

Università degli Studi di Milano – Bicocca Corso di Laurea di Scienze Triennale in Scienze e Tecnologie Chimiche Anno Accademico 2019/2020

ANALISI DEI RISULTATI DI SIMULAZIONI COMPUTAZIONALI DEL PROCESSO DI ADSORBIMENTO DI ACQUA SU MODELLI DI PARTICOLATO ASMOSFERICO

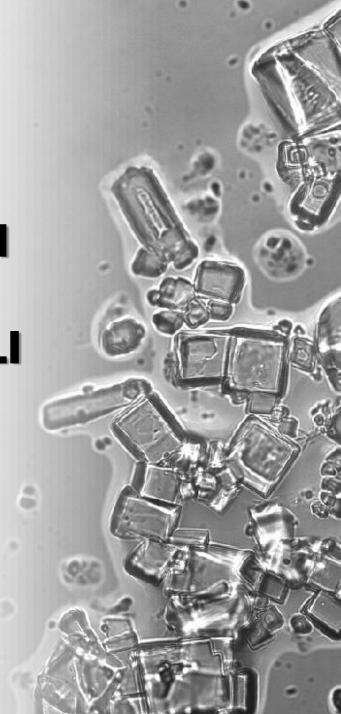
Relatore:

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 μm
- Fase disperdente -> gas atmosferici
- Composizione dipende dalla fonte (sale marino, polveri industriali...)

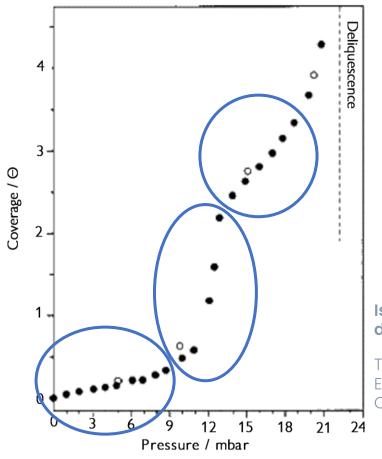
Impatto ambientale:

- 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:
 - 0.5: regione a bassa copertura, andamento lineare → legami a idrogeno laterali
 - 0.5 ≤ 0 ≤ 2.5: regione di transizione, andamento quasi verticale
 - 2.5 ≤ 0 ≤ 3.5: regione ad alta copertura, crescita più lenta -> legami a idrogeno isotropici
 - A coverage più alti: va a deliquescenza
- ☐ Cluster di molecule d'acqua sulla superficie



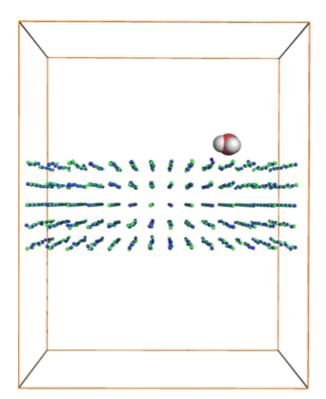
Isoterma di adsorbimento di acqua su NaCl a 24°C

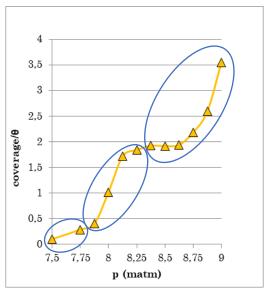
Tratta da: M.C. Foster, G. E. Ewing, 2000, The Journal of Chemical Physics, 112, 6817

/ Simulazioni Computazionali

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

- Metodo Monte Carlo nell'insieme Gran Canonico (μVT)
- \Box T = 297.15 K
- ☐ Pressione tra 7.500 e 9.000 matm (passo di 0.125 matm)
- ☐ Cella di simulazione periodica di dimensioni 39.6 Å x 39.6 Å x 50.0 Å
- Superficie modello di NaCl a 5 *layer*
- Potenziali di interazione classici
- 3 repliche, ciascuna con 2.2x10⁹ step di equlibrazione, 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

```
File Edit View Navigate Code Refactor Run Tools VCS Window Help
                                                                                                                                                                                      untitled3 [C:\Users\Giorgio\PycharmProjects\untitled3] - ...\script_e_algoritmi\script_clustering_orien
 untitled3 \ \square script e algoritmi \rangle \ \int_script clustering orientazione.py
                                                                             def nuovi indici(vecchi indici):
            untitled3 C:\Users\Giorgio\PycharmProjects\
                                                                                                                                                          indici o nuovi = np.array(vecchi indici + (vecchi indici*2))

✓ I script_e_algoritmi

                                                                                                                         304
                                                                                                                                                          indici_h1_nuovi = np.array(indici_o_nuovi + 1)
                            Lassificazione ISOLE e STRATI.pv
                                                                                                                         305
                            Correzione_posizione_errata.py
                                                                                                                                                          indici h2 nuovi = np.array(indici o nuovi + 2)
                                                                                                                         306
                                                                                                                                                          return indici_o_nuovi, indici_h1_nuovi, indici_h2_nuovi
                            BSCAN_clustering.py
                                                                                                                         307
                                                                                                                                                """#L larghezza della scatola"""
                            BBSCAN_corretto_periodicità.py
                            Language DBSCAN_parametri.py
                                                                                                                         308
                                                                                                                                               def periodicita(L = dimensioni_scatola[0]):
                                                                                                                         309
                                                                                                                                                          total = 0
                            B Distanza Periodica.pv
                                                                                                                         310
                                                                                                                                                          for d in range(data_solo_ossigeno.shape[1]):
                            Bivisione_dataframe_in_dataset.py
                                                                                                                                                                    pd = pdist(data_solo_ossigeno[:, d].reshape(-1, 1))
                            Divisione_dataset_in_dubset_distanza.py
                                                                                                                                                                    if (d != 2):
                            Importazione_files.py
                                                                                                                                                                             pd[pd > (0.5 * L)] -= L
                             lmportazione Frame.py
                                                                                                                                                                    total += pd ** 2
                             Importazione_Trova_Frame.py
                                                                                                                         314
                            6 Orientazione_calcolo_valore_medio.py
                                                                                                                         316
                                                                                                                                                          square = squareform(total)
                             Crientazione Calcolo Vettoriale .pv
                                                                                                                                                         return square
                             6 Orientazione_Funzione_Distanza.py
                                                                                                                        318
                                                                                                                                                """TEST PER VALORI DI |X,Y| MAGGIORI DI 19.803 - OVVERO L/2""
                            6 output_csv.py
                                                                                                                        319
                                                                                                                                               def outofbox():
                              🛼 script clustering orientazione.py
                             TEST_bincount.py
                                                                                                                         320
                            TEST_H2O_bulk.py
                                                                                                                                                          data_solo_ossigeno[:, :2] = np.where((data_solo_ossigeno[:, :2] > 19.803) & (((data_solo_ossigeno[:, :2] > 19.803) & (((data_solo_ossigeno[:, :2] > 19.803)) & (((data_soloossigeno[:, :2] > 19.803)) & (((data_
                                                                                                                                                          TEST matplotlib clustering.py
                                                                                                                                                          # test per valori di x,y minori di -20
                            TEST_os.path.py
                                                                                                                        324
                                                                                                                                                          data_solo_ossigeno[:, :2] = np.where((data_solo_ossigeno[:, :2] < (-19.803)) & (((data_solo_ossigeno[:, :2] < (-19.803)) & (((data_soloossigeno[:, :2] < (-19.803)) & (((data_soloossigeno[:, :2] < (-19.803))) & (((data_soloossigeno[:, :2] < (-
                            TEST_plot_orientazione.py
                                                                                                                                                                                                                                                        [+19.803 + (data_solo_ossigeno[:, :2] % (-19.803))], data_solo_ossigeno[:, :2] % (-19.803))], data_solo_ossigeno[:, :2] % (-19.803))]
                            TEST slicing dataset H e O.py
                                                                                                                         326
                                                                                                                                                          TEST_subsetting_dataset_distanza.py
                                                                                                                                                                                                                                                        data_solo_ossigeno[:, :2])
                            TEST_variazione_posizione.py
                            trova_coordinate.py
                                                                                                                         328
                                                                                                                                                          return data solo ossigeno
                             Viasualizzazione Colormap.pv
          Python Console × script_clustering_orientazione
                         Elaborando il frame: 2275
                          Elaborando il frame: 2276
                          Elaborando il frame: 2277
                  # Elaborando il frame: 2278
                 On Elaborando il frame: 2279
                         Elaborando il frame: 2280
                          Elaborando il frame: 2281
                         Elaborando il frame: 2282
                         Elaborando il frame: 2283
                         Elaborando il frame: 2284
                         Elaborando il frame: 2285
                         Elaborando il frame: 2286
```

/ Funzionamento dell'algoritmo

Dati iniziali:

O e H di H₂O 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*

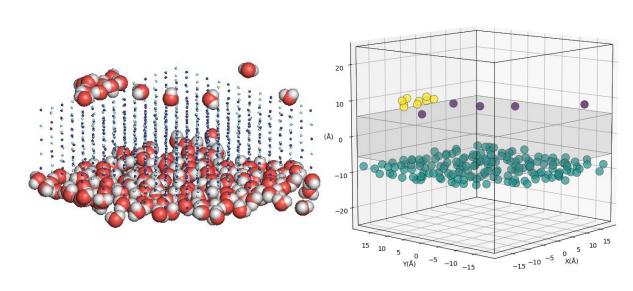
Classificazione dei cluster in funzione della dimensione:

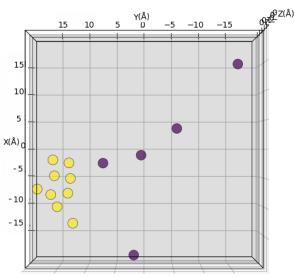
ISOLE:

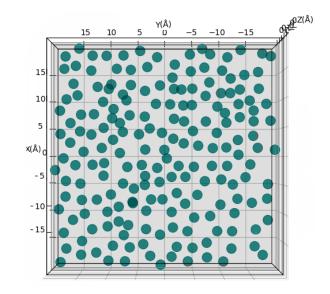
- -Aggregati bidimensionali
- -Piccole dimensioni
- -Legami a idrogeno laterali

STRATI:

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

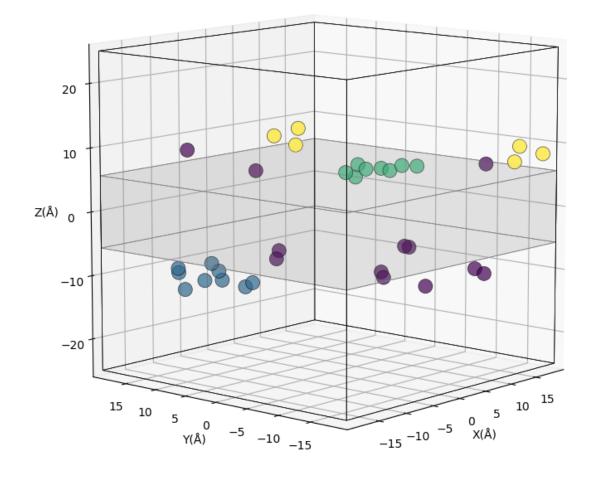


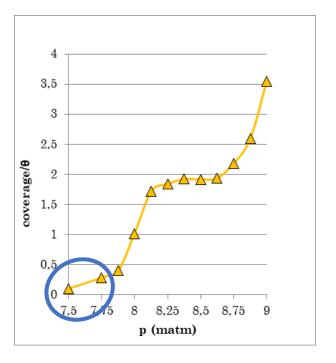




/ Regione a basso coverage: Θ < 0.4

- **3** 7.500 e 7.750 matm
- ☐ Presenza di **isole:**
 - 1-3 isole per frame
 - Piccole dimensioni:
 5-10 molecole per isola





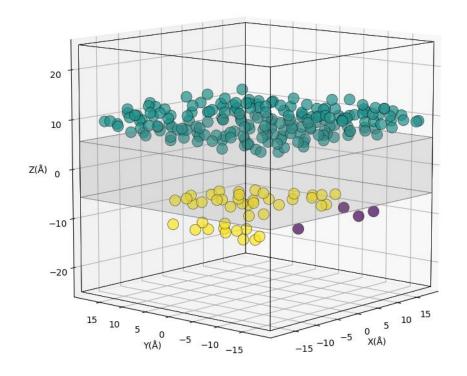
/ Regione di transizione: 0.4 ≤ Θ ≤ 1.8

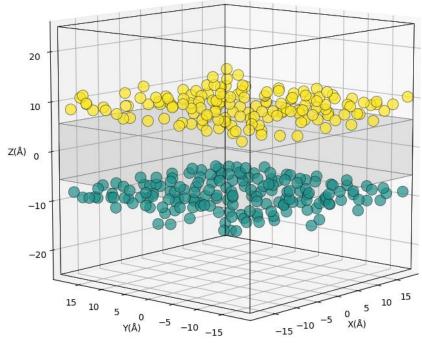
□ 7.875, 8.000 e 8.125 matm:

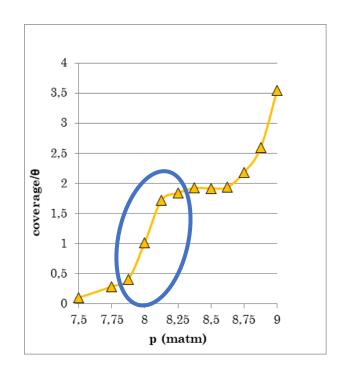
Coesistenza di *mono/bilayer* (150-200 molecole) e isole di medie dimensioni (15-45 molecole per isola)

■ 8.250 matm:

Entrambe le superfici ricoperte da *mono/bilayer*





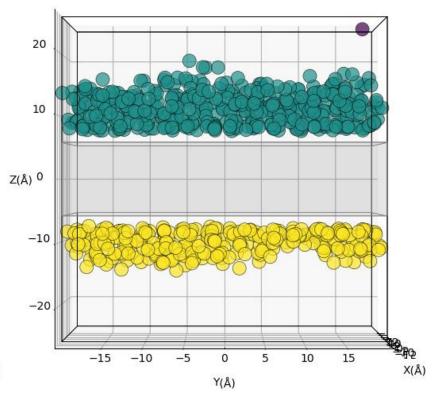


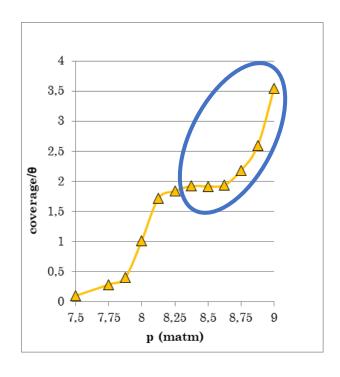
/ Regione ad alto coverage: $1.8 < \Theta \le 3.5$

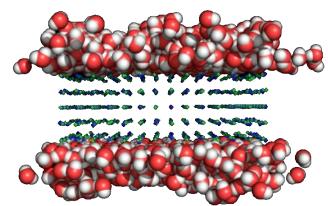
- ☐ Completa copertura delle superfici
- ☐ Da 8.375 a 8.625 matm:

 Presenza di *bilayer* (circa 200 molecole)
- 20 10 Z(Å) 0 -20 15 10 Y(Å)
- □ Da 8.750 a 9.000 matm:

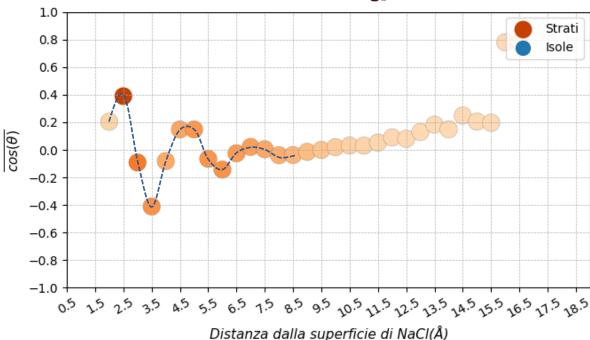
 Presenza di *multilayer*



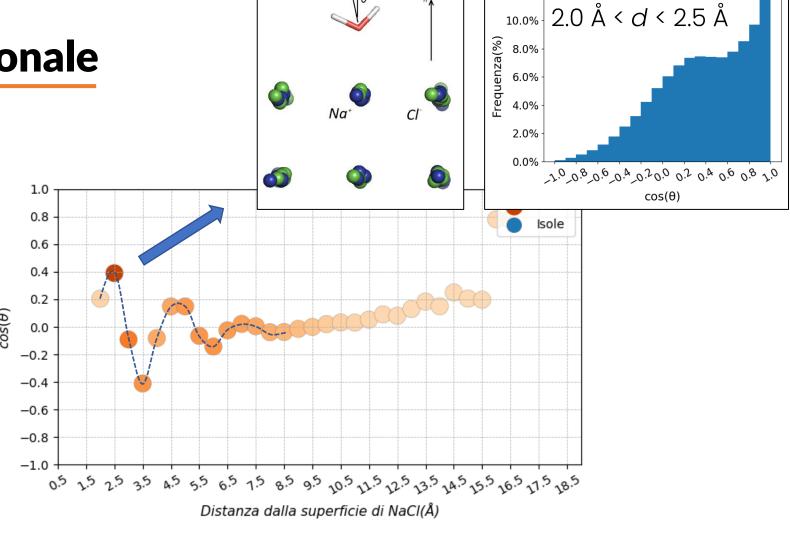




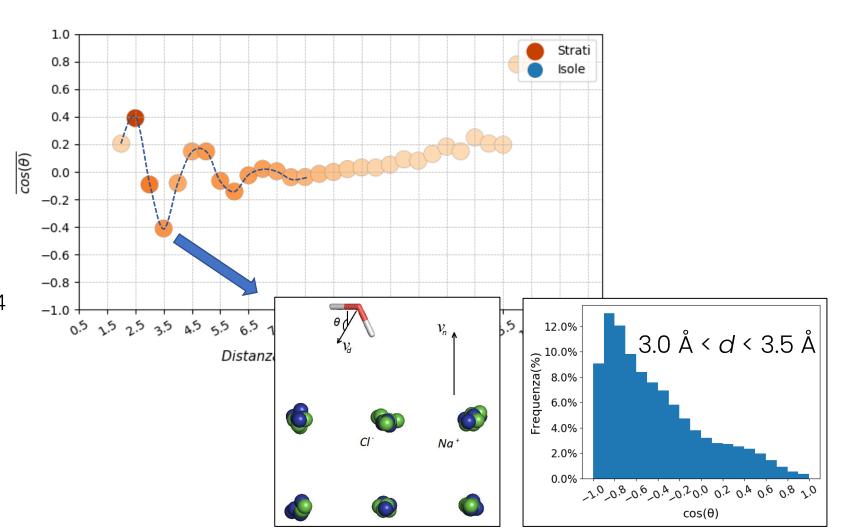
- Influenza della superficie sull'orientazione delle molecole d'acqua nello strato adsorbito
- \Box $\overline{\cos(\theta)}$ vs distanza (Å) dalla superficie:
- 2.0 Å $\langle d \langle 2.5 \text{ Å} : \overline{\cos(\theta)} \rangle \cong 0.4$
- $3.0 \text{ Å} < d < 3.5 \text{ Å}: \overline{\cos(\theta)}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



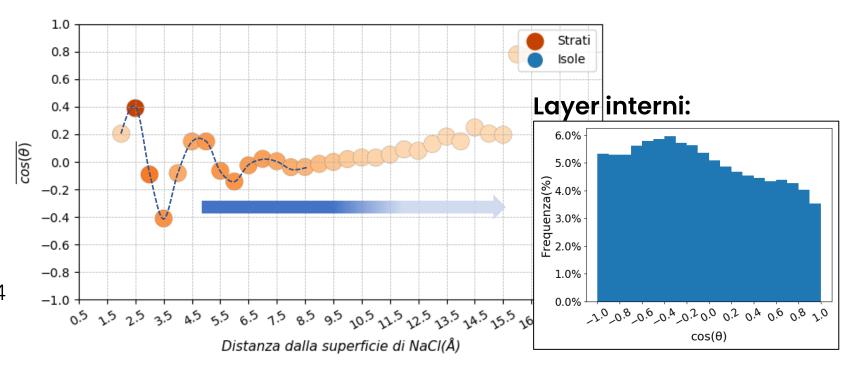
- Influenza della superficie sull'orientazione delle molecole d'acqua nello strato adsorbito
- \Box $\overline{\cos(\theta)}$ vs distanza (Å) dalla superficie:
- 2.0 Å $\langle d \langle 2.5 \text{ Å} : \overline{\cos(\theta)} \rangle \cong 0.4$
- $3.0 \text{ Å} < d < 3.5 \text{ Å}: \overline{\cos(\theta)}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



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



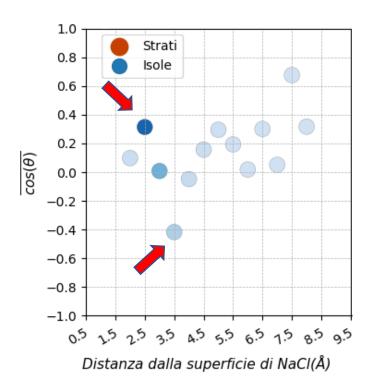
- Influenza della superficie sull'orientazione delle molecole d'acqua nello strato adsorbito
- \Box $\overline{\cos(\theta)}$ vs distanza (Å) dalla superficie:
- 2.0 Å $\langle d \langle 2.5 \text{ Å} : \overline{\cos(\theta)} \rangle \cong 0.4$
- $3.0 \text{ Å} < d < 3.5 \text{ Å}: \overline{\cos(\theta)}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



/ Studio orientazionale: confronto

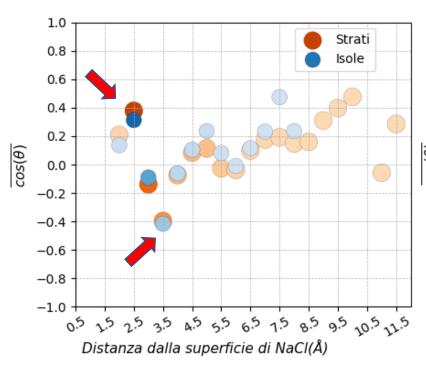
Regione a bassa copertura:

7.500 matm



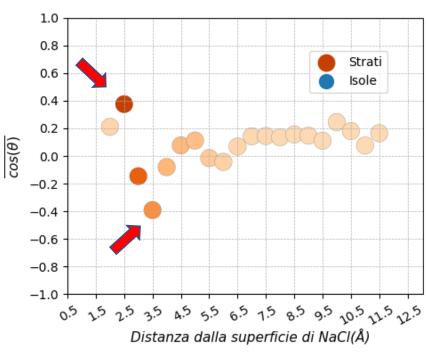
Regione di transizione:

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

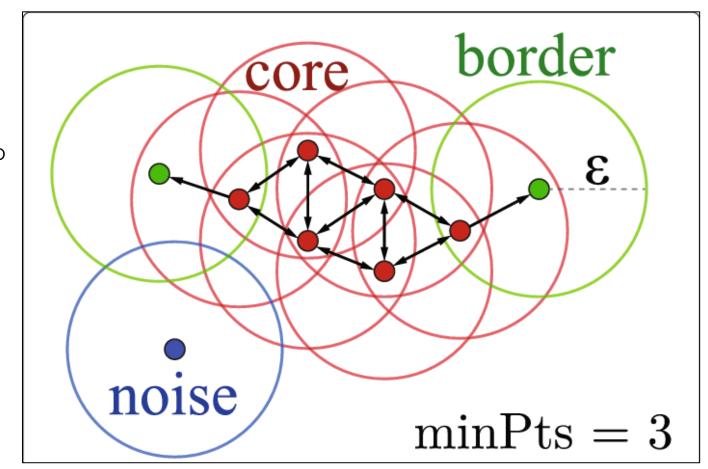


Università degli Studi di Milano – Bicocca Corso di Laurea di Scienze Triennale in Scienze e Tecnologie Chimiche Anno Accademico 2019/2020

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

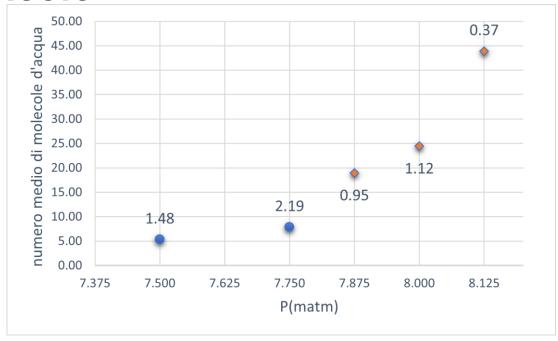
/Appendice: parametri di DBSCAN

- \Box Eps = 4 Å
- **□** *minPts* = 3
- □ **dist(p,q)**: distanza euclidea modificata per il sistema periodico

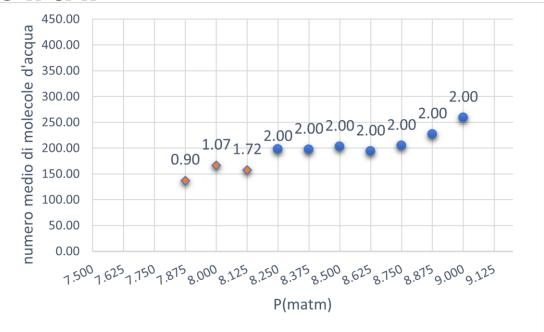


/Appendice: esempio risultati clustering

Isole



Strati

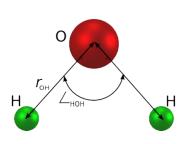


/Appendice: campo di forza e modello di acqua

- ☐ Campo di forza AMBER99, con parametri modificati da Joung e Cheatham¹
- □ Interazioni di Van der Waals calcolate con Lennard-Jones ed elettrostatiche con il poteziale coulombiano

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right] \qquad V_{el} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}}$$

■ Modello di acqua SPC/E



Parametro	Valore
σ	3.166 Å
ε	0.650 kJ/mol
r _{oh}	1.000 Å
∠ _{HOH}	109.47°
q_0	-0.8476
q _H	+0.4238