

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FIRENZE



Scuola di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Laurea triennale in Chimica (classe L-27)

Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff"

“Studio *ab initio* del clatrato idrato di metano”

“*Ab initio* study of methane clathrate hydrate”

Tesi di laurea triennale in Chimica (classe L-27)

di

Chiara Caratelli

Relatore:

Prof. Gianni Cardini

Correlatore:

Prof. Vincenzo Schettino

Anno Accademico 2012/2013

Indice

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | I Clatrati: panoramica | 1 |
| 1.1 | Una curiosità di laboratorio | 2 |
| 1.2 | Struttura molecolare | 3 |
| 1.3 | I clatrati in natura | 5 |
| 2 | Cenni Teorici | 9 |
| 2.1 | Modellizzare una molecola | 9 |
| | Approssimazione di Born-Oppenheimer: | 10 |
| 2.2 | Teoria del funzionale densità | 11 |
| 2.2.1 | Teoremi di Hohenberg-Kohn | 11 |
| 2.2.2 | Metodo di Kohn-Sham | 12 |
| | Approssimazione della densità locale | 14 |
| | Metodi corretti per il gradiente | 14 |
| 2.3 | Dinamica Molecolare classica | 16 |
| | Condizioni Periodiche al Contorno | 17 |
| 2.4 | Dinamica molecolare <i>ab initio</i> | 19 |
| 2.4.1 | Dinamica molecolare di Born-Oppenheimer | 20 |
| 2.4.2 | Car Parrinello Molecular Dynamics | 20 |
| 2.4.3 | Pseudopotenziali | 23 |
| 2.4.4 | Periodicità e scelta della cella | 24 |
| 3 | Simulazione | 27 |
| 3.1 | Cella | 27 |
| 3.2 | Prima fase: Stabilizzazione e costruzione della cella | 29 |
| 3.3 | Parametri di simulazione | 31 |
| 3.4 | Termalizzazione | 31 |
| 3.5 | Accumulo | 32 |
| 4 | Analisi | 35 |
| 4.1 | Funzioni di Distribuzione Radiale a Coppie | 35 |
| 4.2 | Funzioni di correlazione | 41 |
| 4.2.1 | Polinomi di Legendre e disordine orientazionale | 42 |
| 4.2.2 | Autocorrelazione delle velocità: vibrazioni reticolari | 45 |
| 4.2.3 | Traslazioni | 49 |

| | | |
|-------|--------------------------------|-----------|
| 4.2.4 | Stretching e bending | 52 |
| | In conclusione: | 55 |
| | Bibliografia | 59 |
| | Lista delle Figure | 59 |
| | Lista delle tabelle | 61 |
| | Abbreviazioni | 63 |
| | Fattori di Conversione | 65 |
| | Ringraziamenti | 71 |

Ai miei genitori e alla mia famiglia

Capitolo 1

I Clatrati: panoramica

I clatrati idrati dei gas naturali sono una classe molto interessante di composti di inclusione non stechiometrici. Essi mostrano che, in particolari condizioni, l'acqua può formare soluzioni solide con molecole idrofobe. In questi solidi l'acqua forma strutture cristalline che sono stabilizzate sia dall'interazione tra le molecole d'acqua, che dall'interazione idrofobica repulsiva tra l'acqua e la molecola ospitata. In questo lavoro di tesi ci occuperemo del clatrato di metano, il più diffuso in natura, rinvenibile in grande quantità nel permafrost e nei fondali oceanici. Esso rappresenta una potenziale risorsa energetica¹ e, dato che il metano è un gas serra, potrebbe giocare un ruolo importante nei cambiamenti climatici terrestri.

L'incremento delle risorse computazionali avvenuto negli ultimi anni ha permesso alle scienze chimiche di avvalersi di un importante e potente mezzo di indagine: la Dinamica Molecolare, che permette la caratterizzazione di fenomeni che non sempre possono essere indagati per via sperimentale, come le interazioni intra ed intermolecolari ed i meccanismi di reazione. In questo lavoro di tesi abbiamo usato tecniche di simulazione ab initio per studiare l'evoluzione temporale del clatrato in varie condizioni. Abbiamo fatto simulazioni a due temperature diverse, per vedere la stabilità con il tipo di cella e di potenziale usato, in vista di ulteriori studi sulla reattività fra acqua e metano. In precedenza sono state fatte numerose simulazioni di Dinamica Molecolare Classica sul clatrato idrato di metano[2][3][4][5], ma questa tecnica non è adatta qualora si vogliano studiare fenomeni che coinvolgano gli elettroni, quali la reattività o i sistemi sotto pressione. Il legame a idrogeno, in

¹Secondo alcune fonti l'energia ottenibile dal clatrato di metano ($\sim 10^{16}$ kg di carbonio) è il doppio di quella di tutti gli altri combustibili fossili combinati[1]

particolare, non può essere modellizzato bene con potenziali semiempirici, ma bisogna tener conto degli eventuali contributi di trasferimento di carica e sicuramente degli effetti di polarizzazione. La Dinamica Molecolare classica riesce a descrivere i sistemi in cui ci sono legami a idrogeno perché usa potenziali semiempirici modellati sulle condizioni termodinamiche standard, ma aumentando la pressione diventa impossibile trascurare il contributo elettronico. Inoltre l'acqua partecipa alla reattività in quanto si dissocia. Si pone quindi la necessità di utilizzare tecniche più raffinate, quali i calcoli ab initio. In questo lavoro di tesi abbiamo utilizzato il metodo Car Parrinello con il funzionale BLYP, che sembra riprodurre bene il legame a idrogeno.

In questo capitolo verranno date informazioni su questa classe di molecole, nel capitolo due sarà spiegata la teoria che c'è dietro agli algoritmi usati, e negli ultimi due saranno trattate la simulazione vera e propria e l'analisi dei dati.

1.1 Una curiosità di laboratorio

I clatrati (dal latino *clatratus*, chiuso con sbarre), secondo la definizione IUPAC [6], sono composti di inclusione in cui la molecola *guest* (ospite) si trova in una gabbia formata da una molecola *host* (ospitante), o da un reticolo formato da molecole *host*. Una classe molto importante di questi composti è costituita dai clatrati idrati, in cui a fare da *host* sono molecole d'acqua, mentre il *guest* è tipicamente una molecola di piccole dimensioni. La loro scoperta viene solitamente fatta risalire intorno al 1810 [7], anno in cui Sir Humphrey Davy isolò inconsapevolmente il clatrato di Cl₂ (allora chiamato gas ossimuriatico) da una soluzione acquosa di cloro. Molti clatrati sono più stabili del ghiaccio puro e hanno punti di fusione spesso superiori agli 0°C anche a pressione ambiente. È proprio questa proprietà che parve curiosa allo scienziato, che nel suo quaderno di laboratorio annotava:

È generalmente affermato nei libri di chimica che il gas ossimuriatico possa essere condensato e cristallizzato a bassa temperatura; ho notato tramite diversi esperimenti che non è questo il caso. La soluzione acquosa di gas ossimuriatico congela molto più rapidamente dell'acqua pura, mentre il gas puro seccato con muriato di calcio [NdR: CaCl₂ anidro] non subisce nessuna trasformazione, neanche ad una temperatura di -40° Fahrenheit.

Per tutto il secolo successivo si è cercato di identificare i composti in grado di formare idrati e di descriverli quantitativamente. Sono stati scoperti clatrati con numerose specie gassose, a partire dalle più semplici (azoto, ossigeno, argon) fino a molecole più complesse, come il tetraidrofurano. Oggi l'interesse si è focalizzato soprattutto sui problemi e le possibili applicazioni in campo energetico e ambientale.

1.2 Struttura molecolare

Poiché tutte e tre le strutture degli idrati sono formate da più dell'85% di moli di acqua, molte delle proprietà meccaniche rispecchiano quelle del ghiaccio Ih. Il clatrato è costituito da una rete tridimensionale di molecole d'acqua tenute insieme da legami a ponte di idrogeno, in maniera molto simile al ghiaccio, ma molto meno compatta. I legami a ponte di idrogeno, più forti delle forze di Van der Waals, separano rigidamente le molecole d'acqua e conferiscono ai clatrati forme di tipo poliedrico, in cui le facce sono anelli di quattro, cinque o sei termini, con ai vertici gli atomi di ossigeno e sui lati i legami O – H. Le cavità che si formano sono di per sé abbastanza instabili, ma le forze repulsive date dalla presenza della molecola *guest* situata all'interno o in cavità vicine ne prevengono il collasso. Ci sono casi di clatrati polari, ma è importante che le interazioni tra la molecola *guest* e l'ossigeno, se attrattive, lo siano solo in modo debole e non competitivo rispetto all'idrogeno. Come conseguenza la molecola *guest* può ruotare quasi liberamente nelle gabbie. Tramite diffrazione a raggi X sono state individuate le posizioni degli atomi di ossigeno nelle gabbie, ed è stato quindi possibile individuare le strutture delle celle elementari. Quasi tutti gli idrati dei gas naturali appartengono a due strutture cristalline principali: una cubica a corpo centrato, detta sI ed una cubica a facce centrate, sII[7]. Una terza struttura di tipo esagonale, detta H, è stata scoperta recentemente e riscontrabile solo in particolari condizioni. Ognuna di queste tre strutture è costituita da due o tre tipi di gabbie poliedriche.

La nomenclatura che viene usata è di tipo n^m , dove n è il tipo di anello che costituisce una faccia, e m è il numero di facce di quel tipo presenti in ogni gabbia. Ad esempio la gabbia 5^{12} è un dodecaedro regolare formato da 12 facce pentagonali. In questo caso abbiamo 20 atomi di ossigeno, 30 atomi di idrogeno lungo i lati e 10 atomi di idrogeno che puntano verso l'alto e vanno a costituire i lati delle

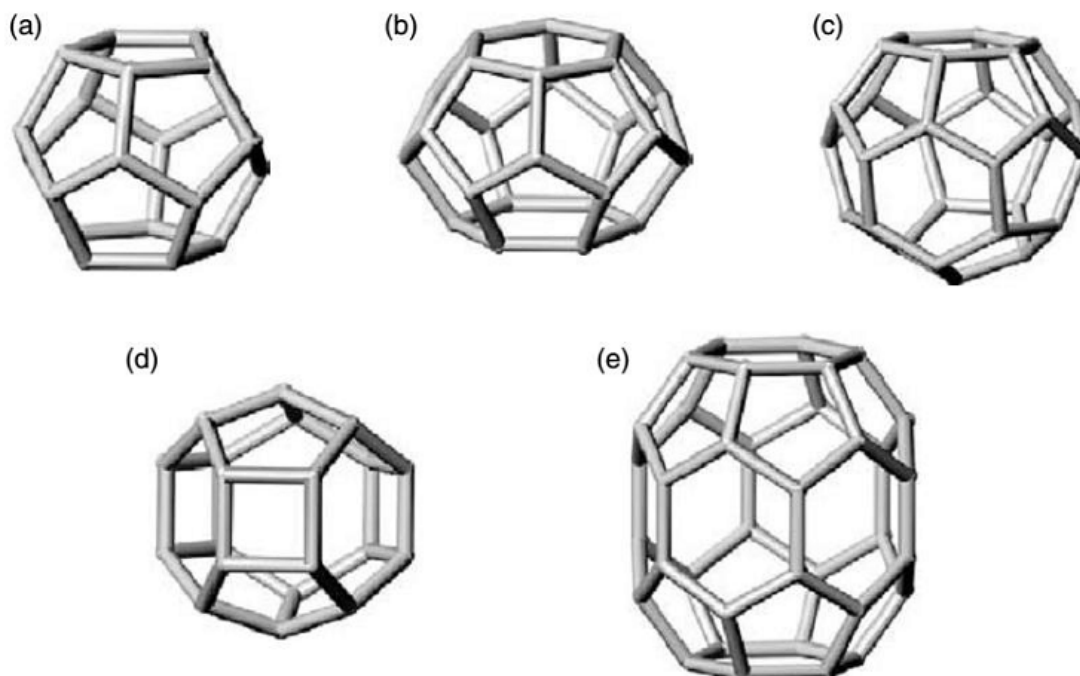


FIGURA 1.1: Tipi di gabbie che costituiscono le strutture cristalline: a) dodecaedro pentagonale (5^{12}), b) tetracaidecaedro ($5^{12}6^2$), c) esacaidecaedro ($5^{12}6^4$) d) dodecaedro irregolare ($4^5 5^6 6^3$) ed e) icosaedro ($5^{12}6^8$)

TABELLA 1.1: Struttura delle celle e delle gabbie

| Struttura | I | | II | | H | | |
|--------------------|----------------------------|-------------|------------------------------|-------------|--------------------------------------|---------------|-------------|
| Gruppo spaziale | $P3mn$ | | $Fd3m$ | | $P6mmm$ | | |
| Lato cella/Å | $a = 12$ | | $a = 17$ | | $a = 12.2$ | | |
| Formula Ideale | $2S \cdot 6L \cdot 46H_2O$ | | $16S \cdot 8L \cdot 136H_2O$ | | $32S' \cdot 2S \cdot L \cdot 34H_2O$ | | |
| Cavità | Piccola | Grande | Piccola | Grande | Piccola | Media | Grande |
| Descrizione | 5^{12} | $5^{12}6^2$ | 5^{12} | $5^{12}6^4$ | 5^{12} | $4^3 5^6 6^3$ | $5^{12}6^8$ |
| Numero di cavità | 2 | 6 | 16 | 8 | 3 | 2 | 1 |
| Raggio medio | 3.95 | 4.33 | 3.91 | 4.73 | 3.91 | 4.06 | 5.71 |
| Numero di ossigeni | 20 | 24 | 20 | 28 | 20 | 20 | 36 |

celle accanto. In tabella 1.1 sono riportate le caratteristiche delle gabbie che costituiscono le varie celle.

Le varie strutture si formano a seconda delle condizioni di pressione, temperatura, e della dimensione delle molecole intrappolate, con la gabbia che può adattarsi cambiando leggermente dimensione. Molecole molto piccole, come elio, idrogeno e neon non riescono a dare sufficiente forza repulsiva per evitare il collasso delle gabbie e quindi non formano idrati, se non a pressioni più alte di 200 MPa[8]. Molecole di diametro attorno ai 2 Å, come argon, azoto o ossigeno, occupano preferenzialmente la cavità più piccola (5^{12}), formando strutture I o II. La gabbia

grande della struttura I può ospitare molecole di diametro fino a 6 Å, mentre quella della struttura II, ancora più grande, può ospitare *guest* di diametro fino ai 6.6 Å, come propano e isobutano. Molecole con diametro tra i 7 e i 9 Å, possono formare la struttura H se accompagnate da molecole più piccole, come metano, acido solfidrico o azoto.

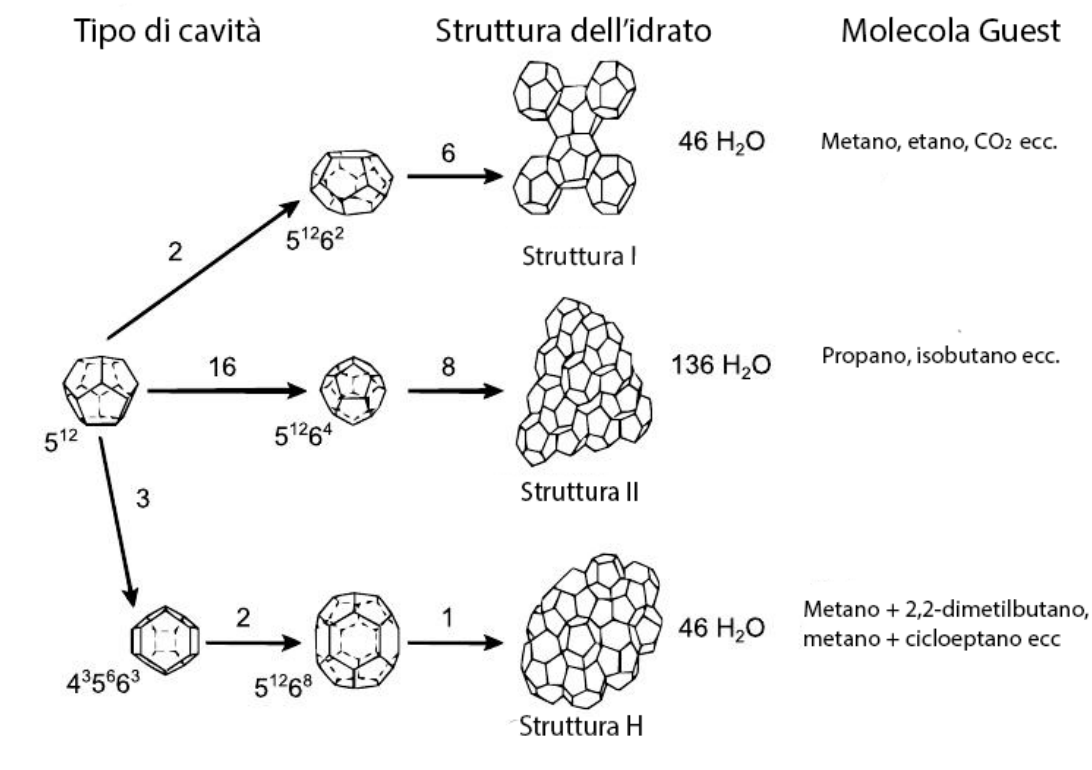


FIGURA 1.2: Tre tipi di strutture per le cristalline: sI, sII, e sH.

Una gabbia vuota, come abbiamo detto, viene stabilizzata dalla presenza di *guest* nelle gabbie vicine, per cui in genere in natura non tutte le gabbie sono piene e il composto non è stechiometrico. Ad esempio, molecole grandi possono stabilizzare le strutture I o II occupando solo la cavità più grande e lasciando vuote quelle piccole. Inoltre, ad alte pressioni, se la molecola *guest* è molto piccola possiamo trovarne fino a due per gabbia[8].

1.3 I clatrati in natura

Prima dell'ultimo secolo si credeva che i clatrati idrati costituissero solo una semplice curiosità di laboratorio. Solo a partire dagli anni '60 è stato riconosciuto che

la loro esistenza sulla geosfera risale a milioni di anni fa, e che sono praticamente ubiquitari, in particolar modo quelli di metano (fig. 1.3). C'è una probabilità che il clatrato idrato di metano si formi ogniqualvolta metano e acqua si trovano in prossimità a basse temperature ed elevate pressioni, condizione che si verifica ad esempio nel permafrost artico e nei fondali oceanici. Questo rappresenta una fonte energetica molto importante, ma poco usata, per motivi economici e tecnici. Ad esempio, la destabilizzazione dell'idrato e il rilascio incontrollato di grandi quantità di metano comportano un rischio geologico e industriale enorme, spesso affrontato nell'estrazione di petrolio dai fondali oceanici. Poiché il metano è un gas serra circa 10 volte più potente dell'anidride carbonica, il suo rilascio potrebbe dare effetti devastanti in termini di cambiamento climatico. Secondo teorie come la *clathrate gun hypothesis*[9], questo rilascio di metano potrebbe essere innescato da un eventuale riscaldamento dei mari, e provocherebbe un aumento della temperatura atmosferica, che farebbe decomporre ulteriori clatrati, dando così un meccanismo a feedback che potrebbe far aumentare la temperatura fino a 6 gradi, con conseguenze drammatiche per la vita sulla terra².

Un altro problema rilevante dato dalla formazione degli idrati è nell'industria del gas naturale. Come si vede dal diagramma di fase (1.4), la combinazione di acqua e idrocarburi anche a temperature sopra lo zero, meglio se sotto pressione, sono condizioni ideali per la formazione di clatrati. Queste condizioni si riscontrano nei gasdotti e nelle condutture che prelevano gas dai fondali oceanici, rendendo il clatrato di metano il principale responsabile del loro intasamento. Più di mezzo miliardo di dollari viene speso ogni anno per impedirne la formazione iniettando appositi inibitori [7]. A oggi molto si è compreso su questo fenomeno e la ricerca si è focalizzata su inibitori che, più che impedirne la formazione e la nucleazione, ne impediscano l'aggregazione in cristalli più grandi, comportando un notevole risparmio economico. Nonostante i passi avanti della ricerca, più passa il tempo più le condizioni di perforazione e trasporto si estremizzano e più la formazione di clatrati diventa un problema rilevante.

Un'applicazione interessante è come possibile forma di trasporto e immagazzinamento sia del metano sia dell'idrogeno per le celle a combustibile. Il trasporto e lo stoccaggio del metano tramite clatrati sarebbe infatti molto semplice da realizzare,

²questa è una delle ipotesi più accreditate per spiegare l'estinzione dei dinosauri 250 milioni di anni fa

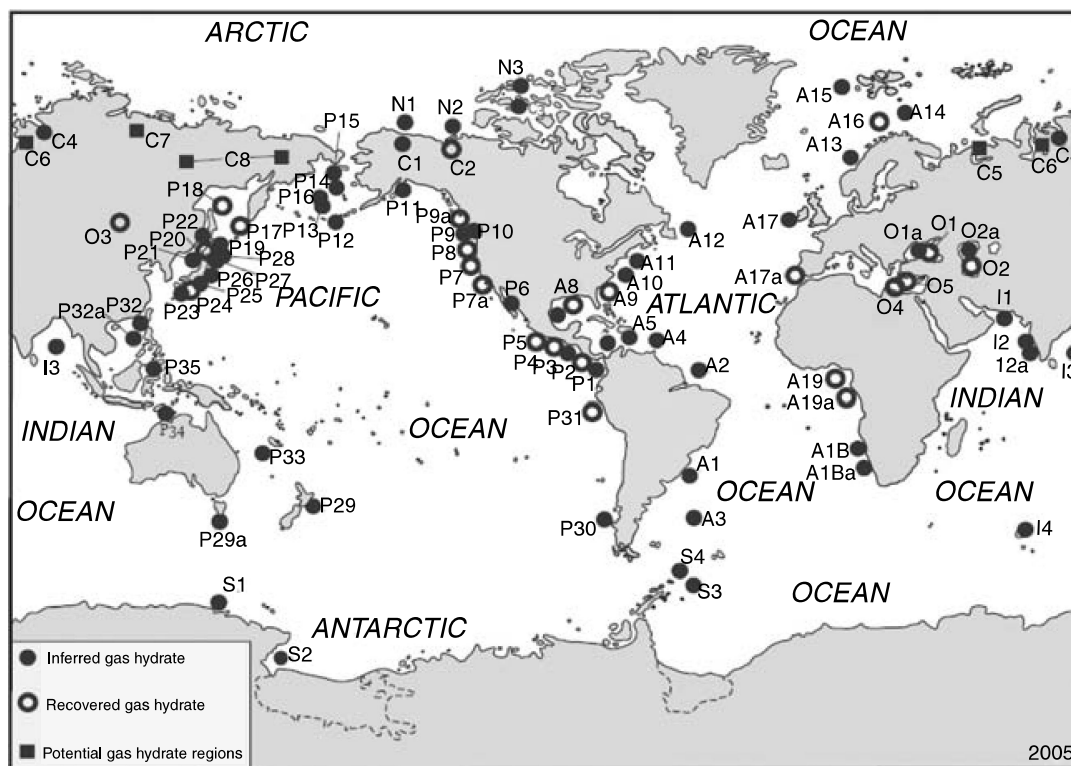


FIGURA 1.3: Fonti di idrati ipotizzate(65), scoperte (23) e potenziali (5)

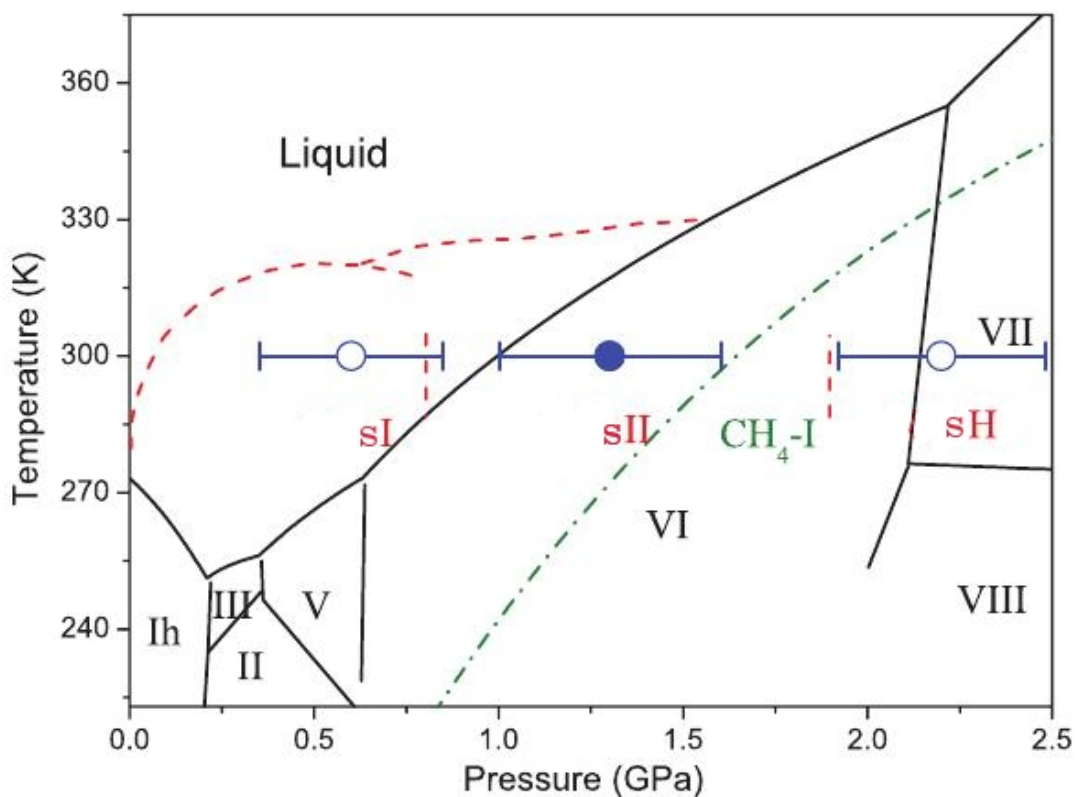


FIGURA 1.4: Diagramma di fase dell'acqua (linee continue), metano (linee tratteggiate-punteggiate), e idrati di metano (linee tratteggiate)

data la stabilità a temperature alte, ed efficiente, poiché in ogni volume di clatrato ne sono contenuti circa 180 di metano (in condizioni standard). Il problema principale, tuttavia, è la velocità di formazione molto bassa. Per l'idrogeno, come già detto, servono invece pressioni dell'ordine dei 200MPa, proibitive dal punto di vista industriale, data l'alta esplosività del gas.

Capitolo 2

Cenni Teorici

In questa parte verranno presentati i fondamenti teorici della dinamica molecolare ab initio, il metodo di simulazione utilizzato in questo lavoro di tesi. La simulazione di un sistema è detta ab initio (o “dai principi primi”) se si basa sulle leggi fondamentali della natura (come le leggi dell’elettrodinamica e la meccanica quantistica) e le proprietà degli atomi costituenti, senza altre assunzioni o particolari modelli. Nella dinamica molecolare ab initio gli atomi evolvono sotto l’azione di forze che dipendono esplicitamente dalla struttura elettronica, tipicamente calcolata nell’ambito della Teoria del Funzionale Densità, anch’essa illustrata in questo capitolo.

2.1 Modellizzare una molecola

L’evoluzione temporale di un sistema quanto meccanico può essere descritta dall’equazione di Schrödinger dipendente dal tempo, che nella rappresentazione delle coordinate può essere scritta:

$$\hat{H}\Psi(r, R, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(r, R, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

Dove \hat{H} è l’operatore hamiltoniano, costituito da un termine cinetico e uno potenziale. L’equazione per un sistema molecolare dipende dalle coordinate di tutte le particelle costituenti il sistema e dal tempo. Risolvendo l’equazione agli autovalori rispetto a Ψ , con le opportune condizioni al contorno, si ottengono energia e altre

proprietà. Si avranno diverse funzioni d'onda che corrispondono agli stati stazionari del sistema. Se il potenziale non dipende dal tempo possiamo separare le variabili e semplificare l'equazione, ponendo $\Psi(r, R, t) = e^{-ihE_it}\psi(r, R)$. Abbiamo così l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo:

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R, t) \quad (2.2)$$

dove E_i è l'autovalore dell'hamiltoniano, cioè l'energia totale del sistema molecolare.

Approssimazione di Born-Oppenheimer: Poiché la massa nucleare è molto più grande di quella elettronica, gli elettroni reagiscono istantaneamente ad un cambiamento nelle posizioni nucleari. Ciò ci permette di considerare la distribuzione degli elettroni in un sistema molecolare dipendente solo dalle posizioni dei nuclei, in modo parametrico, e non dalle loro velocità. Possiamo separare l'Hamiltoniano totale di un sistema molecolare in due termini, uno elettronico e uno nucleare, $\hat{H}^{\text{totale}} = \hat{H}^{\text{nucleare}} + \hat{H}^{\text{elettronico}}$ che nell'approssimazione di Born-Oppenheimer possono essere risolti separatamente. Si può quindi costruire un hamiltoniano elettronico che ci permette di descrivere il moto degli elettroni in un potenziale dato dai nuclei fissi.

$$\hat{H}^e = \hat{T}^e(\mathbf{r}_i) + \hat{V}^{Ne}(\mathbf{R}_{iN}) + \hat{V}^{ee}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.3)$$

Dove \mathbf{R}_N sono le coordinate nucleari, \mathbf{r}_i le coordinate elettroniche, $\mathbf{R}_{iN} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N$ la differenza tra coordinate elettroniche e nucleari e $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ la differenza tra coppie di coordinate elettroniche.

Un'equazione di Schrödinger con l'Hamiltoniano dell'equazione 2.3 non è risolvibile per via analitica a causa del potenziale di interazione interelettronico $\hat{V}^{ee}(\mathbf{r}_{ij})$, ma solo in modo *approssimato*. Per risolvere il problema elettronico sono stati sviluppati vari metodi di approssimazione, che rientrano in due categorie principali: i *metodi perturbativi*, in cui possiamo assumere l'interazione-perturbazione come trascurabile, almeno in prima approssimazione, e i *metodi variazionali*, che si basano sul calcolo delle variazioni di un qualche funzionale dell'energia. Nei metodi variazionali si usa una funzione di prova, $\tilde{\phi}$, dipendente da un set di parametri.

Si minimizza $\langle \tilde{\phi} | \hat{H} | \tilde{\phi} \rangle$ rispetto a quel set di parametri e si ricalcola $\langle \tilde{\phi} | \hat{H} | \tilde{\phi} \rangle$ con $\tilde{\phi}$ impostata con i parametri dati dalla precedente minimizzazione.

Le teorie variazionali che hanno prodotto gli algoritmi tutt'oggi più usati in chimica quantistica sono la teoria “Hartree-Fock” (HF) e la “teoria del funzionale della densità” (Density Functional Theory, DFT), basata sulle equazioni di Kohn-Sham, che rappresentano l’analogo delle equazioni di Hartree-Fock. Il primo 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. Per raggiungere questo obiettivo sono stati sviluppati metodi post-Hartree-Fock (post-HF) che tengano conto della correlazione elettronica. Essi sono ad un livello di teoria più alto rispetto ai metodi DFT, ma richiedono risorse computazionali più elevate.

2.2 Teoria del funzionale densità

Il metodo DFT permette un’accurata descrizione della struttura elettronica della materia attraverso la densità elettronica, rappresentando così un approccio alternativo e complementare ai metodi Hartree-Fock e post Hartree-Fock, che hanno come grandezza di riferimento la funzione d’onda molecolare Ψ . Questo comporta un vantaggio computazionale, in quanto richiede risorse inferiori, permettendo lo studio di sistemi complessi e costituiti da un numero elevato di elettroni¹. La storia della teoria del funzionale densità ha inizio con un lavoro di Thomas e Fermi del 1920 ma solo negli anni '60 con i lavori di Kohn, Hohenberg e Sham diventa una teoria completa e accurata.

2.2.1 Teoremi di Hohenberg-Kohn

Il metodo DFT è stato sviluppato grazie ai due fondamentali teoremi di Hohenberg-Kohn, che hanno dimostrato la possibilità di utilizzare la densità elettronica (ρ) al posto della funzione d’onda:

Primo teorema: il potenziale esterno $v(\mathbf{r})$ è determinato, a meno di una costante additiva, dalla densità elettronica $\rho(\mathbf{r})$.

¹all’aumentare delle dimensioni del sistema il tempo di calcolo cresce con N^3 , mentre i metodi HF e post-HF vanno al meglio come N^4

questo significa che esiste una corrispondenza biunivoca tra la densità elettronica di un sistema e la sua energia. La densità elettronica, oltre che il potenziale, determina anche il numero di elettroni

$$\int \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N \quad (2.4)$$

e poiché $v(\mathbf{r})$ e N determinano a loro volta la funzione d'onda molecolare del sistema, ψ , tutte le proprietà dello stato fondamentale possono essere determinate partendo dalla densità elettronica.

Secondo teorema: Data una densità di prova $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, definita positiva in ogni punto, e tale che $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$, si ha che

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (2.5)$$

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

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

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

Dove $F_{HK} = T^e[\rho] + V^{ee}[\rho]$ è detto “funzionale di Hohenberg-Kohn” o “funzionale universale”, dal momento che non dipende dallo specifico sistema elettronico in esame. Infatti esso è dato dalla somma dell'energia cinetica degli elettroni e dell'energia potenziale tra elettroni, e non dipende dal potenziale esterno.

2.2.2 Metodo di Kohn-Sham

Dai teoremi di Hohenberg-Kohn sono state ricavate le equazioni di Kohn-Sham, il cui principio di base è che l'energia dello stato fondamentale di un sistema a molti elettroni sia ottenibile come il minimo di un funzionale energia della densità elettronica $\rho(r)$. La densità elettronica dello stato fondamentale può essere quindi ottenuta dalla minimizzazione dell'equazione:

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - n \right] \right\} = 0 \quad (2.6)$$

con μ moltiplicatore inteterminato di Lagrange, che coincide con il *potenziale chimico* del sistema in esame:

$$\mu = \frac{\partial E_v[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\partial F_{HK}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.7)$$

Questa minimizzazione è di difficile attuazione a causa dei problemi relativi alla valutazione dei funzionali energia cinetica e di interazione interelettronica che vi compaiono. Kohn e Sham [10] hanno messo a punto un sistema che permette di superare queste difficoltà, introducendo un sistema ausiliario che non presenta termini di repulsione elettrone-elettrone nell'hamiltoniano, ma che è caratterizzato dalla stessa densità elettronica dello stato fondamentale del sistema in studio:

$$\hat{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_s = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \quad (2.8)$$

Per il primo teorema di Hohenberg e Kohn, un sistema di elettroni indipendenti, che si muovono sotto l'azione di un potenziale locale $v_s(\mathbf{r})$, può essere descritto da una funzione d'onda:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n] \quad (2.9)$$

dove i ϕ_i sono gli N autostati a energia più bassa dell'hamiltoniano monoelettronico \hat{h}_s

$$\hat{h}_s \phi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

La densità elettronica del sistema di elettroni non interagenti, per come è stato definito il sistema ausiliario, sarà uguale alla densità dello stato fondamentale del sistema in esame.

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Se il potenziale locale V_s esiste, ed è stato provato in certe condizioni, è unico per il primo teorema di Hohenberg Kohn, e uniche sono le soluzioni dell'hamiltoniano monoelettronico, ovvero delle equazioni di Kohn Sham. L'energia elettronica del sistema a particelle interagenti che si muovono sotto l'effetto di un potenziale esterno $v(\mathbf{r})$ è:

$$E_v[\rho] = T_s[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (2.12)$$

Dove E_{xc} è l'energia di scambio e correlazione, e contiene la parte non classica del potenziale di interazione interelettronica e la differenza tra le energie cinetiche di sistemi con elettroni interagenti e non interagenti, che si spera sia piccola.

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.13)$$

dove $J[\rho]$ è il potenziale di Hartree, il terzo termine dell'equazione 2.12, che coincide con l'integrale coulombiano bielettronico del metodo Hartree-Fock. Ricorrendo ai moltiplicatori indeterminati di Lagrange per minimizzare il funzionale energia, si ha:

$$\mu = \frac{\partial E_v[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.14)$$

Approssimazione della densità locale Le equazioni di Kohn e Sham, pur risolvendo il problema dell'energia cinetica, lasciano indefinito il funzionale di scambio e correlazione, che rimane così l'unica grandezza incognita. Per risolvere le equazioni questo funzionale va esplicitato, e tanto più corretta è l'approssimazione scelta, tanto più accurata sarà la stima dell'energia. Negli anni successivi sono state proposte numerose approssimazioni, la più semplice delle quali, proposta dagli stessi Kohn e Sham, è l'approssimazione della densità locale (Local Density Approximation, LDA). In questa approssimazione si considera che in un intorno di \mathbf{r} la funzione $\rho(\mathbf{r})$ cambi poco, al punto da poter scrivere:

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

con $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho]$ che rappresenta l'energia di scambio-correlazione di un elettrone in un gas di densità uniforme ρ . Il corrispondente potenziale si può scrivere come:

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

e le corrispondenti equazioni di Kohn-Sham da risolvere in modo autoconsistente diventano:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}}{\partial \rho} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.15)$$

Metodi corretti per il gradiente 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 anche 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**, [11]) 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 [12]) e contiene 4 parametri (a, b, c e d) derivanti dal fitting di dati sull’atomo di He:

$$E_c^{LYP} = -4a \frac{\rho^+ \rho^-}{\rho^2(1 + d\rho^{1/3})} - ab\omega \left\{ \frac{\rho^+ \rho^-}{18} [144(2^{2/3})C_F((\rho^+)^{8/3} + (\rho^-)^{8/3}) \right. \\ \left. + (47 - 7\delta) |\nabla\rho|^2 - (45 - \delta)(|\nabla\rho^+|^2 + |\nabla\rho^-|^2) \right. \\ \left. + 2\rho^{-1}(11 - \delta)(\rho^+ |\nabla\rho^+|^2 + \rho^- |\nabla\rho^-|^2) \right\} \quad (2.16)$$

$$\omega = \frac{\exp[-c\rho^{1/3}]}{\rho^{4/3}(1 + d\rho^{-1/3})} \quad (2.17)$$

$$\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (2.18)$$

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 di tesi.

2.3 Dinamica Molecolare classica

Le proprietà dei sistemi chimico-fisici sono generalmente troppo complicate per permettere una soluzione analitica delle equazioni che le descrivono, si deve quindi ricorrere a tecniche numeriche. I più importanti metodi classici sono il Monte Carlo e la dinamica molecolare. Il metodo Monte Carlo era stato inizialmente messo a punto per il calcolo di integrali multidimensionali e viene applicato nello studio di sistemi complessi eseguendo un campionamento stocastico nello spazio delle fasi tramite una distribuzione boltzmanniana di probabilità. Con questo metodo possiamo solo calcolare proprietà termodinamiche di equilibrio e non si ha quindi accesso alle traiettorie e alle proprietà dinamiche del sistema. Un approccio diverso è costituito dalla Dinamica Molecolare, che è una teoria esatta nel limite classico, dove l'accuratezza dei risultati nel confronto con gli esperimenti dipende essenzialmente dalla correttezza del modello di interazione usato per descrivere il sistema in esame. Le equazioni del moto sono reversibili rispetto al tempo e l'energia totale è una costante del moto. Queste proprietà sono importanti per stabilire un collegamento tra la dinamica molecolare e la meccanica statistica, che connette i dettagli microscopici di un sistema alle osservabili fisiche, come le proprietà all'equilibrio termico, i coefficienti di trasporto e gli spettri vibrazionali. Le simulazioni possono essere eseguite in vari sistemi termodinamici, benché quelli maggiormente utilizzati siano l'insieme microcanonico o NVE, nel quale il numero (N) di particelle, il volume (V) e l'energia (E) siano costanti, e quello canonico, NVT, in cui è costante la temperatura invece dell'energia. Nel caso di un sistema microcanonico l'energia è la somma delle energie cinetica, $\langle K \rangle$, e potenziale, $\langle V \rangle$. In un sistema a N particelle, se si ha la possibilità di calcolare l'energia potenziale tramite un potenziale di interazione $v(\mathbf{r}_{ij})$ dove \mathbf{r}_{ij} è la distanza tra l'atomo i e l'atomo j , si ha:

$$E = \langle K \rangle + \langle V \rangle = \left\langle \sum_i^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \sum_i^N \sum_{i<j}^N v(\mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.19)$$

il metodo più semplice per effettuare una simulazione in quest'insieme è quello di risolvere direttamente le equazioni di Newton:

$$\mathbf{f}_i = m\mathbf{a}_i \quad (2.20)$$

Si devono così scrivere N equazioni vettoriali², tenendo in considerazione che le particelle non sono libere e indipendenti, ma che tra di esse esiste la relazione:

$$\mathbf{f}_i = \sum_{i \neq j} \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} v(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.21)$$

Quando la funzione potenziale è continua con derivata prima continua, le precedenti equazioni possono essere risolte numericamente ad intervalli di tempo piccoli: la simulazione sarà il calcolo di una successione temporale di configurazioni nello spazio delle fasi. L'intervallo di tempo che separa due diverse configurazioni, Δt , è detto *time step* e la sua scelta è determinata dalla massa delle particelle e dal potenziale utilizzato. Per il teorema ergodico, le medie temporali coincidono con quelle calcolate nello spazio delle fasi nel limite di tempi infiniti (qualunque insieme termodinamico si consideri):

$$\langle X \rangle = \langle X \rangle_t = \lim_{t_{max} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{max}} \int_0^{t_{max}} X(t) dt \quad (2.22)$$

dove t_{max} è il tempo massimo di simulazione ed è legato alle grandezze che si devono calcolare. Si deve notare che affinché il teorema Ergodico sia soddisfatto occorre che la traiettoria esplori il più possibile lo spazio delle fasi. Si cerca quindi di utilizzare il *time step* più alto possibile, in modo da coprire il più possibile lo spazio delle fasi con il minor numero di steps e quindi usando minor tempo di calcolo.

Condizioni Periodiche al Contorno Il numero di atomi che possono essere usati in una dinamica molecolare è in genere piuttosto piccolo, decisamente insufficiente per studiare una fase massiva. Per ovviare a questo problema si introducono le *condizioni periodiche al contorno* (periodic boundary conditions, PBC), utilizzate anche in questo lavoro di tesi. Esse sono un prezioso artificio computazionale che permette di simulare il comportamento di molte più molecole rispetto a quelle

²che diventano $3N$ equazioni differenziali del secondo ordine, o $6N$ del primo ordine nel formalismo hamiltoniano

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. Utilizzare le PBC e' essenziale per simulare fasi condensate, infatti le dimensioni dei sistemi simulabili sono molto lontane da quelle necessarie per riprodurre una fase massiva. Se non si utilizzassero i risultati sarebbero dominati da effetti di superficie e non sarebbe possibile stabilizzare il sistema in una struttura ordinata.

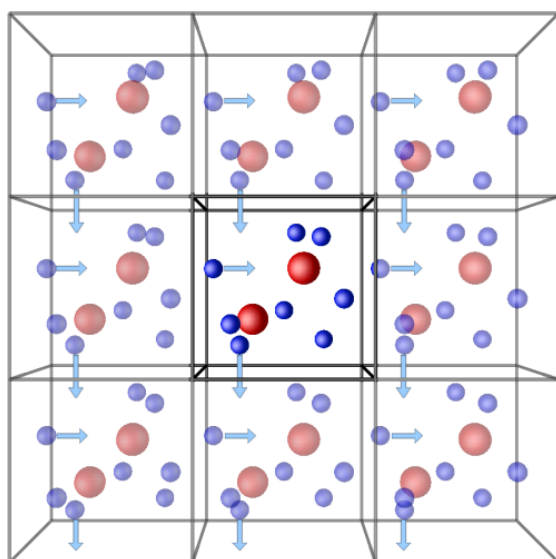


FIGURA 2.1: Rappresentazione schematica delle *Periodic Boundary Conditions*.
Rappresentazione schematica delle *Periodic Boundary Conditions* (PBC).

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 2.1. L'uso delle PBC ha comunque alcune conseguenze. La prima è che non si conserva più il momento angolare. Infatti, 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. La seconda è che si introducono correlazioni tra la dinamica delle varie celle che non si hanno nel sistema reale. Queste correlazioni spurie si risolvono ricorrendo all'immagine minima (*minimum image*). Questo non può essere fatto nel caso di interazioni a lungo raggio come le elettrostatiche, per le quali si usano tecniche di accelerazione di convergenza quali le somme di Ewald.

2.4 Dinamica molecolare *ab initio*

La Dinamica Molecolare *ab initio* (AIMD) combina la Dinamica Molecolare con il calcolo della struttura elettronica. 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 considerarne la struttura elettronica, per permettere il calcolo di forze intermolecolari realistiche e la formazione e rottura di legami chimici. La derivazione delle forze interatomiche dai principi primi si basa su due assunzioni di base, ossia che gli ioni si comportino come particelle e che esista una separazione tra il moto classico degli ioni e il moto quantistico degli elettroni (ci si muova cioè all'interno dell'approssimazione di Born-Oppenheimer). Data una iniziale configurazione atomica, ovvero conoscendo posizione e velocità dei singoli atomi, si può risolvere l'equazione di Schrödinger in modo da ricavare la funzione d'onda polielettronica del sistema. Inoltre, applicando il teorema di Hellman-Feynman, nota Ψ , si possono calcolare le forze agenti su un certo atomo i .

$$\mathbf{F}_i = \nabla_{\mathbf{R}_i} E = -\langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) | \nabla_{\mathbf{R}_i} \hat{H} | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) \rangle \quad (2.23)$$

dove

$$E = \langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) \rangle \quad (2.24)$$

2.4.1 Dinamica molecolare di Born-Oppenheimer

Nella dinamica molecolare di Born-Oppenheimer (BOMD), i nuclei vengono trattati come particelle puntiformi classiche, mentre gli elettroni come particelle quantistiche. La parte elettronica è data dalla risoluzione delle equazioni di Kohn-Sham: 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 di Hellman-Feynman (2.23). 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. Questo implica che per ogni step 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 algoritmo del genere viene usato in alcuni programmi di AIMD, come ad esempio il codice CP2K [13], usato nella fase di ottimizzazione di geometria.

2.4.2 Car Parrinello Molecular Dynamics

Nel 1985 Roberto Car e Michele Parrinello [14] hanno messo a punto un metodo *ab initio* diverso e concettualmente più efficiente, che richiede di eseguire la procedura SCF *solo una volta* prima dell'inizio della dinamica nucleare. Nella meccanica classica il moto di un corpo è determinato dalla lagrangiana del sistema:

$$\mathcal{L}^{CP} = \frac{1}{2} \sum_N M_N (\dot{R}_N)^2 - V(R_N) \quad (2.25)$$

R_N e M_N sono le coordinate e le masse del nucleo n-esimo. Nella dinamica molecolare Car Parrinello (CPMD), utilizzata in questo lavoro di tesi, anche agli orbitali di Kohn-Sham può essere associato un termine cinetico, che è trattato classicamente e rappresentato dalla seguente relazione:

$$\frac{1}{2} \sum_i^{occ} \mu_i \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle \quad (2.26)$$

Dove μ_i è la “massa fittizia dell’elettrone i -esimo”, un parametro arbitrario di inerzia assegnato ai gradi di libertà elettronici. In questo modo si definisce un sistema dinamico fittizio, associato al sistema reale che si vuole studiare. La superficie di energia potenziale associata a questo sistema, $E[\rho; R_N]$, è un funzionale sia dei gradi di libertà dei nuclei che degli elettroni.

La lagrangiana ipotizzata per questo sistema costituito da nuclei classici ed elettroni quantomeccanici è la seguente:

$$\mathcal{L}^{CP} = \frac{1}{2} \sum_N M_N (\dot{R}_N)^2 + \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \mu_i \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle - E[\rho; R_N] + \sum_{ij} [\lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (2.27)$$

Dove ϕ_i è la funzione d’onda di Kohn-Sham per l’elettrone i -esimo; ρ è la densità elettronica $\rho = \sum_i \phi_i^* \phi_i$; λ_{ij} è un moltiplicatore indeterminato di Lagrange che moltiplica il vincolo di ortonormalità delle funzioni d’onda monoelettroniche; $E[\rho; R_N]$ è l’energia totale, data dalla somma dell’energia elettronica e del termine energetico di interazione nucleo-nucleo.

Le funzioni d’onda monoelettroniche ϕ_i vengono qui ad assumere il ruolo di coordinate del sistema ed entrano nella 2.27 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:

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

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 per le funzioni d’onda elettroniche diventa:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{\phi}_i^*} \mathcal{L}^{CP} = \frac{\partial}{\partial \phi_i^*} \mathcal{L}^{CP} \quad (2.28)$$

e per le coordinate dei nuclei:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{R}_N} \mathcal{L}^{CP} = \frac{\partial}{\partial R_N} \mathcal{L}^{CP} \quad (2.29)$$

Svolgendo esplicitamente il calcolo per le prime si ottiene

$$\frac{d}{dt}\mu\dot{\phi}_i(\mathbf{r}, t) = \mu\ddot{\phi}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial E[\rho; R_N]}{\partial \phi_i^*} + \sum_j \lambda_{ij}\phi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2.30)$$

Tenendo ora conto delle equazioni di Kohn-Sham ricaviamo:

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

Le equazioni del moto in CPMD diventano quindi per gli elettroni:

$$\mu\ddot{\phi}_i(\mathbf{r}, t) = -\hat{H}^{KS}\phi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_j \lambda_{ij}\phi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2.31)$$

E per le coordinate nucleari:

$$M_N\ddot{R}_N = -\frac{\partial E[\rho; R_N]}{\partial R_N} \quad (2.32)$$

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, invece, le funzioni d'onda monoelettroniche sono variabili dinamiche del moto.³ In pratica il problema elettronico viene risolto una sola volta, aumentando però il numero di coordinate indipendenti del sistema. L'evoluzione delle funzioni d'onda viene calcolata con algoritmo di integrazione del tipo velocity verlet dato dall'equazione:

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

Le traiettorie generate dal sistema fittizio non coincidono con quelle generate dal sistema in studio a meno che $E[\rho; R_N]$ non sia un punto di minimo istante per istante. Ciò equivale a dire che le funzioni d'onda ϕ_i devono cioè evolvere nel tempo in modo tale da *non allontanarsi dalla superficie di Born-Oppenheimer*. Nella

³ In realtà l'algoritmo CPMD non risolve l'equazione di Schrödinger *dipendente dal tempo*: si limita a cercare le funzioni d'onda dello *stato fondamentale* per gli elettroni durante il moto nucleare. Per l'effettiva risoluzione dell'equazione servirebbe un approccio 'time dependent - density functional theory', basato sul principio variazionale.

Lagrangiana data dall'equazione 2.27 abbiamo introdotto un parametro μ detto “massa fittizia” dell'elettrone che moltiplica le “velocità” $\dot{\phi}_i$. Il valore di questo parametro, è del tutto arbitrario, ma ha degli importanti effetti sulla dinamica. Se μ viene 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.

Affinché gli elettroni seguano adiabaticamente il moto dei nuclei su una superficie che giace in prossimità di quella di Born-Oppenheimer, la scala temporale dei gradi di libertà elettronici deve essere più breve di quella dei gradi di libertà nucleari. Se $\mu_i \approx M_N$, ad esempio, 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 $\mu_i \ll M_N$ avremo 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. 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.

2.4.3 Pseudopotenziali

Nei calcoli con onde piane che coinvolgono molti atomi si ha bisogno di minimizzare il più possibile la base, ed un metodo molto efficace consiste nell'introduzione di pseudopotenziali per descrivere le interazioni tra gli elettroni di valenza ed il *core* (nucleo+elettroni di core). Questo permette di trattare esplicitamente solo gli elettroni di valenza, per cui solo queste funzioni d'onda monoelettroniche saranno descritte con un'espansione in onde piane. In questo modo, però, i loro orbitali risultano privi di una struttura nodale in prossimità del nucleo, si perde cioè l'ortonormalità. Si è cercato così di sviluppare varie classi di pseudopotenziali che

conservassero la norma. L'uso degli pseudopotenziali è estremamente importante, perché ci permette di inglobare gli effetti relativistici, principalmente dovuti agli elettroni di *core*. Alcune condizioni che deve soddisfare uno pseudopotenziale sono state trovate da Hamman, Schüter e Chang [15]. Gli pseudopotenziali si ottengono da calcoli *all electrons*, e oltre ad una certa distanza, detta di *cutoff*, devono essere uguali alla corrispondente funzione *all electrons*. Per poter ridurre ulteriormente il *basis set* si usano pseudopotenziali, ottenuti inserendo polinomi di ordine superiore. In questo lavoro di tesi useremo pseudopotenziali di Martins Troullier [16], che nella regione di *core* ($r < r_{c,l}$) hanno la forma:

$$\Phi_l(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad (2.33)$$

con

$$p(r) = \sum_{j=0}^6 c_2 r^{2j} \quad (2.34)$$

con coefficienti tali che la norma sia conservata, le funzioni d'onda *all electron* e pseudizzate siano continue fino alla derivata IV, ed il potenziale abbia curvatura nulla all'origine (quest'ultimo punto è cruciale per definire il *cutoff*).

2.4.4 Periodicità e scelta della cella

In un sistema periodico come un cristallo, deve essere periodica anche la densità elettronica. Se la periodicità è \vec{x} , dobbiamo avere $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \vec{x})$. Passando allo spazio reciproco dei \mathbf{k} possiamo esprimere la densità come

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{k} \tilde{\rho}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \simeq \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\rho}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.35)$$

Dal teorema di Bloch sappiamo che anche le autofunzioni hanno la stessa periodicità del reticolo:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \vec{x}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.36)$$

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

$$\phi_i(\mathbf{r}) \equiv \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.37)$$

e

$$u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.38)$$

Pertanto

$$\phi_i(\mathbf{r}) \equiv \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.39)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_i |\phi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.40)$$

dove $w_{\mathbf{k}}$ è il peso del punto \mathbf{k} . In linea di principio sarebbe necessario usare un numero infinito di punti \mathbf{k} per la somma 2.40, ma in pratica si ha una rapida convergenza usando un numero piccolo di punti \mathbf{k} , scelti in accordo con la simmetria di ρ . Tuttavia una qualsiasi distorsione nel reticolo porta ad una rottura della simmetria, ed il solo punto che rimane è $\Gamma = (0, 0, 0)$. Per questo nelle dinamiche *ab initio* di cristalli e di sistemi disordinati si preferisce usare celle di simulazione più grandi e un solo punto Γ . Quindi:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.41)$$

L'espansione 2.41 è esatta solo nel caso di sistemi infinitamente periodici e isolati, e richiede un numero infinito di addendi. Nella pratica la serie va troncata. Si assume pertanto un valore soglia E_{cut} tale da escludere dall'espansione 2.41 le onde piane di energia cinetica $E_k = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} = \frac{1}{2}\mathbf{k}^2$ maggiore di E_{cut} :

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

Parlare di “energia cinetica” per le onde piane ha senso, poichè sono autofunzioni sia dell'equazione di Schrödinger per la particella libera che dell'impulso. 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 un grande risparmio di onde piane, dal momento che è proprio in prossimità dei nuclei che le funzioni d'onda hanno più oscillazioni e sono più difficilmente riproducibili. Per riprodurre le funzioni d'onda monoelettroniche vicino al nucleo servirebbe un numero enorme di onde piane.

Capitolo 3

Simulazione

In questo capitolo descriveremo le varie fasi della simulazione: costruzione della cella, stabilizzazione, termalizzazione ed accumulo. Per i calcoli sono stati usati due programmi, CP2K[17] (Car Parrinello 2000) e CPMD[18] (Car Parrinello Molecular Dynamics). Sono stati inoltre scritti vari codici in FORTRAN 77 e Fortran 90/95, per manipolare i dati, fornire input ai programmi ed estrarre le informazioni.

3.1 Cella

La simulazione è stata fatta su un clatrato di CH_4 di tipo sI. La cella elementare, mostrata in fig. 3.1, è di tipo cubico a facce centrate (gruppo di simmetria: $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$), il lato è di 12.03\AA ed è costituita da 46 atomi di ossigeno e 92 atomi di idrogeno¹. Ci sono due gabbie di tipo 5^{12} , una ripartita tra i vertici e una al centro della cella, che non condividono nessuna faccia, ma sono collegate da molecole d'acqua che formano esagoni. Due gabbie di tipo $5^{12}6^2$ sono poste al centro del cubo e condividono una faccia esagonale.

Uno dei problemi più grossi nelle simulazioni sui clatrati idrati è costituito dal disordine negli atomi di idrogeno. Mentre la posizione degli ossigeni delle molecole d'acqua può essere determinata sperimentalmente tramite diffrazione a raggi X, la posizione e l'orientamento degli idrogeni non sono individuabili in modo rigoroso.

¹La dimensione della cella nella struttura I è di 12.0\AA , ma può variare leggermente a seconda della molecola *guest*, della pressione e della temperatura.

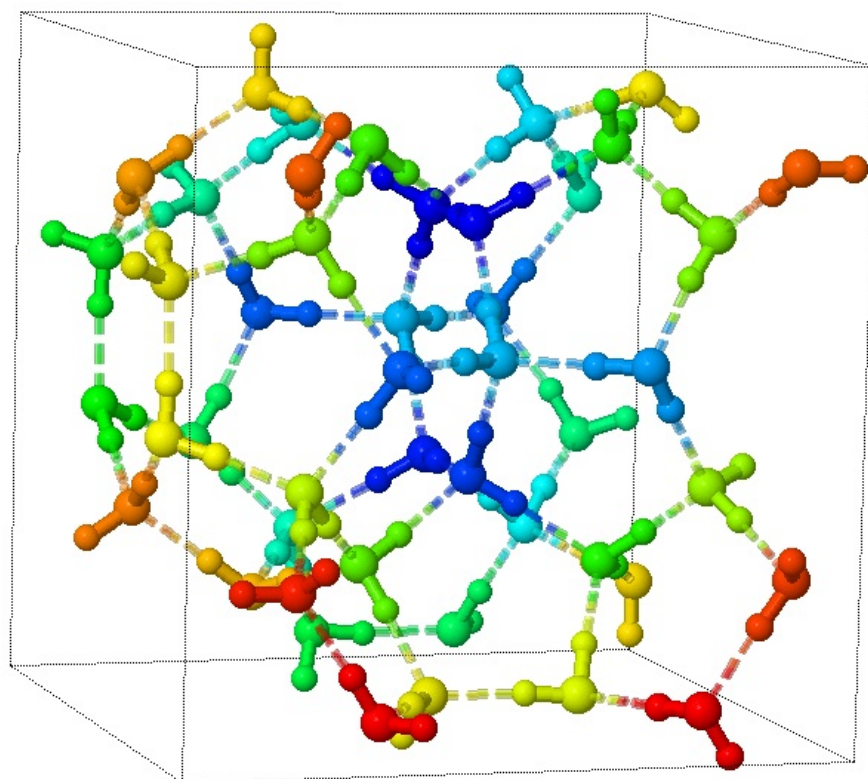
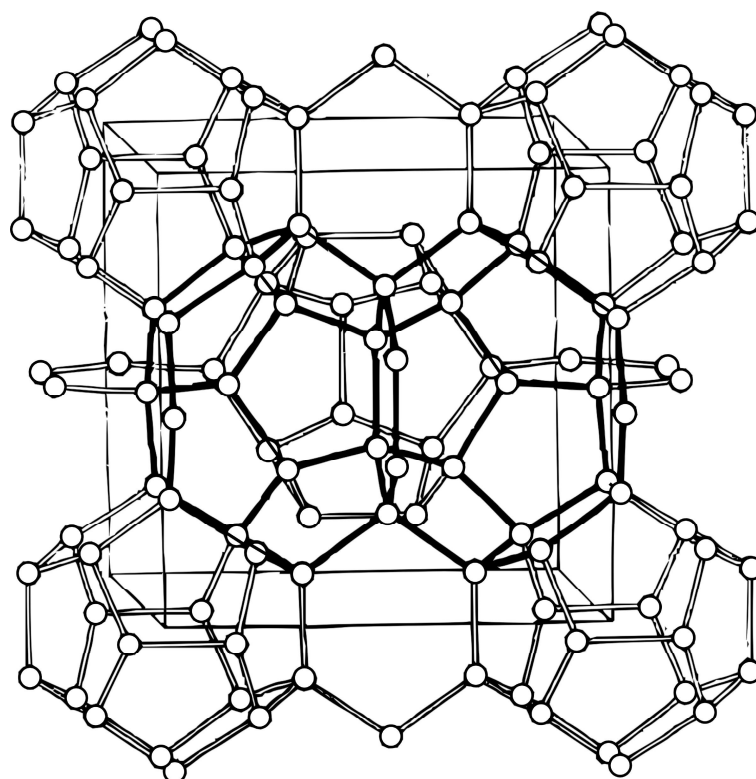


FIGURA 3.1: Cella primitiva utilizzata nella simulazione. Legami a ponte di idrogeno tratteggiati.

Ciò che è visibile tramite diffrazione a raggi X è la media delle posizioni degli atomi su tutto il campione, ma sperimentalmente non c'è simmetria traslazionale esatta fra una cella e un'altra, poiché ogni idrogeno ha quattro posizioni preferenziali in cui può trovarsi [19]. Nella cella devono essere rispettate due condizioni, ossia che ogni ossigeno debba essere legato covalentemente a due idrogeni (che a loro volta costituiscono il sito proton-donatore per altre molecole d'acqua) e debba avere legame a idrogeno con altri due atomi di idrogeno. Queste condizioni sono dette *ice rules*, regole del ghiaccio, o regole di Bernal-Fowler [20]. Un'altra condizione è che il momento di dipolo netto sia zero, come è osservabile macroscopicamente. Infatti un cristallo formato da celle con momento di dipolo diverso da zero avrebbe sperimentalmente un momento di dipolo globale altissimo, a causa di una serie di interazioni dipolari che si ripeterebbero con stessa direzione e stesso verso. La cella primitiva su cui è basata la nostra simulazione è stata ottenuta da Takeuchi [21] scegliendo, fra tutte le possibili configurazioni che seguono le *ice rules* e hanno momento di dipolo più prossimo allo zero (quindi dotate di un centro di inversione), quelle ad energia potenziale più bassa. Nella cella scelta il momento di dipolo è risultato pari a zero.

3.2 Prima fase: Stabilizzazione e costruzione della cella

La prima fase della simulazione è stata la stabilizzazione della cella precedentemente descritta, usando il programma CP2K, poiché offriva più possibilità per sviluppi futuri su stati eccitati. I calcoli non sono eccessivamente pesanti, ed è bastato usare un calcolatore Desktop. L'ottimizzazione di geometria è stata fatta a volume costante, per cui non c'erano problemi di instabilità delle gabbie. Abbiamo usato un algoritmo BOMD. Il passo successivo è stato aggiungere le molecole di metano usando come coordinate del carbonio quelle dei centri delle gabbie [21]. Abbiamo ipotizzato che tutte le gabbie fossero occupate, per avere una situazione più facilmente riproducibile con le PBC. La cella con cui è stata fatta la simulazione vera e propria è stata costruita raddoppiando i lati della cella primitiva. In questo modo abbiamo ottenuto una cella costituita da 8 celle primitive. La scelta di un campione così grande rende i calcoli molto più pesanti, ma è stata fatta in quanto nel metodo Car Parrinello si utilizza un'espansione in onde piane della funzione d'onda, che viene approssimata nel punto $\Gamma(0, 0, 0)$, rendendo il set di base

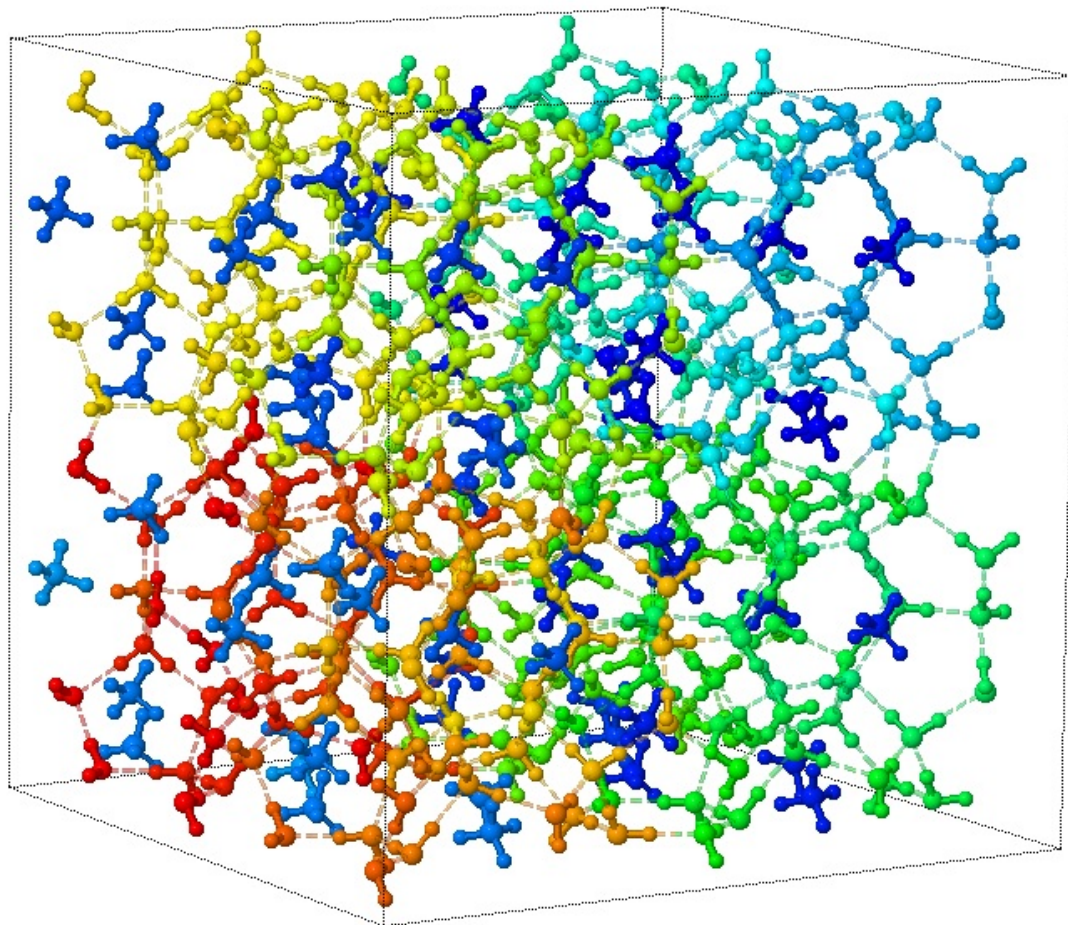


FIGURA 3.2: Cella utilizzata nella simulazione, in blu le molecole di metano, tratteggiate i legami a ponte di idrogeno.

non completo. Usando 8 celle primitive si hanno 8 punti \mathbf{k} , un valore che permette di riprodurre in modo migliore le proprietà del sistema. La cella di simulazione è cubica, con lato di 24.06 \AA e contiene 384 molecole d'acqua e 64 molecole di metano. È stato inoltre utilizzato deuterio (^2H) invece di idrogeno ^1H , in modo di poter trascurare gli effetti quantistici nucleari di cui un atomo così leggero risentirebbe in modo apprezzabile. È infatti difficile riprodurre i dati sperimentali sugli idrogenati, che risentono di questi effetti, a meno di utilizzare enormi risorse computazionali. L'uso del deuterio ci permette di utilizzare un timestep più alto ($5.0 \text{ a.u.} \simeq 0.12 \text{ fs}$) e fare una dinamica più lunga, con una maggiore esplorazione dello spazio delle fasi. Infatti, per avere una descrizione completa di tutti i moti degli atomi del sistema si deve fare in modo che il timestep sia almeno 5 volte più piccolo del periodo del moto più veloce (che per il metano è lo stretching C-H). Dove non espressamente specificato ci riferiremo sempre all'idrogeno intendendo il deuterio anziché il prozio. Gli altri isotopi che abbiamo utilizzato sono ^{12}C e ^{16}O .

Le successive fasi sono state effettuate su FERMI, il nuovo sistema di supercalcolo del CINECA (*Consorzio interuniversitario per il Calcolo Automatico dell'Italia Nord-Orientale*). Non è stato possibile utilizzare il programma CP2K poichè presentava diversi problemi di compatibilità con l'architettura del sistema, estremamente parallela. Nell'algoritmo BO usato con CP2K viene ricalcolata la funzione d'onda ad ogni step, usando basi localizzate, il cui calcolo sul CINECA risultava eccessivamente lento. Siamo quindi passati a CPMD.

3.3 Parametri di simulazione

La massa fittizia μ degli elettroni usata nell'algoritmo CPMD per mantenere il sistema sulla superficie di Born Oppenheimer (BO) è di 700 a.u. ($9.109382 \times 10^{-31} kg$). La durata di ogni step è di 5 unità atomiche, ossia 0.12 fs. Le espansioni in onde piane sono state troncate a 80 Ry, mentre il *cutoff* per la densità elettronica è di 320 Ry. Abbiamo usato pseudopotenziale di tipo Martins-Troullier e un funzionale BLYP per il DFT. Abbiamo fatto due simulazioni, una a 20 K ed una a 100 K. Ad ogni step sono state salvate coordinate e velocità atomiche per le successive analisi.

3.4 Termalizzazione

La fase di termalizzazione è la fase in cui si cerca di stabilizzare il sistema alla temperatura desiderata, in modo che l'energia sia equiripartita fra tutti i gradi di libertà del sistema. Una volta ottimizzata la geometria della cella abbiamo scelto due temperature, la prima, 100 K, è la temperatura sperimentale legata alla dimensione della cella [22] [23], mentre la seconda è 20 K, una temperatura più bassa che ci permette di osservare l'effetto dell'aumento dei punti \mathbf{k} su dinamiche più lente. In precedenza erano state fatte simulazioni a questa temperatura su campioni più piccoli[24][25][26], ed è interessante vedere l'effetto dell'aumento dei punti \mathbf{k} rispetto a dati già raccolti. Con due temperature, inoltre, possiamo analizzare la presenza di effetti anarmonici dovuti al potenziale e capire la stabilità di una cella grande a temperature più alte, come fase preliminare di un futuro studio sulla reattività dell'acqua e del metano nel clatrato. All'inizio abbiamo vincolato il sistema a stare in un range di temperatura. Quando il sistema raggiunge

gli estremi dell'intervallo, le velocità delle particelle vengono riscaldate, moltiplicandole per un fattore di scala. All'inizio della termalizzazione il sistema tende a stare alla temperatura iniziale e viene riscaldato sempre nella stessa direzione, mentre alla fine ci sono pochi salti e senza direzioni preferenziali. In figura 3.4 e 3.3 si può vedere l'andamento dell'energia cinetica fittizia degli elettroni, della temperatura (=energia cinetica/gradi di libertà), dell'Hamiltoniano e dell'energia potenziale (energia di Kohn-Sham). Nella termalizzazione a 100 K ci sono stati più salti, poiché il sistema doveva arrivare ad uno stato più lontano da quello di partenza. Nei primi 100 fs si può vedere come tutte le quantità vengano sempre riscaldate verso l'alto, mentre in fondo l'Hamiltoniano non varia più (a parte un piccolo salto a circa 500 fs) e temperatura ed energia cinetica hanno solo piccole oscillazioni. La termalizzazione è durata 205 fs per la cella a 20 K e 764 fs per la cella a 100 K.

3.5 Accumulo

Se le altre fasi corrispondevano alla preparazione dell'apparato sperimentale, la fase di accumulo è l'esperimento vero e proprio, da cui ricaviamo tutti i dati che poi analizzeremo. Alla fine della termalizzazione la funzione d'onda è stata ottimizzata con un quenching BO, per riportare il sistema sulla superficie di BO. Durante la simulazione lasciamo gli atomi liberi, senza controlli sulle velocità o sulle temperature. Riportiamo in grafico l'andamento delle energie, della temperatura e dell'Hamiltoniano in funzione del tempo (fig.3.6 e 3.5). La durata della simulazione è stata di 2.150 ps per la cella a 20K e di 1.597 ps per la cella a 100K.

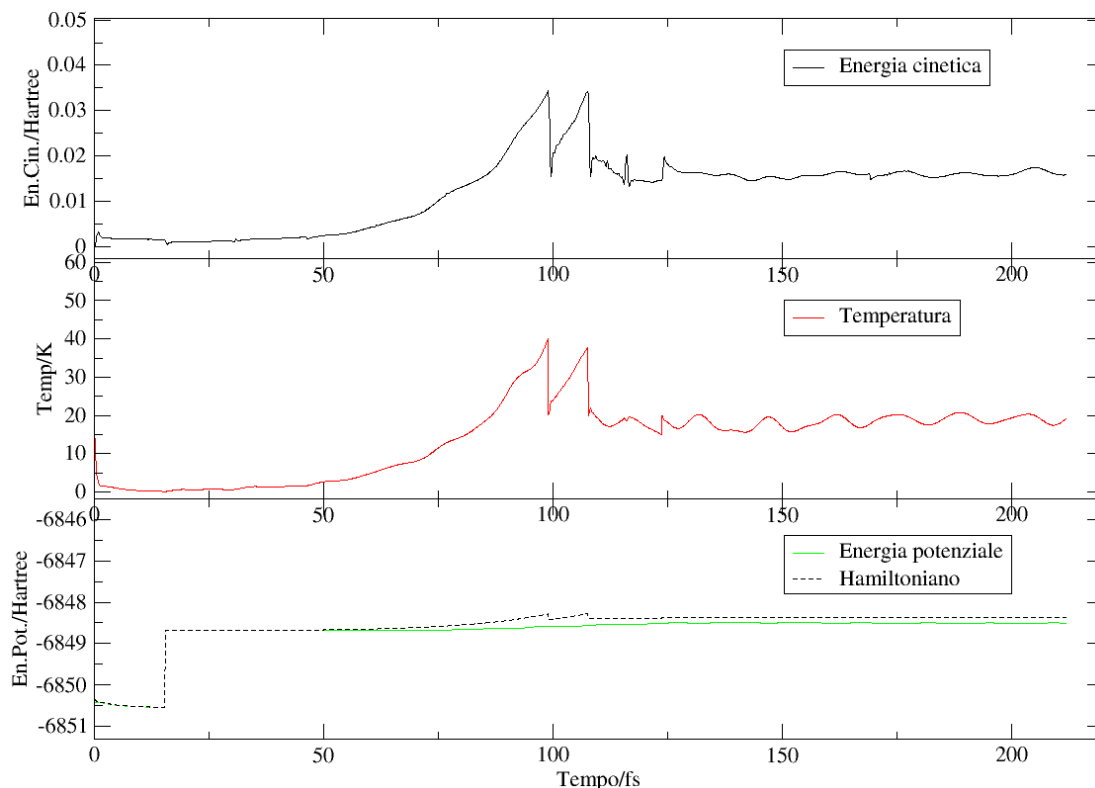


FIGURA 3.3: Andamento dell'energia cinetica, della temperatura, dell'hamiltoniano e dell'energia potenziale in funzione del tempo durante la termalizzazione a 20 K.

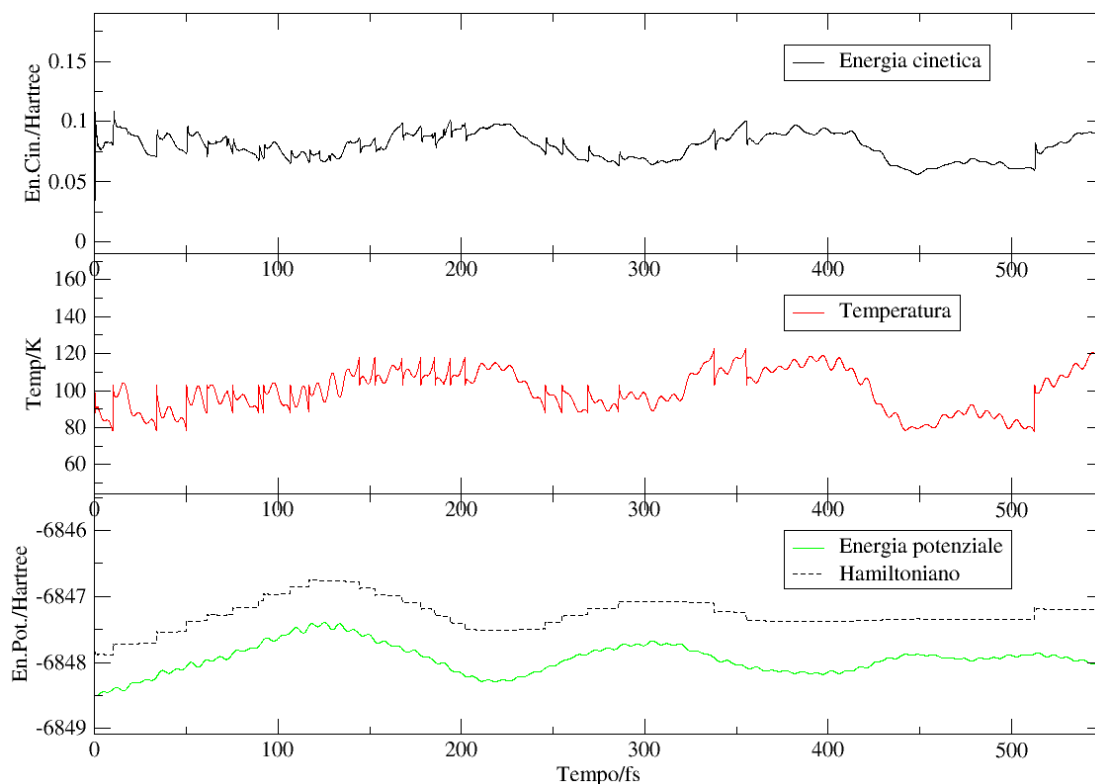


FIGURA 3.4: Andamento dell'energia cinetica, della temperatura, dell'hamiltoniano e dell'energia potenziale in funzione del tempo durante la termalizzazione a 100 K.

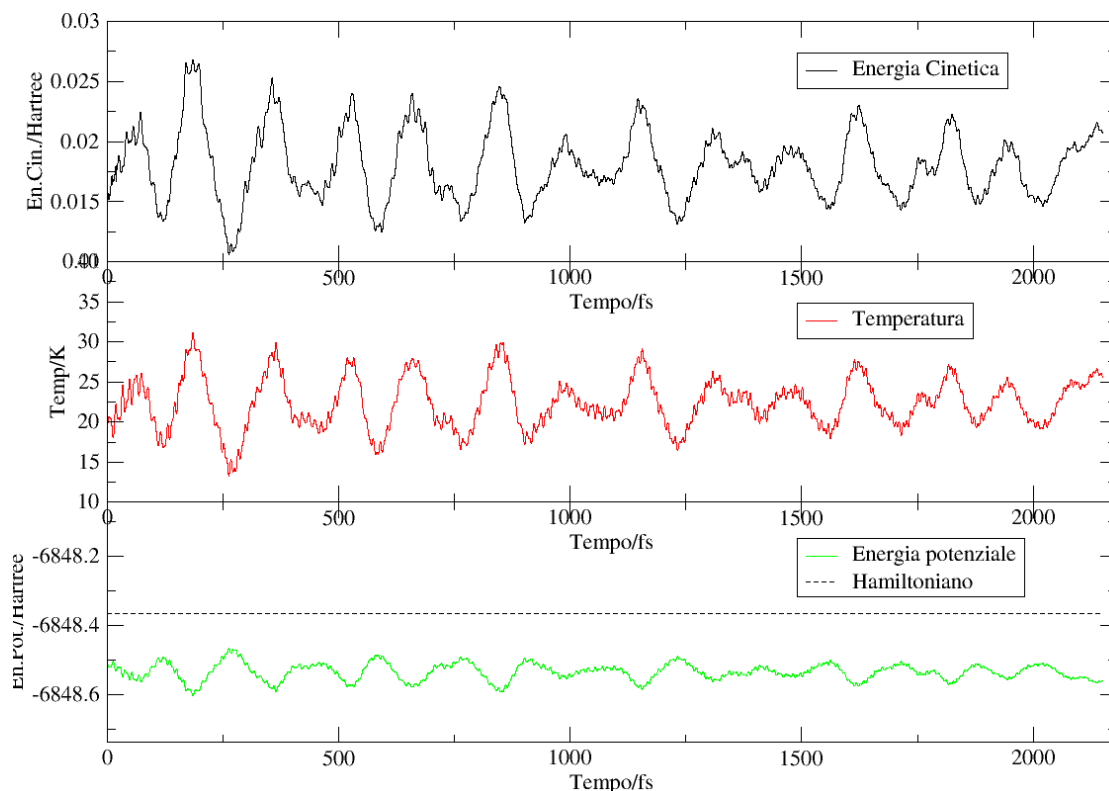


FIGURA 3.5: Andamento dell'energia cinetica, della temperatura, dell'hamiltoniano e dell'energia potenziale in funzione del tempo durante l'accumulo a 20 K.

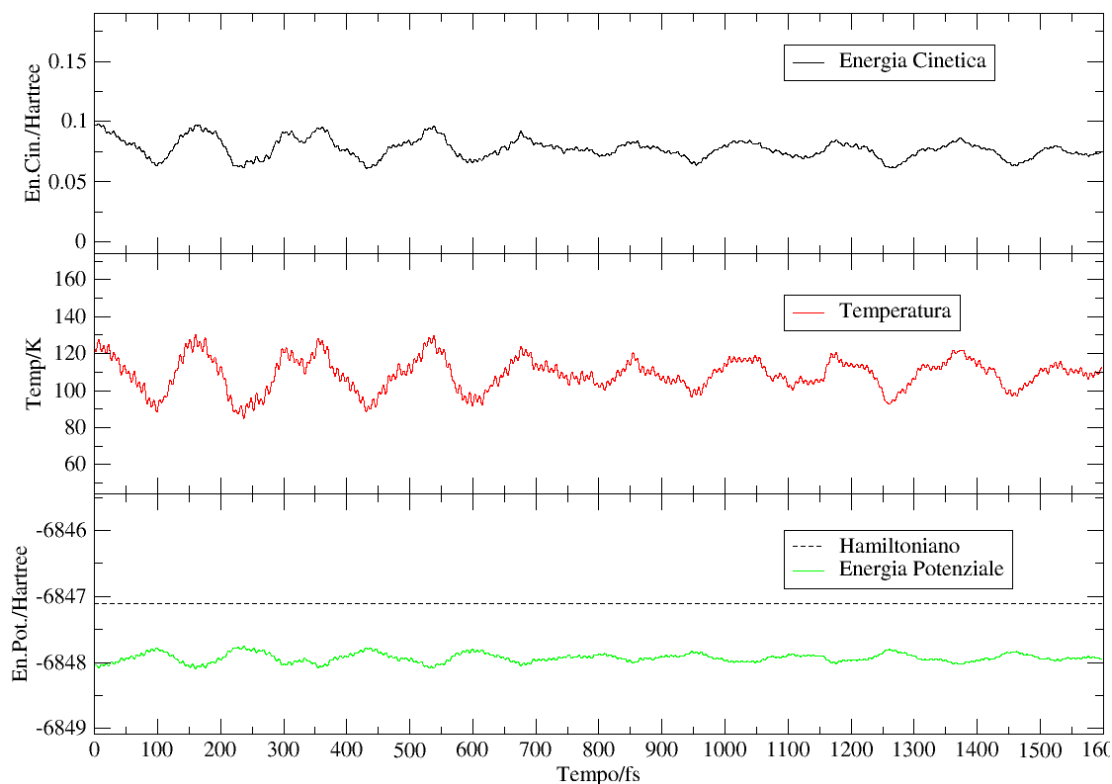


FIGURA 3.6: Andamento dell'energia cinetica, della temperatura, dell'hamiltoniano e dell'energia potenziale in funzione del tempo durante l'accumulo a 100 K.

Capitolo 4

Analisi

L'analisi dei dati è la fase successiva alla simulazione e consente di ottenere informazioni sulle proprietà chimico fisiche caratteristiche del sistema in esame, come quelle che riporteremo più avanti. È da notare il fatto che non tutte queste proprietà sono accessibili sperimentalmente, o lo sono solo in maniera macroscopica, in quanto i dati raccolti saranno mediati su tutto il volume del campione e su tutto il tempo dell'esperimento. Analizzando i dati raccolti con una simulazione di dinamica molecolare possiamo vedere particolari importanti, come ad esempio isolare i modi molecolari e correlarli direttamente alle frequenze ad essi associate. La possibilità di vedere nei dettagli l'evoluzione di un sistema rende la chimica computazionale un potente mezzo di interpretazione dei dati sperimentali, oltre che predittivo.

4.1 Funzioni di Distribuzione Radiale a Coppie

Dalle traiettorie ottenute dalle simulazioni sono state estrapolate le funzioni di distribuzione radiale a coppie ($g(r)$) per i possibili contatti. La $g(r)$ rappresenta la probabilità di trovare due atomi di un particolare tipo ad una distanza r , normalizzata rispetto ad una distribuzione di probabilità omogenea, quella di un gas ideale con la stessa densità. Essendo una grandezza strutturale, essa non fornisce indicazioni sulla variazione temporale della densità, ma soltanto una media d'insieme, comunque estremamente utile per indagare la struttura microscopica di un sistema.

Dal punto di vista computazionale il procedimento è relativamente semplice[27], in quanto si tratta di prendere un atomo i e calcolare le distanze con tutti gli atomi j della cella, applicando le condizioni periodiche al contorno, scegliere un Δr e contare quanti atomi j sono a distanza compresa nell'intervallo $[n\Delta r - (n-1)\Delta r]$. In pratica si scorre su tutti gli n per $1 < n < \frac{box}{\Delta r^2}$, dove $\frac{box}{2}$ è metà della lunghezza del lato della cella (ciò equivale a considerare un guscio sferico di spessore Δr con il raggio che parte da $r = 0$ ed aumenta fino a "toccare" le pareti della cella). Terminato il ciclo si prende il secondo atomo i e si ripete la procedura fino a considerare tutti gli atomi, per tutti i timestep della simulazione. Abbiamo due casi a seconda del tipo di atomi che consideriamo. Possiamo rappresentare tutti i possibili contatti con una matrice, che sarà piena se i due atomi sono di tipo diverso e triangolare se sono dello stesso tipo.

$$\begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & \cdots & a_1 b_m \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & \cdots & a_2 b_m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_n b_1 & a_n b_2 & \cdots & a_n b_m \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} a_1 a_1 & a_1 a_2 & \cdots & a_1 a_n \\ 0 & a_2 a_2 & \cdots & a_1 a_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & a_n a_n \end{pmatrix}$$

Dove nel secondo caso i termini diagonali rappresentano i contatti dell'atomo con se stesso e sono quindi nulli. Dobbiamo poi normalizzare dividendo per il numero delle origini. In questo modo si ottiene una funzione detta $h(r)$, che, se integrata in dr , dà il numero di atomi che possiamo trovare nella sfera di raggio r . Questa distribuzione restituisce preziose informazioni riguardo al numero di atomi corrispondenti ad ogni picco della $g(r)$, ed ha valori che vanno da zero (per $r = 0$) al numero degli atomi con cui calcoliamo i contatti, meno 1 se sono dello stesso tipo. L' $h(r)$ divisa per il fattore di normalizzazione, $n^{id}(r) = \frac{4\pi\rho}{3}[(r + \delta r)^3 - r^3]$, dà la $g(r)$ normalizzata, che avrà valore zero per $r = 0$ e tenderà a 1 per $r \rightarrow \infty$. La $g(r)$ è legata ad importanti grandezze macroscopiche: il fattore di struttura $S(k)$, che si misura con esperimenti di scattering di neutroni e raggi X, corrisponde alla trasformata di Fourier della $g(r)$ (eg.4.1).

$$S(k) = 1 - \rho \int_{-\infty}^{+\infty} g(r) e^{-ikr} dr \quad (4.1)$$

Dal punto di vista computazionale è interessante separarne i vari contributi. Ad esempio la prima $h(r)$ calcolata, quella del contatto C...O, ha permesso di individuare il numero di molecole d'acqua che costituiscono ogni gabbia e di separare i metani delle gabbie piccole da quelli delle gabbie grandi. In seguito riportiamo le

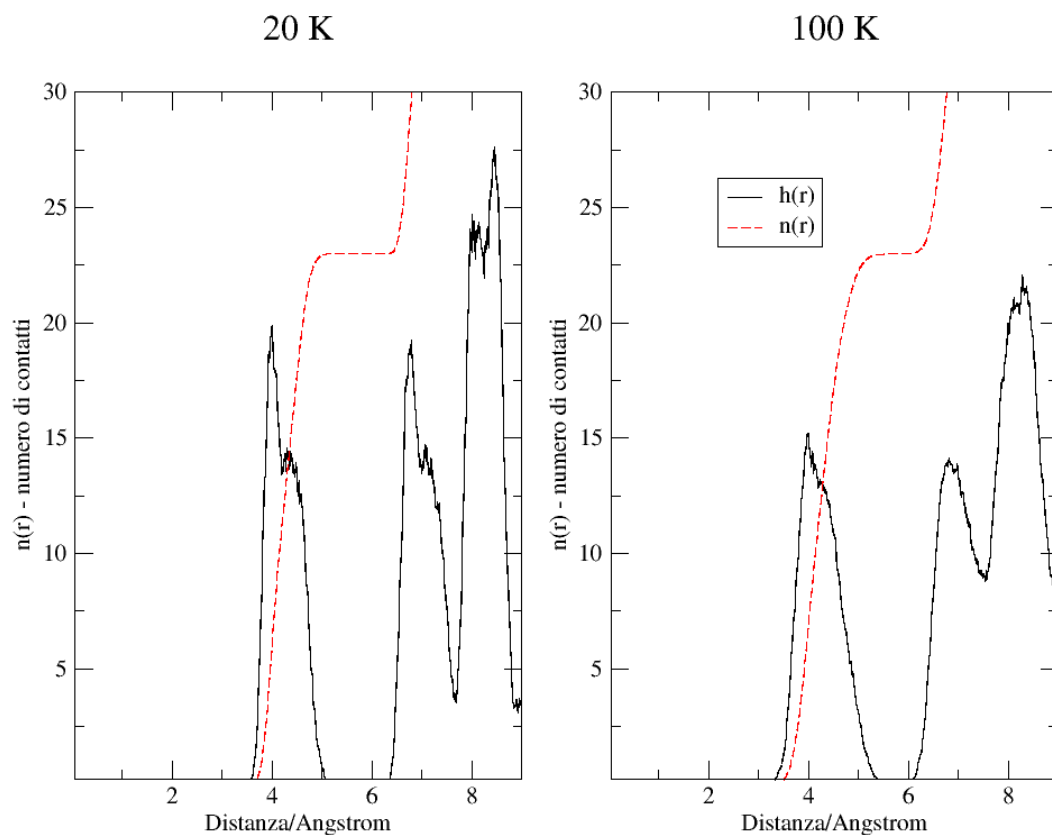


FIGURA 4.1: $h(r)$ e $n(r)$ per i contatti C...O.

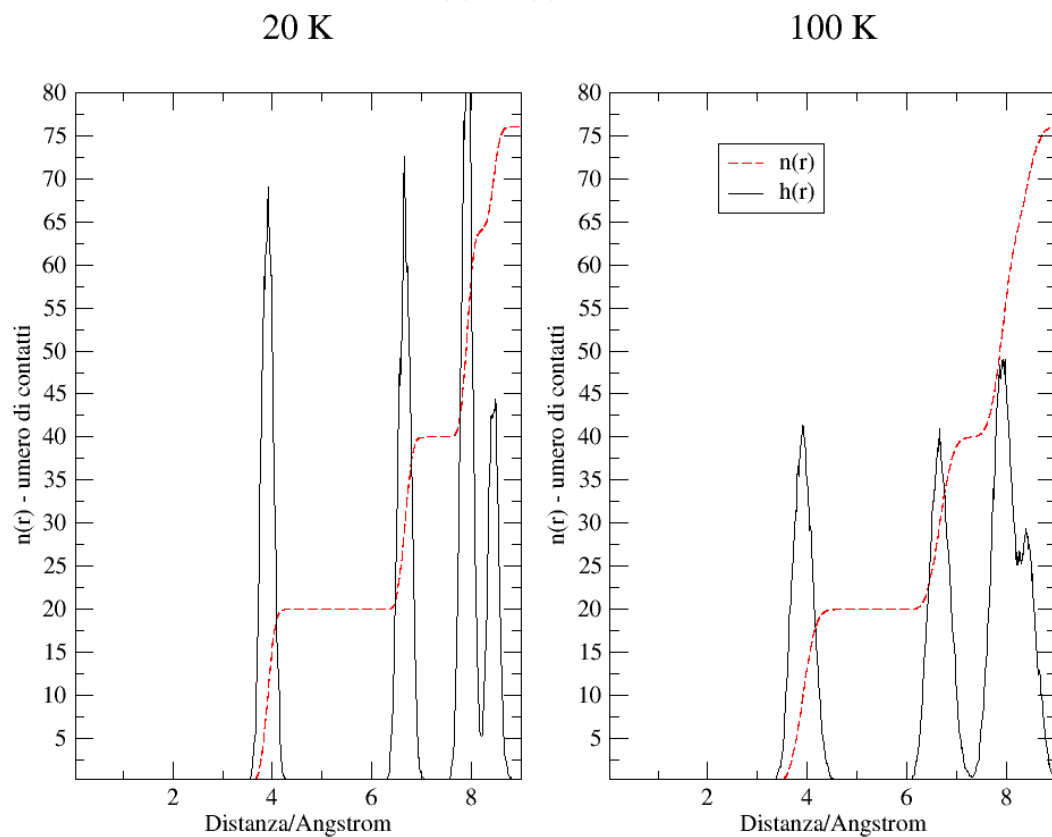


FIGURA 4.2: $h(r)$ e $n(r)$ per i contatti C...O della gabbia piccola. Il primo picco corrisponde ai 20 contatti con gli ossigeni della gabbia.

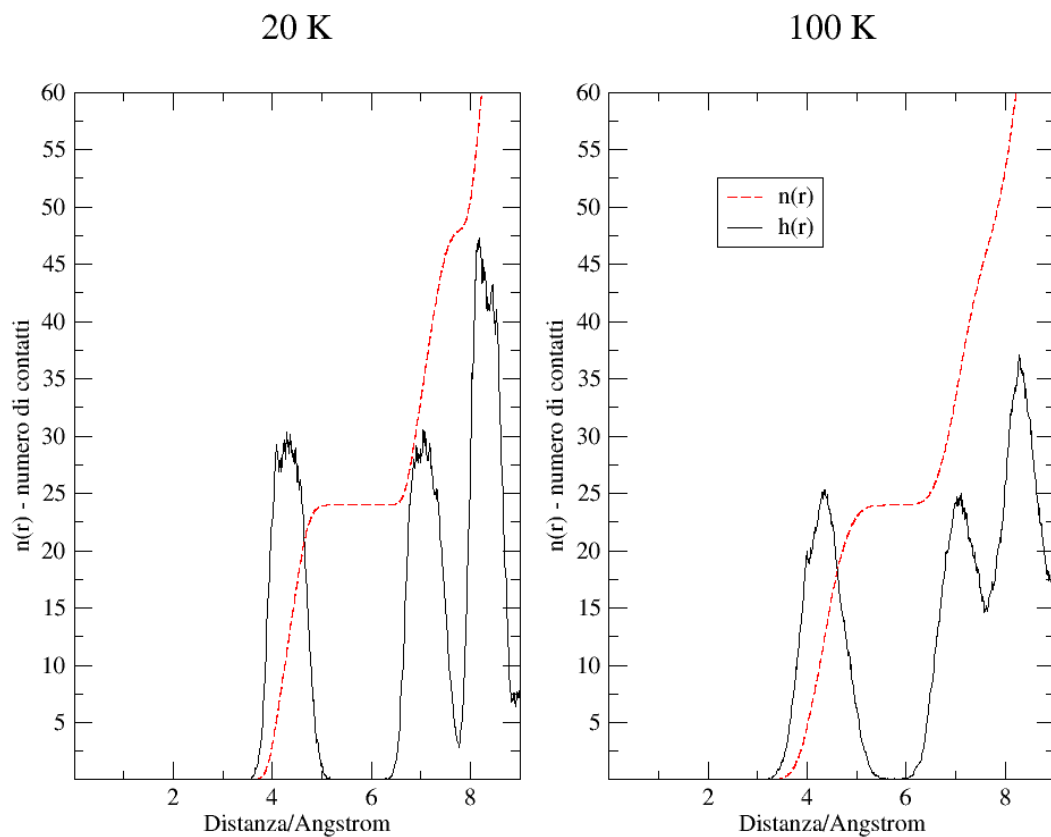


FIGURA 4.3: $h(r)$ e $n(r)$ per i contatti $C \cdots O$ della gabbia grande. Il primo picco corrisponde ai 24 contatti con gli ossigeni della gabbia.

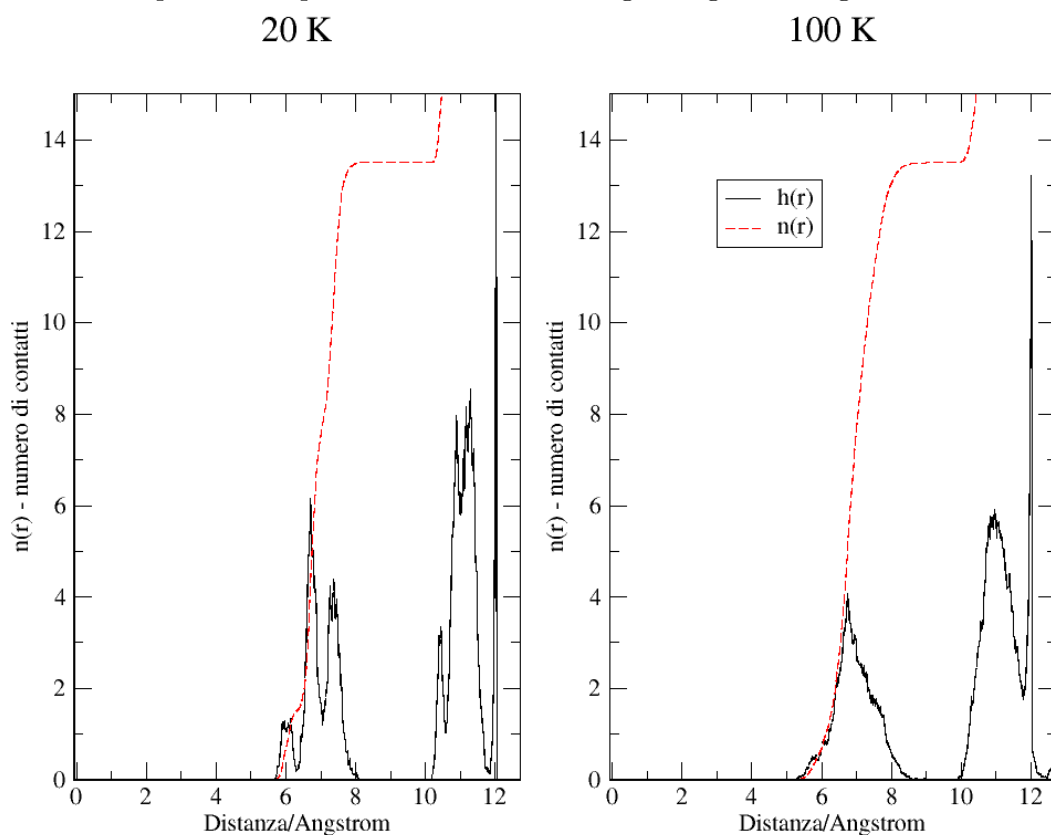


FIGURA 4.4: $h(r)$ e $n(r)$ per i contatti $C \cdots C$.

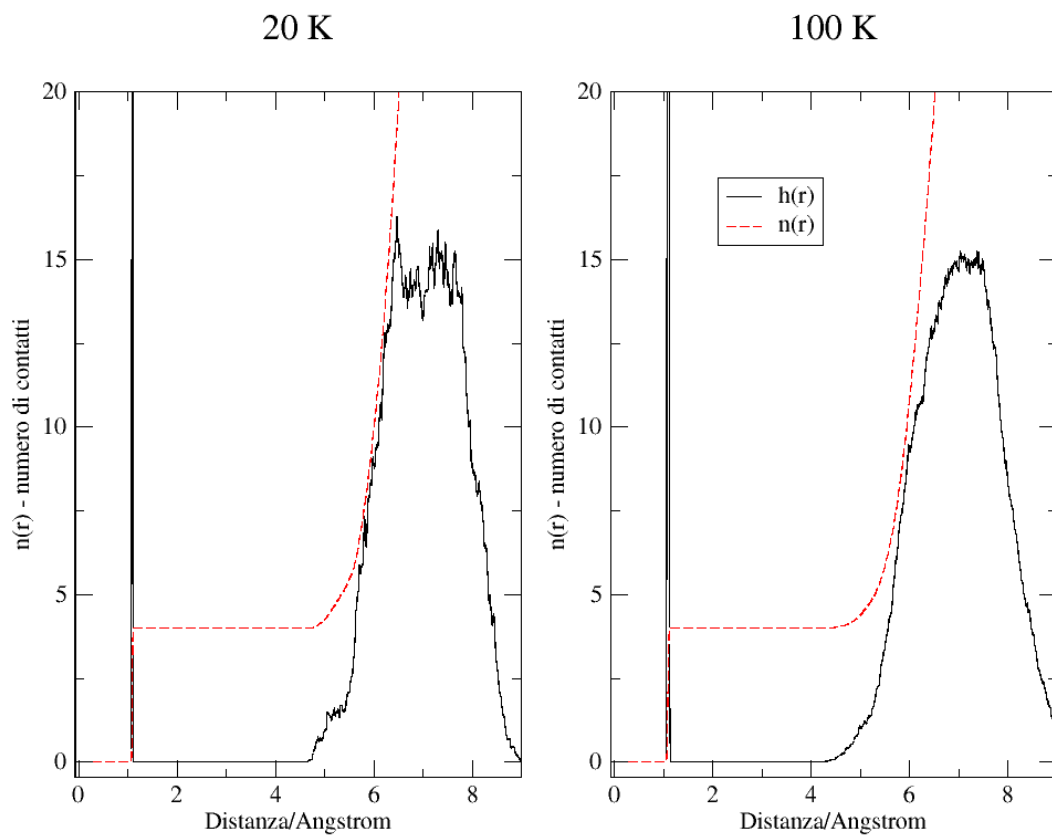


FIGURA 4.5: $h(r)$ e $n(r)$ per i contatti $C \cdots H_{met}$. Il primo picco corrisponde ai 4 legami covalenti del metano, la distanza è consistente con il dato sperimentale.

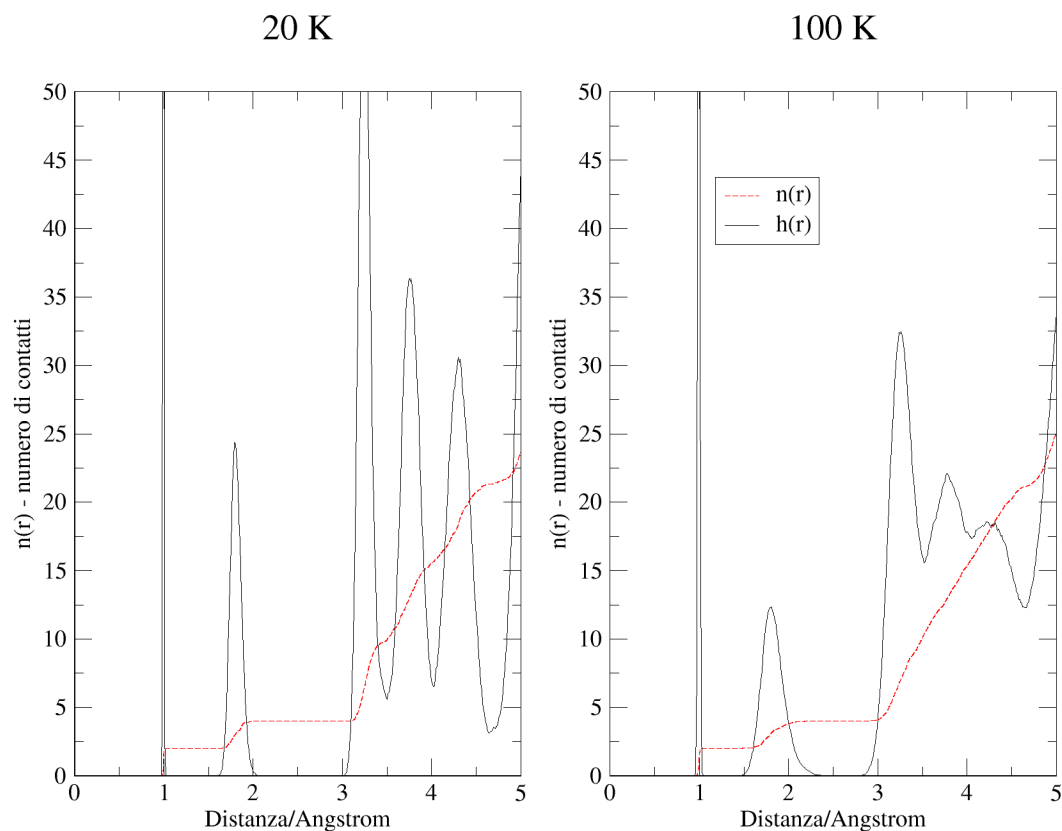


FIGURA 4.6: $h(r)$ e $n(r)$ per i contatti $O \cdots H_{wat}$.

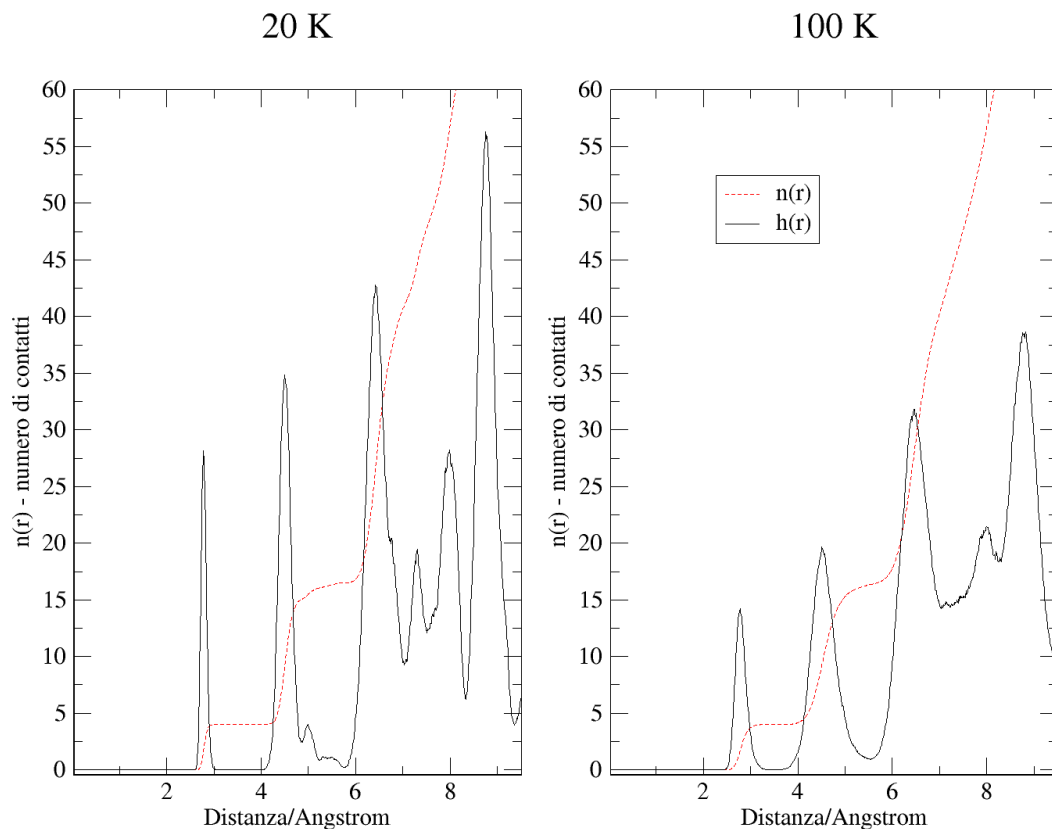


FIGURA 4.7: $h(r)$ e $n(r)$ per i contatti $O \cdots O$.

funzioni di distribuzione non normalizzate ($h(r)$) e i rispettivi numeri di integrazione ($n(r)$) in funzione della distanza per i contatti $C \cdots O$ (4.1), $C \cdots H_{met}$ (4.5), $C \cdots C$ (4.4), $O \cdots O$ (4.7) ed $O \cdots H_{wat}$ (4.6). Le funzioni sono state moltiplicate per un fattore di scala, per poter essere confrontate con le $n(r)$ nello stesso grafico.

Notiamo subito che a temperatura più alta i picchi risultano essere più slargati, poiché per agitazione termica aumentano le posizioni in cui gli atomi possono trovarsi nella durata del *run*, e quindi la deviazione standard. I due picchi nelle $h(r)$ $C \cdots H_{met}$ ed $O \cdots H_{wat}$, che corrispondono alla distanza di legame, risultano spostati verso distanze maggiori a temperatura più alta, ciò è compatibile con il fatto che il legame diventa più blando. Nelle $h(r)$ $O \cdots H_{wat}$, il secondo picco integra 2 contatti e corrisponde ai 2 idrogeni che fanno legame a ponte di idrogeno. A 100K i picchi sono più slargati, ma non si perde la struttura, segno che le molecole d'acqua non ruotano e che la temperatura è ancora abbastanza bassa da avere una cella stabile. Ciò si può notare anche nelle $h(r)$ $O \cdots O$ e $C \cdots O$, in cui i picchi sono ben definiti, e tra di essi l' $h(r)$ vale zero, segno che la posizione degli ossigeni è relativamente fissa. Nella $h(r)$ $C \cdots O$, specialmente quella della

gabbia grande, sono un po' più slargati rispetto che nella C...O perché il metano è abbastanza libero di muoversi.

4.2 Funzioni di correlazione

Una generica grandezza X del sistema, se non invariante del moto, assumerà valori diversi in tempi diversi di simulazione. Il valore di $X(t+\tau)$ si discosterà di poco dal valore di $X(t)$ per valori di τ piccoli, per cui possiamo stabilire una certa *correlazione* tra le due grandezze. All'aumentare di τ la probabilità che i valori delle due grandezze differiscano tra di loro aumenterà, fino a perdere la correlazione. Possiamo definire per la grandezza X una *funzione di autocorrelazione* (acf), che non è altro che la correlazione della grandezza X con se stessa, che matematicamente si esprime con:

$$\langle X(0); X(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{T} \int_0^T X(t)X(t+\tau) d\tau \quad (4.2)$$

Tale funzione avrà un massimo in $t = 0$ dove vale $\langle X(0); X(0) \rangle = \langle X^2 \rangle$, mentre assume un valore minimo per $t \rightarrow \infty$, dove varrà $\langle X(0); X(\infty) \rangle = \langle X \rangle \langle X \rangle$. Nel caso di una simulazione, ovviamente, non possiamo avere variabili continue, quindi invece di un integrale avremo una sommatoria:

$$\langle X(0); X(n\Delta t) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^N X_j X_{j+n} \quad (4.3)$$

Solitamente le grandezze contengono una parte invariante nel tempo (come nel caso di uno stretching, in cui la lunghezza di un legame oscilla intorno ad un valore medio) ed è conveniente ai fini dell'analisi escludere questa componente e considerare solo le fluttuazioni. Un'altra operazione utile è normalizzare la funzione in modo che a $t = 0$ la correlazione sia pari a 1. L'autocorrelazione delle fluttuazioni normalizzata diventa quindi:

$$C_{xx}(t) = \frac{\langle [X(t) - \langle X \rangle]; [X(0) - \langle X \rangle] \rangle}{\langle [X(0) - \langle X \rangle]; [X(0) - \langle X \rangle] \rangle} \quad (4.4)$$

Le fluttuazioni sono inoltre più strettamente connesse alle osservabili fisiche, poiché, come sappiamo dal Teorema di fluttuazione e dissipazione[28], la risposta del sistema ad una perturbazione è data dallo spettro di potenza della funzione di autocorrelazione delle fluttuazioni dell'osservabile coinvolta.

Lo spettro di potenza è lo spettro che si ottiene quando si passa dal dominio dei tempi al dominio delle frequenze. Matematicamente corrisponde al modulo quadro della trasformata di Fourier, che quindi dà sempre uno spettro reale positivo.

$$F_{xx}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{xx}(t)e^{-i2\pi\nu t} dt \quad (4.5)$$

A livello computazionale non si ha una sequenza continua di dati, ma un campionamento ad intervalli regolari, per cui si parla di *trasformata discreta di Fourier*. Il costo computazionale del calcolo cresce molto all'aumentare dei punti, per cui viene generalmente usato un algoritmo *Fast Fourier Transformate* (FFT). In questo lavoro di tesi abbiamo calcolato le funzioni di autocorrelazione per cinque tipi di moto: velocità degli atomi, velocità del centro di massa del metano, variazione delle distanze di legame C – H, variazione degli angoli di legame H – C – H e variazione della direzione di un legame C – H (fig.4.8).

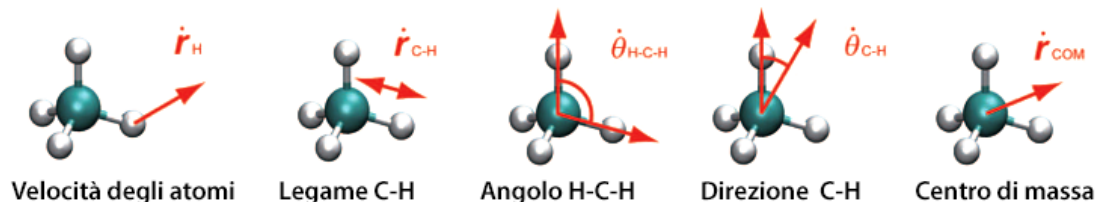


FIGURA 4.8: Cinque tipi di moti molecolari di cui abbiamo calcolato le funzioni di autocorrelazione.

4.2.1 Polinomi di Legendre e disordine orientazionale

I polinomi di Legendre P^n permettono il calcolo del disordine orientazionale. Essi compaiono nell'espressione delle armoniche sferiche nella risoluzione delle equazioni agli autovalori del quadrato e della componente z del momento angolare quantistico.

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.6)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.7)$$

dove $Y_l^m(\theta, \phi)$ può essere riscritto come:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta_l^m(\theta)\Phi^m(\phi) \quad (4.8)$$

dove

$$\Phi^m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (4.9)$$

$$\Theta_l^m(\theta) = (-1)^{m;l} \sqrt{\frac{2l+1}{l} \frac{(l-m)}{(l+m)}} P_l^{|m|}(\cos(\theta)) \quad (4.10)$$

$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ è detto polinomio associato di Legendre, ed è definito come:

$$P^m(z) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n \quad (4.11)$$

dove $z = \cos(\theta)$.

Quelli che ci interessano sono i primi due termini della serie, ossia il $P^1(z) = z = \cos\theta$ ed il $P^2(z) = \frac{1}{2}(3z^2 - 1) = \frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}$. Dal punto di vista fisico sono interessanti perché sono proporzionali al contributo del moto rotazionale rispettivamente nell'IR e nel Raman. Inoltre, il metano nel clatrato è una molecola con alta simmetria collocata dentro una gabbia pressoché sferica, quindi i termini superiori sono trascurabili. Ciò che possiamo notare, invece, è come cambia il disordine orientazionale del metano fra la gabbia grande e la gabbia piccola, e fra le due temperature a cui abbiamo fatto la simulazione.

Dal grafico 4.9 si vede che il P2 decade più rapidamente del P1, come ci aspettavamo, dato che è proporzionale al quadrato del coseno. Il decadimento è inoltre più rapido nella gabbia grande rispetto alla gabbia piccola, e si vedono più cicli, poiché la molecola è più libera di ruotare (riesce a compiere più rotazioni nell'unità di tempo). In figura 4.10 abbiamo riportato un istogramma con la distribuzione dei valori di P1 per le tre componenti x, y e z. Dalla distribuzione degli angoli si evince che il metano ha delle posizioni preferenziali, con picchi che si intensificano per il metano della gabbia piccola. Per la breve durata di entrambe le dinamiche possiamo affermare che il metano nel clatrato idrato non è un rotatore libero.

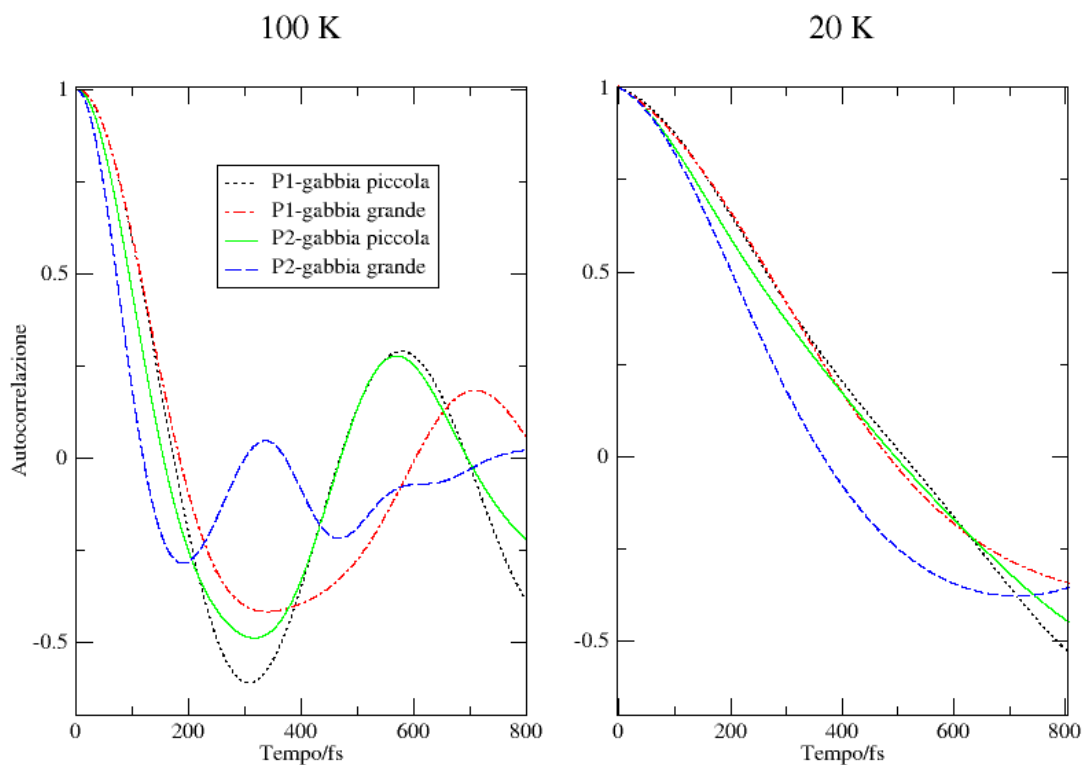


FIGURA 4.9: Funzione di autocorrelazione dei polinomi di Legendre P1 e P2 per le due gabbie alle due temperature

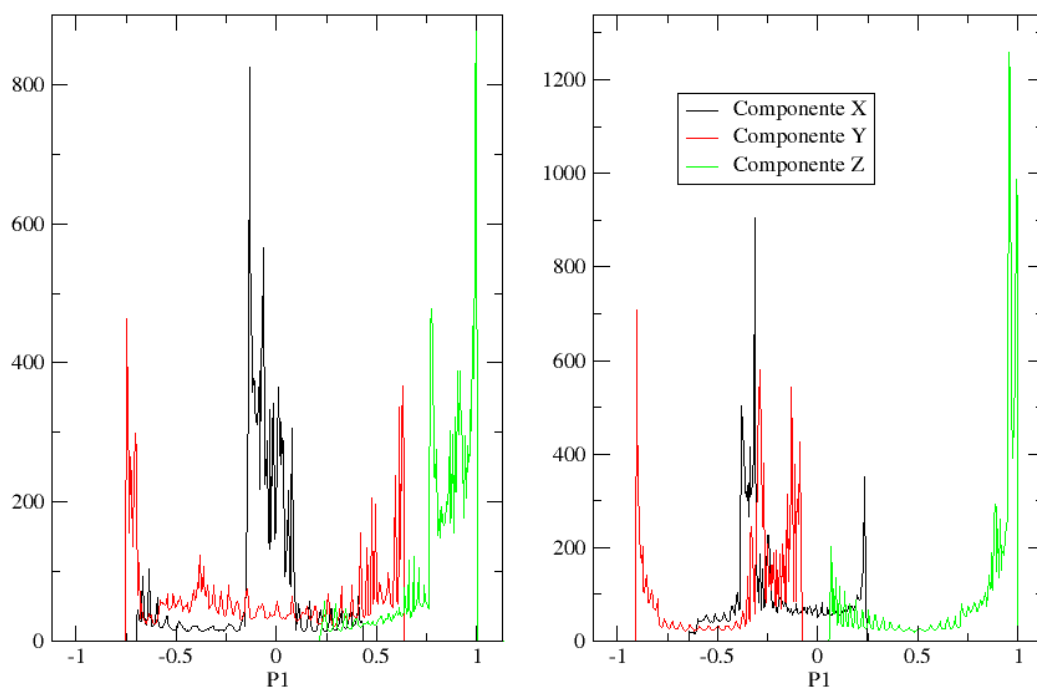


FIGURA 4.10: Distribuzione del polinomio di Legendre P1 calcolato sulle tre componenti gabbie a 20 K

4.2.2 Autocorrelazione delle velocità: vibrazioni reticolari

Calcolando lo spettro di potenza della funzione di autocorrelazione delle velocità atomiche (PSVAC: *power spectrum of the velocity autocorrelation function*) possiamo avere informazioni sulle vibrazioni reticolari della cella. L'autocorrelazione delle velocità è definita come la somma delle autocorrelazioni delle singole velocità atomiche:

$$Z_i(t) = \frac{\langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle}{\langle v_i(0) \cdot v_i(0) \rangle} \quad (4.12)$$

L'osservabile fisica corrispondente è la densità degli stati fononici come misurata in un esperimento di scattering neutronico inelastico incoerente. Il fatto che possiamo calcolare proprietà collettive di un sistema quale la densità degli stati ricorrendo a funzioni di correlazione di proprietà di singole particelle è dovuto al fatto che gli spostamenti delle singole particelle possono essere visti come la sovrapposizione di tutti i modi normali del sistema al moto proprio di ogni particella.

| D ₂ O | | CD ₄ | |
|------------------|----------------|------------------|----------------|
| Bending | 1178 cm^{-1} | Bending T_2 | 996 cm^{-1} |
| Stretching A_1 | 2671 cm^{-1} | Bending E | 1092 cm^{-1} |
| Stretching B_1 | 2788 cm^{-1} | Stretching A_1 | 2109 cm^{-1} |
| | | Stretching T_2 | 2259 cm^{-1} |

TABELLA 4.1: Frequenze dei modi vibrazionali dell'acqua e del metano deuterati, National Bureau of Standards [29].

In figura 4.11 e 4.12 possiamo osservare lo spettro di potenza delle funzioni di autocorrelazione delle velocità atomiche a 20K e a 100K. Nel complesso lo spettro è simile a quello del ghiaccio $Ih[4]$ [30], se si escludono i picchi associati ai moti del metano, che abbiamo analizzato separatamente nel paragrafo successivo. Le frequenze ottenute sono leggermente più basse di quelle sperimentali, mostrate in tabella 4.1. Per poterle confrontare dobbiamo moltiplicarle per un fattore ≈ 1.15 che compensa il redshift dovuto all'uso di una massa fittizia per gli elettroni nell'algoritmo CPMD.

Notiamo subito che tra 20K e 100K l'intensità delle bande è molto diversa, poiché ho una diversa popolazione dei modi a diverse temperature. A 20K vedo la struttura fine dei modi reticolari, che a 100K perdo, e ciò è da correlare all'anarmonicità

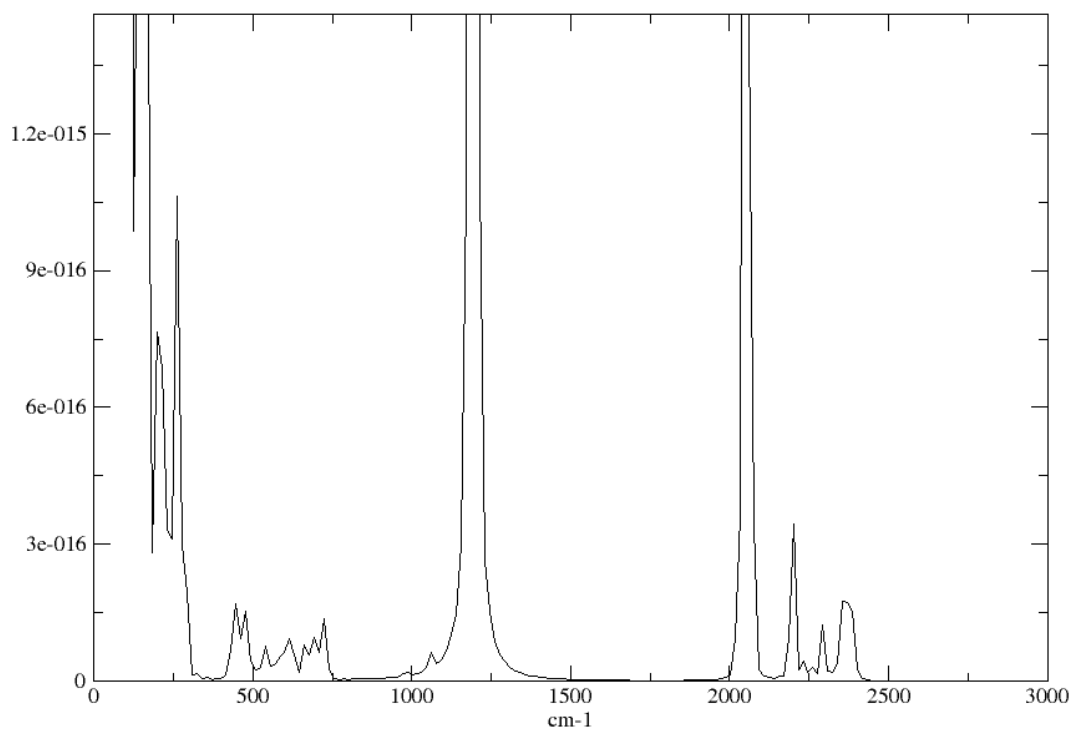


FIGURA 4.11: Spettro di potenza della funzione di autocorrelazione delle velocità atomiche a 20 K

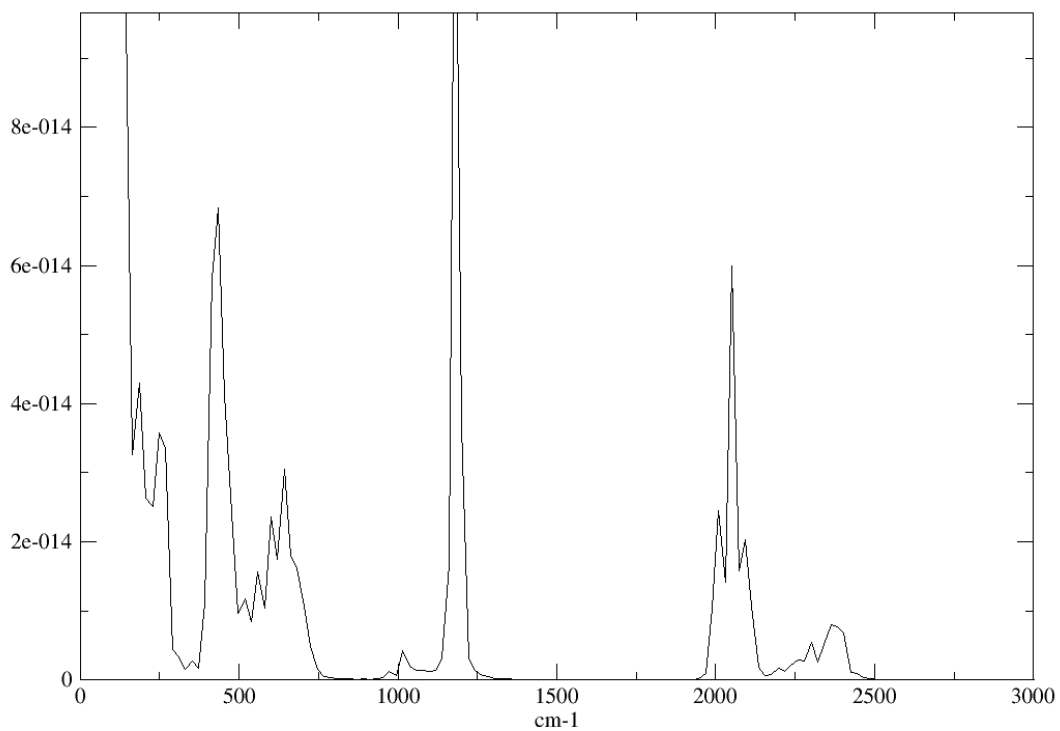


FIGURA 4.12: Spettro di potenza della funzione di autocorrelazione delle velocità atomiche a 100 K

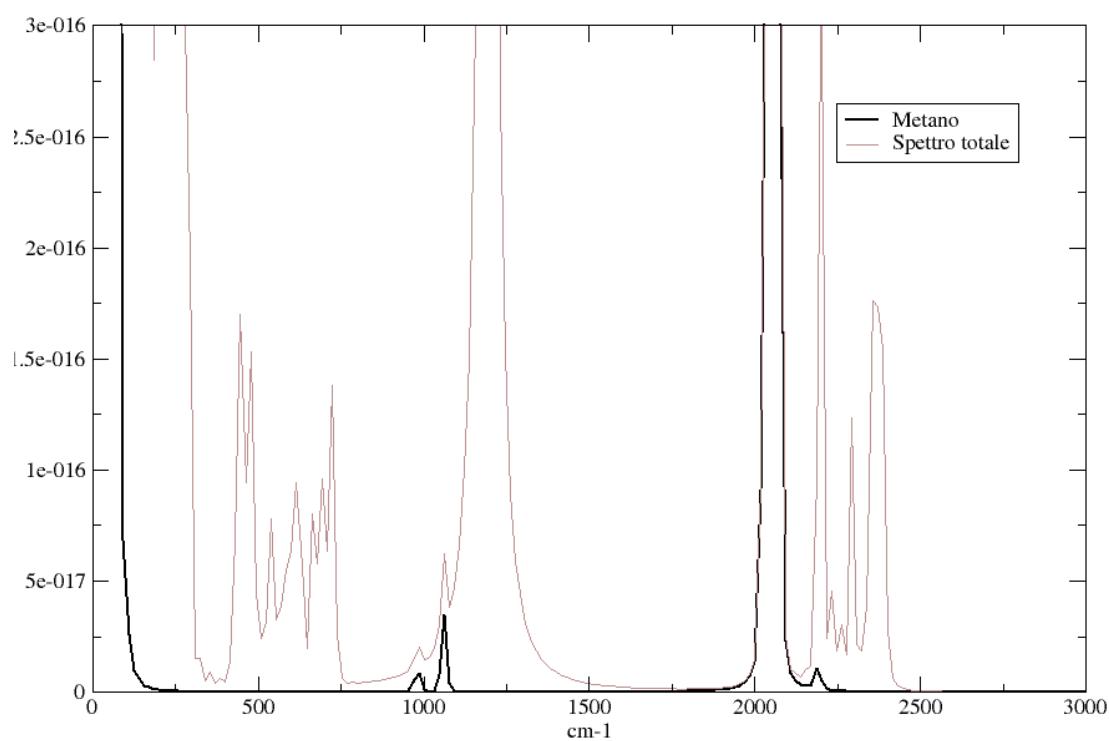


FIGURA 4.13: Spettro di potenza della funzione di autocorrelazione delle velocità atomiche dei metani a 20 K. In grigio, lo spettro totale.

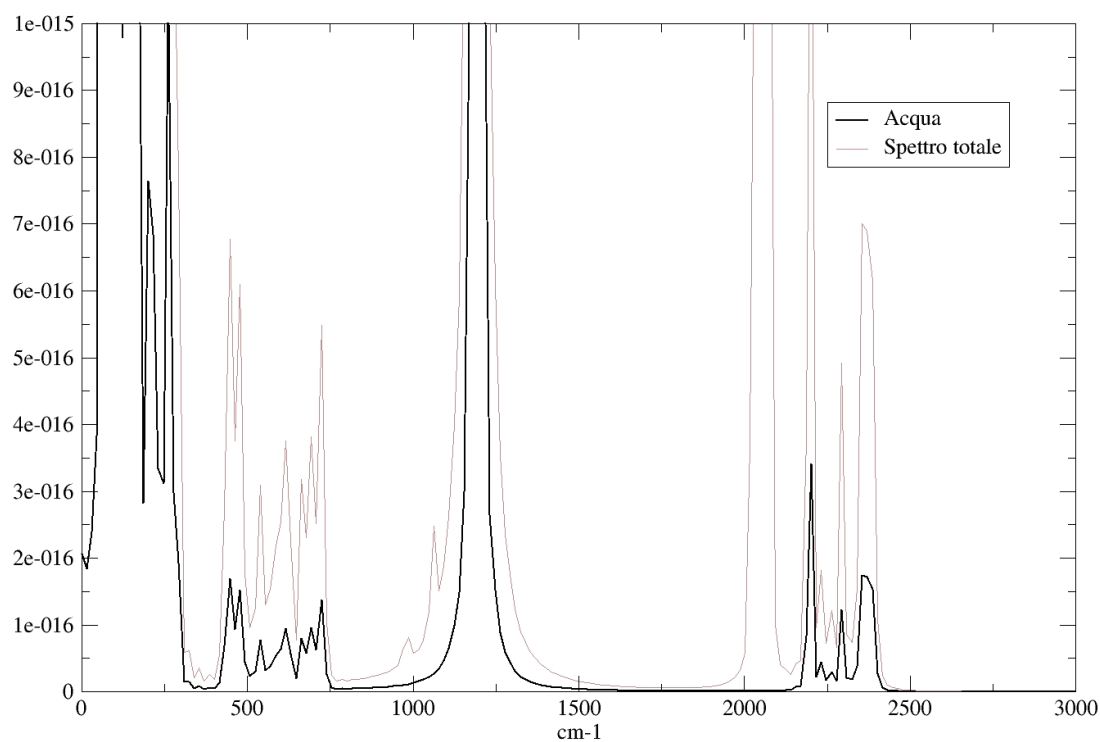


FIGURA 4.14: Spettro di potenza della funzione di autocorrelazione delle velocità atomiche dell'acqua a 20 K. In grigio, lo spettro totale.

del potenziale usato. Ricordiamo anche che la risoluzione a 20 K è leggermente più alta, poiché il tempo di simulazione è più lungo.

Nella zona a bassa frequenza dello spettro vediamo una banda molto intensa che va da 0 a 300 cm^{-1} , che corrisponde ai moti librazionali delle molecole d'acqua. In genere questi moti sono a frequenze inferiori ai 150 cm^{-1} , ma in questo caso hanno un valore comparabile ai solidi ionici, poiché c'è un'alta interazione intermolecolare. Nella stessa banda sono presenti anche i modi traslazionali e librazionali del metano, ma hanno peso inferiore dato il più basso numero di molecole.

A 500 cm^{-1} vediamo una serie di picchi relativi alle molecole d'acqua osservata sperimentalmente anche nel ghiaccio I_h [30]. Gli sdoppiamenti che osserviamo sono compatibili con il tipo di cella di simulazione usata, costituita da 8 celle primitive. Se ci fosse solo il punto $\mathbf{k}=0$, ci sarebbe un solo picco, ma in questo caso ho 8 punti \mathbf{k} . La differenza tra le frequenze è piccola per i modi interni alle molecole, ma è grande per i modi esterni come le traslazioni e le librazioni, perché ho dispersione più alta¹.

Andando verso frequenze più alte vediamo una banda molto intensa intorno ai 1200 cm^{-1} , preceduta da un leggero picco a circa 1100 cm^{-1} . La banda corrisponde al modo di bending dell'acqua deuterata, il cui valore sperimentale è 1178 cm^{-1} [29] ed è riportato in tabella 4.1. Il picco più debole intorno a 1100 cm^{-1} , invece, è dato dai bending H – C – H del metano (996 cm^{-1} e 1092 cm^{-1}).

A 2000 cm^{-1} notiamo una banda intensa, specialmente a 20K, data dai modi di stretching simmetrici e asimmetrici del metano (2109 e 2259 cm^{-1}), osservabili anche in figura 4.16 e 4.13.

Sotto i 2500 cm^{-1} c'è una serie di bande meno intense, che corrispondono agli stretching simmetrici e asimmetrici dell'acqua (2109 e 2259 cm^{-1}), che nella molecola libera sono a frequenza più alta (2671 e 2788 cm^{-1}), ma vengono abbassati molto dalla presenza del legame a idrogeno.

In figura 4.14 e 4.13 riportiamo i due contributi allo spettro di potenza relativi alle molecole d'acqua e ai metani a 20K, per confronto con gli spettri globali di fig.4.11 e 4.12. Si possono notare le bande a $0\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, a 500 cm^{-1} , a 1200 cm^{-1}

¹Se consideriamo il fatto che la pendenza della curva di dispersione dei modi acustici corrisponde alla velocità del suono nel mezzo, abbiamo un'idea di quanto questa possa variare a seconda del tipo di cella analizzata.

e a $2200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. Gli spettri dei carboni saranno analizzati in dettaglio nel prossimo paragrafo.

4.2.3 Traslazioni

L'autocorrelazione delle velocità del centro di massa di una molecola ci dà informazioni sui moti traslazionali. Nel caso del metano possiamo approssimare le coordinate del centro di massa con quelle dell'atomo di carbonio. Ciò non è del tutto esatto, poiché equivale a trascurare i moti vibrazionali che possono far cambiare il centro di massa, ma, data la diversa frequenza, in prima approssimazione possiamo considerarli scorrelati dalle traslazioni.

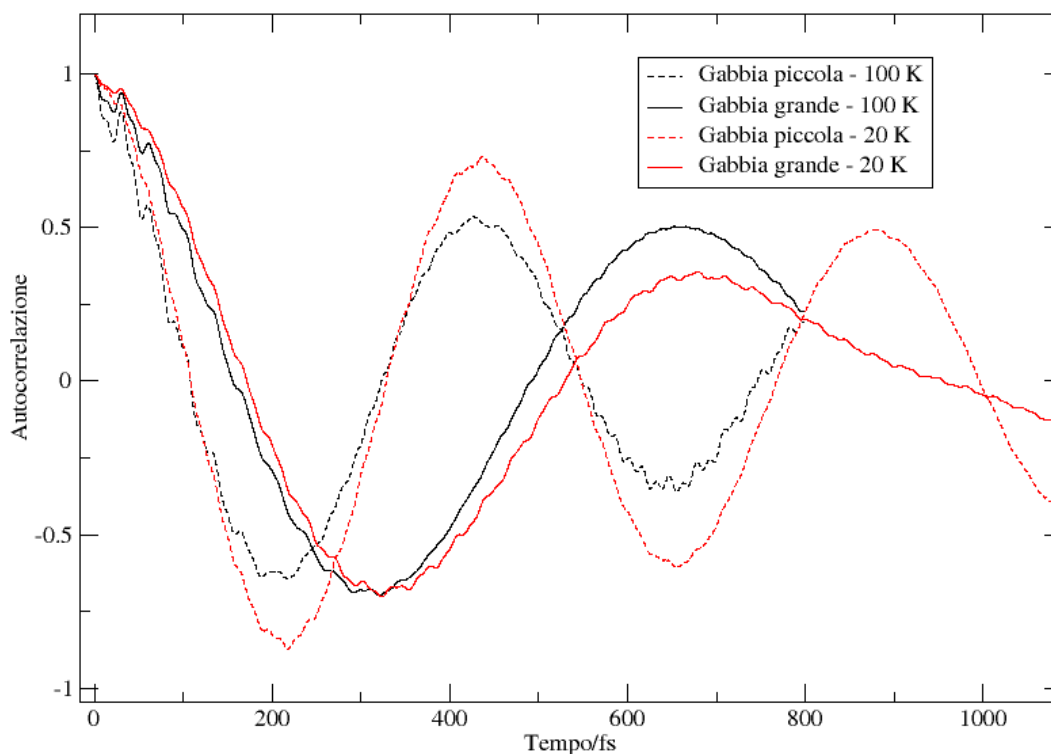


FIGURA 4.15: Autocorrelazione delle velocità degli atomi di carbonio dei due tipi di gabbie alle varie temperature

In figura 4.17 riportiamo i moti traslazionali per i metani della gabbia grande e della gabbia piccola, alle due temperature di simulazione. Il decadimento della funzione di autocorrelazione è più rapido a temperatura più alta e nelle gabbie piccole, poiché ci sono più interazioni con le altre molecole. Non è stato possibile

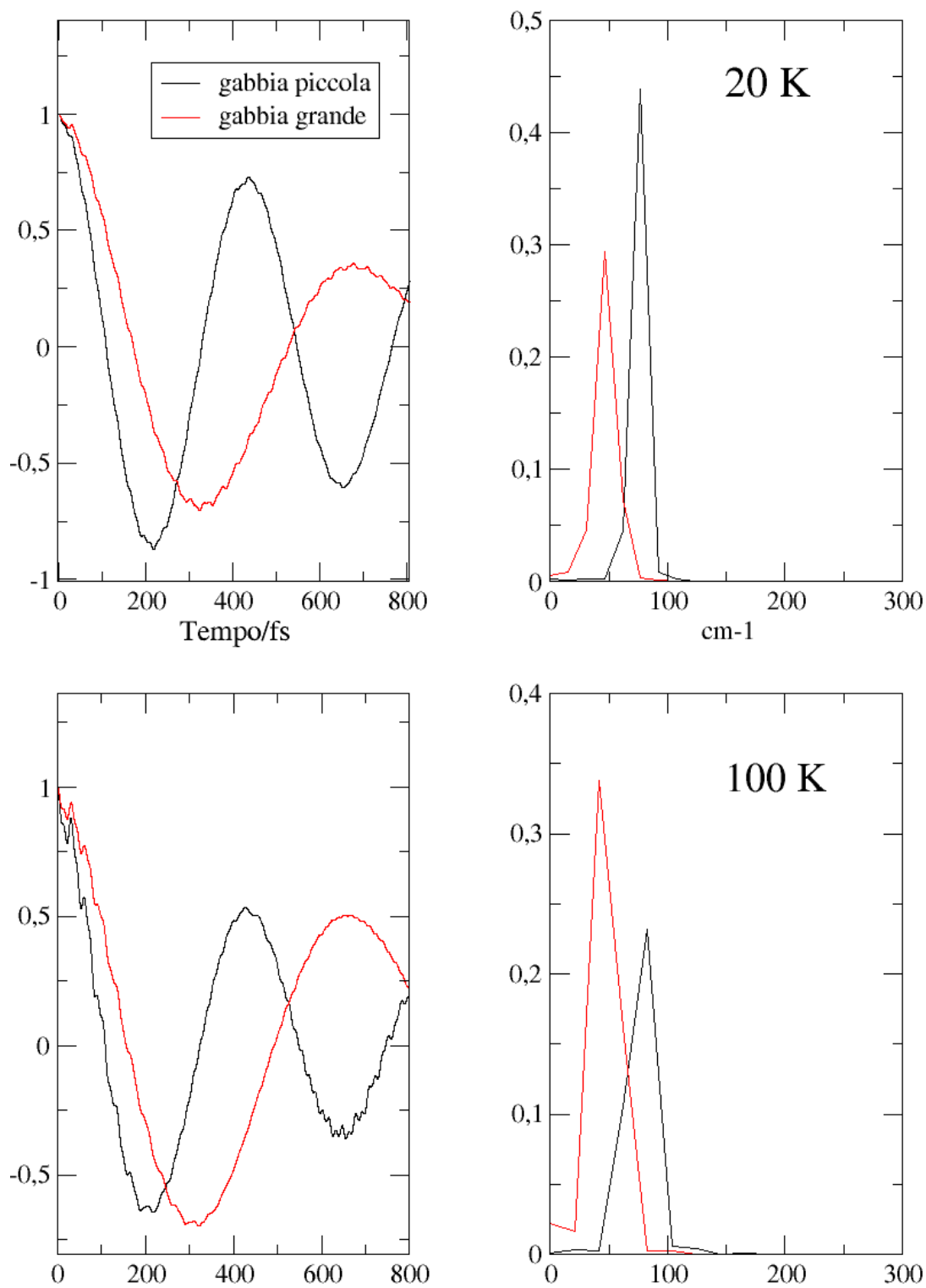


FIGURA 4.16: Autocorrelazione e spettro di potenza delle velocità degli atomi di carbonio della gabbia piccola (rosso) e della gabbia grande (nero) a 100 K e a 20 K

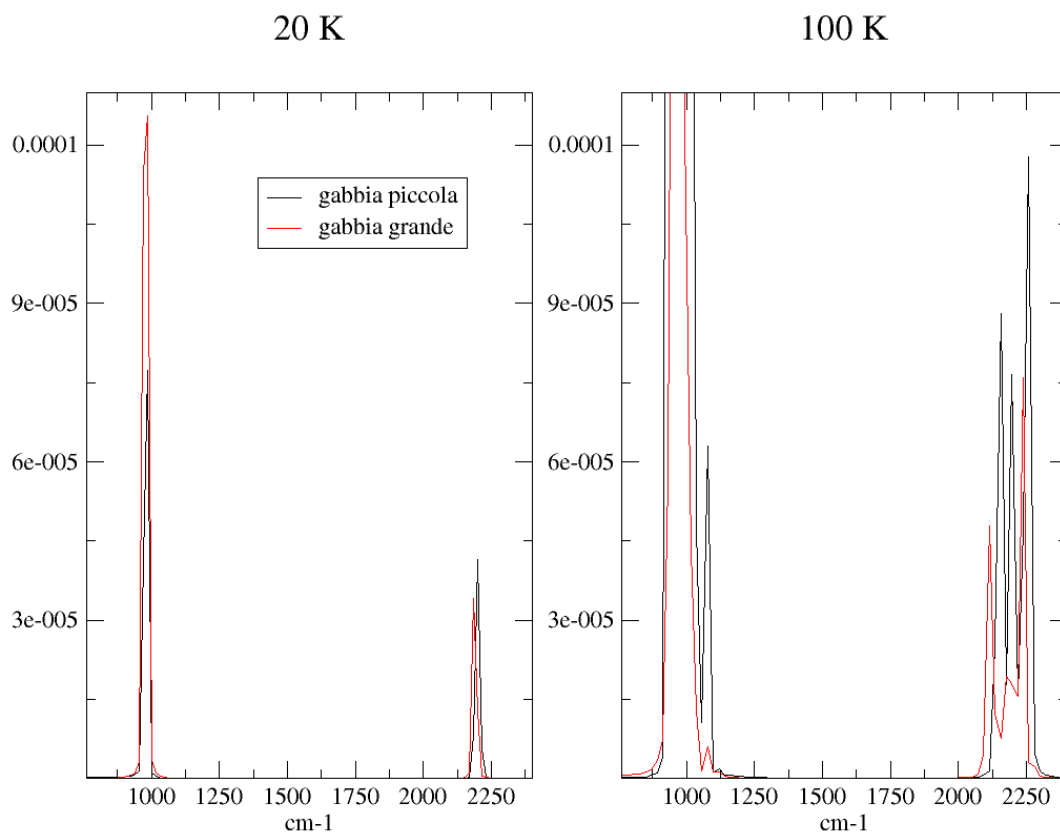


FIGURA 4.17: Dettaglio della zona $750-2500\text{ cm}^{-1}$ dello spettro di potenza delle velocità degli atomi di carbonio della gabbia piccola (rosso) e della gabbia grande (nero) a 100 K e a 20 K. I due picchi corrispondono ai modi di bending e stretching (cfr fig. 4.21, 4.22 e 4.23)

calcolare il tempo di decadimento in quanto il moto è molto armonico e sarebbe stato necessario un tempo di simulazione molto più lungo. Se ne può comunque avere un'idea osservando il punto in cui la funzione interseca lo zero per la prima volta.

Per quanto riguarda le frequenze, lo spettro è dominato da una grande banda nella zona $0-100\text{ cm}^{-1}$. La risoluzione è bassa sui moti lenti, data la breve durata del run, ma si può osservare come le frequenze siano più alte nella gabbia più piccola, come ci aspettavamo, data la maggiore forza di interazione del metano con le molecole d'acqua delle pareti. L'effetto dato dalla grandezza della gabbia prevale quello dato dalla temperatura, come si può vedere in figura 4.15 e 4.16. Questi modi a frequenza bassa del metano si sommano ai modi del ghiaccio puro per dare gli spettri (fig. 4.12 e 4.11). Questo accoppiamento, pur non avendo un grosso effetto sulle proprietà termodinamiche, potrebbe alterare il meccanismo

di scattering dei fononi, provocando la differenza di conducibilità termica che si riscontra tra il clatrato e il ghiaccio puro [4].

In figura 4.17 si possono osservare in dettaglio due picchi a circa 1000 e 2000 cm^{-1} , di intensità molto più bassa, che corrispondono ai modi di bending e stretching (analizzati nello specifico in fig. 4.21, 4.22 e 4.23). C'è un leggero shift tra le gabbie grandi e le gabbie piccole, ed aumentando la temperatura i picchi si sdoppiano, forse a causa dell'aumento della dispersione, data dal fatto che abbiamo usato le velocità atomiche. Il fatto che la loro frequenza sia molto diversa da quella delle traslazioni, insieme alla loro bassa intensità, conferma la bontà dell'approssimazione fatta nel considerare il carbonio come centro di massa del metano.

4.2.4 Stretching e bending

Calcolando l'autocorrelazione delle distanze e degli angoli di legame è possibile risalire alle frequenze vibrazionali molecolari. Come descritto in precedenza, l'autocorrelazione viene fatta sulle fluttuazioni delle lunghezze di ogni singolo legame rispetto alla media calcolata su tutto il tempo di simulazione. Se così non facessimo, nello spettro di potenza vedremmo dei picchi all'origine ($\nu = 0$), che compaiono tutte le volte che ci sono delle quantità costanti nel tempo. Il dato ricavato dal programma è l'oscillazione dei singoli legami e dei singoli angoli, ma le frequenze vibrazionali pure saranno quelle relative ai modi normali di vibrazione, ottenute dalla combinazione lineare di queste oscillazioni singole. Per descrivere i possibili modi vibrazionali di una molecola è utile affidarsi alle proprietà di simmetria. Il metano è una molecola tetraedrica pentaatomica che appartiene al gruppo puntuale di simmetria T_d ed ha 9 gradi di libertà interni ($3 \times 5 - 6 = 9$). La rappresentazione che ha come base i 15 vettori cartesiani di spostamento è ridotta come $\Gamma = A_1 + E + T_1 + 3T_2$, da cui vanno escluse le traslazioni e le rotazioni (rispettivamente T_1 e T_2)[31]. Le coordinate di simmetria delle vibrazioni pure si ottengono scegliendo come base le quattro lunghezze e i sei angoli di legame(fig.4.19) :

$$\Gamma_{str} = A_1 + T_2 \quad (4.13)$$

$$\Gamma_{bend} = A_1 + E + T_2 \quad (4.14)$$

Da cui le coordinate:

$$S_1 = \frac{1}{2}(\delta r_1 + \delta r_2 + \delta r_3 + \delta r_4) \quad (4.15)$$

$$S_{2x} = \frac{1}{2}(\delta r_1 - \delta r_2 + \delta r_3 - \delta r_4) \quad (4.16)$$

$$S_{2y} = \frac{1}{2}(\delta r_1 - \delta r_2 - \delta r_3 + \delta r_4) \quad (4.17)$$

$$S_{2z} = \frac{1}{2}(\delta r_1 + \delta r_2 - \delta r_3 - \delta r_4) \quad (4.18)$$

per lo stretching, mentre per il bending abbiamo:

$$S_a = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\delta\alpha_{12} + 2\delta\alpha_{34} - \delta\alpha_{13} - \delta\alpha_{24} - \delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{14}) \quad (4.19)$$

$$S_b = \frac{1}{2}(\delta\alpha_{13} + \delta\alpha_{24} - \delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{14}) \quad (4.20)$$

$$S_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\delta\alpha_{13} - \delta\alpha_{24}) \quad (4.21)$$

$$S_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{14}) \quad (4.22)$$

$$S_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(\delta\alpha_{12} - \delta\alpha_{34}) \quad (4.23)$$

$$S_r = \frac{1}{\sqrt{6}}(\delta\alpha_{12} + \delta\alpha_{13} + \delta\alpha_{14} + \delta\alpha_{23} + \delta\alpha_{24} + \delta\alpha_{34}) \quad (4.24)$$

Nella scelta delle due basi per le rappresentazioni riducibili $\Gamma_{str} = A_1 + T_2$ e $\Gamma_{ben} = A_1 + E + T_2$, c'è una ridondanza e la totalsimmetrica compare due volte, cosa che non succede scegliendo come basi i 15 vettori cartesiani. L'ultima coordinata di bending, di simmetria A_1 , non è accettabile, perché non si può avere variazione positiva contemporanea di 6 angoli. Tuttavia, le 5 coordinate interne di bending non bastano a determinare la geometria della molecola, così come, dati i 5 angoli, in alcuni casi non è possibile stabilire il sesto in modo univoco [32]. Riportiamo nei grafici 4.19 e 4.20 la variazione di δr , S_1 , S_{2x} , $\delta\alpha$, S_a , S_b ed S_x .

Si può subito notare come i modi di bending calcolati a partire dalle coordinate di simmetria non siano puri, cosa riscontrabile anche negli spettri 4.22 e 4.23, in cui i picchi sono leggermente sdoppiati. Ciò conferma il fatto che la descrizione in termini di modi normali di molecola isolata è un'approssimazione per la molecola in presenza di un campo esterno non isotropo. Poiché, come si vede in figura

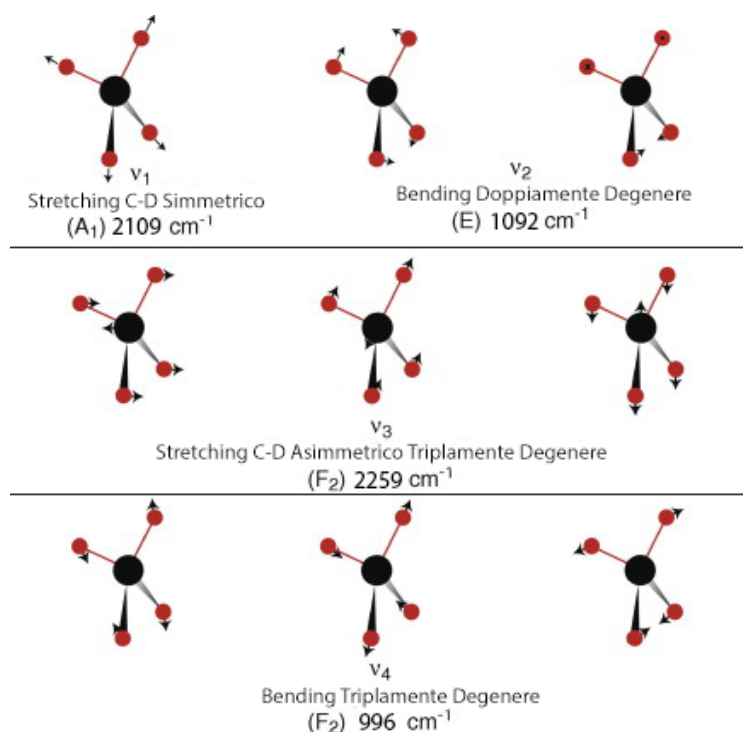


FIGURA 4.18: Modi di stretching del metano

4.18, alcuni modi sono degeneri, abbiamo usato solo una coordinata per tipo (totalsimmetrica e una delle asimmetriche per lo stretching, una di wagging e una tra scissoring e twisting per il bending). Ciò riduce l'intensità dei picchi, ma non comporta variazioni nelle frequenze, il dato che ci interessa.

In grafico 4.21 possiamo vedere le frequenze dei modi di stretching simmetrico e asimmetrico per le due gabbie. Nonostante la risoluzione non ci consenta di apprezzarle a pieno, si possono notare le differenze fra i carboni delle gabbie grandi e quelli delle gabbie piccole. Secondo il modello *loose cage-thight cage*, tali differenze sono dovute ad interazioni con le molecole d'acqua vicine, più frequenti nelle gabbie piccole[33]. Questo shift è stato misurato sperimentalmente (quello dello stretching simmetrico tramite spettroscopia Raman risulta essere 10 cm^{-1} [34]) e probabilmente avviene anche per i modi di bending, ma questi sono praticamente indistinguibili (grafico 4.22). Ciò è compatibile con il fatto che in uno stretching c'è variazione della lunghezza dei legami e quindi della distanza $H_{met} \cdots O_{wat}$, mentre per il bending no. Un'altro possibile contributo all'abbassamento della frequenza di stretching è dato dal fatto che il legame C – H nelle gabbie grandi è leggermente più lungo che nelle gabbie piccole, come si vede in fig.4.24 (valori sperimentali: 1.0980 \AA e 1.0970 \AA , rispettivamente). Gli stretching asimmetrici, inoltre, sono a

frequenze più alte rispetto a quelli simmetrici. Una possibile spiegazione risiede nel fatto che i metani non stanno mai esattamente nel centro della gabbia (dalle $h(r)$ la distanza $C \cdots O$ è di circa 4 Å), e la loro posizione relativamente libera contribuirebbe a creare interazioni anisotrope con le molecole d'acqua, e quindi ad alzare la frequenza dei modi asimmetrici[25]. Per lo stesso motivo la frequenza dei modi di bending, in cui cambia poco la posizione del centro di massa, dovrebbe cambiare meno con la dimensione della gabbia, e i modi di scissoring dovrebbero risultare a frequenze più alte e più intensi, cosa che di fatto accade.

C'è un leggero redshift nelle frequenze calcolate, causato dalla dinamica elettronica fittizia usata nell'algoritmo Car Parrinello, tuttavia questo ha poco effetto sul redshift *relativo* che c'è tra gabbie grandi e gabbie piccole, che è il dato che ci interessa. Inoltre, poiché la simulazione è stata fatta con deuterio anziché idrogeno, la massa ridotta risulta maggiore e le frequenze saranno minori del dato sperimentale.

In conclusione: Il funzionale utilizzato, BLYP, si è dimostrato in grado di riprodurre le proprietà in modo corretto. Il sistema è stabile in entrambe le temperature di simulazione. Il legame a idrogeno è ben riprodotto, e si vede bene dal fatto che la struttura delle gabbie è stabile e le distanze $O \cdots H$ si mantengono costanti. Riteniamo che questo modello possa essere usato in futuro per uno studio sulla reattività del metano nell'idrato ad alte pressioni.

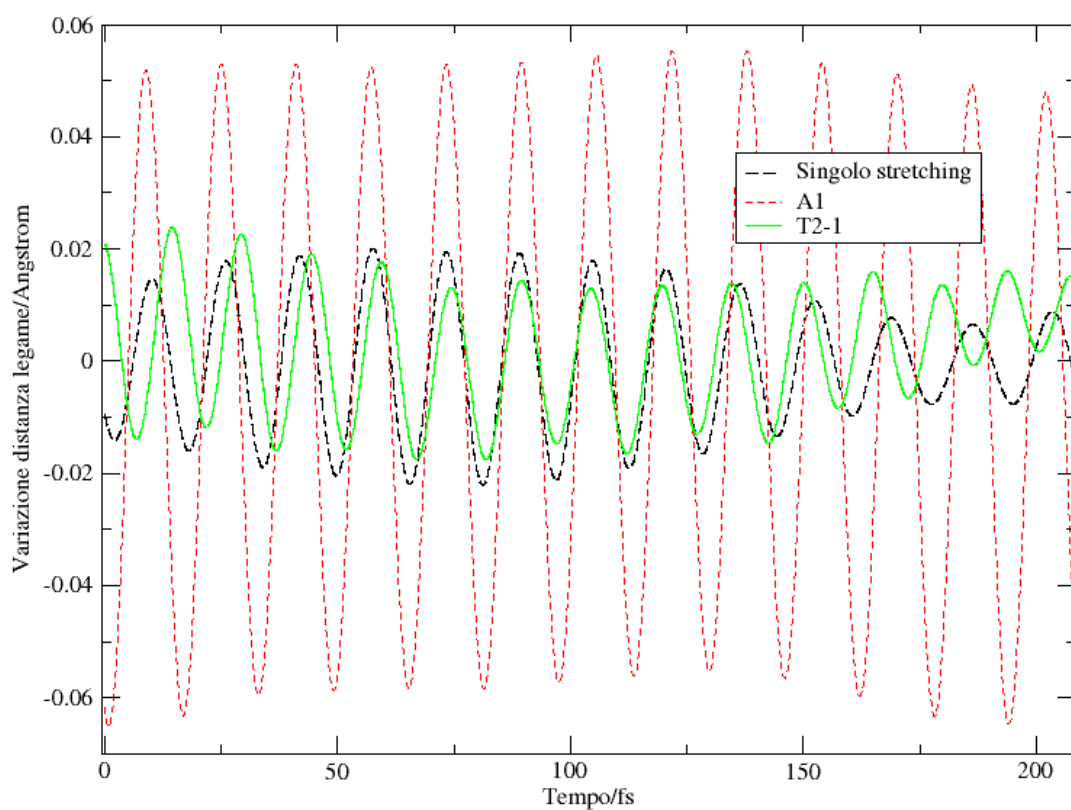


FIGURA 4.19: Modi di stretching del metano: oscillazioni delle lunghezze di legame nel tempo a 100 K.

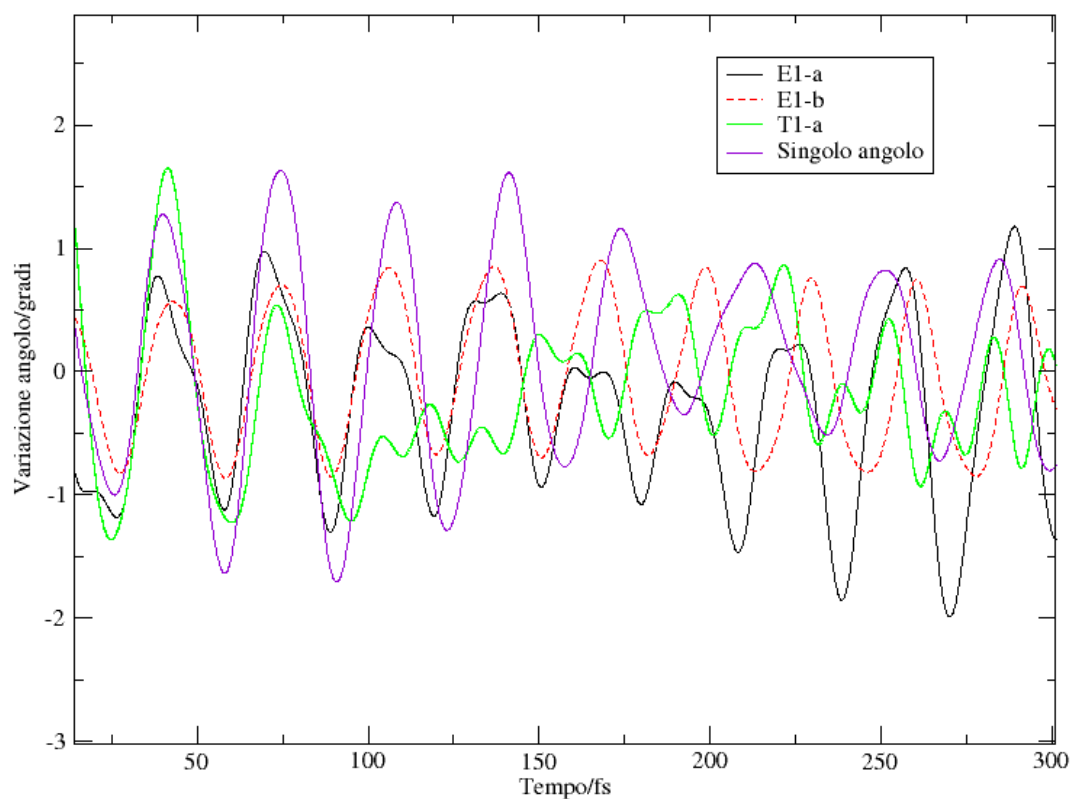


FIGURA 4.20: Modi di bending del metano: oscillazioni degli angoli H-C-H nel tempo a 100 K.

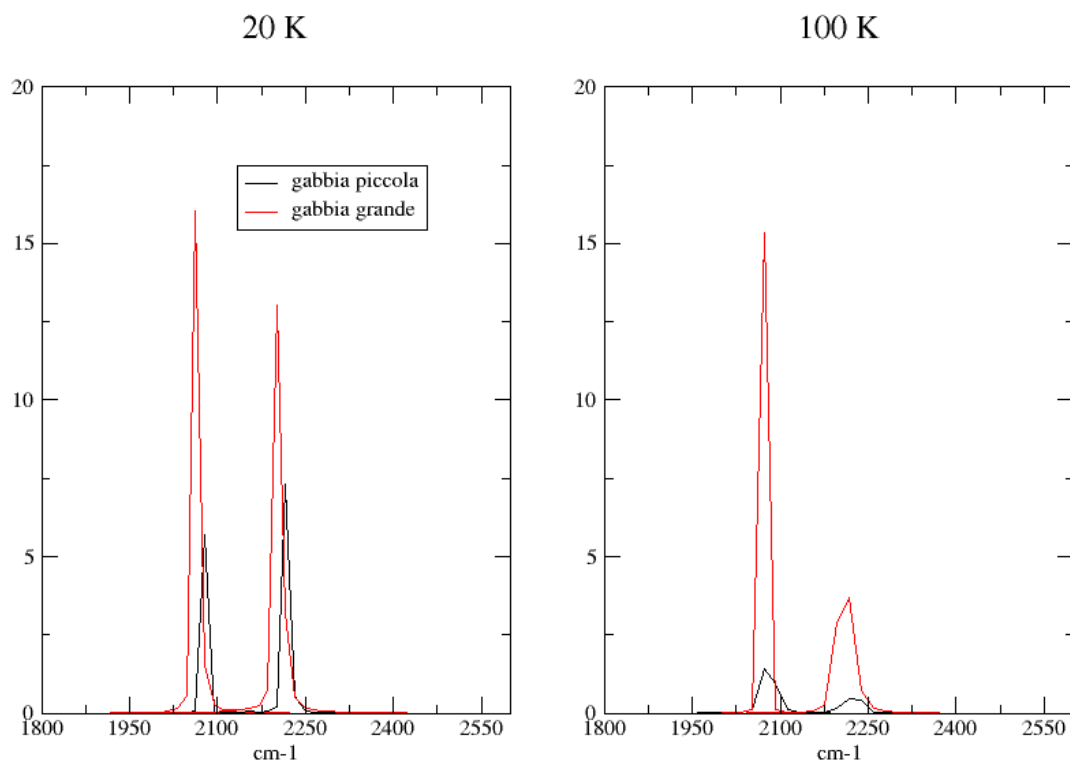


FIGURA 4.21: Stretching simmetrico e asimmetrico dei carboni delle due gabbie a 100 K e a 20 K. Intensità in unità arbitrarie. A 100 K la risoluzione è più bassa, a causa della breve durata del *run*.

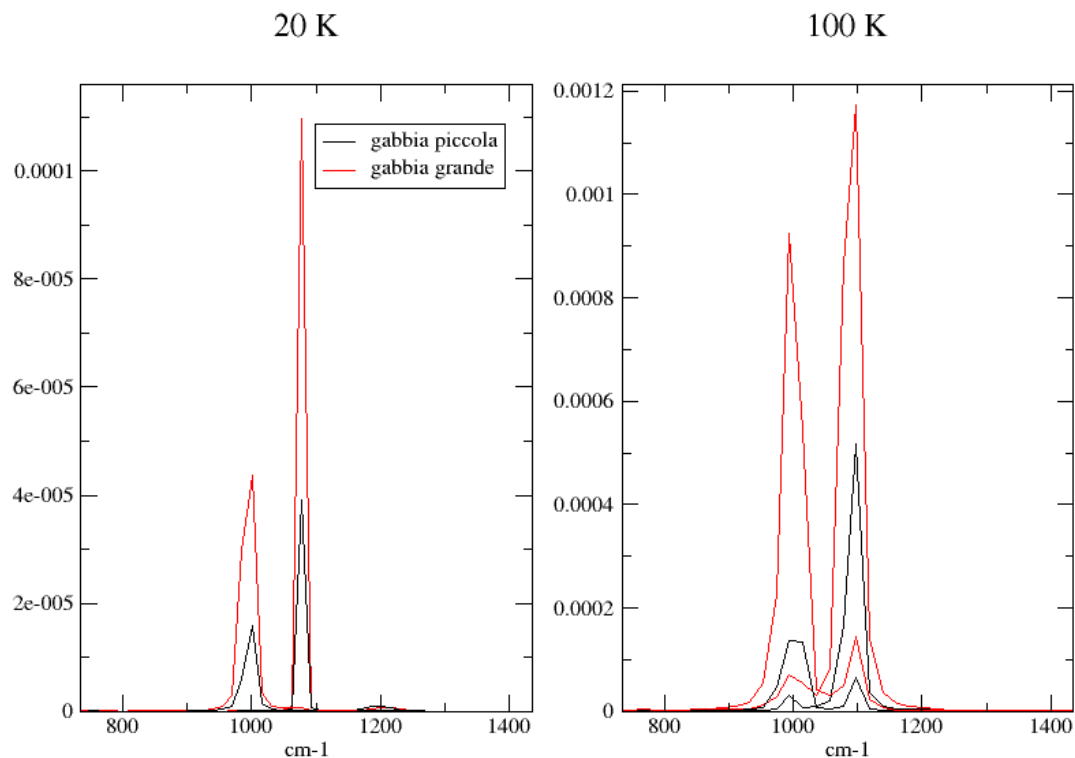


FIGURA 4.22: Wagging (picco a sinistra) e scissoring/twisting (a destra) dei carboni delle due gabbie a 100 K e a 20 K. Intensità in unità arbitrarie. A 100 K la risoluzione è più bassa, a causa della breve durata del *run*.

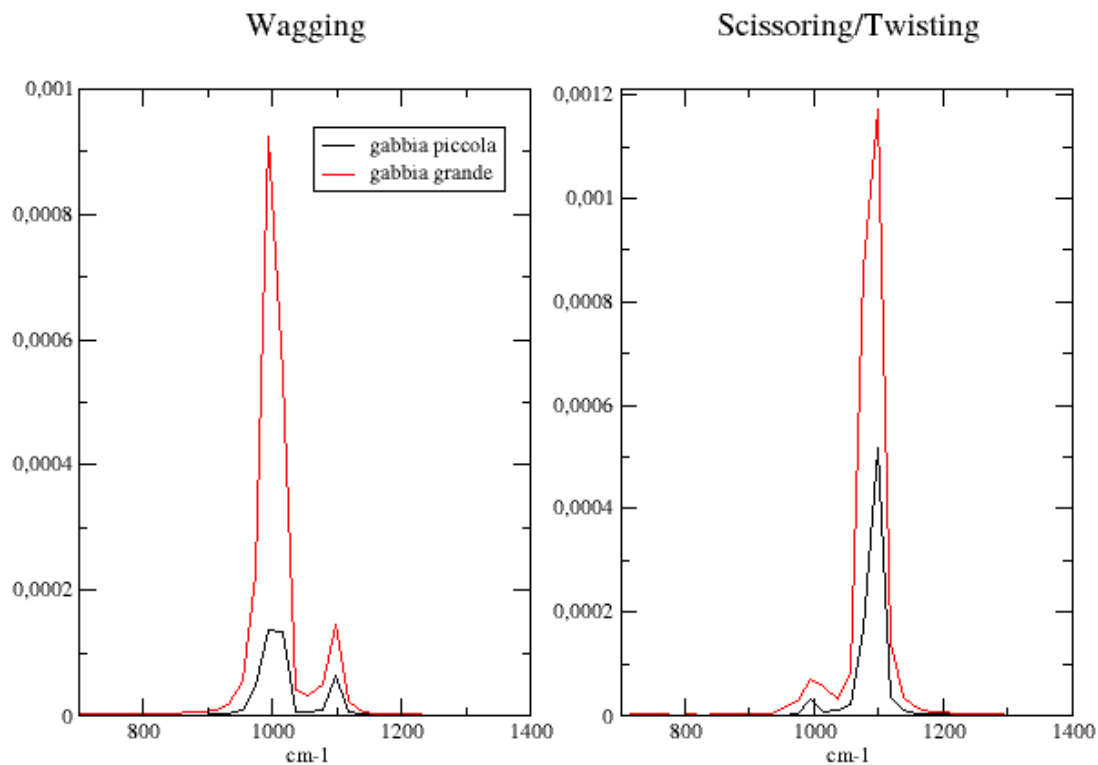


FIGURA 4.23: Dettaglio dei modi di wagging e scissoring/twisting dei carboni delle due gabbie a 100 K. Si vede come a questa temperatura ci siano correlazioni spurie nei modi.

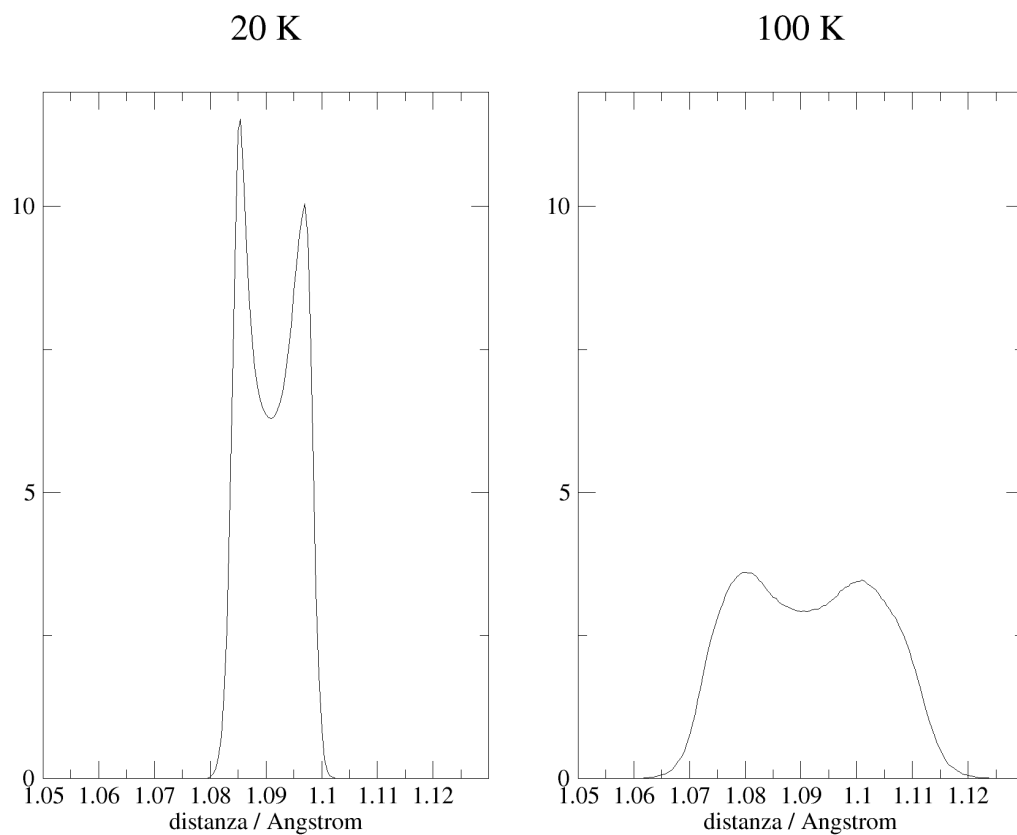


FIGURA 4.24: Distanza di legame C – H calcolata con le $g(r)$ a 20K e a 100K. Il picco a sinistra corrisponde al metano della gabbia piccola, quello a destra al metano della gabbia grande.

Elenco delle figure

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Tipi di gabbie che costituiscono le strutture cristalline | 4 |
| 1.2 | Strutture cristalline | 5 |
| 1.3 | Mappa dei clatrati idrati di metano | 7 |
| 1.4 | Diagramma di Fase dell'acqua e del metano | 7 |
| 2.1 | Rappresentazione schematica delle <i>Periodic Boundary Conditions</i> . Rappresentazione schematica delle <i>Periodic Boundary Conditions</i> (PBC). | 18 |
| 3.1 | Cella di partenza usata per la simulazione | 28 |
| 3.2 | Cella usata nella simulazione | 30 |
| 3.3 | Andamento dell'energia cinetica, della temperatura, dell'hamiltoniano e dell'energia potenziale in funzione del tempo durante la termalizzazione a 20 K. | 33 |
| 3.4 | Andamento dell'energia cinetica, della temperatura, dell'hamiltoniano e dell'energia potenziale in funzione del tempo durante la termalizzazione a 100 K. | 33 |
| 3.5 | Andamento dell'energia cinetica, della temperatura, dell'hamiltoniano e dell'energia potenziale in funzione del tempo durante l'accumulo a 20 K. | 34 |
| 3.6 | Andamento dell'energia cinetica, della temperatura, dell'hamiltoniano e dell'energia potenziale in funzione del tempo durante l'accumulo a 100 K. | 34 |
| 4.1 | $h(r)$ C...C | 37 |
| 4.2 | $h(r)$ C...C - gabbia piccola | 37 |
| 4.3 | $h(r)$ C...O - gabbia grande | 38 |
| 4.4 | $h(r)$ C...C | 38 |
| 4.5 | $h(r)$ -C...H _{met} | 39 |
| 4.6 | $h(r)$ O...H _{wat} | 39 |
| 4.7 | $h(r)$ - O...O | 40 |
| 4.8 | Cinque tipi di moti molecolari | 42 |
| 4.9 | Autocorrelazione dei polinomi di Legendre | 44 |
| 4.10 | Distribuzione dei valori di P1 | 44 |
| 4.11 | Spettro di potenza della funzione di autocorrelazione delle velocità atomiche a 20K | 46 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.12 | Spettro di potenza della funzione di autocorrelazione delle velocità atomiche a 100K | 46 |
| 4.13 | Spettro di potenza della funzione di autocorrelazione delle velocità atomiche del metano a 20K | 47 |
| 4.14 | Spettro di potenza della funzione di autocorrelazione delle velocità atomiche dell'acqua a 20K | 47 |
| 4.15 | Autocorrelazione delle velocità del metano | 49 |
| 4.16 | Frequenza delle traslazioni del metano | 50 |
| 4.17 | Modi a più alta frequenza nelle traslazioni del metano | 51 |
| 4.18 | Modi di stretching del metano | 54 |
| 4.19 | Oscillazioni delle lunghezze di legame | 56 |
| 4.20 | Oscillazioni degli angoli | 56 |
| 4.21 | Stretching simmetrico e asimmetrico dei carboni delle due gabbie | 57 |
| 4.22 | Frequenze di bending dei carboni delle due gabbie | 57 |
| 4.23 | Dettaglio di Wagging e Scissoring dei carboni delle due gabbie | 58 |
| 4.24 | Distanza di legame C – H calcolata con le $g(r)$ a 20K e a 100K. | 58 |

Elenco delle tabelle

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Struttura delle celle e delle gabbie | 4 |
| 4.1 | Frequenze dei modi vibrazionali dell'acqua e del metano deuterati, National Bureau of Standards [29]. | 45 |

Abbreviazioni

| | |
|--------------|--|
| MD | M olecular D ynamics, Dinamica Molecolare |
| BO | B orn O ppenheimer |
| DFT | D ensity F unctional T heory, Teoria del Funzionale Densità |
| HF | H artree F ock |
| SCF | S elf C onsistent F ield |
| KS | K ohn S ham |
| LDA | L ocal D ensity A pproximation, Approssimazione della Densità Locale |
| BLYP | B ecke L ee Y oung and P arr |
| AIMD | <i>Ab Initio</i> M olecular D ynamics, Dinamica Molecolare <i>Ab Initio</i> |
| NVE | insieme microcanonico (N di particelle, V olume ed E nergia costanti) |
| NVT | insieme canonico (N di particelle, V olume ed T emperatura costanti) |
| PBC | P eriodic B oundary C onditions condizioni periodiche al contorno |
| BOMD | B orn O ppenheimer M olecular D ynamics, Dinamica Molecolare di Born-Oppenheimer |
| CPMD | C ar P arrinello M olecular D ynamics, Dinamica Molecolare Car-Parrinello |
| CP2K | C ar P arrinello 2000 |
| PW | P lane W aves, Onde Piane |
| ACF | A uto C orrelation F unction, Funzione di Autocorrelazione |
| PSVAC | P ower S pectrum of the V elocity A utocorrelation function Spettro di Potenza della Funzione di Autocorrelazione delle Velocità, |
| FFT | F ast F ourier T ransformate, Trasformata Veloce di Fourier |

Fattori di Conversione

| <i>quantità</i> | <i>fattore di conversione</i> |
|-------------------|--|
| time step | $1a.u. = 0.0241888428fs$ |
| coordinate | $1Bohr = 1a_0 = 0.529177249 \text{ \AA}$ |
| velocità | $1a.u. = 1Bohr/1a.t.u = 2188491m/s$ |
| energia | $1Ha = 27.21161eV = 627.5095kcal/mol = 2625.5kJ/mol$ |
| cutoff onde piane | $1Ry = 0.5Ha = 13.6058eV$ |

Bibliografia

- [1] Bruce Buffett and David Archer. Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 227(3–4):185 – 199, 2004. ISSN 0012-821X. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2004.09.005>.
- [2] AA Chialvo, Mohammed Houssa, and PT Cummings. Molecular dynamics study of the structure and thermophysical properties of model si clathrate hydrates. *The Journal of Chemical Physics*, 106(2):442–451, 2002.
- [3] H Jiang and KD Jordan. Comparison of the properties of xenon, methane, and carbon dioxide hydrates from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations†. *The Journal of Chemical Physics*, 114(12):5555–5564, 2009.
- [4] John S Tse, Michael L Klein, and Ian R McDonald. Molecular dynamics studies of ice ic and the structure i clathrate hydrate of methane. *The Journal of Chemical Physics*, 87(21):4198–4203, 1983.
- [5] Lin Wang and Shunle Dong. Lattice dynamical simulation of methane hydrate. *The Journal of Natural Gas Chemistry*, 19(1):43–46, 2010.
- [6] A. D. Mcnaught and A. Wilkinson. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the Gold Book)*. WileyBlackwell; 2nd Revised edition edition, August . ISBN 978-0865426849.
- [7] E. Dendy Sloan Jr. *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Second Edition, Revised and Expanded (Chemical Industries)*. CRC Press, 1998. ISBN 0824799372.

- [8] Wendy L Mao, Ho-kwang Mao, Alexander F Goncharov, Viktor V Struzhkin, Quanzhong Guo, Jingzhu Hu, Jinfu Shu, Russell J Hemley, Maddury Somayazulu, and Yusheng Zhao. Hydrogen clusters in clathrate hydrate. *Science*, 297(5590):2247–2249, 2002.
- [9] James P Kennett, Kevin G Cannariato, Ingrid L Hendy, and Richard J Behl. *Methane hydrates in Quaternary climate change: The clathrate gun hypothesis*, volume 54. American Geophysical Union, 2003.
- [10] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [11] A.D. Becke. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 88:2547, 1988.
- [12] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the collesalvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2):785, 1988.
- [13] Gerald Lippert, Jürg Hutter, and Michele Parrinello. The gaussian and augmented-plane-wave density functional method for ab initio molecular dynamics simulations. *Theoretical Chemistry Accounts*, 103(2):124–140, 1999.
- [14] Richard Car and Mark Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical review letters*, 55(22):2471, 1985.
- [15] DR Hamann, M Schlüter, and C Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43:1494–1497, 1979.
- [16] Norman Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review*, 43(3):1993, 1991.
- [17] M.Parrinello R.Car. Cp2k. URL <http://www.cp2k.org/>.
- [18] M.Parrinello R.Car. Cpmd, 1990–2008. URL <http://www.cpmd.org/>.

- [19] Richard K McMullan and GA Jeffrey. Polyhedral clathrate hydrates. ix. structure of ethylene oxide hydrate. *The Journal of Chemical Physics*, 42:2725, 1965.
- [20] JD Bernal and RH Fowler. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(8):515–548, 1933.
- [21] Fumihito Takeuchi, Masaki Hiratsuka, Ryo Ohmura, Saman Alavi, Amadeu K Sum, and Kenji Yasuoka. Water proton configurations in structures i, ii, and h clathrate hydrate unit cells. *The Journal of Chemical Physics*, 138:124504, 2013.
- [22] John S. Tse, Michael L. Klein, and Ian R. McDonald. Computer simulation studies of the structure i clathrate hydrates of methane, tetrafluoromethane, cyclopropane, and ethylene oxide. *The Journal of Chemical Physics*, 81(12):6146–6153, 1984. doi: 10.1063/1.447569. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/81/6146/1>.
- [23] Richard K. McMullan and G. A. Jeffrey. Polyhedral clathrate hydrates. ix. structure of ethylene oxide hydrate. *The Journal of Chemical Physics*, 42(8):2725–2732, 1965. doi: 10.1063/1.1703228. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/42/2725/1>.
- [24] G.Cardini F.Muniz Miranda. unpublished.
- [25] Masaki Hiratsuka, Ryo Ohmura, Amadeu K Sum, and Kenji Yasuoka. Molecular vibrations of methane molecules in the structure i clathrate hydrate from ab initio molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 136:044508, 2012.
- [26] John S Tse. Vibrations of methane in structure i clathrate hydrate—an ab initio density functional molecular dynamics study. *The Journal of Supramolecular Chemistry*, 2(4):429–433, 2002.

-
- [27] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, USA, 1989. ISBN 0198556454.
- [28] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(6):570–586, June 1957. doi: 10.1143/JPSJ.12.570.
- [29] Takehiko Shimanouchi. Tables of molecular vibrational frequencies consolidated. volume i. Technical report, DTIC Document, 1972.
- [30] Henry Prask, Henri Boutin, and Sidney Yip. Frequency spectrum of hydrogenous molecular solids by inelastic neutron scattering. hexagonal ho ice. *The Journal of Chemical Physics*, 48:3367, 1968.
- [31] F. Albert Cotton. *Chemical Applications of Group Theory, 3rd Edition*. Wiley-Interscience, 1990. ISBN 0471510947.
- [32] Xiao-Gang Wang and Jr. Tucker Carrington. Deficiencies of the bend symmetry coordinates used for methane. *The Journal of Chemical Physics*, 118(14):6260–6263, 2003. doi: 10.1063/1.1557455.
- [33] Sivakumar Subramanian and E Dendy Sloan. Trends in vibrational frequencies of guests trapped in clathrate hydrate cages. *The Journal of Chemical Physics*, 106(17):4348–4355, 2002.
- [34] Amadeu K Sum, Robert C Burruss, and E Dendy Sloan. Measurement of clathrate hydrates via raman spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 101(38):7371–7377, 1997.

Ringraziamenti

Eccoci arrivati alla pagina finale, l'unica che forse verrà letta davvero! Ringraziare chi, direttamente o indirettamente, ha contribuito a questa tesi è un'impresa ardua ed ho già la certezza matematica che mi dimenticherò qualcuno.

Il mio primo grazie va a Gianni Cardini per tutte le innumerevoli ore che mi ha dedicato, per avermi fatto appassionare agli argomenti di questa tesi e per avermi insegnato più di quanto creda. Grazie anche al Prof. Schettino, per la disponibilità e a Marco Pagliai per i preziosi consigli informatici (e perché mi ha messo il terrore degli errori di battitura!). Un grazie anche a tutte le persone che hanno condiviso con me il laboratorio e hanno sopportato i miei deliri da overdose di Fortran.

Grazie ovviamente ai miei genitori per non avermi mai ostacolata e per avermi dato la libertà di fare le mie scelte e di prendermi le mie responsabilità. Grazie per non essere mai stati invadenti e per aver sopportato le mie lunghe assenze da casa. Grazie allo zio Paolo e ad Ale, per avermi sempre motivato, per avermi sempre dato un'altra prospettiva da cui guardare le cose e per esservi fidati di me. Grazie alla zia Silvia, allo zio Luca, a Marta e a Riccardo per essere stati la mia seconda casa. Un grazie al nonno Roberto e alla nonna Isanna, agli zii, cugini e a tutta la mia famiglia. (Ehi, famiglia, la chiudo qui, perché sennò sappiamo tutti che diventa strappalacrime!)

Ringrazio il Polo e le curiose e affascinanti creature che lo popolano, senza questo posto oggi non sarei completamente pazza.

Grazie al gruppo di disperati che hanno passato gli ultimi mesi in Morgagni con me, grazie a Giovanni, all'Angela, a Wolf, a Tinac, a Bricco, al Puccio, al Ciofa, al Simians e a tutti gli altri del "sabato sera alla CdS". Grazie al Collettivo, perché senza di loro questo posto non sarebbe lo stesso, grazie alla Sara, a Vessi, a Dani, Pit, alla Cate, alla Lalla, a Simo, a Jack, a Gu, alla Franci, alla Chiara, a Flavio, a LoreB, a Guido, a Nicco, e a chi di sicuro mi dimenticherò. Grazie anche al Leo, al Tana, al Cucu (anno prossimo in palestra eh!). Grazie ai "vecchi" del polo per averci lasciato un posto speciale: grazie al Panza, al Gozzi, all'Andrea, a Pasqualino, a Gido Guigli, al Bellone, a Pieroni, a Mazzoni, a Campo, al Defi, alla Sisa, all'Angi, alla Sofi, al Jedi, a Vessi, al Gibbo, a Pale, a Lobre, a Checco. Grazie alla Michela, al Calugi, a quel pazzo di Edo, a Lapo, a Jacopo, alla Delfina,

alla Giulia. Grazie a Bene e alla Sandra, perché se avrete questa tesi in mano è perché loro l'hanno stampata!

Ci sono invece alcune persone che non riesco a ringraziare per i “contributi indiretti alla realizzazione della tesi”. Spero non vi offendiate, ma sparo un NON grazie gigante al quartetto Folliero, Caselli, Vanni e Lligi, per avermi sempre dato motivi per non studiare (spesso buoni, devo ammettere). Non ringrazio neanche il Rispettaho (Innominaho), Berni (ouhhhh!), il Brig..ehm, MattEO, Jack (da oggi “il secco”) Londi, il Bungibongi, tutta gentaccia che sconsiglio vivamente di frequentare se vuoi laurearti. Non ringrazio neanche il Bessi (ciao Bessi!), il Luche, il Pela, Emilio (cosa mi consigli di guardare a un mese dalla laurea?), Nicco, Lucio, la Mery, la Cate, Duccio (iihh!), il Benelli e TUTTI gli altri, neanche su di voi credo ci sia da aggiungere altro (non venite a dirmi che devo mettere tutti i nomi perché sennò vi offendetevi, vi ricordo che vi sto *già* offendendo!). Ah, Robb no, lui un paio di grazie un po' ruffiani se li merita.

Grazie alla Querciola, senza di te non sarebbe stato lo stesso. Grazie alla Van Orley e al suo delirio, per avermi aperto una finestra un po' più grande sul mondo. Grazie a Castelnuovo, grazie a Cate, Aly e Marta, che sopportano la mia pazzia e mi accolgono a braccia aperte tutte le volte. Grazie ad Alessio, perché anche se non gli piace è più o meno la mia stella polare. E infine grazie a TE, che stai leggendo queste righe, se sei arrivato fin qui un po' te lo sei meritato.