DISCORSO PRESENTAZIONE

* **Se non ci stai con i tempi non dire gli estre,o**

**SLIDE 0)** (10 s)

Buongiorno, il mio lavoro di tirocinio ha visto l’analisi dei risultati di simulazioni molecolari del processo di adsorbimento di acqua su superfici modello di particolato atmosferico

**SLIDE 1)** **AEROSOL ATMOSFERICI** (27 s)

Il particolato atmosferico comprende particelle liquide e solide di dimensioni microscopiche che disperse nei gas atmosferici formano gli aerosol atmosferici, la cui composizione dipende dalla fonte da cui si originano.

Gli aerosol hanno un forte impatto ambientale, influenzando proprietà chiave chimiche e fisiche dell’atmosfera, inoltre adsorbono acqua (dall’atmosfera), e il grado di idratazione della superficie ne va a determinare alcune proprietà.

**SLIDE 2) STUDI SPERIMENTALI (**50 s)

L’adsorbimento di acqua su superfici di cloruro di sodio è stato a studiato per via sperimentale, tramite spettroscopia FTIR, da Foster e Ewing. E’ stata ottenuta l’isoterma di adsorbimento a 298 K, la quale mostra come varia il grado di copertura della superficie (*coverage, theta*) in funzione della pressione di H2O nel sistema.

Si evidenziano 3 regioni principali: una regione a bassa copertura, caratterizzata da un debole andamento lineare e nella quale è ipotizzata l’instaurarsi di legami a idrogeno laterali tra le molecole d’acqua adsorbite. Una regione di transizione, che vede un brusco aumento della pendenza e per cui si ipotizza la transizione da legami laterali ai legami isotropici caratteristici dell’ultima regione “, ovvero quella ad alta copertura” o “ad alta copertura”.

Per coverage superiori il sistema va a deliquescenza.

Ciò che di fondamentale si apprende dallo studio è che, indipendentemente dalla regione, l’adsorbimento non avviene in modo casuale, ma tramite la formazione di *cluster* di molecole d’acqua sulla superficie.

**SLIDE 3) SIMULAZIONI COMPUTAZIONALI** (49 s)

Al fine di studiare questi fenomeni aggregativi ho analizzato gli output di simulazioni monte carlo gran canonico con condizioni periodiche al contorno, le quali sono state condotte in precedenti lavori di tesi usando potenziali classici, per descrivere l’interazione acqua-acqua e acqua superficie, e un sistema modello composto da 5 layer di cloruro di sodio inseriti in una cella di simulazione di dimensioni opportune e oggetto di equilibrazioni.

L’isoterma teorica correlata presenta le regioni osservate nell’isoterma sperimentale, anche se la regione di transizione e quella a alto coverage sono collocate a valori di pressione parziale significativamente inferiori, a causa di una sovrastima delle interazioni acqua-acqua.

L’isoterma teorica ha forma simile a quella sperimentale, presenta però una compressione lungo l’asse delle ascisse, legata a una sovrastima delle interazioni acqua-acqua rispetto a quelle acqua-solido.

**SLIDE 4) ALGORITMI DI ANALISI** (39 s)

Ho sviluppato uno script, in linguaggio python, che permettesse di effettuare l’analisi di tutte le configurazioni generate durante ogni simulazione.

Nello script ho implementato perlopiù algoritmi originali e qualche algoritmo noto affinché questo permetta: di effettuare un’analisi frame by frame automatizzata ed efficiente (di ogni simulazione), determinare il numero e la dimensione dei cluster (~~di molecole d’acqua~~) presenti nel sistema, di classificare i cluster individuati e che studi come varia l’orientazione delle molecole d’acqua in funzione della distanza dalla superficie e del tipo di cluster a cui appartengono.

Lo scopo è quello di ottenere una dipendenza delle proprietà dei cluster dalla pressione ~~di acqua nel sistema~~

**SLIDE 5) FUNZIONAMENTO ALGORITMO** (1:04)

Ho riportato le operazioni principali eseguite dallo script per studiare i cluster presenti in un singolo frame di esempio.

Inizialmente vengono importati i dati, ovvero le coordinate atomiche di idrogeno e ossigeno delle molecole d’acqua presenti nella cella (di simulazione). Lo script effettua poi il clustering sfruttando l'algoritmo DBSCAN che, dati gli opportuni parametri, divide lo spazio tridimensionale euclideo in regioni ad alta densità di molecole, i cluster, e regioni a bassa densita, che ospitano il rumore, ovvero le molecole isolate (nell’esempio rappresentate in viola) indicate in viola. Si ottiene il numero di cluster (presenti) nel sistema ed il numero di molecole di cui sono composti.

Segue il processo di classificazione dei cluster in funzione della dimensione, in isole, ovvero aggregati bidimensionali formati da poche molecole, indicate in figura in giallo, interagenti tramite legami a idrogeno laterali, e strati, che invece ricoprono l’interezza della superficie del sale, definiti monolayer se bidimensionali e con legami a idrogeno laterali e multilayer se tridimensionali e con legami a idrogeno isotropici. Nell’esempio uno strato è composto dalle molecole in verde.

**SLIDE 6,7,8) RISULTATI CLUSTERING** (1:40):

L’algoritmo poi carica progressivamente tutti i frame e media i risultati ottenuti sull’intera simulazione consentendo di studiare come varia la struttura dello strato adsorbito in funzione della pressione parziale di h2o.

- Nella regione a bassa copertura (della curva di adsorbimento), per coverage inferiore a 0.4 e le pressioni di 7.500 e 7.750 matm sono individuate nel sistema mediamente da 1 a 3 isole di piccole dimensioni, composte da un numero medio che va 5 a 10 molecole d’acqua. Nell’esempio sono 3 e le molecole in viola sono il rumore.

- Nella regione di transizione, per coverage compreso tra 0.4 e 1.8, la struttura dello strato adsorbito cambia in funzione della pressione, come atteso dalla forte pendenza della curva di adsorbimento. Per pressioni comprese tra 8 e 8.125 milliatmosfere si manifesta coesistenza tra strutture stratificate, intermedie tra monolayer e bilayer, che presentano tra 150 a 200 molecole d’acqua, e isole di medie dimensioni, che includono dalle 20 alle 40 molecole. Alla pressione parziale di 8.250 milliatmosfere si osserva completa copertura delle due superfici di NaCl. (con strutture stratificate intermedie tra monolayer e bilayer).

- Nella regione ad alto coverage si raggiunge completa e costante copertura di entrambe le superfici con strutture multistrato. Per pressioni parziali comprese tra 8.375 e 8.625 matm, nella zona di plateau dell’isoterma, si formano bilayer, che includono circa 200 molecole d’acqua. Per pressioni parziali superiori la dimensione delle degli strati torna a crescere e si osservano strutture *multilayer*, (che alla pressione parziale massima di 9 matm sono composti da 300-400 molecole.)

**SLIDE 9,10) STUDIO ORIENTAZIONALE** (1:50):

Per investigare come la superficie influenzi l’orientazione delle molecole d’acqua nello strato adsorbito è stata inoltre studiata la dipendenza del coseno medio dell’angolo (), formato dal vettore momento dipolare dell’acqua e la normale alla superficie, in funzione della distanza dalla stessa e del tipo di cluster.

A titolo di esempio riporto la distribuzione ottenuta da una simulazione a 9.000 matm con circa 4 layer che ricoprono entrambe superfici, l’intensità del colore è proporzionale al numero di valori mediati.

Ad una piccola distanza compresa tra 2 e 2.5 Å (dalla superficie) si ha un massimo per un coseno medio di circa 0.4, osservando l’istogramma si verifica la presenza di frequenze relative massime per valori di coseno ~~compresi~~ tra 0 e +1. In questa regione le molecole sono posizionate sui cationi Na+ e gli atomi di idrogeno sono direzionati lontano dalla superficie.

A una distanza leggermente maggiore, tra 3 e 3.5 Å dalla superficie è presente un minimo: E’ massima la frequenza relativa per valori di coseno minori di 0, le molecole sono orientate verso la superficie instaurano legami a idrogeno con gli anioni Cl-.

A distanze maggiori l’effetto orientante si riduce, il coseno medio oscilla leggermente e poi va a 0, si perde un’orientazione preferenziale definita dall’interazione con la superficie, in particolare le molecole negli strati interni presentano una distribuzione delle orientazioni che tende a discreta uniforme, coerente con la la formazione di legami a idrogeno isotropici.

**10:**

Dalle distribuzioni ottenute nelle diverse regioni di coverage si evince quanto l’influenza della superficie (sull’orientazione) sia indipendente dalla pressione e dalla classe di cluster presente nel sistema.

**SLIDE 11) CONCLUSIONI (**00:37):

In conclusione, è stata identificata la presenza di isole e/o layer nelle diverse regione della curva di adsorbimento, confermando le interpretazioni dei dati sperimentali. Il lavoro svolto ha inoltre manifestato le potenzialità dell’algoritmo di clustering DBSCAN nell’analisi dei dati di simulazioni molecolari. Gli algoritmi di*analisi* implementati ~~e ideati~~ hanno infine consentito di ottenere una visione di dettaglio a livello microscopico del processo di adsorbimento di acqua su particolato atmosferico.

Totale: 8:10 minuti

COMMENTI APPENDICE:

**Funzionamento DBSCAN**: Il corretto funzionamento di DBSCAN è correlato alla corretta scelta dei parametri caratteristici. L’algoritmo definisce, per ogni punto (molecola) nel sistema un intorno, la cui forma dipende dalla formula della distanza, nel caso specifico la distanza è euclidea, quindi in un sistema bidimensimensionale si ha un intorno bidimensionale e nel caso 3D è sferico, l’intorno ha un raggio definito dal parametro Eps e quindi prende il nome di Eps-vicinato di un punto. Se un punto ha un numero di punti nel suo vicinato maggiore del secondo parametro MinPts allora questo è considerato un core point di un cluster, per ogni core point viene inizialmente generato un cluster che comprende il punto stesso e tutti i punti nel suo vicinato. Se due core point sono reciprocamente nel vicinato uno dell’altro allora i due cluster vengono fusi. Se un punto non è un core point ma è nel vicinato di un core point è parte del cluster e prende il nome di border point. Se un punto non è un core point e neanche un border point allora è un punto di rumore.

**Potenziali classici: "**le interazioni elettrostatiche si clacolano con la legge di coulomb, quelle di van der vals con lennard-jonnhson" mentre i parametri sono definiti dal modello..i parametri che compaiono in questi potenziali sono quelli dal modello SPC/E, basato sul modello rigido a tre centri SPC, nel quale sono stati cambiati i valori di carica atomica associati agli atomi di idrogeno e ossigeno

Il campo di forza contiene i parametri necessari per il calcolo delle energie in gioco per quanto riguarda gli ioni Na+ e Cl-, Il campo di forze utilizzato durante le simulazioni è di tipo AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement), modificato secondo i parametri del campo di forze AMBER99, secondo i risultati del lavoro di Joung e Cheatham e sulla base di risultati di simulazioni precedenti.