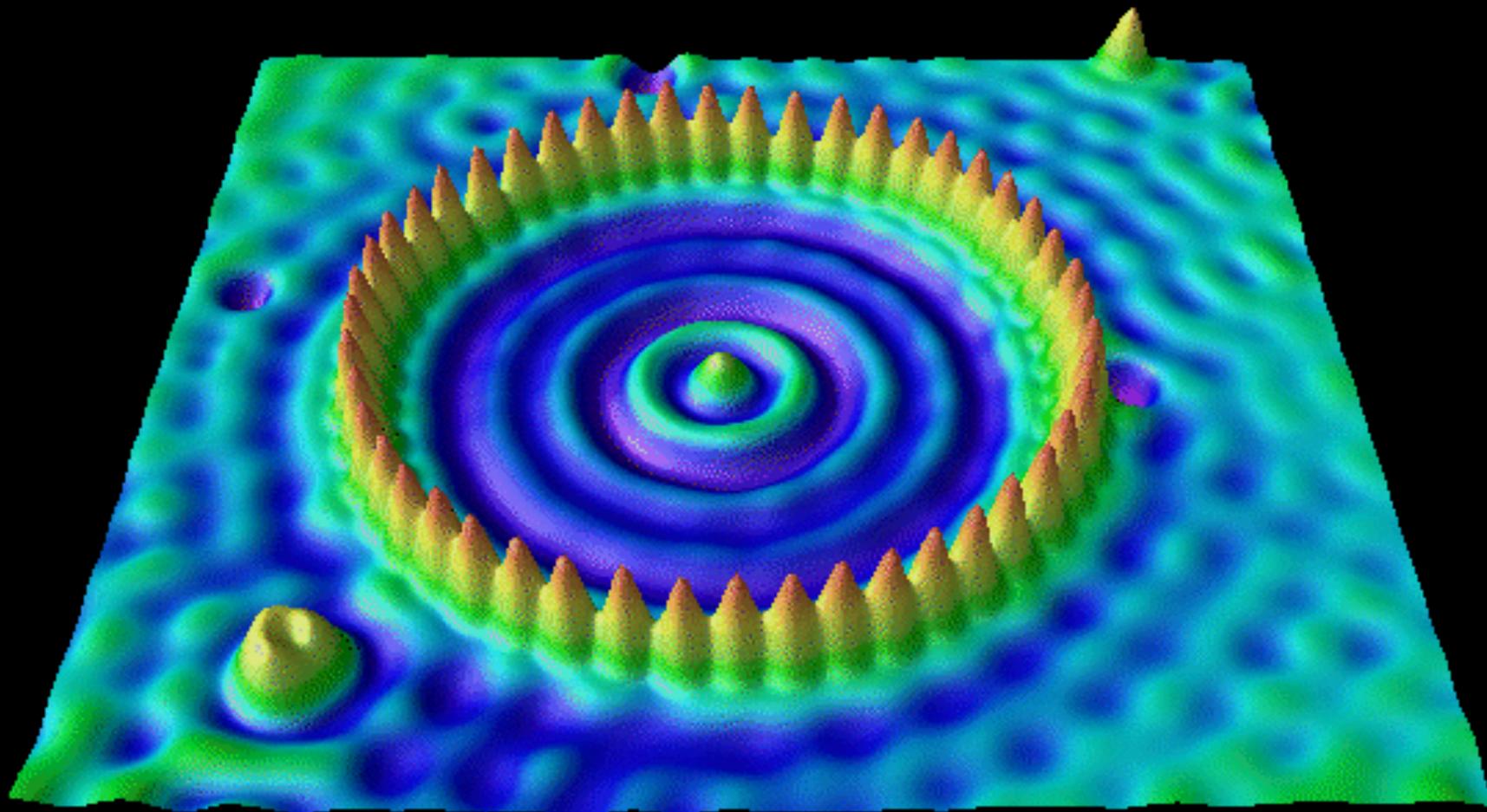
Perché simulazioni MD: Capacità

1. Usare la visualizzazione al computer come mezzo per raffinare modelli mentali di rappresentazione e interpretazione.
2. Progettare esperimenti numerici per analizzare modelli di interpretazione (enquiry and design).

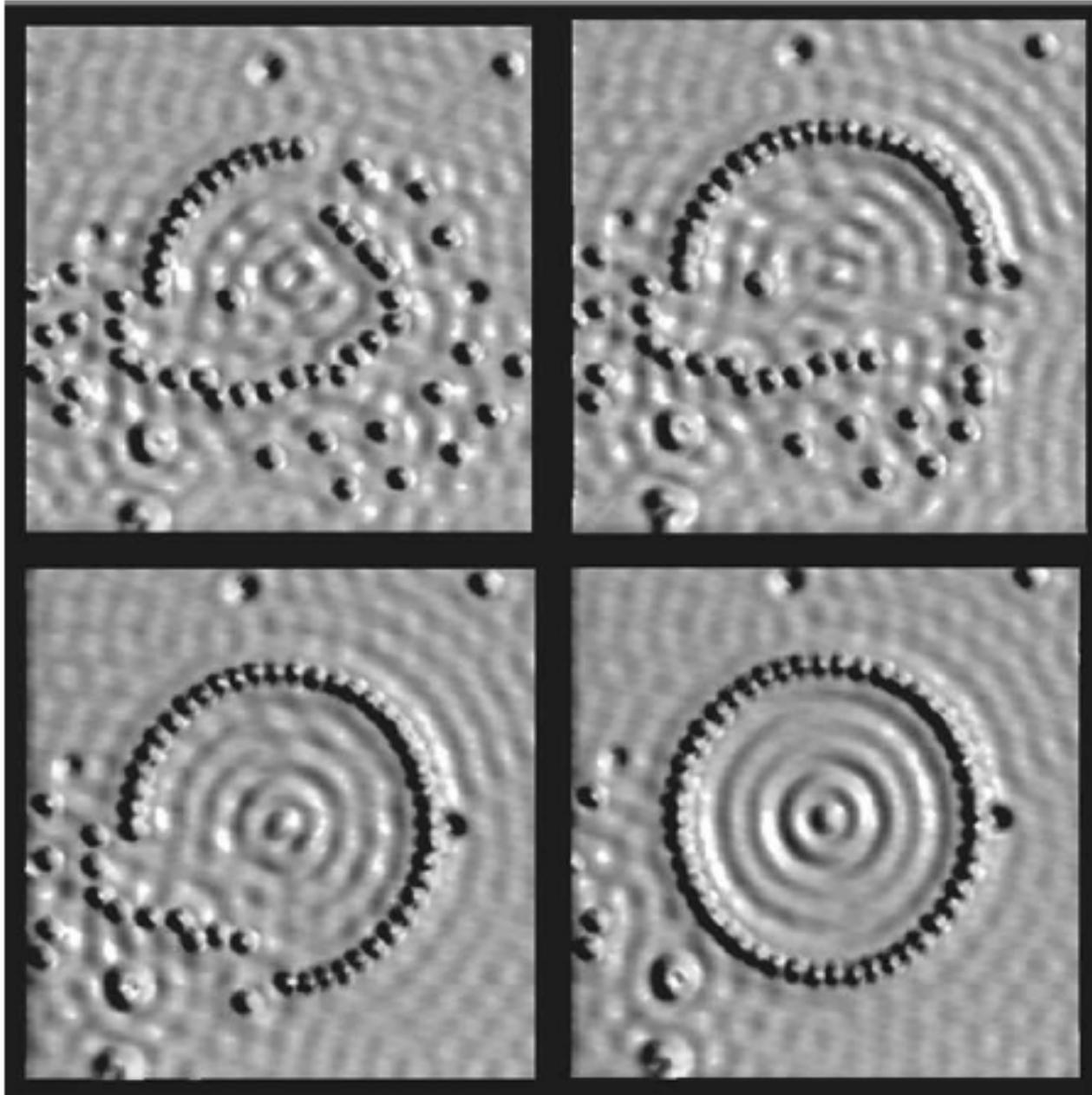
Perché simulazioni MD: Conoscenze

1. Valutare quantitativamente i parametri fisici che determinano le deviazioni dal comportamento ideale dei gas reali.
2. Conoscere la natura delle forze intermolecolari e valutare l'effetto di interazioni repulsive e attrattive.
3. Connettere i modelli di interpretazione microscopica al comportamento macroscopico dei gas reali.

Nanoscience



Quantum corral: 48 Fe atoms on Cu(111) ($r=7.3$ nm)



IBM's Quantum Corral. In **1993**, a ring of 48 iron atoms was arranged one at a time (four steps are shown) on a copper surface using the tip of a low-temperature STM. The STM was then used to capture an image of the ring, which measures about 14.3 nm across. The iron atoms confine some of the copper's surface electrons, and this barrier forces the electrons into quantum states, visible as concentric standing waves inside the corral.

Science Vol. 262, No. 5131, October 8, 1993.

La domanda è:

Può cambiare questo esperimento il modo di introdurre l'atomo agli studenti?

Inviare la risposta (e le vostre considerazioni) a:

elena.ghibaudi@unito.it

venanzi@uniroma2.it