



Università degli studi di Bari

DIPARTIMENTO INTERATENEO DI FISICA
Corso di laurea triennale in Fisica

Lo stoccaggio dell'idrogeno nei clatrati idrati: strutture e potenziali di interazione

Relatrice:
Prof.ssa Carla Maria
COPPOLA

Laureando:
Antonello
PELLECCHIA

ANNO ACCADEMICO 2016-17

Indice

1	Introduzione	3
2	Strutture degli idrati	5
2.1	Struttura molecolare dell'acqua	5
2.2	I clatrati	8
2.2.1	Geometria e stabilità	9
2.3	Costruzione delle gabbie di idrati	10
3	Dinamica molecolare e simulazioni di immagazzinamento di idrogeno negli idrati	13
3.1	Algoritmo di Verlet	13
3.2	Il software LAMMPS	14
3.3	Costruzione di una cavità	15
3.3.1	Inizializzazione del sistema	15
3.3.2	Potenziali intramolecolari	18
3.3.3	Potenziali intermolecolari	18
4	Risultati delle simulazioni e osservazioni	23
4.1	Simulazione delle cavità	23
4.2	Limiti e margini di miglioramento nelle simulazioni di dinamica molecolare	26
5	Conclusioni	28
A	Vincoli ed equilibrio termico in dinamica molecolare	29
A.1	Termostato e algoritmo di Nosé-Hoover	29
A.2	Vincoli olonomi e algoritmo SHAKE	30

Capitolo 1

Introduzione

L'idrogeno molecolare è uno dei combustibili chimici di più alta densità energetica nota (120 MJ kg^{-1} , Thomas 2000). Questa proprietà ha contribuito a costruire per l'idrogeno, anche nell'immaginario collettivo, una reputazione come potenziale carburante del futuro, già dimostrata a partire dalla seconda metà del secolo scorso e in particolare negli ultimi anni in risposta all'emergere di nuove esigenze.

La necessità di immagazzinare energia per uso in luogo diverso da quello di produzione si mostra in primo luogo nei mezzi di trasporto; in questo ambito, l'alta energia specifica dell'idrogeno e la sua chimica di reazione “pulita” (reagendo con l'ossigeno, rilascia esotermicamente solo vapore acqueo) lo rendono più efficiente e sostenibile dei tradizionali carburanti per motori a combustione interna; per le stesse ragioni, celle a idrogeno vengono correntemente usate come sorgente per i motori nella propulsione spaziale (Griffin e Herridge 2016). Una diversa e più recente prospettiva è l'impiego di celle a combustibile a uso domestico per l'immagazzinamento dell'energia prodotta da fonti rinnovabili a disponibilità intermittente: questo utilizzo si inserisce nel quadro di un'“economia dell'idrogeno” che permetta una conservazione e un trasporto dell'energia in modo sostenibile e autosufficiente.

D'altra parte, l'idrogeno è l'elemento chimico più leggero dell'universo: la densità del gas H_2 è 89 g/m^3 . Questa caratteristica ne limita le potenzialità, rendendo inevitabilmente più complesse (rispetto ai combustibili tradizionali) le tecnologie di conservazione: per qualsiasi impiego di utilità pratica sono richiesti sistemi di riduzione di volume, come la semplice compressione, la condensazione (al punto di ebollizione, circa 20 K a pressione atmosferica) e l'adsorbimento fisico o chimico, che richiedendo lavoro riducono il bilancio netto di energia immagazzinata. Gran parte della sfida nella promozione dell'idrogeno come combustibile sta quindi nello sviluppo di un sistema di stoccaggio con un basso consumo specifico di energia, alta densità di energia relativa (espressa rispetto alla densità dell'idrogeno gassoso), massimo peso specifico e accettabili condizioni di temperatura e pressione richieste. Lo stoccaggio per liquefazione, ad esempio, mostra una densità di energia relativa superiore al 10%, ma un basso contenuto netto di energia, così come i sistemi di adsorbimento fisico ad ammoniaca, mentre la tendenza opposta si verifica per la conservazione in cilindri ad alta pressione (Di Profio et al. 2009).

Questa tesi si concentra su una tecnologia di stoccaggio ad assorbimento fisico (che non modifica cioè lo stato degli elettroni delle molecole immagazzinate) basato su composti solidi cristallini detti *clatrati idrati*, formati da molecole di idrogeno intrappolate in gabbie di acqua. L'attenzione sarà principalmente rivolta all'ela-

borazione di un semplice modello dinamico che permetta di simulare l'evoluzione di questi sistemi ritrovandone le proprietà più tipiche. Nel Capitolo 2, dopo una breve discussione sulla struttura delle molecole d'acqua e dei cristalli di ghiaccio, verranno descritte la composizione e la geometria dei clatrati nelle configurazioni più diffuse in natura, con cenni alle principali tecniche di sintesi volte a migliorare le condizioni di stabilità (e rendere eventualmente accessibile la produzione su larga scala). Nel Capitolo 3 dopo una breve presentazione della teoria della dinamica molecolare verranno discusse le proprietà dell'interazione dei clatrati con le molecole di idrogeno *guest*; saranno quindi considerati i principali campi di forza usati per modellare le interazioni *host-host* e *host-guest*. Alla teoria verrà affiancata la descrizione di un esempio di simulazione di dinamica molecolare su un elementare sistema di idrati. Nel Capitolo 4 saranno qualitativamente discussi i risultati ottenuti dalle simulazioni; verranno infine brevemente riepilogate le difficoltà imposte nella tecnica di simulazione impiegata e le conseguenti limitazioni nella fedeltà all'evidenza sperimentale.

Capitolo 2

Strutture degli idrati

2.1 Struttura molecolare dell'acqua

Il fondamentale costituente di una struttura a clatrati idrati è l'acqua. L'acqua è un composto covalente, la cui molecola è formata da due atomi di idrogeno e uno di ossigeno; poiché quest'ultimo ha sei elettroni di valenza (configurazione elettronica $\text{He } 2s^2 2p^4$), come previsto dal modello VSEPR la struttura della molecola è tetraedrica, con l'ossigeno che occupa la posizione centrale, mentre i due atomi di idrogeno e le due coppie elettroniche solitarie si trovano ai vertici. Tuttavia, la presenza delle coppie solitarie suggerisce che l'angolo di legame sia inferiore rispetto al valore atteso in molecole con geometria tetraedrica perfetta (109.5° , come nel caso della molecola di metano). Conseguentemente, la forma della molecola di acqua è planare e, in particolare, l'angolo osservato formato dai due atomi di idrogeno misura circa 104.5° . La differenza di elettronegatività fra gli elementi costitutivi e la geometria non lineare attribuiscono alle molecole H_2O un momento di dipolo elettrico di 1.85 D (Dickerson, Gray e Haight 1974).

La Figura 2.1 mostra la struttura della molecola e indica l'angolo di legame per due diversi campi di forza. La seconda immagine mostra un angolo di legame più realistico: il potenziale di interazione applicato in questo caso, infatti, tiene in considerazione la repulsione elettromagnetica maggiore applicata dalle coppie di elettroni solitarie dell'atomo di ossigeno rispetto alle coppie di legame. Trascurando questa differenza (come nel potenziale usato nel secondo caso), le quattro coppie si dispongono ai vertici di un tetraedro al cui centro si trova il nucleo dell'atomo di ossigeno. La costruzione del tetraedro può essere effettuata semplicemente a partire da un cubo di lato l , prendendo le diagonali ortogonali di due facce opposte e congiungendo tali vertici con il centro del cubo. In questa maniera si costruisce un tetraedro di lato $l\sqrt{2}$ (Figura 2.1); da semplici considerazioni geometriche si deriva l'angolo di legame: $2 \arctan \sqrt{2} \approx 109.5^\circ$.

Il diagramma di fase dell' H_2O è mostrato nella Figura 2.3. Fra le proprietà insolite dell'acqua visibili nel diagramma di fase c'è l'elevata temperatura del punto triplo, posto a circa 0°C e 0.0068 atm, rispetto agli altri composti formati dall'idrogeno con elementi dello stesso gruppo o periodo dell'ossigeno nella tavola periodica (NH_3 , H_2S , HF); elevata è anche la temperatura di ebollizione. In secondo luogo, la curva di fusione ha pendenza negativa, cioè l'acqua ha densità maggiore allo stato solido.

Entrambe queste proprietà sono spiegate dalla formazione di legami a idrogeno,

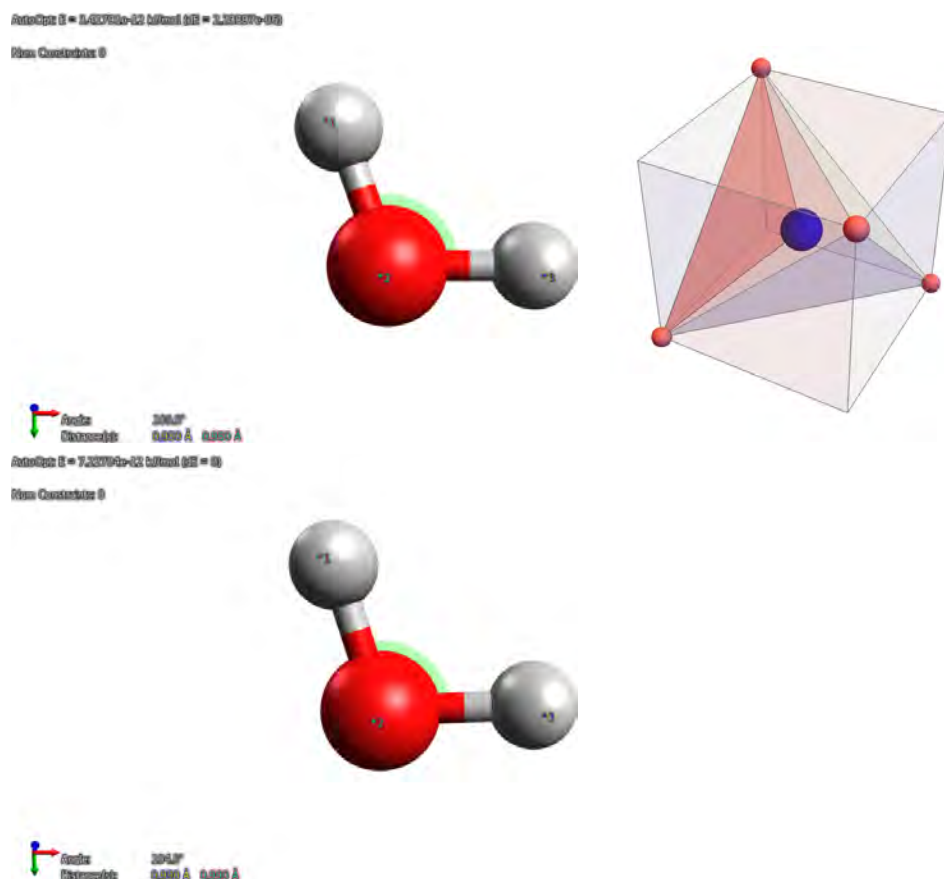


Figura 2.1: Schema della struttura della molecola d'acqua. *Pannello superiore:* struttura derivante dalla applicazione di un campo di forza non ottimizzato per la molecola di acqua. La geometria risulta quella di un tetraetro perfetto (a destra dell'immagine, angolo di legame 109.5°). *Pannello inferiore:* molecola di acqua ottenuta utilizzando un campo di forze ottimizzato e in grado di riprodurre i dati sperimentali. L'angolo di legame in questo caso è 104.5° .

dovuti principalmente alla differenza di elettronegatività fra idrogeno e ossigeno; con un'energia di circa 20 kJ mol^{-1} , questi legami permettono la formazione di strutture più stabili e ordinate rispetto ai composti le cui interazioni intermolecolari sono forze di London o di Van der Waals¹. Allo stato solido, in particolare, i legami a idrogeno consentono la formazione di cristalli (la parola “cristallo” deriva dal greco $\kappa\rho\acute{\upsilon}\sigma\tau\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$, *ghiaccio*) in cui ogni molecola è legata in una struttura tetraedrica a quattro altre molecole tramite legami a ponte; due di questi quattro legami sono dovuti all'interazione dei due atomi di idrogeno, due alle due coppie di elettroni non leganti dell'atomo di ossigeno.

¹Composti come NH_3 , H_2S , già citati, non interagiscono con legami a idrogeno altrettanto forti per l'assenza di coppie di elettroni liberi o per l'elettronegatività più bassa dell'atomo centrale.

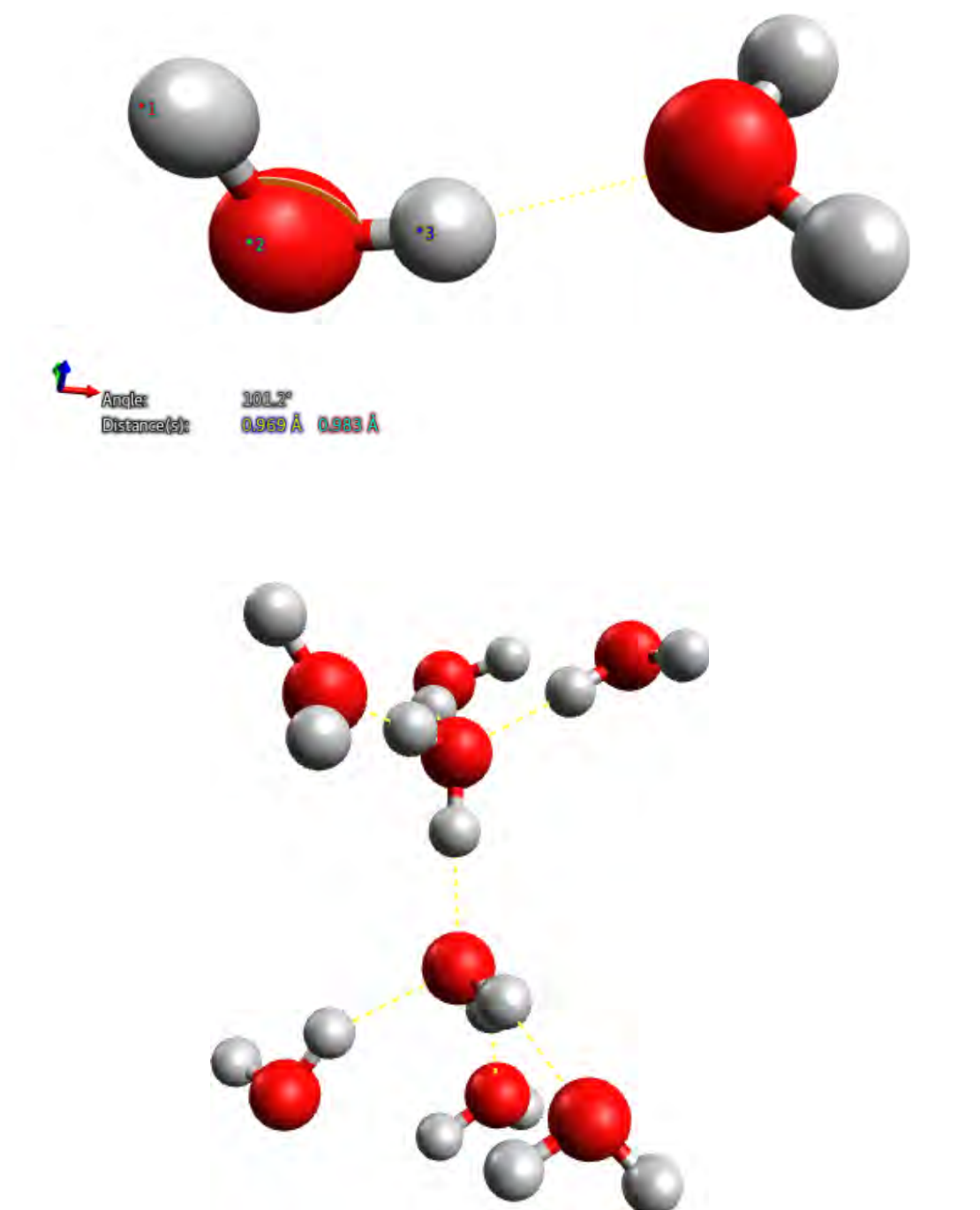


Figura 2.2: In alto, disposizione di due molecole d'acqua legate da un ponte a idrogeno; l'angolo di legame viene compresso. In basso, disposizione di molecole d'acqua legate da ponti a idrogeno in un cristallo di ghiaccio.

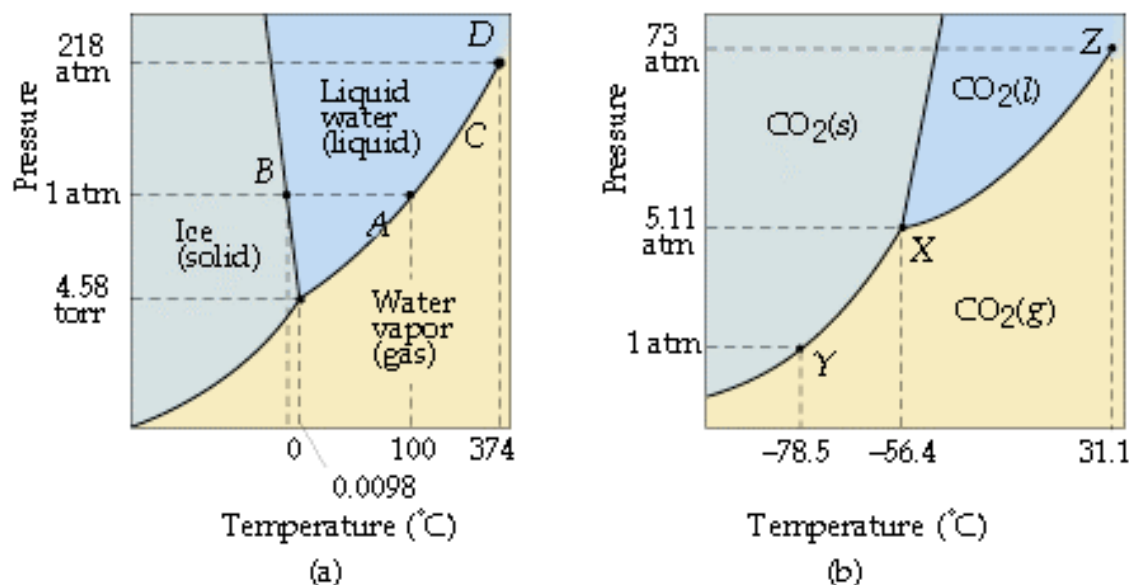


Figura 2.3: Diagramma di fase dell'acqua; per confronto, il diagramma di fase dell'anidride carbonica mostra la pendenza opposta della curva di fusione. Immagine tratta da Fine 2002.

2.2 I clatrati

Una tecnologia di stoccaggio di gas ad adsorbimento fisico ² che ha attratto interesse per il buon compromesso offerto fra densità di energia e condizioni di stabilità (pur trovandosi ancora in fasi primarie di sviluppo) prevede l'intrappolamento delle molecole “ospiti” di idrogeno in gabbie microscopiche di forma poliedrica formate da molecole d'acqua; a livello macroscopico un simile sistema assume stato solido ed è detto *clatrato idrato* (dal latino *clatro*, “chiudere con sbarre”). In questi composti, le molecole d'acqua si posizionano ai vertici della gabbia ospite e sono fra loro unite da legami a idrogeno; altri legami a idrogeno attraggono le molecole d'acqua ai vertici delle altre gabbie, formando una struttura cristallina. La specie intrappolata è invece legata all'acqua da forze deboli di van der Waals.

Noti fin dalle ricerche di Humphry Davy (1810), i clatrati idrati (da qui in poi semplicemente “clatrati” o “idrati”) possono ospitare, a differenti condizioni termodinamiche, diverse molecole apolari (generalmente biatomiche) le quali, non essendo vincolate da legami chimici, mantengono all'interno delle gabbie i gradi di libertà rotazionali. In natura sono stati osservati clatrati di anidride carbonica e di idrocarburi, soprattutto metano (Hester e Brewer 2009): questi ultimi si trovano in grande quantità sui fondali oceanici e nel permafrost, per una energia chimica totale stimata doppia rispetto ai combustibili fossili di tutto il pianeta. Simili composti potrebbero perciò essi stessi essere sfruttati come sorgente energetica di gas naturale, se fosse possibile aggirare le notevoli difficoltà tecniche di recupero. D'altra parte, in ambito industriale, la formazione di idrati di metano provoca spesso l'intasamento delle condutture di petrolio e gas presenti in giacimenti oceanici, richiedendo un'attività di ricerca e sviluppo di sostanze che inibiscano la formazione di clatrati.

²Viene definito adsorbimento fisico quel processo per cui, nell'interazione fra un gas e un substrato solido, non si modifica lo stato degli elettroni delle molecole o degli atomi di gas immagazzinati mediante la formazione di legami chimici con la struttura ospite. Al contrario, quando questa eventualità si verifica, l'adsorbimento viene detto chimico.

Sono inoltre tuttora oggetto di studio ipotesi sul ruolo che gli idrati di metano potrebbero avere nel surriscaldamento globale (la cosiddetta *congettura della pistola a clatrati*): un leggero aumento della temperatura nei fondali oceanici, provocato dall'effetto serra, potrebbe causare la continua liberazione nell'acqua del metano ospite; quest'ultimo, noto gas serra, venti volte più potente dell'anidride carbonica, sarebbe in questo modo rilasciato dagli oceani e porterebbe a un circolo vizioso di surriscaldamento dell'atmosfera con ulteriore liberazione di CH_4 .

2.2.1 Geometria e stabilità

Dal punto di vista chimico, gli idrati sono composti supermolecolari non stechiometrici, perché non presentano proporzioni definite e costanti fra le molecole d'acqua che li costituiscono. A seconda delle condizioni iniziali e delle variabili termodinamiche del sistema, le gabbie possono avere forme diverse, le più frequenti delle quali sono dodecaedrica, tetracaidecaedrica, exacaidecaedrica e icosaedrica. La forma dei poliedri componenti è generalmente indicata nella notazione $a^x b^y$, in cui il solido è composto da x facce da a lati e y facce da b lati.

Ogni gabbia può ospitare una o più molecole di gas. La cella unitaria di un cristallo è quindi generalmente una struttura composta da più gabbie di forme diverse; fra queste, le tre più frequenti sono denominate sI, sII e sH (la prima e l'ultima di forma primitiva, la seconda a facce centrate).

Nome	Forma	Componenti
sI	Cubica	$5^{12}, 5^{12}6^2$
sII	Cubica	$5^{12}, 5^{12}6^4$
sH	Esagonale	$5^{12}, 4^3 5^6 6^3, 5^{12}6^8$

Tabella 2.1: Strutture di idrati più comuni con la forma e il gruppo spaziale di appartenenza (Strobel et al. 2009).

Uno dei vantaggi più evidenti della tecnologia a idrati per l'immagazzinamento dell'idrogeno è la bassa energia di dissociazione, che contribuisce a ridurre il consumo specifico di energia: è sufficiente aumentare la temperatura o ridurre la pressione del sistema oltre i valori di stabilità perché le gabbie si rompano, rilasciando il gas ospite. D'altra parte, la lenta cinetica di formazione (giorni o settimane anche in condizioni di stabilità) richiede l'uso di catalizzatori (come nanoemulsioni di acqua e olio), che aumentano la richiesta di energia di stoccaggio, o strutture di supporto, che incrementano la massa complessiva del sistema. Inoltre, a pressione atmosferica la temperatura di stabilità per un idrato di idrogeno puro (in un cristallo a struttura sII) è 77 K, mentre a temperatura ambiente la pressione di stabilità è di circa 20 000 bar (Veluswamy, Kumar e Linga 2014). Si rende necessario quindi l'ausilio di una terza sostanza, detta *promoter*, che si comporti accanto all'idrogeno come molecola ospite, occupando alcune delle gabbie e rendendo stabile la struttura del clatrato anche in condizioni di temperatura e pressione meno estreme; il risultato è un minor consumo specifico di energia, accompagnato però da una più bassa densità di energia relativa (a causa del minor numero di gabbie disponibili per le molecole di idrogeno). Usando come promoter il tetraidrofurano (THF), ad esempio, è stata

osservata la formazione di clatrati sII di idrogeno a 700 bar e 255 K con un'energia specifica relativa del 3.4% (Sugahara et al. 2009), a fronte di una densità del 6% ottenuta per clatrati di puro H_2 . Nello stoccaggio di idrogeno con THF come promoter è generalmente quest'ultima molecola a occupare la struttura più grande, mentre una o più molecole di H_2 si posizionano nella gabbia secondaria. Risultati leggermente peggiori si ottengono con altri promoter liquidi (ciclopentano, cicloesano e tetraidrotiofene) e gassosi (semplici idrocarburi). Una diversa soluzione è infine l'uso di *semiclitrati*, che si ottengono aggiungendo alla struttura cristallina due specie ioniche di carica opposta, che assumono l'una il ruolo di ospite e l'altra di parte della struttura.

2.3 Costruzione delle gabbie di idrati

Parte delle simulazioni effettuate in questa tesi ha coinvolto l'utilizzo di software per la costruzione e visualizzazione molecole; in particolare, è stato fatto uso del software open-source AVOGADRO (Hanwell et al. 2012). In Figura 2.4 sono riportati i poliedri costituenti le principali gabbie di idrati (sI e sII); la procedura di costruzione di questi poliedri ha richiesto una prima fase in cui sono stati identificati gli atomi fra loro legati. A questo proposito, per facilitare la visualizzazione, sono anche stati utilizzati i cosiddetti “diagrammi di connettività” (riportati nella Figura 2.5). Successivamente, utilizzando la procedura di minimizzazione dell'energia implementata in AVOGADRO, sono state ottenute le configurazioni stabili per i diversi poliedri. Nella Figura 2.6 è invece riportata la gabbia costruita a partire dai poliedri mostrati nella Figura 2.4.

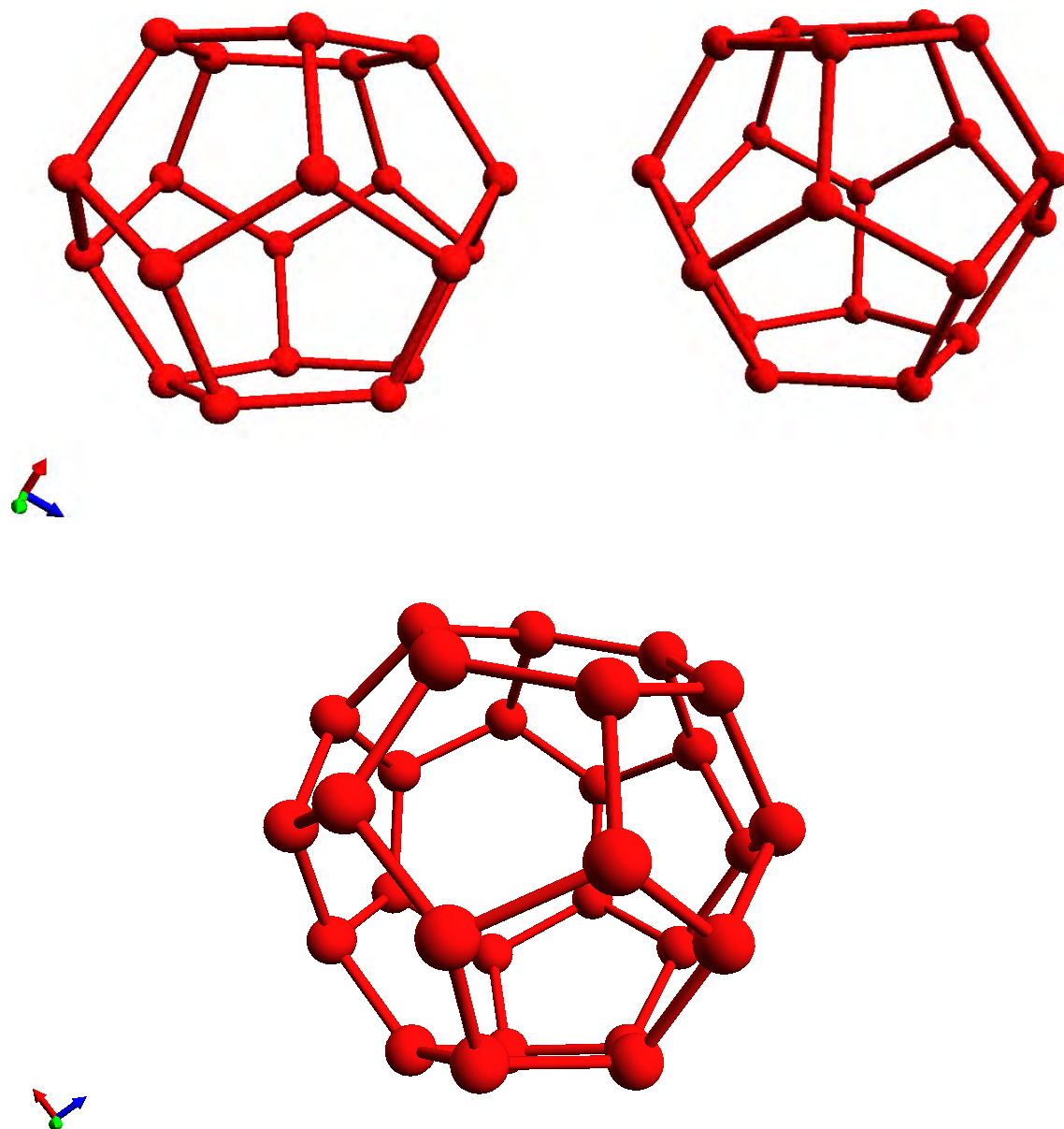


Figura 2.4: Gabbie costitutive le strutture sl ed sll degli idrati. *Pannello superiore:* poliedri 5^{12} (dodecaedro) e $5^{12}6^2$ (tetracaidecaedro); opportunamente combinati, essi formano la struttura sl. *Pannello inferiore:* poliedro $5^{12}6^4$; insieme al poliedro 5^{12} , tale gabbia forma la struttura sll. Tali gabbie sono state riprodotte utilizzando il software AVOGADRO (Hanwell et al. 2012).

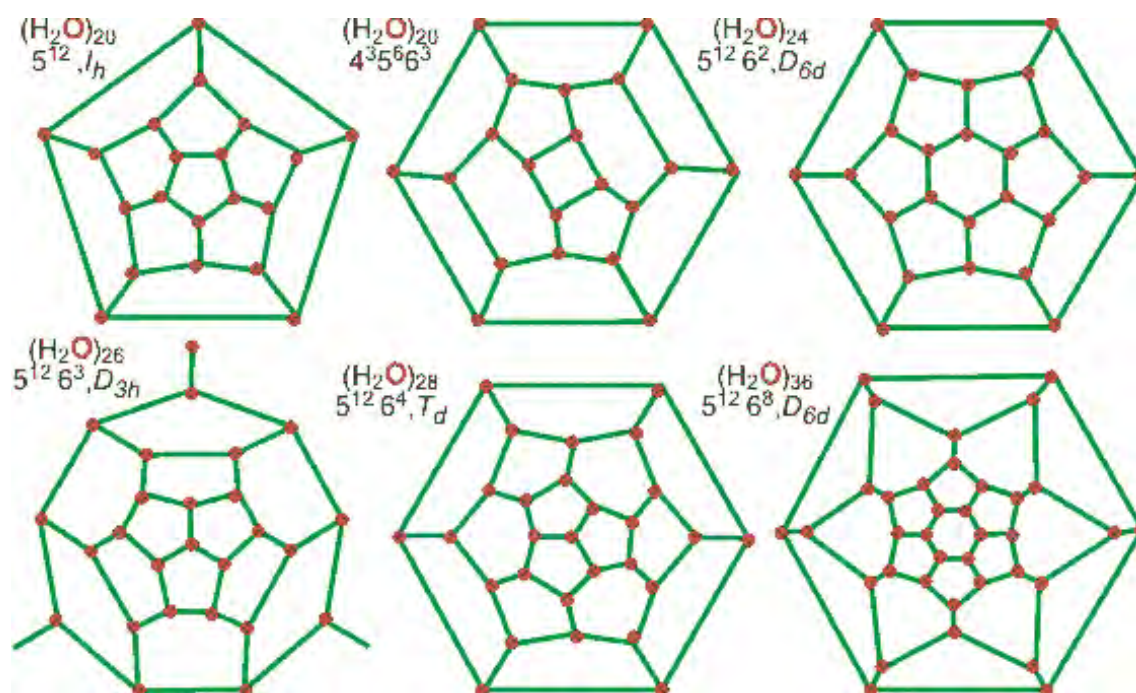


Figura 2.5: Diagrammi di connettività degli idrati. Essi permettono di verificare quali e quanti siano gli atomi di ossigeno, nelle diverse molecole di idrogeno, fra loro connessi tramite legami a idrogeno.

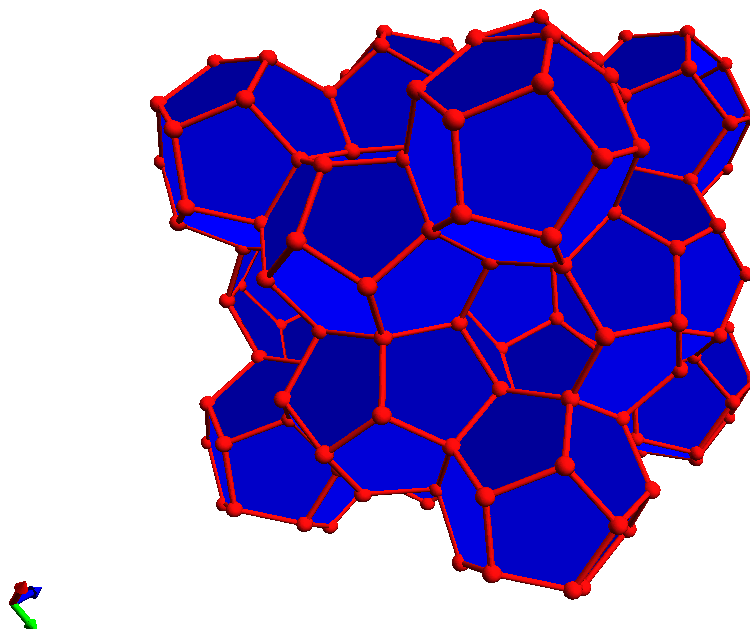


Figura 2.6: Rappresentazione tridimensionale della struttura sl: ogni cavità 5^{12} (S) è circondata da dodici cavità $5^{12}6^2$ (L), disposte in una struttura tetraedrica. Questa struttura è stata riprodotta con l'utilizzo del software AVOGADRO (Hanwell et al. 2012).

Capitolo 3

Dinamica molecolare e simulazioni di immagazzinamento di idrogeno negli idrati

La dinamica molecolare è una tecnica di simulazione basata su un approccio numerico che consente di conoscere l'evoluzione temporale di un sistema meccanico microscopico in un'approssimazione semiclassica. Una simulazione di dinamica molecolare consiste nella risoluzione approssimata (con algoritmi iterativi) dell'equazione del moto del sistema.

3.1 Algoritmo di Verlet

Un sistema di n particelle puntiformi (atomi o molecole) è descritto nello spazio delle fasi $6n$ -dimensionale dalle coordinate cartesiane

$$(\mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t)) = (\mathbf{x}_1(t), \mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{x}_n(t), \mathbf{p}_n(t)),$$

dove \mathbf{x}_i è il vettore posizione della particella i -esima e \mathbf{p}_i è il suo momento coniugato; se $\mathcal{V}(\mathbf{x})$ è il potenziale di interazione fra le particelle, l'evoluzione temporale del sistema è descritta dall'hamiltoniano

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{x})$$

secondo le equazioni di Hamilton:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{p}}_i(t) = -\nabla_{\mathbf{x}_i} \mathcal{H} \\ \dot{\mathbf{x}}_i(t) = \nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H} \\ \mathbf{x}_i^0 = \mathbf{x}_i(0) \\ \mathbf{p}_i^0 = \mathbf{p}_i(0) \end{cases} \quad (3.1)$$

Una simulazione di dinamica molecolare consiste nell'integrazione numerica dell'Equazione 3.1; uno degli algoritmi di più semplice implementazione (e allo stesso tempo alta efficienza) è l'algoritmo di Verlet, una variante del metodo di Eulero per la risoluzione approssimata di equazioni differenziali ordinarie: esso permette

di ottenere una successione $(\mathbf{x}(k\tau), \mathbf{p}(k\tau))$ di coordinate, per k compreso fra 0 e un numero m di step; la costante τ è detta *passo temporale* della simulazione.

L'algoritmo di Verlet è definito dalla seguente espressione:

$$\mathbf{p}_i(t + \tau/2) = \mathbf{p}_i(t) + \tau/2 \mathbf{f}_i(t), \quad (3.2)$$

$$\mathbf{x}_i(t + \tau) = \mathbf{x}_i(t) + \tau \mathbf{p}_i(t + \tau/2)/m_i, \quad (3.3)$$

$$\mathbf{p}_i(t + \tau) = \mathbf{p}_i(t + \tau/2) + \tau/2 \mathbf{f}_i(t + \tau), \quad (3.4)$$

dove $\mathbf{f}_i(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \nabla_{\mathbf{x}_i} \mathcal{H}$ è la forza totale agente sulla particella i -esima.

Per ognuno degli m step impostati, il calcolatore esegue i passaggi sopra riportati iterando su ognuna delle n particelle. Il parametro critico della simulazione è la risoluzione temporale, regolata dal passo τ , che determina la complessità (e la durata) dei calcoli delle traiettorie. Di conseguenza, dato l'alto numero di step (dell'ordine di 10^6) e il gran numero di particelle costituenti, buona parte degli sforzi in quest'ambito è diretta verso l'ottimizzazione delle effettive tecniche di calcolo.

A ogni step, l'operazione che richiede la maggiore potenza di calcolo non è l'integrazione numerica (cioè l'insieme di passaggi algebrici definiti dall'Equazione 3.4), ma il calcolo delle forze $\mathbf{f}_i(\mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t))$ (Plimpton 1995). I potenziali, infatti, hanno generalmente una forma complessa, perché modellano sia i legami intramolecolari sia le interazioni di van der Waals fra molecole (forze di dispersione, di Debye o forze dipolo-dipolo); per una prima semplificazione, perciò, spesso ci si limita ai termini di potenziale generati da sorgenti esterne e a quelli a due corpi, trascurando i potenziali - meno intensi - che rappresentano le interazioni a tre o più corpi. Per un'ulteriore approssimazione si possono scegliere modelli di interazione a corto range, che si annullano oltre una distanza di taglio r_c (dalla sorgente o fra i due corpi interagenti) oltre la quale la forza del potenziale diventa trascurabile: in questo modo, a ogni step il calcolatore si limita a considerare l'interazione di ogni particella con le altre interne a una sfera di raggio finito. Una terza tecnica di semplificazione (Allen 2004) permette invece di ridurre il tempo impiegato per individuare le particelle che si trovano a distanza dalla i -esima minore del raggio di taglio: in normali condizioni, per ogni step, all'iterazione i -esima il calcolatore dovrebbe confrontare con r_c le distanze di tutte le particelle dalla i -esima. Se invece si suddivide il volume della simulazione in un reticolo tridimensionale di passo $l < r_c$, sarà possibile cercare le particelle interagenti con la i -esima solo nei cubi della griglia immediatamente vicini (Figura 3.1).

3.2 Il software LAMMPS

LAMMPS è un simulatore di dinamica molecolare scritto in C++ che usa il metodo di Verlet come algoritmo di default. I file di input di LAMMPS definiscono la geometria e le proprietà dinamiche del sistema da simulare; l'output è un file "traiettoria", contenente, per ogni step temporale, le posizioni di tutti gli atomi del sistema. Le traiettorie descritte da questo file possono essere aperte da un software di visualizzazione, come OVITO (Stukowski 2010).

La geometria del sistema è definita da un elenco di tutte le coordinate posizionali iniziali delle particelle, mentre le velocità iniziali vengono assegnate casualmente da una distribuzione desiderata, con energia di agitazione termica determinata dalla temperatura assoluta impostata; oltre alle posizioni, vengono anche indicati i legami

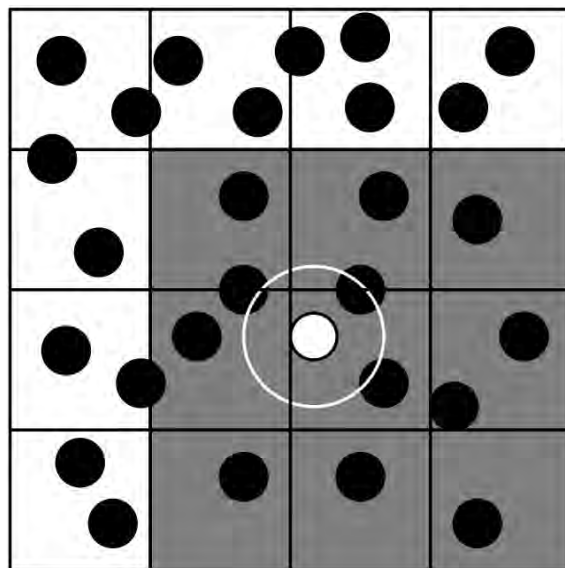


Figura 3.1: Il volume della simulazione viene suddiviso in un reticolo; la circonferenza bianca indica il raggio d'azione del potenziale selezionato. Le particelle che interagiscono con la particella bianca verranno cercate solo all'interno dei quadrati a sfondo grigio.

intramolecolari fra gli atomi e gli angoli di legame all'interno di ogni molecola. La dinamica del sistema viene invece descritta da appropriati potenziali di interazione (intermolecolari e intramolecolari).

La struttura di un file input di LAMMPS verrà mostrata nel caso della gabbia dodecaedrica pentagonale 5^{12} , una delle cavità costituenti la struttura SI degli idrati.

3.3 Costruzione di una cavità

3.3.1 Inizializzazione del sistema

Ogni riga di codice di un file input di LAMMPS è costituita da un comando seguito da delle opzioni; le unità di misura della simulazione, ad esempio, sono definite dal comando `units`, che può assumere valori come `lj` (unità adimensionali), `si` (unità del sistema internazionale) o `real`. Nel caso in analisi sono state scelte le unità `real`, che indicano le distanze in angstrom, i tempi in femtosecondi, le energie in kcal/mol e le cariche elettriche in multipli della carica elementare. Il comando `units` è generalmente il primo del file di input.

Il comando `atom_style` definisce le grandezze attribuite agli atomi del sistema; in molti casi, infatti, per esigenze di calcolo è possibile ignorare le grandezze fisiche (come il momento di quadrupolo elettrico) che influiscono in quantità trascurabili sulla dinamica dell'insieme. A esso si è assegnato il valore `full`, che attribuisce agli atomi legami (e angoli di legame) e cariche elettriche, oltre alle grandezze di default (coordinate spaziali, velocità e tipo di elemento) e alle interazioni fra gruppi di tre o quattro atomi (dihedral e improper, non considerate nel caso in analisi).

Il comando `boundary` definisce le condizioni al contorno per la struttura simulata. In molti casi, il sistema è la cella elementare di un cristallo periodico; se si intende trascurare gli effetti di superficie del cristallo, è possibile impostare condizioni al contorno periodiche in una o più delle tre dimensioni del sistema con il valore `p`. Se

il sistema è periodico in una direzione, ogni particella uscente in quella direzione dal box di simulazione viene persa e sostituita da una particella identica in ingresso nel box nella stessa direzione, dalla faccia opposta.

Occorre comunque notare che questa condizione può modellare solo un cristallo con ampia estensione spaziale; se il sistema è un cubo costituito da 10^6 celle elementari, il 6% delle celle si trova ancora sulla superficie, perciò gli effetti di bordo sono non trascurabili. Nel caso della struttura 5^{12} , lo scopo della simulazione è stato analizzare il comportamento della singola cavità, non dell'intero cristallo: è stato quindi assegnato al comando `boundary` il valore `m m m`, che indica in tutte le direzioni condizioni al contorno non periodiche; se una particella raggiunge le pareti del box di simulazione, essa non viene persa, perché il box si allarga per includerla.

Listing 3.1: Inizializzazione del sistema, file 512.lmp.

<code>units</code>	<code>real</code>
<code>dimension</code>	<code>3</code>
<code>boundary</code>	<code>m m m</code>
<code>atom_style</code>	<code>full</code>
<code>atom_modify</code>	<code>sort 0 0</code>
<code>read_data</code>	<code>512.lmpdat</code>
<code>replicate</code>	<code>1 1 1</code>

La geometria del sistema viene quindi richiamata dal comando `read_data`, che invoca il file esterno `512.lmpdat`. La sintassi di quest'ultimo file è intuitiva: per ogni atomo del sistema vengono indicati un identificativo, la molecola di appartenenza, il tipo di elemento, la carica elettrica e le coordinate di posizione; in modo simile vengono indicati i legami chimici e gli angoli di legame, descritti da un identificativo, un tipo di legame (o angolo) e gli *id* dei due (o tre) atomi legati.

Il listato 3.2 riporta il contenuto del file `512.lmpdat`; si noti che agli atomi di ossigeno e idrogeno sono state rispettivamente assegnate cariche parziali -1.1794 e 0.5897 e, come richiesto dal potenziale TIP4P usato (di cui si discuterà in seguito).

Le velocità iniziali del sistema sono impostate (listato 3.3) dal comando `velocity`: con l'opzione `create` è possibile selezionare una distribuzione di velocità uniforme o, come in questo caso, gaussiana, la cui varianza dipende dalla temperatura impostata. È stata scelta una temperatura di 77 K, la temperatura di stabilità della struttura sII dei clatrati di idrogeno a 20000 atm. Per mantenere costante la temperatura durante la vita del sistema è stato usato il comando `fix` con lo stile `nvt`, che a ogni step temporale riconduce il sistema alla temperatura preimpostata simulando l'equilibrio termico con una sorgente esterna (il numero di sorgenti è controllato dal comando `tchain`). Dal punto di vista matematico, questo procedimento viene realizzato introducendo un grado di libertà aggiuntivo nell'hamiltoniano del sistema, secondo l'algoritmo di Nosé-Hoover (in appendice). Con lo stile di fixing `npt` sarebbe possibile, in modo analogo, definire un ensemble isobarico-isotermico.

Listing 3.3: Scelta delle velocità iniziali, file 512.lmp.

<code>velocity</code>	<code>all create 77.0 4928459 rot yes dist gaussian</code>
<code>fix</code>	<code>ensemble all nvt temp 77.0 77.0 10 tchain 1</code>

Listing 3.2: Struttura della gabbia 5¹² nel formato di input di LAMMPS.

```

62 atoms
41 bonds
20 angles
0 dihedrals
0 impropers
2 atom types
2 bond types
1 angle types
0 dihedral types
0 improper types
-11.31316    13.69071 xlo xhi
-11.31316    13.69071 ylo yhi
-11.31316    13.69071 zlo zhi

Masses
1 1.00794 # H
2 15.9994 # O

Atoms
1 1 2 -1.1794 6.04389 -7.85230 -3.05478 # O
2 1 1 0.5897 5.38185 -7.47408 -2.43992 # H
3 1 1 0.5897 6.49084 -8.48445 -2.45797 # H
# omissis
61 21 1 0.5897 8.18467 -7.57261 -0.36336 # H
62 21 1 0.5897 8.88827 -7.30560 -0.47970 # H

Bonds
1 2 1 21 # O: H
2 2 1 22 # O: H
# omissis
39 2 20 59 # O: H
40 2 20 60 # O: H
41 1 61 62 # H: H

Angles
1 1 22 1 21 # H: O: H
# omissis
20 1 60 20 59 # H: O: H

```

3.3.2 Potenziali intramolecolari

La modellazione dei legami atomici all'interno delle molecole d'acqua richiederebbe una descrizione quantistica che incrementerebbe notevolmente la complessità – e i tempi – di calcolo; mantenendosi in un'approssimazione classica, l'approccio tradizionale della dinamica molecolare consiste nella scelta di potenziali armonici, sia per la lunghezza del legame O-H sia per l'angolo della molecola d'acqua stessa:

$$\mathcal{V}_{intra} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=0}^{n_r} K_r (r_{ij} - r_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k=0}^{n_\theta} K_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2,$$

dove n_r e n_θ sono rispettivamente il numero di legami e il numero di angoli di legame del sistema. In contesti pratici, tuttavia, vista la frequenza di oscillazione tipicamente alta di lunghezze e angoli di legame si tende a considerare le molecole rigide, imponendo vincoli al sistema; questo è l'approccio adottato nel caso in analisi, come verrà spiegato più in dettaglio nella prossima sezione.

3.3.3 Potenziali intermolecolari

Le forze elettromagnetiche fra multipoli molecolari (permanenti e indotti) si manifestano sotto un'ampia gamma di interazioni per cui non esiste spesso un'espressione analitica, perciò i modelli usati contengono generalmente potenziali empirici.

Oltre all'esempio più ovvio, il potenziale coulombiano, una funzione a simmetria sferica di uso frequente per descrivere le interazioni di van der Waals fra due dipoli molecolari è la funzione di Lennard-Jones (Figura 3.2):

$$\mathcal{V}_{\epsilon\sigma}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (3.5)$$

Il primo termine, decrescente, descrive la repulsione degli orbitali elettronici di due molecole causata dalla sovrapposizione delle rispettive funzioni d'onda; la barriera di potenziale verrebbe meglio approssimata da una funzione esponenziale, che viene però sostituita dal termine r^{-12} per semplicità di calcolo (ma senza concrete motivazioni fisiche). Il termine attrattivo, invece, descrive la forza applicata su un dipolo elettrico indotto da un dipolo elettrico di momento p_1 (permanente o istantaneo, cioè generato da fluttuazioni quantistiche nella densità di carica della molecola): il momento del dipolo indotto è $p_2 \propto p_1/r^3$, perciò l'interazione fra i due dipoli è $\mathcal{V}_p \propto p_1 p_2 / r^3 \propto p_1 / r^6$. I parametri ϵ e σ della funzione quantificano rispettivamente la profondità della buca di potenziale e il suo punto di minimo (la distanza di equilibrio è $\sigma\sqrt[6]{2}$); essi dipendono dalle specie interagenti e devono essere determinati sperimentalmente.

Un modello di interazione fra molecole d'acqua popolare per il compromesso fra semplicità di calcolo e accordo con i dati sperimentali è il modello TIP4P (Abascal e Vega 2005), il cui potenziale omonimo combina il potenziale coulombiano e la funzione di Lennard-Jones. La molecola d'acqua è visualizzata come un sistema rigido a quattro corpi, tre dei quali sono i due atomi di idrogeno e l'atomo di ossigeno, con le rispettive masse; una quarta particella, di massa nulla, occupa infine il cosiddetto sito M, posizionato nel piano dell'angolo di legame H-O-H, sulla sua bisettrice. Al sito dell'atomo di ossigeno si attribuisce carica nulla, mentre alla particella M

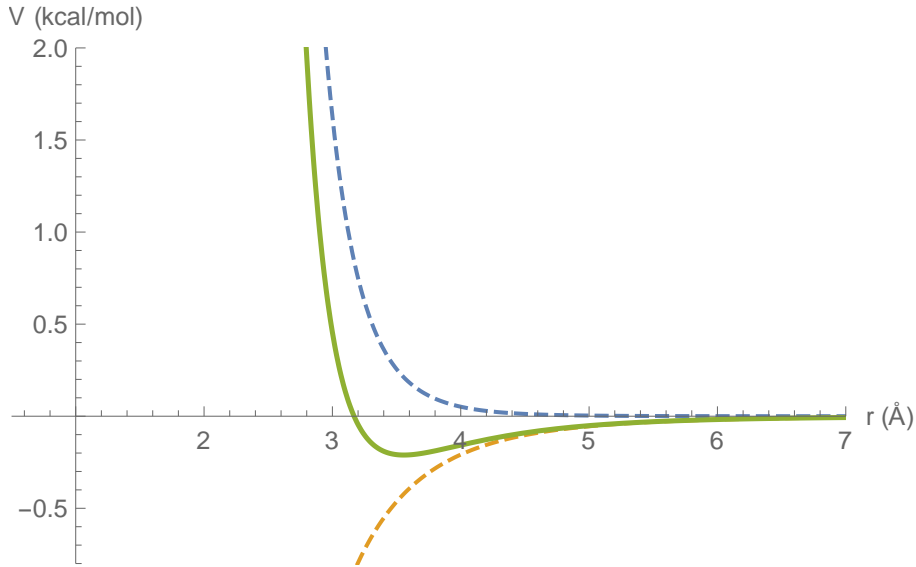


Figura 3.2: Grafico del potenziale di Lennard-Jones (Equazione 3.5) per i valori tipici del modello TIP4P/ice elencati nella Tabella 3.1.

è assegnata carica negativa uguale, in modulo, al doppio della carica parziale degli atomi di idrogeno, in modo da garantire la neutralità della molecola. La rigidità della molecola viene gestita da vincoli olonomi che fissano la lunghezza del legame O-H e la misura dell'angolo H-O-H ai propri valori di equilibrio.

Il potenziale complessivo di interazione fra due molecole H_2O secondo il modello TIP4P è quindi:

$$\mathcal{V}_{tip4p} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^3 \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right],$$

sommando su tutte e tre le cariche di ogni molecola; r_{ab} è la distanza fra i due atomi di ossigeno.

Dall'espressione precedente si deduce che nel modello TIP4P i potenziali dipolo-dipolo vengono visti come legami fra gli atomi di ossigeno, mentre i coefficienti di accoppiamento σ e ϵ per gli idrogeni sono nulli; questa semplificazione rappresenta un artificio rispetto alla realtà sperimentale, perché nelle interazioni fra molecole d'acqua – in particolare nel ghiaccio, la cui struttura è mantenuta rigida da legami a idrogeno – le forze di attrazione si stabiliscono solo fra un atomo di ossigeno della prima molecola e un atomo di idrogeno della seconda.

Cariche parziali, distanza fra il sito O e il sito M, angoli e distanze di legame e coefficienti di Lennard-Jones di accoppiamento O-O devono essere determinati da fit sperimentali. I valori usati per i clatrati (tratti da Alavi, Shin e Ripmeester 2015) sono caratteristici della variante TIP4P/ice, per via dell'affinità di struttura fra i clatrati e i cristalli di ghiaccio; sono riassunti nella Tabella 3.1.

Il potenziale TIP4P è implementato in LAMMPS dallo stile `lj/cut/tip4p/cut` del comando `pair_style`. Esso richiede anche per le molecole d'acqua un potenziale intramolecolare armonico (`harmonic`) per le lunghezze e gli angoli di legame, impostabile con i comandi `bond_style` e `angle_style`; i vincoli sugli stessi legami sono stati impostati con una direttiva `fix shake` (SHAKE è l'algoritmo che modella i vincoli olonomi). Per il termine coulombiano dell'interazione è stato infine scelto un

	q/e	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	m (g/mol)
O	0	3.1668	0.2108	15.9994
H	+0.5200	0	0	1.008
M	-1.0400	0	0	0

	distanza (Å)
O-M	0.1577
O-H	0.9572

	angolo (°)
H-O-H	104.52

Tabella 3.1: Parametri di riferimento del modello TIP4P/ice per la molecola d'acqua.

range di 8.5 Å, mentre per il termine di Lennard-Jones è stato considerato un valore leggermente superiore (8.9 Å) per tener conto della distanza fra l'atomo di ossigeno e la carica fittizia nel sito M.

Il comportamento della cavità 5¹² priva di molecole *guest* centrali è stato simulato per controllo secondo le geometrie e i potenziali fin qui descritti; la traiettoria ottenuta, visualizzata con OVITO, mostra che la struttura non raggiunge l'equilibrio, confermando l'instabilità delle singole gabbie della specie ospite. In particolare, se allo stato iniziale le molecole vengono posizionate molto vicine le une alle altre, queste ultime si dispongono nella configurazione mostrata nell'Figura 3.3: il termine repulsivo del potenziale di van der Waals prevale e l'orientamento spaziale del dipolo delle molecole rispecchia la già discussa approssimazione di non direzionalità applicata dal modello TIP4P, secondo cui le interazioni dipolo-dipolo (e quindi anche i legami a idrogeno) sono considerate come forze di attrazione fra gli ossigeni; gli atomi di idrogeno perciò si orientano verso l'esterno della gabbia, come se non prendessero parte al legame.

Dopo la prima simulazione, al centro della gabbia 5¹² è stata inserita una molecola d'idrogeno. Mentre le molecole *host* nei clatrati sono legate fra loro da ponti a idrogeno, l'interazione fra *host* e *guest* è di tipo dipolo permanente-dipolo indotto, più debole della precedente e ugualmente modellabile con un potenziale di Lennard-Jones (di profondità minore rispetto al modello TIP4P). I valori tabulati usati per i coefficienti di Lennard-Jones (Jasper e Miller 2014) sono indicati nella Tabella 3.2. Lo stile usato il LAMMPS è `lj/charmm/coul/charm`, che prevede un potenziale a corto range provvisto di due parametri, una distanza di taglio inferiore r_1 e una superiore r_2 , fra cui l'interazione viene modulata dalla funzione¹:

$$\phi(r) = \frac{(r_1^2 - r^2)(r_2^2 + 2r^2 - 3r_1^2)}{(r_2^2 - r_1^2)^3}.$$

L'espressione completa del potenziale è quindi:

$$\mathcal{V}_{\text{charmm}}(r) = \begin{cases} \mathcal{V}_{LJ}(r) + \mathcal{V}_C(r) & \text{se } r < r_1 \\ (\mathcal{V}_{LJ}(r) + \mathcal{V}_C(r))\phi(r) & \text{se } r_1 < r < r_2 \\ 0 & \text{se } r > r_2 \end{cases} \quad (3.6)$$

¹Il termine coulombiano, in realtà, è nullo nel caso in analisi, perché le cariche parziali degli atomi di idrogeno nella molecola H₂ sono nulle per garantire la neutralità complessiva).

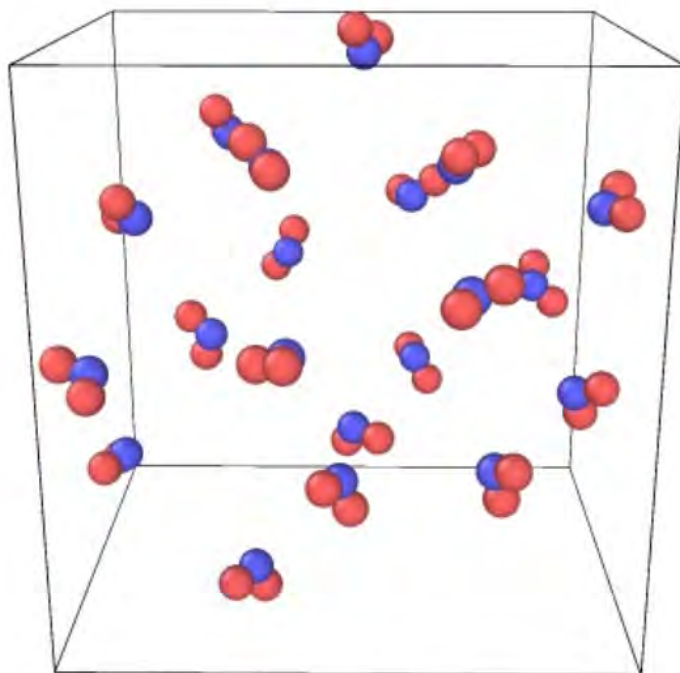


Figura 3.3: Fotogramma di una prima simulazione della gabbia 5^{12} senza molecole ospiti.

Per la lunghezza di legame della molecola H_2 e le masse degli atomi di idrogeno sono stati usati i valori di default forniti dal software AVOGADRO; per i range di taglio si sono assunti i valori di 10 e 13 Å, maggiori dell'estensione spaziale della gabbia 5^{12} .

q/e	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	m (g/mol)	r_{H-H} (Å)	r_1 (Å)	r_2 (Å)
0	2.75	0.039	1.00794	0.74	10	13

Tabella 3.2: Parametri di riferimento per la molecola *host* di idrogeno.

Dopo la definizione delle interazioni intramolecolari, i file input di LAMMPS sono completi una volta definiti il passo temporale e il numero di step; per la simulazione della gabbia 5^{12} è stato inizialmente scelto un *time step* di 1×10^{-4} ps, con un numero totale di 4×10^6 passi. La versione completa dell'input file è riportata nel listato 3.4.

Listing 3.4: Input file di LAMMPS per la simulazione della gabbia 5¹².

```

units                real
dimension            3
boundary             m m m
atom_style           full
atom_modify          sort 0 0

read_data            512.lmpdat
replicate            1 1 1

velocity             all create 77.0 4928459 rot yes\
                    mom yes dist gaussian
fix                  CanonicalEnsemble all nvt\
                    temp 77.0 77.0 1 tchain 1

pair_style            lj/cut/tip4p/cut 2 1 1 1 0.1577 8.9 8.5
pair_coeff            2 2 0.2108 3.1668
pair_coeff            1 1 0.0 0.0
pair_coeff            1 2 0.0 0.0

pair_style            lj/charmm/coul/charmm 10 13
pair_coeff            * * 0.0 0.0
pair_coeff            2 3 0.2108 3.1168

bond_style           harmonic
angle_style          harmonic
dihedral_style       none
improper_style       none
bond_coeff            2 1000.0 0.9572
bond_coeff            1 1000.0 0.74
angle_coeff           1 1000.0 104.52
special_bonds        lj/coul 0.0 0.0 0.0
fix                   RigidOHBonds all shake 0.001 20 50 b 2 a 1

timestep             1.0e-3

dump                  dumpXYZ all xyz 1 512.trj.xyz
thermo_style          one
thermo               50

run                  4000000

```

Capitolo 4

Risultati delle simulazioni e osservazioni

4.1 Simulazione delle cavità

La configurazione descritta nel Capitolo 3 per la simulazione della cavità 5¹² può essere riadattata, con modifiche marginali, per lo studio delle altre gabbie fondamentali delle strutture di idrati. Costruendo delle animazioni è poi possibile osservare direttamente le traiettorie delle molecole dalle coordinate generate da LAMMPS per dedurre alcuni aspetti qualitativi del comportamento delle strutture, verificando anche che si riproducano le osservazioni sperimentali di cui si è trattato nel secondo capitolo.

La durata complessiva della simulazione, secondo i parametri di passo e numero di step già definiti, è di 4×10^{-10} s. La scelta dello step temporale è da attribuire al compromesso cercato fra la potenza di calcolo disponibile e la precisione dell'integrazione numerica; un alto *time step* peggiorerà ovviamente l'approssimazione (che è dell'ordine di τ^3); un alto numero di passi potrebbe invece restituire dati superflui, perché la durata della simulazione potrebbe prolungarsi molto oltre il raggiungimento dell'equilibrio. Le traiettorie vengono osservate a una scala temporale¹ di circa $1 : 10^{11}$.

La simulazione della cella 5¹² è stata eseguita in primo luogo, come già discusso, con gabbia vuota, ottenendo una configurazione instabile: le molecole d'acqua tendono inizialmente a occupare lo spazio vuoto al centro della cavità – come indica la riduzione del volume del box di simulazione – distruggendo la struttura dodecaedrica; il moto appare quindi casuale, anche se (a differenza di quanto avviene nel caso trattato nel capitolo 3, in cui le molecole d'acqua sono inizialmente poste molto vicine fra loro) l'orientamento dei legami segue il modello più realistico dei ponti a idrogeno: come mostrato nella Figura 4.1, i legami O-H sono prevalentemente diretti verso gli atomi di ossigeno delle molecole adiacenti. Quest'osservazione, unita al moto casuale e rapido delle molecole, suggerisce che il sistema si trovi in fase liquida o di solido amorfo². L'effetto è identico per le quattro temperature a cui è stata

¹La durata dell'animazione di una simulazione non dipende dall'effettiva durata della simulazione stessa, ma solo dal numero m di step totali, dal numero s di frame al secondo e dalla frazione f di frame usata nel rendering ($T = m/sf \approx 1 \times 10^2$ s).

²Anche a basse temperature, la presenza di acqua in fase liquida non è da escludersi, per le alte pressioni a cui è sottoposto il sistema (visualizzabili nelle simulazioni di LAMMPS, dell'ordine

effettuata la simulazione (20, 77, 250 e 300 K), con l'ovvia differenza nella velocità dell'agitazione termica.

È stata in questo modo confermata l'assunzione, già enunciata nel Capitolo 2, che i legami fra l'*host* e la specie *guest* siano necessari alla stabilità della struttura, la quale altrimenti collassa.

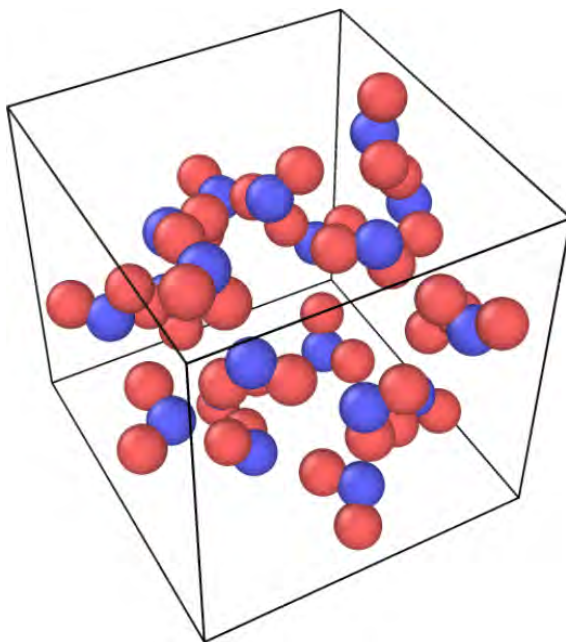


Figura 4.1: Fotogramma della simulazione della gabbia 5^{12} a 77 K vuota; l'orientamento delle molecole è tipico dei legami a idrogeno.

Il procedimento è stato ripetuto a temperatura di 77 K dopo aver posizionato una molecola d'idrogeno al centro della cavità. L'evoluzione del sistema appare in questo caso molto più rapida: all'istante iniziale le molecole d'acqua sono già posizionate ai vertici del dodecaedro, ma hanno orientamento casuale; in un tempo molto breve (circa 10^5 passi) ruotano disponendosi, ancora una volta, nella configurazione tipica di un cristallo legato da ponti a idrogeno (dopo un leggero riposizionamento). L'equilibrio viene raggiunto molto velocemente e nello stato finale non si nota nessun moto delle molecole. Questi dettagli suggeriscono che la struttura formatasi si possa assimilare a un cristallo di ghiaccio, la cui somiglianza con i clatrati è stata infatti notata già dalla loro prima scoperta.

Il risultato ottenuto per la gabbia 5^{12} garantisce la validità del modello usato per l'interazione acqua-acqua e acqua-idrogeno. Occorre però osservare che in alcune fasi della simulazione si sono manifestati rari movimenti “artefatti” fra molecole d'acqua entrate in contatto; questi movimenti appaiono come brevi scatti e possono essere attribuiti a repulsioni accidentali troppo intense fra le molecole più vicine per effetto della barriera di potenziale nella funzione di Lennard-Jones, che diverge per $r_{ij} \rightarrow 0$. Un altro effetto irrealistico osservato è la momentanea compenetrazione di due atomi di idrogeno appartenenti a due diverse molecole H_2O , dovuta al fatto che la posizione di equilibrio del potenziale di Lennard-Jones e la lunghezza del legame O-H sono dello stesso ordine di grandezza (il rapporto fra i due è di circa 3 a 1);

di 10^3 atm). Si ricordi infatti (dal diagramma di fase, Figura 2.3) che la pendenza della curva di liquefazione dell'acqua è negativa.

realisticamente, la repulsione fra le shell elettroniche esterne dovrebbe essere troppo alta per permettere un contatto.

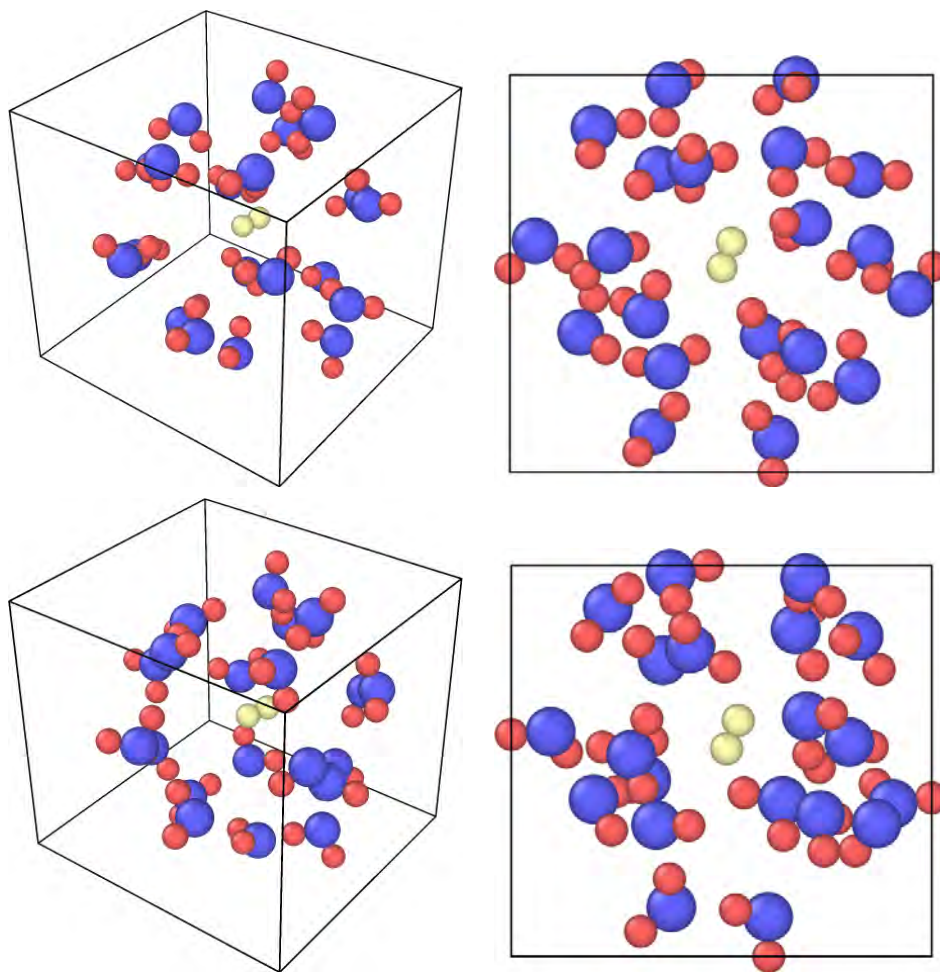


Figura 4.2: Fotogrammi iniziale e finale della simulazione della gabbia 5^{12} a 77 K con una molecola di idrogeno *guest*. In basso, gli stessi fotogrammi in proiezione dall'alto; confrontare la direzionalità degli atomi di idrogeno nelle molecole d'acqua per osservare la formazione dei ponti a idrogeno.

Aggiungendo una seconda molecola di idrogeno alla struttura precedente si può osservare il doppio riempimento della gabbia 5^{12} (Figura 4.3); il comportamento delle molecole ospiti è identico al caso precedente, con un equilibrio raggiunto velocemente. Le molecole di idrogeno, invece, subiscono solo una leggera rotazione rispetto alla configurazione iniziale, mantenendo fra loro una disposizione ortogonale; in letteratura sono anche presenti esempi di comportamento repulsivo (di antilegame) (Sebastianelli et al. 2007), verificati sotto particolari condizioni.

La simulazione con una molecola *guest* è stata ripetuta per la gabbia tetracaedrica $5^{12}6^2$, senza variazioni nei file di input o nei potenziali, per una temperatura di 77 K; il risultato (Figura 4.4) è qualitativamente identico al precedente, con una fase transitoria molto breve e un riorientamento spaziale delle molecole d'acqua.

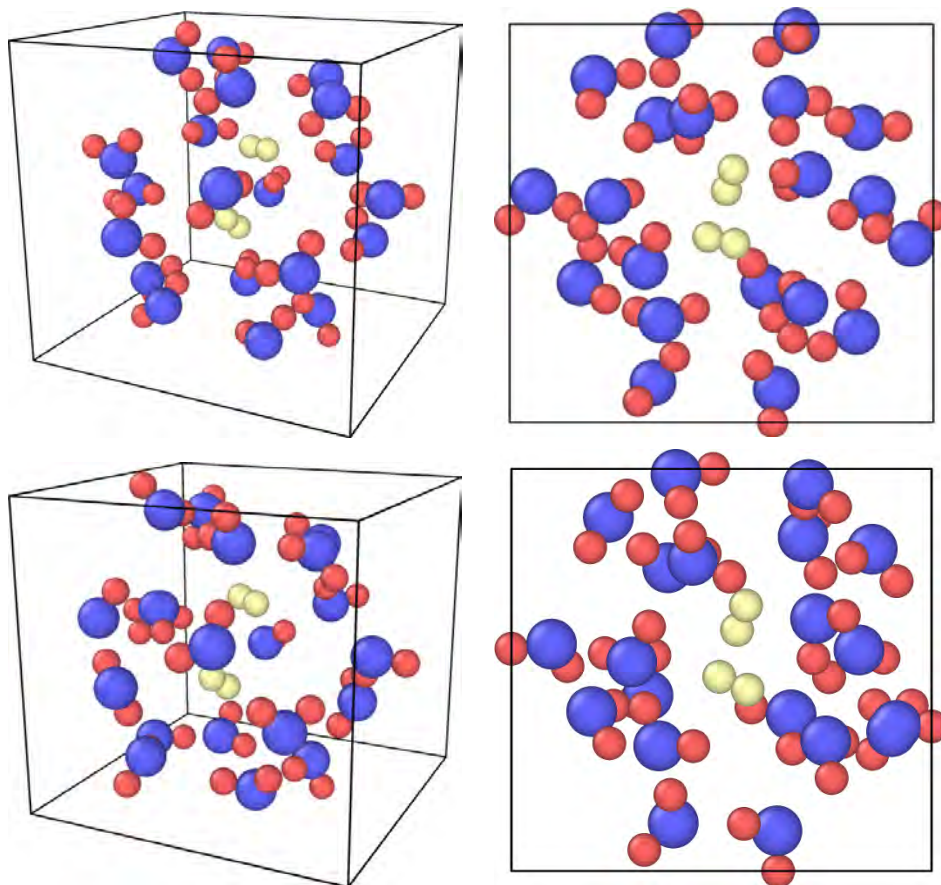


Figura 4.3: Gabbia 5^{12} contenente due molecole di idrogeno, all'inizio della simulazione e all'equilibrio.

4.2 Limiti e margini di miglioramento nelle simulazioni di dinamica molecolare

I potenziali di interazione hanno una cruciale importanza nelle simulazioni di dinamica molecolare; la loro definizione e parametrizzazione, insieme alle ipotesi assunte per le interazioni a lungo raggio, garantiscono validità fisica del sistema simulato. Per questo motivo, indipendentemente dalla formulazione specifica adottata nel modello (classica o quantistica nel caso di calcoli *ab initio*), la verosimiglianza delle interazioni modellate dai potenziali scelti è fondamentale. Come precedentemente notato, la simmetria sferica del potenziale di Lennard-Jones previsto dal modello TIP4P non permette di osservare in tutti i casi la direzionalità dei legami a idrogeno; in altre parole, la rotazione delle molecole viene trattata come causata dal solo termine coulombiano.

Legata ai potenziali di interazione è la scelta dello step temporale. In linea di principio, essa limita le possibilità predittive (e di verifica) delle simulazioni svolte per sistemi in cui il costo di calcolo è più significativo (tipicamente per sistemi contenenti un numero di atomi dell'ordine $\sim 10^3$ e più); i tempi di simulazione non crescono solo con un incremento del *time step* e del numero di passi, ma anche in accordo con il numero di iterazioni eseguite a ogni step. In particolare, gli algoritmi **fix** (usati nelle direttive **fix nvt** e **fix shake**) sono i più onerosi in termini di risorse computazionali a causa della complessità dei calcoli richiesti, come viene

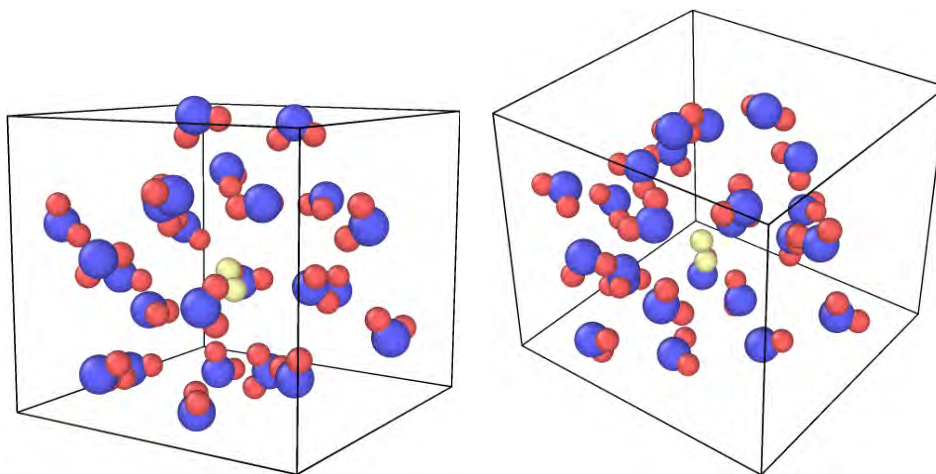


Figura 4.4: Gabbia $5^{12}6^2$ con una molecola *guest* di idrogeno, all'inizio della simulazione e all'equilibrio.

descritto in appendice. Il comando `fix nvt`, ad esempio, richiede la definizione di un parametro temporale `Tdamp` che indichi l'intervallo entro cui la temperatura del sistema debba tornare alla temperatura del termostato. Un `Tdamp` troppo basso rallenta il calcolo perché richiede il calcolo di parametri più alti in modulo, oltre a coinvolgere fluttuazioni più rapide negli impulsi, mentre un valore troppo alto permetterebbe deviazioni elevate dalla temperatura di equilibrio; nelle simulazioni svolte al parametro `Tdamp` sono stati assegnati valori sempre compresi fra 100τ e 1000τ .

Le simulazioni effettuate in questa tesi non hanno tenuto in conto del processo di cristallizzazione e della presenza di possibili catalizzatori e promoter, così come da pratica sperimentale. In futuro, simulazioni della dinamica del processo di stoccaggio di idrogeno dovranno includere tali effetti, in modo da avere una descrizione quanto più realistica del sistema idrato-idrogeno.

Capitolo 5

Conclusioni

In questa tesi è stato analizzato il ruolo di una particolare classe di ghiacci di acqua, gli idrati, nello stoccaggio di gas. In particolare, a questo scopo sono state descritte le possibili configurazioni e strutture che, in opportune condizioni di temperatura e pressione o in presenza di molecole stabilizzatrici e catalizzatori (fondamentali nell'ottica di eventuali prospettive di applicazione), possono presentarsi in natura. Con l'uso del software AVOGADRO sono stati creati e visualizzati i poliedri base delle strutture sI e sII degli idrati, ottimizzate con il campo di forza MMFF94, il quale include i termini di legame a idrogeno. A partire dalle strutture a gabbia create con AVOGADRO, sono state eseguite delle simulazioni di dinamica molecolare utilizzando il software open-source LAMMPS. All'interno dei poliedri sono state inserite una o più molecole di idrogeno molecolare. Le interazioni fra le molecole di acqua a formare la struttura ospite e fra molecole di acqua e atomi di idrogeno delle molecole intrappolate nella struttura sono state descritte da potenziali tipo Lennard-Jones, così come da comune pratica adottata in simulazioni di questo tipo presenti in letteratura. Al variare dei parametri a cui queste simulazioni sono sensibili (in particolar modo temperatura e passo di calcolo) è stato possibile descrivere le traiettorie di ciascun atomo del sistema e il moto di agitazione termica.

Data la competitiva efficienza degli idrati nella tecnologia di stoccaggio di idrogeno (si veda Figura 5.1), un possibile futuro sviluppo delle simulazioni presentate in questo lavoro di tesi risiede nella caratterizzazione dell'efficienza in funzione delle pressioni di lavoro e del promoter chimico adottato.

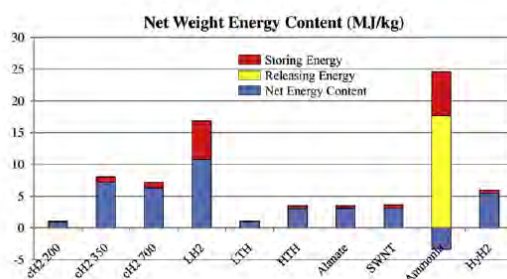


Figura 5.1: Efficienza degli idrati confrontata con dati relativi ad altre tecnologie di stoccaggio di idrogeno (Di Profio et al. 2009). Al netto dell'energia impiegata nel processo di stoccaggio e di estrazione dell'idrogeno, i clatrati idrati (ultima barra dell'istogramma) presentano prestazioni confrontabili anche con l'idrogeno liquido (che rappresenta il combustibile con la più elevata capacità volumetrica).

Appendice A

Vincoli ed equilibrio termico in dinamica molecolare

A.1 Termostato e algoritmo di Nosé-Hoover

In un ensemble isocoro-isotermo (NVT), l'equilibrio termico con una sorgente a temperatura costante deve essere garantito a ogni step di una simulazione di dinamica molecolare. Secondo il principio di equipartizione dell'energia, a ogni grado di libertà di un sistema termodinamico è associato un termine di energia interna pari a $kT/2$, dove $k \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ è la costante di Boltzmann. Per un sistema di $3n$ particelle in equilibrio termico a temperatura T si ha quindi

$$\sum_{i=0}^n \frac{p_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2}n kT. \quad (\text{A.1})$$

Se il sistema non è in equilibrio termico ma è a contatto con una sorgente di calore, l'uguaglianza precedente non è valida e lo scambio di energia si può quantificare con una forza di tipo viscoso (cioè proporzionale alla velocità delle particelle), acceleratrice o frenante, che riconduca gli impulsi alla validità della A.1. Detto $\zeta(t)$ il coefficiente della forza d'attrito, la dinamica del sistema si modifica secondo la trasformazione:

$$\mathbf{f}_i \rightarrow \mathbf{f}_i - \zeta \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}. \quad (\text{A.2})$$

Se ζ è positivo, la velocità media del sistema decresce e così anche la temperatura, che si porta al di sotto del valore di equilibrio; in queste nuove condizioni ζ dovrà decrescere per permettere un aumento dell'energia media. Di conseguenza, la variazione nel tempo della funzione ζ quantifica la differenza fra l'energia interna e l'equivalente in energia della temperatura:

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=0}^n \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{g}{2} kT \right).^1$$

Il coefficiente Q determina la velocità con cui il sistema torna all'equilibrio termico; esso corrisponde in LAMMPS al parametro `Tdamp` del comando `fix nvt`, che come discusso nel capitolo 3 permette di scegliere un ensemble canonico.

¹In questo caso, $g = 3n + 1 \approx 3n$, perché il parametro ζ è un nuovo grado di libertà del sistema.

Ovviamente, una simile aggiunta modifica l'equazione del moto, che non ha più forma hamiltoniana per la dipendenza dell'energia potenziale dall'impulso; l'algoritmo di integrazione numerica usato per la simulazione deve essere modificato per includere la dipendenza della dinamica dalla variabile ζ . Nel metodo di Verlet (Equazione 3.4) è sufficiente applicare ancora la sostituzione A.2 e aggiungere un'operazione per il calcolo dei valori approssimati di ζ al primo ordine:

$$\zeta(t + \tau) = \zeta(t + \tau/2) + \frac{\tau}{2Q} \left(\sum_{i=0}^n \frac{p_i(t + \tau/2)^2}{2m_i} - \frac{g}{2} kT \right), \quad (\text{A.3})$$

$$\zeta(t + \tau/2) = \zeta(t) + \frac{\tau}{2Q} \left(\sum_{i=0}^n \frac{p_i(t)^2}{2m_i} - \frac{g}{2} kT \right). \quad (\text{A.4})$$

A.2 Vincoli olonomi e algoritmo SHAKE

In meccanica lagrangiana, i vincoli olonomi imposti a un sistema vengono formalizzati con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange (Moore 1999): detta σ la funzione delle coordinate posizionali tale che il vincolo sia soddisfatto dall'uguaglianza

$$\sigma(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = 0, \quad (\text{A.5})$$

la dinamica viene modificata dalla sostituzione

$$\mathbf{f}_i \rightarrow \mathbf{f}_i - \lambda \mathbf{g}_i, \text{ con } \mathbf{g}_i = \nabla_{\mathbf{x}_i} \sigma,$$

dove il moltiplicatore di Lagrange λ è ottenibile dalla risoluzione simultanea dell'Equazione A.5 e della legge della dinamica. Un vincolo sulla lunghezza di legame fra due atomi di vettori posizione \mathbf{x}_a e \mathbf{x}_b verrebbe ad esempio espresso dalla funzione

$$\sigma(\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b) = (\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b) \cdot (\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_b) - l^2.$$

In dinamica molecolare è necessario, in modo simile al caso del metodo di Nosé-Hoover, aggiungere il calcolo del coefficiente λ all'algoritmo di integrazione numerica. L'algoritmo SHAKE prevede che i vincoli vengano rispettati solo alla fine di ogni time step: di conseguenza il vettore impulso della particella i -esima all'istante $t + \tau/2$ (limitandoci a un solo vincolo che coinvolga una sola coordinata) è

$$\mathbf{p}_i(t + \tau/2) = \mathbf{p}_i(t) + \tau/2(\mathbf{f}_i(t) + \lambda \mathbf{g}_i(t));$$

si ottiene allora il vettore posizione all'istante $t + \tau$:

$$\mathbf{x}_i(t + \tau) = \mathbf{x}_i(t) + \tau \frac{\mathbf{p}_i(t + \tau/2)}{m_i} = \mathbf{x}_i^*(t + \tau) + \lambda \frac{\mathbf{g}_i(t)}{2m_i} \tau^2,$$

dove $\mathbf{x}_i^*(t + \tau)$ è il corrispondente vettore posizione per il sistema non vincolato. Risolvendo l'equazione algebrica

$$\sigma \left(\mathbf{x}_i^*(t + \tau) + \lambda \frac{\mathbf{g}_i(t)}{2m_i} \tau^2 m_i \right) = 0$$

si ottiene un primo valore di λ ; da questo valore si possono determinare con migliore approssimazione $\mathbf{x}_i(t + \tau)$ e $\mathbf{p}_i(t + \tau/2)$: gli ultimi passaggi vengono ripetuti per ogni step temporale fino a convergenza (o comunque fino a un numero fissato di iterazioni). In LAMMPS la soglia di convergenza e il numero massimo di iterazioni sono rispettivamente controllati dai parametri `tol` e `iter` del comando `fix shake`.

Bibliografia

- Abascal, J. L. F. e C. Vega (2005). «A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005». In: *The journal of chemical physics* 123. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2121687>.
- Alavi, Saman, Kyuchul Shin e John A. Ripmeester (2015). «Molecular Dynamics Simulations of Hydrogen Bonding in Clathrate Hydrates with Ammonia and Methanol Guest Molecules». In: *Journal of chemical and engineering data* 60, pp. 389–397. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/je5006517>.
- Allen, Michael P. (2004). *Introduction to molecular dynamics simulation*. URL: <https://udel.edu/~arthij/MD.pdf>.
- Di Profio, Pietro et al. (2009). «Comparison of hydrogen hydrates with existing hydrogen storage technologies: Energetic and economic evaluations». In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34, pp. 9173–9180. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.056>.
- Dickerson, Gray e Haight (1974). *Chemical principles*. 2nd ed. W. A. Benjamin, Inc. ISBN: 0905323643.
- Fine, Leonard (2002). *Phase diagram of water*. URL: <http://www.columbia.edu/itc/chemistry/environmental/lectures/week2.pdf>.
- Griffin, Amanda e Linda Herridge (2016). *Ultra-Cold Storage - Liquid Hydrogen may be Fuel of the Future*. URL: <https://www.nasa.gov/content/liquid-hydrogen-the-fuel-of-choice-for-space-exploration>.
- Hanwell, Marcus D. et al. (2012). «Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform». In: *Journal of Cheminformatics* 4.1, p. 17. ISSN: 1758-2946. DOI: 10.1186/1758-2946-4-17. URL: <http://dx.doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.
- Hester, Keith C. e Peter G. Brewer (2009). «Clathrate Hydrates in Nature». In: *Annual Review of Marine Science* 1, pp. 303–327. DOI: <http://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163824>.
- Jasper, Ahren W. e James A. Miller (2014). «Lennard-Jones parameters for combustion and chemical kinetics modeling from full-dimensional intermolecular potentials». In: *Combustion and Flame* 161, pp. 101–110. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.08.004>.
- Moore, Ross (1999). *Constrained molecular dynamics*. URL: https://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/Constrained_molecular_dynamics.html.
- Plimpton, Steve (1995). «Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics». In: *Journal of Computational Physics* 117, pp. 1–19. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
- Sebastianelli, Francesco et al. (2007). «Hydrogen Molecules in the Small Dodecahedral Cage of a Clathrate Hydrate: Quantum Translation-Rotation Dynamics of

- the Confined Molecules». In: *Journal of physical chemistry* 111, pp. 2497–2504. DOI: <http://doi.org/10.1021/jp067318j>.
- Strobel, Timothy A. et al. (2009). «Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage». In: *Chemical Physics Letters* 478, pp. 97–109. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.063>.
- Stukowski, A. (2010). «Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool». In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 1. DOI: <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>.
- Sugahara, Takeshi et al. (2009). «Increasing Hydrogen Storage Capacity Using Tetrahydrofuran». In: *Journal of the American Chemical Society* 131, pp. 14616–14617. DOI: <http://doi.org/10.1021/ja905819z>.
- Thomas, George (2000). *Overview of Storage Development DOE Hydrogen Program*. URL: <https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/storage.pdf>.
- Veluswamy, Hari Prakash, Rajnish Kumar e Praveen Linga (2014). «Hydrogen storage in clathrate hydrates: Current state of the art and future directions». In: *Applied Energy* 122, pp. 112–132. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.063>.