

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FIRENZE



Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Laurea triennale in Chimica
Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff"

**Studio *ab initio*
del clatrato idrato di CO₂**

***Ab initio* study
of CO₂ clathrate hydrate**

Elaborato finale di

Roberto Amabile

Relatore

Prof. Gianni Cardini

Anno Accademico 2011/2012

Indice

1	Panoramica	3
1.1	Composti host-guest allo stato solido	3
1.2	Clatrati idrati	4
1.2.1	Formazione	4
1.2.2	Strutture e proprietà	6
1.2.3	Problemi e applicazioni	8
1.3	Clatrato idrato di CO ₂	13
1.3.1	Storia	13
1.3.2	Importanza e applicazioni	14
1.3.3	Diagramma di fase	16
I	Cenni teorici sulle simulazioni	17
2	Teoria del funzionale della densità	18
2.1	Meccanica quantistica molecolare	18
2.1.1	Densità elettronica	20
2.2	Funzionale della densità	20
2.2.1	Teoremi di Hohenberg-Kohn	20
2.3	Equazioni di Kohn-Sham	21
2.3.1	Confronto tra i metodi Hartree-Fock e Kohn-Sham	24
2.3.2	Funzionali di scambio-correlazione	26
3	Dinamica molecolare: classica e <i>ab initio</i>	28
3.1	Dinamica molecolare classica	28
3.1.1	Equazioni di Lagrange	28
3.1.2	Equazioni di Hamilton	30
3.1.3	Operatore di Liouville	31
3.1.4	Algoritmo di integrazione	32
3.1.5	Richiami di meccanica statistica ed ipotesi ergodica	35
3.1.6	Pregi e limiti del metodo	36
3.2	Dinamica molecolare <i>ab initio</i>	38
3.2.1	Dinamica molecolare di Born-Oppenheimer	38
3.2.2	Dinamica molecolare di Car-Parrinello	39
3.2.3	Efficacia della dinamica Car-Parrinello	40
3.2.4	Implementazione del metodo Car-Parrinello	42

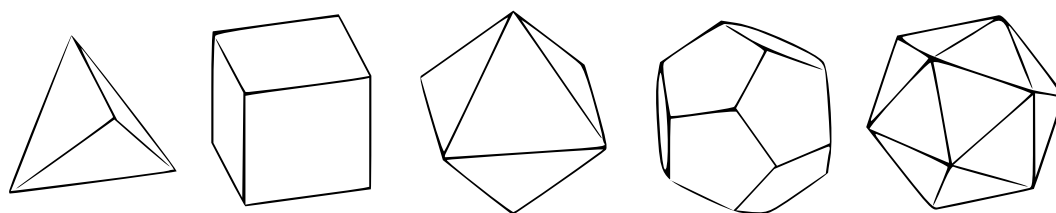
II	Simulazione	44
4	Cella	45
4.1	Geometria reticolare e gruppo cristallografico	45
4.2	Occupazione delle cavità	49
5	Simulazione	50
5.1	Isotopi utilizzati	50
5.2	Parametri generali di simulazione	50
5.3	Criteri di stabilità	51
5.4	Condizioni periodiche al contorno (PBC)	51
5.5	Stabilizzazione della cella	53
5.5.1	Cut-off	55
5.6	Termalizzazione	55
5.7	Accumulo	56
6	Analisi	61
6.1	Densità spettrale degli stati fononici	61
6.1.1	Trasformata di Fourier	61
6.1.2	Funzione di autocorrelazione	61
6.2	Funzioni di distribuzione radiale	65
6.2.1	Contatti	66
6.3	Polinomi di Legendre e disordine orientazionale	74

*Forse devo scusarmi:
è difficile essere chiari sulle cose che non ci sono chiare,
riuscire comprensibili ai non addetti senza annoiare
o [senza] scandalizzare gli addetti. [1]*

Primo Levi

A Marco Accorti

Prologo



Fin dall'antichità l'essere umano ha provato a spiegarsi come fosse fatta la realtà che lo circondava. Gli strumenti su cui poteva contare erano limitatissimi, poco poteva spingersi oltre i suoi cinque sensi. Spiegarsi come fosse fatta questa materia diventava oggetto di speculazione, pur di non lasciarsi domande in sospeso. I filosofi naturali, precursori degli scienziati odierni, ebbero le più suggestive intuizioni; queste, sorprendentemente, sono state più volte riprese dalla scienza.

Che dire di quel Pitagora, che vedeva la perfezione nel finito e nel discreto, tornato alla rivalsea con la teoria atomica di Dalton o con quella di Planck sugli stati quantizzati? E di quel Platone, che riteneva l'Universo di forma dodecaedrica (vedi *Fedone*), ripreso successivamente da alcuni ricercatori francesi tramite la sfera omologa di Poincaré ([2])? Si potrebbe dire che ebbero fortuna; che, fra tantissimi filosofi naturali e altrettante intuizioni, qualcuna doveva pur rivelarsi esatta in un oceano di sbagliate: stiamo infatti parlando di suggestioni, di quel piacere che provoca il riscontro di idee *iperuraniche* con la realtà delle cose.

La natura della materia è però diversa. La materia è fatta di finiti e di infiniti che si autocompenetrano, di continui e di discreti che convivono agli stessi livelli di trattazione, di simmetrie e asimmetrie che determinano le sue proprietà.

*Siamo ancora lontani dal possedere evidenze schiaccianti sulla finitezza dell'Universo. Ad ora l'ipotesi più accreditata e probabile è che sia infinitamente esteso; in ogni caso, poiché l'Universo ha un'età finita, possiamo osservarne solo un volume finito. Quindi tutto ciò che possiamo concludere dopo due millenni di congetture altalenanti è che l'Universo sia molto più grande del volume che riusciamo ad osservare direttamente.

Questo elaborato è in qualche misura simile alla speculazione dei filosofi, una speculazione che però ha il vantaggio di fregiarsi dei prodigi della scienza e della tecnica in campo conoscitivo (gnoseologico!), e di partire da modelli teorici che trovano riscontro in tanti e diversi esperimenti. Tentiamo di darci una spiegazione ai fenomeni simulandoli con gli elaboratori: se per un orizzonte di sperimentazioni l'esito è positivo, allora possiamo ragionevolmente assumere che le ipotesi si siano verificate, che le approssimazioni siano state valide, che il modello tutto sommato riesca a descrivere la realtà.

Siamo però consapevoli che ciò non basta perché la scienza non è fatta di sola verificabilità. Una teoria trova sempre più credito *anche e soprattutto* nei tentativi non andati a buon termine di chi aveva le più sincere intenzioni di smontarla[†].

In questo lavoro tratteremo dell'acqua in condizioni particolarissime, ma non per questo rare e poco interessanti. Discuteremo di clatrati idrati, composti di inclusione allo stato solido, fatte di gabbie di H₂O che imprigionano piccole molecole di gas. Questi clatrati sono strettamente imparentati col ghiaccio *comune*, ma a differenza del ghiaccio non sono fatti di sola acqua e fondono a temperature maggiori, perfino oltre i 10 °C. Sono strutture che riproducono i solidi perfetti, co-cristalli costituiti di tanti solidi regolari, se non regolarissimi come il dodecaedro di cui dicevamo prima. Ci focalizzeremo sul clatrato di CO₂.

Per riprodurre il comportamento in fase condensata di sistemi molecolari che danno interazione di legame a idrogeno abbiamo utilizzato calcoli e simulazioni *ab initio*.

È importante per sistemi così polarizzabili (come CO₂) poter calcolare forze intermolecolari accurate, altrimenti l'analisi dei dati di simulazione può portare a risultati lontani dai dati sperimentali.

Per questa ragione abbiamo preferito la dinamica molecolare *ab initio* secondo l'algoritmo Car-Parrinello rispetto alla più tipica dinamica classica, incapace di calcolare efficacemente delle forze realistiche tra particelle quantistiche a meno di mettere a punto un potenziale semiempirico *ad hoc*.

[†]Esempio tipico - suo malgrado - è quello di Camillo Golgi [3], coriaceo sostenitore della *teoria nervosa diffusa*: dedicò molte sue ricerche a confutare la natura neuronale del sistema nervoso *ma* con esse fornì i mezzi più efficaci per confermarla. È curioso notare che queste ricerche che in un certo senso gli si sono *ritorte contro* gli siano valse il premio Nobel per la medicina nel 1906!

Capitolo 1

Panoramica

1.1 Composti host-guest allo stato solido

H. M. Powell coniò nel 1945 il termine “clatrato”, dal latino *clathratus* che significa “chiuso con inferriate”, “sbarrato”,. Il termine venne subito usato per i composti di inclusione con l'idrochinone ed era specifico per i casi in cui il *guest* (“ospitato”) è tenuto dall'*host* (“ospitante”) solido in una cavità simile ad una gabbia*. L'uso si è gradualmente ampliato per includere molti aspetti della chimica dei composti molecolari di inclusione allo stato solido ed è diventato quasi un sinonimo di “composto di inclusione allo stato solido”.

Solo con l'avvento delle moderne tecniche ai raggi X con diffrattometri CCD ([5]) è stata compresa pienamente la struttura di questi composti di inclusione, come per altri aspetti della chimica supramolecolare. La scoperta che i clatrati imprigionassero le molecole del *guest* o con una cavità dell'*host* oppure, più comunemente, con vuoti tra gli interstizi lasciati dagli *host* durante la cristallizzazione, ha ispirato la progettazione dei moderni *host* supramolecolari che possono imprigionare *guest* sia allo stato solido che in soluzione. Esistono tuttavia due differenze fondamentali tra la chimica molecolare *host-guest* e la chimica più tradizionale dei clatrati allo stato solido: l'*host* in un clatrato è l'intera matrice solida (spesso cristallina) e le cavità che contengono il *guest* non hanno bisogno di appartenere alle singole molecole di *host*; i clatrati sono spesso non-stechiometrici, sono frequenti casi in cui non tutte le cavità nel cristallo sono riempite dal *guest*.

*“Host” e “guest”, che sono termini *contrari* in inglese, andrebbero tradotti in italiano con la stessa parola: *ospite*. Talvolta si può dedurre il significato dal contesto, come nel caso di “squadra ospite” in ambito sportivo (la squadra che è ospitata), oppure “famiglia ospite” in ambito sociale (la famiglia che ospita, accoglie). In questo lavoro abbiamo scelto di mantenere i termini originali “host” e “guest”. Il termine “ospite”, invece, ha subito un'evoluzione semantica tale da assumere anche il significato contrario a quello etimologico, rendendosi inservibile per testi scientifici salvo perifrasi che graverebbero sulla fluidità del testo. Per un approfondimento su questo fenomeno, detto “*enantiosemia*”, vedere [4].

Interagendo spesso con forze deboli e formando perciò addotti a basse costanti di associazione, la chimica dei guest molecolari di inclusione allo stato solido ha molte più importanti applicazioni, incluse: la separazione di miscele di composti molto simili, anche enantiomeri; conservazione, deposito e immagazzinamento di sostanze gassose e tossiche; stabilizzazione di composti reattivi; lento rilascio di farmaci in condizioni fisiologiche; controllo di cammini di reazione tramite l'inclusione in reazioni vessel o channel (topochimica).

Una molecola host capace di formare un clatrato non è detto che lo formi *necessariamente*, in particolare se cristallizza in assenza di un guest adatto. Il cristallo puro, senza cavità, si chiama "fase α " (come il ghiaccio I_h). La stessa molecola che cristallizza in una forma contenente cavità "vuote", prive di molecole guest, è chiamata fase β_0 o *apohost* (dal greco *apó* = da, lungi; indica separazione, perdita, allontanamento). Spesso gli apohost sono abbastanza instabili e problematici da caratterizzare perché convertono quasi immediatamente nella forma α . Guest e apohost insieme danno il clatrato.

I clatrati sono chiamati con una sorprendente varietà di nomi a seconda delle preferenze dei ricercatori; i termini "clatrato", "composto di inclusione", "pseudopolimorfo", "solvato", "solvatomorfo" e "co-cristallo" hanno tutti più o meno lo stesso significato: un cristallo che comprende più di un tipo di molecola discreta. Queste diverse fasi host-guest hanno la stessa struttura cristallina matriciale della fase β_0 e sono chiamate le fasi $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$. Se un'altra forma cristallina viene isolata, allora le viene data un'altra lettera greca: fase γ , etc. Distinguere queste forme cristalline può rivelarsi un'ardua impresa poiché sono molto simili tra loro e deve essere utilizzato l'arsenale completo di metodi di caratterizzazione per percepire queste sottili differenze: diffrazione a singolo cristallo e a polvere, metodi termodinamici quali DSC e TGA, adsorbimento del gas guest, microscopia ottica etc.

1.2 Clatrati idrati

1.2.1 Formazione

I clatrati idrati sono composti di inclusione allo stato solido in cui piccole molecole di guest sono confinate all'interno di gabbie formate dai contatti a idrogeno di molecole di H_2O (sia legami covalenti O-H sia legami a ponte idrogeno). I clatrati idrati sono co-cristalli – diversi quindi dal ghiaccio, composto di sola H_2O – e perciò possono avere proprietà fisiche e chimico-fisiche sensibilmente diverse dal ghiaccio, come ad esempio il punto di fusione. Molte specie non polari (o quasi), incapaci di legare l'acqua a ponte idrogeno, formano clatrati idrati. Nel 1810 Sir Humphrey Davy isolò per primo nella storia il clatrato

di Cl_2 da una soluzione acquosa di cloro raffreddata sotto i $9,0^\circ \text{C}$. Ipotizzò la formula minima $\text{Cl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, confermata poi nel 1823 da Michael Faraday. Nonostante la struttura fosse sconosciuta, i ricercatori scoprirono ben presto un'ampia gamma di clatrati con guest come SO_2 (1829, de la Rive), Br_2 (1876, Alexeyeff), alcani, metano incluso (1888, Villard); gas nobili (1923, de Forcrand), H_2S , CS_2 , N_2O e altri ancora. In tutti questi casi, il guest è imprigionato dentro le cavità del clatrato e non instaura alcuna interazione forte (legame a ponte idrogeno, dipolo-dipolo, etc.) con la matrice host di H_2O . Composti come alcoli, acidi e ammoniaca, capaci di queste forti interazioni, non formano generalmente idrati, sebbene si conoscano rari esempi di anioni (e.g. F^-) incorporati nella cornice host senza che ne causino il collasso. Si tratta comunque di un tipo di inclusione distinta dalla formazione di idrati stechiometrici coi sali metallici quali $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, il quale realmente contiene il complesso di coordinazione discreto $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

I clatrati idrati solidi si formano in condizioni particolari di temperatura e pressione. Sono spesso solidi stabili ben sopra il punto di fusione a 0°C del ghiaccio I_h (esagonale) anche a pressioni vicine a 1 atm. Esistono perfino clatrati idrati con gas stabili a $31,5^\circ\text{C}$. Riguardo a questa proprietà Davy commentò, scrivendo del clatrato di Cl_2 (al tempo gas ossimuriatico):

Nei libri di chimica viene generalmente scritto che si possa condensare e cristallizzare l'acido ossimuriatico a bassa temperatura; io ho provato con vari esperimenti che non è questo il caso. La soluzione di acido ossimuriatico in acqua si congela molto più rapidamente dell'acqua pura, ma il gas puro seccato con muriato di calce [NdR: cloruro di calcio anidro] non affronta nessun cambiamento, quantunque sia la temperatura da 40 a sotto 0° Fahrenheit.

Questa grande stabilità termica è un problema notevole nell'industria del gas naturale,

- Il gas naturale (principalmente metano) è trasportato tramite gasdotti che partono dai luoghi di estrazione, come ad esempio da regioni di permafrost o da fondali marini a bassa temperatura (Alaska, Siberia, Mare del Nord) e finiscono nelle regioni di utilizzo (in qualsiasi parte del globo). Questi gasdotti sono soggetti a possibili ostruzioni dovute alla formazione di clatrati idrati, fino a bloccare del tutto il rifornimento.
- Un altro grande problema è la formazione di clatrati idrati sulle teste di foratura. Milioni di dollari sono dedicati alla deumidificazione, al riscaldamento del gas, all'aggiunta di una grande quantità di inibitori cinetici e termodinamici per impedire la formazione di clatrati idrati e arginare il problema.

1.2.2 Strutture e proprietà

Fatte salve le impurezze, il ghiaccio “normale”, I_h , non può includere molecole di guest. Tuttavia, in presenza di specie che formano idrati, avviene una reazione template nella quale le cavità poliedriche sono formate intorno al guest a seconda della grandezza di quest'ultimo. Queste cavità sono composte quasi esclusivamente di anelli a cinque e sei membri tramite legami a idrogeno (figura 1.1) e sono indicati con apici a seconda del numero di ogni tipo di anello presente nella gabbia.

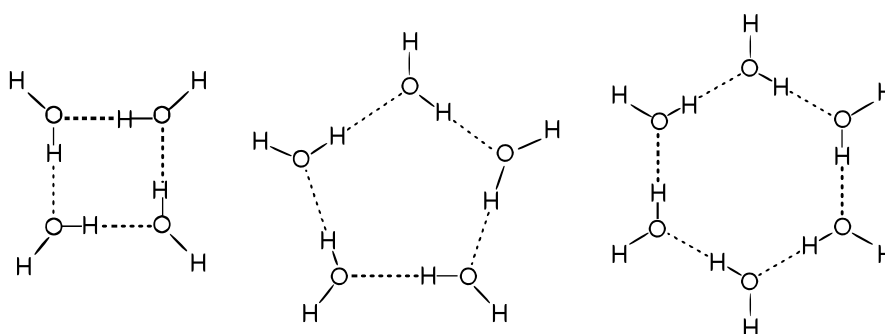


Figura 1.1: [6] - Gli anelli (a 4, 5 e 6 termini) formati da legami a ponte idrogeno tra molecole d'acqua che possiamo trovare nelle strutture dei clatrati idrati. Gli anelli a 4 termini si trovano solo nei clatrati di tipo H .

Quasi tutti i clatrati formano una delle due strutture base, chiamate tipo I e tipo II . I clatrati tipo I sono composti da due 5^{12} e otto $5^{12} 6^4$ gabbie fuse insieme. Ci sono pochissime eccezioni a questi due tipi base, a fronte di 100 composti guest con cui formare clatrati. Generalmente, piccoli guest occupano piccole cavità di tipo 5^{12} . Le piccole differenze tra la grandezza di questa cavità nelle strutture I e II possono influire significativamente sulla struttura adottata. Perciò il guest più piccolo, l'argo (raggio 1,92 Å) occupa le più piccole cavità 5^{12} della struttura II , come fanno N_2 e O_2 . Metano e H_2S (raggi 2,18 e 2,29 Å, rispettivamente), sebbene siano ancora abbastanza piccoli da entrare nelle cavità 5^{12} , formano gli idrati di struttura I . Elio, idrogeno e neon sono piccoli tanto da diffondere attraverso le “inferriate” dei legami a idrogeno della gabbia e non formano idrati. La gabbia più grande $5^{12} 6^2$ trovata negli idrati a struttura I è larga abbastanza da intrappolare molecole di diametro fino a circa 6,0 Å (e.g. etano, CO_2) e gioca il ruolo principale di stabilizzare la struttura in quasi tutti gli idrati a struttura I , essendo il sito preferito dalla maggior parte dei guest. La cavità $5^{12} 6^4$ può contenere molecole fino a 6,6 Å, come propano e isobutano. Perfino l'n-butano può essere imprigionato in condizioni limitate di temperatura e pressione se un piccolo co-guest è disponibile a riempire le piccole cavità 5^{12} . La gamma di dimensioni del guest e del loro effetto sul tipo strutturale adottato è riassunto in figura 1.2.

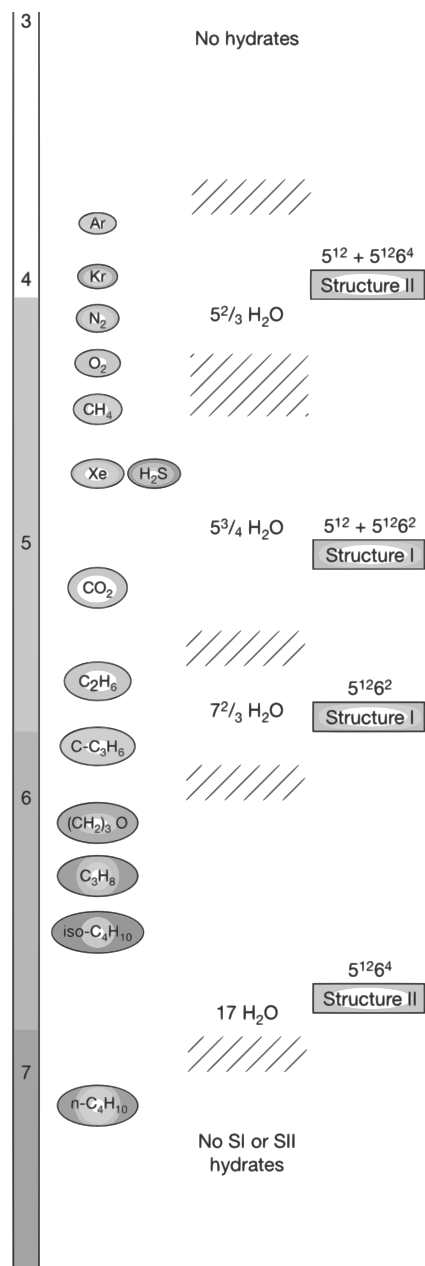


Figura 1.2: [8] - Guest e grandezza delle cavità nei clatrati. Lungo la linea si trova la grandezza delle molecole di guest nel clatrato. Le aree ombreggiate e i numeri sulla destra quando è possibile formare il clatrato e - in quei casi - il numero di molecole d'acqua nei clatrati occupati da occupanti a singolo guest mostrati sulla sinistra. Per esempio, sia CH₄ che CO₂ hanno un numero di idratazione tipico di 5,75 e occupano ambo le cavità 5¹² e 5¹² 6² della struttura *I*. C₃H₈, invece, è così grande che può entrare solo nelle cavità più grandi 5¹² 6⁴ presenti nella struttura *II*.

È possibile in linea teorica occupare tutte le cavità con una molecola guest dalla dimensione adatta, in realtà alcune gabbie rimangono vuote: in natura i clatrati hanno più acqua della composizione ideale. Per esempio, si determinò che il clatrato idrato di cloro originale (dopo qualche controversia) aveva una formula empirica di $\text{Cl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, comparato con le ideali 7,66 molecole d'acqua per una struttura di tipo *I* con solo le cavità $5^{12} 6^2$ occupate. Nella stragrande maggioranza dei casi solo un massimo di una molecola di guest può occupare ogni gabbia data. Ad alta pressione i piccoli guest, particolarmente H_2 , possono formare clatrati con fino a due molecole di guest nelle gabbie piccole e quattro nelle gabbie grandi del clatrato di struttura *II* [7]. Poiché la frazione molare dell'acqua nelle strutture di clatrato idrato è spesso superiore all'85%, vale la pena comparare l'effetto che le molecole guest hanno sulle proprietà fisiche del clatrato rispetto al ghiaccio. Dati da misure della larghezza di riga della spettroscopia di risonanza magnetica nucleare per protoni (^1H -NMR) allo stato solido indicano che a temperature inferiori ai 50 K le strutture degli idrati, come il ghiaccio, sono rigide. Sopra questa temperatura, le singole molecole d'acqua interne alle strutture degli idrati cominciano a subire la diffusione orientazionale e traslazionale. A 273 K, il tasso di diffusione è 100 volte superiore quello del ghiaccio. Orientazioni a sito fisso occorrono circa ogni $10 \mu\text{s}$, comparati con i $21 \mu\text{s}$ del ghiaccio. Questa rapida diffusione ha anche un effetto sulla costante dielettrica massiva del materiale che è circa metà di quella del ghiaccio. Tuttavia, dati nel lontano infrarosso (FIR, i.e. bassi numeri d'onda) suggeriscono che i legami a idrogeno siano di forza simile a quelli nel ghiaccio. Infatti, le lunghezze dei legami a idrogeno determinate alla struttura cristallina ai raggi X sono circa l'1% più lunghi che quelli del ghiaccio I_h nelle gabbie 5^{12} non occupate. Un'altra differenza notevole è che la conducibilità termica dei clatrati è circa 5 volte più alta dell' I_h : troviamo riscontro di questa differenza nel coefficiente di espansione termica, generalmente molto più alto per i clatrati che per il ghiaccio.

1.2.3 Problemi e applicazioni

Già nel 1934 era noto che i gasdotti si otturassero non solo per via della solidificazione dell'acqua "normale" a ghiaccio, ma anche a causa della formazione di questi clatrati idrati. La combinazione di acqua e idrocarburi anche a temperature sopra 273 K, meglio se sotto pressione, sono condizioni ideali per la formazione di clatrati. Da allora molto si è appreso e compreso di questo fenomeno, ma più passa il tempo più le condizioni di perforazione e trasporto si estremizzano e più la formazione di clatrati diventa non più un piccolo incidente di percorso trascurabile, ma un problema che esige risoluzione. Anche per questo la ricerca sui clatrati idrati è seguitissima ([8]).

Un altro aspetto importante riguarda non solo il trasporto, ma anche l'estrazione dei gas. I giacimenti di gas in riserve naturali sono tipicamente saturi d'acqua. Come il gas si espande nelle teste di pozzo o nei separatori, la temperatura scende tanto da formare questi clatrati solidi che bloccano le tubature e compromettono le attrezzature e la stessa estrazione. La formazione di clatrati, inoltre, sottrae al petrolio la sua frazione più leggera e meno viscosa, rendendolo più pesante e bituminoso. La decomposizione di idrati *in situ* e quindi la ridissoluzione delle molecole di idrocarburi a basso peso molecolare ridurrebbe la viscosità del petrolio grezzo e semplificherebbe di molto l'estrazione di tali depositi.

Le industrie del petrolio e del gas hanno sviluppato molti metodi per combattere i problemi dovuti alla formazione dei clatrati, sia in termini di trattamento del gas e delle attrezzature di scavo e recupero, sia nella progettazione e ottimizzazione dell'estrazione, allo scopo di minimizzare le condizioni di formazione dei clatrati ed evitare la loro deposizione. Si stima infatti che tra il 5% e l'8% dei costi totali di estrazione sono dedicati alla risoluzione di questo problema (ca. 1 mld US\$ annui: [6]). Tra i più importanti metodi abbiamo:

- deumidificare il gas naturale
- riscaldare il gas a temperature superiori alla temperatura di fusione dell'idrato
- abbassare la pressione del gas al di sotto della pressione di formazione dell'idrato
- influenzare il diagramma di fase di formazione dell'idrato iniettando grandi quantità di inibitori quali metanolo, glicole o soluzioni di sale, sebbene questi ultimi possano essere spesso corrosivi (sono noti come inibitori termodinamici);
- ridurre il tasso di formazione dell'idrato tramite l'uso di inibitori a basso dosaggio: aggiungere piccole quantità di materiali organici polimerici, che inibiscono la nucleazione di cristalli idrati (i.e. agiscono come inibitori cinetici) come ad esempio il PVP (*polivinilpirrolidone*, vedi in figura 1.4).

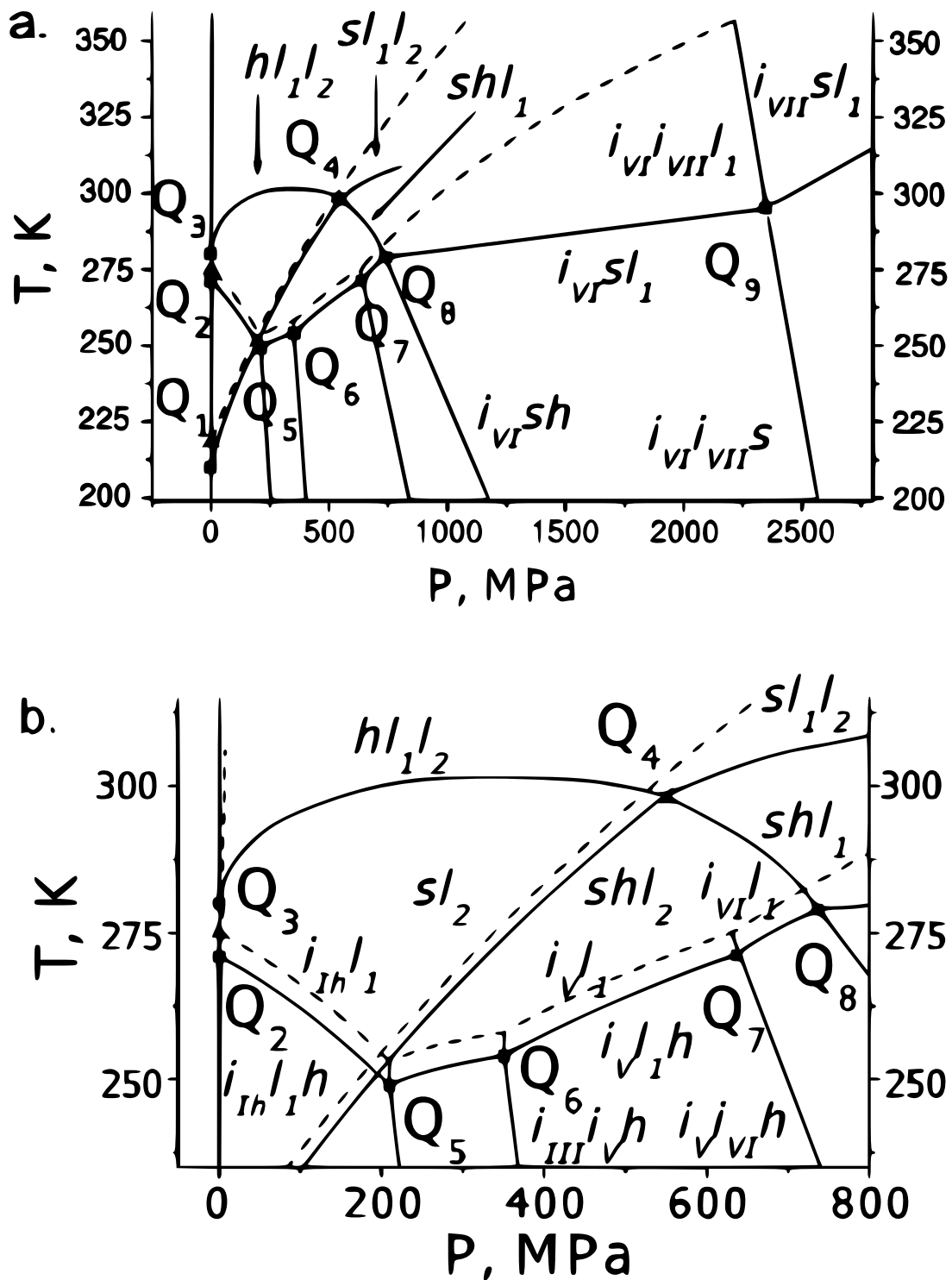


Figura 1.3: [58] - Diagramma di fase del sistema $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ in funzione della pressione e della temperatura: h, clatrato di CO_2 di tipo I; l_1 , fase liquida ricca di H_2O ; l_2 , fase liquida ricca di C_2O ; s, CO_2 solida; i_{Ih} , i_{III} , i_V , i_{VI} , i_{VII} , ghiaccio tipo Ih, III, V, VI e VII, rispettivamente; Q_1 , punto quadruplo hl_2gs ; Q_2 , punto quadruplo $i_{Ih}l_1hg$; Q_3 , punto quadruplo l_1hl_2g ; Q_4 , punto quadruplo l_1hl_2s ; Q_5 , punto quadruplo $i_{III}i_{Ih}l_1h$; Q_6 , punto quadruplo $i_{VI}i_{III}l_1h$; Q_7 , punto quadruplo $i_Vi_{VI}l_1h$; Q_8 , punto quadruplo i_Vl_1hs ; Q_9 , punto quadruplo $i_{VII}i_{VI}l_1s$. I triangoli corrispondono ai punti tripli dei rispettivi sistemi a singola componente; le curve di equilibrio bifasico di questi sistemi sono disegnate a tratti.

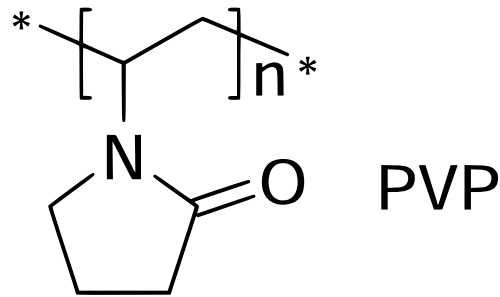


Figura 1.4: [6] - Polivinilpirrolidone, costituito da monomeri di 1-vinil-2-pirrolidone. Solubile in acqua, alcoli e altri solventi, offre numerose applicazioni alimentari, farmacologiche, mediche, cosmetiche e industriali, tra cui l'inibizione cinetica dei clatrati.

Oltre ai problemi di post-estrazione, la presenza di uno strato di clatrato idrato di gas nella terra durante la perforazione può avere effetti catastrofici, compromettendo il giacimento e l'equipaggiamento da estrazione. La composizione del clatrato evolve drasticamente nel tempo (dovuta ai repentini cambiamenti di pressione e temperatura), causando molti problemi quali danni alla strumentazione, rilascio di gas incontrollato, scoppi, incendi e dispersione di gas fuori dall'involucro. In séguito, vaste indagini geologiche hanno portato alla determinazione della curva di distribuzione dei clatrati variando diverse grandezze quali volume, temperatura di deposito, pressione ai pori, porosità delle rocce e permeabilità. Strati particolarmente spessi di clatrati naturali possono capitare nei giacimenti sotto il permafrost oppure sotto il fondo dell'oceano. L'azione è generalmente improntata o a impedire la decomposizione del clatrato, oppure almeno a promuoverne la formazione in una maniera controllata e gestibile. Mentre la formazione di clatrati con gas naturali è attualmente considerata un pungolo costoso dall'industria del petrolio, appena finirà il combustibile fossile naturale proprio quei clatrati di metano potranno diventare una preziosa risorsa combustibile. Il calcolo della densità del metano dentro il clatrato, $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, suggerisce che il clatrato equivale a una forma del gas altamente compressa (la quantità di metano immagazzinata negli idrati è 184 volte il volume equivalente di gas a temperatura e pressione standard) [6], malgrado la sua instabilità e la pressione relativamente bassa. L'energia di reticolo del clatrato di CH_4 è tale che solo il 10% dell'energia utilizzabile per la combustione del metano sarebbe necessaria a decomporre l'idrato.

Stime piazzano le riserve mondiali di gas naturali idrati tra i $5 \cdot 10^{12}$ e i 10^{13} m^3 sulla Terra, principalmente in regioni di permafrost dell'Alaska e della Siberia, nonché ulteriori $5 - 25 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ di gas negli oceani, principalmente intorno all'America Centrale. Questa prospettiva è circa il doppio della riserva totale di combustibile fossile: un'enorme ricchezza di energia che diventerà sempre più importante come il combustibile fossile

finirà. Già nella Federazione Russa (ex URSS) l'enorme deposito di clatrati di CH_4 a Messoyakha è stato usato come fonte di gas naturale dal 1971.

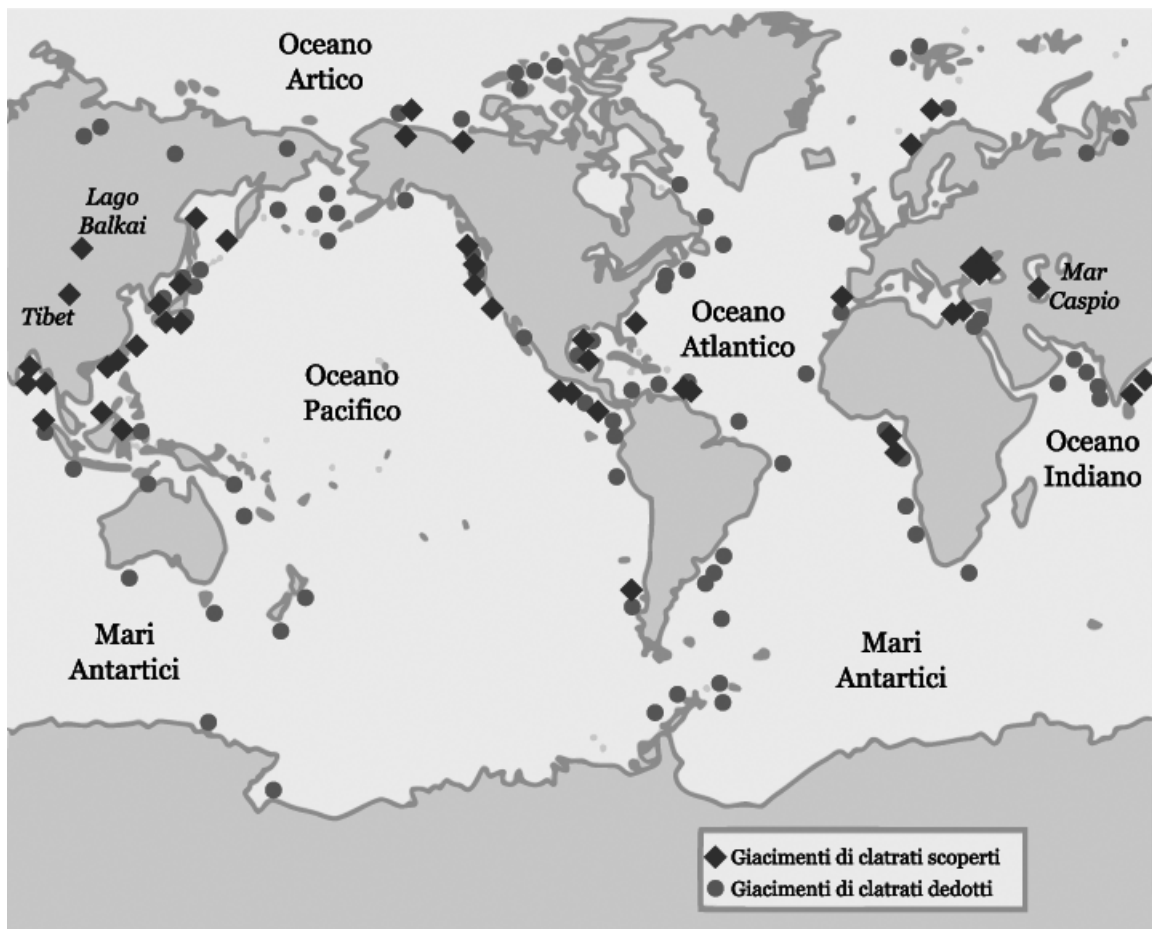


Figura 1.5: [9] - Mappa dei giacimenti di clatrati di CH_4 ([9]). I quadrati scuri indicano i giacimenti scoperti, i cerchi chiari i giacimenti dedotti.

In aggiunta all'uso di clatrati esistenti, è stato suggerito che i clatrati idrati potrebbero trovare applicazione nelle tecnologie di stoccaggio e di separazione. Barduhn mostrò nel 1962 la possibile applicazione degli idrati nella desalinizzazione dell'acqua di mare [10], mentre altri idrati sono stati studiati come un metodo per immagazzinare e trasportare il metano senza l'uso di contenitori ad alta pressione.

I depositi di clatrati di metano nelle regioni di permafrost non sono unicamente considerati riserve potenziali di combustibile ma sono anche associati ad alcuni aspetti del riscaldamento globale. Si ritiene che l'incremento della temperatura globale possa accelerare il rilascio del metano da queste riserve, le quali a loro volta velocizzano il processo di riscaldamento. Il metano è un gas serra dieci volte più forte del diossido di carbonio e un rilascio catastrofico di metano dai depositi di metano può essere stato responsabile dell'aumento della temperatura di 4-8°C in un breve intervallo di tempo geologico di solo

1000 anni chiamato Massimo Termico del Tardo Paleocene (Late Palaeocene Thermal Maximum: LPTM) ([11]). Anche altri fenomeni ambientali sono da evitare a causa dei depositi di idrati. Alcuni depositi nelle profondità marine causano uno slittamento massivo quando si decompongono e si pensa che questi possano essere causa di alcune grandi mareggiate ([12]).

Non tutti i depositi di idrati hanno un effetto negativo, alcuni depositi di idrati nelle profondità marine fungono da habitat per i batteri che si nutrono di metano ([13]). Si pensa inoltre che esistano clatrati idrati (sulla base di dati spettroscopici) in ambienti extraterrestri come Marte, Saturno, Nettuno e Urano e perfino in parti di comete. È stato inoltre suggerito che il clatrato di CO₂ possa esistere in inverno ai poli Marziani ([14]). Un uso degli idrati in sistemi sintetici è la separazione di gas dalla differenza delle condizioni di formazione dei rispettivi idrati. Per esempio, è possibile separare idrofluorocarburi e azoto in questa maniera. Vapori inquinanti possono essere ripuliti in un modo simile ed è stato mostrato che gli idrati sono capaci di recuperare diossido di carbonio da una miscela di CO₂, O₂ e N₂ con un'alta resa. Le applicazioni di stoccaggio dell'idrogeno sono forse tra i più sorprendenti risultati recenti: fino al 4% in peso di idrogeno può essere incluso a pressioni modeste mettendo a punto la composizione di clatrati idrati per permettere ai guest di idrogeno di entrare sia nelle gabbie più grandi che in quelle più piccole usando promotori idrosolubili di clatrati e vari piccoli guest gassosi (per queste applicazioni vedere [15]).

1.3 Clatrato idrato di CO₂

Il clatrato di CO₂ è un clatrato di gas di Tipo I ([16]). Tuttavia, ci sono alcune evidenze sperimentali che dimostrano lo sviluppo di fasi Tipo II metastabile a temperature vicine al punto di fusione del ghiaccio ([17], [18]). Il clatrato è una sostanza simile alla neve che può formarsi sotto 283 K (10°C) e ad una vasta gamma di pressioni della CO₂, tipicamente sopra 44 atm ([19]). Un film di clatrato idrato di CO₂ si forma all'interfaccia tra l'acqua di mare e la CO₂ liquida, e si pensa che il clatrato di CO₂ possa giocare un ruolo rilevante nella diffusione della CO₂ nelle acque marine.

1.3.1 Storia

La prima evidenza dell'esistenza di clatrati di CO₂ risale al 1882, quando S. Wróblewski notò la formazione di clatrati mentre studiava soluzioni acquose di acido carbonico H₂CO₃ a temperature poco al di sopra il punto di fusione del ghiaccio ([20]). Notò che i clatrati di gas erano di materiale bianco simile alla neve, e potevano formarsi in un siste-

ma $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ([21]) successivamente all'innalzamento della pressione sopra un certo limite ([22]). Fu il primo a stimarne la formula minima (circa $\text{CO}_2 - 8 \text{H}_2\text{O}$). Scrisse anche che "... l'idrato si è formato o sulle pareti del tubo, in cui lo strato di acqua è estremamente sottile, oppure sulla superficie dell'acqua libera...". Questo già indica l'importanza della superficie disponibile per la formazione (i.e. più grande la superficie e meglio è). Più tardi, nel 1894, Villard dedusse che la composizione dei clatrati fosse $\text{CO}_2 - 6 \text{H}_2\text{O}$ ([23]). Tre anni più tardi, pubblicò la curva di dissociazione del clatrato nell'intervallo tra 267 K e 283 K ([24]). Nel 1925 Tamman e Krige misurarono la curva di decomposizione degli idrati tra 45 bar fino a 2 kbar (4,5 a 200 MPa) ([25]). Il clatrato di CO_2 fu classificato come un clatrato di Tipo I per la prima volta da von Stackelber e Muller nel 1954 ([26]).

1.3.2 Importanza e applicazioni

Questo clatrato suscita interesse non solo in ambito squisitamente accademico. Il sequestro di CO_2 nell'oceano - quali ad esempio la dissoluzione di CO_2 liquefatta a profondità marine intermedie e la deposizione di CO_2 liquida sul fondale oceanico - è considerato una delle strategie di mitigazione della concentrazione atmosferica di CO_2 allo scopo di scongiurare il riscaldamento globale ([27]). Tim Collett dello USGS (*United States Geological Survey*) propose di pompare anidride carbonica sotto la superficie di clatrati di metano, in modo da rilasciare il metano e sequestrare la CO_2 ([9]). Questa proposta nasce dall'estrema somiglianza strutturale tra il clatrato di CH_4 e quello di CO_2 . Il vantaggio di questa operazione è duplice: da un lato si estrae CH_4 per la combustione e dall'altro si contribuisce a sequestrare un gas serra molto problematico quale CO_2 .

Le condizioni termodinamiche dell'Alaska e di poche altre zone terrestri suggeriscono una possibile nucleazione in clatrati di CO_2 , ma dato che la pressione necessaria alla cristallizzazione è dovuta all'acqua di mare - ricca di sali, inibitori termodinamici - piuttosto che al gas CO_2 stesso, il clatrato non potrà formarvisi ([28]).

Il clatrato di CO_2 riveste un'importanza significativa in planetologia (su tutti: [29]), in particolare per quanto riguarda Marte su cui è presente CO_2 solida (*ghiaccio secco*) e le condizioni termodinamiche sono ideali per la formazione del clatrato.

CO_2 è un gas abbondante su Marte. Costituisce il 95,32% (in frazioni molari) dell'atmosfera marziana ([30]) e copre le calotte polari per la maggior parte dell'anno. Nei primi anni Settanta, Miller e Smythe proposero la possibile esistenza di clatrati di CO_2 su Marte ([31]). Considerazioni recenti sulla temperatura e la pressione di regolite e sulle proprietà di isolante termico del ghiaccio secco e dei clatrati di CO_2 ([32]) suggeriscono

che il ghiaccio secco, il clatrato di CO₂, la CO₂ liquida e i carbonati di falda acquifera possano essere fasi comuni anche alle temperature marziane ([33], [34], [35]).

Se i clatrati di CO₂ sono presenti alle calotte polari marziane, come suggeriscono alcuni autori (e.g. [36], [37], [38], [34]), allora la calotta non si scioglierà tanto velocemente quanto come se fosse costituita di solo ghiaccio d'acqua: questo a causa della minor conduttività termica dei clatrati e della maggiore stabilità sotto pressione rispetto al ghiaccio d'acqua puro ([39]).

La questione di un possibile ciclo dei clatrati di CO₂ su Marte - diurno, stagionale e/o annuale - è dibattuta, poiché la grande escursione termica osservata causa l'uscita e l'entrata nel campo di stabilità del clatrato su basi giornaliere e stagionali. La domanda è, quindi, se il clatrato superficiale possa essere rilevato in qualche modo con le attuali tecnologie. Al momento della stampa nessuna risposta definitiva è stata fornita.

È indubbia l'importanza della CO₂ su Marte, ma rimane poco chiara l'esistenza di clatrati perenni di CO₂. Alcuni (come in [40]) suggeriscono che non esistano quantità significative di clatrati nelle prossimità della superficie di Marte. Altri ([41]) ritengono sia molto improbabile che i clatrati di CO₂ siano presenti nelle regoliti marziane in quantità tali da influenzare processi di modificazione della superficie, e dibattono sull'immagazzinamento di clatrati di CO₂ a lungo termine nella crosta, ipoteticamente formati in diverse ere geologiche a condizioni climatiche più calde, limitato dall'attuale tasso di decomposizione. Altri autori (e.g. [42]) ritengono che, se non oggi, almeno nelle prime ere geologiche marziane i clatrati possano aver giocato un ruolo importante per i cambiamenti climatici marziani. Poiché poco ancora è noto riguardo la formazione dei clatrati di CO₂ e la cinetica di decomposizione, o riguardo le loro proprietà fisiche e strutturali, diventa chiaro che tutte le tesi sopra menzionate poggiano su ipotesi non universalmente accolte e da verificare.

1.3.3 Diagramma di fase

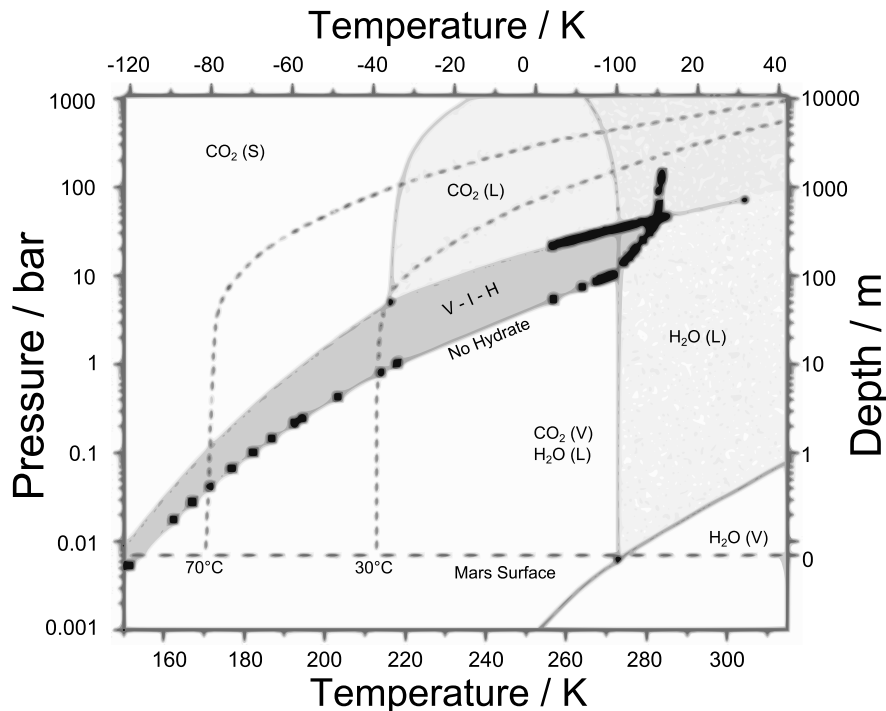


Figura 1.6: [29] - Processi di formazione del clatrato di CO₂: diagramma di fase di CO₂ alle condizioni marziane. I quadrati neri mostrano i dati sperimentali. L sta per liquido, V per vapore, S per solido, I per ghiaccio di H₂O, H per clatrato.

Le strutture di clatrato sono stabili a differenti condizioni di temperatura e pressione a seconda della molecola guest. Mostriamo in figura 1.6 un diagramma di fase relativo a Marte del clatrato di CO₂, combinato con quello del CO₂ puro e dell'acqua ([29]). Il clatrato di CO₂ ha due punti quadrupli: (I-Lw-H-V) (T=273,1 K; p=12,56 bar o 1,256 MPa) e (Lw-H-V-LHC) (T=283,0 K; p=44,99 bar o 4,499 MPa) ([16]). La CO₂ stessa ha un punto triplo a T=216,58 K e p=5,186 bar (518,5 kPa) e un punto critico a T=304,2 K e p=73,858 bar (7,3858 MPa). La regione in grigio scuro (V-I-H) rappresenta le condizioni alle quali il clatrato di CO₂ è stabile insieme alla CO₂ gassosa e al ghiaccio d'acqua (sotto i 273,15 K). Sull'asse orizzontale la temperatura è data in Kelvin e in gradi Celsius (rispettivamente sotto e sopra). Sull'asse verticale sono date la pressione (sinistra) e la profondità stimata nelle regoliti marziane (destra). La linea orizzontale tratteggiata a profondità zero rappresenta le condizioni medie sulla superficie di Marte. Le due linee ricurve tratteggiate mostrano due geotermiche marziane teoriche a 30° e 70° latitudine ([41]).

Parte I

Cenni teorici sulle simulazioni

Capitolo 2

Teoria del funzionale della densità

2.1 Meccanica quantistica molecolare

Descrivere le proprietà molecolari del sistema risolvendo un'opportuna equazione quantistica di moto è uno degli scopi della *chimica quantistica*. Per un sistema non relativistico, generalmente tentiamo di risolvere l'equazione di Schrödinger per i ket di stato del sistema molecolare $|\Psi_i\rangle$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i\rangle = \hat{H} |\Psi_i\rangle \quad (2.1)$$

Se l'operatore Hamiltoniano è *indipendente* dal tempo - come spesso si assume in chimica quantistica -, allora possiamo porre $|\Psi_i\rangle = e^{-i\hbar E_i t} |\psi_i\rangle$ e abbiamo che il ket indipendente dal tempo $|\psi_i\rangle$ è *autovettore* dell'Hamiltoniano molecolare e vale l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo:

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad (2.2)$$

dove E_i è l'autovalore dell'hamiltoniano, cioè l'energia totale del sistema molecolare. Salvo degenerazioni (in questo lavoro assumiamo che lo stato fondamentale sia *non* degenerare*), sussiste una corrispondenza biunivoca tra i ket di stato e le energie.

Essendo le masse dei nuclei atomici di gran lunga maggiori a quelle degli elettroni, utilizziamo l'approssimazione di Born-Oppenheimer. Possiamo separare l'Hamiltoniano e scrivere $\hat{H}^{\text{totale}} = \hat{H}^{\text{nucleare}} + \hat{H}^{\text{elettronico}}$ e possiamo separare la funzione d'onda in una

*Ogni degenerazione deve essere associata a qualche simmetria dell'Hamiltoniano.

Se perfino l'atomo di idrogeno - pur commutando l'Hamiltoniano col momento angolare orbitale L , con lo spin S , col momento angolare totale J , e con una componente L_i , S_i e J_i di ciascuno di questi - ha il suo stato fondamentale $|\psi_i\rangle$ *non* degenerare, allora è ragionevole trascurare la degenerazione nella teoria dello stato fondamentale del sistema

parte nucleare e in una parte elettronica: $|\psi\rangle = |\chi\varphi\rangle$. Abbiamo quindi:

$$\hat{H}^{\text{nucleare}}|\chi^r\rangle = E_r^{\text{nucleare}}|\chi^r\rangle \quad (2.3)$$

$$\hat{H}^{\text{elettronico}}|\varphi^k\rangle = E_k^{\text{elettronica}}|\varphi^k\rangle \quad (2.4)$$

con $E^{\text{totale}} = E^{\text{nucleare}} + E^{\text{elettronica}}$.

Supponiamo così che possiamo trattare separatamente la dinamica degli elettroni e la dinamica dei nuclei: in un'accezione classica, il moto dei nuclei molto pesanti sarà considerevolmente più "lento" di quello elettronico, quindi la dinamica elettronica si adeguerà adiabaticamente (istantaneamente) alla dinamica dei nuclei, come se gli elettroni si muovessero in un campo elettrostatico dovuto ai nuclei fissi.

Siano $\{\mathbf{R}_N\}$ le coordinate nucleari e $\{\mathbf{r}_i\}$ le coordinate elettroniche.

Scriviamo

$\{2\mathbf{R}_{iN} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N\}$ la differenza tra coordinate elettroniche e nucleari e $\{\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\}$ la differenza tra coppie di coordinate elettroniche, indicando con gli apici N ed e il riferimento ad una variabile nucleare o elettronica, rispettivamente. Nell'approssimazione di Born-Oppenheimer l'Hamiltoniano elettronico

$$\hat{H}^e = \hat{T}^e(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}^{Ne}(\{\mathbf{R}_{iN}\}) + \hat{V}^{ee}(\{\mathbf{r}_{ij}\}) \quad (2.5)$$

può essere riscritto, in unità atomiche:

$$\hat{H}^e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_N \frac{Z_N}{R_{iN}} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

Un'equazione di Schrödinger con l'Hamiltoniano dell'equazione 2.6 non è risolvibile per via *analitica* a causa del potenziale di interazione interelettronico $\hat{V}^{ee}(\mathbf{r}_{ij})$, ma solo in modo *approssimato*.

Nel caso di sistemi molecolari potremmo utilizzare il metodo Hartree-Fock (HF), che però non considera la correlazione elettronica e ha quindi una scarsa accuratezza sulle energie di interazione non dando valori compatibili con l'accuratezza richiesta in chimica (dell'ordine di 5 kJ/mol , i.e. forze di van der Waals). Per raggiungere questo obiettivo sono stati sviluppati metodi post-Hartree-Fock (post-HF) che tengano conto della correlazione elettronica. Il metodo della teoria del funzionale della densità (DFT) parte da assunzioni diverse raggiungendo un'accuratezza comparabile ai post-HF richiedendo risorse computazionali più esigue.

2.1.1 Densità elettronica

La funzione d'onda $\langle \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n | \varphi \rangle$ rappresenta lo stato a molte particelle di un sistema di n elettroni indipendente dal tempo e \mathbf{x}_k rappresenta le coordinate spaziali \mathbf{r}_k ed una componente dello spin dell'elettrone k -esimo. Possiamo allora riscrivere la densità $\rho(\mathbf{r})$ per l'elettrone 1 come

$$\rho(\mathbf{r}_1) = n \int \dots \int ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N |\varphi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 \quad (2.7)$$

considerando l'integrazione estesa alle coordinate di tutti gli elettroni *tranne il primo* (si "integra" solo sullo spin del primo elettrone). Possiamo anche slegarci dalla dipendenza da una specifica coordinata, essendo tutti gli elettroni indistinguibili, e quindi vale anche

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = n \quad (2.8)$$

Questa densità elettronica è una funzione non negativa delle sole tre variabili spaziali, dove $\mathbf{r} = (x, y, z)$.

2.2 Funzionale della densità

Per un sistema di n elettroni, il potenziale V^{Ne} ("potenziale esterno" in [43]) definisce completamente l'Hamiltoniano: n e V^{Ne} quindi determinano tutte le proprietà delle autofunzioni dell'Hamiltoniano e definiscono pure le caratteristiche dello stato fondamentale del sistema. Dal momento che V^{Ne} dipende dalle coordinate nucleari $\{\mathbf{R}_N\}$ e quindi dall'intera geometria della molecola, assieme alla conoscenza del numero di elettroni della molecola determina *tutte* le proprietà elettroniche della molecola. Quindi possiamo dire che la coppia n e V^{Ne} definisce lo stato elettronico del sistema.

2.2.1 Teoremi di Hohenberg-Kohn

Al posto di n e V^{Ne} , il *primo teorema di Hohenberg-Kohn* rende invece la densità elettronica $\rho(\mathbf{r})$ la grandezza caratterizzante lo stato del sistema, ed afferma quanto segue:

Il potenziale V^{Ne} è determinato da $\rho(\mathbf{r})$, a meno di una costante additiva (ad esempio il valore del potenziale inter-nucleare V^{NN}). Dal momento che $\rho(\mathbf{r})$ determina n , allora $\rho(\mathbf{r})$ determina anche lo stato fondamentale del sistema e tutte le proprietà ad esso legate.

Il secondo teorema di Hohenberg-Kohn afferma che:

Data una densità elettronica di prova $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \tilde{\varphi}^*(\mathbf{r})\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$ soggetta ai vincoli $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ ed $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = n$, si ha che

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (2.9)$$

Questo teorema permette l'applicazione del metodo variazionale all'energia del sistema, scritta come funzionale della densità elettronica dello stato fondamentale

$$\hat{\rho} = |\varphi\rangle\langle\varphi| \implies \rho(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\varphi\rangle\langle\varphi|\mathbf{r}\rangle = \varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})$$

$$E = \langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle = E[\rho] = T^e[\rho] + V^{ee}[\rho] + V^{Ne}[\rho] = F^{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V^{Ne}d\mathbf{r}$$

Dove $F^{HK} = T^e[\rho] + V^{ee}[\rho]$ è detto "funzionale di Hohenberg-Kohn" e non dipende dallo specifico sistema elettronico in esame, dal momento che è dato dalla somma dell'energia cinetica degli elettroni e dell'energia potenziale tra elettroni: per questo è chiamato anche "funzionale universale" (nel senso che F^{HK} è un funzionale che non dipende dalla geometria molecolare, cioè dalle coordinate nucleari $\{\mathbf{R}_N\}$).

2.3 Equazioni di Kohn-Sham

Posta l'equazione 2.9 vera, allora esiste un principio variazionale che possiamo scrivere nella forma:

$$\delta E[\rho] = 0 \quad (2.10)$$

lo stesso che in

$$\delta\langle\hat{H}\rangle = \delta\langle E\rangle = 0$$

in cui però consideriamo l'energia dalla densità elettronica invece che dal ket di stato. Dal momento che la densità ρ è soggetta al vincolo $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - n = 0$, il principio variazionale assume la forma

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - n \right] \right\} = 0 \quad (2.11)$$

Ricaviamo il coefficiente μ considerando che

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - n \right] \right\} = \delta E[\rho] - \mu \delta \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - n \right] = 0$$

In analogia con le funzioni di più variabili $f(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_n)$, per cui abbiamo:

$$df(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial q_i} dq_i$$

Analogamente, per i funzionali $F[f(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots)]$ abbiamo:

$$\delta F = \int \dots \int \frac{\delta F[f]}{\delta f} \delta f dq_1 dq_2 \dots dq_i \dots dq_n$$

Otteniamo quindi:

$$\int \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \left\{ \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu \right\} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$$

e bisogna che

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu = 0 \implies \mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.12)$$

La definizione di μ coincide con quella del potenziale chimico ed un calcolo esplicito porta alla seguente espressione:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V^{Ne}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F^{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V^{Ne}(\mathbf{r}) + \frac{\delta \{T^e[\rho(\mathbf{r})] + V^{ee}[\rho(\mathbf{r})]\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.13)$$

Tuttavia, la forma esplicita dei funzionali $T^e[\rho]$ e $V^{ee}[\rho]$ è *ignota*, e non si può ricavare *analiticamente* in modo *esatto*.

L'espressione di $V^{Ne}[\rho]$ è stata già incontrata ed era particolarmente semplice, dal momento che nella base delle coordinate l'operatore \hat{V}^{Ne} si limita ad essere una semplice potenza delle coordinate elettroniche. Per cui abbiamo posto

$$\langle \varphi | \hat{V}^{Ne} | \varphi \rangle = V^{Ne}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V^{Ne}(\{\mathbf{R}_N\} - \mathbf{r})$$

I funzionali $T[\rho]$ e $V^{ee}[\rho]$, invece, sono tali che gli operatori in essi contenuti agiscono sulle funzioni d'onda φ , modificandole al punto da non permettere che si ricavi per essi una espressione analitica per la densità $\rho(\mathbf{r}) = \varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})$.

Kohn e Sham fecero varie assunzioni per rendere più facilmente trattabili le equazioni:

1. usarono nella 2.13 un funzionale per l'energia cinetica $T[\rho]$ dato dall'energia cinetica media di elettroni non interagenti $\bar{T}[\rho]$,
2. fecero uso di un funzionale per l'interazione elettrone-elettrone $V^{ee}[\rho]$ puramente coulombiano, dato dalle leggi dell'elettrodinamica classica (detto "potenziale di Hartree"), che coincide col cosiddetto "integrale coulombiano" bielettronico del metodo Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \iint \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \phi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ &= V^{Hartree} = \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

Per ricavare il potenziale di Hartree in modo computazionalmente più efficiente consideriamo le due equazioni di Maxwell per l'elettromagnetismo classico:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon} \rho(\mathbf{r})$$

$$\nabla \times \vec{E} \propto \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

In assenza di campo magnetico \vec{B} la seconda equazione diventa $\nabla \times \vec{E} = 0$. Questa condizione è soddisfatta se il campo elettrico \vec{E} è il gradiente di un qualche potenziale $\vec{E} = -\nabla V$. Infatti in questo modo avremmo

$$\nabla \times \vec{E} = \nabla \times \nabla V = 0$$

che è una quantità nulla per definizione perché contempla il prodotto vettoriale di due vettori uguali $\nabla \times \nabla \equiv 0$. Inserendo l'espressione del potenziale nella prima equazione di Maxwell otteniamo quindi

$$\nabla \cdot \vec{E} = -\nabla \cdot \nabla V = -\nabla^2 V = \frac{1}{\epsilon} \rho(\mathbf{r})$$

Il potenziale elettrostatico, soluzione della $\nabla^2 V^{Hartree} = -\frac{1}{\epsilon} \rho(\mathbf{r})$, è il potenziale di Hartree, ed è più comodo da ricavare facendo uso di questa equazione piuttosto che dell'espressione ricavata nel metodo Hartree-Fock.

3. propongono, quindi, di spostare nel nuovo funzionale $E_{xc}[\rho]$ (detto “energia di scambio-correlazione”) tutte le correzioni dovute a queste assunzioni semplificatrici.

In questo modo possiamo scrivere:

$$E[\rho] = \bar{T}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V^{Ne} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{\text{potenziale di Hartree}} + E_{xc}[\rho] \quad (2.14)$$

Sostituendo questa espressione in 2.13 otteniamo:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta \bar{T}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V^{Ne}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Definiamo a questo punto due nuovi potenziali, detti “potenziale di scambio-correlazione” (V_{xc}) e “potenziale efficace” (V^{eff}), quest'ultimo dipendente da \mathbf{r} e $\rho(\mathbf{r})$:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.15)$$

$$V^{\text{eff}} = V^{Ne}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad (2.16)$$

Dobbiamo ora trovare un algoritmo per ottenere la densità elettronica e da essa calcolare le proprietà di interesse. A questo riguardo Kohn e Sham assunsero (cfr. [44]) di poter scrivere la densità ρ a partire dalle autofunzioni monoelettroniche ϕ_i della seguente equazione agli autovalori:

$$\hat{h}_{(i)}^{\text{eff}} \phi_i = \hat{h}_{(i)}^{KS} \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla_{(i)}^2 + V^{\text{eff}} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.17)$$

con la densità definita a partire dalla funzione d'onda elettronica complessiva $\langle \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n | \varphi \rangle$ costruita come determinante di Slater delle funzioni monoelettroniche:

$$\varphi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det [\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n] \quad (2.18)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)|^2 = \sum_j |\phi_j(\mathbf{x})|^2 \quad (2.19)$$

dove quest'ultima uguaglianza è dovuta al fatto che se si fa il modulo quadro del determinante di Slater (equazione 2.18) $\varphi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ ci riconduciamo ad una sommatoria sugli orbitali monoelettronici.

Quindi abbiamo:

$$\sum_i \epsilon_i = \sum_i \langle \phi_i | \left[-\frac{1}{2} \nabla_{(i)}^2 + V^{\text{eff}} \right] | \phi_i \rangle = \bar{T}[\rho] + \int V^{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

Tenendo ora conto della 2.16 e sostituendo questo risultato nella equazione 2.14 riscriviamo l'energia totale del sistema elettronico come

$$E = E[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int V_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc} \quad (2.21)$$

2.3.1 Confronto tra i metodi Hartree-Fock e Kohn-Sham

Il procedimento di Kohn-Sham consiste nei seguenti passaggi:

1. porre orbitali di Kohn-Sham monoelettronici ϕ_i che risolvano la 2.17;
2. calcolare, tramite gli autovalori ϵ_i e la densità $\rho = \sum_i |\phi_i|^2$, il valore di E dato dalla 2.21 ;
3. minimizzare questo valore rispetto ad un certo set di parametri delle funzioni d'onda iniziali ϕ_i ;

4. usare al punto 1 le nuove funzioni d'onda generate dalla minimizzazione al punto 3, quindi ripetere la procedura sopra descritta fino a che i valori di ϵ_i ottenuti al ciclo K e $K + 1$ non siano vicini quanto desiderato:

$$\epsilon_{i,K} - \epsilon_{i,K+1} \leq \delta$$

con δ piccolo a piacere.

Vediamo quindi che, al pari del metodo di Hartree-Fock, si tratta di equazioni da risolvere col procedimento del campo autoconsistente, SCF (“Self Consistent Field”).

Rispetto al metodo di Hartree-Fock, la DFT presenta vantaggi e svantaggi.

- Da un punto di vista concettuale, infatti, nel metodo HF ricorriamo solo ad approssimazioni matematiche (ecco perché è ritenuto l'unico metodo *veramente* “*ab initio*”). Nel metodo DFT, viceversa, i potenziali efficaci V^{eff} hanno una forma analitica costruita su assunzioni fisiche che semplificano la matematica del problema.
- Di contro, la maggiore semplicità delle equazioni di Kohn-Sham rispetto alle Equazioni di Hartree-Fock semplifica e velocizza il calcolo: la durata di un calcolo DFT scala come n^3 , mentre un calcolo post-HF scala almeno come n^6 †. Quindi i.e. raddoppiando il numero n di elettroni un calcolo DFT può diventare 8 volte più lento, laddove il corrispettivo calcolo post-HF può diventare ben 64 volte più lento.
- Inoltre il calcolo DFT non soffre della mancanza di correlazione elettronica che affligge il metodo HF. In HF, infatti, per ottenere dei dati comparabili con l'esperimento è necessario (*dopo* che è stato svolto il calcolo HF vero e proprio) apportare *ulteriori correzioni*.
- Infine, un ultimo aspetto: nel metodo di Hartree-Fock si parte da un Hamiltoniano *polielettronico esatto* nell'approssimazione di Born-Oppenheimer, e si ottiene un hamiltoniano di Fock *monoelettronico approssimato*. Correggendo i risultati del calcolo HF con metodi diversi ad un livello superiore di teoria, si può sperare di arrivare vicini quanto si vuole al valore esatto di energia e funzioni d'onda (avendo a disposizione ingenti risorse computazionali).

La filosofia del metodo DFT è opposta: l'equazione di Kohn-Sham (2.17) per le autofunzioni monoelettroniche è *esatta*; le approssimazioni vengono introdotte *dopo*, con i funzionali di scambio-correlazione. Laddove in HF sappiamo, perlomeno in astratto, come affinare i risultati della teoria, in DFT per migliorare i risultati del

†Un metodo “scala come n^x ” se è un metodo il cui tempo di calcolo è proporzionale a n^x , con n numero di elettroni considerati.

calcolo bisogna sviluppare un nuovo potenziale di scambio-correlazione che sia migliore dei precedenti. Non a caso lo sviluppo di nuovi potenziali è uno dei campi di ricerca più attivi della chimica quantistica computazionale.

2.3.2 Funzionali di scambio-correlazione

Buona parte dell'efficacia del metodo DFT si basa su una valida scelta del potenziale di scambio-correlazione

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Per elettroni che invece interagiscono tra loro, come gli elettroni in una molecola, si ha che V_{xc} dipende sia dalla densità ρ che dalle derivate di questa, per cui:

$$V_{xc} = V_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \nabla(\nabla \rho(\mathbf{r})), \dots]$$

Approssimazione della densità locale (LDA)

L'approssimazione più semplice è l'approssimazione della densità locale ("Local Density Approximation", LDA), per cui consideriamo che in un intorno di \mathbf{r} la funzione $\rho(\mathbf{r})$ cambi poco, al punto da poter porre $\nabla \rho(\mathbf{r}) \approx 0$ e poter scrivere

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

con $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho]$ energia di scambio-correlazione di un elettrone in un gas di densità uniforme $\rho(\mathbf{r}) = \text{cost.}$ Possiamo scrivere a sua volta l'energia ε_{xc}^{LDA} come somma di un'energia di scambio ottenibile dal metodo di Thomas-Fermi-Dirac ([45]):

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}}$$

e di una energia di correlazione ottenibile da valori tabulati per un gas uniforme di elettroni col metodo Monte Carlo quantistico. In questo modo otteniamo

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}}{\partial \rho}$$

e la conseguente equazione di Kohn-Sham in approssimazione LDA:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V^{Ne} + \sum_i \int \frac{\rho(\mathbf{r}_i)}{\mathbf{r}_{ij}} d\mathbf{r}_i + \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}}{\partial \rho} \right\} \phi^i = \epsilon_i \phi^i \quad (2.22)$$

Approssimazione del gradiente generalizzato (GGA) e BLYP

L'approssimazione LDA ha ormai principalmente un valore didattico e storico per il calcolo della struttura elettronica delle molecole, ed in questo ambito è stata soppiantata dalla più raffinata approssimazione del gradiente generalizzato ("Generalized Gradient Approximation", GGA) in cui il potenziale è funzionale anche della derivata prima della densità elettronica:

$$V_{xc}^{GGA} = V_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$$

Il primo termine correttivo all'energia di scambio è del tipo:

$$-\frac{5}{216}(3\pi^5)^{-1/3} \int \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)^{4/3}} dr$$

in cui compare quindi il gradiente della densità. Una formula analoga esiste per la correlazione.

Uno dei primi funzionali di questa classe è stato proposto da Becke (funzionale B o B88, [46]) come correzione allo scambio LDA:

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} + \Delta E_x^{B88}$$

$$\Delta E_x^{B88} = -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x}$$

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$$

Il parametro β è determinato per fit su dati di gas rari. Si ha una riduzione dell'errore sull'energia di scambio di quasi 2 ordini di grandezza rispetto al funzionale LDA. Per quanto riguarda la correlazione il funzionale più comune è stato proposto da Lee, Yang e Parr (funzionale LYP, si veda [47]) e contiene 4 parametri (a, b, c e d) derivanti dal fitting di dati sull'atomo di He:

$$E_c^{LYP} = -4a \frac{\rho^+\rho^-}{\rho^2(1+d\rho^{1/3})} - ab\omega \left\{ \frac{\rho^+\rho^-}{18} [144(2^{2/3})C_F((\rho^+)^{8/3} + (\rho^-)^{8/3}) + (47-7\delta)|\nabla\rho|^2 - (45-\delta)(|\nabla\rho^+|^2 + |\nabla\rho^-|^2) + 2\rho^{-1}(11-\delta)(\rho^+|\nabla\rho^+|^2 + \rho^-|\nabla\rho^-|^2)] \right\} \quad (2.23)$$

$$\omega = \frac{\exp[-c\rho^{1/3}]}{\rho^{4/3}(1+d\rho^{-1/3})} \quad (2.24)$$

$$\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}} \quad (2.25)$$

Notiamo che, nel caso di spin tutti allineati, non compare correlazione. L'uso combinato del funzionale B88 per lo scambio e del LYP per la correlazione ha portato al funzionale BLYP, che è quello adoperato in questo lavoro.

Capitolo 3

Dinamica molecolare: classica e *ab initio*

Utilizzeremo la dinamica molecolare per simulare il comportamento microscopico delle molecole risolvendo le equazioni del moto ad esse associate in modo *numerico*. Parliamo di “dinamica molecolare classica” quando le equazioni del moto sono riconducibili a quelle classiche di Newton.

3.1 Dinamica molecolare classica

L'equazione del moto di Newton per una particella puntiforme di massa m è un'equazione vettoriale

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (3.1)$$

dove \mathbf{F} è la forza applicata a quella particella e \mathbf{a} è l'accelerazione impressa da quella forza. Viene spesso riscritta per componenti come

$$F_i = m\ddot{x}_i = \frac{dp_i}{dt} \quad (3.2)$$

Quest'ultima forma particolarmente semplice è però valida solo e soltanto in un sistema di coordinate cartesiane $\{x_i\}$, mentre in sistemi diversi di coordinate assume forme assai più complicate. Da qui la necessità di ricercare equazioni del moto che siano più semplici e la cui forma sia *invariante* per cambio di coordinate. Questi formalismi alternativi hanno il pregio di permettere una più facile implementazione della teoria con un algoritmo di calcolo, per cui sono anche il modo più chiaro e diretto per illustrare i principi della dinamica molecolare classica.

3.1.1 Equazioni di Lagrange

Possiamo ricavare le equazioni del moto della meccanica classica da un principio variazionale, detto “principio di minima azione”.

Assumiamo l'esistenza di un funzionale chiamato "azione" (S) che opera su una funzione detta "lagrangiana" (\mathcal{L}) del sistema. La Lagrangiana è una funzione delle sole coordinate generalizzate del sistema $\{q_i\}$ e delle corrispondenti velocità generalizzate $\{\frac{dq_i}{dt} = \dot{q}_i\}$ (con $i = 1, \dots, 3N$ e N numero di particelle del sistema).

Diciamo quindi che il vettore $6N$ -dimensionale che ha per componenti le velocità e le coordinate generalizzate è la "traiettoria" del sistema classico, e che esso rappresenta lo *stato* del sistema classico. Questo è dovuto al fatto che per risolvere le equazioni differenziali classiche del moto è necessario specificare coordinate e velocità di ciascuna particella del sistema ad un medesimo istante iniziale.

Applicando il principio di minima azione, otteniamo le equazioni del moto di Lagrange:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = 0 \quad (3.3)$$

Si tratta di un sistema di $3N$ equazioni differenziali, una per ciascuna coordinata i .

Per sistemi conservativi (cioè sistemi per i quali la forza sia $\mathbf{F} = -\nabla V$ dove V è l'energia potenziale, funzione solo delle coordinate) la Lagrangiana classica è $\mathcal{L} = T - V$, con T energia cinetica del sistema, funzione solo delle velocità. Con questa scelta della Lagrangiana, le equazioni di Lagrange si riducono alle equazioni di Newton in coordinate cartesiane 3.2: infatti essendo in cartesiane $2T = \sum_i m_i \left(\frac{d}{dt} x_i\right)^2 = \sum_i m_i \dot{x}_i^2$ otteniamo sostituendo in 3.3

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i} = \frac{\partial V}{\partial x_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = F_i - m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = F_i - m_i \ddot{x}_i = 0$$

La Lagrangiana è sì funzione delle sole coordinate generalizzate e delle velocità generalizzate, ma in analogia con l'equazione di Newton (che possiamo scrivere anche come $F_{x_i} = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = \dot{p}_{x_i}$ con p_{x_i} componente della quantità di moto lungo la direzione x per la particella i -esima) definiamo una quantità, detta *momento canonico* ([48]), come

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \quad (3.4)$$

e la sua derivata temporale come

$$\frac{dp_i}{dt} = \dot{p}_i = \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \quad (3.5)$$

Il momento canonico è fondamentale nella formulazione hamiltoniana della meccanica classica.

3.1.2 Equazioni di Hamilton

Le equazioni di Lagrange restano invariate per qualsiasi sistema di coordinate generalizzate (in coordinate cartesiane riproducono le equazioni di Newton), hanno però l'inconveniente di trattare coordinate e velocità in modo niente affatto simile e di essere delle equazioni differenziali del *secondo ordine*. Cerchiamo quindi delle equazioni del moto che possano valere anch'esse qualunque sia il sistema di coordinate ed al tempo stesso essere delle equazioni differenziali del *primo ordine* rispetto al tempo, più semplici da risolvere.

Definiamo una nuova funzione, chiamata h , che sia la trasformata di Legendre* della Lagrangiana:

$$h = \sum_i^{3N} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - \mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i) \quad (3.6)$$

Tenendo conto della equazione 3.4 si ottiene:

$$h = \sum_i^{3N} p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i) \quad (3.7)$$

Se ora deriviamo questa equazione rispetto a p_j si ottiene[†]:

$$\frac{\partial h}{\partial p_j} = \dot{q}_j + \sum_i \left[p_i \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_j} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_j} \right] = \dot{q}_j \quad (3.8)$$

Abbiamo infatti:

$$\sum_i \left[p_i \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_j} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_j} \right] = 0$$

perché per definizione $p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$. Ragionando allo stesso modo e facendo uso della 3.5 otteniamo:

$$\frac{\partial h}{\partial q_j} = \sum_i \left[p_i \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_j} \right] - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_j} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_j} = -\frac{dp_j}{dt} = -\dot{p}_j \quad (3.9)$$

Le due equazioni

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = -\frac{dp_i}{dt} = -\dot{p}_i \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = +\frac{dq_i}{dt} = +\dot{q}_i \quad (3.11)$$

*La trasformata di Legendre di una funzione $f(x, y)$ rispetto alla variabile x è definita come $L[f(x, y)] = f(x, y) - x \frac{\partial f}{\partial x}$.

[†]Assumiamo anche che $\frac{\partial q_i}{\partial p_j} = 0$, vale a dire che coordinate e momenti siano indipendenti. Per questo motivo eventuali termini come $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial p_j}$ sono nulli e non compaiono nell'equazione 3.8. Allo stesso modo, abbiamo pure che $\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_j} = \delta_{ij}$ e per questo termini del genere non compaiono nella 3.9.

sono dette “equazioni del moto di Hamilton”, la cui soluzione è la funzione \mathcal{H} detta Hamiltoniana, uguale alla funzione h vista prima quando quest’ultima è considerata dipendente *solo* dalle coordinate e dai momenti canonici[‡]. Il vettore di stato nella formulazione hamiltoniana è un vettore $6N$ -dimensionale le cui componenti sono le $3N$ coordinate ed i $3N$ momenti, infatti le equazioni 3.10 e 3.11 valgono per ogni coppia (q_i, p_i) .

Le equazioni di Hamilton sono anch’esse valide in un qualunque sistema di coordinate generalizzate (sono state infatti derivate dalle equazioni di Lagrange, che godono della stessa proprietà, senza mai supporre una scelta specifica di coordinate), ma presentano una più spiccata simmetria tra momenti e coordinate e che sono del primo ordine rispetto al tempo. Inoltre, per forze conservative, laddove la Lagrangiana era definita come $\mathcal{L} = T - V$, la Hamiltoniana risulta essere uguale alla energia totale del sistema $\mathcal{H} = T + V = E^{\text{totale}}$. Questo si vede chiaramente considerando che $2T = \sum_i p_i \dot{q}_i$ per cui

$$\mathcal{H} = \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} = 2T - (T - V) = T + V = E^{\text{totale}}$$

3.1.3 Operatore di Liouville

L’equazione del moto per una grandezza A funzione solo di coordinate e momenti è:

$$\frac{dA}{dt} = \sum_i^{3N} \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} = \sum_i^{3N} \dot{q}_i \frac{\partial A}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial A}{\partial p_i}$$

Definiamo un operatore “liouvilliano” $i\mathbb{L}$ (con i unità immaginaria) tale che

$$i\mathbb{L} = \sum_i^{3N} \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} = \sum_i^{3N} \dot{q}_i \nabla_{q_i} + \dot{p}_i \nabla_{p_i} = \dot{\mathbf{q}}(t) \nabla_{\mathbf{q}} + \dot{\mathbf{p}}(t) \nabla_{\mathbf{p}} \quad (3.12)$$

Questo operatore è anche hermitiano, il che permettere di “esportare” gran parte della meccanica classica nella meccanica quantistica. I simboli $\nabla_{\mathbf{q}}$ e $\nabla_{\mathbf{p}}$ stanno ad indicare l’operatore divergenza riferito rispettivamente alle coordinate e ai momenti:

$$\nabla_{\mathbf{q}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} = \sum_i^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i}$$

[‡]Sia in dinamica molecolare classica sia in dinamica molecolare *ab initio*, nell’insieme statistico microcanonico a N gradi di libertà costanti, V volume costante e E energia costante, le Lagrangiane e le Hamiltoniane sono *indipendenti esplicitamente dal tempo*, tali cioè da avere $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} \equiv 0$. Uno dei motivi per cui conviene distinguere h da \mathcal{H} è che la funzione $h = h(q^i(t), \dot{q}^i(t), p_i(t))$ è sì sempre *numericamente* uguale all’Hamiltoniana $\mathcal{H} = \mathcal{H}(q^i(t), p_i(t)) \forall t$, ma ha una dipendenza funzionale diversa poiché dipende anche dalle velocità. È, in pratica, una *funzione d’ausilio* per la derivazione delle corrette equazioni di Hamilton.

$$\nabla_{\mathbf{p}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \sum_i^{3N} \frac{\partial}{\partial p_i}$$

Tenendo presente queste considerazioni, riscriviamo l'equazione del moto per una grandezza $A = A(q_i(t), p_i(t))$ come

$$\frac{dA}{dt} = i\mathbb{L}A \quad (3.13)$$

Possiamo facilmente integrare questa equazione differenziale del primo ordine nel tempo, ottenendo come soluzione:

$$A(q_i(t), p_i(t)) = e^{i\mathbb{L}t} A(q_i(0), p_i(0)) \quad (3.14)$$

Questa integrazione ha senso solo da un punto di vista formale, poiché non aggiunge nessuna facilitazione nella risoluzione *analitica* delle equazioni del moto. Si vedrà però che questa integrazione è estremamente utile per la creazione di algoritmi di calcolo che permettano la risoluzione *numerica* (cioè approssimata) delle equazioni del moto.

Chiamiamo l'operatore

$$e^{i\mathbb{L}t} = \hat{U}(t) \quad (3.15)$$

“*propagatore*” del moto, in quanto fa evolvere la grandezza $A(q_i(0), p_i(0))$ nel tempo, ottenendo $A(q_i(t), p_i(t))$:

$$\hat{U}(t) \cdot \begin{pmatrix} q_i(0) \\ p_i(0) \end{pmatrix} = e^{i\mathbb{L}t} \cdot \begin{pmatrix} q_i(0) \\ p_i(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_i(t) \\ p_i(t) \end{pmatrix}$$

$$e^{i\mathbb{L}t} \cdot A(q_i(0), p_i(0)) = A(q_i(t), p_i(t))$$

Inoltre, esso è *unitario*, in quanto il prodotto di $\hat{U}(t)$ per il suo aggiunto $\hat{U}(t)^\dagger$ dà l'operatore identità \mathbb{I} :

$$\hat{U}(t)\hat{U}(t)^\dagger = e^{i\mathbb{L}t}e^{-i\mathbb{L}t} = e^{i\mathbb{L}(t-t)} = e^0 = \mathbb{I}$$

Questa è una proprietà importante del propagatore, che assicura la reversibilità delle equazioni del moto e delle traiettorie.

3.1.4 Algoritmo di integrazione

Velocity verlet

Per ricavare un algoritmo di integrazione da questo formalismo, dobbiamo valutare più in dettaglio l'azione dell'operatore di Liouville. Abbiamo visto:

$$i\mathbb{L}(t) = \dot{\mathbf{q}}(t)\nabla_{\mathbf{q}} + \dot{\mathbf{p}}(t)\nabla_{\mathbf{p}}$$

definendo i due nuovi operatori $i\mathbb{L}_q(t) = \dot{\mathbf{q}}(t)\nabla_{\mathbf{q}}$ e $i\mathbb{L}_p(t) = \dot{\mathbf{p}}(t)\nabla_{\mathbf{p}}$, l'equazione precedente diventa

$$i\mathbb{L}(t) = i\mathbb{L}_q(t) + i\mathbb{L}_p(t)$$

Consideriamo adesso l'equazione 3.14, in cui sostituiamo al Liouvilliano completo $i\mathbb{L}(t)$ il solo addendo $i\mathbb{L}_q(0)$:

$$\begin{aligned} A(q_i(t), p_i(t)) &= A(q_i(0), p_i(0)) + i\mathbb{L}_q t A(q_i(0), p_i(0)) + \frac{(i\mathbb{L}_q t)^2}{2!} A(q_i(0), p_i(0)) + \dots \\ &= e^{i\mathbb{L}_q(0)t} A(q_i(0), p_i(0)) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\dot{q}_i(0)t)^k}{k!} \nabla_{\mathbf{q}}^k A(q_i(0), p_i(0)) = \\ &= A(q_i(0) + t\dot{q}_i(0), p_i(0)) \end{aligned}$$

Vediamo quindi che l'operatore $e^{i\mathbb{L}_q t}$ causa una traslazione (nel tempo) delle coordinate. In modo simile possiamo dimostrare che l'operatore $e^{i\mathbb{L}_p t}$ provochi una traslazione (temporale) dei momenti. L'azione di questi due operatori produce quindi una traslazione nel tempo di coordinate e momenti: essi sono in grado di generare una vera e propria dinamica.

Notiamo che il propagatore completo dell'equazione 3.15 è $e^{i\mathbb{L}t}$ e questo contiene *ambo* gli addendi $i\mathbb{L}_q(0)$ e $i\mathbb{L}_p(0)$. Questi due addendi tra loro *non commutano*, infatti:

$$e^{i\mathbb{L}_q(0)+i\mathbb{L}_p(0)} \neq e^{i\mathbb{L}_q(0)} e^{i\mathbb{L}_p(0)}$$

Tuttavia, per due operatori *non commutanti* α e β vige l'identità di Trotter [49], :

$$e^{\alpha+\beta} = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} (e^{\frac{\alpha}{2\tau}} e^{\frac{\beta}{\tau}} e^{\frac{\alpha}{2\tau}}) = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} (e^{\frac{\beta}{2\tau}} e^{\frac{\alpha}{\tau}} e^{\frac{\beta}{2\tau}}) \quad (3.16)$$

Quindi, nel limite di $\tau \rightarrow +\infty$ il propagatore è *partizionabile* come composizione di operatori la cui applicazione è trattabile numericamente. È evidente che usare la formula di Trotter al di fuori del limite in cui è valida porta a degli inevitabili errori nel calcolo di posizioni e momenti.

Sostituendo

$$\begin{aligned} \tau &\equiv \frac{t}{\Delta t} \\ \frac{\alpha}{\tau} &\equiv \frac{i\mathbb{L}_p t}{\tau} = \Delta t \dot{\mathbf{p}}(0) \nabla_{\mathbf{p}} \\ \frac{\beta}{\tau} &\equiv \frac{i\mathbb{L}_q t}{\tau} = \Delta t \dot{\mathbf{q}}(0) \nabla_{\mathbf{q}} \end{aligned}$$

ed utilizzando la formula di Trotter, scriviamo il propagatore come:

$$\hat{U}(t) = e^{i\mathbb{L}t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0, t \rightarrow +\infty} e^{i\mathbb{L}_p \frac{\Delta t}{2}} e^{i\mathbb{L}_q \Delta t} e^{i\mathbb{L}_p \frac{\Delta t}{2}} \quad (3.17)$$

dove con Δt intendiamo il passo di integrazione nella scala dei tempi.

In pratica, non essendo possibile risolvere analiticamente le equazioni del moto per ottenere delle funzioni continue nel tempo $\{q_i(t)\}$ e $\{p_i(t)\}$, partizioniamo la scala temporale $[t = 0, t = t]$ in $\tau = t/\Delta t$ intervalli temporali di durata Δt durante i quali supponiamo che ogni variabile dinamica si mantenga costante. La variazione nel tempo delle variabili dinamiche è, quindi, data dalla loro variazione discontinua alla fine di ogni Δt , che viene pertanto detto “time-step”.

Per dedurre finalmente l’algoritmo bisogna andare a valutare come opera:

$$e^{i\mathbb{L}_p \frac{\Delta t}{2}} e^{i\mathbb{L}_q \Delta t} e^{i\mathbb{L}_p \frac{\Delta t}{2}}$$

sul vettore dello stato (classico) iniziale del sistema

$$\begin{pmatrix} q_i(0) \\ p_i(0) \end{pmatrix}$$

Si ha che

$$\begin{aligned} e^{i\mathbb{L}_p \frac{\Delta t}{2}} e^{i\mathbb{L}_q \Delta t} e^{i\mathbb{L}_p \frac{\Delta t}{2}} \cdot \begin{pmatrix} q_i(0) \\ p_i(0) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} q_i(0) + \Delta t \dot{q}_i(\frac{\Delta t}{2}) \\ p_i(0) + \frac{\Delta t}{2} [p_i(0) + \dot{p}_i(\Delta t)] \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} q_i(0) + \Delta t \dot{q}_i(0) + \dot{p}_i(0) \frac{(\Delta t)^2}{2} \\ p_i(0) + \frac{\Delta t}{2} [p_i(0) + \dot{p}_i(\Delta t)] \end{pmatrix} \end{aligned}$$

L’algoritmo che per ogni passo di integrazione di un tempo Δt aggiorna il vettore di stato nel modo

$$p_i(t_n) \longrightarrow p_i(t_{n+1}) = p_i(t_n + \Delta t) = p_i(t_n) + \frac{\Delta t}{2} [p_i(t_n) + \dot{p}_i(t_{n+1})] \quad (3.18)$$

$$q_i(t_n) \longrightarrow q_i(t_{n+1}) = q_i(t_n + \Delta t) = q_i(t_n) + \dot{q}_i(t_n) \Delta t + \dot{p}_i(t_n) \frac{(\Delta t)^2}{2} \quad (3.19)$$

facendo uso ripetuto su ogni passo di integrazione del propagatore approssimato

$$e^{i\mathbb{L}_p \frac{\Delta t}{2}} e^{i\mathbb{L}_q \Delta t} e^{i\mathbb{L}_p \frac{\Delta t}{2}}$$

è chiamato “velocity verlet”.

Questo algoritmo permette quindi di aggiornare per ogni time-step lo stato dinamico del sistema, facendo “muovere” le molecole in accordo a potenziali e forze definiti dal programma di simulazione.

3.1.5 Richiami di meccanica statistica ed ipotesi ergodica

Se la coppia $\{\dots, q_i, \dots, p_i, \dots\} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ rappresenta il vettore di stato a $6N$ componenti del sistema *classico*, allora il valor medio della grandezza $\vartheta(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ è dato da

$$\langle \vartheta \rangle = \frac{\iint \vartheta(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\iint \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}} \quad (3.20)$$

dove $\rho(q_i, p_i)$ è la “funzione densità” e dipende dall’insieme statistico in cui si sta lavorando ed evolve nel tempo secondo la cosiddetta “equazione del moto di Liouville”:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} \quad (3.21)$$

Integrare su \mathbf{q} e \mathbf{p} in meccanica *classica* significa andare a mediare sugli stati del sistema. Se, viceversa, il sistema è *quantistico* e le particelle occupano ognuna uno stato, allora sostituiamo l’integrale sugli stati classici con una sommatoria sugli stati quantistici.

Il fondamento concettuale che permette di correlare la simulazione con quantità fisiche misurabili è la cosiddetta “ipotesi ergodica”.

Sia ϑ una grandezza fisica del sistema, sia $\langle \vartheta \rangle$ il suo valor medio (calcolato, come la meccanica statistica prescrive, facendo la media sugli stati). Allora si ha:

$$\langle \vartheta \rangle = \lim_{t_{\max} \rightarrow +\infty} \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} \vartheta(t) dt \quad (3.22)$$

Tutto questo significa che in dinamica molecolare assumiamo che la media statistica fatta sugli stati accessibili del sistema sia numericamente uguale alla media fatta sui tempi, per tempi sufficientemente grandi.

Il sistema in tempi sufficientemente lunghi “esplora” completamente lo spazio delle fasi ad esso accessibile è quello con energia potenziale minore dell’energia totale iniziale del sistema.

Non vi è modo però di stabilire a priori quanto debba essere lungo il tempo di simulazione t_{\max} perché l’equazione 3.22 sia applicabile alla simulazione con buona approssimazione, ma è un dato di fatto che questa assunzione risulta valida, a meno che nel sistema non vi siano barriere di potenziale particolarmente alte che impediscano al sistema di esplorare lo spazio delle fasi ad esso accessibile nei tempi di simulazione: in tal caso, per superare una barriera di potenziale che delimita due regioni di spazio delle fasi, entrambe in teoria accessibili, possono volerci tempi di simulazione *eccessivamente* lunghi; in questo caso, simulando per tempi non così lunghi, la media viene fatta *solo* su una parte dello spazio delle fasi accessibile e risulta pertanto *falsata*.

Il metodo Monte Carlo esegue una media fatta sugli stati, dal momento che con esso possiamo solo calcolare proprietà termodinamiche di equilibrio. In dinamica molecolare, invece, la media viene fatta sui tempi e *solo la validità dell'ipotesi ergodica permette di correlare la media sui tempi con le proprietà termodinamiche.*

3.1.6 Pregi e limiti del metodo

La dinamica molecolare classica finora discussa è stata un potente strumento di simulazione per poter riprodurre il comportamento di sistemi molecolari. È tutt'oggi largamente utilizzata per trattare proteine e aggregati molecolari complessi .

Da calcoli di dinamica molecolare classica è possibile estrarre le medesime informazioni ricavabili coi più semplici calcoli Monte Carlo, vale a dire le proprietà termodinamiche di equilibrio.

In più, rispetto a simulazioni Monte Carlo, la dinamica molecolare permette anche di ricavare alcune proprietà dinamiche, come lo spettro vibrazionale, i fattori di struttura dinamici, i coefficienti di diffusione. In questo lavoro, in particolare, in cui è stata condotta un'analisi della relazione tra distanze di legame e frequenze vibrazionali, il metodo Monte Carlo non sarebbe stato utilizzabile.

Le traiettorie generate con questa dinamica non sono necessariamente vicine alle traiettorie reali del sistema che si vuole simulare. Gli algoritmi di tipo verlet, ad esempio, non sono i migliori algoritmi possibili per conservare passo dopo passo importanti quantità dinamiche, i.e. l'energia: proprio nel nostro caso (simulazioni condotte nel microcanonico N, V, E) l'energia è una di queste quantità da conservare. Esistono algoritmi in grado di calcolare delle traiettorie assai più accurate (come ad esempio gli algoritmi del tipo "predictor-corrector", usati per quei problemi dove è importante simulare una traiettoria il più possibile vicina alla traiettoria vera, come ad esempio la simulazione di cammini di reazione ([50]) o del moto dei satelliti artificiali([51]).

Gli algoritmi verlet hanno tre grandi vantaggi sui "predictor-corrector": sono invarianti per inversione temporale, come la fisica del problema richiede; garantiscono una migliore conservazione delle quantità dinamiche sul lungo periodo, manifestando ad esempio un "energy drift" su tempi lunghi di simulazione assai più ridotto degli altri algoritmi. Sono algoritmi *più stabili* al costo di una *minore accuratezza*; inoltre gli integratori di tipo verlet tendono a far "cancellare" l'un l'altro gli errori nel calcolo delle traiettorie, invece di sommarli ([52]).

Va certamente considerato che i sistemi simulati con la dinamica molecolare classica sono composti da un numero ingente di particelle, e che un piccolo errore nel calcolo dello stato del sistema, cioè nel calcolo di coordinate $q_i(t)$ e momenti $p_i(t)$ per ogni

time-step, produce un allontanamento della traiettoria calcolata rispetto alla traiettoria reale del sistema. Queste considerazioni però non intaccano la validità del metodo: la ridotta accuratezza delle traiettorie generate con questa dinamica, infatti, non rende meno attendibili le quantità medie calcolabili dalla simulazione. Le simulazioni di dinamica molecolare sono in grado di riprodurre e talvolta prevedere risultati in accordo con l'esperienza sperimentale, con costi spesso minori di molti ordini di grandezza rispetto all'esecuzione di un esperimento reale, sebbene non ci sia nessun principio fisico che possa assicurare questo sempre e comunque.

Tutto questo discorso non sta comunque a significare che la dinamica molecolare classica non abbia dei limiti, anzi.

La dinamica molecolare classica non può simulare reazioni chimiche, anche le più semplici, perché assume che le molecole siano inscindibili: la semplice rottura di un legame covalente presupporrebbe l'uso di potenziali diversi ad ogni legame diverse. Anche per riprodurre accuratamente il legame a ponte idrogeno servono potenziali modellizzati e sviluppati *ad hoc* per il sistema che si vuole simulare.

Questo limite ha pertanto spinto verso la ricerca di teorie e metodi di simulazione che possano essere applicabili in circostanze in cui possa variare il numero di legami covalenti e la geometria coordinativa.

Questi metodi costituiscono la dinamica molecolare *ab initio*, che ha il vantaggio di tenere conto (per ogni step di dinamica) della struttura elettronica delle molecole.

Queste nuove possibilità di simulazione causano però una maggiore lentezza e un enorme costo computazionale di questi nuovi metodi (dovuto all'aumento del numero di gradi di libertà del sistema, come si vedrà nella sezione 3.2), che costringe a poter simulare solo un numero limitato di molecole e per tempi molto più corti.

Da un lato, quindi, si affina il livello di teoria delle simulazioni, potendo considerare nella simulazione anche eventi come la rottura e la formazione di legami covalenti (i.e. reazioni chimiche), dall'altro si riducono le dimensioni ed il numero delle molecole simulabili (la complessità del sistema).

Per questo, in linea di massima, la dinamica molecolare classica viene tutt'oggi largamente usata nella simulazione di proteine e di aggregati molecolari complessi, mentre la dinamica molecolare *ab initio* è usata principalmente nello studio dettagliato di sistemi costituiti da qualche centinaio di atomi.

3.2 Dinamica molecolare *ab initio*

Abbiamo descritto la dinamica molecolare classica ed un metodo *ab initio* (la DFT) per il calcolo della struttura elettronica.

In questa sezione vedremo come combinare questi due aspetti della chimica computazionale nella dinamica molecolare *ab initio* (“*Ab Initio* Molecular Dynamics”, AIMD).

La AIMD è un metodo di simulazione in grado di risolvere le equazioni del moto per i nuclei atomici, cioè di far “muovere le molecole” come la dinamica molecolare classica, e contemporaneamente considerare la struttura elettronica di queste, per permettere il calcolo di forze intermolecolari realistiche e la formazione e rottura di legami chimici.

Discuteremo infine il metodo AIMD usato in questo lavoro: il metodo Car-Parrinello.

3.2.1 Dinamica molecolare di Born-Oppenheimer

La AIMD ha come obiettivo conciliare la dinamica molecolare con il calcolo della struttura elettronica. La AIMD *concettualmente* più semplice è la cosiddetta “dinamica molecolare di Born-Oppenheimer” (BOMD), che tratta i nuclei come particelle puntiformi classiche e gli elettroni come particelle quantistiche. In BOMD la “dinamica elettronica” è data dalla risoluzione delle equazioni di Kohn-Sham (equazione 2.17); una volta trovate le autofunzioni monoelettroniche di Kohn-Sham ϕ_i , ricaviamo l’autofunzione totale φ scritta come determinante di Slater delle funzioni monoelettroniche.

Con questa autofunzione, la dinamica dei nuclei è data dall’equazione:

$$F_N = \dot{p}_N = -\nabla_{\mathbf{R}_N} \left\langle \varphi \left| \hat{H}^e \right| \varphi \right\rangle \quad (3.23)$$

dove col simbolo $\nabla_{\mathbf{R}_N}$ intendiamo l’operatore gradiente riferito alle coordinate nucleari $\{\mathbf{R}_N\}$. Queste forze sono anche dette “forze di Hellman-Feynmann”.

Affinché questa dinamica sia efficiente, per tutti i passi di integrazione della dinamica il sistema elettronico deve essere nel suo stato fondamentale. Deve essere ancorato, cioè, alla “superficie di Born-Oppenheimer”, una superficie funzione delle coordinate nucleari $\{\mathbf{R}_N\}$ su cui giacciono gli stati fondamentali del sistema per ogni specifica configurazione nucleare. Si tratta quindi di una superficie $3N$ -dimensionale e non una superficie a 2 dimensioni come comunemente si intende; sarebbe più corretto dire “ipersuperficie”, ma per semplicità in letteratura ha prevalso “superficie”.

Questo implica che *per ogni step di dinamica nucleare* bisogna ripetere la procedura *Self Consistent Field* di Kohn-Sham (che riporta il sistema elettronico sulla superficie di Born-Oppenheimer), e trovare lo stato fondamentale elettronico per ogni configurazione nucleare della dinamica. Un metodo del genere viene usato in alcuni programmi

di AIMD, come ad esempio il codice CP2K [53]. Questi programmi non sono stati usati per questo elaborato in quanto spesso presentano una non ottimale conservazione dell'Hamiltoniana e sono quindi deleteri per una simulazione NVE.

Nel 1985 Michele Parrinello e Roberto Car hanno messo a punto un metodo AIMD diverso e concettualmente più efficiente, che richiede di eseguire la procedura SCF *solo una volta* prima dell'inizio della dinamica nucleare.

3.2.2 Dinamica molecolare di Car-Parrinello

Parrinello e Car, per evitare il calcolo dell'ottimizzazione della funzione d'onda elettronica per ogni step di dinamica molecolare, hanno postulato in [54] per un sistema composto da elettroni quantistici e nuclei classici la Lagrangiana \mathcal{L}^{CP} :

$$\mathcal{L}^{CP} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_N M_N (\dot{R}_N)^2 + \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \mu_i \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle}_{\text{energia cinetica}} - \underbrace{E[\rho; R_N]}_{\text{energia potenziale}} + \underbrace{\sum_{ij} [\lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}]}_{\text{vincolo di ortonormalità}} \quad (3.24)$$

Dove:

R_N sono le coordinate nucleari;

M_N sono le masse dei nuclei;

ϕ_i è la funzione d'onda di Kohn-Sham per l'elettrone i -esimo;

ρ è la densità elettronica $\rho = \sum_i \phi_i^* \phi_i$;

μ_i è il parametro "massa fittizia dell'elettrone i -esimo";

λ_{ij} è un moltiplicatore indeterminato di Lagrange che moltiplica il vincolo di ortonormalità delle funzioni d'onda monoelettroniche: $\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}$;

E è l'energia totale elettronica $E[\rho; R_N]$ data dalla equazione 2.21 (dipende parametricamente dalle coordinate nucleari) più l'energia totale di repulsione dei nuclei.

Le funzioni d'onda monoelettroniche ϕ_i vengono qui ad assumere il ruolo di coordinate del sistema ed entrano nella 3.24 sotto forma di derivate rispetto al tempo $\dot{\phi}_i$. La somma \sum_i^{occ} è fatta solo sugli orbitali di Kohn-Sham occupati.

Il termine:

$$\frac{1}{2} \sum_i^{occ} \mu_i \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \mu_i \int d\mathbf{r} \frac{d\phi_i^*}{dt} \frac{d\phi_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \mu_i \int d\mathbf{r} \left| \dot{\phi}_i \right|^2$$

somiglia formalmente ad una energia cinetica classica del tipo $T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2$ e per questo è chiamato “energia cinetica fittizia” degli elettroni.

Con la Lagrangiana di Parrinello e Car, l’equazione di Lagrange 3.3 per le funzioni d’onda elettroniche diventa:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{\phi}_i^*} \mathcal{L}^{CP} = \frac{\partial}{\partial \phi_i^*} \mathcal{L}^{CP} \quad (3.25)$$

e per le coordinate dei nuclei:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{R}_N} \mathcal{L}^{CP} = \frac{\partial}{\partial R_N} \mathcal{L}^{CP} \quad (3.26)$$

Svolgendo esplicitamente il calcolo per le prime si ottiene

$$\frac{d}{dt} \mu \dot{\phi}_i(\mathbf{r}, t) = \mu \ddot{\phi}_i(\mathbf{r}, t) = - \frac{\partial E[\rho; R_N]}{\partial \phi_i^*} + \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}, t) \quad (3.27)$$

Tenendo ora conto della equazione 2.21 e della equazione 2.20 ricaviamo:

$$\frac{\partial E[\rho; R_N]}{\partial \phi_k^*} = \hat{H}^{KS} \phi_k(\mathbf{r})$$

per cui la 3.27 assume una forma particolarmente semplice

$$\mu \ddot{\phi}_i(\mathbf{r}, t) = - \hat{H}^{KS} \phi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}, t) \quad (3.28)$$

Per le coordinate nucleari otteniamo:

$$M_N \ddot{R}_N = - \frac{\partial E[\rho; R_N]}{\partial R_N} \quad (3.29)$$

Le equazioni 3.28 e 3.29 sono le equazioni del moto della dinamica molecolare *ab initio* Car-Parrinello (così come da implementazione nel programma CPMD [55]).

3.2.3 Efficacia della dinamica Car-Parrinello

L’approccio CPMD ha significative differenze rispetto all’approccio BOMD.

In BOMD il problema elettronico quantomeccanico viene risolto per ogni step della dinamica nucleare: le funzioni d’onda monoelettroniche ϕ_i evolvono nel tempo *solo* grazie alla procedura SCF che viene ripetuta per ogni mossa nucleare per riportare il sistema elettronico sulla superficie di Born-Oppenheimer.

In CPMD le funzioni d’onda monoelettroniche sono variabili dinamiche del moto. La loro evoluzione viene infatti data da un algoritmo di integrazione del tipo velocity verlet dato dall’equazione:

$$\dot{\phi}_i(t_n) \longrightarrow \dot{\phi}_i(t_{n+1}) \simeq \dot{\phi}_i(t_n) + \frac{\Delta t}{2} \left[\ddot{\phi}_i(t_n) + \ddot{\phi}_i(t_{n+1}) \right]$$

In pratica, se in BOMD risolviamo il problema elettronico per ogni step di dinamica, in CPMD preferiamo risolvere il problema elettronico *una sola volta* aumentando però il numero di coordinate indipendenti del sistema.

Affinché la CPMD sia affidabile, le traiettorie CPMD devono essere molto vicine a quelle generate dalla dinamica BOMD. Le funzioni d'onda ϕ_i devono cioè evolvere nel tempo in modo tale da non allontanarsi dalla superficie di Born-Oppenheimer.

Quest'ultimo punto non è a rigore assicurato sempre e comunque, ma ciò accade nella stragrande maggioranza delle simulazioni. Una dimostrazione computazionale della adiabaticità delle traiettorie nucleari generate in una simulazione CPMD si trova in [[56].

Nella Lagrangiana data dall'equazione 3.24 abbiamo introdotto un parametro μ detto "massa fittizia" dell'elettrone che moltiplica le "velocità" $\dot{\phi}_i$. Il valore di questo parametro, avente dimensioni fisiche di *massa \times lunghezza* è del tutto arbitrario, ma ha degli importanti effetti sulla dinamica. Se μ è scelto "grande" rispetto alle masse dei nuclei M_N , la dinamica delle funzioni d'onda sarà particolarmente lenta, poiché sarà affine a quella di una particella particolarmente "pesante". Viceversa, se μ viene scelto "piccolo", la sua dinamica sarà particolarmente veloce, affine a quella di una particella "leggera": in questo caso, la dinamica di ϕ sarà tale da potersi adeguare velocemente al moto nucleare rimanendo sulla superficie di Born-Oppenheimer.

Un μ grande produce una dinamica delle funzioni d'onda molto "rigida", mentre un μ piccolo genera una dinamica delle funzioni d'onda "flessibile" e capace di adattarsi al cambio di coordinate nucleari senza allontanarsi dallo stato fondamentale elettronico del sistema.

Se $\mu_i \approx M_N$ la dinamica di ϕ_i e di R_N sarà "accoppiata" e avremo trasferimento di energia dai gradi di libertà elettronici a quelli nucleari e viceversa, falsando completamente la dinamica ed allontanandoci rapidamente dalla superficie di BO.

Se invece $\mu_i \ll M_N$ produrrà per ϕ_i e R_N una dinamica quasi disaccoppiata, facendo sì che gli elettroni possano seguire adiabaticamente il moto nucleare rimanendo prossimi alla superficie di BO per qualsiasi cambio di configurazione nucleare. In questo modo le funzioni d'onda, che si trovano sulla superficie di BO *già da prima* dell'inizio della dinamica (la minimizzazione SCF viene fatta *prima* di iniziare la dinamica dei nuclei), si allontaneranno significativamente da essa solo dopo tempi lunghi. D'altra parte, un μ piccolo rende i tempi di integrazione più piccoli quindi il tempo necessario per simulare la stessa dinamica nello spazio delle fasi cresce.

Il parametro μ va quindi scelto *sufficientemente* piccolo in modo che gli elettroni restino ancorati alla superficie di BO per tutto il tempo della simulazione. Non lo scegliamo *eccessivamente* piccolo per ottenere dinamiche più lunghe.

3.2.4 Implementazione del metodo Car-Parrinello

In CPMD e nei calcoli DFT su sistemi condensati, è prassi consolidata descrivere l'interazione tra gli elettroni di core e gli elettroni di valenza mediante pseudopotenziali, in modo da trattare esplicitamente solo gli elettroni di valenza, ed espandendo le funzioni d'onda monoelettroniche $\phi_i(\mathbf{r})$ nella base delle onde piane ("plane wave", PW). In un sistema periodico di periodicità \vec{x} , come ad esempio un cristallo molecolare, deve essere periodica anche la densità elettronica e quindi otteniamo la seguente relazione:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \vec{x}) \quad (3.30)$$

Una densità del genere si può decomporre nelle sue componenti di Fourier nello spazio reciproco dei \mathbf{k} come

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{k} \tilde{\rho}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.31)$$

Partizionando questo integrale possiamo introdurre la seguente formula approssimata

$$\rho(\mathbf{r}) \simeq \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\rho}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.32)$$

Dal teorema di Bloch [[57]] ricaviamo inoltre che le autofunzioni manifestano la stessa periodicità del reticolo e quindi del potenziale di reticolo \vec{x} :

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \vec{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Per cui, come conseguenza della periodicità introdotta usando le PBC, abbiamo:

$$\phi_i(\mathbf{r}) \equiv \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.33)$$

e

$$u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.34)$$

Pertanto

$$\phi_i(\mathbf{r}) \equiv \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.35)$$

Il calcolo della densità elettronica (e poi dell'energia totale) richiede una somma su tutti i punti \mathbf{k} della cella di simulazione:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_i |\phi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.36)$$

dove $w_{\mathbf{k}}$ è il "peso" del punto \mathbf{k} .

In principio sarebbe necessario usare un numero infinito di punti \mathbf{k} nella somma 3.36 (e

quindi, nel limite continuo, un'integrazione). Nella pratica, l'uso di un numero appropriatamente piccolo di punti \mathbf{k} , scelti in accordo con le proprietà di simmetria di ρ , porta ad una rapida convergenza della somma. Tuttavia, una distorsione del reticolo produce una rottura di simmetria del cristallo ed il solo punto di simmetria che rimane è $\Gamma = (0, 0, 0)$. Questo può essere un problema per una simulazione di cristalli ma non per simulazioni di fasi liquide.

Perciò nello studio mediante CPMD di cristalli e nelle simulazioni di sistemi disordinati è preferibile usare il solo punto Γ e grandi celle di simulazione. Quindi

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.37)$$

Chiaramente l'espansione 3.37 è a rigore esatta nel caso di sistemi isolati. Inoltre essa richiede un numero infinito di addendi, ma nella pratica la serie va troncata.

Si assume pertanto un valore soglia E_{cut} tale da escludere dall'espansione 3.37 le onde piane di energia cinetica: $E_k = \frac{1}{2}\mathbf{k}^2$ maggiore di E_{cut} :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}$$

Il valore ottimale di E_{cut} dipende da vari fattori, e dipende criticamente dal tipo di specie chimiche da simulare. L'uso di pseudopotenziali per simulare l'effetto degli elettroni di core permette inoltre un grande risparmio di PW, dal momento che proprio in prossimità dei nuclei le vere funzioni d'onda monoelettroniche hanno molte oscillazioni, per riprodurre le quali servirebbe un numero abnorme di onde piane.

Parte II

Simulazione

Capitolo 4

Cella

4.1 Geometria reticolare e gruppo cristallografico

La simulazione è stata fatta su un clatrato idrato di CO₂ di tipo *I* ([16]) perché la forma di tipo *II* esiste solo a temperature prossime a 273 K ed è metastabile ([17] e [18]).

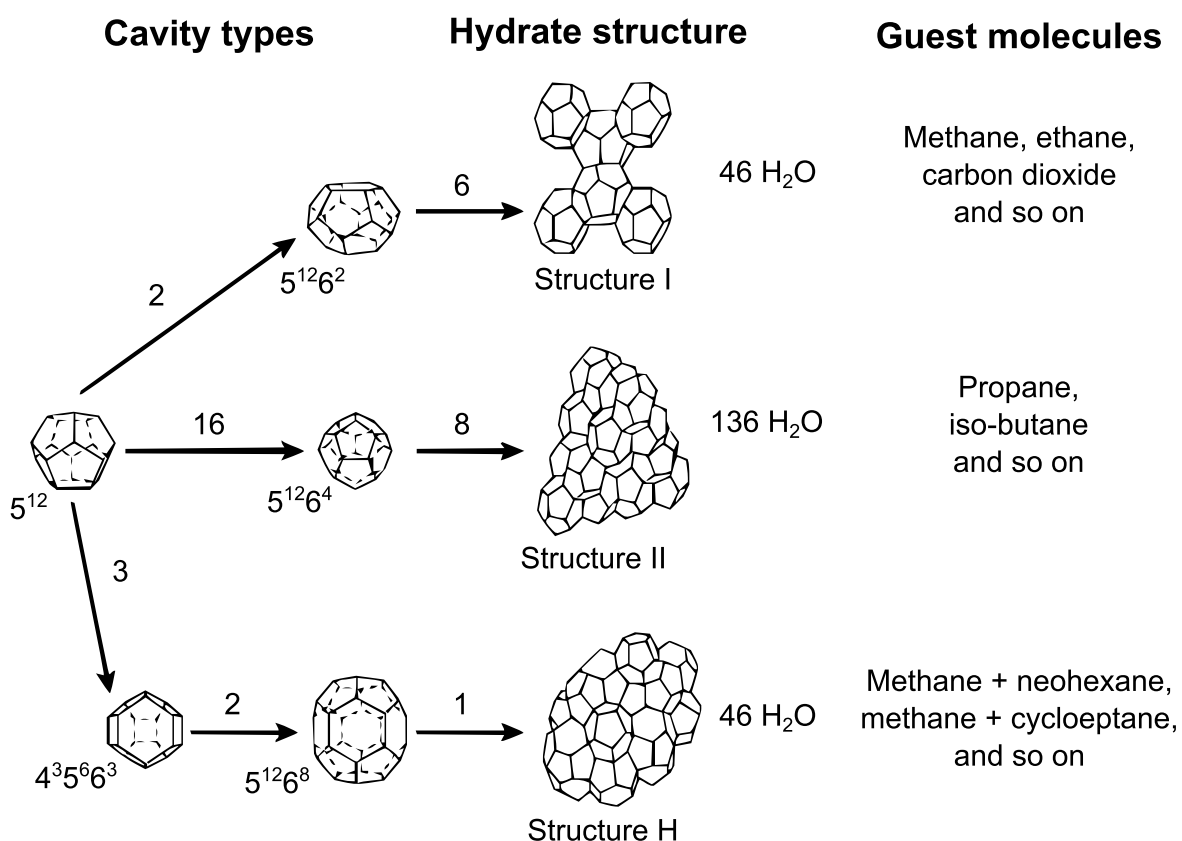


Figura 4.1: [8] - I tre tipi di strutture dei reticoli host di H₂O nei clatrati. Per i clatrati di CO₂ la struttura di tipo *I* è la più comune, la struttura di tipo *II* è metastabile, la struttura di tipo *H* non esiste (salvo - verosimilmente - per clatrati misti di CO₂).

La struttura di tipo I è riconducibile ad una cella elementare cubica. La costante di cella del clatrato di CO_2 è di 11.8263 Å ([58]). La struttura I è fatta di due 5^{12} (dodecaedri regolari) e sei $5^{12}6^2$ (trapezoedri tronchi esagonali regolari)*.

Il dodecaedro è l'unico solido platonico con facce pentagonali regolari (ne ha 12). Ha 30 spigoli e 20 vertici. Ha lo stesso gruppo di simmetria puntuale (I_h) dell'icosaedro e dell'icosaedro tronco (buckminsterfullerene: un pallone da calcio). Il trapezoedro tronco esagonale regolare è un solido con 12 facce pentagonali regolari e 2 facce esagonali regolari, 36 spigoli e 24 vertici. Ha il gruppo di simmetria puntuale D_{6d} . Nella letteratura sui clatrati viene chiamato tetrakaidecaedro o anche tetradecaedro[†], che significa *poliedro a 14 facce*. Il termine tetradecaedro regolare (al di fuori del contesto dei clatrati) da solo non basta per identificare il trapezoedro tronco esagonale regolare, va sempre specificato di quali facce sia composto per non creare ambiguità. Le 46 molecole di H_2O della cella unitaria sono disposte con gli O sui vertici della tassellazione. Ogni O ha quattro contatti (due legami covalenti e due legami a ponte idrogeno) con gli H. Le lunghezze di legame non variano sensibilmente anche per ampi range di temperatura come il nostro [173 K – 273 K] (vedere anche sezione 6.2 e figure 6.5 e 6.6). Per la disposizione degli atomi di H vedere il capitolo 5.

Il gruppo cristallografico è $(Pm\bar{3}n)$ ([59]). Nella figura 4.2 evidenziamo la cella primitiva. I 46 vertici del reticolo d'acqua sono generati per simmetria in un gruppo spaziale $Pn\bar{3}m$ dalle posizioni equivalenti e relative molteplicità (tabella 4.1). Gli atomi di O sono contrassegnati 1, 2 e 3 perché appartengono a gruppi di interscambio diversi: le loro posizioni sono esplicitate nella figura 4.3.

*Questa nomenclatura è comune nella letteratura sui clatrati: un poliedro M^n è un poliedro regolare composto da n facce da M lati ([8]): un cubo, per esempio, potrebbe essere scritto 4^6 . Nella realtà questi poliedri non sono mai perfettamente regolari.

[†]In greco “καλ” sta per “e” congiunzione

Atom	Set	Multi- plicity	Site occupancy	Fractional positional parameters			Temperature parameters (Å)	
				x	y	z		
1	O	(i)	16	1	0.18362	0.18362	0.18362	3.53
2	O	(k)	24	1	0.00000	0.30710	0.11819	3.49
3	O	(c)	6	1	0.00000	0.50000	0.25000	3.42
7	H	(i)	16	$\frac{1}{2}$	0.2350	0.2350	0.2350	6.0
8	H	(k)	24	$\frac{1}{2}$	0.0000	0.4233	0.1967	6.0
9	H	(k)	24	$\frac{1}{2}$	0.0000	0.3767	0.1667	6.0
10	H	(k)	24	$\frac{1}{2}$	0.0000	0.3350	0.0350	6.0
11	H	(l)	48	$\frac{1}{2}$	0.0750	0.2483	0.1350	6.0
12	H	(l)	48	$\frac{1}{2}$	0.1033	0.2217	0.1633	6.0

Tabella 4.1: Parametri atomici, coordinate frazionarie, fattore di temperatura isotropo e peso statistico del reticolo host di molecole di H_2O . Per il gruppo di interchange vedere la tabella 4.1.

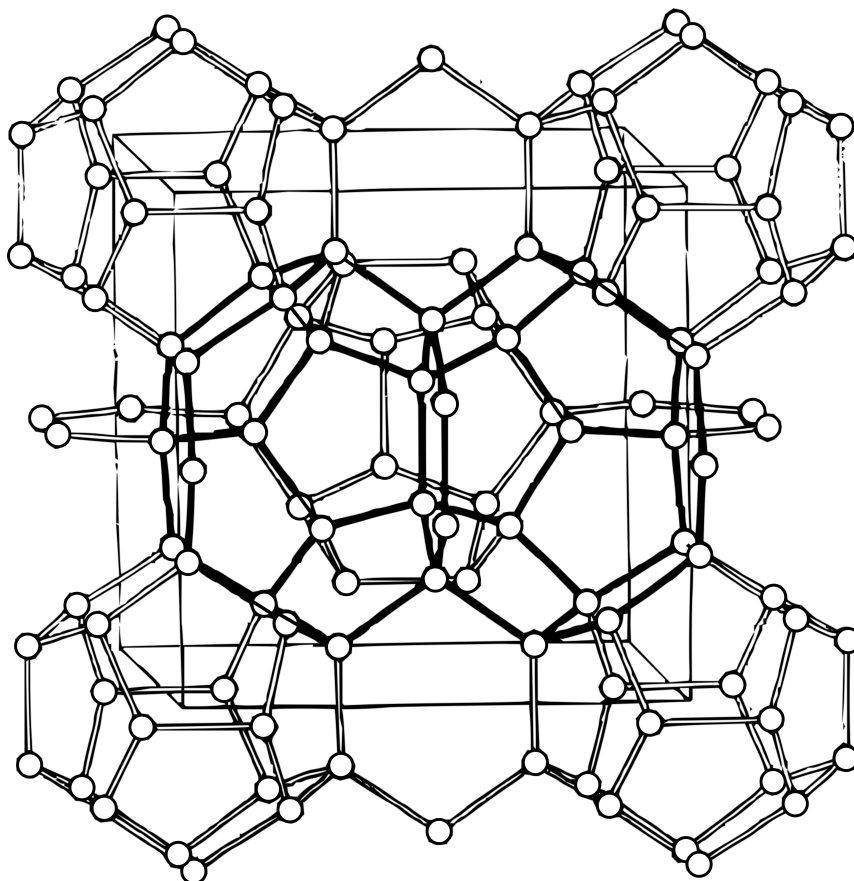


Figura 4.2: [?] - La cella unitaria del clatrato di tipo I e il sistema cubico. Gli spigoli delle gabbie piccole 5^{12} sono cavi, quelli delle gabbie grandi $5^{12}6^2$ pieni. Abbiamo per ogni cella 2 gabbie piccole e 6 gabbie grandi.

Positions	Coordinates				Reflection Conditions
48 <i>l</i> 1	x, y, z z, x, y y, z, x $y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$ $z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$ $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ \bar{y}, \bar{x}, z \bar{x}, \bar{z}, y \bar{z}, \bar{y}, x	\bar{x}, \bar{y}, z z, \bar{x}, \bar{y} \bar{y}, z, \bar{x} $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$ $z + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $\bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$ $y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$ y, x, z x, \bar{z}, \bar{y} \bar{z}, y, \bar{x}	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ \bar{z}, \bar{x}, y y, \bar{z}, \bar{x} $y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$ $\bar{z} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$ $\bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$ \bar{y}, x, \bar{z} x, z, \bar{y} z, \bar{y}, \bar{x}	x, \bar{y}, \bar{z} \bar{z}, x, \bar{y} \bar{y}, z, \bar{x} $y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$ $\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$ $y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ y, \bar{x}, \bar{z} $\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}$ z, y, x	$Ok_l : k + l = 2n$ $h00 : h = 2n$ Special: as above, plus...
24 <i>k</i> .. <i>m</i>	x, x, z z, x, x x, z, x $x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ $z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	\bar{x}, \bar{x}, z z, \bar{x}, \bar{x} \bar{x}, z, \bar{x} $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$ $z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	\bar{x}, x, \bar{z} \bar{z}, \bar{x}, x x, \bar{z}, \bar{x} $x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ $\bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	x, \bar{x}, \bar{z} \bar{z}, x, \bar{x} \bar{x}, \bar{z}, x $\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$ $\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$	no extra condition
24 <i>i</i> ..2	$\frac{1}{4}, y, y + \frac{1}{2}$ $y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, y$ $y, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, y$ $y, \frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}$ $y + \frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}, y, y + \frac{1}{2}$ $y + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, y$ $y, y + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}, y + \frac{1}{2}, y$ $y, \frac{3}{4}, y + \frac{1}{2}$ $y + \frac{1}{2}, y, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, y, y + \frac{1}{2}$ $y + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, y$ $y, y + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}, y + \frac{1}{2}, y$ $y, \frac{3}{4}, y + \frac{1}{2}$ $y + \frac{1}{2}, y, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}, y, y + \frac{1}{2}$ $y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, y$ $y, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, y$ $y, \frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}$ $y + \frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}$	no extra conditions
4 c . $\bar{3}m$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ $hkl : h + k = 2n$ and $h + l = 2n$ and $k + l = 2n$	

Tabella 4.2: Gruppo di interscambio: posizioni degli atomi di O e di H del reticolo, vedi 4.1. Le posizioni sono nella prima colonna: per ogni posizione abbiamo scritto la molteplicità, la lettera di Wyckoff e la simmetria di sito; nella seconda ci sono le coordinate di quelle posizioni; nella terza abbiamo le condizioni di riflessione ([60]). Per gli altri gruppi di sito del gruppo di interscambio vedere [60].

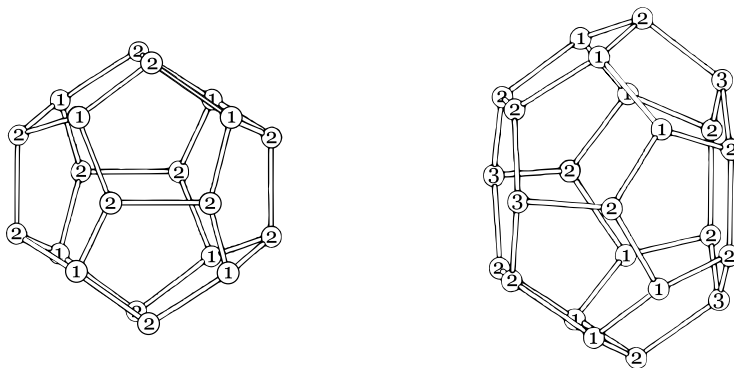


Figura 4.3: [?] - Le due gabbie e gli atomi di O di tipo 1, 2 e 3 (vedi tabelle 4.1 e 4.1).

4.2 Occupazione delle cavità

La molecola di CO_2 occupa il centro della gabbia. Le facce del reticolo di H_2O sono tutte *perpendicolari* all'asse internucleare C-C per ogni coppia di molecole di CO_2 le cui gabbie condividono una faccia ([19]).

L'occupazione delle gabbie del clatrato dipende fortemente dalle condizioni termodinamiche del sistema. Poiché la CO_2 ha un diametro pari al diametro della cavità piccola [8] si riteneva che la nucleazione fosse impossibile (ad esempio [19], ma gli stessi autori ritrattano in [61]). Tuttavia, la spettroscopia IR ha mostrato chiaramente che anche le gabbie piccole sono occupate ([17] e [62]). Inoltre, le diffrattometrie ai raggi X e ai neutroni stimano il tasso di occupazione delle gabbie piccole al 60% ([63]), al 69% ([64]), al 71% ([65]), al 98% ([66]), anche fino al 100% ([58]). Addirittura alcune diffrattometrie a neutroni rivelano la doppia occupazione delle gabbie grandi ([58]).

Abbiamo preferito simulare la situazione *limite* in cui le molecole di CO_2 e le gabbie fossero in rapporto 1:1 (e quindi $\text{CO}_2:5,75\text{H}_2\text{O}$). Avremmo potuto simulare un tasso di occupazione diverso, multiplo di 12,5%: con le PBC cerchiamo sempre una situazione ordinata facilmente riproducibile, altrimenti saremmo costretti a moltiplicare le celle unitarie e considerare combinazioni spurie di cavità vuote in celle e posizioni diverse: ciò acuirebbe notevolmente i costi computazionali. Anche nel caso di un rapporto proporzionale a 12,5%, però, non avremmo potuto considerare il disordine reale del sistema (i.e. avendo una cella cubica con una sola molecola di CO_2 mancante, ogni sito non occupato sarebbe stato distante dai siti non occupati più vicini tanto quanto la lunghezza del lato della cella). Possiamo tuttavia assumere che le interazioni tra molecole diverse di CO_2 siano piccole rispetto alle altre interazioni, visto che il potenziale di interazione decade come r^{-4} . Per la disposizione degli atomi di O della CO_2 vedere il capitolo 5.

Capitolo 5

Simulazione

Utilizziamo il programma CPMD ([55]) per elaborare simulazioni di dinamica molecolare Car-Parrinello.

Affronteremo in questo capitolo la prima fase dello studio di un clatrato idrato: data la cornice di molecole di H₂O e le gabbie occupate di molecole di di CO₂, verificheremo la stabilità della cella a numero di elettroni N , volume V e energia E invarianti.

5.1 Isotopi utilizzati

Ai fini della simulazione abbiamo scelto ¹⁶O, ¹²C e ²H=D .

¹⁶O e ¹²C hanno la maggiore abbondanza isotopica in natura. Abbiamo invece utilizzato acqua pesante D₂O per evitare di dover considerare gli effetti quantistici nucleari (da noi trascurati) che ¹H risentirebbe in modo apprezzabile. D'ora in avanti ogni volta che ci riferiremo all'idrogeno intenderemo per praticità ²H.

5.2 Parametri generali di simulazione

Se non diversamente specificato, i parametri di simulazione sono: μ parametro fittizio (700 a.u.) di massa elettronica necessario per l'algoritmo CPMD; funzionale BLYP per il calcolo *ab initio* DFT ; pseudopotenziale per gli elettroni di core Martins-Troullier [67] con decomposizione di onde piane a base delocalizzata Kleinmann-Bylander [68]; cutoff 85 Ry per lo sviluppo della funzione d'onda di Kohn-Sham in onde piane; cutoff 340 Ry per la densità elettronica; lato cella cubica ambo le temperature: 11.8263 Å; molecole di H₂O: 46; molecole di CO₂: 8.

Bisogna sempre accompagnare le onde piane con uno pseudopotenziale. Utilizzare lo sviluppo in onde piane richiederebbe un'espansione infinita, incompatibile con le risorse

computazionali. Lo sviluppo con onde piane richiederebbe un'espansione infinita di funzioni fortemente oscillanti nelle prossimità dei nuclei. Non esiste calcolatore in grado di implementare questa espansione. Ricorriamo allora all'uso di pseudopotenziali che corrispondono all'effetto dei nuclei e degli elettroni di core sugli elettroni di valenza.

Ciò è giustificato dal fatto che le energie delle funzioni di core sono ordini di grandezza maggiori (in valore assoluto) rispetto a quelle delle funzioni d'onda di valenza: gli elettroni di core sono molto poco influenzati dallo stato di legame della molecola e dalla vicinanza di questa ad altre molecole.

Noi abbiamo scelto uno pseudopotenziale di Martins-Troullier, che disaccoppia le autofunzioni di core (nel caso degli atomi di O e C $|\phi\rangle \sim |1s\rangle$) da quelle di valenza. Questo non altera il nostro problema perché gli elettroni di core non contribuiscono alle proprietà dinamiche a cui siamo interessati.

5.3 Criteri di stabilità

È difficile valutare se la cella sia stabile prima di una simulazione. Sappiamo inoltre che il reticolo di molecole di H₂O (apohost) è meno stabile rispetto al ghiaccio comune I_h, nonostante la stabilizzazione dovuta alle interazioni dipolo-quadrupolo tra le molecole di H₂O e le molecole di CO₂. Esistono alcuni criteri che suggeriscono ma non garantiscono la buona riuscita della simulazione. Per verificarne la stabilità si osservano tipicamente le energie e la temperatura:

- L'energia cinetica degli elettroni deve essere stabile intorno a un valore costante a parità di temperatura; se questa energia drifta, allora abbiamo uno scambio di energia fra nuclei ed elettroni, perdo adiabaticità e quindi non riesco ad ancorare istantaneamente gli elettroni alla superficie di BO.
- Le fluttuazioni dell'invariante del moto (l'Hamiltoniano per una simulazione NVE) devono essere di ordini di grandezza inferiori rispetto alle fluttuazioni dell'energia potenziale ([69]).

Questi criteri non mi garantiscono che la simulazione sia avvenuta rispettando l'ipotesi ergodica (vedi 3.1.5).

5.4 Condizioni periodiche al contorno (PBC)

L'assunzione principe di questa simulazione è stata quella di considerare il cristallo di clatrato idrato di CO₂ come un cristallo *perfetto* ricavabile dalla traslazione nello spazio

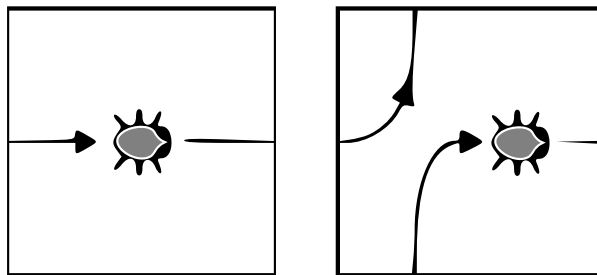


Figura 5.1: [2] - *Periodic boundary conditions* per una cella quadrata in due dimensioni. L'insetto esce da uno spigolo della cella ed entra nello spigolo opposto, i.e. da destra a sinistra, dal superiore all'inferiore, etc. Questo è ripetuto in ciascuna delle celle. In tre dimensioni uscirebbe da una faccia della cella cubica ed entra in quella opposta.

e ripetizione all'infinito della cella unitaria. Questa assunzione non solo permette di contenere i costi computazionali, ma anche per evitare gli effetti di superficie che per un cristallo a singola cella dominerebbero e non simuleremmo conseguentemente la fase massiva.

Le "condizioni periodiche al contorno" ("*Periodic Boundary Conditions*", o PBC) sono un prezioso artificio computazionale che permette di simulare il comportamento di molte più molecole rispetto a quelle della cella, di cui effettivamente andiamo a risolvere le equazioni del moto, permettendo quindi di ricavare le proprietà di un sistema di estensione macroscopica estraendole da una piccola collezione di molecole. Senza le PBC simulare nell'insieme microcanonico (quindi a V costante) sarebbe di fatto impossibile, e questo renderebbe assai complicato collegare i risultati di una simulazione con le proprietà termodinamiche reali del sistema. Con le PBC possiamo generare intorno alla cella di simulazione altre celle ad essa uguali per numero di molecole e velocità. La posizione è ottenuta per traslazione, per cui nel sistema di riferimento della cella di appartenenza anche le posizioni delle molecole sono uguali. Vengono risolte le equazioni del moto solo per le molecole presenti nella cella di simulazione principale, dal momento che nelle altre celle, essendo solo delle *immagini* di questa (ottenute per traslazione dalla cella principale), il moto delle molecole è completamente definito dal moto delle molecole nella cella principale.

Ad esempio, per una semplice cella cubica, una molecola che esca dalla cella principale dalla faccia di destra sarà compensata da un'uguale molecola entrante con la stessa velocità dalla faccia di sinistra, così come illustra la figura 5.1.

L'uso delle PBC ha comunque alcune conseguenze.

- Non si conserva più il momento angolare. Infatti, definendo il momento angolare L

come prodotto vettoriale

$$\mathbf{L} = \sum_i^N \mathbf{r}_{(i)} \times \mathbf{p}_{(i)} \quad (5.1)$$

con i indice di particella.

Una molecola che esce dalla cella di simulazione con la sua immagine che entra nella direzione opposta fa cambiare bruscamente di *segno* al prodotto vettoriale, poiché posizione e quantità di moto si trovano ad avere verso opposto in due time step successivi.

- Si introducono correlazioni tra la dinamica delle varie celle che non si hanno nel sistema reale.

Se la cella di simulazione è sufficientemente grande, possiamo assumere che l'effetto di queste correlazioni che non dovrebbero esserci si medi a zero, almeno per alcuni tipi di interazione. Le interazioni elettrostatiche sono però a lungo raggio e pertanto sono molto sensibili alle dimensioni della cella di simulazione.

5.5 Stabilizzazione della cella

La struttura della cella primitiva del clatrato è descritta nel capitolo 4. Ci siamo lasciati ancora due questioni da risolvere: 1) le coordinate degli atomi di H delle molecole di H₂O, cioè la direzione dei legami covalenti O—H e dei legami a ponte O—H; 2) le coordinate degli atomi di O delle molecole di CO₂, cioè la direzione dei legami covalenti C—O.

Il primo problema è quello più complicato da risolvere. Per questo lavoro abbiamo adattato con piccoli accorgimenti una cella di clatrato idrato di CH₄ pre-esistente alle molecole di CO₂ [70].

La preparazione della cella “originale” di CH₄ è stata estremamente complicata. Bisognava costruire una cella di Tipo I stabile che conservasse le simmetrie osservate sperimentalmente ai raggi X: $Pn\bar{3}m$ [59], secondo notazione corrente ([60]). Era necessario, inoltre, avere un centro di inversione per la cella, in modo da avere un dipolo totale della cella *nulla*. Infatti un cristallo con celle dipolari avrebbe presentato macroscopicamente forti momenti di dipolo sperimentali: se si fosse preparata una cella dipolare, avremmo avuto interazioni dipolari ripetute all'infinito sempre nella stessa direzione e verso, risultando in un inverosimile momento di dipolo mai riscontrato sperimentalmente negli spettri infrarossi dei clatrati idrati*.

*Le celle dipolari sono rarissime e non avrò cristalli che si riproducono all'infinito ma miscele di dipoli che poi si annullano globalmente

La posizione degli atomi di H non è nota sperimentalmente e determinarle solo in base al gruppo genera ambiguità perché in base ad esso si genera un numero doppio di idrogeni (184 invece che 92) [71]. Sono stati quindi messi in modo da ottenere 4 legami covalenti per ogni atomo di O.

- La prima prova è stata fatta posizionando gli atomi di H intorno agli atomi di O in modo sì da rispettare la condizione di avere gli angoli $H\hat{O}H$ prossimo a quello sperimentale, ma in direzioni totalmente randomiche: la cella non si è stabilizzata.
- Sono stati allora vincolati gli stretching O-H e gli atomi pesanti di O. Per stabilizzare gli atomi di H è stato utilizzato un *simulated annealing*, che riduce arbitrariamente le velocità ad ogni time-step, riscaldando e raffreddando ciclicamente il sistema. Il metodo è arrivato a convergenza, ma la struttura - seppur stabile - era insoddisfacente dal punto di vista delle simmetrie.
- È stato allora messo a punto un programma che preparasse la cella in modo tale sia da rispettare sia i 4 contatti sia le simmetrie. È stata testata la stabilità di questo sistema con un annealing prima vincolando sia gli O-H stretching che gli atomi di O, poi togliendo il vincolo sugli O-H stretching e infine levandolo sugli atomi di O.

Abbiamo quindi preso le posizioni degli atomi di questa cella che presentava analoghe caratteristiche alla nostra. Ho scritto un programma in FORTRAN per ridimensionarla in modo da ospitare CO₂.

- Ho scalato la cella originale come il rapporto tra le lunghezze dei lati dei cubi delle due celle per CH₄ e CO₂ (11.8263 Å ([16]) stanno a 11.8263 Å ([58]), rispettivamente).
- Ho posizionato un solo atomo di O per ogni atomo di C delle molecole di CH₄ al posto di un atomo di H qualsiasi.
- Ho ridimensionato il legame secondo i rapporti tra i legami C-H e C-O (1,17 Å stanno a 1,18 Å ([72]), rispettivamente).
- Ho posizionato un altro atomo di O in più per legame CO in modo che fosse simmetrico all'atomo di O già presente per inversione sull'atomo di C.

Visto che i parametri termici degli atomi della molecola di CO₂ nelle gabbie sono molto alti e praticamente costanti in un intervallo di temperatura molto ampio [da 7 a 213 K],

possiamo assumere che - se le molecole di CO_2 ruotano rapidamente perfino a basse temperature [59] - a maggior ragione ruoteranno alla temperatura più alta della nostra simulazione a 273 K. La molecola di CO_2 può essere costruita nella cella con una direzione a piacere.

Abbiamo quindi ottimizzato questa struttura con lo stesso procedimento: prima vincoliamo stretching e atomi di O del reticolo, poi togliamo vincolo agli stretching, infine togliamo il vincolo agli atomi. Le figure 5.4 e 5.5 descrivono l'andamento della temperatura degli ioni e dell'energia potenziale nel tempo.

5.5.1 Cut-off

Per scopi didattici, abbiamo visto come cambiavano i risultati sulle energie cambiando i cutoff sulle onde piane e studiare la convergenza del metodo (tabella 5.5.1).

Cut-off (Ry)	Cpu time (s)	Total energy (Hartree)
40	55	-1071,82
50	77	-1082,76
60	81	-1088,55
70	123	-1091,41
80	150	-1092,68
90	170	-1093,19
100	199	-1093,40

Abbiamo scelto 85 Ry di cutoff delle onde piane basandoci anche su test precedenti fatti sul clatrato di CH_4 ([70]).

5.6 Termalizzazione

La termalizzazione è la fase in cui cerchiamo di stabilizzare il sistema alla temperatura desiderata avendo un'equipartizione più o meno accettabile dell'energia fra i vari gradi di libertà e far perdere la memoria delle condizioni iniziali. Per verificare questo avremmo potuto valutare la funzione di correlazione temporale (vedi appendice) a partire dalle velocità iniziali. Questo metodo però non considera che all'inizio abbiamo fatto uno scaling arbitrario. Ci accontentiamo, dopo molti step che la temperatura sia rimasta costante, di assumere di aver raggiunto la termalizzazione. Abbiamo fatto una termalizzazione per 273 K, simulato la dinamica vera e propria (vedi 5.7) e poi fatto un'altra termalizzazione

per 173 K e altro accumulo. I tempi di simulazione per le due termalizzazioni sono 7320 f_s a 273 K e 1770 f_s a 173 K.

5.7 Accumulo

La fase di accumulo è il fulcro della simulazione. Da essa ricaviamo tutti i dati dinamici necessari per l'analisi. Successivamente alla termalizzazione, abbiamo lanciato un quenching Born-Oppenheimer (BO) per ottimizzare la funzione d'onda a quella temperatura. È importante che durante la simulazione vera e propria non siano vincolati gli atomi, né scalate le velocità con un annealing, né che si inserisca un controllo mediante scaling delle temperature. È inoltre fondamentale che il quenching BO non sia attivo durante la simulazione, altrimenti falseremmo la traiettoria e otterremmo un Hamiltoniano a gradini, impossibile per un insieme NVE. I tempi di simulazione per le due simulazioni sono 36300 f_s a 273 K e 22000 f_s a 173 K.

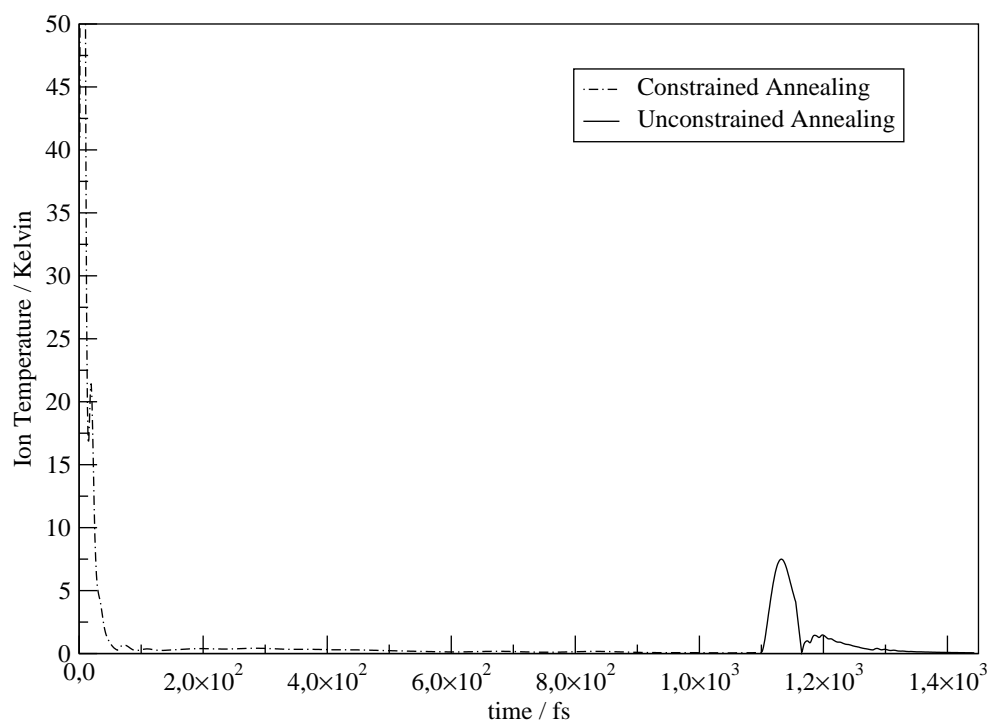


Figura 5.4: *Annealing*: temperatura degli ioni. I due massimi relativi successivi a 1,1 ps, sono dovuti ad aver tolto i vincoli prima sugli stretching e poi sugli atomi pesanti.

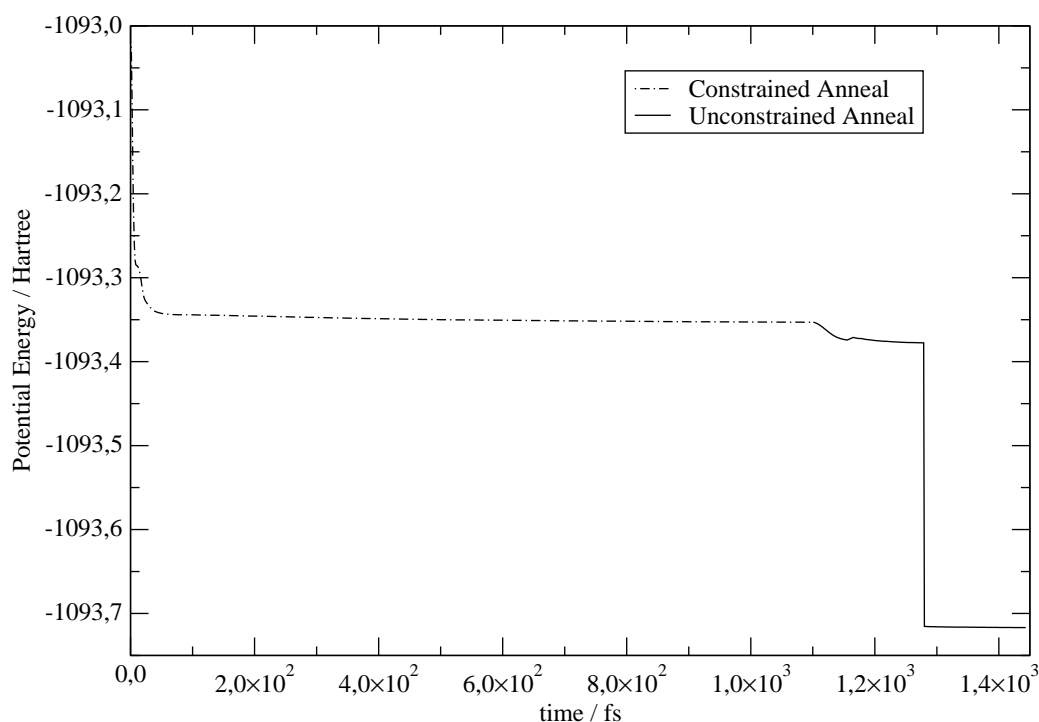


Figura 5.5: *Annealing*: energia potenziale. Dopo 1,1 ps il plateau si stabilizza a energie più basse (abbiamo tolto il vincolo sugli O-H stretching), per poi salire e riassetarsi (tolto vincolo sugli atomi). Dopo 1,2 ps abbiamo un salto dovuto al quenching Born-Oppenheimer, che non si vede nel grafico 5.4 perché non influenza la temperatura degli ioni.

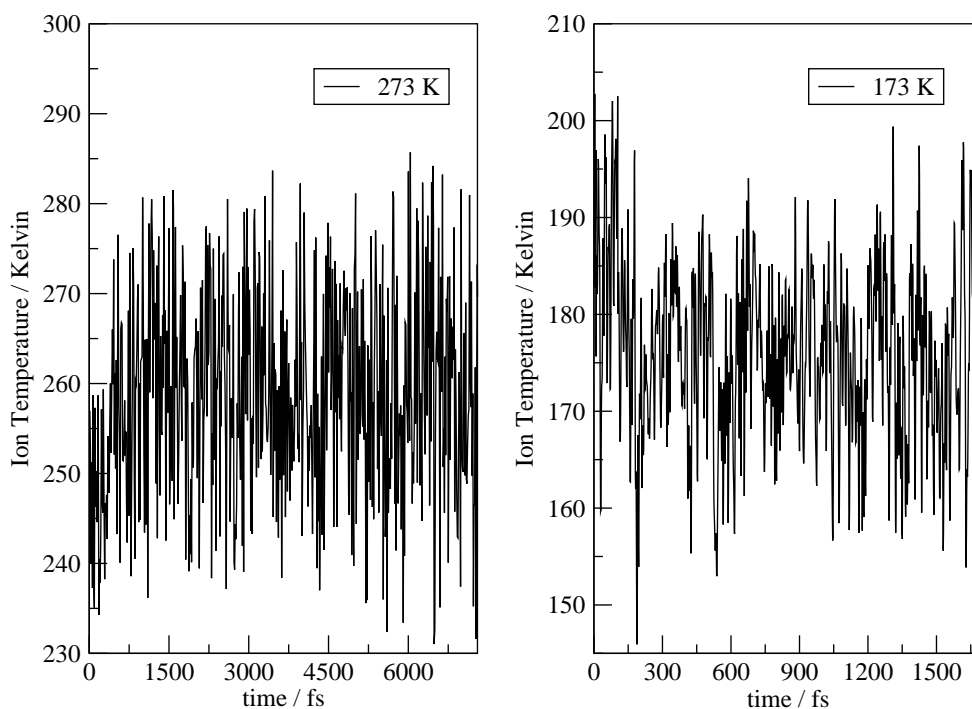


Figura 5.2: *Termalizzazione*: temperatura assoluta degli ioni. In ambo i casi la temperatura resta in un range soddisfacente dalla temperatura desiderata.

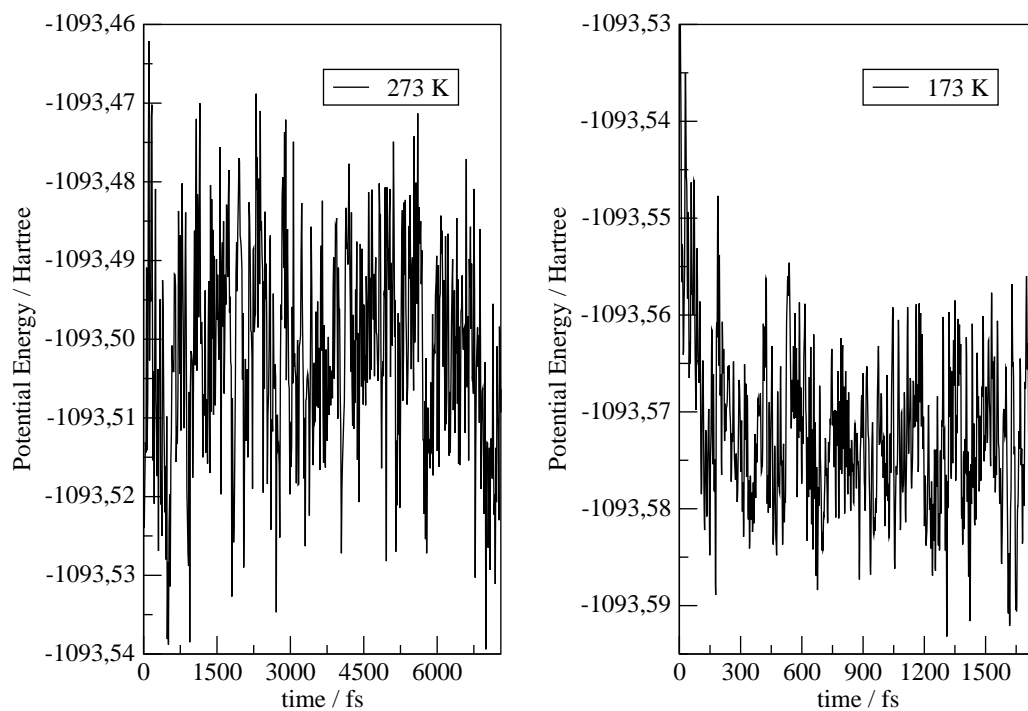


Figura 5.3: *Termalizzazione*: energia potenziale.

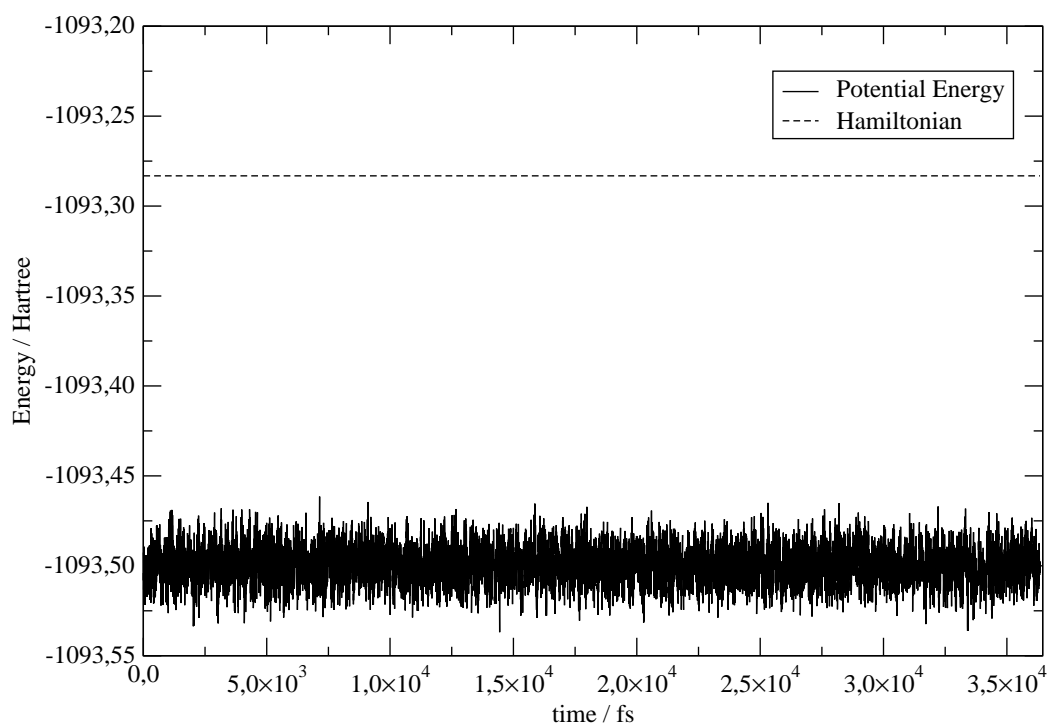


Figura 5.6: *Accumulo a 273 K*: conservazione dell'Hamiltoniano e fluttuazioni dell'energia potenziale. Le fluttuazioni dell'Hamiltoniano sono minori di ordini di grandezza rispetto alle fluttuazioni dell'energia potenziale.

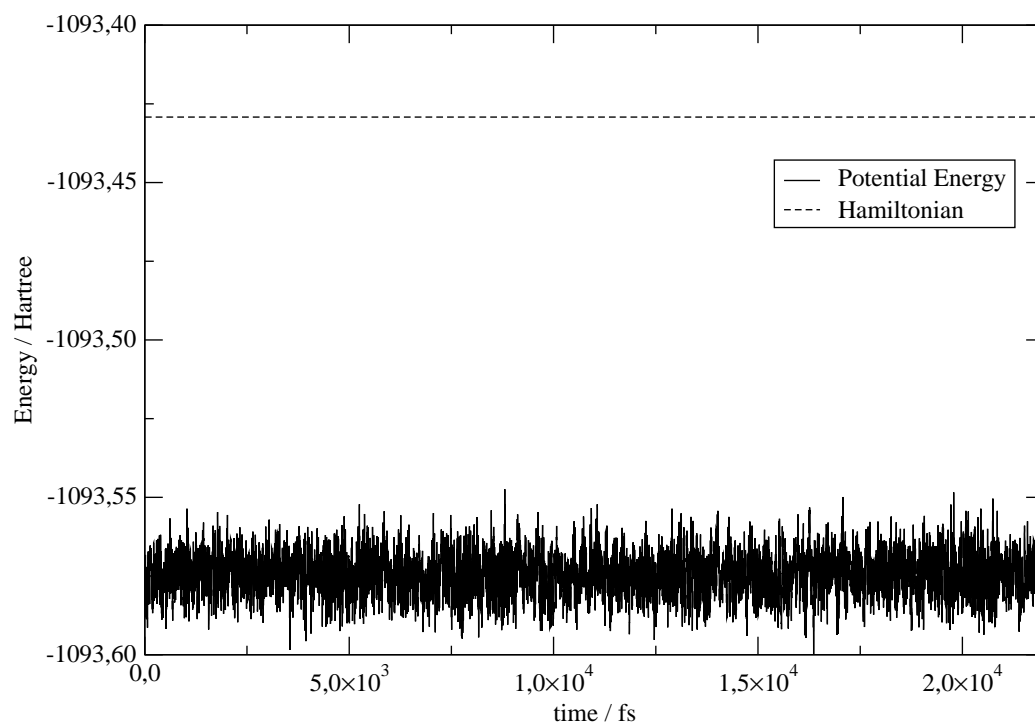


Figura 5.7: *Accumulo a 173 K*: conservazione dell'Hamiltoniano e fluttuazioni dell'energia potenziale. L'Hamiltoniano si conserva.

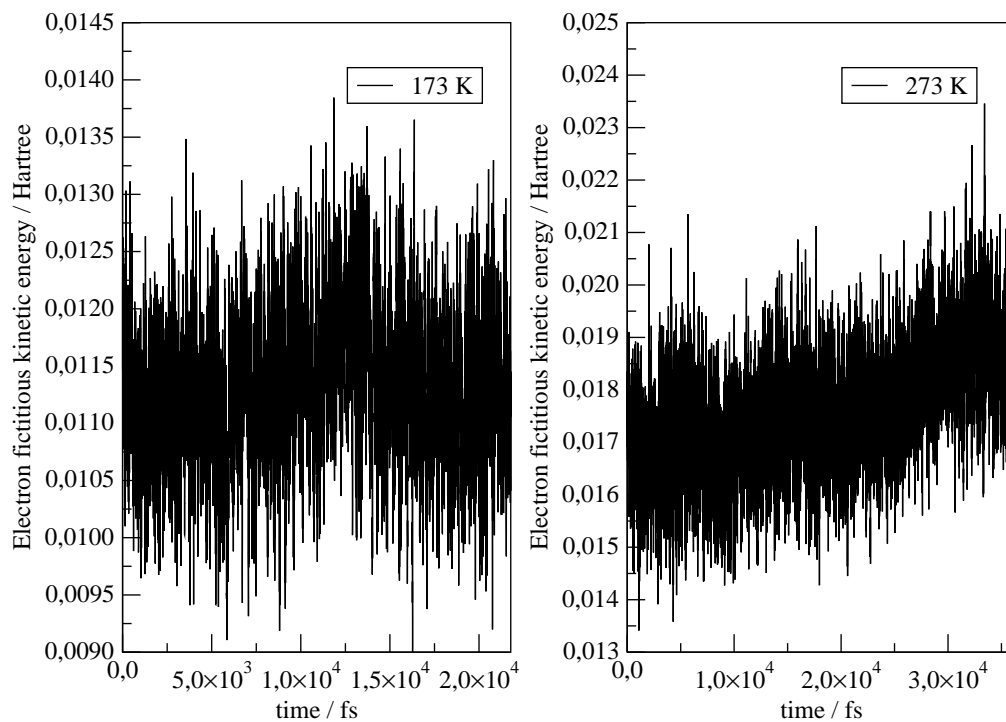


Figura 5.8: *Accumulo*: energia cinetica fittizia degli elettroni. Le energie non driftano sensibilmente dal loro valor medio.

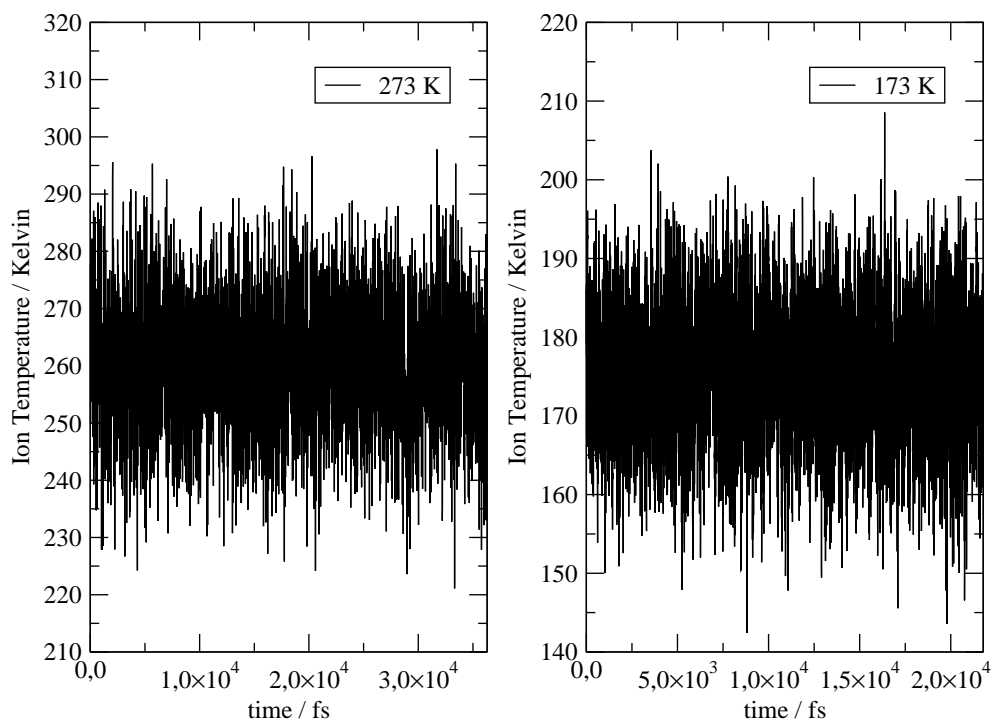


Figura 5.9: *Accumulo*: temperatura assoluta degli ioni. Si mantengono stabili per tutta la simulazione.

Capitolo 6

Analisi

6.1 Densità spettrale degli stati fononici

6.1.1 Trasformata di Fourier

La trasformata di Fourier è una trasformata integrale definita come

$$\mathcal{F}[u](\omega) = \hat{u}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} e^{-i\omega t} u(t) dt \quad (6.1)$$

La trasformata integrale definita precedentemente può essere vista come un operatore funzionale $\mathcal{F}[u](\omega)$ il cui ingresso è una funzione reale nella variabile t reale, mentre in uscita ho una funzione complessa che dipende dalla variabile ω reale. Grazie a questa proprietà possiamo ricavare informazioni spettrali da una successione di segnali in funzione del tempo. Sia $u(t)$ un segnale composto da combinazioni lineari di funzioni oscillanti ognuna a frequenza ω_i : la trasformata di Fourier restituisce in $\hat{u}(\omega_i)$ le ω_i presenti all'interno di $u(t)$. Il modulo quadro della Trasformata di Fourier fornisce lo spettro di energia del segnale (detta anche *densità spettrale*) a sua volta pari anche alla trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione del segnale $x(t)$.

6.1.2 Funzione di autocorrelazione

Una variabile $X(t)$ del sistema, non invariante del moto, assume valori differenti con il procedere del tempo di simulazione. Se in due momenti della simulazione abbiamo $X(t)$ e $X(t + \tau)$, possiamo ipotizzare, per τ piccoli, che le due grandezze differiscano poco e di conseguenza si possa stabilire una certa *correlazione* tra queste due. All'aumentare di τ le due grandezze saranno via via sempre più scorrelate fino a non essere correlate affatto.

Definiamo la funzione

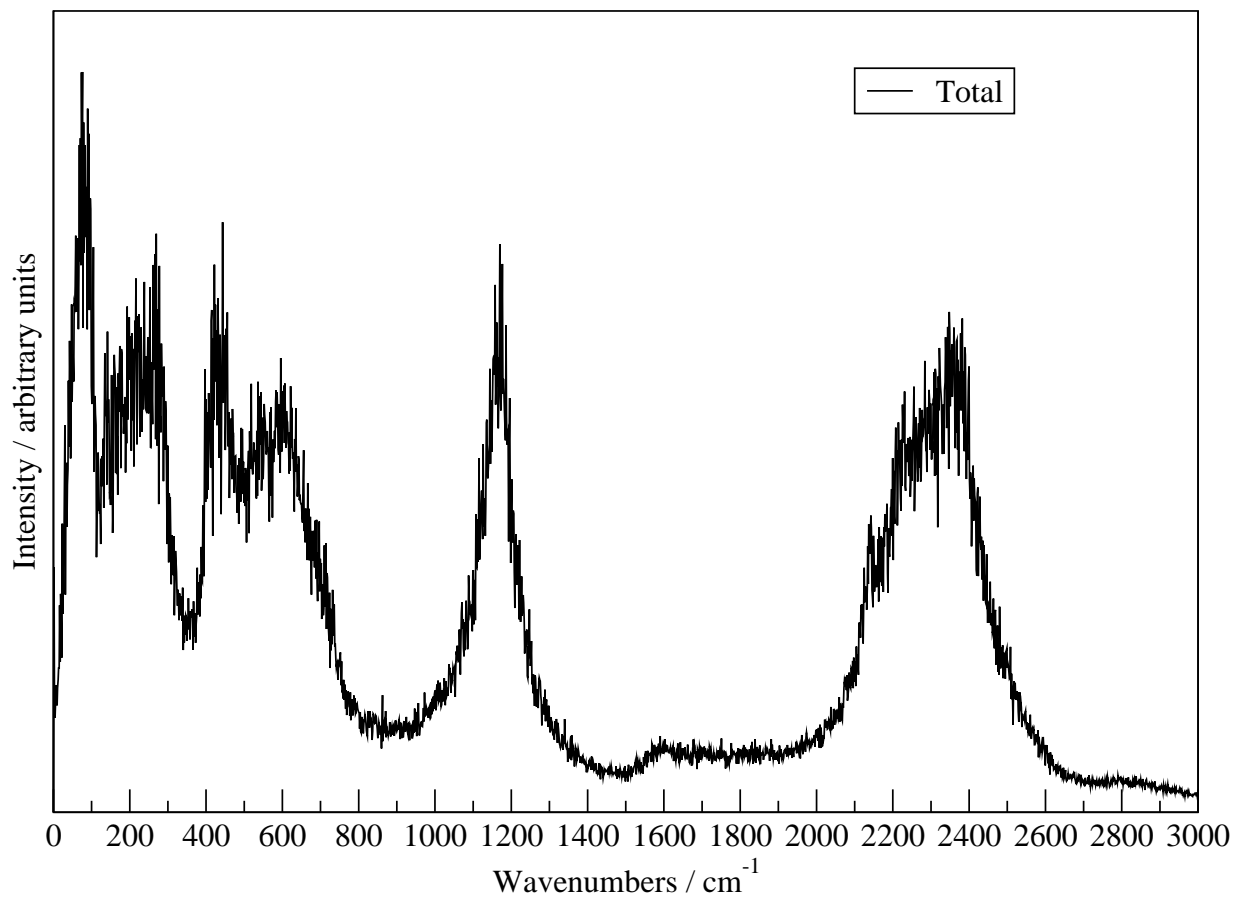
$$\langle X(0); X(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T X(t)X(t + \tau) dt \quad (6.2)$$

chiamata *funzione di autocorrelazione*, poiché stabilisce la correlazione di una variabile con sé stessa. Tale funzione assume il valore massimo in $t = 0$ e vale $\langle X(0); X(0) \rangle = \langle X^2 \rangle$, assume invece il valore minimo per $t \rightarrow \infty$ e vale $\langle X(0); X(t) \rangle = \langle X \rangle \langle X \rangle$.

Lo *spettro di potenza* della trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione è sempre *reale e non negativo* ed è di notevole interesse poiché permette di mettere in relazione grandezze atomiche o molecolari con osservabili massive. Il caso che abbiamo studiato è l'*assorbimento infrarosso* del nostro clatrato. L'assorbimento è proporzionale al vettore di dipolo di transizione della cella. Per ottenere lo spettro infrarosso dal vettore di dipolo di transizione facciamo lo spettro di potenza della funzione di autocorrelazione $\langle \mu(0); \mu(t) \rangle$.

Modo infrarosso	Numeri d'onda (cm^{-1})
Fononi reticolari	< 300
CO ₂ bending	600
CO ₂ stretching simmetrico	1200
CO ₂ stretching antisimmetrico	2300
H ₂ O stretching antisimmetrico	2400

Le bande sono allargate per l'accoppiamento dei moti. Negli spettri di potenza sono esaltate le intensità con moti a contributo maggiore. Per quanto riguarda l'host vedo lo stesso i moti collettivi del sistema, cambiano però i rapporti di intensità. Sono esaltate infatti le intensità dei moti interni delle molecole di CO₂: bending, stretching simmetrico e stretching antisimmetrico. Per il network di H₂O sono più accentuati i moti reticolari e meno intensi i moti interni. Le bande sono più allargate per l'accoppiamento dei moti e si spostano verso il rosso (a più alti numeri d'onda) rispetto allo spettro H₂O liquida.

Figura 6.1: *Spettro*: totale.

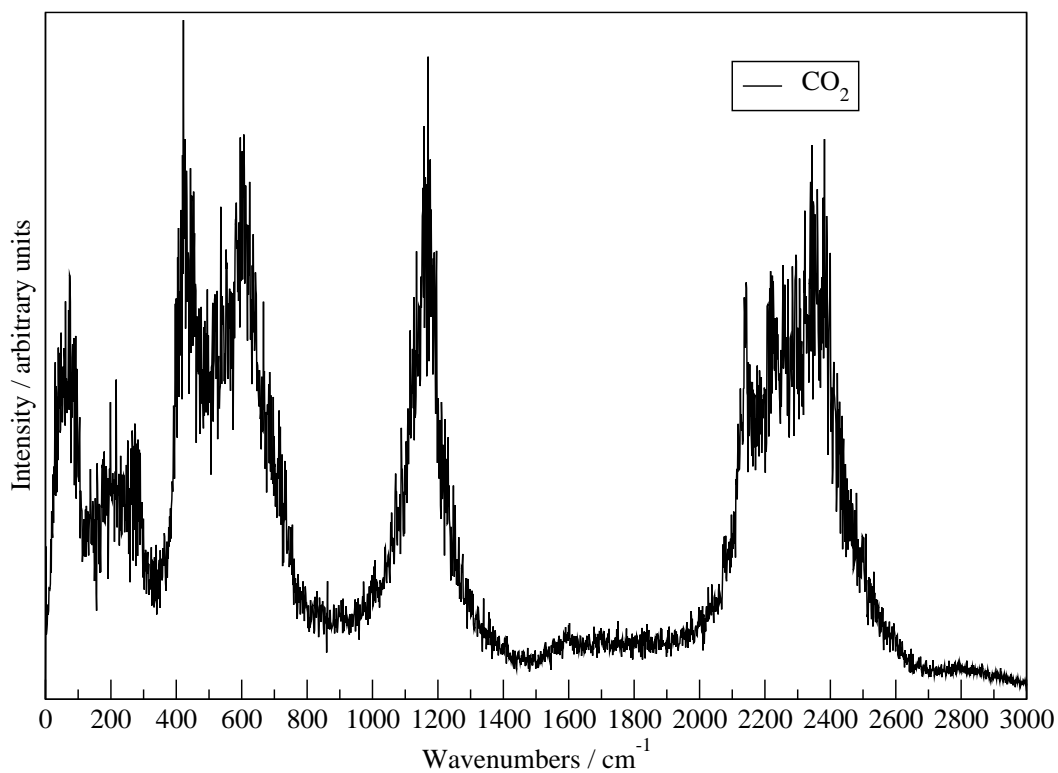


Figura 6.2: *Spettro*: CO₂. Essendo molecole di guest i modi interni prevalgono rispetto ai modi reticolari.

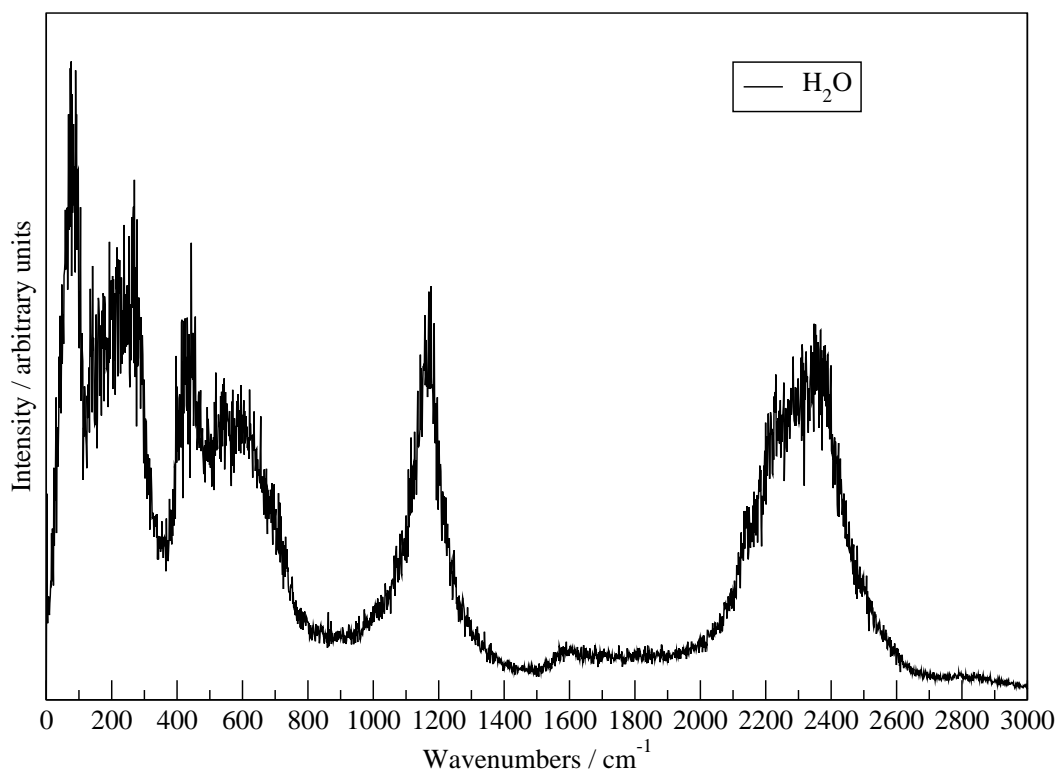


Figura 6.3: *Spettro*: H₂O. Essendo molecole di host i modi reticolari prevalgono rispetto ai modi interni. Essendo molecole di guest i modi interni prevalgono rispetto ai modi reticolari interni.

6.2 Funzioni di distribuzione radiale

Siamo interessati ad ottenere informazioni sulla distribuzione di coppie di particelle. Definiamo

$$P^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int P(r^N) dr_{N-2} \dots dr_N \quad (6.3)$$

che è la funzione di distribuzione ridotta a coppie di oggetti ed esprime la probabilità di trovare l'oggetto 1 in \mathbf{r}_1 e l'oggetto 2 in \mathbf{r}_2 . Per sottrarci alla scelta specifica degli oggetti 1 e 2 definiamo una funzione $\rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ che rappresenta la possibilità di trovare un qualsiasi oggetto in \mathbf{r}_1 e un qualsiasi oggetto in \mathbf{r}_2 . Visto che stiamo riferendoci ad oggetti indistinguibili, andiamo a considerare tutte le coppie possibili non ordinate. Scriviamo quindi

$$\rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1)P^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (6.4)$$

Facciamo un'ulteriore approssimazione perché il calcolo di questa quantità è piuttosto complesso. Abbiamo quindi

$$\rho^{1/N}(\mathbf{r}_1) = NP^{1/N}(\mathbf{r}_1) \quad (6.5)$$

Il termine $NP^{1/N}(\mathbf{r}_1)$ ha le dimensioni di una densità numerica spaziale N/V , quindi la funzione di distribuzione radiale ridotta a un solo oggetto $\rho^{1/N}$ risulta essere la densità del sistema fisico. Supponiamo che esista una correlazione tra $\rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ridotta alle coppie e $\rho^{1/N}(\mathbf{r}_1)$ e $\rho^{1/N}(\mathbf{r}_2)$ ridotte al singolo.

$$\rho^{2/N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g_2(r)\rho^{1/N}(\mathbf{r}_1)\rho^{1/N}(\mathbf{r}_2) \quad (6.6)$$

La funzione così introdotta collega la funzione dove gli oggetti sono intrinsecamente collegate e le due funzioni dove sono invece completamente scorrelate. Implementare la funzione $g(r)$ risulta molto semplice. Ho implementato una $g(r)$ non normalizzata sul volume.

1. Scelgo l'oggetto i al time step j
2. Conto quante particelle trovo alla distanza r dall'oggetto i
3. Torno al punto 1 scegliendo un altro oggetto diverso
4. Terminati gli oggetti nella cella di simulazione passo al time step successivo $j + 1$

Possiamo così ottenere preziose informazioni su come sono disposte le particelle intorno ad un origine, ma non abbiamo informazioni sulla loro direzionalità. È possibile considerare la direzionalità introducendo una funzione $g(\theta)$, analoga alla $g(r)$ salvo per la variabile. possibile inoltre introdurre una funzione che dipenda da entrambi i parametri

in modo che $g(r, \theta) = g(r)g(\theta)$, tenendo conto sia dell'orientazione delle particelle che della loro distanza.

6.2.1 Contatti

Ho scritto vari programmi in FORTRAN per calcolare le funzioni di distribuzione ridotte a coppie di atomi e il loro integrale definito $\int_0^r g(\tau) d\tau$.

Nelle ascisse è riportata la distanza interatomica fino a metà della larghezza della cella (rischierei altrimenti di contare l'immagine di un atomo già contato); nelle ordinate è riportata la distribuzione, interpretabile come la probabilità (non normalizzata) che i due atomi siano a quella distanza. Abbiamo riportato nello stesso grafico anche l'integrale definito della distribuzione, che evidenzia quanti contatti ci sono in media entro quella distanza. Il cumulo dei contatti a metà lato della cella è circa la metà dei contatti che ho nella cella. Questo risultato è consistente con l'algoritmo perché abbiamo scelto una sfera inscritta in un cubo, e il volume della sfera inscritta di raggio r è circa la metà del volume del cubo di lato $2r$.

Ho calcolato prima di tutto la funzione di distribuzione per coppia C di CO₂ e O di H₂O in modo da identificare le molecole di CO₂ nelle gabbie piccole (2) e nelle gabbie grandi (6).

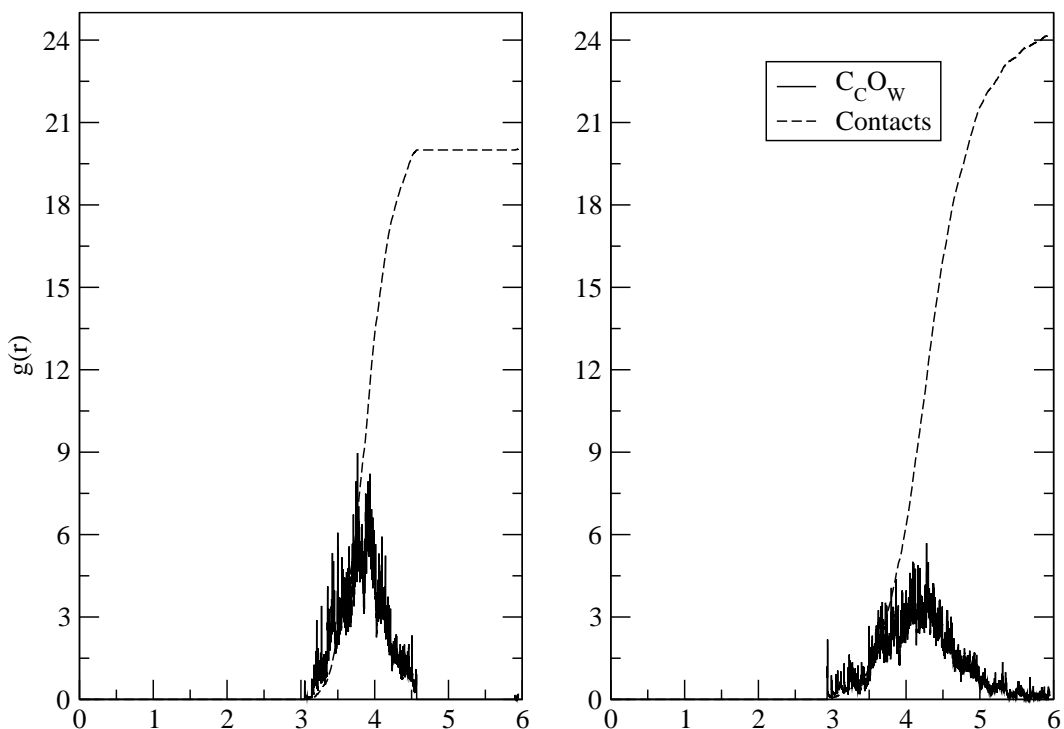


Figura 6.4: Funzione di distribuzione radiale a coppie di atomi: C_C - O_W a 273 K. Gabbia piccola a sinistra (20 vertici); gabbia grande a destra (24 vertici).

Ho poi calcolato le seguenti funzioni a coppie di atomi per le due diverse temperature di simulazione, indicando con un pedice W gli atomi appartenenti a molecole di H_2O e con un pedice C gli atomi delle molecole di CO_2 : $O_W - H_W$; $O_W - O_C$; $C_C - O_W$; $C_C - H_W$; $O_C - H_W$.

Notiamo subito che le distribuzioni alla temperatura più alta hanno picchi più larghi e più uniformi: per agitazione termica i legami tendono a distribuirsi su un maggior numero di valori (i.e. la deviazione standard aumenta) e i picchi subiscono un “appiattimento”. Notiamo inoltre che c’è uno shift tanto più a sinistra quanto minori sono le distanze, e tanto più a destra a distanze maggiori: mi aspettavo lo shift verso destra perché per agitazione termica i legami tendono a distribuirsi su un maggior numero di valori (i.e. la deviazione standard aumenta) e diventano più blandi (i.e. la media aumenta), a maggior ragione se passiamo da legami covalenti a legami a ponte idrogeno e altre interazioni tipicamente a distanze maggiori. Ci sorprende invece lo shift a distanze minori all’aumentare della temperatura che non può essere spiegato solo per effetti termici. Le nostre simulazioni sono state fatte a N , V ed E costanti e per entrambe le temperature abbiamo utilizzato una cella con lo stesso volume. L’unica grandezza termodinamica che è rimasta variabile è la pressione, che in una trasformazione isocora aumenta all’aumentare della temperatura.

Tutte le interazioni sono soggette agli effetti termici, ma le interazioni deboli intermolecolari lo sono molto di più rispetto a quelle forti intramolecolari (legami covalenti, legami a ponte idrogeno). Per una trasformazione isocora un aumento di P agisce in verso contrario all’aumento di T sulle lunghezze intramolecolari. In linea di massima possiamo razionalizzare il tutto ponendo che l’aumento della T provoca uno spostamento dei picchi della $g(r)$ a r maggiori e questi effetti dominano sulle interazioni intramolecolari in fase condensata; viceversa, l’aumento della P provoca uno spostamento dei picchi della $g(r)$ a r minori e tali effetti dominano sulle interazioni intermolecolari. Questi effetti “tirano” da parti avverse, risultando in un bilanciamento delicato e un comportamento della $g(r)$ assolutamente controintuitivo (picchi più a sinistra sempre più a sinistra, picchi più a destra sempre più a destra).

Superati i 2 Å di distanza abbiamo sempre trovato strutture di 3 picchi in ordine decrescente di altezza (tranne in un caso): questa macrostruttura è dovuta alle differenti disposizioni radiali degli atomi a seconda delle gabbie coinvolte, come abbiamo già evidenziato in figura 4.3.

- $O_W - H_W$. Il massimo del primo picco (non si vede nel grafico) si trova a 0,99 Å per entrambe le T , integra 2 contatti e indica i due legami covalenti di H_2O . La lunghezza di legame è consistente con la lunghezza di legame sperimentale. Già

ci aspettavamo che non fossero diverse (2 millesimi di Å, non significativi per un passo $dr = 0,001$ che ci permette di distinguere la differenza) perché le lunghezze di legame covalente in una fase condensata non variano eccessivamente anche in ampi range di temperatura. Il massimo del secondo picco si trova a 1,8 Å e integra altri 2 contatti che corrispondono a due forti legami a ponte idrogeno. Abbiamo inoltre una banda a 3 picchi sovrapposti a 3,2 Å, a 3,7 Å, e un altro picco a 5,1 Å.

- $O_W - O_C$. Per entrambe le T l'unica banda - strutturata in 2 bande a circa 3,3 Å e 4,7 Å - è molto simile per posizione e forma. La gobba sulla destra è leggermente più pronunciata a 273 K come ci aspettavamo. Questa $g(r)$ così strutturata anche a 273 K (e in modo non difforme a 173 K) e bande così larghe possono essere un'evidenza circostanziata del fatto che le molecole di CO_2 siano liberamente in grado di ruotare.
- $C_C - O_W$. L'unica banda a 273 K centrata a 4,0 Å è costituita in realtà da bande sovrapposte. La sovrapposizione è meno visibile a 173 K perché le bande sono molto più strutturate e possiamo notare differenze dell'ordine del centesimo di Å. Le bande sovrapposte sono almeno due, con massimi intorno a 4,0 Å, ma più probabilmente tre perché c'è una gobba pronunciata a 3,5 Å. Bande così larghe e piuttosto strutturate sono dovute alla vibrazione delle molecole di CO_2 nella gabbia.
- $C_C - H_W$. A 273 K abbiamo tre bande che confluiscono in una banda con massimo assoluto a 3,8 Å e due gobbe centrate a 4,8 Å e 5,6 Å. A 173 K riusciamo a distinguere le tre bande più fini e strutturate a 3,6 Å, a 4,9 Å ed a 5,6 Å. Se per il primo massimo è intuitivo che si sposti a distanze inferiori, per gli altri due non possiamo dire lo stesso. La sovrapposizione a 273 K della prima banda sulle altre due sposta la posizione apparente di questi massimi a distanze maggiori; nel momento in cui questa sovrapposizione viene meno, allora anche le bande si spostano più a sinistra, perfino più a sinistra di quanto possano spostarsi a destra a causa della diminuzione. spostamento posizione massimi è un effetto dovuto alla sovrapposizione della distribuzione gaussiana delle distanze.
- $O_C - H_W$. Anche qui abbiamo tre bande, le più sovrapposte tra tutte le $g(r)$, a 3,1 Å, 3,9 Å e 4,7 Å per ambo le T, di poco più strutturata a 173 K. La grande sovrapposizione, i picchi bassi, le larghezze accentuate e la struttura fine - già a 273 K e molto simile a 173 K - possono costituire tante piccole evidenze che ci inducono a pensare che questa $g(r)$ sia il più forte indizio della rotazione delle molecole di CO_2 che abbiamo trovato con l'analisi delle distribuzioni radiali.

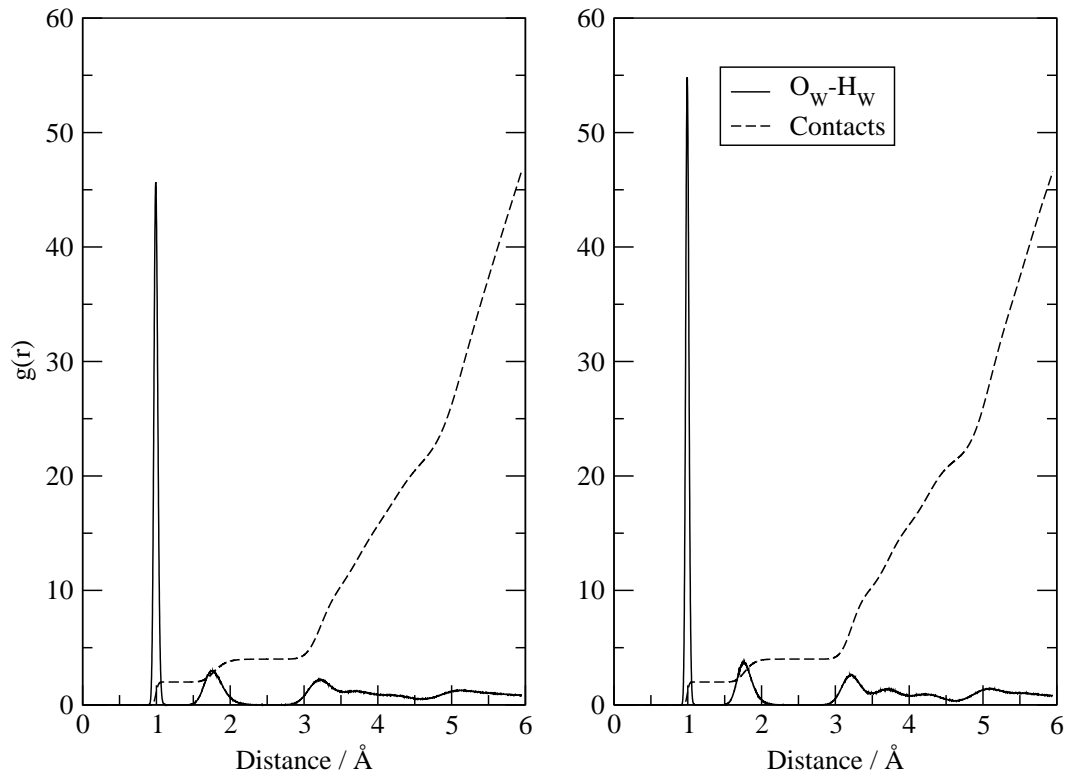


Figura 6.5: Funzione di distribuzione radiale a coppie di atomi: $O_W - H_W$. 273 K a sinistra, 173 K a destra.

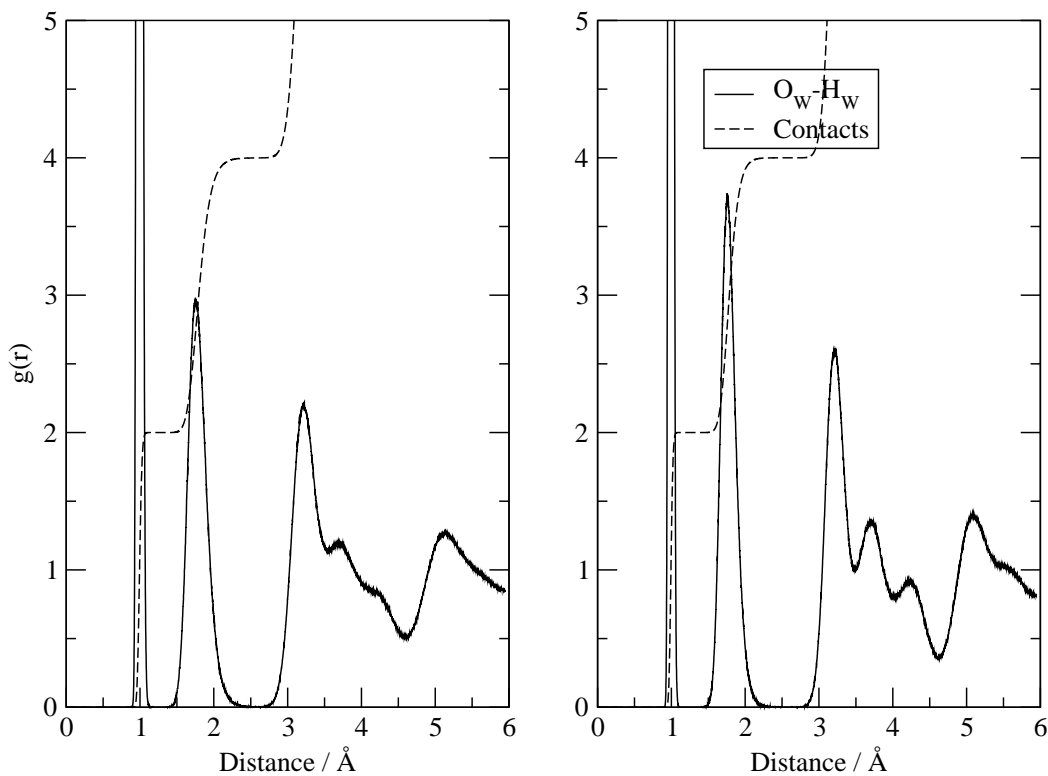


Figura 6.6: Funzione di distribuzione radiale a coppie di atomi: $O_W - H_W$. 273 K a sinistra, 173 K a destra. Particolare.

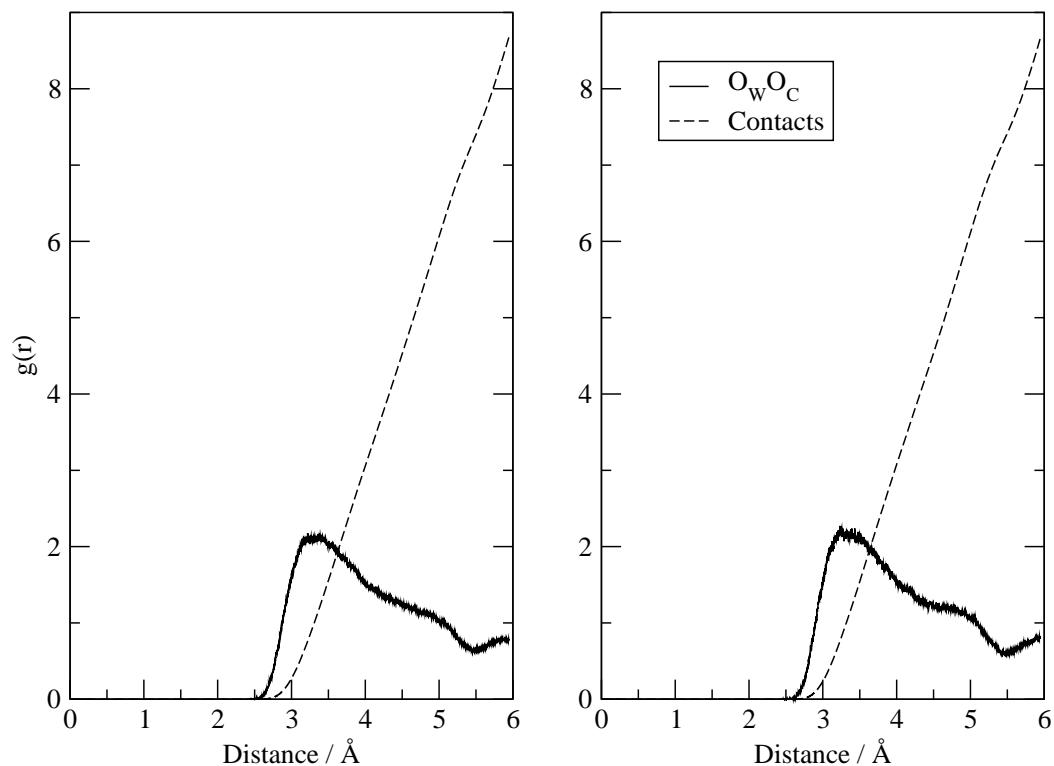


Figura 6.7: Funzione di distribuzione radiale a coppie di atomi: $O_W - O_C$. 273 K a sinistra, 173 K a destra.

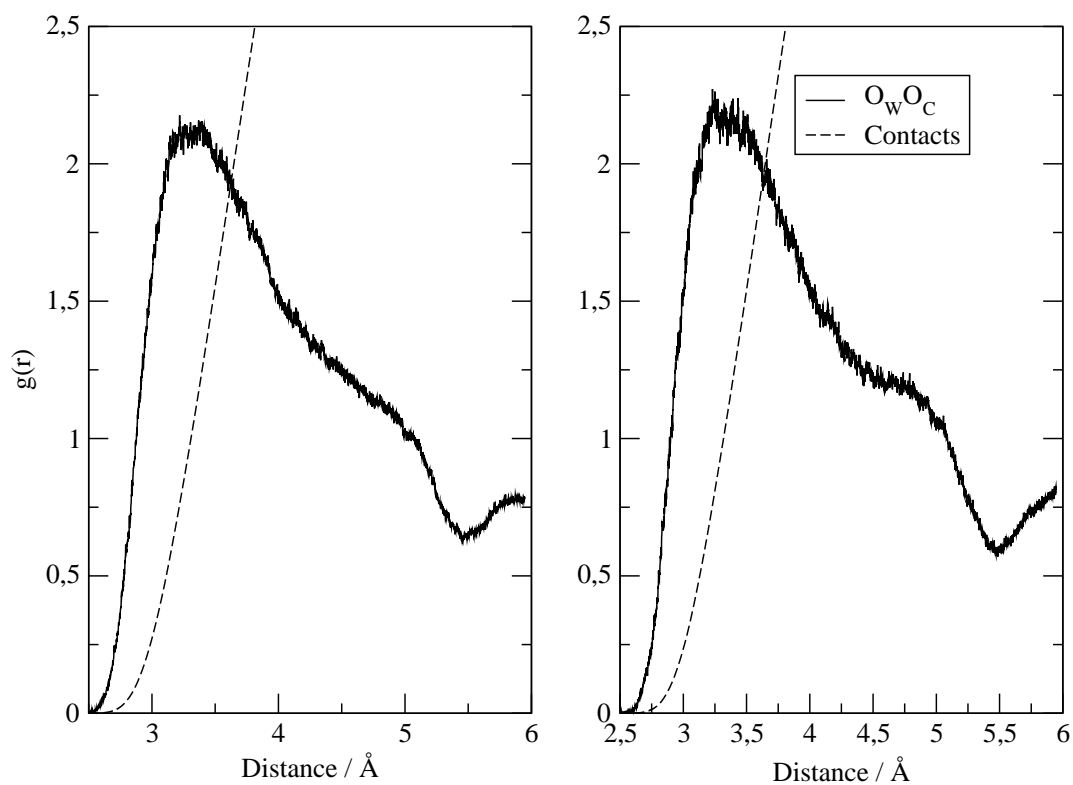


Figura 6.8: Funzione di distribuzione radiale a coppie di atomi: $O_W - O_C$. Particolare. 273 K a sinistra, 173 K a destra.

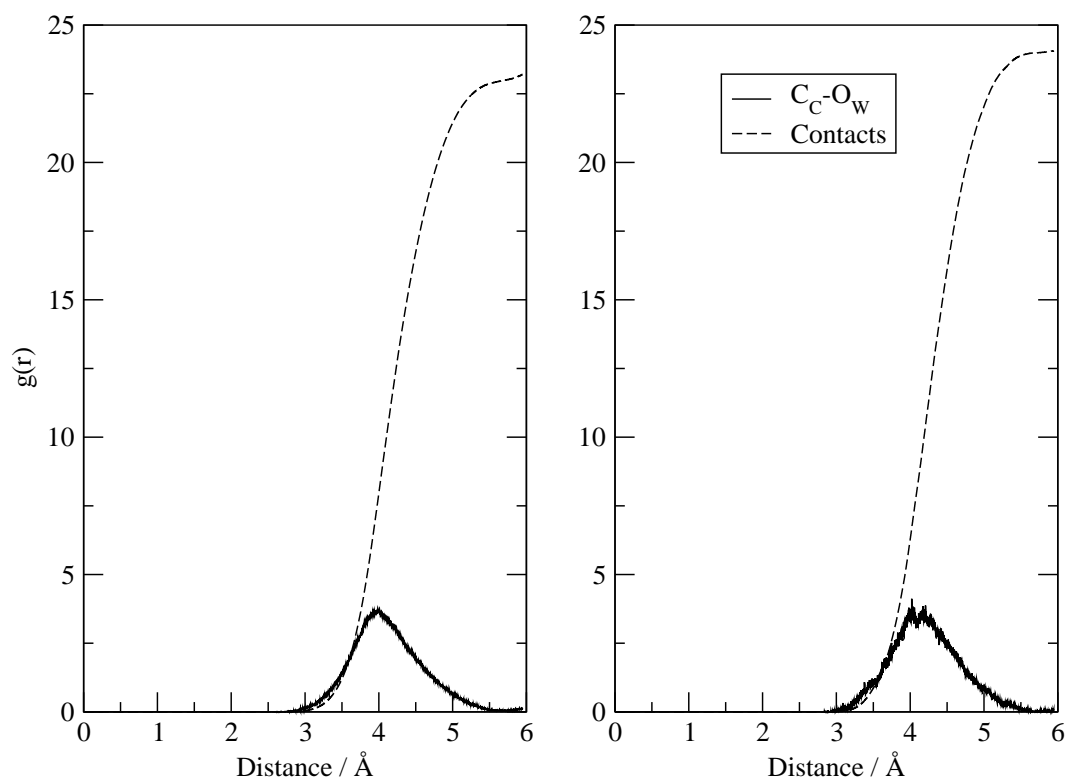


Figura 6.9: Funzione di distribuzione radiale a coppie di atomi: $C_C - O_W$. 273 K a sinistra, 173 K a destra.

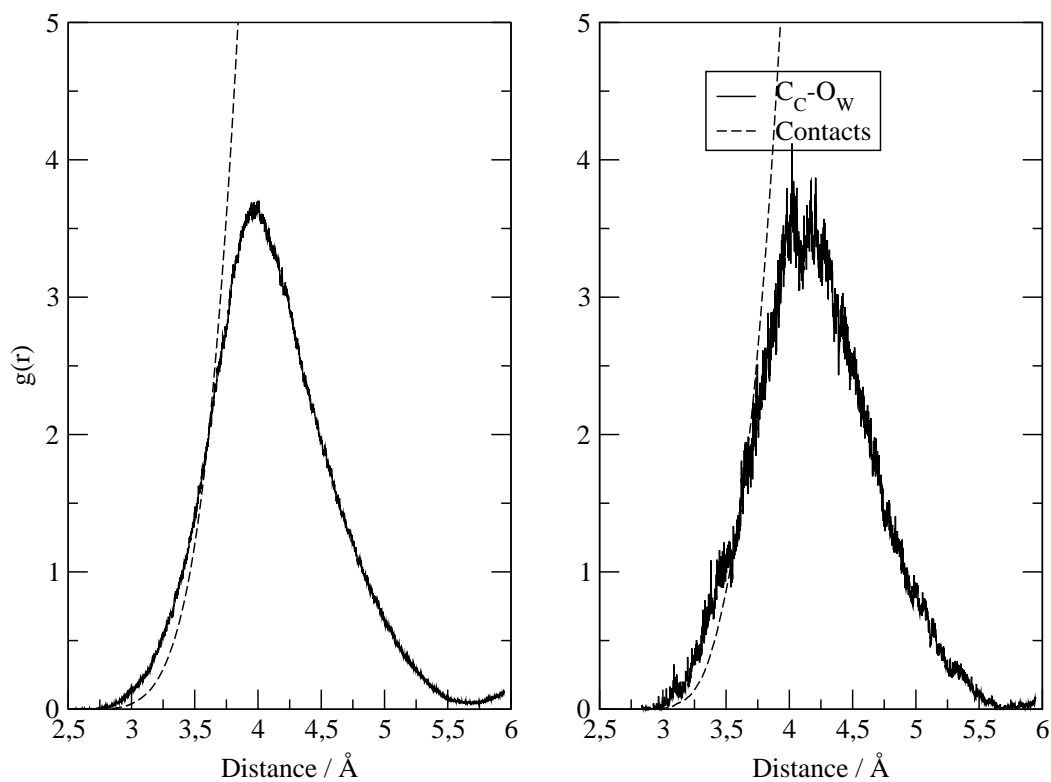


Figura 6.10: Funzione di distribuzione radiale a coppie di atomi: $C_C - O_W$. Particolare. 273 K a sinistra, 173 K a destra.

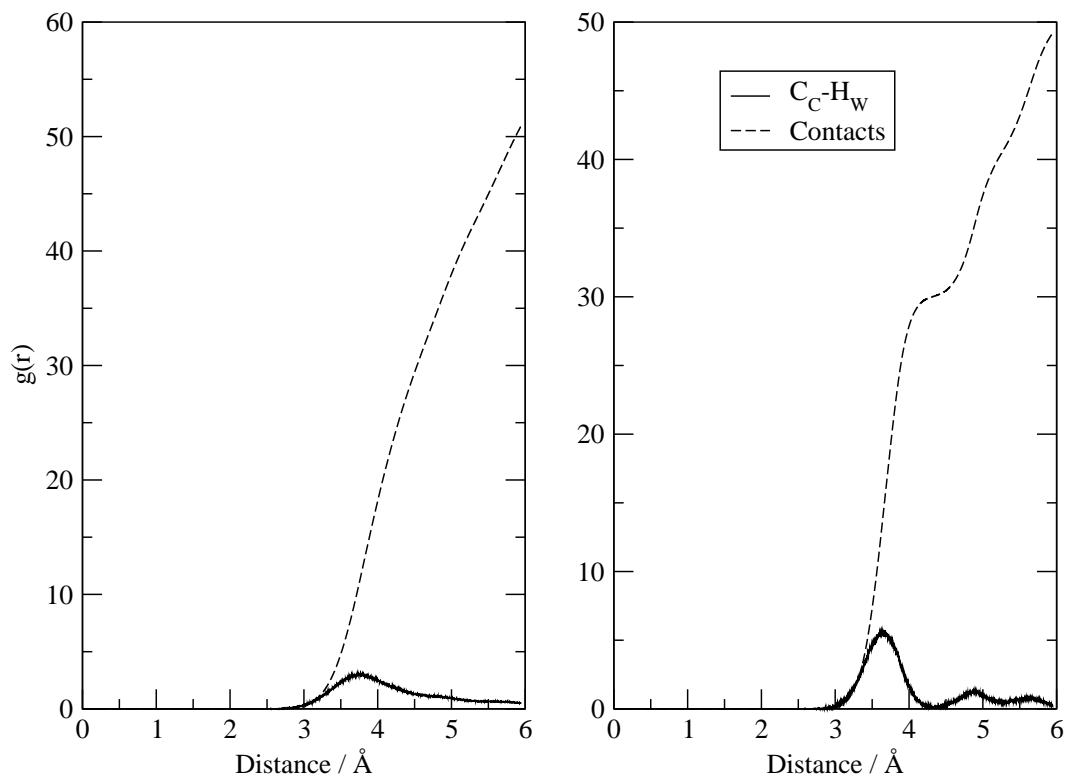


Figura 6.11: Funzione di distribuzione radiale a coppie di atomi: $C_C - H_W$. 273 K a sinistra, 173 K a destra.

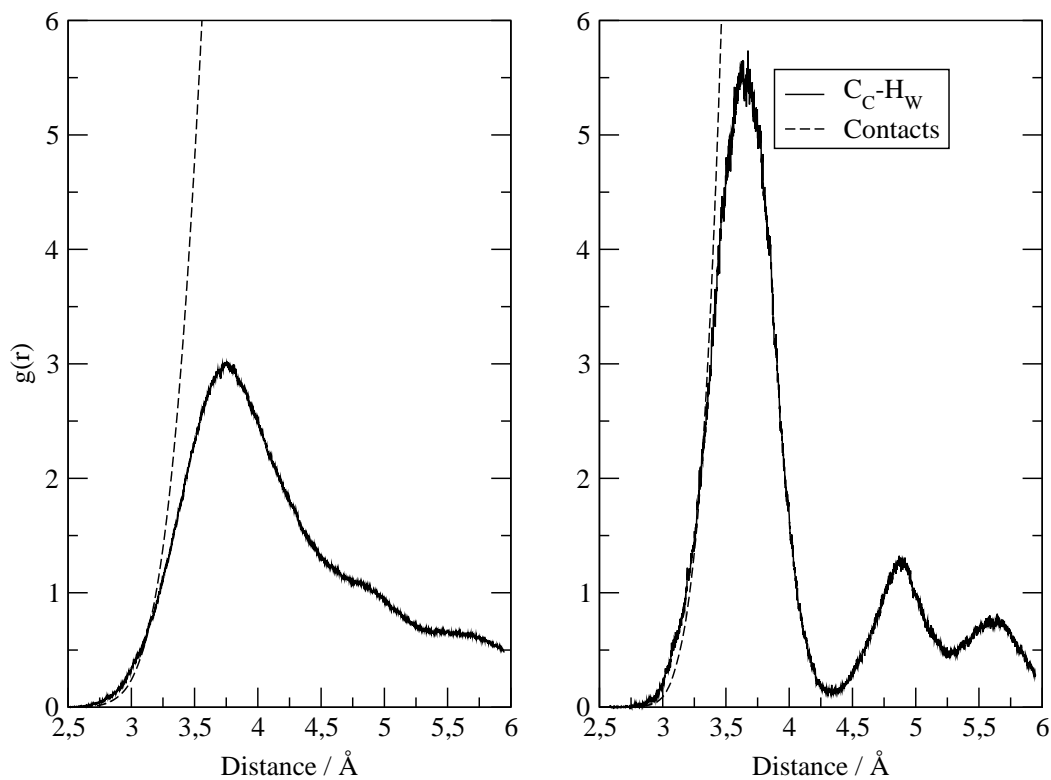


Figura 6.12: Funzione di distribuzione radiale a coppie di atomi: $C_C - H_W$. Particolare. 273 K a sinistra, 173 K a destra.

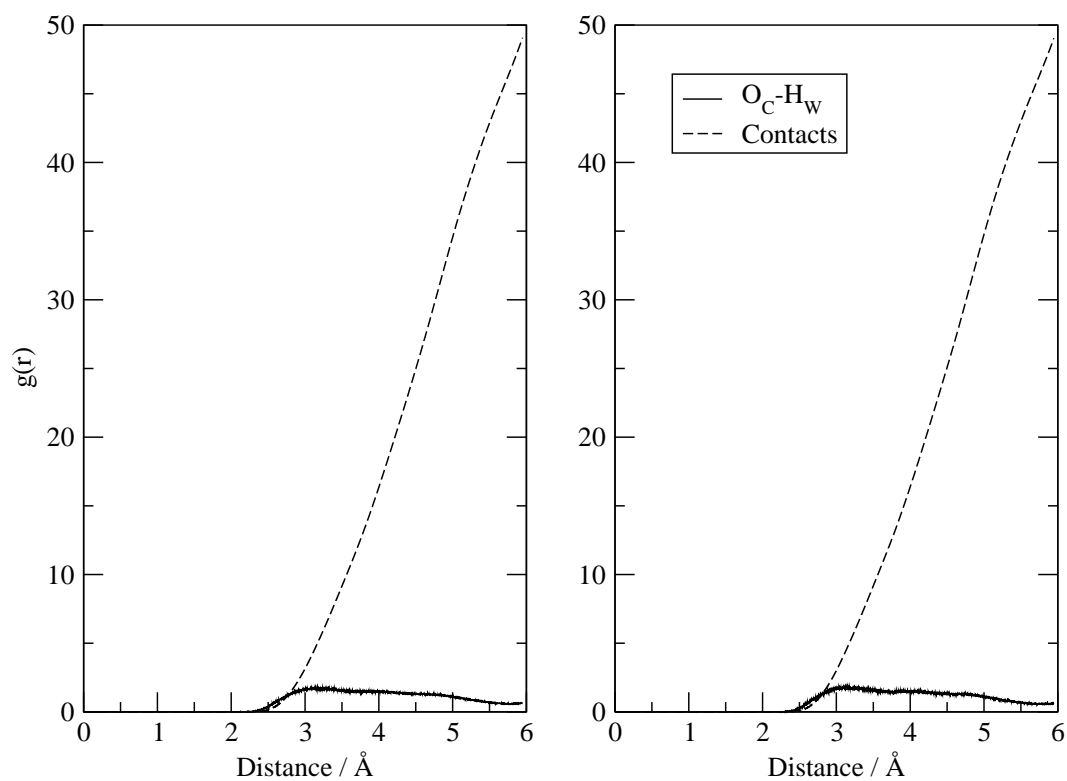


Figura 6.13: *Funzione di distribuzione radiale a coppie di atomi: $O_C - H_W$. 273 K a sinistra, 173 K a destra.*

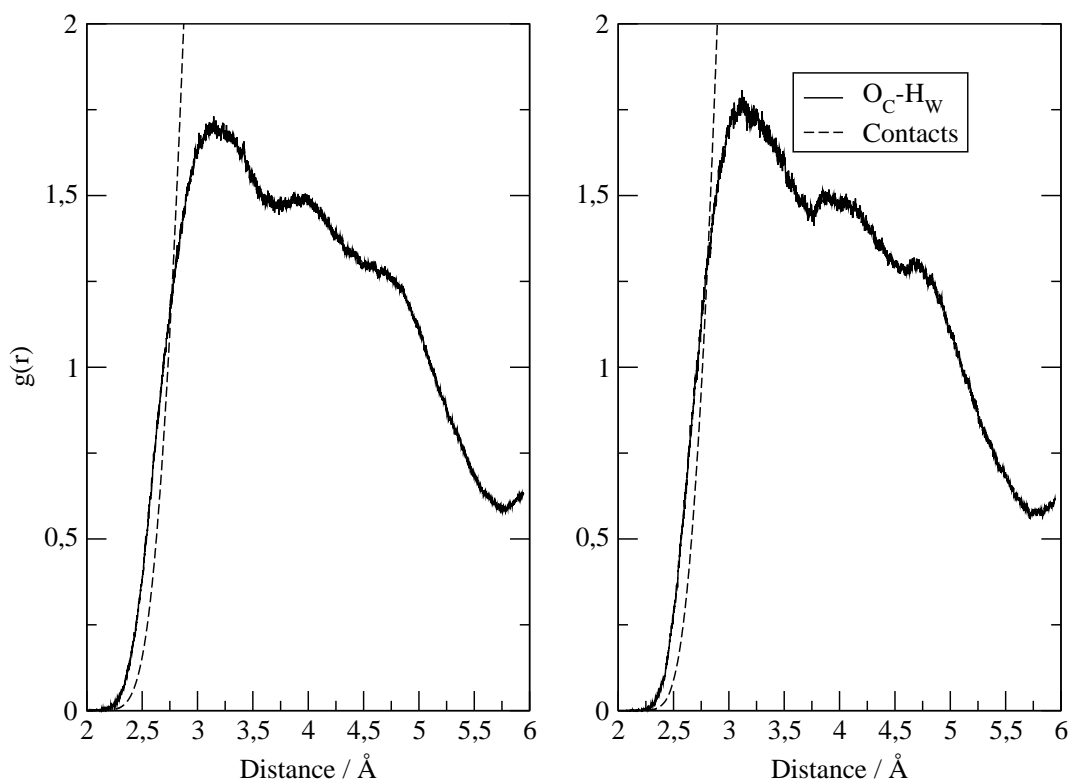


Figura 6.14: *Funzione di distribuzione radiale a coppie di atomi: $O_C - H_W$. Particolare. 273 K a sinistra, 173 K a destra.*

6.3 Polinomi di Legendre e disordine orientazionale

I polinomi di Legendre P^m permettono il calcolo dell'ordine orientazionale dipolare, quadrupolare, etc., e sono quindi utili a capire quale sia il grado di ordine di un sistema [73]. I polinomi di Legendre compaiono nella risoluzione dell'equazione agli autovalori del quadrato del momento angolare quantistico:

$$\hat{J}^2|l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2|l, m\rangle \quad (6.7)$$

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad (6.8)$$

$$\frac{-\hbar^2}{\sin\theta} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right] Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad (6.9)$$

e della sua componente z

$$\hat{L}_z|l, m\rangle = \hbar m|l, m\rangle \quad (6.10)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \phi) \quad (6.11)$$

$$-i\hbar \hat{L}_z \frac{\partial}{\partial\phi} Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \phi) \quad (6.12)$$

con l e m correlati da $|m| \leq l$ in analogia con la relazione generale dei momenti angolari \hat{J} . Le funzioni "armoniche sferiche" $Y_l^m(\theta, \phi)$ si possono riscrivere come prodotto di due funzioni $Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta_l^m(\theta)\Phi^m(\phi)$ con

$$\Phi^m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

e

$$\Theta_l^m(\theta) = (-1)^m i^l \sqrt{\frac{2l+1}{l} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

in cui chiamiamo $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ "Polinomio associato di Legendre", correlato al "Polinomio di Legendre" P^m tramite la formula ricorsiva

$$P^n(z) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n$$

con $z = \cos\theta$. I primi tre polinomi, indicati con P^1 , P^2 e P^3 sono

$$P^1(z) = z = \cos \theta$$

$$P^2(z) = \frac{1}{2}(3z^2 - 1) = \frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}$$

$$P^3(z) = \frac{1}{2}z(5z^2 - 3) = \frac{5}{2}\cos^3\theta - \frac{3}{2}\cos \theta$$

Identificando l'angolo θ con l'angolo formato dai due vettori C-O_A e C-O_B, con C, O_A e O_B appartenenti alla stessa molecola di CO₂, il polinomio P^1 sarà proporzionale al disordine dipolare, P^2 sarà proporzionale al disordine quadrupolare, P^3 a quello ottupolare, e così via.

Per questo lavoro ho scritto un apposito programma FORTRAN per il calcolo del disordine dipolare e abbiamo elaborato le traiettorie della simulazione Car-Parrinello a 273 K e di 173 K, il cui risultato è illustrato nelle figure 6.15, 6.16, 6.17, 6.18. Nei grafici mostriamo l'andamento del disordine orientazionale alle diverse temperature rispetto alla terna ortogonale (x, y, z) .

Nonostante la differenza di temperatura considerevole ($\Delta T = 100K$) la struttura dei picchi, la posizione dei massimi e dei minimi restano sostanzialmente invariate, come ci aspettiamo da un cristallo ordinato. La temperatura influisce, piuttosto, sull'allargamento dei picchi e sulla minore correlazione a T più alte.

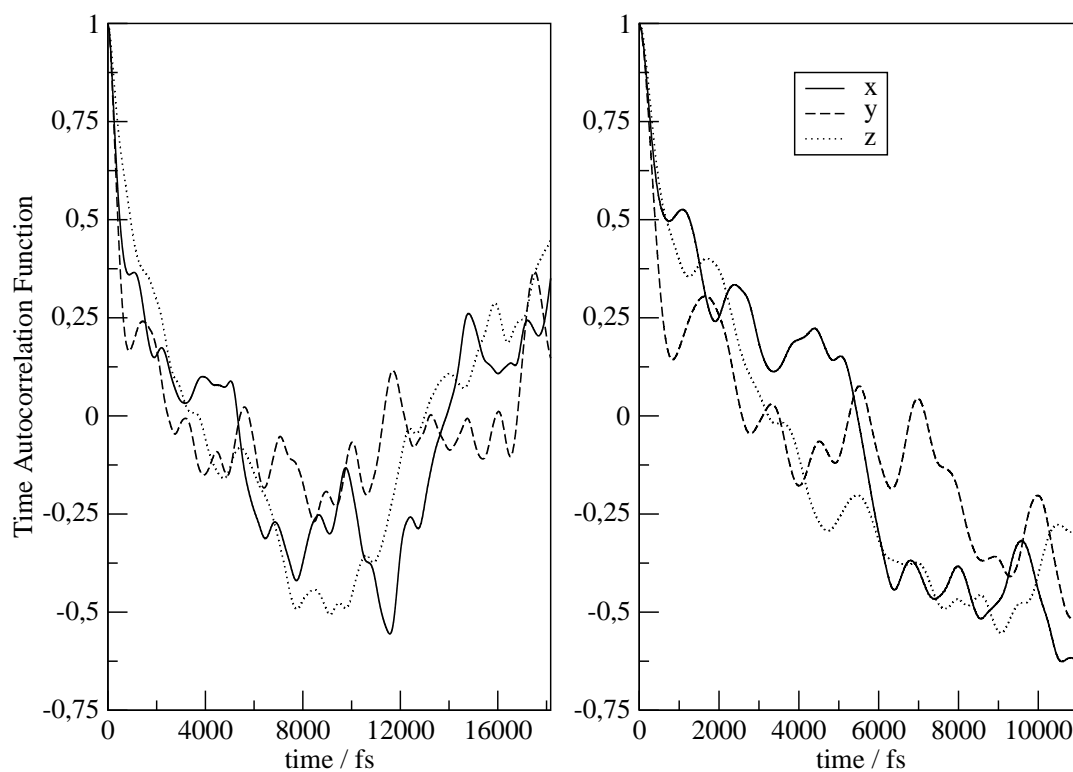


Figura 6.15: Funzione di autocorrelazione temporale di P^1 : gabbia piccola. 273 K a sinistra, 173 K a destra.

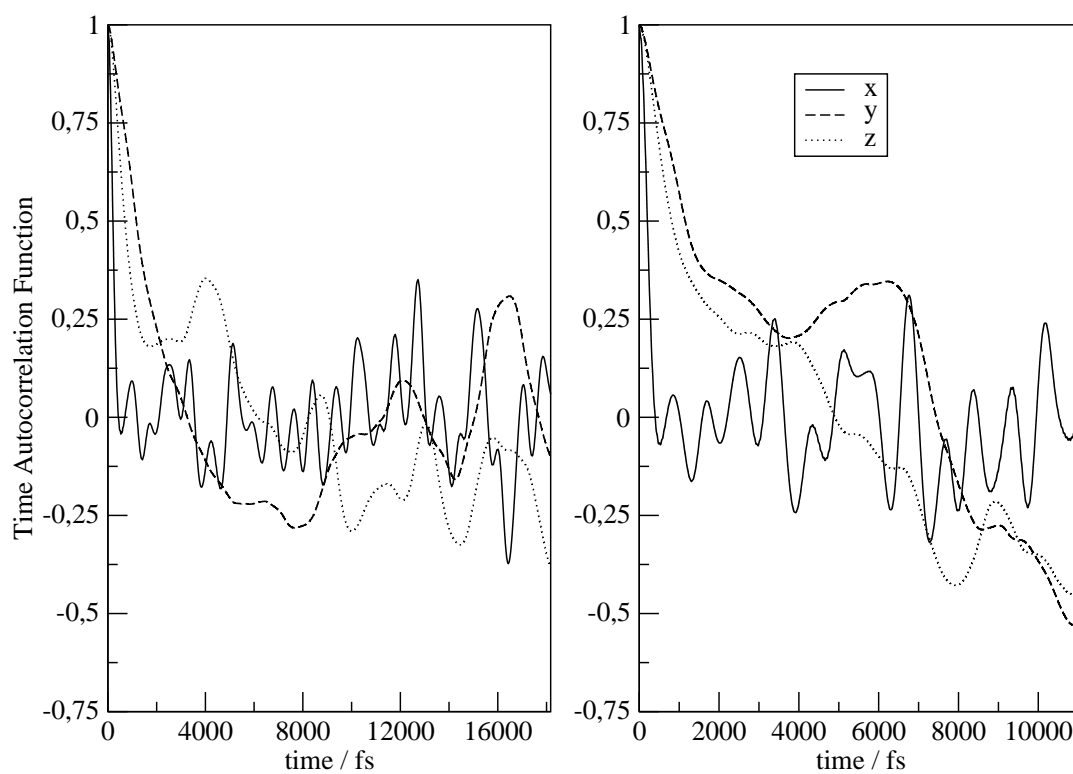


Figura 6.16: Funzione di autocorrelazione temporale di P^1 : gabbia grande. 273 K a sinistra, 173 K a destra.

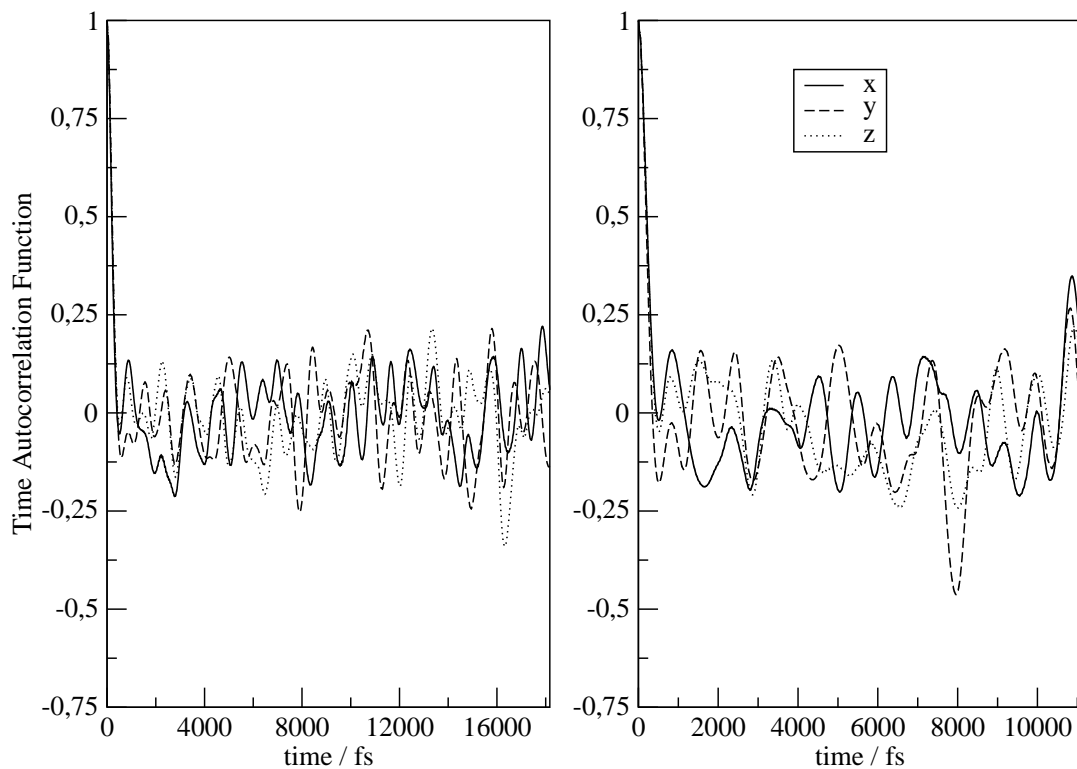


Figura 6.17: *Funzione di autocorrelazione temporale di P^2 : gabbia piccola. 273 K a sinistra, 173 K a destra.*

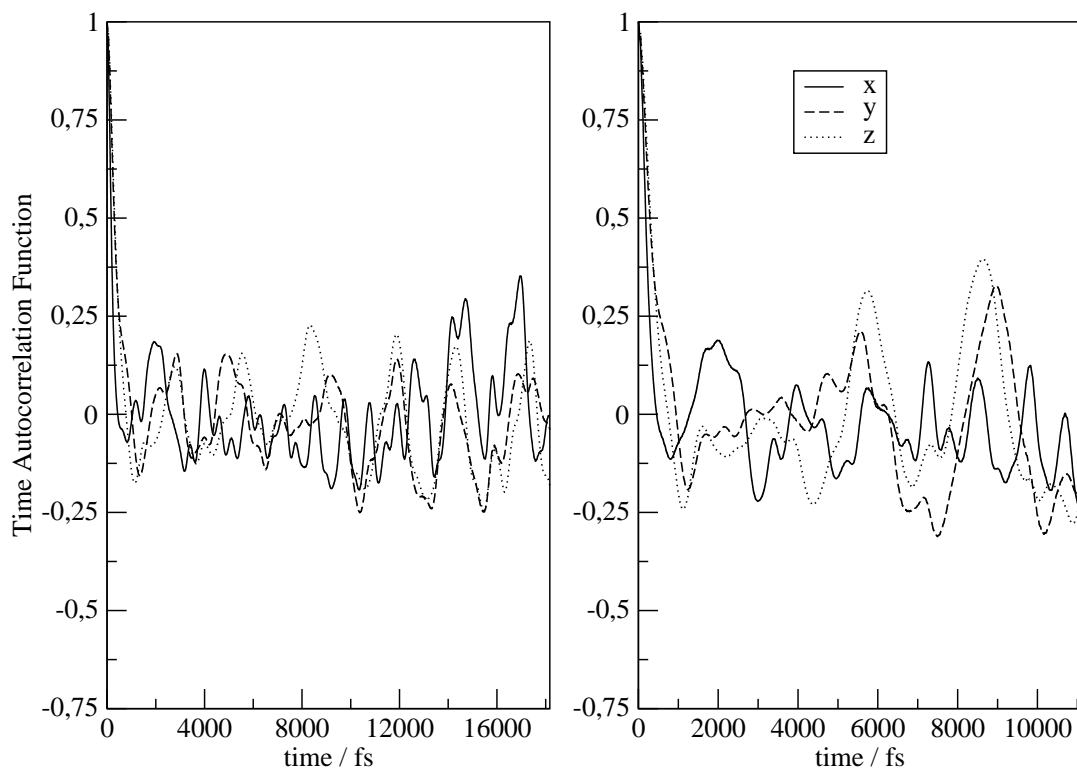


Figura 6.18: *Funzione di autocorrelazione temporale di P^2 : gabbia grande. 273 K a sinistra, 173 K a destra.*

Bibliografia

- [1] P. Levi. L'asimmetria e la vita. *Prometeo*, 2(7), 1984.
- [2] J.P. Luminet, J. Weeks, A. Riazuelo, R. Lehoucq, and J.P. Uzan. Dodecahedral space topology as an explanation for weak wide-angle temperature correlations in the cosmic microwave background. *arXiv preprint astro-ph/0310253*, 2003.
- [3] E. Pannese and C. Mirabella. Il contributo di Camillo Golgi alla conoscenza della struttura del sistema nervoso. *Rendiconti Lincei*, 18(2):123–127, 2007.
- [4] G.L. Beccaria. *Dizionario di linguistica e di filologia, metrica, retorica*. G. Einaudi, 2004.
- [5] W. Massa. *Crystal structure determination*. Springer, 2011.
- [6] J.L. Atwood and J.W. Steed. *Encyclopedia of supramolecular chemistry*, volume 1. Marcel Dekker Incorporated, 2004.
- [7] W.L. Mao, H. Mao, A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R.J. Hemley, M. Somayazulu, and Y. Zhao. Hydrogen clusters in clathrate hydrate. *Science*, 297(5590):2247–2249, 2002.
- [8] E.D. Sloan. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*, 426(6964):353–363, 2003.
- [9] T.S. Collett and V.A. Kuuskraa. Hydrates contain vast store of world gas resources. *Oil and Gas Journal*, 96(19):90–94, 1998.
- [10] A.J. Barduhn, H.E. Towilson, and Y.C. Hu. The properties of some new gas hydrates and their use in demineralizing sea water. *AIChE Journal*, 8(2):176–183, 1962.
- [11] G.R. Dickens, J.R. O'Neil, D.K. Rea, and R.M. Owen. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the. *Paleocene Paleocenoogr*, 10:965–971, 1995.
- [12] R.D. Mclver. Role of naturally occurring gas hydrates in sediment transport. *AAPG Bulletin*, 66(6):789–792, 1982.

- [13] R. Sassen, I.R. MacDonald, N.L. Guinasso Jr, S. Joye, A.G. Requejo, S.T. Sweet, J. Alcalá-Herrera, D.A. DeFreitas, and D.R. Schink. Bacterial methane oxidation in sea-floor gas hydrate: significance to life in extreme environments. *Geology*, 26(9):851–854, 1998.
- [14] S.L. Miller. The occurrence of gas hydrates in the solar system. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 47(11):1798, 1961.
- [15] A. Cooper, D. Adams, C. Bray, and W. Wang. Clathrates for gas storage, July 7 2009. US Patent App. 13/055,915.
- [16] E.D. Sloan, S. Subramanian, P.N. Matthews, J.P. Lederhos, and A.A. Khokhar. Quantifying hydrate formation and kinetic inhibition. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(8):3124–3132, 1998.
- [17] F. Fleyfel and J.P. Devlin. Carbon dioxide clathrate hydrate epitaxial growth: spectroscopic evidence for formation of the simple type-ii carbon dioxide hydrate. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(9):3811–3815, 1991.
- [18] D.K. Staykova, W.F. Kuhs, A.N. Salamatin, and T. Hansen. Formation of porous gas hydrates from ice powders: diffraction experiments and multistage model. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(37):10299–10311, 2003.
- [19] S. Hirai, K. Okazaki, Y. Tabe, K. Hijikata, and Y. Mori. Dissolution rate of liquid CO₂ in pressurized water flows and the effect of clathrate films. *Energy*, 22(2):285–293, 1997.
- [20] s. Wróblewski. *Sur la composition de l'acide carbonique hydrate*. Gauthier-Villars, 1882.
- [21] S. Wróblewski. Sur combinaison de l'acid carbonique et de l'eau. *Comptes Rendus Académie des Sciences*, 94:212–213, 1882.
- [22] S. Wroblewski. Sur les lois de solubilité de l'acide carbonique can l'eau sous hantes pressions. *Compt. Rend*, 94:1355, 1882.
- [23] MP Villard. Sur l'hydrate carbonique et la composition des hydrates de gaz: Acad. *Sci. Paris, Comptes rendus*, 119:368–371, 1894.
- [24] MP Villard. Etude des gaz liquefies. *Ann. chim. phys., ser, 7*:387, 1897.
- [25] G. Tamman and GJ Krige. Equilibrium pressures of gas hydrates. *Zeit. Anorg. Und Algem. Chem*, 146:179–195, 1925.
- [26] M. v. Stackelberg and H. R. et al. Müller. Feste gashydrate ii. struktur und raumchemie. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 58(1):25–39, 1954.
- [27] C. Marchetti. On geoengineering and the co 2 problem. *Climatic Change*, 1(1):59–68, 1977.

- [28] P.G. Brewer, G. Friederich, E.T. Peltzer, and F.M. Orr Jr. Direct experiments on the ocean disposal of fossil fuel CO₂. *Science*, 284(5416):943–945, 1999.
- [29] G.Y. Genov. *Physical processes of the CO₂ hydrate formation and decomposition at conditions relevant to Mars*. PhD thesis, Niedersächsische Staats-und Universitätsbibliothek Göttingen, 2005.
- [30] D.R. Williams. Mars fact sheet. *NASA Goddard Space Flight Center: Greenbelt*. <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/marsfact.html>. (April 5, 2000), 2004.
- [31] S.L. Miller and W.D. Smythe. Carbon dioxide clathrate in the martian ice cap. *Science*, 170:531–533, 1970.
- [32] R.G. Ross and J.S. Kargel. Thermal conductivity of solar system ices, with special reference to martian polar caps. In *Solar system ices*, volume 227, page 33, 1998.
- [33] R.S.J. Lambert and VE Chamberlain. CO₂ permafrost and martian topography. *Icarus*, 34(3):568–580, 1978.
- [34] N. Hoffman. White mars: A new model for mars' surface and atmosphere based on CO₂. *Icarus*, 146(2):326–342, 2000.
- [35] J.S. Kargel, J.Z. Kaye, J.W. Head, G.M. Marion, R. Sassen, J.K. Crowley, O.P. Ballesteros, S.A. Grant, and D.L. Hogenboom. Europa's crust and ocean: Origin, composition, and the prospects for life. *Icarus*, 148(1):226–265, 2000.
- [36] S.M. Clifford, D. Crisp, D.A. Fisher, K.E. Herkenhoff, S.E. Smrekar, P.C. Thomas, D.D. Wynn-Williams, R.W. Zurek, J.R. Barnes, B.G. Bills, et al. The state and future of mars polar science and exploration. *Icarus*, 144(2):210–242, 2000.
- [37] JF Nye, WB Durham, PM Schenk, and JM Moore. The instability of a south polar cap on mars composed of carbon dioxide. *Icarus*, 144(2):449–455, 2000.
- [38] B.M. Jakosky, B.G. Henderson, and M.T. Mellon. Chaotic obliquity and the nature of the martian climate. *Journal of Geophysical Research*, 100(E1):1579–1584, 1995.
- [39] WB Durham. Factors affecting the rheologic properties of martian polar ice. *LPI Contributions*, 953:8, 1998.
- [40] H.H. Kieffer. Clathrates are not the culprit. *Science*, 287(5459):1753–1753, 2000.
- [41] S.T. Stewart and F. Nimmo. Surface runoff features on mars: Testing the carbon dioxide formation hypothesis. *Journal of geophysical research*, 107(E9):5069, 2002.
- [42] VR Baker, RG Strom, VC Gulick, JS Kargel, G. Komatsu, and VS Kale. Ancient oceans, ice sheets and the hydrological cycle on mars. 1991.

- [43] R.G. Parr and Y. Weitao. *Density-functional theory of atoms and molecules*, volume 16. Oxford University Press, USA, 1994.
- [44] W. Kohn, L.J. Sham, et al. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. APS, 1965.
- [45] G. Nardulli. *Meccanica quantistica II-Applicazioni*, volume 2. FrancoAngeli, 2001.
- [46] A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6):3098, 1988.
- [47] C. Lee, W. Yang, and RG Parr. Lyp gradient-corrected functional. *Physical Review B*, 37(2):785–789, 1988.
- [48] H. Goldstein, C.P. Poole, and J. Safko. *Classical mechanics*. 1980.
- [49] H. Trotter. In *Proc. Am. Math. Soc*, volume 10, page 545, 1959.
- [50] H.P. Hratchian and H.B. Schlegel. Accurate reaction paths using a hessian based predictor–corrector integrator. *The Journal of chemical physics*, 120:9918, 2004.
- [51] J.M. Petit and M. Henon. Satellite encounters. *Icarus*, 66(3):536–555, 1986.
- [52] R.W. Harrison. Stiffness and energy conservation in molecular dynamics: An improved integrator. *Journal of computational chemistry*, 14(9):1112–1122, 2004.
- [53] G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello. The gaussian and augmented-plane-wave density functional method for ab initio molecular dynamics simulations. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 103(2):124–140, 1999.
- [54] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical review letters*, 55(22):2471–2474, 1985.
- [55] J. Hutter, A. Alavi, T. Deutsch, M. Bernasconi, S. Goedecker, D. Marx, M. Tuckerman, and M. Parrinello. Cpmd program. *MPI für Festkörperforschung and IBM Zurich Research Laboratory*, 1995-1999.
- [56] G. Pastore, E. Smargiassi, and F. Buda. Theory of ab initio molecular-dynamics calculations. *Physical Review A*, 44(10):6334, 1991.
- [57] N.F. Mott and H. Jones. *The theory of the properties of metals and alloys*. Dover Publications, 1958.
- [58] A.Y. Manakov, Y.A. Dyadin, A.G. Ogienko, A.V. Kurnosov, E.Y. Aladko, E.G. Larionov, F.V. Zhurko, V.I. Voronin, I.F. Berger, S.V. Goryainov, et al. Phase diagram and high-pressure boundary of hydrate formation in the carbon dioxide- water system. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(20):7257–7262, 2009.

- [59] T. Ikeda, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, F. Izumi, S. Ikeda, and S. Mae. Neutron diffraction study of carbon dioxide clathrate hydrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(8):1527–1529, 1999.
- [60] T. Hahn, U. Shmueli, A.J.C. Wilson, and E. Prince. *International tables for crystallography*. D. Reidel Publishing Company, 2005.
- [61] K. Hirai, H. and Komatsu, M. Honda, K. Taro, and Y. Yamamoto. Phase changes of CO₂ hydrate under high pressure and low temperature. *J. Chem. Phys.*, 2000.
- [62] R. Kumar, S. Lang, P. Englezos, and J. Ripmeester. Application of the atr-ir spectroscopic technique to the characterization of hydrates formed by CO₂, CO₂/H₂ and CO₂/H₂/C₃H₈. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(22):6308–6313, 2009.
- [63] A. Klapproth, E. Goresnik, D. Staykova, H. Klein, and W.F. Kuhs. Structural studies of gas hydrates. *Canadian journal of physics*, 81(1-2):503–518, 2003.
- [64] S. Takeya, K.A. Udachin, I.L. Moudrakovski, R. Susilo, and J.A. Ripmeester. Direct space methods for powder x-ray diffraction for guest- host materials: Applications to cage occupancies and guest distributions in clathrate hydrates. *Journal of the American Chemical Society*, 132(2):524–531, 2009.
- [65] K.A. Udachin, C.I. Ratcliffe, and J.A. Ripmeester. Structure, composition, and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal x-ray diffraction measurements. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(19):4200–4204, 2001.
- [66] R.W. Henning, A.J. Schultz, V. Thieu, and Y. Halpern. Neutron diffraction studies of CO₂ clathrate hydrate: Formation from deuterated ice. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(21):5066–5071, 2000.
- [67] N. Troullier and J.L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3):1993, 1991.
- [68] L. Kleinman and DM Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [69] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic press, 2006.
- [70] F. Muniz-Miranda and G. Cardini. 2013.
- [71] M. Ceppatelli, R. Bini, and V. Schettino. High-pressure reactivity of clathrate hydrates by two-photon dissociation of water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(4):1264–1275, 2011.
- [72] J.A. Dean et al. *Lange's Handbook of Chemistry*. 1999.

- [73] G. Cardini. A comparison between the rigid and flexible model of cyclohexane in the plastic phase by molecular dynamic simulations. *Chemical physics*, 193(1):101–108, 1995.
- [74] S.L. Miller and W.D. Smythe. Carbon dioxide clathrate in the martian ice cap. *Science*, 170:531–533, 1970.
- [75] D. Marx and J. Hutter. *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [76] R. Radhakrishnan and B.L. Trout. A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: Application to CO₂ hydrate clathrates. *The Journal of chemical physics*, 117(4):1786–1796, 2002.
- [77] M. Avriel. *Nonlinear programming: analysis and methods*. Dover Publications, 2003.
- [78] F. Fleyfel and J.P. Devlin. Ft-ir spectra of 90 k films of simple, mixed, and double clathrate hydrates of trimethylene oxide, methyl chloride, carbon dioxide, tetrahydrofuran, and ethylene oxide containing decoupled water-d₂. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(3):631–635, 1988.
- [79] T. Uchida. Physical property measurements on CO₂ clathrate hydrates. review of crystallography, hydration number, and mechanical properties. *Waste Management*, 17(5):343–352, 1998.
- [80] Hoshikawaa A., N. Igawa, H. Yamauchi, and Y. Ishii. Observation of hydrogen in deuterated methane hydrate by maximum entropy method with neutron powder diffraction. *J. Chem. Phys.*, 2006.
- [81] J.A. Greathouse, R.T. Cygan, and B.A. Simmons. Vibrational spectra of methane clathrate hydrates from molecular dynamics simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(13):6428–6431, 2006.
- [82] A. Hoshikawa, N. Igawa, H. Yamauchi, and Y. Ishii. Observation of hydrogen in deuterated methane hydrate by maximum entropy method with neutron powder diffraction. *The Journal of chemical physics*, 125:034505, 2006.