



Chimica Fisica Magistrale

Docente
Silvia Orlandi

Appunti di lezione

Redattore:
Alessandro Suprani
alessandro.suprani@studio.unibo.it

Indice

I	Orlandi	2
1	Modellazione Molecolare: Introduzione e Concetti Fondamentali	2
2	Componenti della Modellazione Molecolare	2
3	Scelta del Modello e della Tecnica Computazionale	2
4	Forze Intermolecolari	2
5	Interazioni Elettrostatiche e Distribuzione di Carica	3
6	Momento di Dipolo e Polarizzabilità	3
7	Interazioni di Dispersione	3
II	Spettroscopia	4
1	Prim	4

Parte I

Orlandi

1 Modellazione Molecolare: Introduzione e Concetti Fondamentali

La modellazione molecolare è uno strumento fondamentale per calcolare le proprietà di molecole troppo complesse per essere analizzate manualmente. Sebbene sia possibile teorizzare le interazioni molecolari, l'esperimento rimane il riferimento finale, poiché non possiamo sempre essere certi se un eventuale errore risieda nella teoria, nell'esperimento stesso, o in entrambi. Per questo motivo, è cruciale disporre di un metodo che consenta di simulare molecole e le loro interazioni, poiché le simulazioni fungono da ponte tra i modelli teorici e i dati sperimentali.

Le simulazioni molecolari possono dimostrare l'inadeguatezza di un modello oppure testare l'affidabilità di una teoria. Si rivelano particolarmente utili quando le condizioni sperimentali sono difficili da replicare o quando l'esperimento reale non è facilmente attuabile. Nelle teorie scientifiche, le simulazioni permettono di valutare la bontà della teoria stessa.

1.1 Componenti della Modellazione Molecolare

La modellazione molecolare si compone di due elementi fondamentali: il **modello molecolare** e la **tecnica computazionale** utilizzata. È importante notare che non studiamo il sistema reale, ma un suo modello. Pertanto, la scelta di un modello adeguato è essenziale: un modello è valido finché riesce a riprodurre fedelmente il comportamento del sistema reale.

Un **modello** è una descrizione idealizzata di un sistema, espressa attraverso strumenti matematici, che diventa la base per comprendere, calcolare e prevedere il comportamento del sistema stesso. In generale, i modelli molecolari si dividono in:

- **Modelli atomistici:** rappresentano con dettaglio elevato tutti gli atomi coinvolti.
- **Modelli a grana grossa:** condensano i dettagli atomistici in gruppi (ad esempio, cilindri o altre forme semplificate) caratterizzati da proprietà fondamentali come carica, polarità e dimensioni.

Esiste anche una terza categoria, i **modelli quantomeccanici**, che offrono un livello di dettaglio ancora più elevato, considerando esplicitamente anche gli elettroni.

1.1.1 Scelta del Modello e della Tecnica Computazionale

I modelli a grana grossa sono spesso preferiti per la loro minore complessità computazionale, ma se realizzati correttamente possono comunque fornire informazioni utili. In questi modelli, ogni molecola è rappresentata da una particella rigida con una forma semplice, utile per comprendere il *packing* molecolare (come le molecole si organizzano nello spazio).

La scelta della tecnica computazionale dipende dalla scala temporale e dalla dimensione del sistema in esame. Se l'interesse è rivolto a fenomeni che si sviluppano su tempi lunghi (secondi o decimi di secondo) e coinvolgono sistemi di grandi dimensioni, si ricorre spesso a modelli a grana grossa e tecniche come il **Monte Carlo**. Per fenomeni che avvengono su scale temporali più brevi e sistemi più piccoli, si utilizzano invece metodi come la **dinamica molecolare**. Quando si considerano scale ancora più ristrette, si applicano modelli **quantomeccanici**.

1.2 Forze Intermolecolari

La scelta del modello si basa principalmente sulla comprensione delle forze intermolecolari. Queste forze sono deboli nei gas, rilevanti nei liquidi e molto forti nei solidi. Le principali interazioni intermolecolari sono:

1. **Interazioni repulsive** (principio di Pauli).
2. **Interazioni coulombiane** (tra cariche di segno opposto).

3. **Forze di Van der Waals** (interazioni tra dipoli).

4. **Legami a idrogeno** (interazioni dipolo-dipolo).

Ogni interazione ha un *range di effetto* differente: le interazioni repulsive, ad esempio, hanno un raggio d'azione molto limitato, mentre quelle di Van der Waals si estendono su un raggio più ampio.

1.3 Interazioni Elettrostatiche e Distribuzione di Carica

Le interazioni intermolecolari sono influenzate dalla distribuzione della carica elettrica nelle molecole. Le molecole possono essere descritte come distribuzioni di cariche positive (nuclei) e negative (elettroni), la cui densità di carica può essere calcolata attraverso metodi quantistici, tecniche di diffrazione a raggi X o microscopi a forza atomica (AFM).

Per semplificare il calcolo delle interazioni elettrostatiche, la densità di carica può essere approssimata come una sommatoria di cariche puntuali. L'interazione elettrostatica tra due atomi può essere espressa come una sommatoria di termini coulombiani, dove ogni termine rappresenta il prodotto tra le cariche atomiche diviso per la distanza tra i centri degli atomi.

1.4 Momento di Dipolo e Polarizzabilità

La proprietà che caratterizza molte interazioni intermolecolari è il **momento di dipolo**, misurato in Coulomb-metro o Debye. Questo momento descrive la separazione delle cariche all'interno di una molecola. Le molecole polarizzabili, ovvero quelle in cui è facile modificare la distribuzione degli elettroni, interagiscono tra loro attraverso momenti di dipolo indotti.

La **polarizzabilità** misura la facilità con cui una molecola può essere distorta elettricamente e dipende dalla sua dimensione. In molti casi, si utilizza il **volume di polarizzabilità**, che è paragonabile al volume della molecola.

1.5 Interazioni di Dispersione

Le molecole non polari interagiscono principalmente attraverso le **forze di dispersione** (o forze di London), che derivano da fluttuazioni istantanee della distribuzione di carica. Anche se queste fluttuazioni sono di breve durata, producono comunque interazioni attrattive significative.

La somma delle interazioni di Keesom, Debye e London è nota come **interazione di Van der Waals**, che ha un range d'azione limitato ed è sempre attrattiva.

Un effetto particolare delle forze di London è l'**effetto di ritardo**, che si verifica quando le molecole sono a distanze superiori a 10 nm, causando un decadimento più rapido dell'energia di dispersione rispetto a quanto previsto dal classico modello di D^6 .

Parte II

Spettroscopia

1 Prim

Placeholder per quando inizieremo Elettrochimica.