CHI_apr_C&lagana_XP 10-05-2004 19:39 Pagina 72

di Antonio Laganà
Dipartimento di Chimica - Università di Perugia.
lag@impact.dyn.unipg.it

LA CHIMICA COME SCIENZA COMPUTAZIONALE

Il recente sviluppo delle tecnologie computazionali ha portato alla ribalta le scienze computazionali come strumento autonomo di ricerca. Nel caso della Chimica computazionale lo sviluppo è stato tale da far ipotizzare la costruzione di simulatori a priori realistici (su basi atomiche e molecolari) per progettare materiali, controllare i processi ambientali, comprendere i meccanismi della vita. L'avvento delle tecnologie di Grid e del relativo middleware sta per rendere tali progetti una realtà.

Oggi le applicazioni della Computational Science (come la Chimica computazionale) coesistono in ambito informatico con la Computer Science e vivono di vita propria tanto da costituire un approccio di ricerca separato, anche se strettamente collegato, rispetto all'esperimento e alla teoria.

Gli strumenti teorici del calcolo della struttura elettronica

Per quanto riguarda la Chimica computazionale vale la pena ricordare che la Chimica è la scienza che studia le proprietà dei sistemi e processi chimici partendo dalle proprietà degli atomi e delle molecole. In Chimica gli atomi e le molecole vengono composti e scomposti ad energie alte a sufficienza da cambiarne le proprietà d'insieme, ma non tanto far perdere ai singoli elementi costitutivi le caratteristiche individuali distintive. Su questo si basa lo sviluppo di nuove strutture molecolari, la costruzione di nuovi aggregati cristallini, l'assemblaggio di vari aggregati più o meno deboli in fase condensata, la preparazione di miscele gassose in condizioni estreme. Dal canto suo la chimica computazionale usa i più avanzati strumenti computazionali per scrivere le equazioni che governano tali processi e predirne gli esiti e di capirne i meccanismi. Tutto comincia con l'equazione generale di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$\partial \mathbf{\Psi}(\{W\}, \{w\}, t)/\partial t = \mathbf{H}\mathbf{\Psi}(\{W\}, \{w\}, t)$$

in cui **H** è l'operatore hamiltoniano del sistema, $\mathbf{\Psi}(\{W\}, \{w\}, t)$ la sua funzione d'onda e {W} e {w} l'insieme, rispettivamente, delle coordinate dei nuclei e degli elettroni. La soluzione dei problemi molecolari, nonostante l'equazione generale di Schrödinger si presenti come una banale equazione differenziale del primo ordine nel tempo e del secondo ordine nello spazio, è piuttosto complessa a causa dell'elevato numero di corpi coinvolti e quindi della sua elevata dimensionalità. Pertanto, la sua integrazione viene regolarmente effettuata decomponendola in livelli e sottolivelli successivi corrispondenti a sottoproblemi di dimensione inferiore e quindi computazionalmente più facili da attaccare. Di fatto il percorso della Chimica computazionale inizia proprio dalla separazione della ricerca delle autofunzioni e delle energie degli elettroni da quella dei nuclei (come si fa peraltro quando si studia il moto di un corpo solido in un mezzo fluido, come un aereo nell'atmosfera o una nave sul mare: le particelle del fluido essendo molto più leggere si riassestano quasi istantaneamente attorno all'oggetto in movimento). Questo significa prendere $\mathbf{H}_e$ (la parte dell'operatore **H** relativo agli elettroni del sistema considerato) e calcolarne le autofunzioni elettroniche $\mathbf{\Phi}_l^e(\{w\}; \{W\})$ a geometrie fisse dei nuclei risolvendo l'equazione:

$$\mathbf{H}_e\mathbf{\Phi}_l^e(\{w\}; \{W\}) = \boldsymbol{\varepsilon}_l\, \mathbf{\Phi}_l^e(\{w\}; \{W\})$$

Effettuando tale calcolo a un gran numero di geometrie fisse dei nuclei si possono calcolare i valori di $\boldsymbol{\varepsilon}_l$ (le relative energie elettroniche) il cui insieme definisce la l-esima superficie di energia potenziale. Questo lavoro è da circa mezzo secolo l'occupazio-

ne preferita dei chimici computazionali. Essi studiano così le forme più stabili delle molecole, il variare della loro energia al passare da un isomero all'altro, lo spettro che si ottiene illuminando gli atomi e le molecole ecc.

Dalla dinamica molecolare agli osservabili macroscopici

Più di recente altri chimici computazionali si sono cimentati nel calcolo del moto dei nuclei e quindi della dinamica delle molecole e della loro capacità di reagire con altre molecole in processi elementari (tra molecole singole). In questo secondo passo (anche se i due passi vengono talvolta affrontati contemporaneamente) occorre sviluppare la funzione totale del sistema $\Psi(\{W\}, \{w\}, t)$ nelle funzioni elettroniche di cui abbiamo già parlato secondo la formula:

$$\Psi(\{W\}, \{w\}, t) = \Sigma_i \chi_i (\{W\}, t)\, \Phi_i^e(\{w\}; \{W\})$$

In tale formula i coefficienti dello sviluppo $\chi_i (\{W\}, t)$ sono appunto le funzioni d'onda dei nuclei le quali possono essere determinate risolvendo le equazioni del moto nucleare:

$$\partial \chi_i(\{W\}, t) / \partial t = \mathbf{H}_n \chi_i(\{W\}, t)$$

Come ben si vede, queste equazioni del moto dei nuclei derivate assumendo che il moto dei nuclei non interagisca con quello degli elettroni (approssimazione di Born-Oppenheimer) dipendono solo dalle coordinate dei nuclei mentre l'informazione relativa agli elettroni è inglobata in $\mathbf{H}_n$, l'hamiltoniano dei nuclei. Dopo questa fase inizia il percorso di recupero dei livelli di complessità superiore per costruire simulazioni credibili di sistemi reali (grande numero di molecole, aggregati molecolari di grandi dimensioni, eterogeneità delle fasi, criticità delle condizioni di temperatura e pressione ecc.). E già quando si tratta di estendere le equazioni del moto nucleare ad aggregati di migliaia, milioni o più atomi non è possibile adottare il formalismo quantistico se non per poche componenti e/o gradi di libertà più critici. Per il resto si assume che i nuclei si comportano come particelle classiche che obbediscono alle equazioni di Newton (né più né meno come le palle del biliardo). Vanno poi recuperate le equazioni cinetiche che utilizzando le sezioni d'urto o i coefficienti di velocità di reazione dei processi elementari consentono la descrizione dei comportamenti chimici di miscele di sostanze. Vanno infine recuperati anche i moti collettivi mediante l'introduzione delle trattazioni fluido ed elettrodinamiche.

La simulazione molecolare dei sistemi complessi e il Grid

In questo modo si può oggi affrontare lo studio delle strutture solide, dei differenti tipi di fasi condensate, delle varie condizioni delle miscele gassose. Ognuna di queste famiglie di sottoproblemi ha ormai una ricca letteratura, suite di software validati e casi di studio molto estesi. Si tratta perciò di ricomporre le singole componenti in un quadro articolato e coerente per poter procedere all'attacco di problemi complessi. E non c'è limite a ciò che si può a pieno titolo prendere come esempio applicativo. Nuovi materiali, nuovi farmaci, processi sostenibili, energie rinnovabili, gestione dei processi della vita ecc. La simulazione realistica su base atomica e molecolare di questi processi, fenomeni o tecnologie utilizzando i metodi a priori appena descritti è oggi a portata di mano. Gli strumenti teorici e gli algoritmi computazionali ci sono. Resta il solo ostacolo della scarsa disponibilità di risorse calcolo che non può essere superata neanche avendo a disposizione esclusiva il più grande dei supercomputer esistenti. Il fabbisogno di risorse calcolo associato alle simulazioni molecolari a priori per sistemi realistici non potrà mai essere soddisfatta da nessuna piattaforma di calcolo a meno che essa non sia composta da tutti i computer disponibili al mondo e sia raggiungibile da qualunque postazione. Tale piattaforma, che connette in rete una quantità di risorse calcolo praticamente illimitata e ne consente l'utilizzo da qualsiasi postazione, è la Grid. Nella Grid l'insieme dei computer disponibili e collegati in rete viene condiviso mediante un software che rende l'uso della risorsa computazionale trasparente ed efficace. E c'è di più. Ogni ricercatore può dal suo laboratorio (grande o piccolo che sia, teorico o sperimentale che sia ecc.) contribuire a questo grande gioco delle simulazioni chimiche. Questa visione, si è già tradotta nell'azione COST D23 (Metachem: Metalaboratori per applicazioni computazionali complesse in chimica) e nella costituzione di Chemgrid (la sottorete chimica computazionale italiana nata all'interno del progetto Firb "Piattaforme abilitanti per griglie computazionali ad alte prestazioni orientate a organizzazioni virtuali scalabili") sostenuta dal Gruppo interdivisionale di Chimica computazionale della Sci.

Ovviamente, il più è ancora da fare perché solo recentemente gli Usa, il Giappone e l'Europa hanno messo in moto le forze necessarie per definire e implementare tale piattaforma. Come sempre, perciò, è opportuno che i chimici italiani orientino sin dall'inizio i propri sforzi nell'organizzare le proprie procedure di calcolo in questa direzione per essere pronti a cogliere e gestire la portata innovativa delle nuove tecnologie informatiche.

ABSTRACT

Chemistry as Computational Science

The recent development of computational technologies has singled out the role of computational sciences as an autonomous research tool. As to computational chemistry the development has been such to suggest the assemblage of realistic a priori simulators (on atomic and molecular bases) to the end of designing materials, managing environmental processes, understanding life mechanisms. The advent of Grid technologies and of related middleware is making these projects a reality.