

# **ANALISI DEI RISULTATI DI SIMULAZIONI COMPUTAZIONALI DEL PROCESSO DI ADSORBIMENTO DI ACQUA SU MODELLI DI PARTICOLATO ATMOSFERICO**

**Relatore:**

Prof. Claudio GRECO

**Correlatore:**

Prof. Ugo Renato COSENTINO

**Tesi di Laurea di:**

Giorgio CARBONE

Matr. 811974



# / Aerosol atmosferici

---

## ❑ Sistemi colloidali:

- Fase dispersa -> particolato solido o liquido di diametro 0.01-10  $\mu\text{m}$
- Fase disperdente -> gas atmosferici

## ❑ Composizione dipende dalla fonte (sale marino, polveri industriali...)

## ❑ Impatto ambientale:

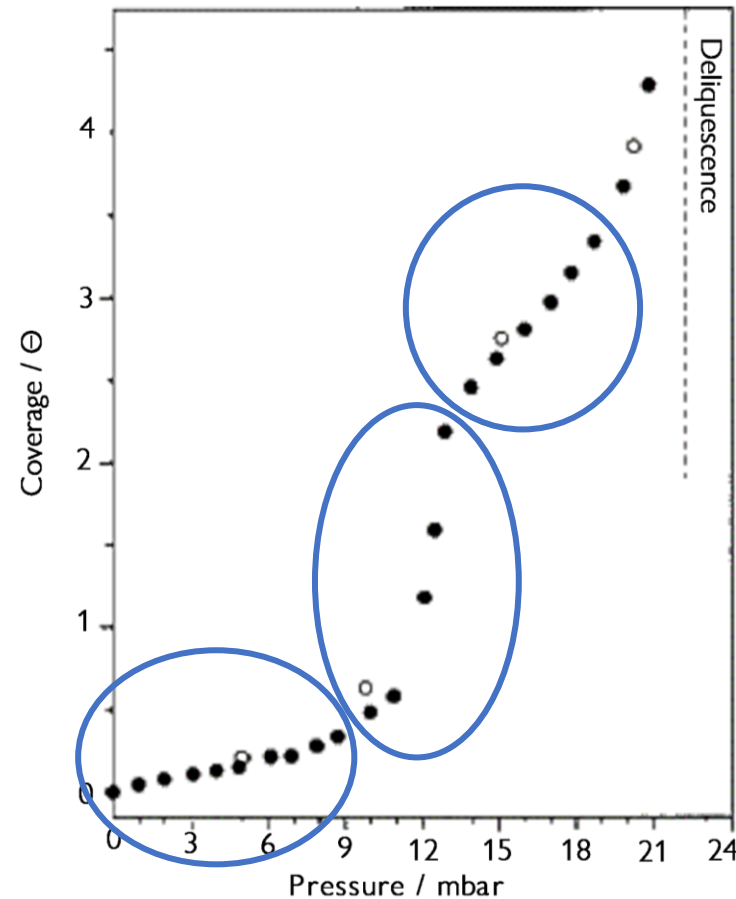
- Influenzano le proprietà chimiche dell'atmosfera
- *Scattering* della radiazione -> riduzione visibilità
- Proprietà igroscopiche -> nuclei di condensazione

## ❑ Acqua adsorbita sulla superficie ne altera le proprietà (stato fisico, dimensione...)



# / Studio Sperimentale

- ❑ Studio dell'adsorbimento di acqua su NaCl, mediante spettroscopia FTIR
- ❑ Individuate tre regioni:
  - $\Theta \leq 0.5$ : regione a **bassa copertura**, andamento lineare  $\rightarrow$  legami a idrogeno laterali
  - $0.5 \leq \Theta \leq 2.5$ : regione di **transizione**, andamento quasi verticale
  - $2.5 \leq \Theta \leq 3.5$ : regione ad **alta copertura**, crescita più lenta  $\rightarrow$  legami a idrogeno isotropici
  - A *coverage* più alti: va a deliquescenza
- ❑ **Cluster** di molecole d'acqua sulla superficie



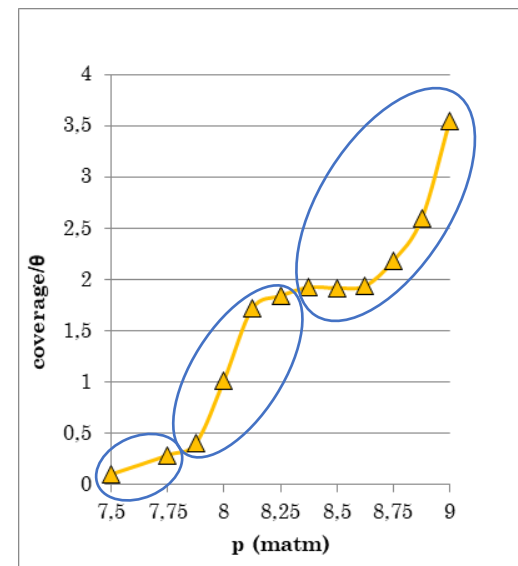
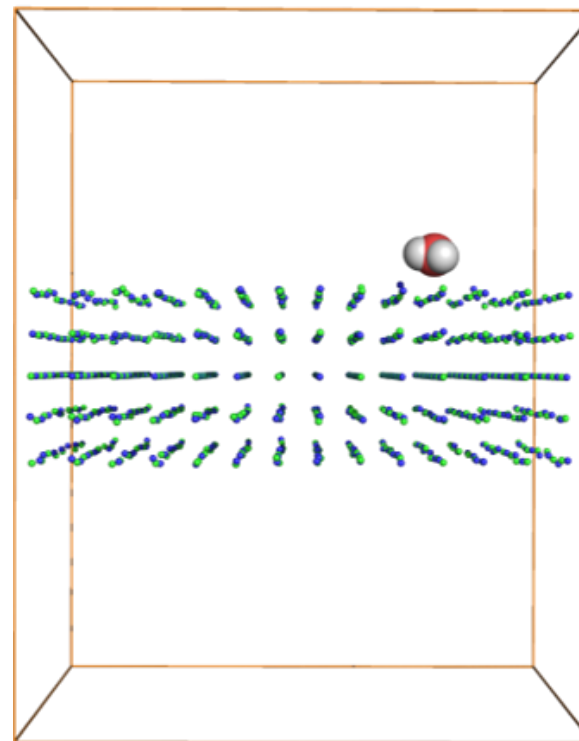
Isoterma di adsorbimento di acqua su NaCl a 24°C

Tratta da: M.C. Foster, G. E. Ewing, 2000, The Journal of Chemical Physics, 112, 6817

# / Simulazioni Computazionali

Studio dei fenomeni aggregativi tramite analisi dei risultati di simulazioni computazionali:

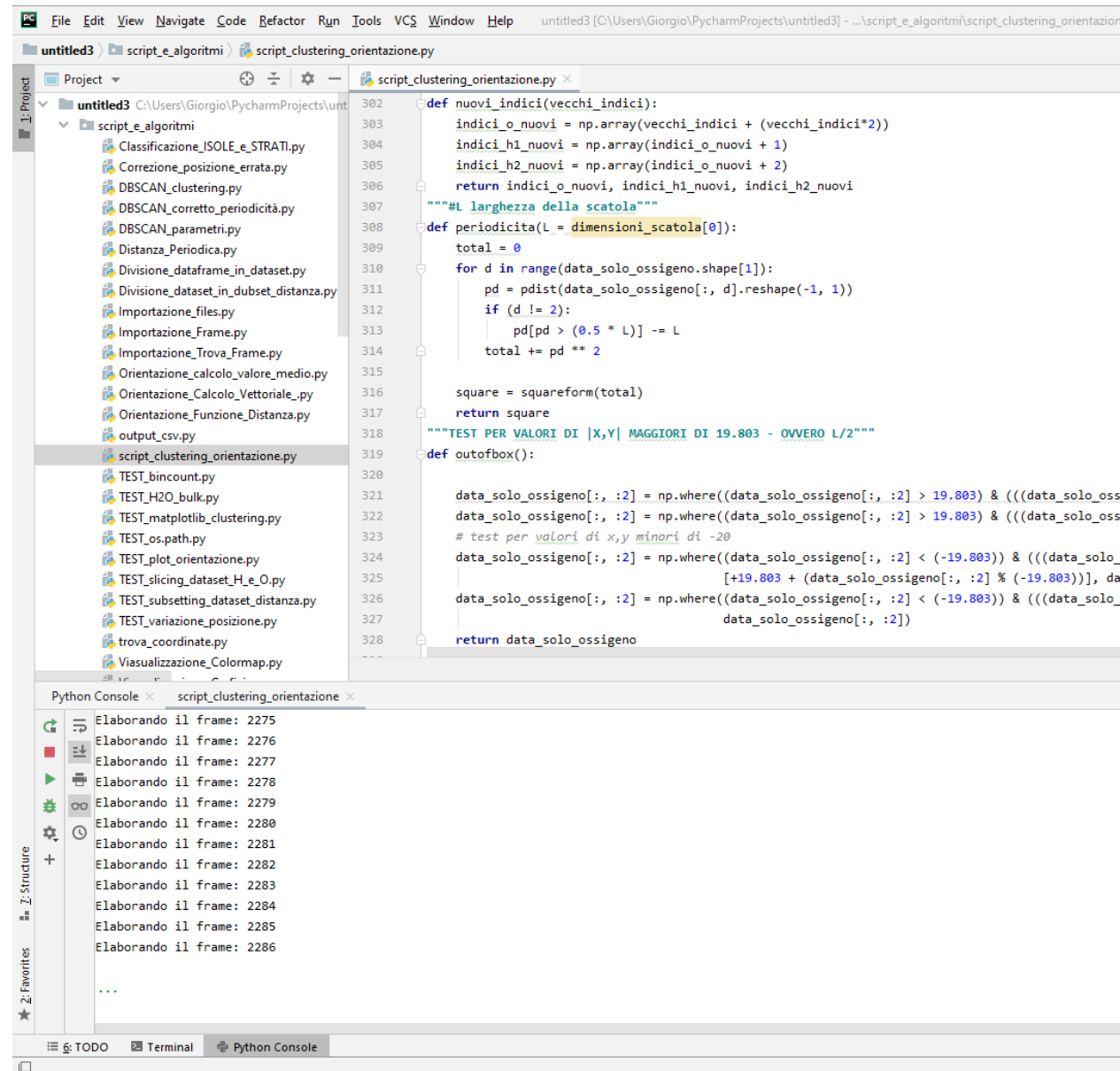
- ❑ Metodo Monte Carlo nell'insieme Gran Canonico ( $\mu VT$ )
- ❑  $T = 297.15 \text{ K}$
- ❑ Pressione tra 7.500 e 9.000 matm (passo di 0.125 matm)
- ❑ Cella di simulazione periodica di dimensioni  $39.6 \text{ \AA} \times 39.6 \text{ \AA} \times 50.0 \text{ \AA}$
- ❑ Superficie modello di NaCl a 5 *layer*
- ❑ Potenziali di interazione classici
- ❑ 3 repliche, ciascuna con  $2.2 \times 10^9$  *step* di equilibratura, 600 *Mstep* produttivi (salvate 6000 configurazioni)



Isoterma teorica

## / Algoritmi di analisi

- ❑ Sviluppato uno *script*, in Python, per analizzare le configurazioni generate durante le simulazioni
- ❑ Implementati algoritmi per ottenere:
  - Analisi *frame by frame* automatizzata
  - Numero e dimensione dei *cluster* di molecole d'acqua nel sistema
  - Classificazione dei *cluster* in funzione della dimensione
  - Studio orientazionale sulle molecole d'acqua in funzione della distanza dalla superficie e della classe di cluster
- ❑ Si ottiene una dipendenza delle proprietà dei *cluster* dalla pressione

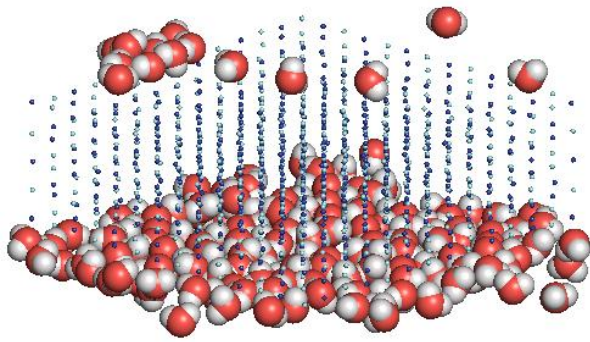




# / Funzionamento dell'algoritmo

Dati iniziali:

- ❑ Coordinate atomiche di O e H di  $\text{H}_2\text{O}$  nella cella di simulazione

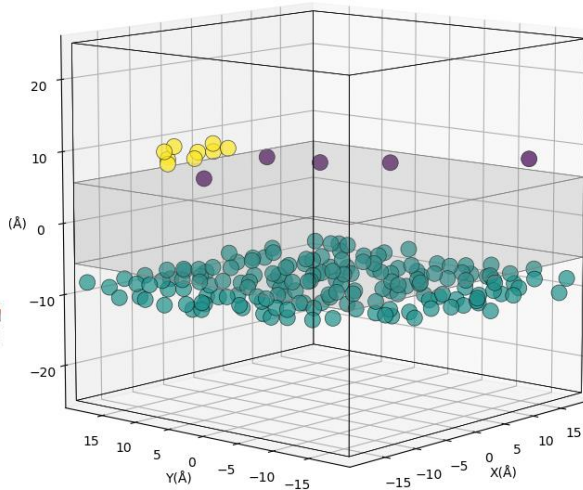


Clustering via DBSCAN:

- ❑ Divide lo spazio in zone ad alta densità (*cluster*) e zone a bassa densità (rumore)

❑ Determina:

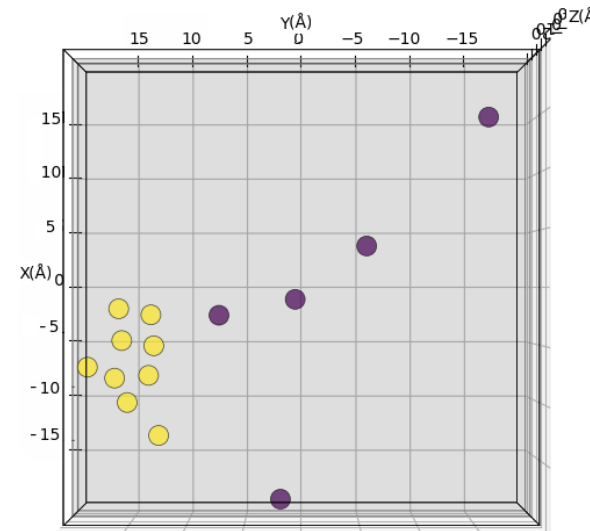
- numero di *cluster* nel sistema
- numero di molecole d'acqua per *cluster*



Classificazione dei cluster in funzione della dimensione:

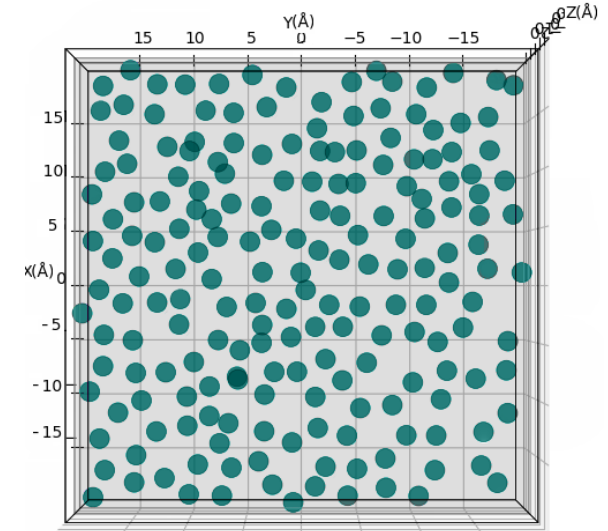
**ISOLE:**

- Aggregati bidimensionali
- Piccole dimensioni
- Legami a idrogeno laterali



**STRATI:**

- Strutture stratificate
- Coprono completamente la superficie di NaCl
- legami a idrogeno laterali in *monolayer*
- legami a idrogeno isotropici in *multilayer*

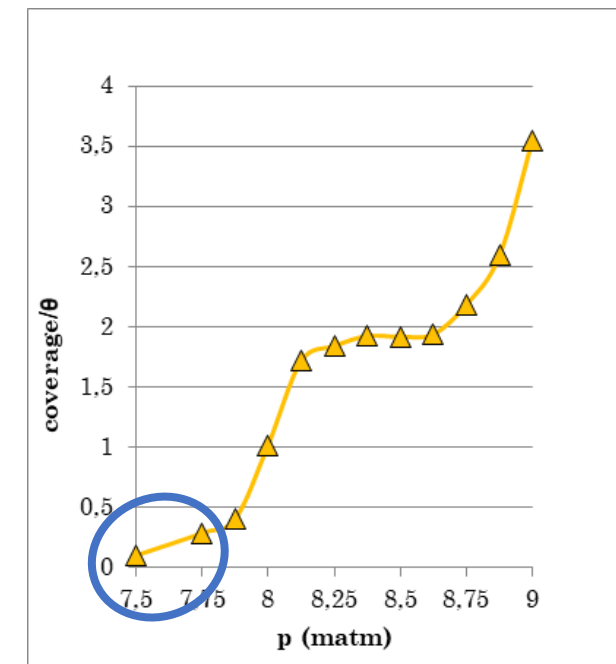
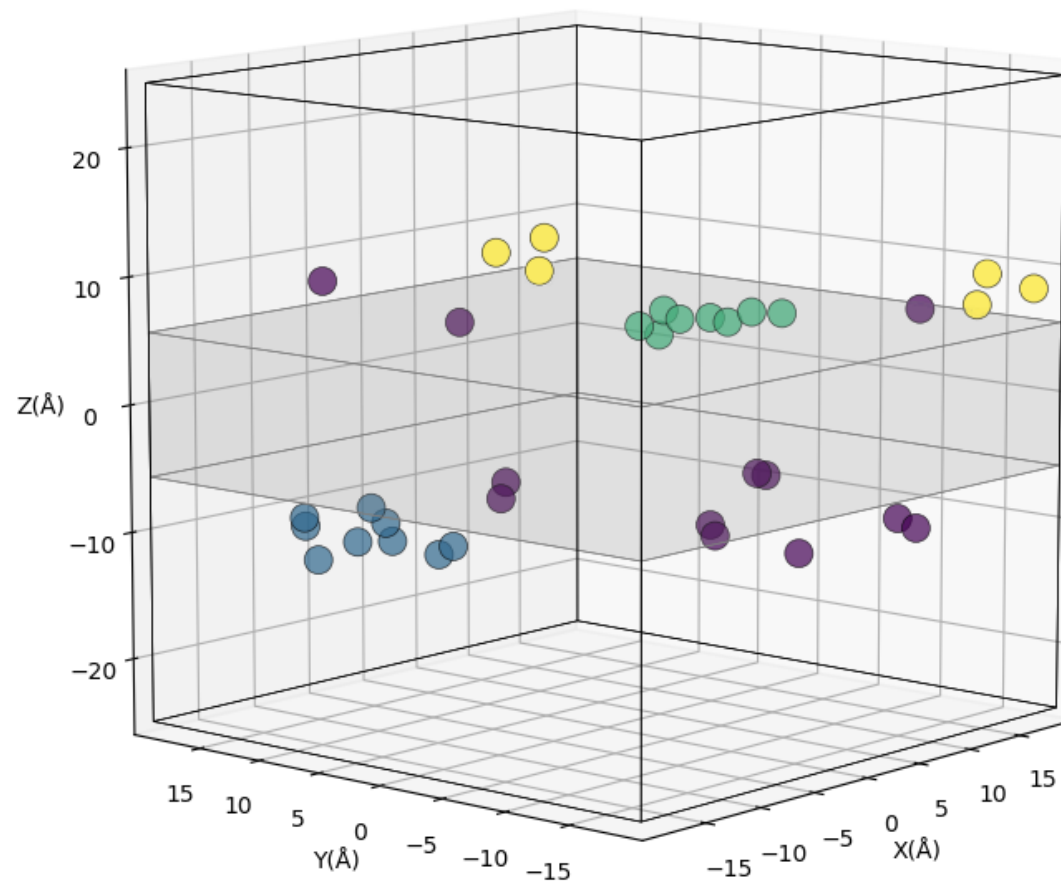


## / Regione a basso coverage: $\Theta < 0.4$

□ 7.500 e 7.750 matm

□ Presenza di **isole**:

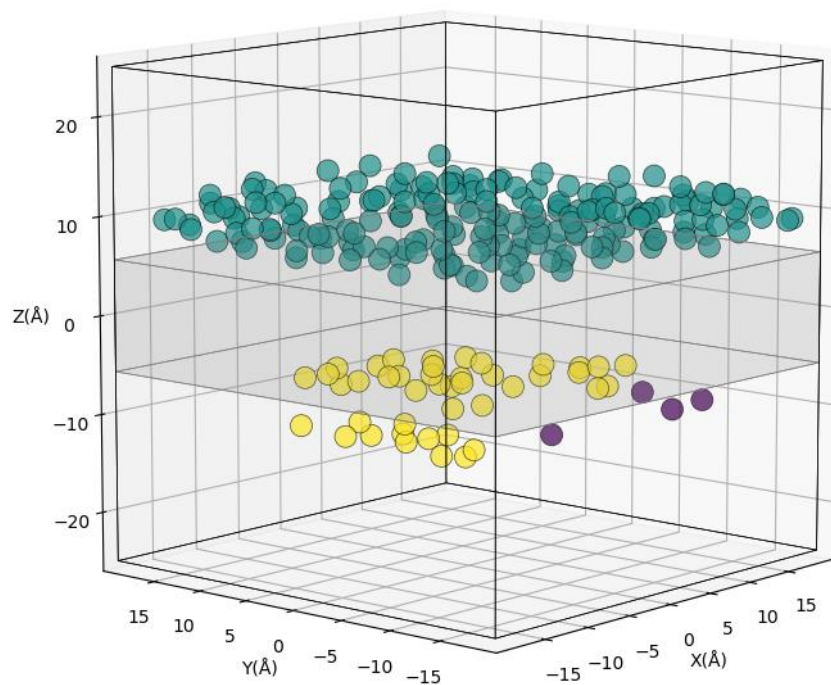
- 1-3 isole per *frame*
- Piccole dimensioni: 5-10 molecole per isola



## / Regione di transizione: $0.4 \leq \Theta \leq 1.8$

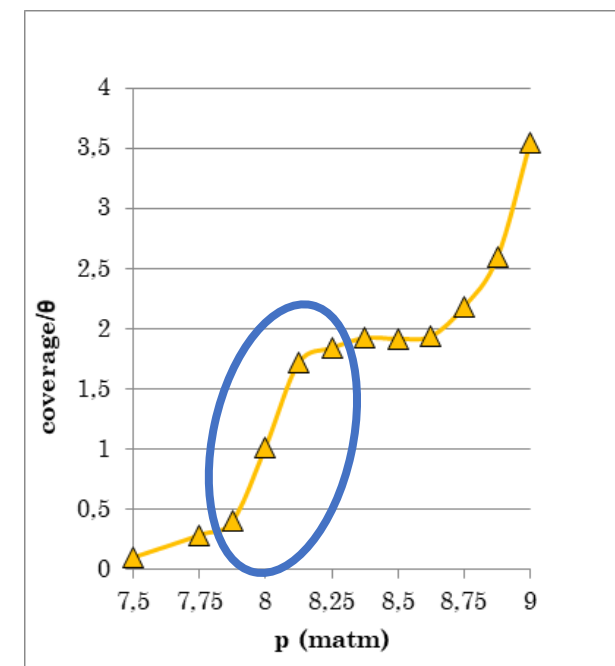
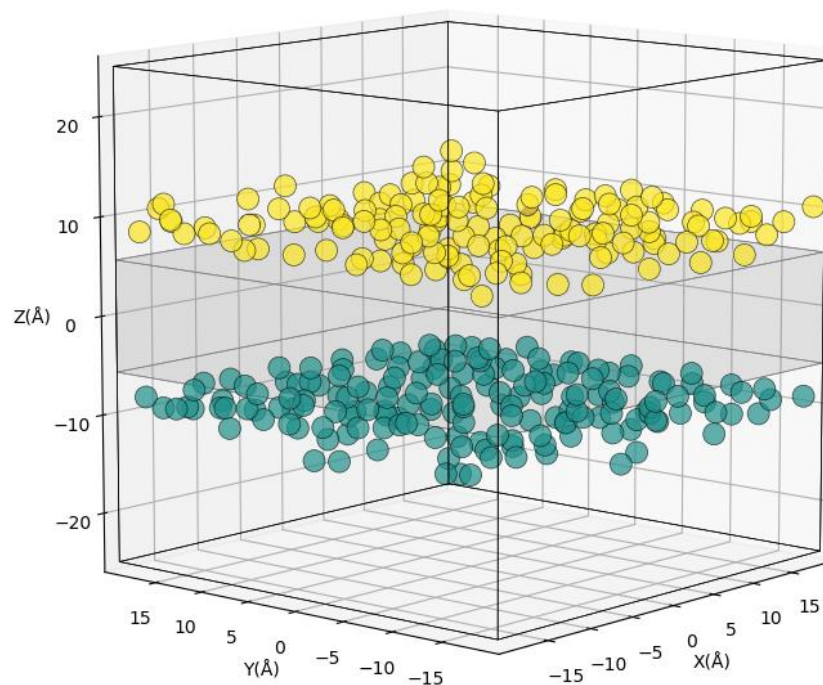
□ 7.875, 8.000 e 8.125 matm:

Coesistenza di *mono/bilayer* (150-200 molecole) e isole di medie dimensioni (15-45 molecole per isola)



□ 8.250 matm:

Entrambe le superfici ricoperte da *mono/bilayer*

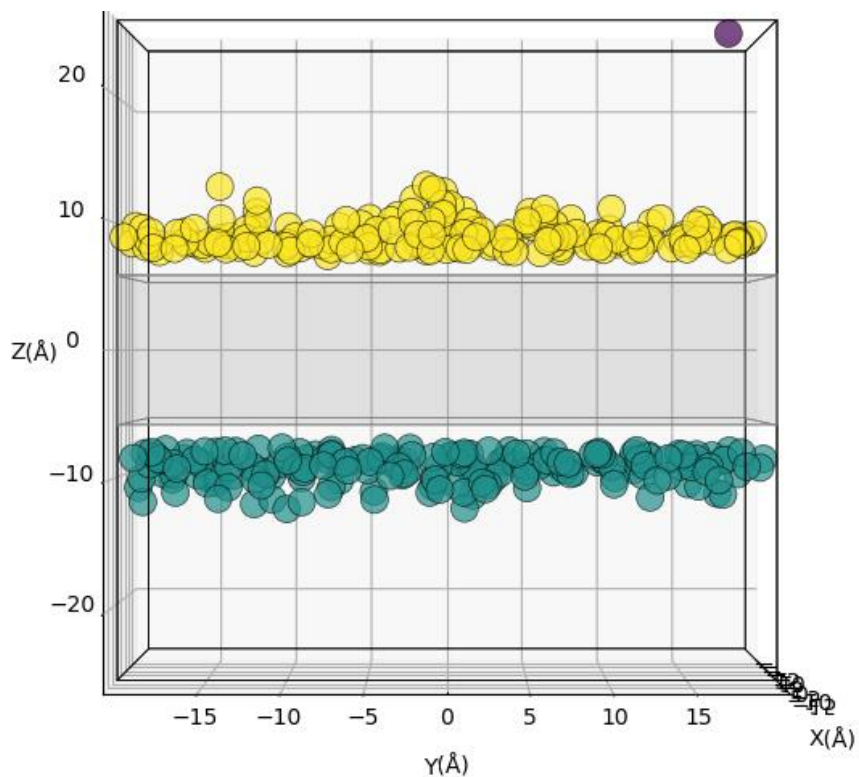




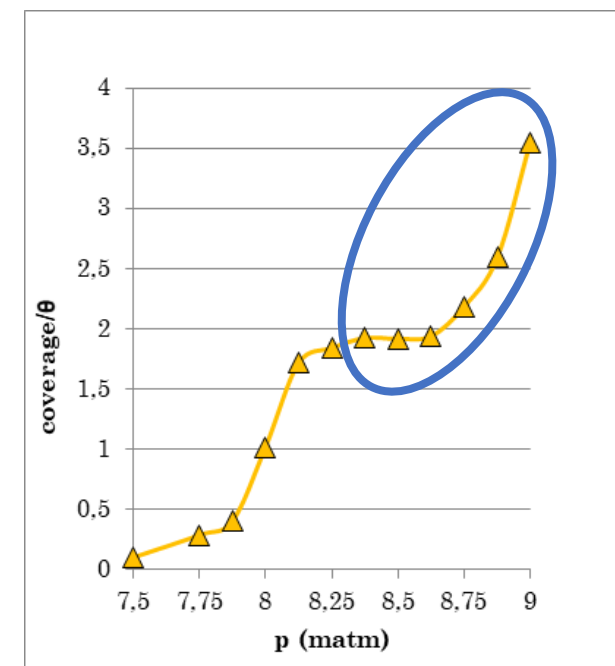
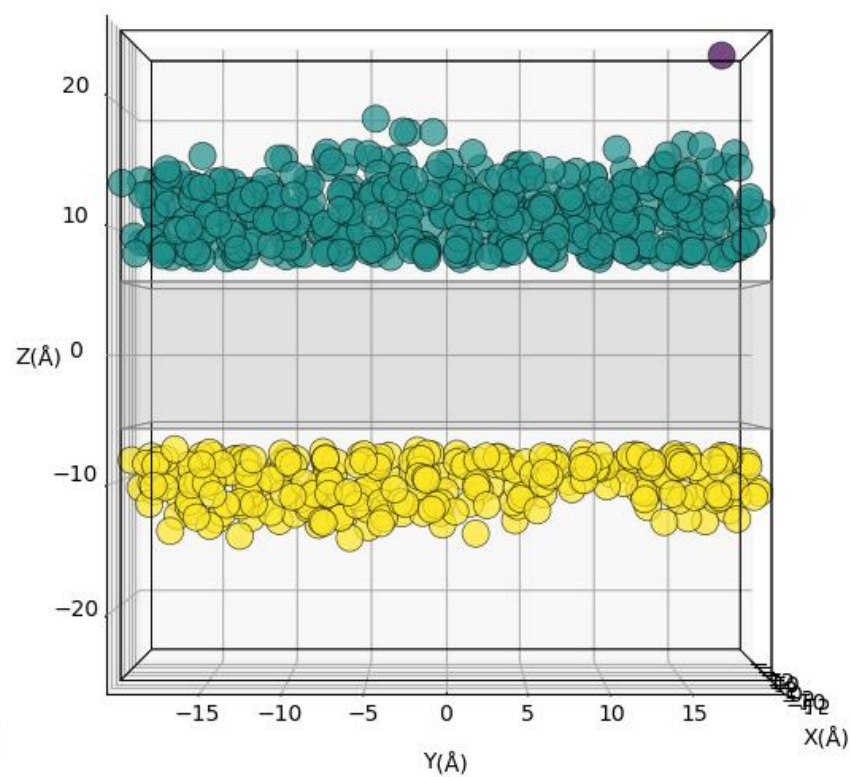
## / Regione ad alto coverage: $1.8 < \Theta \leq 3.5$

❑ Completa copertura delle superfici

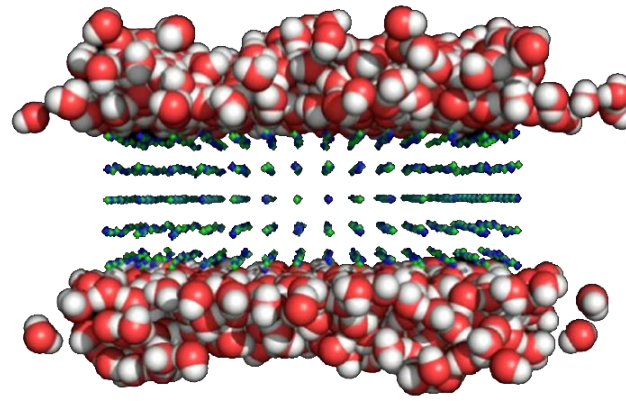
❑ Da 8.375 a 8.625 matm:  
Presenza di *bilayer* (circa 200 molecole)



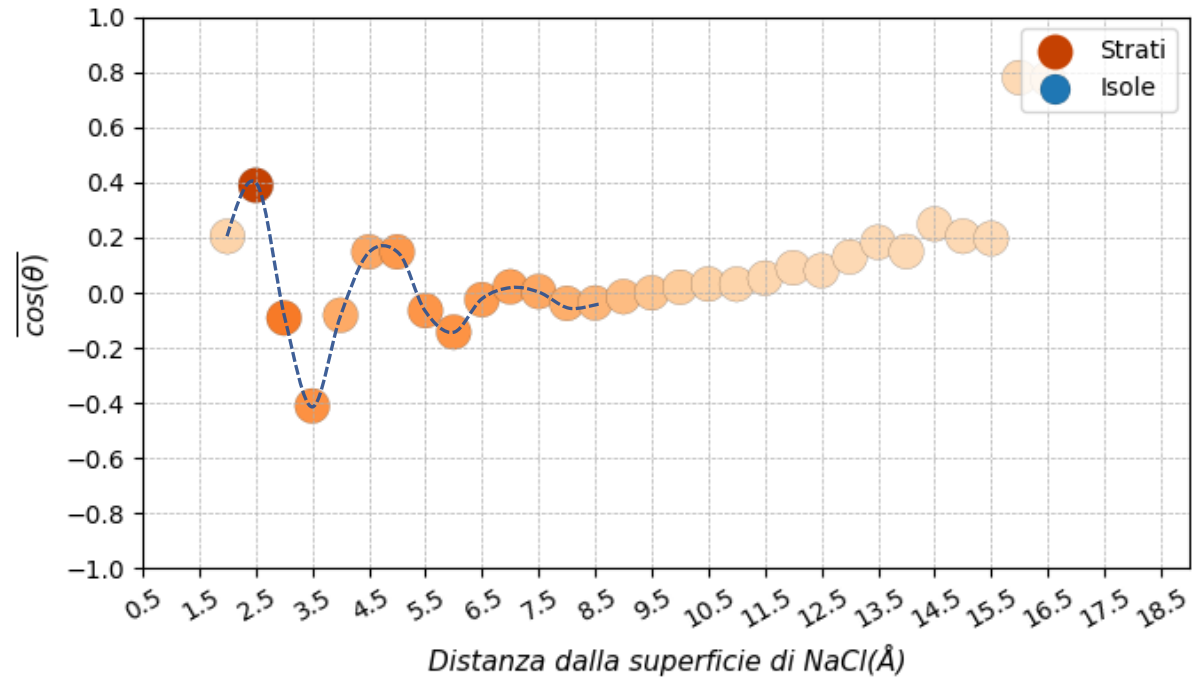
❑ Da 8.750 a 9.000 matm:  
Presenza di *multilayer*



# / Studio orientazionale

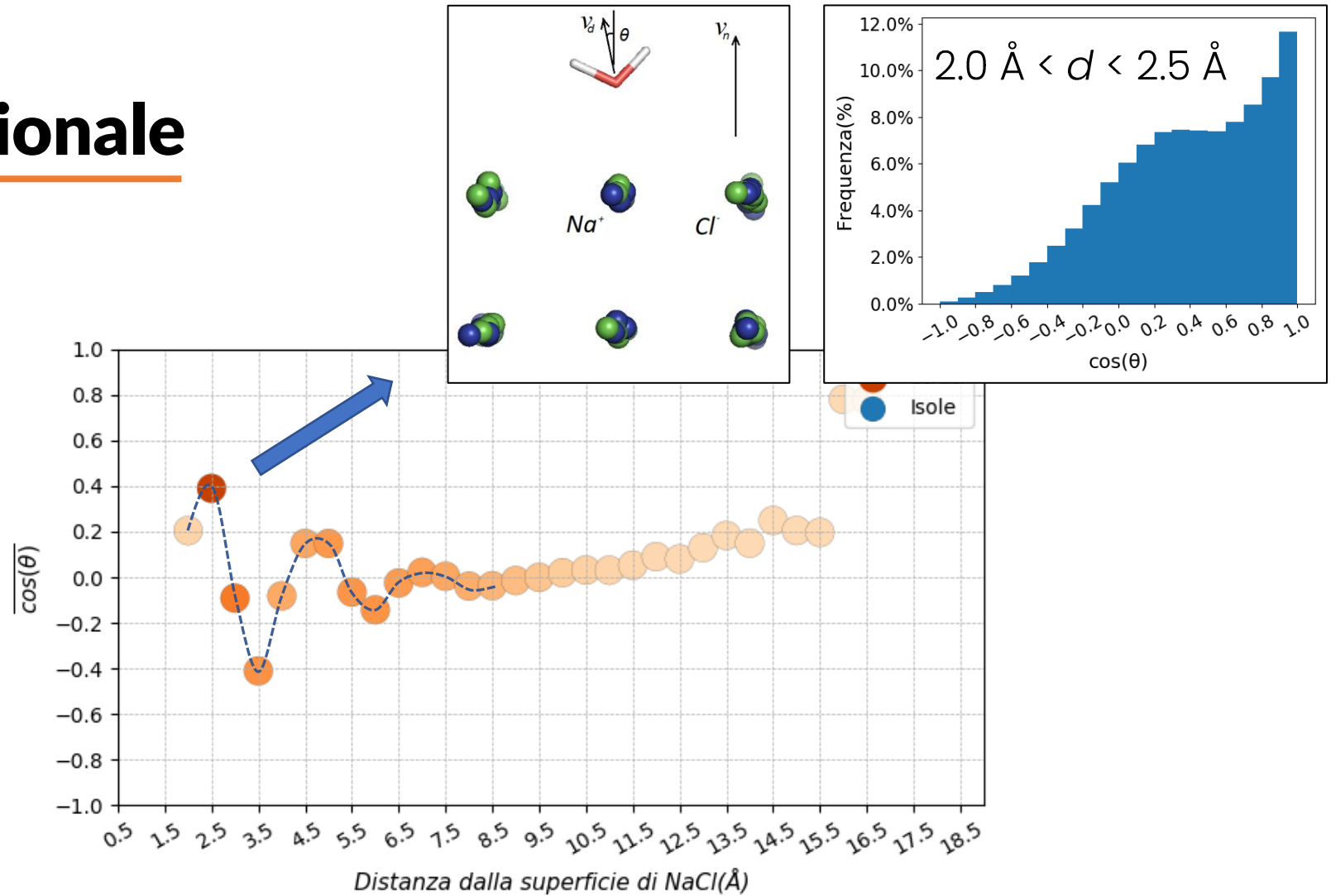


- ❑ Influenza della superficie sull'orientazione delle molecole d'acqua nello strato adsorbito
- ❑  $\overline{\cos(\theta)}$  vs distanza ( $\text{\AA}$ ) dalla superficie:
  - $2.0 \text{ \AA} < d < 2.5 \text{ \AA}$ :  $\overline{\cos(\theta)} \cong 0.4$
  - $3.0 \text{ \AA} < d < 3.5 \text{ \AA}$ :  $\overline{\cos(\theta)} \cong -0.4$
  - $d > 4.0 \text{ \AA}$  -> debole effetto orientante della superficie



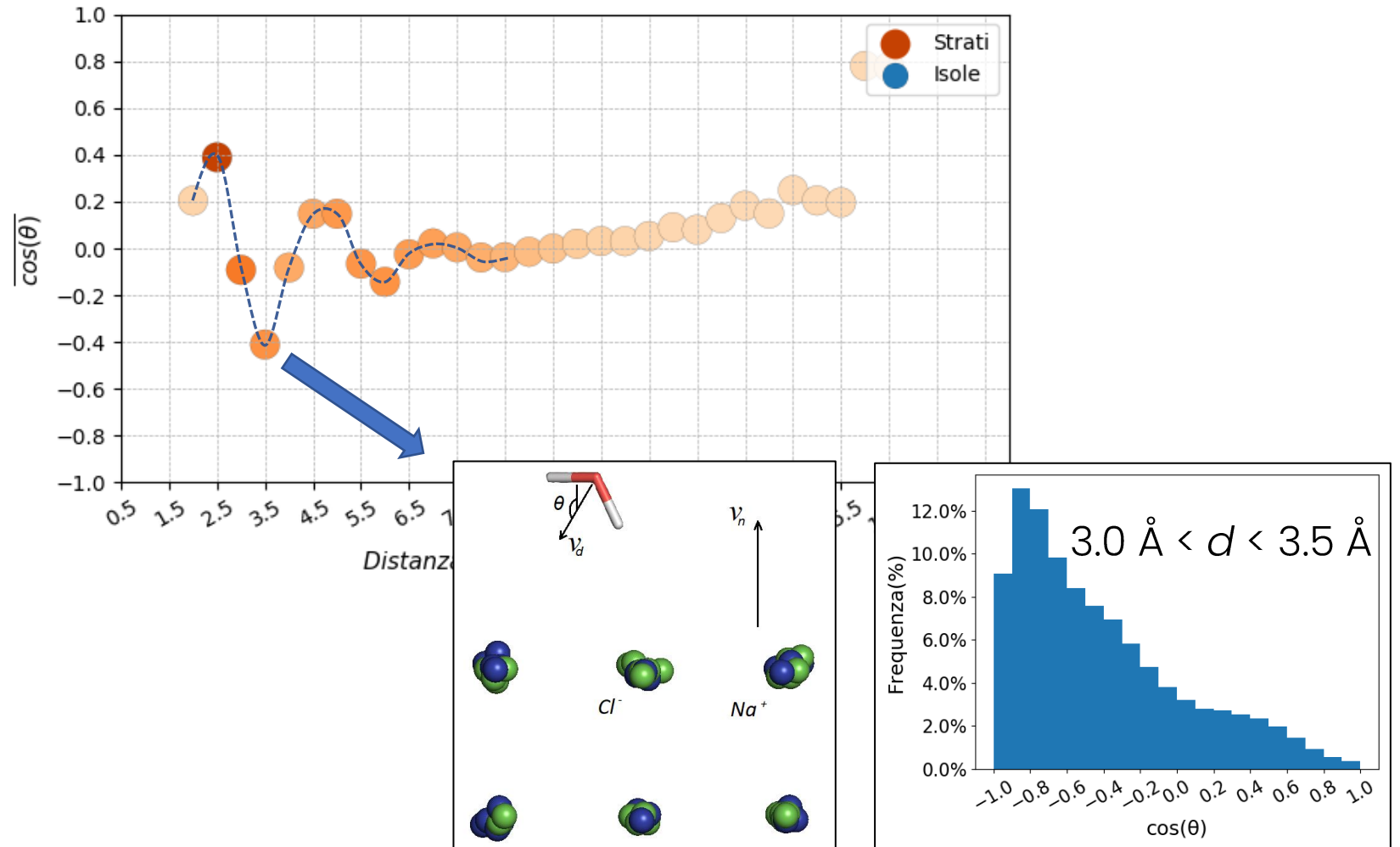
# / Studio orientazionale

- ❑ Influenza della superficie sull'orientazione delle molecole d'acqua nello strato adsorbito
- ❑  $\overline{\cos(\theta)}$  vs distanza (Å) dalla superficie:
  - $2.0 \text{ Å} < d < 2.5 \text{ Å}$ :  $\overline{\cos(\theta)} \cong 0.4$
  - $3.0 \text{ Å} < d < 3.5 \text{ Å}$ :  $\overline{\cos(\theta)} \cong -0.4$
  - $d > 4.0 \text{ Å}$  -> debole effetto orientante della superficie



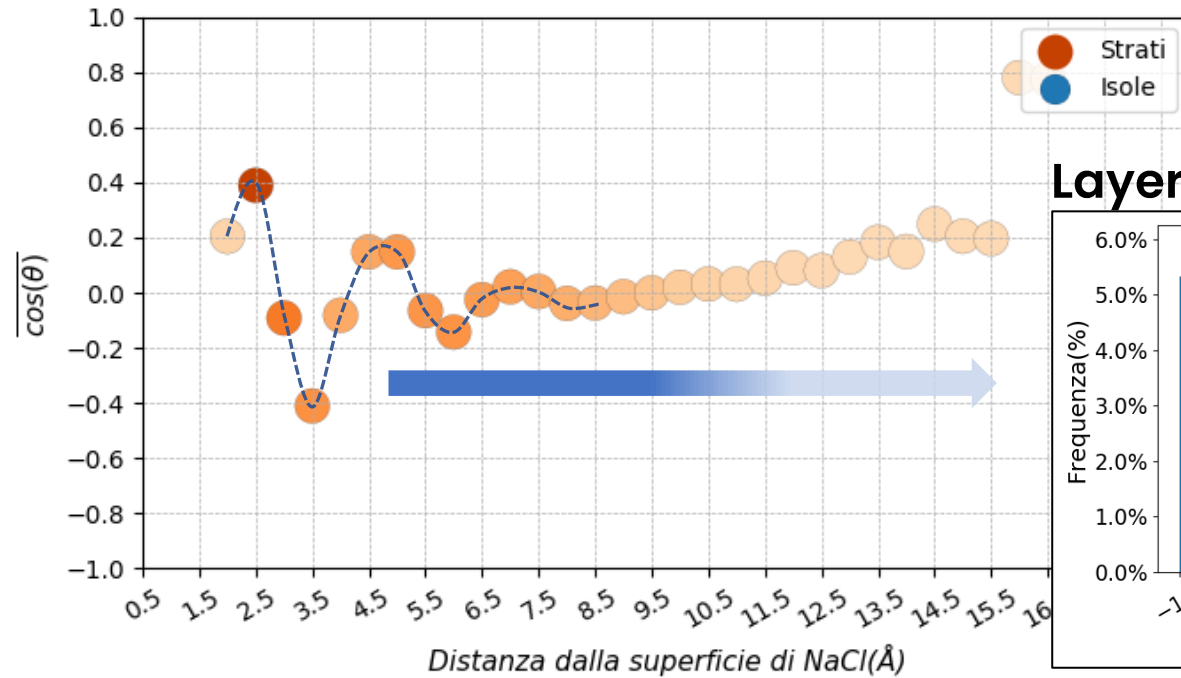
# / Studio orientazionale

- ❑ Influenza della superficie sull'orientazione delle molecole d'acqua nello strato adsorbito
- ❑  $\overline{\cos(\theta)}$  vs distanza (Å) dalla superficie:
  - $2.0 \text{ Å} < d < 2.5 \text{ Å}$ :  $\overline{\cos(\theta)} \cong 0.4$
  - $3.0 \text{ Å} < d < 3.5 \text{ Å}$ :  $\overline{\cos(\theta)} \cong -0.4$
  - $d > 4.0 \text{ Å}$  -> debole effetto orientante della superficie

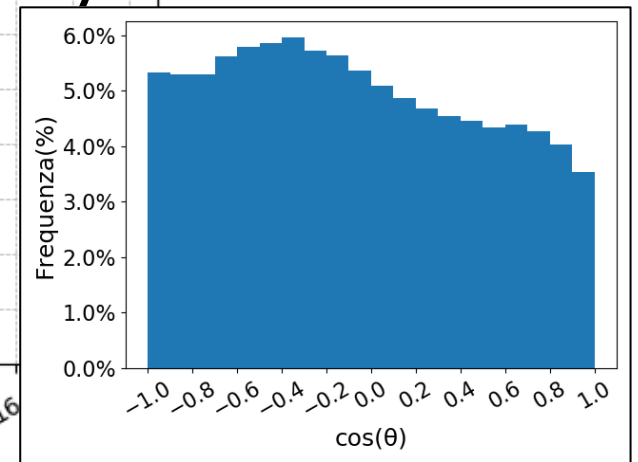


# / Studio orientazionale

- ❑ Influenza della superficie sull'orientazione delle molecole d'acqua nello strato adsorbito
- ❑  $\overline{\cos(\theta)}$  vs distanza (Å) dalla superficie:
  - $2.0 \text{ Å} < d < 2.5 \text{ Å}$ :  $\overline{\cos(\theta)} \cong 0.4$
  - $3.0 \text{ Å} < d < 3.5 \text{ Å}$ :  $\overline{\cos(\theta)} \cong -0.4$
  - $d > 4.0 \text{ Å}$  -> debole effetto orientante della superficie



Layer interni:

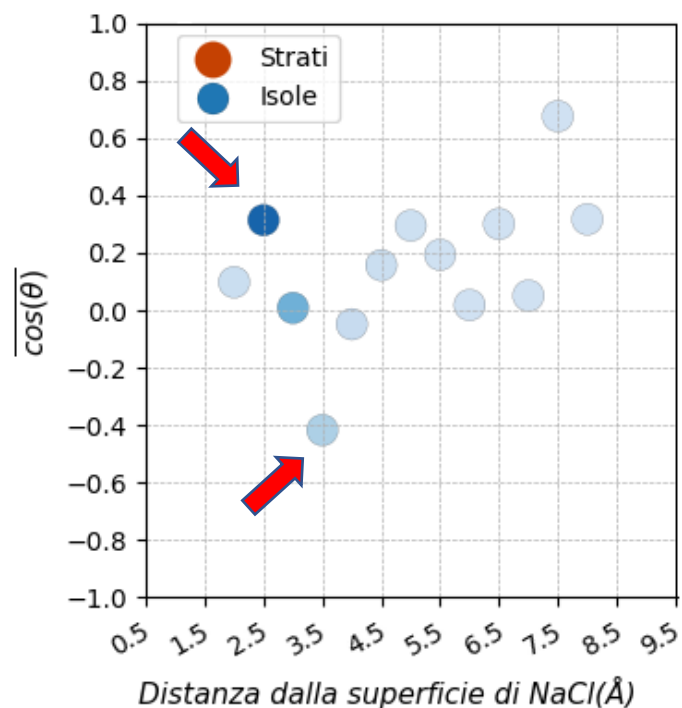




# / Studio orientazionale: confronto

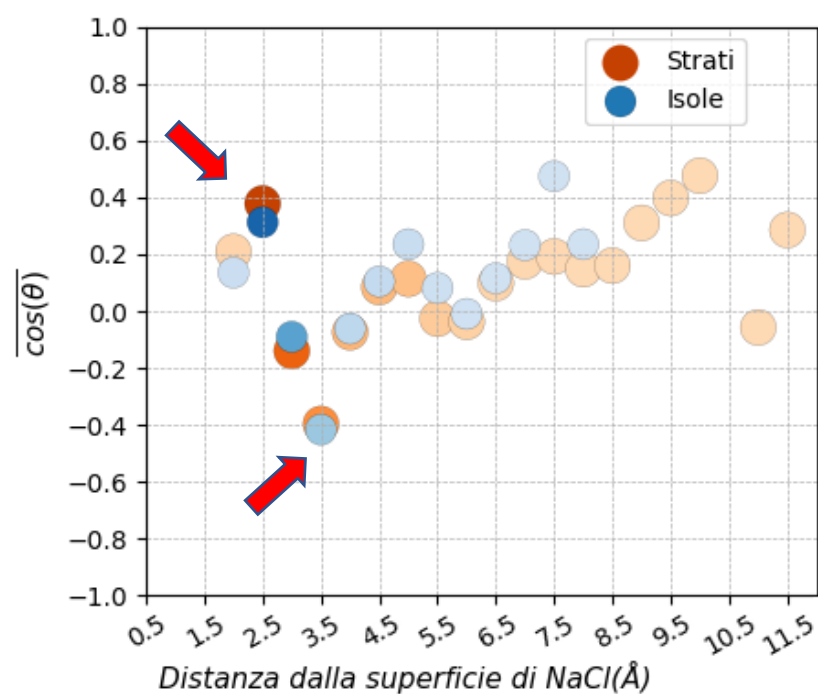
**Regione a bassa copertura:**

7.500 matm



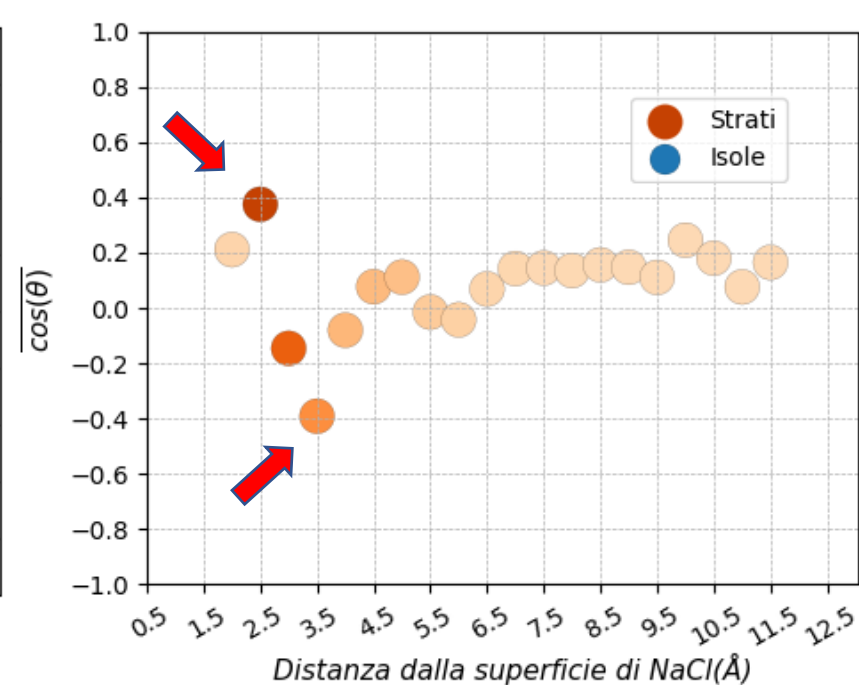
**Regione di transizione:**

8.125 matm



**Regione ad alta copertura :**

8.500 matm



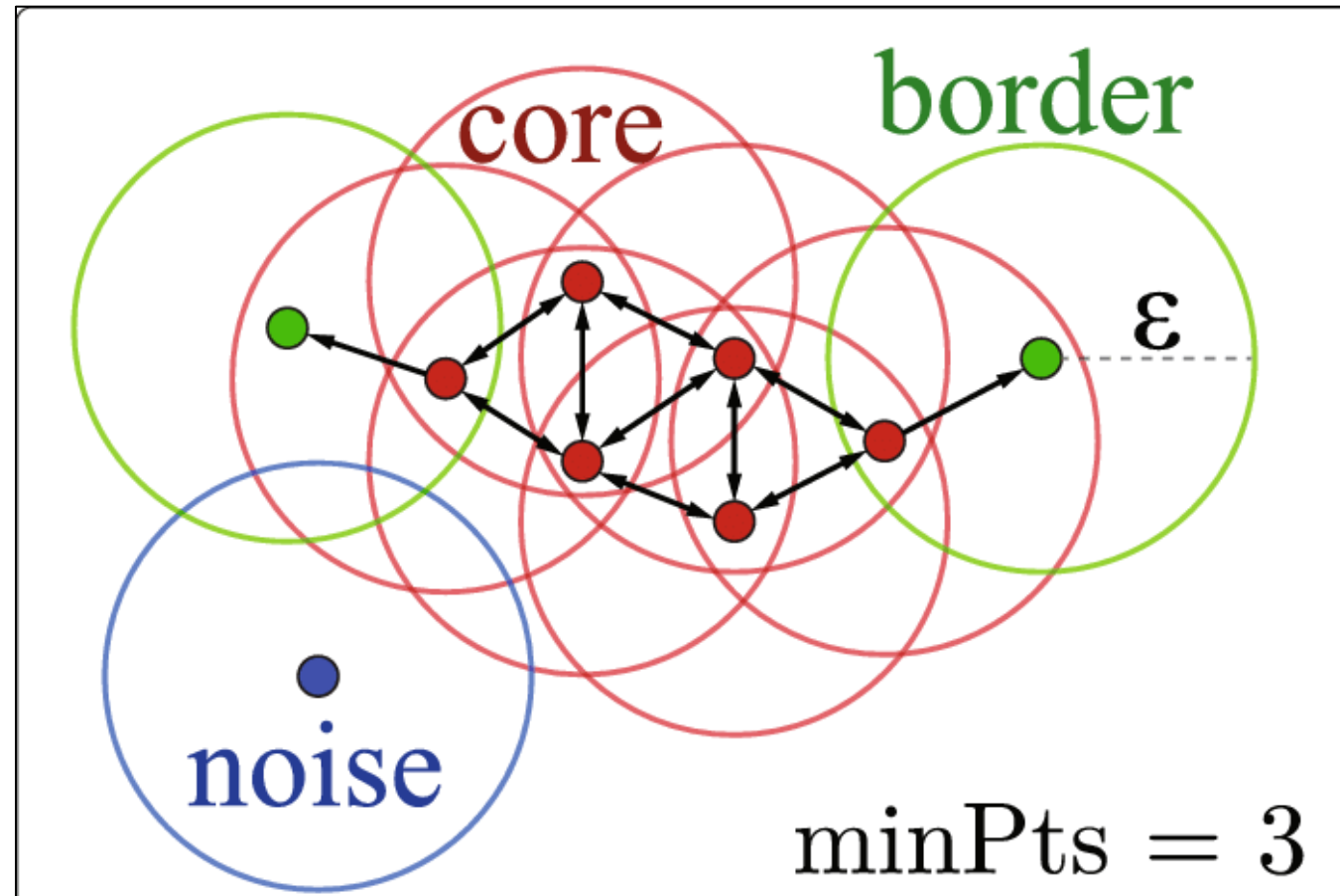
# /Conclusioni

- ❑ Identificata la presenza di *isole* e/o *layer* nelle diverse regioni dell'isoterma di adsorbimento, confermando le interpretazioni dei dati sperimentali
- ❑ Potenzialità del metodo di *clustering* (DBSCAN) utilizzato nell'analisi dei dati delle simulazioni molecolari
- ❑ Visione di dettaglio del processo di adsorbimento di acqua su particolato atmosferico

**GRAZIE**  
**PER**  
**L'ATTENZIONE**

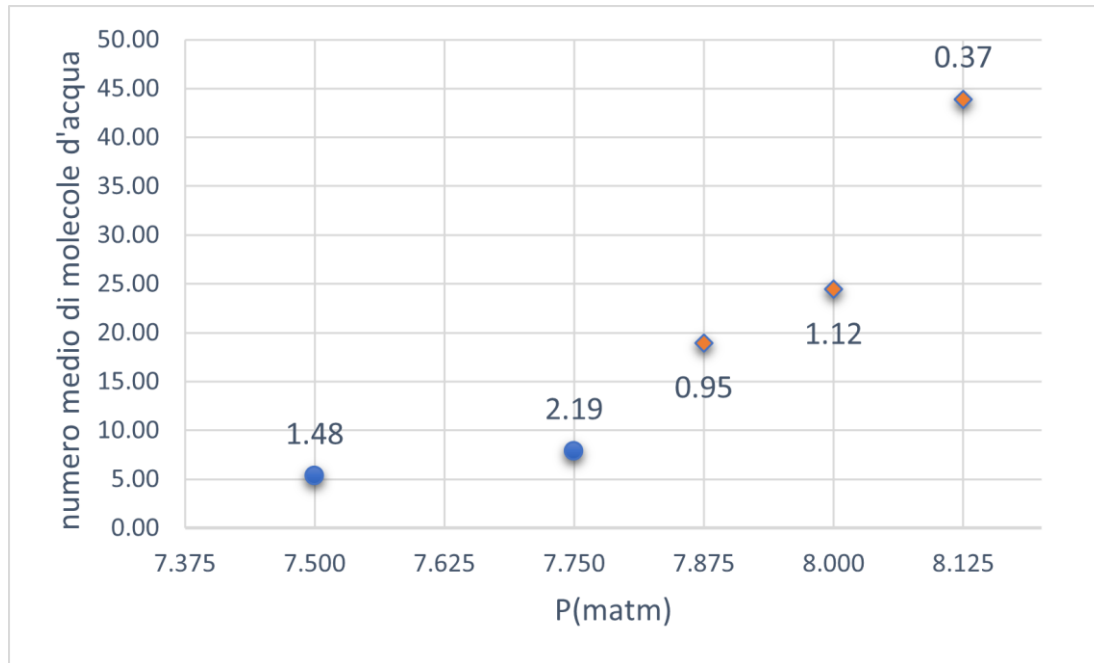
## /Appendice: parametri di DBSCAN

- ❑  $Eps = 4 \text{ \AA}$
- ❑  $minPts = 3$
- ❑  $dist(p,q)$ : distanza euclidea modificata per il sistema periodico

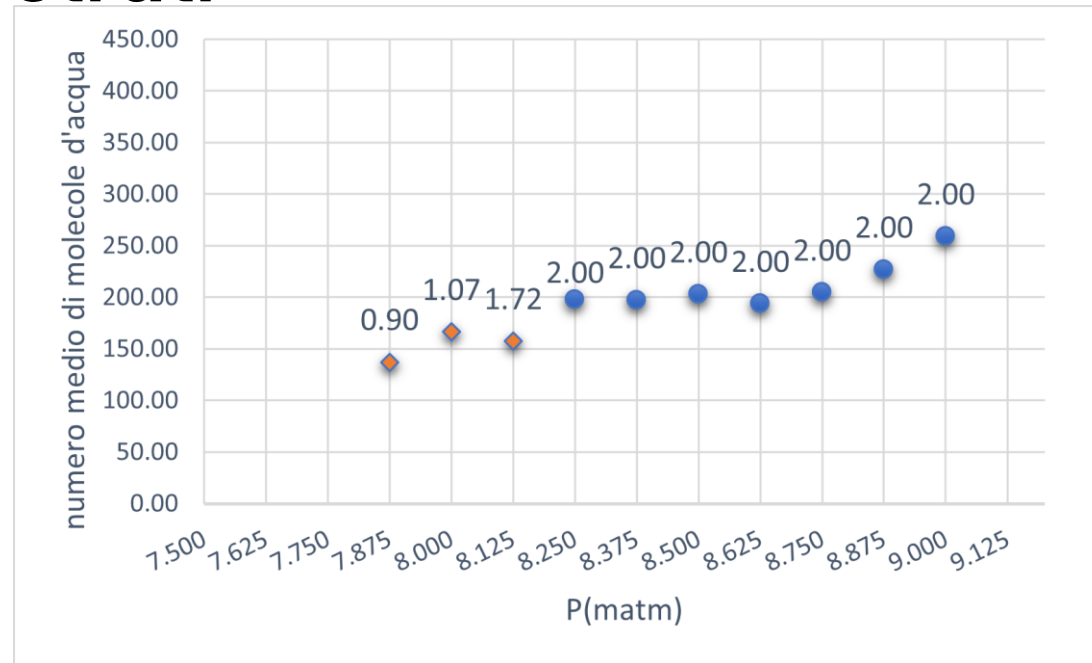


# /Appendice: esempio risultati *clustering*

## Isole



## Strati





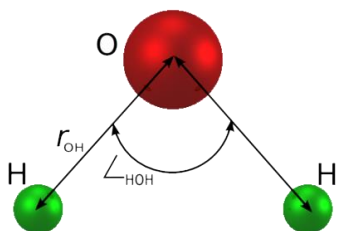
# /Appendice: campo di forza e modello di acqua

- ❑ Campo di forza AMBER99, con parametri modificati da Joung e Cheatham<sup>1</sup>
- ❑ Interazioni di Van der Waals calcolate con Lennard-Jones ed elettrostatiche con il potenziale coulombiano

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$V_{el} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}$$

- ❑ Modello di acqua SPC/E



Parametro	Valore
$\sigma$	3.166 Å
$\epsilon$	0.650 kJ/mol
$r_{OH}$	1.000 Å
$\angle_{HOH}$	109.47°
$q_O$	-0.8476
$q_H$	+0.4238

<sup>1</sup>Joung and Cheatham, J. Phys. Chem. B 2008, 112, 9020–9041