

QUAL È LA PIÙ PICCOLA GOCCIA D'ACQUA?

Nota di MICHELE CEOTTO (*)

SUNTO. – Questa presentazione porterà l'ascoltatore all'interno del mondo microscopico degli aggregati di molecole d'acqua. Dopo aver introdotto lo spettro vibrazionale molecolare, vedremo come la dinamica molecolare quantistica in approssimazione semiclassica, al contrario di quella classica, ci permetterà di ottenere la simulazione completa e accurata degli spettri degli aggregati d'acqua. Useremo questo strumento di simulazione per capire quante molecole d'acqua sono necessarie affinché una molecola centrale sia solvatata, ovvero si comporti come se fosse circondata da un'infinità di molecole d'acqua. Sorprendentemente bastano poche molecole, equivalenti a due strati, perché la molecola centrale abbia lo stesso comportamento spettroscopico vibrazionale dell'acqua liquida.

ABSTRACT. – This presentation will bring the reader on a journey across the microscopic world of water clusters. After a brief introduction about molecular spectroscopy, I will show how the semiclassical approximation to quantum molecular dynamics allows for accurate full-dimensional quantum simulations of water cluster vibrational spectra, differently from classical molecular dynamics approaches. I will employ the semiclassical spectroscopy tool to determine the minimal network of surrounding water molecules needed to make the central one display the same vibrational features of liquid water. Remarkably, the minimal surrounding structure eventually responsible for proper solvation is made of just a few water molecules and includes two complete solvation shells.

(*) Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano, Italy.
E-mail: michele.ceotto@unimi.it

1. INTRODUZIONE

Il paradosso del sorite, in greco σωρίτης (*sōritēs*), recita:

“Dato un mucchio di sabbia, se eliminiamo un granello dal mucchio avremo ancora un mucchio di sabbia. Se eliminiamo un granello alla volta, il mucchio diventerà sempre più piccolo, finché rimarrà un solo granello di sabbia. In quale momento quel mucchio iniziale non è più un mucchio di sabbia?”

Questo paradosso, attribuito a Ebulide di Mileto (IV sec. a.C.), non è stato per noi un paradosso fine a sé stesso, cioè un problema senza soluzione, ma ci ha ispirato nella nostra ricerca nel microscopico. Infatti, se immaginiamo lo stesso paradosso formulato per l’acqua liquida, allora il quesito posto dai sofisti 2500 anni fa diventa attuale per dell’importanza che ha l’acqua per tutti gli organismi viventi. In altre parole, immaginiamo di avere la capacità di poter discernere ciascuna molecola d’acqua all’interno di una manciata d’acqua e di essere in grado di levare una molecola alla volta da questa manciata. Il paradosso diventa:

“Togliendo una molecola d’acqua alla volta, quando è che la manciata d’acqua iniziale smette di essere tale ma diventa un insieme di molecole d’acqua che non si comportano più come l’acqua liquida?”

Per poter dare una risposta a questo quesito è necessario saper descrivere accuratamente il microscopico. E inizialmente ci si chiede “quanto microscopico?”. Se avessimo a disposizione una lente potentissima, tanto potente da poter ingigantire a nostro piacimento una manciata d’acqua, allora per un ingrandimento pari a 100 milioni di volte saremmo in grado di distinguere le singole molecole d’acqua che compongono il liquido l’una dall’altra. Un ingrandimento di 100 milioni di volte significa che saremmo in grado di distinguere distanze dell’ordine dei nanometri, cioè una frazione di 1 metro diviso per 1 000 000 000 e potremmo vedere l’acqua liquida così come appare in *Fig. 1*.

Come si vede da questa figura, la singola molecola d’acqua è composta da un atomo di ossigeno (in rosso) e due atomi di idrogeno (in grigio). Se poi ingrandiamo ulteriormente di 10 volte, allora possiamo identificare molto bene la singola molecola d’acqua e osservare i suoi movimenti. Chiaramente questa operazione non è semplice da effettuare nella pratica, e le varie tecniche sperimentali osservano principalmente in maniera indiretta il comportamento molecolare, come ad esempio fa la spettroscopia, che vedremo più avanti.

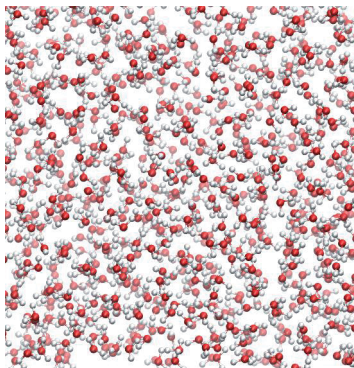


Fig. 1. Ingrandimento 100.000.000x (simulazione).

In mancanza dell'osservazione diretta, la simulazione al computer è molto importante nell'identificazione e nella descrizione dei processi a livello molecolare. Nel caso dell'acqua, la simulazione prevede un certo numero di molecole all'interno di uno spazio delimitato e in numero pari alla densità del liquido che si vuole simulare. Gli atomi di idrogeno si immaginano entrambi attaccati all'atomo di ossigeno come masse separate da una molla, mentre l'interazione tra gli atomi di molecole d'acqua diverse è più debole, cioè le loro energie di interazione diminuiscono rapidamente all'aumentare della distanza. La simulazione consiste nell'evolvere nel tempo le posizioni di ciascun atomo seguendo la legge di Newton, ovvero la meccanica classica. Tuttavia, è possibile simulare solo un numero ristretto di molecole, dell'ordine delle centinaia, o al massimo migliaia, mentre in un bicchiere d'acqua ci sono un numero di molecole dell'ordine del numero di Avogadro, cioè di circa 1 seguito da 24 zeri! Per ovviare a questa limitazione, le simulazioni vengono effettuate in un volume (generalmente un cubo) contenente qualche centinaia di molecole in modo tale che se una molecola durante la simulazione esce dalla superficie che limita tale volume, rientra dalla superficie della faccia opposta, riproducendo in questo modo l'effetto del continuo di un liquido macroscopico. In questo caso, si dice che la simulazione è effettuata in un volume a condizioni di bordo periodiche. Durante una simulazione di questo tipo si osserva che le molecole d'acqua mostrano un moto di vibrazione interno, dove ogni atomo si avvicina e si allontana rapidamente dagli altri atomi all'interno della stessa molecola (vibra appunto), e dove la singola molecola fluttua nel liquido ruotando lentamente su sé stessa o spostandosi lentamente dal suo baricentro.

2. LA DINAMICA MOLECOLARE COME STRUMENTO DI CALCOLO PER LA SPETTROSCOPIA

Questa descrizione, seppur di grande aiuto per immaginare ciò che accade nel microscopico, è pur sempre qualitativa. Per poter estrarre dalla simulazione una proprietà quantificabile da potersi confrontare con l'esperimento e meglio comprendere la bontà della simulazione, ci focalizziamo sulla spettroscopia vibrazionale. Nella spettroscopia vibrazionale si misura la frequenza di vibrazione dei vari moti nucleari, cioè il numero di volte che nell'unità di tempo gli atomi, vibrando, si ritrovano nella stessa posizione. Ogni modalità di vibrazione corrisponde ad un preciso moto atomistico coordinato e ad un valore preciso di frequenza. Mediamente un periodo di vibrazione molecolare è dell'ordine di 10-100 femto-secondi, corrispondente a una frequenza di circa 10-100 THz. In altre parole, gli atomi completano una vibrazione molecolare mediamente diecimila miliardi di volte al secondo (10^{13} volte al secondo). E' un numero così grande da essere paragonabile all'età dell'Universo se stimata in ore o al debito pubblico dell'eurozona stimato in euro! Lascio al lettore valutare quale dei due paragoni sia più sconvolgente... Chiaramente l'esperimento non consiste nel conteggiare questo numero in tempo reale, ma nel far interagire la luce con la materia e osservare quali componenti della luce (fotoni) sono stati coinvolti nell'interazione e da lì dedurre le frequenze in gioco. Infatti, gli oscillatori molecolari scambiano energia per multipli (circa interi) della loro frequenza di vibrazione, dove la costante di Planck ci garantisce la conversione dalle unità di frequenza a quelle di energia e ci fa apprezzare che con le frequenze di cui sopra lo scambio di energia è dell'ordine dei 100 meV per ogni modo vibrazionale, cioè 2,3 kcal/mol. Vorrebbe dire che se un bicchier d'acqua (circa 180gr) interagisse esclusivamente con tutte le vibrazioni delle sue molecole contemporaneamente con la luce, scambierebbe un'energia dell'ordine di 23 kilocalorie, quando un panino mediamente fornisce 1,4 kilocalorie. L'esperimento consiste nell'irradiare con un fascio di luce composto da fotoni di diversa energia, ma comparabile con quella vibrazionale, un determinato campione di molecole. Il fascio emergente (spettroscopia infrarossa in trasmittanza) o mancante (spettroscopia infrarossa in assorbimento) o riflesso (spettroscopia Raman) viene confrontato con il fascio originario. La componente in energia mancante è quella che ha assorbito il campione e viene osservata come un picco in un grafico al variare dell'energia. Questo

grafico si chiama spettro (delle energie) della molecola. Nelle simulazioni lo spettro si ottiene mediante un'operazione matematica detta "trasformata di Fourier", che consiste nel misurare la periodicità di una funzione, che nel nostro caso sarà una funzione del moto nucleare, cioè della posizione dei nuclei. In *Fig. 2* viene riportato lo spettro di potenza classico di una singola molecola d'acqua, cioè quello che si ottiene facendo la trasformata di Fourier essenzialmente della velocità dei nuclei (più precisamente del prodotto tra la velocità iniziale e quella ad ogni tempo dei modi di vibrazione).

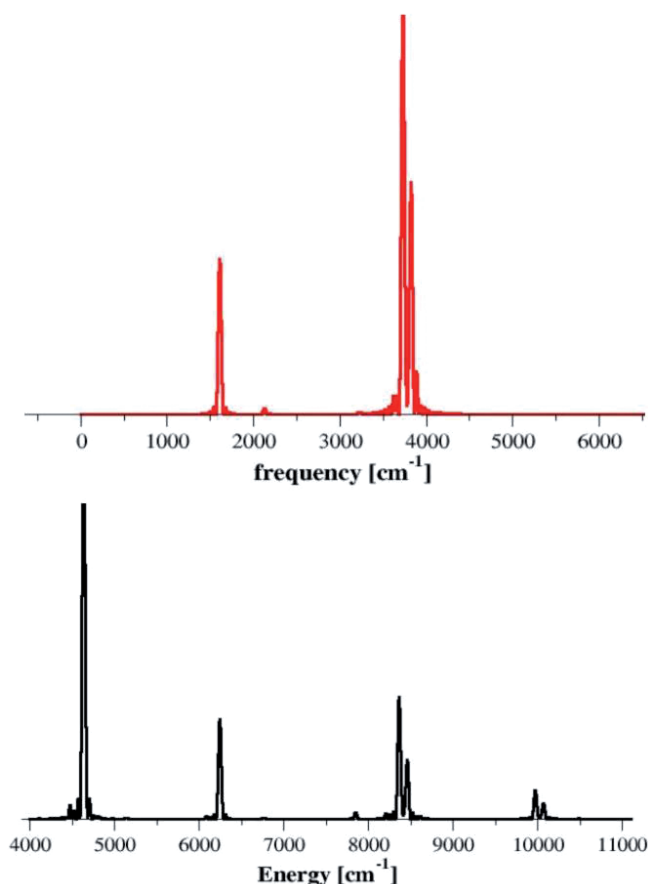


Fig. 2. Spettro vibrazionale di potenza della molecola d'acqua. In rosso lo spettro ottenuto dalla meccanica classica mentre in nero quello con la meccanica semiclassica.

Lo spettro classico della molecola d'acqua è composto da tre picchi come visibile nella parte superiore della figura in rosso, ognuno dei quali corrisponde ad un modo in cui possono vibrare i nuclei, ovvero lo stiramento simmetrico, quello asimmetrico e il piegamento, che verranno rappresentati in *Fig. 5* in corrispondenza dei picchi.

3. LA MECCANICA SEMICLASSICA

Tuttavia, le masse in gioco sono così piccole che c'è da chiedersi se la meccanica classica sia appropriata nella descrizione del moto. Per comprenderlo facciamo un esperimento ideale. Immaginiamo Newton seduto sotto un albero nei pressi della sua casa di campagna che contempla una mela che cade sulle sue ginocchia. In *Fig. 3* abbiamo identificato la traiettoria della mela che cade come una linea nera. Ora immaginiamo che la mela abbia una massa dell'ordine della frazione 1 diviso per 1000 di grammo (circa la massa dell'elettrone). In questo caso, la descrizione del suo moto dall'albero alle ginocchia di Newton sarebbe data dalla somma di molte traiettorie possibili, la gran parte non descritta dal moto classico, e che chiamiamo "cammini". Questo perché, come dimostrato da Richard Feynman [1], l'evoluzione temporale (il propagatore) in meccanica quantistica da una data configurazione iniziale ad una finale si può ottenere sommando sulle probabilità di tutti i cammini possibili che portano dalla configurazione iniziale a quella finale, come rappresentato dalle linee azzurre in *Fig. 3*.

La probabilità di ogni cammino è uguale all'esponenziale complesso dell'azione del cammino stesso in unità della costante di Planck. L'azione altro non è che il bilancio di energia cinetica meno quella potenziale sul tempo impiegato per percorrere il cammino.

Quando artificialmente aumentiamo la massa della mela, osserviamo che gradualmente i cammini si raggruppano attorno a quello classico, fino a degenerare tutti in un unico cammino, cioè quello classico. Questo accade già con masse dell'ordine di dieci/centomila volte la massa quantistica riportata sopra, dove un atomo di idrogeno pesa circa 2000 volte un elettrone. Quando accade, la descrizione del moto in termini di meccanica classica comincia ad essere appropriata e coincide con quella quantistica. Invece, per masse più piccole, la meccanica classica rappresenta solo uno dei possibili cammini, e, generalmente, è anche quello più probabile. In altre parole, la meccanica classica si può vedere come un

caso particolare della meccanica quantistica. Poiché, al contrario di quella classica, la simulazione del moto con la meccanica quantistica è estremamente onerosa dal punto di vista computazionale e i più moderni centri di calcolo possono permettere di simulare sistemi a soli pochi atomi [2-4], è molto importante sviluppare delle teorie quanto-meccaniche approssimate, ma che permettano di simulare sistemi realistici.

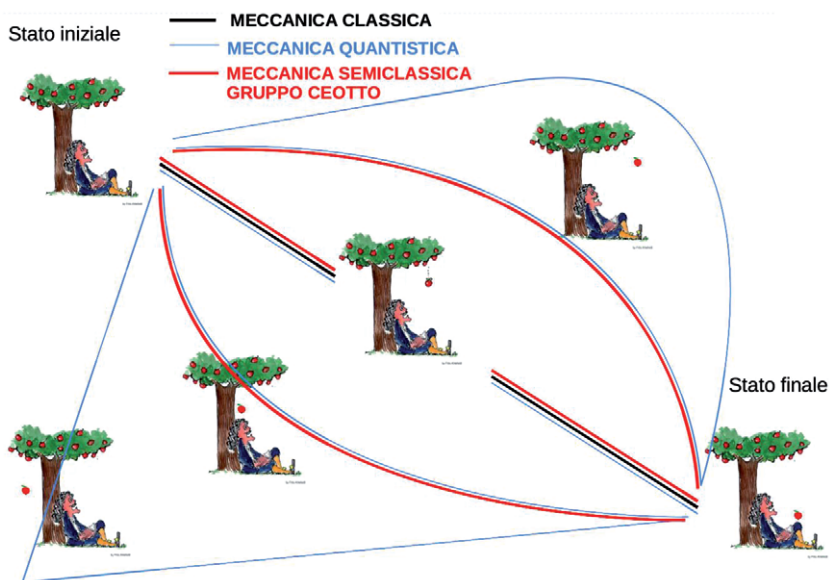


Fig. 3. Gli integrali di cammino di Feynman e la meccanica semiclassica.

Nel mio gruppo di ricerca (<https://sites.unimi.it/ceotto/>) abbiamo recentemente sviluppato dei metodi basati sulla *meccanica semiclassica* [5-13], grazie ad un finanziamento dell'European Research Council. In particolare, abbiamo esteso le teorie semiclassiche al calcolo degli spettri vibrazionali di sistemi molecolari complessi e supramolecolari [14-21]. La meccanica semiclassica, come si può comprendere dalla Fig. 3, considera tra tutti i cammini possibili quelli più probabili, identificandoli mediante l'insieme di tutti i cammini classici possibili. Nella meccanica semiclassica l'accuratezza è garantita dal fatto che non solo si considera più di un cammino alla volta, al contrario della simulazione Newtoniana che ne considera solo uno, ma anche dal tener conto della fluttuazione dell'azione attorno a ciascun cammino, cioè come varia per piccole varia-

zioni di cammino il contributo di ogni traiettoria classica alla probabilità quantistica di propagazione. Queste fluttuazioni riproducono l'interferenza tra i vari cammini, che è alla base della formulazione quantistica del propagatore di Feynman. Nelle simulazioni spettroscopiche di sistemi molecolari, usando i nostri metodi di simulazione semiclassica abbiamo potuto verificare che l'accuratezza della meccanica semiclassica è dell'ordine di 20 cm^{-1} (unità di energia in termini di numeri d'onda) rispetto a valori di frequenze tipiche dei sistemi molecolari che sono dell'ordine delle migliaia. [22-44] Quindi, in termini percentuali, i valori sono molto accurati rispetto al valore assoluto della frequenza.

4. LA DINAMICA MOLECOLARE COME STRUMENTO DI CALCOLO PER LA SPETTROSCOPIA

Utilizzando la tecnica della media temporale nel contesto della meccanica semiclassica [11, 45, 46], abbiamo ottenuto lo spettro riportato in nero nella parte inferiore della *Fig. 2*. Apparentemente lo spettro è simile a quello classico riportato in rosso nella parte superiore, se non fosse per la scala di energia nell'asse delle ascisse e alcuni picchi aggiuntivi. Per spiegare questa differenza è necessario fare un passo indietro. Quando un sistema è legato, come è il caso della molecola d'acqua, il suo moto può essere descritto come all'interno di una buca di potenziale (multidimensionale), che è tale che ogni volta che il sistema si sposta dall'equilibrio, vi ritorna. Se poi il sistema è dotato di una certa energia cinetica, oscillerà attorno a questa geometria di equilibrio e, se in quiete, permane nel fondo della buca. Questa è la descrizione del moto periodico di un corpo secondo la meccanica classica, come identificato dalla mela nel fondo della buca in *Fig. 4*.

Tuttavia la descrizione quantistica è diversa, perché tiene conto che ad ogni massa è associata una lunghezza d'onda inversamente proporzionale alla massa. Quindi, a masse piccole corrispondono lunghezze d'onda grandi, e viceversa. Ora, nel momento in cui la massa oscilla all'interno di una buca, il suo moto è periodico, e quindi, dopo un certo tempo, la posizione, la velocità, l'energia e anche l'ampiezza e la fase dell'onda associata alla massa devono avere lo stesso valore che aveva al periodo precedente. Nel caso di una mela, la massa è così grande che la lunghezza d'onda associata è infinitesima e la periodicità in un sistema legato è garantita per qualsiasi combinazione di posizione e velocità, e

quindi energia. Invece, nel caso della molecola d'acqua, la lunghezza d'onda associata alle masse nucleari è decisamente più grande e questa fa sì che la periodicità sia garantita solo per quelle combinazioni di posizione e velocità, e quindi di energia, per cui la fase e l'ampiezza dell'onda associata sono coincidenti solo dopo certi valori precisi di tempi di oscillazione (periodi). Questi valori di energia sono riportati in Fig. 4 come delle linee continue orizzontali.

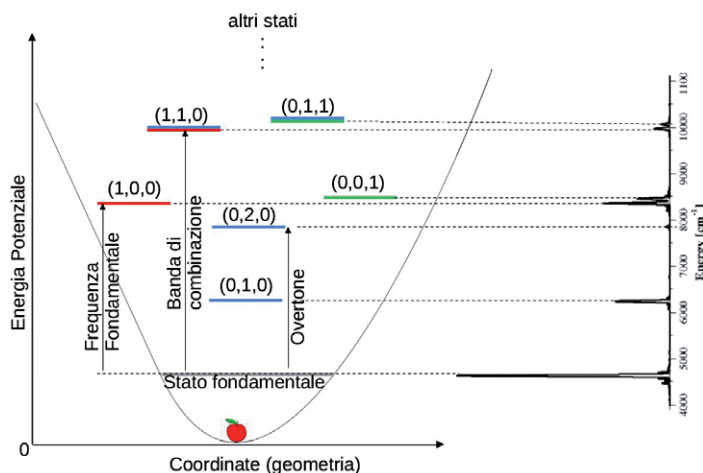


Fig. 4. La spettroscopia vibrazionale della molecola d'acqua.

Come si vede, la lunghezza d'onda non infinitesima associata alle masse della molecola d'acqua fa sì che l'energia minima accessibile non stia nel fondo della buca dove sta la mela, ma ad un valore chiamato "energia di punto zero". Se potessimo aumentare gradualmente le masse degli atomi dell'acqua e osservare l'energia di punto zero della molecola, potremmo vedere come questa si avvicina sempre di più al fondo della buca, fino a raggiungere il valore classico. Le altre energie accessibili si ottengono facendo vibrare più velocemente la molecola. Poiché la molecola d'acqua è rappresentata da tre modi di vibrazione, allora esistono tre possibili eccitazioni di questi singoli modi. Queste eccitazioni sono indicate come (1,0,0), (0,1,0) e (0,0,1), dove generalmente il primo numero indica il modo del piegamento, il secondo quello di stiramento simmetrico e il terzo quello di stiramento asimmetrico. La periodicità sulla lunghezza d'onda associata fa sì che solo alcune vibrazioni più veloci, che danno luogo agli stati eccitati, saranno permesse. L'energia necessaria per

eccitare la molecola dallo stato fondamentale ad uno di questi stati divisa per la costante di Planck, ci dà la frequenza fondamentale della transizione corrispondente. Questo tipo di transizione viene detta “fondamentale”. Ovviamente ci possono essere eccitazioni multiple di un singolo modo, come nel caso dello stato $(2,0,0)$, a dare frequenze dette di “overtone”, o combinate, come nel caso della $(1,1,0)$, a dare frequenze di “bande di combinazione”. Nella stessa figura abbiamo riportato anche lo spettro ottenuto con la meccanica semiclassica precedentemente riportato nella parte inferiore della *Fig. 2*. Dalla *Fig. 4* risulta chiaro il significato di ogni picco. In particolare, il primo picco indica la posizione dell’energia di punto zero. In questa scala di energia lo zero coincide con il fondo della buca, ovvero il valore dell’energia corrispondente nel caso classico. Via via i picchi successivi indicano sempre su scala assoluta i valori di energia degli stati eccitati. Quindi, lo spettro semiclassico è uno spettro di potenza quantistico e fornisce gli “autovalori” del sistema quantistico, cioè i valori di energia accessibili.

Tuttavia, l’esperimento non è in grado di valutare gli autovalori su scala assoluta. L’interazione della luce con il campione permette di scambiare energia. Nello specifico, la luce irraggiata, costituita da un insieme di fotoni a diverse energie, cederà energia, annichilendo quel fotone che corrisponde ad una differenza di energia tra lo stato fondamentale, quello di partenza, e uno degli stati vibrazionalmente eccitati, che rappresenta lo stato di arrivo. Quindi, mettendo a zero il valore dell’energia di punto zero nello spettro semiclassico, questo può essere direttamente confrontato con quello sperimentale. Lo spettro classico, invece, è ottenuto dalla trasformata di Fourier di una quantità dinamica come la velocità che varia nel tempo. Ora, questa velocità si potrà sempre scrivere in termini di velocità di ciascun modo normale di vibrazione con diverso peso, a seconda delle condizioni iniziali scelte. Quindi, la trasformata di Fourier del prodotto di velocità fornirà queste velocità fondamentali, che, opportunamente combinate, danno la velocità in questione, perché esse sono associate ai movimenti periodici. L’intensità dei picchi classici è proporzionale al peso che ogni modo ha nella descrizione della velocità dei nuclei. Quindi, lo spettro classico fornirà solamente le frequenze fondamentali. Nella *Fig. 5* viene effettuato il confronto tra lo spettro classico e quello quantistico in approssimazione semiclassica. Come si può vedere, ci sono delle zone dello spettro evidenziate in giallo che fanno capire che lo spettro classico, oltre a non riprodurre su scala assoluta l’energia di punto zero, manca anche di tutti i picchi che corrispondono alle transizioni di

combinazione e di overtone, che invece sono presenti sia nell'esperimento che nello spettro semiclassico.

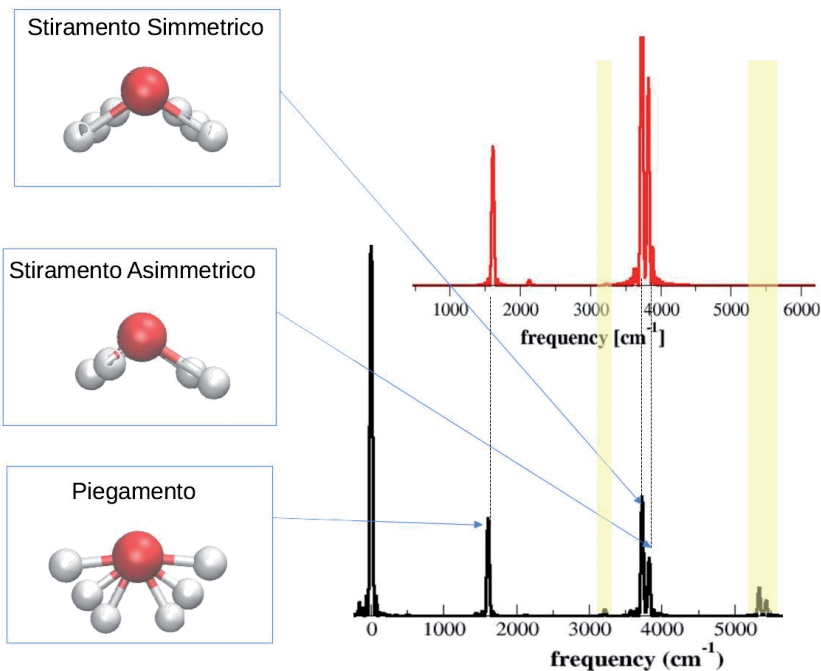


Fig. 5. Confronto tra lo spettro classico e quello semiclassico.

5. LA PIÙ PICCOLA GOCCIA D'ACQUA [47]

Ritorniamo ora al paradosso del sorite applicato all'acqua e cerchiamo di risolverlo a rovescio rispetto all'enunciato originario. In altre parole ci chiediamo “*quante molecole d'acqua è necessario aggiungere ad una molecola di partenza per far sì che questa si comporti come se fosse in un bicchier d'acqua?*”. O, in forma più generale, *qual è la più piccola goccia d'acqua?*

Per incominciare consideriamo solo due molecole d'acqua (il dimero). Ovviamente non pensiamo che questo sia un prototipo di goccia d'acqua, ma lo facciamo per poterci confrontare con esperimenti spettroscopici fatti su questo sistema e dimostrare la bontà del nostro metodo di calcolo semiclassico. In Fig. 6, nella parte superiore possiamo osservare

come questo confronto sia positivo, al contrario dell'approssimazione armonica riportata con il tratteggio, che rappresenta lo stato dell'arte della simulazione di sistemi molecolari di dimensioni confrontabili con i sistemi che andremo a vedere. Nella parte inferiore abbiamo riportato rovesciato e ombreggiato lo spettro di un bicchier d'acqua, ovvero dell'acqua liquida. Questo è chiaramente differente da quello del dimero e presenta un'infinità di picchi a dare un continuo.

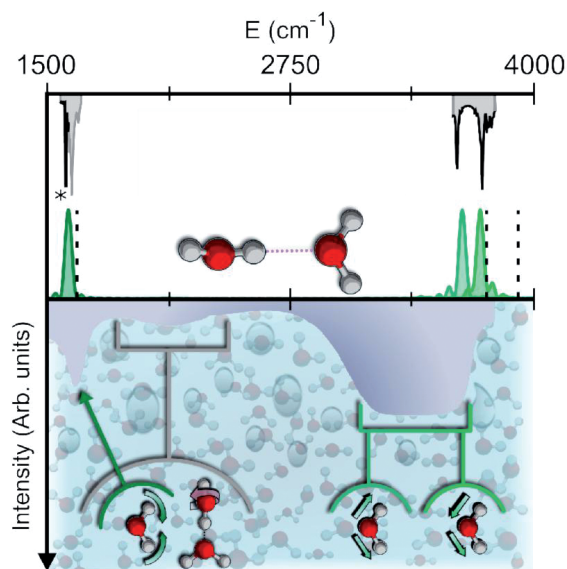


Fig. 6. Parte superiore: spettro sperimentale (in nero), semiclassico (in verde) e armonico (in tratteggiato) per il dimero d'acqua. Parte inferiore: spettro dell'acqua liquida (curva piena) e indicazione pittorica dei modi di vibrazione associati. [47]

L'intensità è maggiore in corrispondenza di alcune bande il cui movimento nucleare associato è indicato anche nella figura. In particolare, a basse frequenze abbiamo i piegamenti, poi una banda poco intensa e larga che corrisponde alla banda di combinazione tra i piegamenti e i modi di librazione delle molecole nel liquido (questi modi erano chiaramente assenti nel caso della singola molecola d'acqua), ed infine una banda larga ed intensa che corrisponde ai modi di stiramento simmetrico e asimmetrico. Questi sono leggermente diversi a seconda dell'intorno che ogni molecola sperimenta e per questo motivo costituiscono una banda e non un singolo picco. Forti di questo confronto con l'esperimento per il dimero,

abbiamo calcolato lo spettro del trimero d'acqua, aggiungendo un tassello verso la più piccola goccia d'acqua. Il segnale spettroscopico che corrisponde alle tre molecole è riportato separatamente in Fig. 7 [47]. Per confronto lo spettro dell'acqua liquida è riportato come una curva piena in grigio. Come si può vedere, nessuna delle tre molecole d'acqua che costituisce il trimero ha degli segnali compatibili con quelli del liquido. Forse è solo lo stiramento simmetrico ad essere leggermente compatibile, ma niente di più, come era ovvio aspettarsi perché il sistema è ancora lontano dal ricordare il liquido nelle sue caratteristiche.

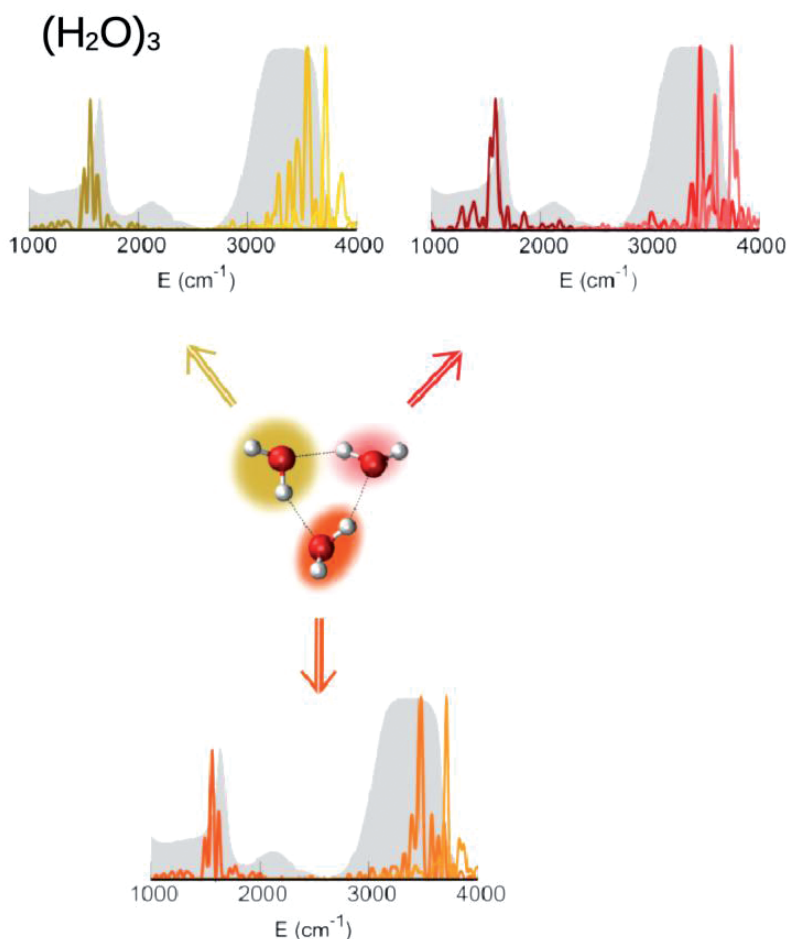


Fig. 7. Segnale spettroscopico semiclassico originato da ciascuna componente del trimero. [47]

Successivamente abbiamo considerato l'esamero nella geometria a prisma, cioè quella in cui ogni atomo di ossigeno si trova al vertice di un prisma a base triangolare, come indicato in *Fig. 8* [47].

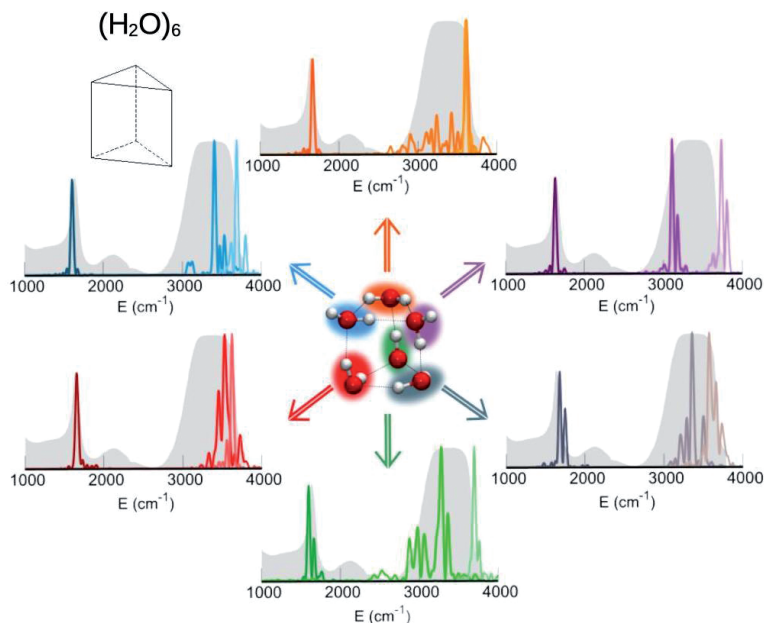


Fig. 8. Segnale spettroscopico vibrazionale di ciascuna molecola dell'esamero a configurazione di prisma. [47]

Abbiamo scelto questo sistema perché in passato era stato considerato la più piccola goccia d'acqua per via delle sue proprietà fisiche. Tuttavia, i nostri conti spettroscopici dimostrano chiaramente in *Fig. 8* che in realtà nessuna delle sei molecole d'acqua ha uno spettro vibrazionale pienamente compatibile con il liquido. Sebbene nella maggior parte dei casi il piegamento sia molto simile in frequenza rispetto al valore del liquido, gli stiramenti sono per lo più a frequenze più alte o a frequenze più basse rispetto alla banda degli stiramenti del liquido.

La situazione è molto più interessante nel pentamero, dove la molecola d'acqua centrale è posta al centro di un tetraedro e le altre ai vertici (*Fig. 9*). Considerando la natura elettronica degli orbitali dell'atomo di ossigeno della molecola centrale che sono ibridizzati sp^3 e puntano verso i vertici del tetraedro, questa configurazione del pentamero risulta essere particolarmente stabile rispetto ad altre. Questa volta lo

spettro in *Fig. 9* è molto più accurato nelle sue componenti dei piegamenti e degli stiramenti della molecola centrale, anche quando viene confrontato con uno spettro sperimentale di MCR-Raman dell'acqua liquida, riportato con un'ombreggiatura più scura, e che è più preciso dello spettro IR in termini di frequenze per gli stiramenti simmetrici.

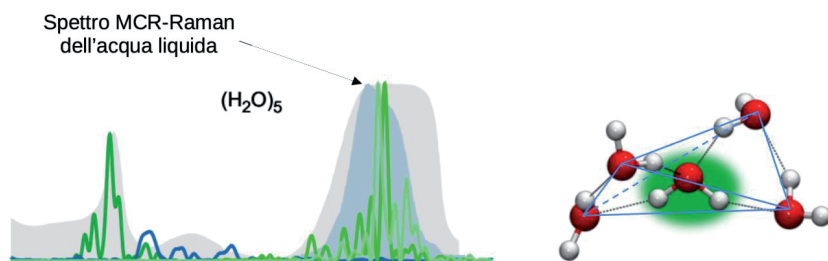


Fig. 9. A sinistra: spettro vibrazionale semiclassico del pentamero. A destra: geometria del pentamero.

Questo risultato, che vale anche per l'eptamero (altro agglomerato a geometria tetraedrica), conferma l'intuizione dei chimici secondo la quale il primo strato (shell) di solvatazione, cioè del processo di scioglimento di una sostanza nell'acqua, si raggiunge quando le molecole del solvente, cioè del liquido, sono poste a forma di tetraedro e racchiudono la molecola solvatata, che sta al centro del tetraedro. Nel nostro caso la molecola che è solvatata è anch'essa una molecola d'acqua. Quindi una delle novità di questo lavoro è quella di dimostrare chiaramente che anche l'intuizione della struttura tetraedrica non porta alla risposta di quante molecole d'acqua siano necessarie per solvatarne una. Infatti, se guardiamo in *Fig. 9* al segnale originato dalla banda di combinazione tra il piegamento della molecola centrale e le librations della gabbia di molecole che la circondano, questo non rispecchia lo spettro dell'acqua liquida, né per il pentamero riportata in *Fig. 9* con tratto blu, né per l'eptamero non riportato.

Quindi, procediamo ad aggiungere altre molecole d'acqua oltre l'eptamero fino a quando osserviamo una soglia cruciale riportata in *Fig. 10*. Qui sono rispettivamente dall'alto verso il basso 18, 20 e 22 molecole d'acqua a solvatare (circondare) una molecola centrale. Come sempre andiamo a vedere il segnale spettroscopico vibrazionale della molecola centrale e lo confrontiamo in tutte le sue componenti con quello dell'acqua liquida. Osserviamo che nel caso dell'agglomerato di 19 molecole d'acqua, i piegamenti e gli stiramenti sono compatibili con quelli del

liquido (così come ci assicura il tetraedro centrale), tuttavia le rimanenti quattordici molecole al di fuori del tetraedro non garantiscono una banda di combinazione tra il piegamento dell'atomo dell'acqua centrale e le librizzazioni dell'agglomerato esterno compatibile con il liquido. La compatibilità viene osservata solo a partire da un gruppo di ventuno molecole d'acqua, di cui una centrale. In questo caso sono ben riprodotti non solo i segnali di piegamento e di stiramento del liquido, ma anche la nota banda di combinazione di cui sopra. Per verificare che effettivamente la soglia di solvatazione è stata raggiunta e l'accordo non sia accidentale, abbiamo simulato il sistema composto da ventitré molecole d'acqua, di cui una centrale. Anche in questo caso i segnali di piegamento, stiramento e di combinazione sono pienamente compatibili con il liquido.

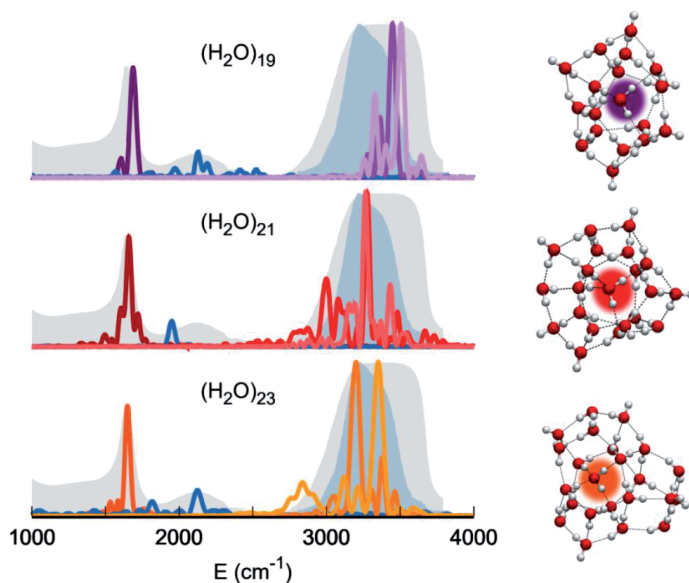


Fig. 10. Spettri vibrazionali della molecola centrale negli agglomerati di 19, 21, e 23 molecole d'acqua.

Come ulteriore controllo e a conferma di quanto trovato, siamo andati a vedere il segnale spettroscopico vibrazionale di una molecola per volta di quelle che sono ai vertici del tetraedro di prima solvatazione nell'agglomerato di 21 molecole. Nessuna di queste molecole ha fatto registrare un segnale spettroscopico compatibile con quello del liquido, a dimostrazione del fatto che sono necessari ben due strati di molecole per solvatarne una.

Siamo giunti così alla conclusione che sono necessarie almeno venti molecole d'acqua per solvatarne una centrale. O, in altre parole, una molecola d'acqua circondata da altre venti si comporta dal punto di vista della dinamica nucleare e quindi dal punto di vista vibrazionale come se fosse immersa in un bicchier d'acqua. Se poi andiamo ad osservare per bene la geometria dell'agglomerato di ventuno molecole d'acqua, ci accorgiamo che la struttura può essere così razionalizzata: vi è una molecola (quella solvatata) al centro di un tetraedro ai cui vertici ci sono gli atomi di ossigeno di quattro molecole d'acqua. Queste quattro molecole rappresentano il primo strato di solvatazione e racchiudono completamente la molecola centrale. A loro volta queste quattro molecole d'acqua, che costituiscono il primo strato, interagiscono ciascuna con altre quattro molecole d'acqua per un totale di sedici molecole che costituiscono il secondo strato di solvatazione. La geometria dell'agglomerato di ventuno molecole d'acqua e la loro rete di interazioni a ponte idrogeno è rappresentata in *Fig. 11* da linee tratteggiate. I ponti idrogeno sono le interazioni elettrostatiche che si stabiliscono tra un atomo di idrogeno ed uno di ossigeno di una molecola d'acqua diversa. E' un legame debole se confrontato con quello covalente che lega l'atomo di idrogeno a quello di ossigeno nella molecola d'acqua, ma sufficientemente forte da caratterizzare l'acqua come un liquido fondamentale per la vita grazie alle sue proprietà uniche di solvatazione.

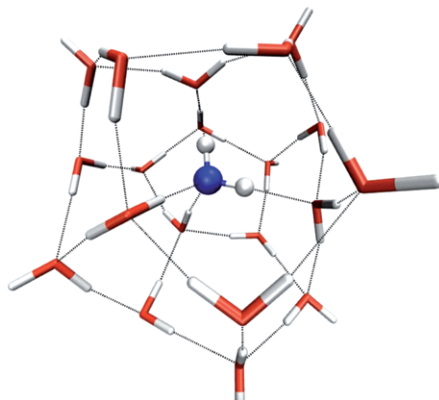


Fig. 11. Aggregato di 21 molecole d'acqua e i corrispondenti legami a idrogeno.

In *Fig. 11* si vede l'importanza che ha la rete di ponti idrogeno nella geometria e nella modalità di vibrazione dell'agglomerato.

6. DISCUSSIONE

A questo punto ci chiediamo: a che cosa serve questa scoperta? E' un mero esercizio accademico o può avere un interesse futuro nella vita di ogni giorno?

Se effettivamente il numero di molecole d'acqua per solvatare una molecola può essere molto ridotto rispetto a quello che si poteva pensare e che era dell'ordine delle migliaia di molecole, allora possiamo pensare di "fare chimica" solo con poche molecole d'acqua di solvatazione. A conferma di ciò, recentemente e in collaborazione con due gruppi di ricerca tedeschi, uno sperimentale guidato da Martina Havenith, e un altro teorico guidato da Dominik Marx, abbiamo studiato quante fossero le molecole d'acqua necessarie per solvatare il più piccolo amminoacido, la glicina. La glicina allo stato gassoso, quindi isolata, è un composto di formula $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$. Questa è chiamata la forma neutra della glicina. Una volta in acqua, la glicina assume invece la forma zwitterionica, $\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ per via delle interazioni elettrostatiche con le molecole d'acqua. Similmente, anche gli altri amminoacidi passano dalla forma neutra a quella zwitterionica, e anche altre specie chimiche esibiscono protonazioni al gruppo amminico (NH_2) e deprotonazioni al gruppo carbossilico (COOH) una volta solvate dall'acqua. In altre parole, la forma biologicamente attiva dell'amminoacido è quella zwitterionica e noi ci siamo chiesti quante molecole d'acqua fossero necessarie per far sì che la glicina passasse dalla forma neutra a quella zwitterionica. Abbiamo constatato con stupore che sono sufficienti solo sei molecole d'acqua affinché la glicina assuma la sua forma tipica in soluzione acquosa, come siamo riusciti a verificare grazie ad un esperimento *ad hoc* in grado di "pesare" il numero di molecole d'acqua aggiunte alla glicina.

Questo campo della chimica, che va sotto il nome della chimica della microsolvatazione, potrebbe aprire scenari futuri finora insperati. Ad esempio, al giorno d'oggi molecole di interesse biologico, come ad esempio il plasma sanguigno e le molecole che lo compongono, vengono conservate in soluzioni acquose a -80°C . Purtroppo già a 0°C l'acqua del solvente ghiaccia, ovvero si forma un cristallo dove le molecole d'acqua sono collocate in posizioni ben precise e con spiccato ordine e direzionalità di legame, spesso a scapito dell'integrità del materiale biologico che si deforma, o ancor peggio finisce in pezzi. La chimica della microsolvatazione potrebbe fornire una via alternativa per conservare

biomolecole senza pregiudicarne l'integrità e averle pronto all'uso. Tuttavia, c'è un problema non da poco. Già a temperature superiori di pochi Kelvin, cioè a circa -270°C , le molecole d'acqua di microsolvatazione volerebbero via. Per ovviare a questo, la microsolvatazione ha luogo all'interno di una goccia di atomi di elio che rappresentano di fatto un nanofrigorifero che può raggiungere le temperature di -272°C , ovvero di un Kelvin, quasi lo zero assoluto. Un successivo riscaldamento avviene facilmente facendo volatilizzare gli atomi di elio e rendendo la biomolecola pronta all'uso. Studi preliminari presso il nostro gruppo di ricerca hanno dimostrato che anche le componenti degli acidi nucleici raggiungono la loro configurazione di solvatazione con poche molecole d'acqua (circa diciotto per la timidina).

7. CONCLUSIONI

Durante la presentazione è stato chiesto se nel corso della simulazione si fossero osservati fenomeni di tunnelling [49], cioè fenomeni secondo i quali, in virtù dell'onda associata, una massa inizialmente localizzata da una parte di una barriera viene delocalizzata dall'altra parte. Questo accade quando l'onda che descrive la massa è presente sia da una parte che dall'altra della barriera. Mentre questi fenomeni sono stati rivelati sia sperimentalmente che nella simulazione del moto rotazionale negli agglomerati d'acqua [50], nel moto vibrazionale gli atomi di idrogeno sono ben confinati all'interno del legame chimico della propria molecola d'acqua e non vengono scambiati di molecola in molecola. Altro caso è l'agglomerato d'acqua protonato, dove il protone in eccesso potrebbe essere condiviso con fenomeni di tunneling tra molecole d'acqua diverse, ovvero la sua onda si estende tra due ossigeni. Tuttavia, abbiamo osservato che nel catione di Zundel [16], che è formato da due molecole d'acqua con un protone condiviso tra i due atomi di ossigeno, non si osserva un vero e proprio tunneling, ma è bensì l'energia di punto zero a fare la differenza con la meccanica classica permettendo al protone di passare molto più agevolmente da una molecola d'acqua all'altra. Per questo, noi pensiamo che anche nel caso degli agglomerati d'acqua sia l'energia di punto zero a rappresentare il maggior effetto quantistico.

In conclusione, la dinamica semiclassica fornisce un metodo quantistico accurato per la simulazione di sistemi molecolari complessi

come quello supramolecolare considerato in questo resoconto. Nello specifico, abbiamo dimostrato che una singola molecola d'acqua si comporta dal punto di vista spettroscopico vibrazionale come se fosse immersa in un bicchier d'acqua quando è circondata a partire da sole 20 molecole d'acqua, ovvero due strati completi di solvatazione.

8. RINGRAZIAMENTI

Ringrazio tutti i miei collaboratori ed in particolare il gruppo di ricerca SEMICOMPLEX (<https://sites.unimi.it/ceotto/>). Questo lavoro è stato principalmente finanziato dalla Comunità Europea mediante l'European Research Council (ERC) nel contesto del programma dell'unione europea di ricerca Horizon 2020 (grant agreement No. [647107] – SEMICOMPLEX- ERC-2014-CoG). Ringrazio anche il centro di calcolo italiano CINECA per le ore di calcolo messe a disposizione su progetti di tipo ISCRA C e B.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Feynman RP, Hibbs AR, *Quantum mechanics and path integrals*, McGraw-Hill, NY, 1965.
- [2] Mandrà S, Valleau S, Ceotto M, Deep Nuclear Resonant Tunneling Thermal Rate Constant Calculations, *Int. J. of Quantum Chemistry*, 2013: 113: 1722-1734.
- [3] Mandrà S, Schrier J, Ceotto M, Helium Isotope Enrichment by Resonant Tunneling Through Nanoporous Graphene Bilayers, *J. Phys. Chem. A*, 2014: 118: 6457-6465.
- [4] Aieta C, Gabas F, Ceotto M, A Parallel Implementation of Semiclassical Transition State Theory, *J. Chemical Theory and Computation*, 2019: 15: 2142-2153.
- [5] Miller WH, Semiclassical nature of atomic and molecular collisions, *Accounts of Chemical Research*: 1971: 4: 161-167.
- [6] Miller WH, The semiclassical initial value representation: A potentially practical way for adding quantum effects to classical molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. A*: 2001: 105: 2942-2955.
- [7] Miller WH, Quantum dynamics of complex molecular systems, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*: 2005: 102: 6660-6664.
- [8] Heller EJ, Frozen Gaussians: A very simple semiclassical proximation, *J. Chem. Phys.*: 1981: 75: 2923-2931.
- [9] Herman MF, Kluk E, A semiclassical justification the use of non-spreading wavepackets in dynamics calculations, *Chem. Phys.*: 1984: 91, 27-34.

- [10] Kay KG, Semiclassical propagation for multidimensional systems by an initial value method, *J. Chem. Phys.*: 1994: 101, 2250–2260.
- [11] Ceotto M, *Semiclassical and Quantum Instanton approximations for thermal rate constants of chemical reactions*, Ph.D. Dissertation Thesis University of California at Berkeley, Berkeley, 2005.
- [12] Buchholz M, Fallacara E, Gottwald F, Ceotto M, Grossmann F, Ivanov SD, Herman-Kluk propagator is free from zero-point energy leakage, *Chemical Physics*: 2018: 515: 231-235.
- [13] Conte R, Ceotto M, Semiclassical molecular dynamics for spectroscopic calculations, in *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States: Methods and Applications*, Wiley Online Library 595-628, 2020.
- [14] Gabas F, Conte R, Ceotto M, Semiclassical Vibrational Spectroscopy of Biological Molecules Using Force Fields, *Journal of Chemical Theory and Computation*: 2020: 16: 3476-3485.
- [15] Cazzaniga M, Micciarelli M, Moriggi F, Mahmoud A, Gabas F, Ceotto M, Anharmonic calculations of vibrational spectra for molecular adsorbates: A divide-and-conquer semiclassical molecular dynamics approach, *Journal of Chemical Physics*, 2020: 152: 104104.
- [16] Bertaina G, Di Liberto G, Ceotto M, Reduced rovibrational coupling Cartesian dynamics for semiclassical calculations: Application to the spectrum of the Zundel cation, *Journal of Chemical Physics*, 2019: 151, 114307.
- [17] Gabas F, Di Liberto G, Ceotto M, Vibrational investigation of nucleobases by means of divide and conquer semiclassical dynamics, *Journal of Chemical Physics*, 2019: 150, 224107.
- [18] Ma X, Di Liberto G, Conte R, Hase WL, Ceotto M, A quantum mechanical insight into S_N2 reactions: Semiclassical initial value representation calculations of vibrational features of the Cl^-CH_3Cl pre-reaction complex with the VENUS suite of codes, *Journal of Chemical Physics*, 2018: 149: 164113.
- [19] Gabas F, Di Liberto G, Conte R, Ceotto M, Protonated glycine supramolecular systems: the need for quantum dynamics, *Chemical Science*, 2018: 9: 7885-8026.
- [20] Buchholz M, Grossmann F, Ceotto M, Simplified approach to the mixed time-averaging semiclassical initial value representation for the calculation of dense vibrational spectra, *Journal of Chemical Physics*, 2018: 148, 114107.
- [21] Buchholz M, Grossmann F, Ceotto M, Application of the mixed time-averaging semiclassical initial value representation method to complex molecular spectra, *Journal of Chemical Physics*, 2017: 147, 164110.
- [22] Aieta C, Micciarelli M, Bertaina G, Ceotto M, Representing molecular ground and excited vibrational eigenstates with nuclear densities obtained from semiclassical initial value representation molecular dynamics, *J. Chem. Phys.*, 2020: 153: 214117.
- [23] Gandolfi M, Rognoni A, Aieta C, Conte R, Ceotto M, Machine learning for vibrational spectroscopy via divide-and-conquer semiclassical initial value representation molecular dynamics with application to N-methylacetamide, *J. Chem. Phys.*, 2020: 153: 204104.
- [24] Aieta C, Micciarelli M, Bertaina G, Ceotto M, Anharmonic quantum nuclear

- densities from full dimensional vibrational eigenfunctions with application to protonated glycine, *Nature Communications*, 2020: 11: 1-9.
- [25] Conte R, Botti G, Ceotto M, Sensitivity of semiclassical vibrational spectroscopy to potential energy surface accuracy: A test on formaldehyde, *Vibrational Spectroscopy*, 2020: 106, 103015.
- [26] Conte R, Parma L, Aieta C, Rognoni A, Ceotto M, Improved semiclassical dynamics through adiabatic switching trajectory sampling, *Journal of Chemical Physics*, 2019: 151, 214107.
- [27] Conte R, Gabas F, Botti G, Zhuang Y, Ceotto M, Semiclassical vibrational spectroscopy with Hessian databases, *Journal of Chemical Physics*, 2019: 150: 244118.
- [28] Micciarelli M, Gabas F, Conte R, Ceotto M, An effective semiclassical approach to IR spectroscopy, *Journal of Chemical Physics*, 2019: 150: 184113.
- [29] Micciarelli M, Conte R, Suarez J, Ceotto M, Anharmonic vibrational eigenfunctions and infrared spectra from semiclassical molecular dynamics, *Journal of Chemical Physics*, 2018: 149, 064115.
- [30] Di Liberto G, Conte R, Ceotto M, "Divide and conquer" semiclassical molecular dynamics: An application to water clusters, *Journal of Chemical Physics*, 2018: 148: 10430.
- [31] Di Liberto G, Conte R, Ceotto M, "Divide and conquer" semiclassical molecular dynamics: A practical method for spectroscopic calculations of high dimensional molecular systems, *Journal of Chemical Physics*, 2018: 148: 01430.
- [32] Ceotto M, Di Liberto G, Conte R, Semiclassical "Divide-and-Conquer" Method for Spectroscopic Calculations of High Dimensional Molecular Systems, *Phys. Rev. Lett.*, 2017: 119, 010401.
- [33] Gabas F, Conte R, Ceotto M, On-the-fly ab initio Semiclassical Calculation of Glycine Vibrational Spectrum, *J. Chem. Theory Comput.*, 2017: 13: 2378-2388.
- [34] Di Liberto G, Ceotto M, The importance of the pre-exponential factor in semiclassical molecular dynamics, *J. Chem. Phys.*, 2016: 145: 144107.
- [35] Buchholz M, Grossmann F, Ceotto M, Mixed semiclassical initial value representation time-averaging propagator for spectroscopic calculations, *J. Chem Phys.*, 2016: 144: 094102.
- [36] Tamascelli D, Dambrosio FS, Conte R, Ceotto M, Graphics Processing Units Accelerated Semiclassical Initial Value Representation Molecular Dynamics, *J. Chem Phys.*, 2014: 140: 174109.
- [37] Conte R, Aspuru-Guzik A, Ceotto M, Reproducing Deep Tunneling Splittings, Resonances, and Quantum Frequencies in Vibrational Spectra From a Handful of Direct Ab Initio Semiclassical Trajectories, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013: 4, 3407-3412.
- [38] Ceotto M, Zhuang Y, Hase WL, Accelerated direct semiclassical molecular dynamics using a compact finite difference Hessian scheme, *J. Chem. Phys.*, 2013: 138: 054116.
- [39] Zhuang Y, Siebert MR, Hase WL, Kay KG, Ceotto M, Evaluating the Accuracy of Hessian Approximations for Direct Dynamics Simulations, *J. Chem. Theory and Computation*, 2013: 9: 54-64.

- [40] Ceotto M, Tantardini GF, Aspuru-Guzik A, Fighting the curse of dimensionality in first-principles semiclassical calculations: Non-local reference states for large number of dimensions, *J. Chem. Phys.*, 2011: 135: 214108.
- [41] Ceotto M, Valleau S, Tantardini GF, Aspuru-Guzik A, First principles semiclassical calculations of vibrational eigenfunctions, *J. Chem. Phys.*, 2011: 134: 234103.
- [42] Ceotto M, Dell'Angelo D, Tantardini GF, Multiple coherent states semiclassical initial value representation spectra calculations of lateral interactions for CO on Cu(100), *J. Chem. Phys.*, 2010: 133: 054701.
- [43] Ceotto M, Atahan S, Tantardini GF, Aspuru-Guzik A, Multiple coherent states for first-principles semiclassical initial values representation molecular dynamics, *J. Chem. Phys.*, 2009: 130: 234113.
- [44] Ceotto M, Atahan S, Shim S, Tantardini GF, Aspuru-Guzik A, First-principles semiclassical initial value representation molecular dynamics, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009: 11: 3861.
- [45] Kaledin AL, Miller WH, Time averaging the semiclassical initial value representation for the calculation of vibrational energy levels, *J. Chem. Phys.*, 2003: 118: 7174–7182.
- [46] Kaledin AL, Miller WH, Time averaging the semiclassical initial value representation for the calculation of vibrational energy levels. ii. application to h₂co, nh₃, ch₄, ch₂d₂, *J. Chem. Phys.*, 2003: 119: 3078–3084.
- [47] Rognoni A, Conte R, Ceotto M, Caldeira–Leggett model vs ab initio potential: A vibrational spectroscopy test of water solvation, *J. Chem. Phys.*, 2021: 154: 094106.
- [48] Rognoni A, Conte R, Ceotto M, How many water molecules are needed to solvate one?, *Chem. Sci.*, 2021: 12: 2060.
- [49] Ceotto M, Vibration-assisted tunneling: a semiclassical instanton approach, *Mol. Phys.*, 2011: 110: 547-559.
- [50] Richardson JO, Pérez C, Lobsiger S, Reid AA, Temelso B, Shields GC, Kisiel Z, Wales DJ, Pate BH, Althorpe SC, *Science*, 2016: 351: 6279: 1310-1313.

