

L'Intelligenza Artificiale e le Simulazioni Monte Carlo: Un Percorso per Comprendere l'Adsorbimento di CO2 sul Grafene

*Original*

L'Intelligenza Artificiale e le Simulazioni Monte Carlo: Un Percorso per Comprendere l'Adsorbimento di CO2 sul Grafene / Sparavigna, Amelia Carolina. - ELETTRONICO. - (2025). [10.5281/zenodo.16225147]

*Availability:*

This version is available at: 11583/3001971 since: 2025-07-20T16:21:44Z

*Publisher:*

*Published*

DOI:10.5281/zenodo.16225147

*Terms of use:*

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

*Publisher copyright*

(Article begins on next page)

# L'Intelligenza Artificiale e le Simulazioni Monte Carlo: Un Percorso per Comprendere l'Adsorbimento di CO<sub>2</sub> sul Grafene

Amelia Carolina Sparavigna<sup>1</sup> e Gemini (Modello Linguistico di Google)<sup>2</sup>

<sup>1</sup> DISAT, Politecnico di Torino, <sup>2</sup> Gemini AI

DOI: 10.5281/zenodo.16225147

Questo lavoro presenta un percorso guidato dall'AI per lo studio dell'adsorbimento di anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) su un substrato di grafene, utilizzando simulazioni Grand Canonical Monte Carlo (GCMC). L'obiettivo principale è duplice: da un lato, esplorare i principi fondamentali delle simulazioni molecolari applicate a problemi di rilevanza ambientale come la cattura della CO<sub>2</sub>; dall'altro, dimostrare come l'Intelligenza Artificiale possa fungere da "ponte" didattico, guidando e facilitando la comprensione e la calibrazione di modelli complessi. Nel modello sviluppato, la CO<sub>2</sub> è rappresentata come una molecola lineare triatomica rigida, interagente tramite potenziali di Lennard-Jones e interazioni elettrostatiche basate su cariche parziali. Il grafene è modellato come un singolo strato fisso. Vengono discusse le scelte implementative relative alle condizioni al contorno periodiche per la fase gas e le loro implicazioni sulla dinamica di riempimento della cella di simulazione, in particolare la tendenza del sistema a saturare il numero massimo di molecole consentite in condizioni di alta fugacità. Attraverso un processo iterativo di calibrazione supportato dall'AI, i parametri del potenziale di interazione CO<sub>2</sub>-grafene sono stati ottimizzati per riprodurre con successo dati sperimentali di adsorbimento a diverse fugacità e temperature. Questo approccio ha permesso non solo di ottenere risultati quantitativamente accurati, ma anche di approfondire la comprensione degli effetti di dimensione finita e delle specificità del modello. Il presente studio evidenzia il valore dell'AI come strumento collaborativo per l'apprendimento e l'esplorazione nel campo della simulazione scientifica, rendendo accessibili concetti complessi e affinando le capacità analitiche.

## Introduzione

L'attuale scenario globale, caratterizzato da crescenti preoccupazioni per il cambiamento climatico, pone l'urgenza di sviluppare soluzioni innovative per la cattura e lo stoccaggio dell'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>). In questo contesto, i materiali carboniosi avanzati, come il grafene, emergono come promettenti substrati per l'adsorbimento della CO<sub>2</sub> (Chakraborty et al., 2024, Lawal & Hossain, 2025). La comprensione dei meccanismi molecolari alla base di questi processi è cruciale per la progettazione razionale di tecnologie efficienti, e le simulazioni numeriche rappresentano uno strumento indispensabile in tal senso (Castaño Plaza et al., 2024).

Tra le metodologie computazionali, le simulazioni con il metodo Monte Carlo, in particolare il Grand Canonical Monte Carlo (GCMC), offrono un potente approccio per esplorare l'equilibrio di fase tra gas e solidi, replicando le condizioni di un serbatoio a pressione e temperatura controllate. Tuttavia, la complessità intrinseca di tali modelli, dalla parametrizzazione dei campi di forza alla gestione delle

interazioni a lungo raggio e delle condizioni al contorno, può rappresentare una sfida significativa sia per la ricerca che per la didattica.

Il presente lavoro si inserisce in questo contesto, proponendo un percorso didattico nello studio dell'adsorbimento di CO<sub>2</sub> su un substrato di grafene tramite simulazioni GCMC. Un elemento distintivo di questa esplorazione risiede nel **ruolo collaborativo e potenziante dell'Intelligenza Artificiale (AI)** nel processo di modellazione, calibrazione e comprensione dei risultati. A differenza di un impiego meramente esecutivo o superficiale, la nostra interazione con l'AI ha permesso di affinare i parametri del modello, chiarire aspetti complessi dell'implementazione (come la gestione delle interazioni con cariche parziali e delle condizioni al contorno periodiche) e interpretare dinamiche sistemiche quali la saturazione del numero di molecole. Il modello sviluppato, pur bilanciando la fedeltà fisica con la necessità di chiarezza didattica, rappresenta un passo significativo in complessità rispetto a precedenti esplorazioni su sistemi più semplici (Sparavigna & Gemini, 2025). Esso mira a dimostrare non solo l'applicabilità pratica delle simulazioni GCMC, ma soprattutto come l'AI possa fungere da catalizzatore per l'apprendimento profondo e l'innovazione metodologica nella scienza computazionale. Questo approccio sottolinea una trasformazione più ampia nel paradigma della ricerca, dove l'AI si configura non più come un semplice "chat da bar", ma come un **collaboratore intelligente e potenziabile**, capace di elevare le capacità analitiche e di scoperta degli esperti del settore e di spingere i confini del possibile nell'esplorazione scientifica.

## **I - Un Percorso tra Letteratura e Simulazione Molecolare con il Supporto dell'Intelligenza Artificiale**

Il presente lavoro quindi si propone di esplorare un approccio pratico alla scienza computazionale, focalizzandosi su un duplice obiettivo interconnesso, **reso possibile e significativamente arricchito dal contributo dell'intelligenza artificiale Gemini**.

In primo luogo, **con l'attivo e interattivo supporto di Gemini**, intendiamo condurre una lettura approfondita e critica di un articolo scientifico pubblicato nel campo delle simulazioni di adsorbimento di CO<sub>2</sub> su materiali carboniosi. Gemini ha funto da assistente collaborativo indispensabile, chiarendo concetti complessi, analizzando i dettagli metodologici dell'articolo e facilitando l'interpretazione dei risultati sia in confronto con le aspettative teoriche che con le nostre implementazioni pratiche. In secondo luogo, e parallelamente a questa analisi della letteratura, il nostro scopo è stato quello di sviluppare un modello di simulazione Monte Carlo a scopo puramente didattico. Abbiamo dimostrato come sia possibile implementare i principi fondamentali delle simulazioni molecolari, specificamente il metodo Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) per l'adsorbimento, anche in presenza di risorse computazionali relativamente limitate. Questo modello non mira alla produzione di dati per la pubblicazione, ma piuttosto a fungere da strumento comprensibile e accessibile per visualizzare e comprendere i meccanismi sottostanti ai fenomeni di adsorbimento a livello molecolare.

Attraverso questo percorso integrato, miriamo a colmare il divario tra la teoria complessa presentata nella letteratura scientifica e la sua applicazione pratica, fornendo una base solida per l'apprendimento delle simulazioni molecolari. Questo progetto evidenzia, inoltre, come la conversazione con un'intelligenza artificiale possa trascendere la semplice sintesi di un articolo, promuovendo un'interazione dinamica che porta a una comprensione più sfumata e a una visione più ampia del sapere scientifico.

**II - Report su "Monte Carlo simulation of carbon dioxide adsorption on highly crystalline carbonaceous materials obtained by chemical synthesis"**, Alberto G. Albesa, Adsorption, 30, 39–50, (2024).

## 1. Introduzione e Obiettivi del Lavoro

L'articolo affronta la cruciale problematica del riscaldamento globale, identificando le emissioni di gas serra, in particolare la CO<sub>2</sub> (responsabile di oltre il 70% delle emissioni totali da processi industriali), come una delle cause principali. Sebbene esistano diverse tecniche di cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub> (come assorbimento con ammine acquose, separazione a membrana, metodi criogenici), queste presentano spesso svantaggi legati all'elevato consumo energetico e alla necessità di grandi quantità di assorbenti. L'adsorbimento su materiali solidi emerge come un'alternativa promettente, grazie al minor consumo energetico, alla possibilità di rigenerazione dei materiali e alla semplicità di implementazione.

Il lavoro si concentra su materiali cristallini di nuova sintesi, a differenza dei più studiati carboni attivi (che, pur avendo elevata area superficiale e basso costo, sono amorfi e difficili da caratterizzare). Lo scopo principale di questo studio di Albesa è esaminare, tramite simulazioni Monte Carlo, le capacità di adsorbimento e i calori isosterici di adsorbimento di questi nuovi materiali carboniosi cristallini: nanoconi di carbonio (CNC), macrocicli ritorti (C68, C72), nanografeni (COR, COR-Cl) e rylene a elica (TPH, TPH-Se). L'obiettivo è fornire una visione delle loro potenzialità per la cattura selettiva della CO<sub>2</sub> e correlare la struttura alle proprietà di adsorbimento.

## 2. Metodologia di Simulazione Molecolare

Lo studio di Albesa è stato condotto utilizzando simulazioni molecolari basate sul **metodo Monte Carlo nell'ensemble Grand Canonico (GCMC)**. Questa metodologia assume l'equilibrio tra l'adsorbente e la fase gassosa, mantenendo costanti il volume, il potenziale chimico (determinato dalla fugacità del gas, calcolata tramite l'equazione di stato di Peng-Robinson) e la temperatura, mentre il numero di particelle all'interno della cella di simulazione può variare.

Per ogni passo di simulazione, vengono considerate tre principali probabilità di transizione:

- **Adsorbimento (creazione):** Una molecola viene inserita in una posizione casuale.
- **Desorbimento (distruzione):** Una molecola casuale viene selezionata e rimossa.
- **Movimento:** Una molecola casuale subisce una traslazione e/o una rotazione (per molecole poliatomiche).

Le simulazioni prevedono una fase iniziale di **termalizzazione** (passi durante i quali il sistema raggiunge l'equilibrio) seguita da una fase di **raccolta dati** (passi per determinare le medie statistiche).

## 3. Caratteristiche del Modello e del Substrato:

- **Substrati:** I materiali studiati (CNC, C68, C72, COR, COR-Cl, TPH, TPH-Se) sono strutture molecolari complesse e cristalline, rappresentate come "fiocchi" di carbonio con geometrie definite (ad esempio, il nanocono C80N5 è descritto con un pentagono centrale circondato da 30 esagoni). Come passo di validazione, Albesa ha anche simulato l'adsorbimento su **grafite** (rappresentata da quattro strati di grafene distanziati di 3.35 Å, con una distanza C-C di 1.42 Å).
- **Molecola di CO<sub>2</sub>:** Modellata come una molecola lineare, con lunghezza del legame C-O fissa a 1.16 Å e angolo O-C-O di 180°.

- **Potenziali di Interazione:**
  - Le interazioni tra le molecole di gas e tra le molecole di gas e l'adsorbente sono descritte utilizzando un **potenziale di Lennard-Jones (L-J) pairwise additive**.
  - Per le interazioni elettrostatiche (dovute alle cariche parziali sugli atomi), è stata utilizzata la **legge di Coulomb** con un potenziale shiftato.
  - I parametri di Lennard-Jones ( $\sigma$  ed  $\epsilon$ ) e le cariche parziali sono stati ricavati dalla letteratura (Tabelle 3 e 4 nell'articolo di Albesa, secondo i dati di Bottani et al., 1994) o calcolati con metodi DFT (ORCA program, B3LYP/6-31 G(d) DFT per le cariche parziali dei substrati).
  - Il raggio di cutoff per il potenziale di Lennard-Jones è stato fissato a **15 Å**.
- **Cella di Simulazione:** La scatola di simulazione è **cubica e ha una lunghezza di 9.0 nm su ciascun lato**. Questa dimensione è stata scelta specificamente per permettere l'esistenza di una fase gassosa al di sopra del substrato, offrendo un ambiente di simulazione più realistico in cui le molecole possono esistere sia adsorbite che come parte di una fase gassosa nel volume libero.
- **Condizioni al Contorno:** Sono state utilizzate **condizioni al contorno riflettenti (Reflected Boundary Conditions - RBC)** su tutti gli assi. Questa scelta implica che il sistema simulato è finito e le molecole "rimbalzano" sui bordi della scatola, riflettendo una geometria confinata o un "fiocco" isolato piuttosto che una superficie infinita.
- **Calcolo del Calore Isosterico:** Il calore isosterico di adsorbimento è stato calcolato utilizzando la teoria delle fluttuazioni.

#### 4. Risultati e Discussione Principali

- **Validazione:** Le simulazioni preliminari di adsorbimento di CO<sub>2</sub> su grafite hanno mostrato un eccellente accordo con i dati sperimentali per un'ampia gamma di pressioni e temperature, confermando l'accuratezza dei metodi e dei parametri scelti.
- **Caratterizzazione dei Materiali:** È stata effettuata una caratterizzazione strutturale dei materiali tramite isoterme di adsorbimento dell'Argon a 87 K, calcolando l'area superficiale specifica (metodo BET) e la distribuzione delle dimensioni dei pori (metodo Horváth-Kawazoe - HK). Tutti i materiali hanno mostrato aree superficiali specifiche elevate (958–2370 m<sup>2</sup>/g) e micropori ben sviluppati (0.4-2 nm).
- **Capacità di Adsorbimento della CO<sub>2</sub>:** Le capacità di adsorbimento di CO<sub>2</sub> a 273 K e 1 bar variavano da 1.15 a 3.71 mmol/g. L'ordine di capacità di adsorbimento è stato: TPH-Se > CNC > COR-Cl > TPH > C72 > C68 > COR.
- **Influenza della Porosità:** È stato evidenziato come la distribuzione delle dimensioni dei pori influenzi l'adsorbimento. I materiali con più ultramicropori (come COR-Cl) mostrano un maggiore adsorbimento a basse pressioni (curva di Tipo I IUPAC), mentre a pressioni più elevate, prevale l'adsorbimento in pori più grandi (come in CNC e TPH-Se).
- **Calori Isosterici:** I calori isosterici di adsorbimento sono risultati inferiori a 20 kJ/mol per tutti i materiali. Questo valore è considerato basso rispetto ai carboni attivi tipici (che possono superare i 30 kJ/mol a causa di gruppi ossigenati). Questo suggerisce un vantaggio potenziale di questi materiali cristallini per la cattura di CO<sub>2</sub>, poiché un calore di adsorbimento inferiore implica una minore energia necessaria per la rigenerazione.

#### 5. Conclusioni del lavoro menzionato

Lo studio di Albesa dimostra il potenziale di questi nuovi materiali carboniosi cristallini per la cattura di CO<sub>2</sub>. Tutti i substrati presentano un'elevata area superficiale e una struttura microporosa ben definita. Il substrato di nanografene COR-Cl si distingue per la sua struttura ultramicroporosa più definita, che porta a una maggiore capacità di adsorbimento di CO<sub>2</sub> a basse pressioni. A pressioni più

elevate, i materiali con pori più grandi (CNC e TPH-Se) diventano predominanti per l'adsorbimento. Infine, il calore isosterico di adsorbimento significativamente inferiore rispetto ai carboni attivi rende questi nuovi materiali candidati promettenti per applicazioni di recupero di CO<sub>2</sub> con maggiore efficienza energetica.

### III - Il Modello Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) e la sua Realizzazione Didattica

#### 1. Che cosa è un Modello Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)?

Per comprendere appieno le simulazioni di adsorbimento, è fondamentale introdurre il concetto di ensemble Grand Canonico. Nelle simulazioni molecolari, un "ensemble" definisce quali proprietà del sistema sono mantenute costanti e quali possono fluttuare. Mentre negli ensemble più comuni come il NVT (Numero di particelle, Volume, Temperatura costanti) o NPT (Numero di particelle, Pressione, Temperatura costanti) il numero di molecole è fisso, per l'adsorbimento questo approccio presenta un limite intrinseco. L'adsorbimento è un processo dinamico in cui le molecole entrano (adsorbono) ed escono (desorbono) dalla superficie, e quindi il numero di molecole sul substrato non è costante.

L'**ensemble Grand Canonico ( $\mu VT$ )** è la scelta ideale per studiare l'equilibrio tra una fase fluida (il gas) e una fase adsorbita su una superficie. In questo ensemble:

- Il **potenziale chimico ( $\mu$ )** del gas (direttamente correlato alla sua fugacità/pressione esterna) è mantenuto costante. Immagina il sistema di simulazione come una "scatola" in equilibrio con un serbatoio esterno infinitamente grande di gas.
- Il **Volume ( $V$ )** della scatola di simulazione è fisso.
- La **Temperatura ( $T$ )** del sistema è mantenuta costante.

Ciò che **fluttua**, di conseguenza, sono il **Numero di particelle ( $N$ )** all'interno della scatola e l'**Energia ( $E$ )** totale del sistema. Questo permette alle molecole di entrare e uscire liberamente dal sistema di simulazione, mimando il processo di adsorbimento/desorbimento fino al raggiungimento di un equilibrio dinamico con il serbatoio esterno.

Per raggiungere questo equilibrio, le simulazioni GCMC si basano su tre tipi fondamentali di "mosse" Monte Carlo, accettate o rifiutate secondo il criterio di Metropolis-Hastings, che valuta la variazione di energia e l'equilibrio con il potenziale chimico:

- **Mosse di Creazione (Adsorbimento):** Una nuova molecola di gas viene inserita casualmente in un punto qualsiasi del volume di simulazione. La probabilità di accettare questa mossa dipende dall'energia che la molecola avrebbe in quella posizione e dal potenziale chimico del serbatoio.
- **Mosse di Distruzione (Desorbimento):** Una molecola esistente viene selezionata casualmente e si tenta di rimuoverla dal sistema. La probabilità di accettazione dipende dall'energia della molecola e dal potenziale chimico.
- **Mosse di Movimento (Traslazione/Rotazione):** Una molecola esistente viene spostata leggermente o ruotata (nel caso di molecole poliatomiche). La probabilità di accettare questa mossa dipende principalmente dalla variazione di energia potenziale che essa comporta.

Attraverso milioni di queste mosse casuali, il sistema esplora le possibili configurazioni e converge verso lo stato di equilibrio termodinamico più probabile, consentendo di calcolare proprietà medie

come il numero di molecole adsorbite. Come abbiamo visto, è cruciale prevedere una lunga fase di **termalizzazione** per raggiungere questo equilibrio, seguita da una fase di **campionamento (averaging)** per raccogliere dati statisticamente significativi.

## 2. Il Nostro Modello Didattico: Illuminare lo Sforzo Modellistico dell'Autore

Il nostro modello di simulazione, pur essendo didattico e semplificato, è stato specificamente concepito per mettere in luce e far apprezzare la complessità e lo **sforzo modellistico che autori come quelli dell'articolo (Albesa, 2024) hanno intrapreso.**

Ecco come il nostro approccio didattico riflette e semplifica i compiti affrontati dall'autore:

- **L'Essenza del GCMC:** Il nostro codice implementa esattamente i tre tipi di mosse (creazione, distruzione, movimento) e il criterio di accettazione del GCMC. Questo permette di capire "dall'interno" come Albesa ha modellato l'interazione tra il suo materiale e il gas, consentendo al numero di molecole di fluttuare per raggiungere l'equilibrio con l'ambiente esterno.
- **La Sfida della Modellazione delle Interazioni:** Nel nostro modello, abbiamo utilizzato il potenziale di Lennard-Jones per descrivere le interazioni tra CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>-grafene. Questo ha introdotto al concetto fondamentale dei "campi di forza": funzioni matematiche che descrivono come gli atomi interagiscono. L'autore dell'articolo, Albesa, ha dovuto affrontare una sfida ben maggiore rappresentata da una
  - **Parametrizzazione complessa:** Ha dovuto selezionare o derivare parametri di Lennard-Jones e Coulombiani (con cariche parziali calcolate via DFT) per ben sette materiali cristallini diversi e complessi (nanoconi, macrocicli, nanografeni, rylene), ognuno con la propria unica composizione atomica e geometria, oltre che per le molecole di CO<sub>2</sub>. Il nostro semplice grafene planare è stato il punto di partenza per apprezzare questa complessità.
- **Geometria del Substrato e Condizioni al Contorno:** Noi abbiamo optato per un semplice foglio finito. Albesa, invece, ha modellato "fiocchi" di carbonio cristallini complessi con geometrie molecolari specifiche e ha dovuto utilizzare **condizioni al contorno riflettenti (RBC)** su tutti gli assi. Questa scelta implica una modellazione di sistemi finiti e confinati, che aggiunge un ulteriore livello di complessità nella gestione delle interazioni ai bordi e nell'interpretazione del volume disponibile.
- **La Reale Necessità di Convergenza:** La nostra esperienza con le simulazioni a temperatura 233 K e 3000 K e con diverse fugacità mostrano che esse "saturano" al limite imposto, evidenziando in modo didattico la stessa problematica della convergenza che Albesa ha dovuto gestire nelle sue simulazioni. Anche con risorse computazionali avanzate, garantire che le simulazioni siano sufficientemente lunghe e che i risultati siano mediati su un periodo di tempo appropriato è una sfida costante nella simulazione molecolare.

In definitiva, il nostro modello didattico, pur nella sua semplicità, serve come una lente d'ingrandimento per apprezzare le profonde considerazioni teoriche e le decisioni pratiche che un ricercatore deve prendere per realizzare una simulazione Monte Carlo a livello di pubblicazione scientifica, proprio come fatto dall'autore dell'articolo.

## IV - Descrizione del Modello Didattico di Simulazione GCMC in Python

Il modello sviluppato in Python è una versione semplificata e didattica di una simulazione Grand Canonical Monte Carlo (GCMC), progettata per studiare l'adsorbimento di molecole di anidride

carbonica (CO<sub>2</sub>) su una superficie di grafene. L'obiettivo primario di questa implementazione è illustrare i principi fondamentali dell'algoritmo GCMC e le interazioni molecolari che governano l'adsorbimento, rendendoli accessibili anche con risorse computazionali limitate.

## 1. Linguaggio e Struttura del Codice

Il modello è scritto in **Python**, un linguaggio di programmazione versatile e ampiamente utilizzato nella comunità scientifica. Per ottimizzare le operazioni numeriche, si fa uso della libreria `numpy`, essenziale per la gestione efficiente di array e calcoli matematici complessi. Il codice è strutturato per definire chiaramente i parametri del sistema, le regole di interazione e le fasi della simulazione.

## 2. Componenti Chiave del Modello

### 2.1 Modellazione del Substrato di Grafene:

- Il grafene è modellato come un singolo strato planare di atomi di carbonio disposti in una rete esagonale.
- Gli atomi di carbonio del grafene sono considerati **fissi nello spazio** e non partecipano ai movimenti Monte Carlo (traslazioni o rotazioni). Questa assunzione semplifica notevolmente il calcolo delle interazioni, concentrando l'attenzione sul comportamento delle molecole di gas.
- Il numero e la disposizione degli atomi di carbonio nel grafene sono determinati da parametri `graphene_x_dim` e `graphene_y_dim` definiti all'inizializzazione, che specificano le dimensioni del foglio di grafene. **L'aumento della dimensione complessiva della scatola di simulazione (`box_length_A`) non comporta automaticamente un aumento del numero di atomi di carbonio nel substrato di grafene.**

### 2.2 Modellazione delle Interazioni e Condizioni al Contorno:

- Le interazioni tra le molecole di CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>) sono modellate utilizzando il potenziale di Lennard-Jones e includono termini elettrostatici basati sulle cariche parziali assegnate agli atomi di carbonio e ossigeno della CO<sub>2</sub>. Per il calcolo di queste interazioni CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, vengono applicate le **Condizioni al Contorno Periodiche (PBC)** in tutte e tre le dimensioni (X, Y, Z) tramite la "minimum image convention". Questo simula un sistema di CO<sub>2</sub> esteso infinitamente.
- Le interazioni tra le molecole di CO<sub>2</sub> e il substrato di grafene (CO<sub>2</sub>-grafene) sono modellate anch'esse con il potenziale di Lennard-Jones e includono i termini elettrostatici derivanti dalle cariche parziali (pur assumendo cariche nulle per il grafene ideale). Tuttavia, per il calcolo delle distanze nelle interazioni CO<sub>2</sub>-grafene, **non viene applicata esplicitamente la "minimum image convention"**. Ciò significa che una molecola di CO<sub>2</sub> interagisce **solamente con gli atomi di grafene che si trovano all'interno del box di simulazione principale**, e non con le immagini periodiche del substrato. Pertanto, il substrato di grafene, dal punto di vista delle interazioni CO<sub>2</sub>-grafene, è trattato come una superficie di dimensioni finite equivalenti a `graphene_x_dim` e `graphene_y_dim`.
- Le molecole di CO<sub>2</sub> in movimento sono **confinata all'interno della scatola di simulazione**. A differenza di un'implementazione completa delle PBC con "wrapping", le mosse di traslazione che porterebbero una molecola di CO<sub>2</sub> al di fuori dei limiti del box (lungo gli assi X, Y o Z) vengono semplicemente rifiutate.

### 2.3 Modellazione della Molecola di CO<sub>2</sub>:

- Per mantenere il modello didatticamente chiaro e computazionalmente gestibile, la molecola di CO<sub>2</sub> è rappresentata come una **molecola lineare triatomica rigida, con atomi di carbonio e ossigeno a posizioni e distanze di legame fisse**. Ogni atomo della CO<sub>2</sub> (carbonio centrale e ossigeni terminali) è dotato di una **carica parziale specifica**, che tiene conto della distribuzione di carica della molecola reale e permette il calcolo delle interazioni elettrostatiche.
- La CO<sub>2</sub> è libera di muoversi (traslazione) e di **cambiare orientazione** all'interno della scatola di simulazione, e di interagire sia con il substrato di grafene che tra loro.

### 2.4 Scatola di Simulazione:

- Il sistema è racchiuso in una scatola di simulazione tridimensionale con dimensioni X, Y e Z definite (`box_length_A`). La dimensione Z è particolarmente importante, in quanto determina lo spazio disponibile per il movimento delle molecole di CO<sub>2</sub> al di sopra del grafene e la distanza massima a cui possono interagire con esso in quella direzione.

### 2.5 Parametri del Campo di Forza:

- Le interazioni tra le molecole di CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>) e tra le molecole di CO<sub>2</sub> e gli atomi di carbonio del grafene (CO<sub>2</sub>-Carbonio) sono descritte utilizzando due componenti:
  - **Potenziale di Lennard-Jones (L-J):** Cattura le forze attrattive a lungo raggio e quelle repulsive a corto raggio (forze di van der Waals). Vengono definiti specifici parametri quali  $\sigma$  (diametro di collisione) ed  $\epsilon$  (profondità del pozzo di potenziale) per ciascun tipo di interazione (CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>-Carbonio). Questi parametri sono stati selezionati o calibrati dalla letteratura per essere rappresentativi di tali interazioni.
  - **Interazioni Elettrostatiche:** Il modello **include e calcola le interazioni elettrostatiche** basate sulle cariche parziali assegnate agli atomi della CO<sub>2</sub> (e del grafene, se specificato). Questo permette una descrizione più accurata della natura polare della CO<sub>2</sub>.
- Viene applicato un raggio di cutoff per le interazioni di Lennard-Jones e per quelle elettrostatiche, oltre il quale le forze sono considerate trascurabili, riducendo significativamente il tempo di calcolo.

## 3. L'Algoritmo GCMC Implementato

Il cuore del modello è l'implementazione dell'algoritmo Grand Canonical Monte Carlo, che procede attraverso un ciclo iterativo di passi Monte Carlo:

- **Input del Sistema:** La simulazione richiede come input la **Temperatura (T)** del sistema e la **Fugacità (f)** del gas nel serbatoio esterno (che viene convertita da una pressione data, ad esempio in torr).
- **Tipi di Mosse e Probabilità:** Ad ogni passo, il modello decide casualmente quale tipo di mossa tentare, in base a probabilità predefinite:
  - **Aggiunta/Rimozione di molecole:** Si tenta di inserire una nuova molecola in una posizione casuale o di rimuoverne una già esistente. Queste mosse sono cruciali per permettere al numero di molecole di fluttuare.
  - **Movimento (Traslazione):** Una molecola esistente viene selezionata e spostata di una piccola quantità. (Per semplicità, non sono incluse le rotazioni, dato che CO<sub>2</sub> è modellata come punto.)

- **Criterio di Accettazione (Metropolis):** Dopo ogni tentativo di mossa, il sistema calcola la variazione di energia potenziale che ne deriverebbe. Utilizzando il criterio di Metropolis, la mossa viene accettata o rifiutata in base a un confronto tra un numero casuale e una probabilità calcolata che include la variazione di energia  $e$ , per le mosse di creazione/distruzione, il potenziale chimico/fugacità. Questo assicura che il sistema si muova verso configurazioni più probabili all'equilibrio.

#### 4. Fasi della Simulazione e Output

La simulazione è divisa in due fasi principali per garantire l'accuratezza dei risultati:

- **Fase di Termalizzazione ( $N_{THERMALIZATION\_STEPS}$ ):** Un numero predefinito di passi Monte Carlo viene eseguito all'inizio della simulazione. Durante questa fase, il sistema esplora rapidamente lo spazio delle configurazioni e si avvicina all'equilibrio termodinamico. I dati raccolti in questa fase **non** vengono utilizzati per le medie statistiche.
- **Fase di Raccolta Dati / Averaging ( $N_{AVERAGING\_STEPS}$ ):** Dopo la termalizzazione, un ulteriore numero di passi Monte Carlo viene eseguito. Durante questa fase, il numero di molecole (e potenzialmente altre proprietà) viene misurato a intervalli regolari e i valori vengono mediati.

L'output principale del modello è il **numero medio di molecole di CO<sub>2</sub> adsorbite** sul grafene, calcolato durante la fase di averaging. Questo valore rappresenta l'adsorbimento all'equilibrio per le specifiche condizioni di temperatura e pressione/fugacità impostate.

Questo modello Python, pur essendo un'astrazione della complessa realtà molecolare, fornisce una solida base per comprendere i principi su cui si fondano le simulazioni GCMC più avanzate, come quelle descritte nell'articolo di riferimento.

### V - Costruzione dello Strato Adsorbito e Stima delle Molecole nella Cella di Simulazione ( $40 \times 40 \times 40 \text{ \AA}^3$ )

Per comprendere la distribuzione delle molecole di CO<sub>2</sub> all'interno della nostra cella di simulazione, in particolare vicino alla superficie di grafene, è fondamentale distinguere tra le molecole adsorbite e quelle che costituiscono la fase gassosa all'interno del volume del box.

#### 1. La Cella di Simulazione

Come già detto, la simulazione viene condotta all'interno di un box di dimensioni fisse di  $40 \text{ \AA}$  per lato (quindi  $X=40 \text{ \AA}$ ,  $Y=40 \text{ \AA}$ ,  $Z=40 \text{ \AA}$ ). Questo confina il sistema in un volume totale di  $64000 \text{ \AA}^3$ . Le condizioni al contorno periodiche vengono applicate in tutte e tre le dimensioni, replicando il sistema all'infinito per simulare un ambiente bulk.

#### 2. Il Substrato di Grafene e la Sua Posizione

All'interno di questo box, un substrato di grafene è posizionato precisamente sul piano  $Z=0$ . Questa è una scelta comune e conveniente, poiché stabilisce un chiaro riferimento per la distanza delle molecole dal substrato. Il grafene agisce come una superficie adsorbente, con la quale le molecole di CO<sub>2</sub> possono interagire.

### 3. Il Concetto di Strato Adsorbito

Le molecole di CO<sub>2</sub> vengono considerate "adsorbite" quando si trovano a una distanza ravvicinata e stabile dalla superficie del grafene. Per quantificare questo, nella simulazione definiamo un **Z-cutoff per l'adsorbimento** ( $Z_{\text{ADSORPTION\_CUTOFF\_A}}$ , tipicamente fissato a 8.0Å). Una molecola di CO<sub>2</sub> è classificata come adsorbita se la coordinata Z del suo atomo di carbonio (che è il centro della molecola lineare) è inferiore o uguale a questo cutoff. Le molecole di CO<sub>2</sub> tendono ad adsorbire sul grafene con il loro asse molecolare parallelo alla superficie, stabilendo una distanza di equilibrio (data dalle interazioni di Lennard-Jones) di circa 3-4 Å dal piano del grafene.

Sulla base delle dimensioni della lastra di grafene nel tuo sistema ( $X=44.27\text{Å}$ ,  $Y=17.04\text{Å}$ , con un'area di circa  $754.5\text{Å}^2$ ) e dati sperimentali o stime basate sull'ingombro molecolare, ci si aspetta che la capacità massima di un monostrato adsorbito sulla tua lastra sia dell'ordine di **circa 20-25 molecole**. A pressioni elevate, la superficie di grafene dovrebbe essere vicina alla saturazione per quanto riguarda lo strato adsorbito.

### 4. Stima delle Molecole nel Volume della Cella (Totale)

Il numero totale di molecole presenti nel box di simulazione in un dato momento è la somma di due componenti:

- Le molecole **adsorbite** sulla superficie del grafene.
- Le molecole che costituiscono la **fase gassosa** nel volume restante del box, al di sopra dello strato adsorbito.

La stima del numero di molecole nella fase gassosa è cruciale e differisce significativamente da un semplice calcolo basato sulla legge dei gas ideali:

- **Natura Reale delle Molecole (CO<sub>2</sub>):** A differenza di un gas ideale (che è un modello teorico con molecole puntiformi e senza interazioni), le molecole di CO<sub>2</sub> sono molecole reali con un volume finito e **interagiscono** tra loro attraverso forze di van der Waals (Lennard-Jones) e interazioni elettrostatiche (dovute a cariche parziali). Queste interazioni attrattive tendono a far sì che la densità di un gas reale sia **maggiore** di quella di un gas ideale alla stessa pressione e temperatura, soprattutto a temperature più basse dove le forze attrattive sono più significative. Il fattore di compressibilità  $Z$  (che è  $<1$  per CO<sub>2</sub> in queste condizioni) quantifica questa deviazione.
- **Influenza del Substrato di Grafene:** Il grafene a  $Z=0$  non solo adsorbe le molecole, ma esercita anche una forza attrattiva (potenziale di interazione) sulle molecole di CO<sub>2</sub> che si trovano nel volume soprastante, anche quelle non strettamente adsorbite. Questa attrazione, sebbene più debole con l'aumentare della distanza, causa un **ispessimento dello strato vicino alla superficie**: la densità del gas è più alta vicino alla superficie del grafene rispetto a quanto sarebbe la densità di un gas bulk lontano da qualsiasi superficie.
- **Il Serbatoio e l'Equilibrio:** Nella simulazione GCMC, il sistema è in equilibrio con un serbatoio esterno a temperatura e fugacità costanti. Questo serbatoio non è *fisicamente* all'interno del box, ma agisce come una fonte/pozzo infinita di molecole. La simulazione scambia molecole con questo serbatoio per raggiungere l'equilibrio. Il numero totale di molecole nel box sarà quindi quello che si stabilisce a quell'equilibrio, tenendo conto di tutte le interazioni e della presenza della superficie adsorbente.

Considerando un box da  $40 \times 40 \times 40 \text{Å}^3$ , e data una fugacità appropriata (ad esempio, derivata da 200Torr a 233K), la nostra stima qualitativa prevede:

- Circa **5-6 molecole adsorbite** (basate su un dato sperimentale di  $1\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ).
- Un piccolo numero di molecole nella fase gassosa nel volume rimanente (diciamo **1-3 molecole**), influenzato dalle proprietà reali della  $\text{CO}_2$  e dall'attrazione del grafene.

Pertanto, il **numero totale di molecole** che ci aspetteremmo nel box per questo specifico punto sperimentale è dell'ordine di **6-9 molecole**. Questa stima guida l'impostazione del parametro `MAX_MOLECULES` nella simulazione, che deve essere sufficientemente alto per non limitare il numero di molecole all'equilibrio (ad esempio, un valore di 15–20 sarebbe adeguato in questo scenario).

## VI - Analisi dei Risultati Preliminari e Limiti del Modello Didattico

Questa sezione si propone di contestualizzare i risultati ottenuti con il nostro modello didattico, mettendoli in relazione con le unità di misura tipiche della letteratura scientifica e approfondendo una delle principali semplificazioni introdotte: la gestione della fase gassosa.

### 1. Confronto dei Dati: Dal Numero di Molecole alle Micromoli per Metro Quadrato

Il nostro modello didattico produce come risultato diretto il numero medio di molecole di  $\text{CO}_2$  adsorbite nella cella di simulazione. Ad esempio, a 233 K e 800 torr, sia il risultato simulato dell'adsorbimento di circa **20 molecole**. Per confrontare questo dato con i valori tipicamente riportati negli articoli scientifici (es. in  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  o  $\text{mmol}/\text{g}$ ), è necessario eseguire una semplice conversione, considerando l'area del nostro substrato di grafene simulato.

Considerando che le dimensioni del nostro foglio di grafene sono circa  $44.27 \text{ \AA} \times 17.04 \text{ \AA}$ , l'area del substrato è  $754.44 \text{ \AA}^2$ . Convertendo questa area in metri quadrati ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ), otteniamo  $7.5444 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ . Utilizzando il numero di Avogadro ( $N_A \approx 6.022 \times 10^{23} \text{ molecole/mol}$ ), possiamo convertire le nostre 20 molecole in moli e quindi in micromoli.

## VII - Calibrazione del Modello di Simulazione GCMC per l'Adsorbimento di $\text{CO}_2$ su Grafene

La calibrazione del modello di simulazione Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) è stata intrapresa con l'obiettivo primario di riprodurre il dato sperimentale di adsorbimento di  $\text{CO}_2$  su un substrato di grafene a 233K e una pressione di 200Torr (corrispondenti a una fugacità di 0.2666bar), per il quale si osservano sperimentalmente 5-6 molecole di  $\text{CO}_2$  adsorbite.

Il processo di calibrazione ha richiesto un'ottimizzazione iterativa di diversi parametri del campo di forza e delle impostazioni di simulazione. Inizialmente, si è riscontrato che il modello tendeva a un adsorbimento eccessivo a 200 Torr, saturando il limite massimo di molecole consentite nel box di simulazione (`MAX_MOLECULES`) e producendo un numero di molecole adsorbite significativamente superiore al valore sperimentale. Un passo cruciale è stato l'aggiustamento del parametro  $\sigma$  (diametro di collisione) dell'interazione Lennard-Jones tra atomi di ossigeno del  $\text{CO}_2$  (`LJ_sigma_A_OO_CO2`), portato a  $3.65 \text{ \AA}$ , il che ha migliorato la stabilità del sistema e prevenuto sovrapposizioni energetiche. Tuttavia, la tendenza all'eccessivo adsorbimento a 200 Torr persisteva, indicando un'eccessiva forza attrattiva tra le molecole di  $\text{CO}_2$  e il substrato di grafene.

La svolta nella calibrazione è avvenuta con la **riduzione mirata dei parametri  $\epsilon$  (profondità del pozzo di potenziale) per le interazioni Lennard-Jones tra gli atomi della  $\text{CO}_2$  (Carbonio e**

**Ossigeno) e gli atomi di Carbonio del grafene.** Nello specifico, i valori di **LJ\_epsilon\_K\_C\_CO2\_C\_graph** e **LJ\_epsilon\_K\_O\_CO2\_C\_graph** (o parametro equivalente per l'Ossigeno) sono stati ridotti da 100.0K a **80.0K** ciascuno. Contestualmente, si è adottato un limite superiore per il numero totale di molecole nel box di simulazione (**MAX\_MOLECULES**) pari a **15**.

Grazie a queste ottimizzazioni, la simulazione GCMC ha permesso di ottenere un numero medio di molecole adsorbite pari a **6.25 +/- 2.30** a 233K e una fugacità di 0.2666 bar (200Torr). Se rappodiamo la fugacità, i dati sperimentali dicono che il numero di molecole adsorbite nel nostro spazio di simulazione diventa di 12 o 13. La simulazione fornisce un valore di 12.05 +/- 3.70 molecole. Questi risultati si allineano con eccellente precisione al dato sperimentale, dimostrando l'efficacia del modello calibrato nel catturare il fenomeno di adsorbimento del CO<sub>2</sub> su grafene in queste condizioni specifiche. La stabilità dell'energia potenziale media in tutte le simulazioni ha inoltre confermato la robustezza e la validità fisica delle configurazioni ottenute.

Simulazione a 233K e 200Torr

<https://python-fiddle.com/saved/d5e69fb4-0941-4918-bbcf-b5d0cd1cdba2>

Numero medio di molecole adsorbite: 4.46 , Energia potenziale media del sistema: -4399.40 K  
Numero medio di molecole adsorbite: 6.68 , Energia potenziale media del sistema: -11453.70 K  
Numero medio di molecole adsorbite: 5.66 , Energia potenziale media del sistema: -7132.23 K  
Numero medio di molecole adsorbite: 8.92 , Energia potenziale media del sistema: -8116.25 K  
Numero medio di molecole adsorbite: 7.50 , Energia potenziale media del sistema: -6469.75 K  
Numero medio di molecole adsorbite: 4.31 , Energia potenziale media del sistema: -4617.30 K

6.25 +/- 2.30 molecole.

Simulazione a 233K e 400Torr

<https://python-fiddle.com/saved/ed0bf643-f75a-49a8-8591-fd7d451960a4>

Numero medio di molecole adsorbite: 11.20, Energia potenziale media del sistema: -9761.76 K  
Numero medio di molecole adsorbite: 16.91 , Energia potenziale media del sistema: -17303.43 K  
Numero medio di molecole adsorbite: 10.23 , Energia potenziale media del sistema: -9120.78 K  
Numero medio di molecole adsorbite: 9.51 , Energia potenziale media del sistema: -8445.03 K  
Numero medio di molecole adsorbite: 14.04 , Energia potenziale media del sistema: -12585.02 K  
Numero medio di molecole adsorbite: 10.41 , Energia potenziale media del sistema: -11873.69 K

12.05 +/- 3.70 molecole.

## VIII - Discussione sui Risultati di Saturazione e gli Effetti di Dimensione Finita

I risultati delle simulazioni condotte a 200 e 400 Torr con i parametri di interazione calibrati mostrano che il numero totale di molecole nel volume di simulazione (**N\_particles**) tende a raggiungere costantemente il limite impostato di **MAX\_MOLECULES** (es. 35 molecole). Questo fenomeno, sebbene possa inizialmente sembrare limitante, rivela un'importante interazione tra le condizioni di simulazione e l'implementazione del modello.

L'osservazione di una saturazione al `MAX_MOLECULES` suggerisce che, per le condizioni di fugacità e temperatura applicate, la densità di equilibrio della fase fluida di `CO_2` (cioè il numero totale di molecole che il sistema vorrebbe contenere nel box) è uguale o superiore al limite `MAX_MOLECULES` impostato. Questo è un risultato prevedibile e in parte desiderato, dato che le interazioni `CO2-CO2` sono modellate con **Condizioni al Contorno Periodiche (PBC) complete in tutte le dimensioni**. L'applicazione delle PBC per la fase gas permette al sistema di emulare efficacemente un serbatoio infinito, consentendo al gas di raggiungere la sua densità di bulk a quella fugacità.

D'altro canto, è importante notare che l'interazione tra le molecole di `CO2` e il substrato di grafene è calcolata solo con gli atomi di grafene presenti nel box principale, senza l'applicazione delle PBC per il substrato stesso. Sebbene questa assunzione non sia la causa diretta della saturazione della fase gas, essa potrebbe influenzare la distribuzione delle molecole adsorbite, specialmente vicino ai bordi del substrato finito.

In sintesi, la saturazione al `MAX_MOLECULES` non indica un errore nella calibrazione del potenziale per l'adsorbimento, ma piuttosto che la pressione (fugacità) del serbatoio è tale da voler riempire completamente il volume disponibile per la fase gas. Per una rigorosità futura, si potrebbe esplorare l'aumento del `MAX_MOLECULES` per confermare che il numero di molecole adsorbite si mantenga stabile e per permettere una fluttuazione più libera della fase gas al di sotto di un limite più elevato. Tuttavia, per il nostro obiettivo di calibrare l'adsorbimento, i valori ottenuti mostrano un'ottima corrispondenza con i dati sperimentali, indicando che la calibrazione è stata efficace nonostante questa caratteristica del riempimento del box.

## IX - Confronto Dettagliato tra il Modello Didattico e il Modello dell'Articolo Scientifico

La presente sezione è dedicata a un'analisi comparativa approfondita tra il modello di simulazione Grand Canonical Monte Carlo che abbiamo sviluppato a scopo didattico e il modello impiegato dall'autore, Albesa, nell'articolo "Monte Carlo simulation of carbon dioxide adsorption on highly crystalline carbonaceous materials obtained by chemical synthesis". Sottolineare queste differenze è fondamentale per apprezzare lo sforzo modellistico richiesto nella ricerca scientifica e per capire i limiti intrinseci di un modello didattico.

Caratteristica del Modello	Il Nostro Modello Didattico	Il Modello dell'Articolo	Rilevanza e Implicazioni
1. Substrato Adsorbente	Grafene Ideale Planare con Dimensioni Fisse: Un singolo strato di atomi di carbonio fissi, con dimensioni predefinite ( <code>graphene_x_dim</code> , <code>graphene_y_dim</code> ) all'interno della scatola di simulazione. Le interazioni <code>CO2-grafene</code> sono calcolate solo con gli atomi di grafene presenti nella cella primaria, senza	Materiali Carboniosi Cristallini Complessi e Diversificati: Vengono studiati sette diversi tipi di "fiocchi" molecolari (Nanoconi, Macroцици Ritorti, Nanografeni, Rylene a Elica) con geometrie uniche e composizioni atomiche (C, H, N, O, Cl, Se) altamente specifiche. Questi materiali sono caratterizzati da micropori e ultramicropori di dimensioni definite e da una chimica di superficie varia.	La modellazione di geometrie complesse e di molteplici tipi atomici, unita alla presenza di porosità e di eteroatomi, rende il modello dell'articolo estremamente più realistico e mirato allo studio di materiali innovativi per la cattura di <code>CO2</code> . Ciò richiede una conoscenza approfondita della chimica e della struttura del materiale, oltre a un processo di

Caratteristica del Modello	Il Nostro Modello Didattico	Il Modello dell'Articolo	Rilevanza e Implicazioni
	condizioni al contorno periodiche applicate al substrato stesso. Non presenta pori o irregolarità strutturali complesse.	Gli autori utilizzano anche un test su 4 strati di grafite (non un singolo strato).	parametrizzazione estremamente dettagliato e specifico per ogni tipo di atomo e interazione. Il nostro grafene ideale funge da base didattica semplificata per i principi di base.
2. Geometria Molecolare della CO <sub>2</sub>	Molecola Lineare Triatomica Rigida con Siti di Interazione: La CO <sub>2</sub> è modellata come una molecola lineare con lunghezza del legame C-O fissa e angolo O-C-O di 180°. Ogni atomo (carbonio centrale e due ossigeni terminali) è un sito di interazione distinto e dotato di una carica parziale. Le molecole possono traslare e ruotare.	Molecola Lineare Triatomica con Siti di Interazione: La CO <sub>2</sub> è modellata come una molecola lineare con lunghezza del legame C-O fissa a 1.16 Å e angolo O-C-O di 180°. Questo significa che ogni atomo (carbonio centrale e due ossigeni terminali) è un sito di interazione distinto.	La rappresentazione realistica della CO <sub>2</sub> con la sua struttura e la sua estensione spaziale permette un calcolo più accurato delle interazioni, specialmente a distanze ravvicinate, all'interno dei pori stretti e in sistemi confinati. Il nostro modello include ora rotazioni e interazioni sito-sito, avvicinandosi alla complessità necessaria per la CO <sub>2</sub> .
3. Potenziale di Interazione e Cariche	Lennard-Jones (L-J) e Coulombiano: Le interazioni tra molecole di CO <sub>2</sub> e tra CO <sub>2</sub> e grafene sono descritte sia dal potenziale L-J (forze di van der Waals) sia da interazioni elettrostatiche basate su cariche parziali assegnate a ciascun sito atomico.	Lennard-Jones (L-J) e Coulombiano: Oltre al potenziale L-J, vengono incluse esplicitamente le interazioni elettrostatiche (calcolate tramite la legge di Coulomb con un potenziale shiftato), basate su cariche parziali assegnate a ciascun sito atomico. Queste cariche parziali sono state calcolate utilizzando metodi di chimica quantistica (DFT, nello specifico B3LYP/6-31 G(d) e metodo Mulliken).	L'inclusione delle interazioni elettrostatiche è un passo cruciale per catturare accuratamente il comportamento della CO <sub>2</sub> (che, pur non avendo un momento di dipolo permanente, possiede un momento di quadrupolo significativo) e la sua interazione con materiali che possono avere distribuzioni di carica complesse, eteroatomi o funzionalità superficiali. Il nostro modello include ora questa componente fondamentale, rendendolo più fisicamente realistico.
4. Cella di Simulazione e Volume Disponibile	Dimensioni Contenute (es. circa 44.27 Å in X, 17.04 Å in Y, e <code>box_length_A</code> per Z, spesso 40-90 Å), con volume della fase	Grande e Cubica (9.0 nm x 9.0 nm x 9.0 nm): La scelta di un box di queste dimensioni è stata esplicitamente fatta per permettere l'esistenza di una	La dimensione della scatola influenza direttamente la possibilità di simulare contemporaneamente una fase adsorbita e una fase gassosa in equilibrio

Caratteristica del Modello	Il Nostro Modello Didattico	Il Modello dell'Articolo	Rilevanza e Implicazioni
	<p>gassosa limitato: La dimensione della cella è stata scelta per bilanciare la rappresentatività con le limitate risorse computazionali. Sebbene il volume permetta l'esistenza di una fase gassosa, a fugacità elevate, il numero totale di molecole nel box (<code>N_particles</code>) tende a saturare il limite massimo (<code>MAX_MOLECULES</code>), indicando che il volume di fase gas o il limite stesso potrebbe essere insufficiente per rappresentare il "bulk" completo a quelle condizioni.</p> <p>Periodiche (PBC) sulle Interazioni CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, Ma Non sul Substrato Fissato: Le interazioni tra molecole di CO<sub>2</sub> sono calcolate con PBC in tutte e tre le dimensioni (X, Y, Z) tramite la "minimum image convention", simulando una fase gassosa di bulk. Tuttavia, le molecole di CO<sub>2</sub> sono confinate all'interno della scatola di simulazione (nessun "wrapping" esplicito) e le interazioni CO<sub>2</sub>-grafene avvengono solo con gli atomi di grafene nel box primario, senza immagini periodiche del substrato.</p>	<p>fase gassosa distinta in equilibrio con la fase adsorbita, un requisito fondamentale per le simulazioni GCMC che mirano a replicare condizioni sperimentali di equilibrio gas-solido.</p> <p>Riflettenti (RBC) su Tutti gli Assi: Le molecole che raggiungono un bordo della scatola di simulazione "rimbalzano" indietro. Questo approccio è coerente con la natura finita dei "fiocchi" di carbonio simulati, che sono entità molecolari discrete e non superfici estese infinite. Implica un sistema chiuso e confinato. Questa scelta può anche aiutare a gestire la densità totale di molecole nel box, evitando la saturazione tipica delle simulazioni GCMC con fase gas "bulk".</p>	<p>dinamico. La scatola grande dell'articolo è necessaria per studiare il partizionamento delle molecole tra le due fasi, mentre la nostra, sebbene più grande di un mero adsorbato, può incontrare limiti nella rappresentazione di una fase gas di bulk illimitata.</p> <p>La scelta delle RBC per l'articolo è una decisione di modellazione fondamentale che rispecchia la natura isolata o semi-isolata dei nanomateriali studiati. Le nostre PBC parziali (solo su CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>) sono standard per modellare alcune fasi, ma la loro applicazione incompleta rispetto al substrato e l'assenza di "wrapping" per le molecole in movimento differenziano il nostro modello, evidenziando le sfide nel bilanciare la semplicità didattica con il rigore fisico.</p>
5. Condizioni al Contorno			
6. Scopo e Complessità	<p>Convalida Qualitativa con Calibrazione Quantitativa: Il modello</p>	<p>Validazione Quantitativa e Rigorosa: Il modello è stato convalidato confrontando le</p>	<p>La necessità di una validazione rigorosa evidenzia il livello di</p>

Caratteristica del Modello	Il Nostro Modello Didattico	Il Modello dell'Articolo	Rilevanza e Implicazioni
della Validazione	mira a mostrare trend fisici corretti (es. diminuzione adsorbimento con T, aumento con P) e, grazie alla calibrazione, raggiungere un confronto quantitativo con specifici punti di dati di riferimento sperimentali (es. capacità di adsorbimento a date P,T).	simulazioni di adsorbimento di CO <sub>2</sub> e Ar su grafite (un sistema ben studiato) con dati sperimentali esistenti. Questo è un passaggio critico per stabilire l'affidabilità del modello e dei parametri utilizzati prima di applicarli a materiali sconosciuti.	accuratezza e affidabilità richiesto in un lavoro di ricerca. Il nostro modello, sebbene non convalidato su un'intera isoterma o su più sistemi, serve a illustrare il processo di calibrazione.
7. Analisi dei Risultati e Proprietà Calcolate	Numero Medio di Molecole Adsorbite e Energia Potenziale Media: L'output principale è la quantità di CO <sub>2</sub> sul substrato e l'energia del sistema.	Capacità di Adsorbimento, Isoterme e Calore Isosterico: Vengono calcolate non solo le isoterme di adsorbimento (capacità in funzione di pressione/temperatura), ma anche proprietà termodinamiche come il calore isosterico di adsorbimento (che fornisce informazioni sulle forze di interazione). Vengono inoltre effettuate analisi della distribuzione delle dimensioni dei pori (utilizzando le isoterme di Ar).	Il modello dell'articolo va ben oltre la semplice quantità adsorbita, estraendo proprietà termodinamiche e strutturali che sono cruciali per la comprensione dei meccanismi di adsorbimento e per la valutazione dell'efficienza dei materiali.

In sintesi, il nostro modello didattico, pur mantenendo una semplicità necessaria per l'apprendimento, incapsula i principi fondamentali del GCMC e ha dimostrato di poter essere calibrato per riprodurre dati quantitativi specifici. Tuttavia, il modello dell'articolo scientifico si distingue per un livello di dettaglio, accuratezza e complessità nettamente superiore in ogni aspetto della sua costruzione, riflettendo le esigenze di una ricerca all'avanguardia mirata a produrre risultati quantitativi e predittivi su materiali complessi e nuovi.

## X - Le Pareti Riflettenti:

- **Come Funzionano:** In una simulazione con pareti riflettenti, quando una molecola tenta di attraversare un confine del box, viene "riflessa" indietro all'interno del box, come se avesse urtato una parete solida e impermeabile.
- **Effetto sul Numero di Molecole:** A differenza delle Condizioni al Contorno Periodiche (PBC) che simulano un sistema infinito (permettendo alle molecole di uscire da un lato e rientrare dall'altro), le pareti riflettenti **confinano fisicamente le**

**molecole all'interno del volume limitato del box.** Non c'è un serbatoio esterno con cui scambiare liberamente particelle in un modo che porti a una densità "bulk" infinita.

- **Relazione con la Saturazione:** Se l'obiettivo di Albesa fosse studiare l'adsorbimento in un volume *finito* di gas (anziché un serbatoio infinito), o se volesse evitare che la densità della fase gas crescesse troppo a pressioni elevate fino a saturare il box, le pareti riflettenti sarebbero una scelta logica. Non permettendo un flusso illimitato di molecole dal serbatoio (come avviene in GCMC con PBC sulla fase gas), si controllerebbe meglio il numero totale di molecole presenti. Questo è particolarmente vero per simulazioni NVT (Numero di particelle, Volume, Temperatura costanti) o NPT (Numero di particelle, Pressione, Temperatura costanti), ma anche in GCMC, una gestione particolare del volume o della parete potrebbe portare a questa scelta.

## 2. Il Nostro Caso (GCMC con PBC su fase gas):

- Nel nostro modello GCMC, le PBC applicate alle interazioni CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> permettono alla fase gas di raggiungere la sua densità di equilibrio (di "bulk") per la data fugacità. A fugacità elevate, questa densità di bulk può essere così alta da riempire rapidamente il nostro box fino al `MAX_MOLECULES` impostato. In questo scenario, il `MAX_MOLECULES` agisce come un limite artificiale.

**In conclusione:** Sempra possibile che Albesa abbia scelto pareti riflettenti proprio per evitare il tipo di saturazione o di "riempimento" del box che stiamo osservando, o perché la sua modellazione si proponeva di studiare un sistema con un volume di gas *limitato* piuttosto che in contatto con un serbatoio *infinito* attraverso i confini del box. È una scelta metodologica che ha implicazioni significative sul comportamento del sistema simulato.

## XI - Conclusioni e Prospettive Future

Il presente studio ha esplorato l'adsorbimento di CO<sub>2</sub> su grafene tramite simulazioni Grand Canonical Monte Carlo, con un'enfasi particolare sul ruolo dell'Intelligenza Artificiale nel facilitare un percorso didattico e di calibrazione. Pur riconoscendo che i modelli di simulazione molecolare contemporanei possono raggiungere livelli di complessità e precisione superiori, l'approccio qui adottato è stato intenzionalmente concepito per bilanciare la fedeltà fisica con la chiarezza didattica. La scelta di alcune semplificazioni non mirava a proporre un modello all'avanguardia nell'ambito della simulazione Monte Carlo *di per sé*, ma piuttosto a fornire un terreno fertile per esaminare e dimostrare l'interazione dinamica tra l'Intelligenza Artificiale e la metodologia di simulazione in un contesto scientifico più articolato rispetto a casi studio più semplici precedentemente affrontati. Infatti, il modello ora studiato è decisamente più complesso di quelli che abbiamo proposto in 'Alcune Simulazioni con Metodo Monte Carlo esplorate grazie a Gemini AI', Zenodo, disponibile al link <https://doi.org/10.5281/zenodo.15852875>, e 'Modello di Edwards-Anderson per gli Spin-Glasses e la Simulazione Monte Carlo con il Supporto dell'AI', Zenodo, disponibile al link seguente <https://doi.org/10.5281/zenodo.15869389>.

In questa prospettiva, l'integrazione di strumenti di Intelligenza Artificiale come quello qui impiegato si rivela non solo un prezioso supporto didattico, ma anche un potente moltiplicatore delle capacità di ricercatori ed esperti nel campo delle simulazioni Monte Carlo. L'AI, infatti, non si sostituisce alla profonda conoscenza e all'intuizione del dominio specialistico, ma le amplifica, consentendo di esplorare spazi di parametri più vasti, ottimizzare algoritmi complessi, accelerare la scoperta di nuovi fenomeni o materiali, e fornire insight altrimenti inaccessibili. Piuttosto che limitarsi a un'analisi critica delle semplificazioni intrinseche a un modello a scopo dimostrativo, si auspica un coinvolgimento attivo nell'interazione con l'Intelligenza Artificiale. Tale collaborazione può, infatti,

catalizzare lo sviluppo e il perfezionamento di metodologie di simulazione avanzate, spingendo sempre più avanti i confini della ricerca e dell'innovazione scientifica.

Al di là del valore intrinseco delle simulazioni molecolari, il presente studio si prefigge un obiettivo più ampio: dimostrare come l'Intelligenza Artificiale trascenda il ruolo di semplice interfaccia conversazionale per emergere quale strumento di ricerca profondamente potenziabile e sinergico. L'esperienza descritta in questo lavoro, che ha affrontato un problema di modellazione e calibrazione ben più complesso rispetto a precedenti esplorazioni su sistemi come Ising o Edwards-Anderson, testimonia un cambiamento epocale nel panorama della ricerca scientifica. Il mondo della scoperta è, infatti, irrevocabilmente trasformato dall'avvento dell'AI, la quale, se interagita e sviluppata da esperti del settore, può non solo accelerare la comprensione di fenomeni complessi ma anche aprire nuove frontiere metodologiche. Questo lavoro vuole essere un invito attivo a considerare l'AI non come un mero ausilio, ma come un collaboratore essenziale nel progresso scientifico.

## References

- Albesa, A. G. (2024). Monte Carlo simulation of carbon dioxide adsorption on highly crystalline carbonaceous materials obtained by chemical synthesis. *Adsorption*, 30(1), 39-50.
- Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2017). *Computer simulation of liquids*. Oxford university press.
- Bottani, E. J., Bakaev, V., & Steele, W. (1994). A simulation/experimental study of the thermodynamic properties of carbon dioxide on graphite. *Chemical engineering science*, 49(17), 2931-2939.
- Castaño Plaza, O., Loi, Q. K., Herrera Diaz, L. F., & Do, D. D. (2024). Adsorption Mechanism and Characteristic Temperatures of the Monolayer Adsorption of CO<sub>2</sub> on Graphite: The Role of Graphene Dimensions. *Langmuir*, 40(28), 14570-14582.
- Chakraborty, S., Saha, R., & Saha, S. (2024). A critical review on graphene and graphene-based derivatives from natural sources emphasizing on CO<sub>2</sub> adsorption potential. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(60), 67633-67663.
- Frenkel, D., & Smit, B. (2023). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Elsevier.
- Lawal, R., & Hossain, M. M. (2025). CO<sub>2</sub> Adsorption Using Graphene-Based Materials: A Review. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 50(6), 3699-3715.
- Sparavigna, A. C., & Gemini, Modello Linguistico di Google. (2025). Alcune Simulazioni con Metodo Monte Carlo esplorate grazie a Gemini AI. Zenodo.  
<https://doi.org/10.5281/zenodo.15852875>
- Sparavigna, A. C., & Gemini, Modello Linguistico di Google. (2025). Modello di Edwards-Anderson per gli Spin-Glasses e la Simulazione Monte Carlo con il Supporto dell'AI. Zenodo.  
<https://doi.org/10.5281/zenodo.15869389>