

Appunti di Dinamica Molecolare

Prof. Alfredo Di Nola

Sommario

Principio della minima azione o principio di Hamilton.....	3
<i>Principio variazionale</i>	3
<i>Equazioni di Hamilton</i>	5
Esempi.....	7
Integrazione delle equazioni del moto.....	12
<i>Metodo delle differenze finite</i>	12
Predictor corrector.....	13
<i>Stabilità dell'algoritmo</i>	13
<i>Algoritmo di Verlet</i>	14
Esempi.....	15
Moto di un sistema sottoposto a vincoli olonomi.....	17
<i>Metodo dei Moltiplicatori di Lagrange</i>	17
Esempio.....	18
<i>Discussione del metodo dei moltiplicatori di Lagrange</i>	18
<i>Minimi e massimi condizionati</i>	20
<i>Dinamica di un sistema sottoposto a vincoli</i>	21
SHAKE.....	21
Calcolo della pressione - Viriale.....	24
Algoritmi per la simulazione in sistemi diversi dal microcanonico.....	26
Termostato iso-gaussiano.....	26
Principio di Gauss del vincolo minimo.....	27
In conclusione l'applicazione del termostato iso-Gaussiano è piuttosto semplice: si effettua un passo di dinamica libero, quindi si calcola la nuova energia cinetica K' e poi λ dalla (10). Infine si scalano le velocità secondo la (9)......	29
Termostato di Nosè e Hoover.....	29
Compatibilità con la distribuzione canonica.....	30
Il termostato di Berendsen per la simulazione a temperatura costante o a pressione costante.....	32
Confronto tra i vari termostati.....	35
Algoritmo per accoppiamento pressione-temperatura (NPT).....	37
L'algoritmo di Andersen a pressione costante.....	38
Figure.....	40
Grandezze strutturali - Funzione di distribuzione radiale.....	45
Proprietà dinamiche – Funzioni di correlazione temporale.....	49
<i>Trasformata di Fourier e spettro</i>	52
Legge di diffusione di Fick.....	55
<i>Relazione di Einstein</i>	56
<i>Relazioni di Green-Kubo – Calcolo del coefficiente di diffusione dall'autocorrelazione delle velocità</i>	57
<i>Dimostrazione della legge di Fick (qualitativa)</i>	60
Calcolo dell'energia libera da simulazioni.....	62
<i>Richiami di meccanica statistica</i>	62
<i>Il problema dell'energia libera</i>	63
<i>Il metodo del parametro di accoppiamento</i>	63
<i>Integrazione termodinamica</i>	64
<i>Metodo perturbativo</i>	66
<i>Metodo del potenziale della forza media (PMF)</i>	67
<i>Ciclo termodinamico</i>	68
Analisi alle componenti principali dei moti atomici (Dinamica Essenziale).....	70

Richiami di analisi vettoriale	75
Somme di Ewald	77
Controllo dell'affidabilità dei risultati – Stima degli errori.....	81
Appendice A - La delta di Dirac	82
Appendice B - Numeri complessi	83

Principio della minima azione o principio di Hamilton

L.D.Landau e E.M. Lifshitz, *Mechanics*, pag. 1-4, 131-133. Butterworth-Heinemann

J.M. Haile, *Molecular dynamics simulation*. Pag. 38-43. John Wiley&sons

G. Bernardini *Fisica Sperimentale* Capitolo X Veschi ed.

Per descrivere un sistema di n punti non soggetti a vincoli, sono necessarie $3n$ coordinate fra loro indipendenti. Queste possono essere le coordinate cartesiane dei punti stessi o, più in generale $3n$ variabili, $q_1 \dots q_{3n}$. Di solito le q_i sono scelte per individuare comodamente le configurazioni accessibili al sistema. Spesso sono coordinate curvilinee o generici parametri (angoli, archi ecc.), atti a caratterizzare la posizione del sistema in relazione a quelli che sono i vincoli. Esse sono denominate "coordinate lagrangiane generali". Le equazioni della meccanica in coordinate lagrangiane assumono un aspetto diverso e si possono ricavare partendo, invece che dalle leggi di Newton, dal "principio della minima azione".

Premesso che ogni sistema meccanico è caratterizzato da una funzione $L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t)$, in cui le $q(t)$ e $\dot{q}(t)$ sono le coordinate e loro derivate in funzione del tempo; supponiamo che il sistema occupi negli istanti t_1 e t_2 delle posizioni note. Allora il sistema si muove tra queste due posizioni in modo che il funzionale

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) dt \quad (1.1.1)$$

abbia il valore minimo. E' importante notare che occorre trovare il minimo di S , che è chiamato funzionale, e non di una funzione. Vale a dire non dobbiamo trovare dei numeri che minimizzano una funzione, ma delle funzioni che minimizzano un funzionale.

S è chiamata azione e L è chiamata funzione Lagrangiana o Lagrangiana.

Per trovare le condizioni per cui S sia minima si ricorre al principio variazionale.

Il principio della minima azione ha un analogo in ottica nel principio di Fermat che afferma:

La traiettoria s di un raggio luminoso tra due punti fissati, A e B , è tale che quando essa si faccia variare infinitamente poco (mantenendo fissi A e B), non varia, a meno di infinitesimi di ordine superiore, il tempo impiegato dalla luce per portarsi da A a B .

Questa è condizione necessaria perché il tempo sia minimo (come nei casi più comuni) o massimo, ma potrebbe non corrispondere né ad un minimo né ad un massimo, ma solo ad un punto estremale.

Principio variazionale

Calcolo delle variazioni

E' quel ramo dell'analisi matematica che si occupa della ricerca del massimo e del minimo, relativi a quantità variabili che si presentano sotto la forma di integrali definiti o di soluzioni di equazioni differenziali o in generale di funzionali. Questi problemi differiscono dagli ordinari problemi di massimo e minimo per la natura degli elementi da cui dipendono le quantità da rendere massime e minime; elementi che invece di essere numeri sono delle funzioni. Si basa sul concetto di variazione.

Per il principio variazionale, se consideriamo la traiettoria $q(t)$ che rende minima S e consideriamo una piccola variazione $q'(t) = q(t) + \delta q(t)$ della funzione, con $\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0$, deve essere nulla la variazione δS quando al moto effettivo si sostituisce un moto variato infinitamente prossimo ad esso.

$$\text{Cioè : } \delta S = \int_{t_1}^{t_2} L(q(t) + \delta q(t), \dot{q}(t) + \delta \dot{q}(t), t) dt - \int_{t_1}^{t_2} L(q(t), \dot{q}(t), t) dt = 0$$

Ma il differenziale parziale di S rispetto a

$$q \text{ e } \dot{q} \text{ e': } \delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q(t), \dot{q}(t), t) dt = \int_{t_1}^{t_2} \delta L(q(t), \dot{q}(t), t) dt = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) dt \text{ da cui integrando il}$$

secondo termine per parti (integrazione per parti : $\int u dv = uv - \int v du$) e considerando che

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) dt = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \frac{dq}{dt} \right) dt = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \frac{d \delta q}{dt} \right) dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} d \delta q = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q \Big|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \delta q \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) dt$$

$$\text{si ha } \delta S = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) dt = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q \Big|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} \delta q - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \delta q \right) dt \quad (1.1.2)$$

Ma il primo termine al secondo membro della (1.1.2) è nullo perché $\delta q_1 = \delta q_2 = 0$ e quindi si

$$\text{ha: } \delta S = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \delta q dt \text{ che deve essere } = 0 \text{ per qualsiasi valore di } \delta q \text{ e quindi deve essere}$$

sempre

$$\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = 0 \quad (1.1.3)$$

Nel caso in cui si abbiano N gradi di libertà le funzioni $q_i(t)$ debbono variare indipendentemente e quindi deve valere:

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0 \quad i=1,2,\dots,N \quad (1.1.4)$$

Queste sono chiamate **equazioni di Lagrange**. Se si conosce la lagrangiana di un sistema, L, si possono trovare, attraverso le (1.1.3) le relazioni tra accelerazioni, velocità e coordinate. Queste equazioni differenziali sono l'equivalente delle equazioni di Newton nel caso di coordinate generalizzate.

Si può dimostrare che la Lagrangiana, L, è data dalla differenza tra l'energia cinetica e l'energia potenziale (vedi Landau pag. 5-10) : $L = K - V$ o $T - U$ e la (1.1.3) si può scrivere (nel caso unidimensionale)

$$\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial (K - V)}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial (K - V)}{\partial \dot{q}} = 0 \quad .$$

Se utilizziamo le coordinate cartesiane, il primo termine della (1.1.3), poiché l'energia cinetica non dipende dalle posizioni, è

$$\frac{\delta L}{\delta q} = - \frac{\delta V}{\delta q} = F$$

e il secondo, poiché l'energia potenziale non dipende dalle velocità, è

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \left(\frac{1}{2} m v^2 \right)}{\partial v} = \frac{d}{dt} (m v) = m a .$$

Quindi la (1.1.3) , in coordinate cartesiane, non è altro che $F=ma$.

Nella maggior parte dei casi la Lagrangiana, essendo funzione dell'energia cinetica e del potenziale, non dipende esplicitamente dal tempo. Questo avviene se c' è omogeneità nel tempo, cioè se il potenziale non varia nel tempo.

Se la Lagrangiana non dipende esplicitamente dal tempo si ha:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial q} \frac{\delta q}{\delta t} + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \frac{\delta \dot{q}}{\delta t}$$

e , ricordando che la (1.1.3) si può scrivere $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial L}{\partial q}$,

$$\frac{dL}{dt} = \dot{q} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \ddot{q} = \frac{d}{dt} \left(\dot{q} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right)$$

ovvero

$$\frac{d}{dt} \left(\dot{q} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - L \right) = 0$$

Quindi la quantità

$$E = \dot{q} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - L \quad (1.1.5)$$

è costante nel tempo e viene chiamata energia del sistema. I sistemi in cui ciò avviene vengono detti conservativi.

Se abbiamo più di una coordinata le equazioni precedenti diventano:

$$\frac{dL}{dt} = \sum_i \dot{q}_i \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i = \sum_i \frac{d}{dt} \left(\dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right)$$

ovvero

$$\frac{d}{dt} \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L \right) = 0$$

$$E = \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - L \quad (1.1.6)$$

Se utilizziamo le coordinate cartesiane e ricordando che $L=K-V$, le (1.1.5) e (1.1.6) diventano $E=K+V$.

Equazioni di Hamilton

Sia $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = p_i$ e ricordiamo che dalle equazioni di Lagrange (1.1.4) si ha

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{d}{dt} p_i = \dot{p}_i ,$$

Il differenziale totale della Lagrangiana in funzione delle coordinate e della velocità è

$$dL = \sum \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \sum \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i \quad (1.1.7)$$

allora la (1.1.7) diventa

$$dL = \sum \dot{p}_i dq_i + \sum p_i d\dot{q}_i .$$

Ma $d \sum p_i \dot{q}_i = \sum p_i d\dot{q}_i + \sum \dot{q}_i dp_i$ e quindi $dL = \sum \dot{p}_i dq_i + d \sum p_i \dot{q}_i - \sum \dot{q}_i dp_i$ da cui si ottiene

$$d\left(\sum p_i \dot{q}_i - L\right) = -\sum \dot{p}_i dq_i + \sum \dot{q}_i dp_i .$$

La grandezza

$$\sum p_i \dot{q}_i - L \tag{1.1.8}$$

al primo membro è chiamata Hamiltoniano , H, e quindi si ha $dH = -\sum \dot{p}_i dq_i + \sum \dot{q}_i dp_i$.

Si ottengono infine le equazioni di Hamilton:

$$\frac{dH}{dq_i} = -\dot{p}_i \tag{1.1.9}$$

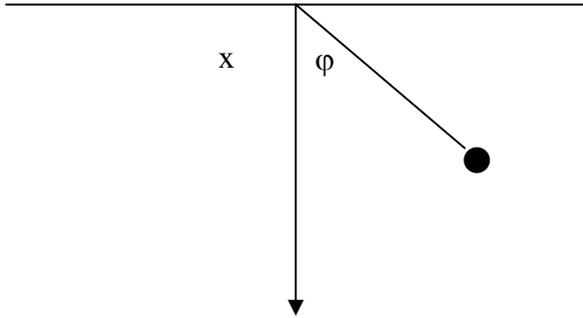
$$\frac{dH}{dp_i} = \dot{q}_i \tag{1.1.10}$$

Si può dimostrare facilmente che $H=K+U$ poiché la (1.1.8) coincide con la (1.1.5). In coordinate cartesiane la (1.1.9) è $F=ma$ e la (1.1.10) $v=v$.

Esempi

Esempio 1

Trovare la Lagrangiana e l'equazione di Lagrange di una massa che oscilla in un piano verticale, attaccata ad un'asta rigida senza peso, di lunghezza l .



Il sistema ha un solo grado di libertà e quindi scegliamo una sola coordinata, l'angolo φ . La velocità della particella è $v = l\dot{\varphi}$ e quindi l'energia cinetica, T è $T = \frac{1}{2} ml^2 \dot{\varphi}^2$

L'energia potenziale, U , è $U = -mgl \cos \varphi$, se lo zero è preso per $x=0$

Ricordando che $L=T-U$ si ha: $L = \frac{1}{2} ml^2 \dot{\varphi}^2 + mgl \cos \varphi$

Allora la l'equazione di Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \quad \text{diventa, essendo } q=\varphi,$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} \right) - \frac{\partial L}{\partial \varphi} = 0$$

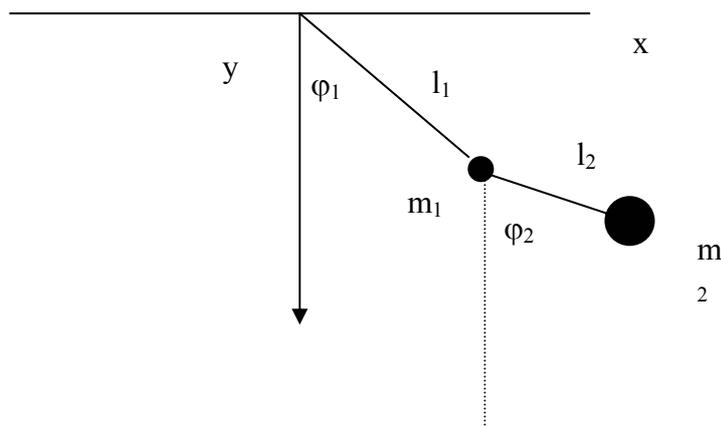
$$\text{ma } \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} \right) = ml^2 \ddot{\varphi} \quad \text{e} \quad \frac{\partial L}{\partial \varphi} = -mgl \sin \varphi \quad \text{e quindi}$$

$$ml^2 \ddot{\varphi} + mgl \sin \varphi = 0 \quad \text{da cui si ha } \ddot{\varphi} = -\frac{g}{l} \sin \varphi$$

se l'angolo è piccolo abbiamo $\ddot{\varphi} = -\frac{g}{l} \varphi$ che è l'equazione del pendolo per piccole oscillazioni.

Esempio 2

Trovare la Lagrangiana e le equazioni di Lagrange di un pendolo doppio



Le energie cinetica e potenziale della massa 1 sono espresse nello stesso modo dell'esempio 1

$$T_1 = \frac{1}{2} m_1 l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 \quad \text{e} \quad U_1 = -m_1 g l_1 \cos \varphi_1$$

Per la massa 2 abbiamo

$$\begin{aligned} x_2 &= l_1 \sin \varphi_1 + l_2 \sin \varphi_2 & ; & & y_2 &= l_1 \cos \varphi_1 + l_2 \cos \varphi_2 \\ \dot{x}_2 &= l_1 \dot{\varphi}_1 \cos \varphi_1 + l_2 \dot{\varphi}_2 \cos \varphi_2 & ; & & \dot{y}_2 &= -l_1 \dot{\varphi}_1 \sin \varphi_1 - l_2 \dot{\varphi}_2 \sin \varphi_2 \end{aligned}$$

e quindi, poichè $T_2 = \frac{1}{2} m_2 (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2)$, si ha

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{1}{2} m_2 (l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 + l_2^2 \dot{\varphi}_2^2 + 2l_1 \dot{\varphi}_1 l_2 \dot{\varphi}_2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + 2l_1 \dot{\varphi}_1 l_2 \dot{\varphi}_2 \sin \varphi_1 \sin \varphi_2) = \\ &= \frac{1}{2} m_2 (l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 + l_2^2 \dot{\varphi}_2^2 + 2l_1 \dot{\varphi}_1 l_2 \dot{\varphi}_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)) \end{aligned}$$

L'energia cinetica totale sarà data da:

$$T = T_1 + T_2 = \frac{1}{2} m_1 l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 (l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 + l_2^2 \dot{\varphi}_2^2 + 2l_1 \dot{\varphi}_1 l_2 \dot{\varphi}_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2))$$

e $U=U_1+U_2$ si ha: e

L'energia potenziale del corpo 2 è $U_2 = -m_2 (l_1 \cos \varphi_1 + l_2 \cos \varphi_2)$

L'energia potenziale totale è:

$$U=U_1+U_2 = -m_1 g l_1 \cos \varphi_1 - m_2 (l_1 \cos \varphi_1 + l_2 \cos \varphi_2)$$

La Lagrangiana $L=T-U$ sarà:

$$L = \frac{1}{2} m_1 l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 (l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 + l_2^2 \dot{\varphi}_2^2 + 2l_1 \dot{\varphi}_1 l_2 \dot{\varphi}_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)) - [-m_1 g l_1 \cos \varphi_1 - m_2 (l_1 \cos \varphi_1 + l_2 \cos \varphi_2)]$$

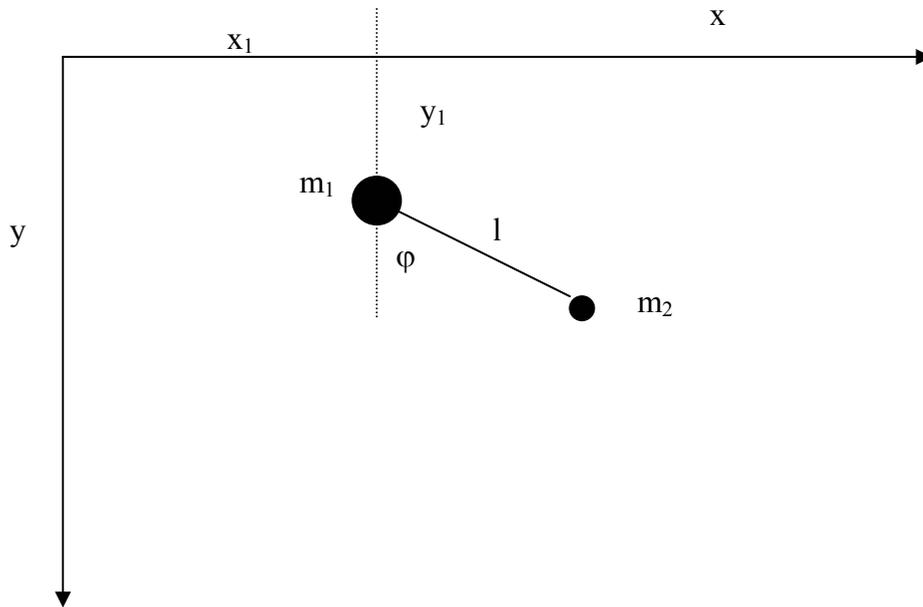
Le equazioni di Lagrange :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}_1} \right) - \frac{\partial L}{\partial \varphi_1} &= 0 \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}_2} \right) - \frac{\partial L}{\partial \varphi_2} &= 0 \end{aligned}$$

Queste diventano due equazioni differenziali accoppiate dalle quali si ricavano $\varphi_1(t)$ e $\varphi_2(t)$

Esempio 3

Trovare la Lagrangiana e le equazioni di Lagrange di due masse che si muovono in un piano verticale sottoposte alla gravità e collegate da un'asticella rigida e di massa trascurabile.



Possiamo descrivere il sistema con tre coordinate: la x_1 e la y_1 della particella 1 e l'angolo φ . Le coordinate cartesiane e la velocità della massa 2 saranno:

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1 + l \sin \varphi & ; & & y_2 &= y_1 + l \cos \varphi \\ \dot{x}_2 &= \dot{x}_1 + l \dot{\varphi} \cos \varphi & ; & & \dot{y}_2 &= \dot{y}_1 - l \dot{\varphi} \sin \varphi \end{aligned}$$

Le energie cinetiche :

$$T_1 = \frac{1}{2} m_1 (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2) ; \quad T_2 = \frac{1}{2} m_2 (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2)$$

e, con le opportune sostituzioni, si ha

$$T = T_1 + T_2 = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2) + \frac{1}{2} m_2 [l^2 \dot{\varphi}^2 + 2l \dot{\varphi} (\dot{x}_1 \cos \varphi - \dot{y}_1 \sin \varphi)]$$

L'energia potenziale U è :

$$U = U_1 + U_2 = -m_1 g y_1 - m_2 g y_2 = -(m_1 + m_2) g y_1 - m_2 g l \cos \varphi$$

$L=T-U$ e scrivendo le tre equazioni di Lagrange per le tre variabili $x_1(t)$, $y_1(t)$ e $\varphi(t)$ e loro derivate si possono trovare le funzioni cercate.

Questo è l'esempio di una molecola biatomica in un campo costante. Se al posto di mg sostituiamo qE abbiamo il moto di una molecola biatomica in un campo elettrico costante.

Per risolvere lo stesso problema in coordinate cartesiane occorre scrivere:

$$\vec{F}_1 = m_1 \vec{a}_1 \quad \text{e} \quad \vec{F}_2 = m_2 \vec{a}_2 \quad \text{ma} \quad \vec{F}_1 = m_1 \vec{g} + \vec{h} \quad \text{e} \quad \vec{F}_2 = m_2 \vec{g} - \vec{h}$$

Avendo indicato con h la tensione del vincolo che non conosciamo

Inoltre il sistema è sottoposto al vincolo che la distanza tra le due masse deve essere costante.

Questa procedura è quella che vedremo più avanti con il metodo SHAKE.

Esempio 4

Scrivere le equazioni di Hamilton nel caso dell'esempio 1.

Consideriamo il caso di prima con le equazioni di Hamilton. Ricordiamo che $H=T+U$

$$H = \frac{1}{2} ml^2 \dot{\varphi}^2 - mgl \cos \varphi \text{ e che}$$

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \quad (1)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \dot{q} \quad (2) \text{ e che } -\frac{\partial H}{\partial q} = \dot{p} \quad (3)$$

la (1) diventa $p = ml^2 \dot{\varphi}$ e quindi $T = \frac{1}{2} \frac{p^2}{ml^2}$

la (2) $\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{ml^2} = \frac{ml^2 \dot{\varphi}}{ml^2} = \dot{\varphi}$, cioè $\dot{\varphi} = \dot{\varphi}$, e la (3) $-\frac{\partial H}{\partial q} = \dot{p}$ cioè

$-\frac{\partial H}{\partial \varphi} = \frac{d}{dt}(ml^2 \dot{\varphi}) = ml^2 \ddot{\varphi}$ ma il primo membro è $-mgl \sin \varphi$ perciò si ha

$ml^2 \ddot{\varphi} = -mgl \sin \varphi$ da cui $\ddot{\varphi} = -\frac{g}{l} \sin \varphi$

Esempio 5

Scrivere le equazioni di Hamilton nel caso dell'esempio 2.

Ricordiamo che $H=T+U$ e che le equazioni di Hamilton sono:

$$\frac{dH}{dq_i} = -\dot{p}_i \quad (1)$$

$$\frac{dH}{dp_i} = \dot{q}_i \quad (2)$$

e che

$$\frac{\partial L}{\delta \dot{q}_i} = p_i \quad (3)$$

Nel nostro caso le q_i sono :

$$q_1 = \varphi_1 ; q_2 = \varphi_2$$

e le p_i :

$$p_1 = \frac{\partial L}{\delta \dot{q}_1} = \frac{\partial L}{\delta \dot{\varphi}_1} = \frac{\partial \left(\frac{1}{2} m_1 l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 \right)}{\partial \dot{\varphi}_1} = m_1 l_1^2 \dot{\varphi}_1$$

da cui si ha :

$$T_1 = \frac{1}{2} m_1 l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 = \frac{1}{2} \frac{p_1^2}{m_1 l_1^2}$$

$$p_2 = \frac{\partial L}{\delta \dot{q}_2} = \frac{\partial L}{\delta \dot{\varphi}_2} = \frac{\partial \left(\frac{1}{2} m_2 (l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 + l_2^2 \dot{\varphi}_2^2 + 2l_1 \dot{\varphi}_1 l_2 \dot{\varphi}_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)) \right)}{\partial \dot{\varphi}_2} = m_2 l_2^2 \dot{\varphi}_2 + 2m_2 l_1 \dot{\varphi}_1 l_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$$

L'energia cinetica totale è:

$$T = T_1 + T_2 = \frac{1}{2} m_1 l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 (l_1^2 \dot{\varphi}_1^2 + l_2^2 \dot{\varphi}_2^2 + 2l_1 \dot{\varphi}_1 l_2 \dot{\varphi}_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2))$$

e l'energia potenziale totale è:

$$U = U_1 + U_2 = -m_1 g l_1 \cos \varphi_1 - m_2 (l_1 \cos \varphi_1 + l_2 \cos \varphi_2)$$

Le equazioni (1) diventano:

$$\frac{dH}{d\varphi_1} = -\dot{p}_1 \quad (4)$$

ma

$$\frac{dH}{d\varphi_1} = -2m_2 l_1 \dot{\varphi}_1 l_2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) + m_1 g l_1 \sin \varphi_1 + m_2 l_1 \sin \varphi_1$$

$$e -\dot{p}_1 = -\frac{\partial (m_1 l_1^2 \dot{\varphi}_1)}{\partial t} = -m_1 l_1^2 \ddot{\varphi}_1$$

e quindi la (4) diventa

$$-2m_2 l_1 \dot{\varphi}_1 l_2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) + m_1 g l_1 \sin \varphi_1 + m_2 l_1 \sin \varphi_1 = -m_1 l_1^2 \ddot{\varphi}_1$$

In maniera analoga si procede per la seconda delle (1). Si ha in questo modo un sistema di due equazioni differenziali da cui si ricavano $\varphi_1(t)$ e $\varphi_2(t)$.

Integrazione delle equazioni del moto

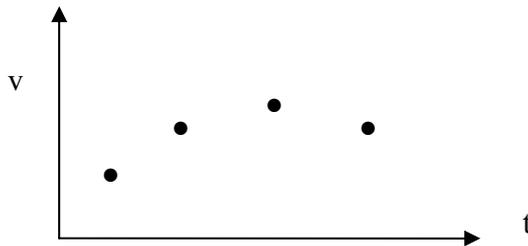
Metodo delle differenze finite

J.M. Haile, *Molecular dynamics simulation*. Capitolo 4. John Wiley&sons

Supponiamo di voler determinare la posizione nel tempo di un'automobile che si muove a velocità costante. La soluzione in questo caso è semplice e analitica poiché

$$x(t)=x(t_0)+v(t-t_0). \quad (2.1.1)$$

Supponiamo invece che la velocità sia variabile e che noi conosciamo il grafico della velocità ottenuto per punti discreti. Dobbiamo risolvere il problema numericamente.



Questo problema è analogo a quello di determinare velocità e posizione di ogni atomo in un sistema che stiamo simulando. Noi, infatti, conosciamo le forze e quindi le accelerazioni di ogni atomo. Il modo più ovvio è quello delle *differenze finite* e cioè sostituire ai differenziali dx e dt delle differenze Δx e Δt . Nel caso dell'auto, se consideriamo la velocità costante, dalla (2.1.1), data la posizione in ogni istante, possiamo ottenere la posizione all'istante successivo. Questo modo di procedere è soggetto ad errori. Gli errori sono di due tipi : 1) errori dovuti a troncamento e 2) errori dovuti ad arrotondamento. Gli errori dovuti a troncamento sono quelli che derivano da un'espansione della funzione esatta e dal fermarsi ad un certo termine. Per esempio considerare la funzione $x(t)$ come uno sviluppo in serie e fermarsi ad un certo termine

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \dot{x}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t^2 + \dots \quad (2.1.2)$$

Se ci si ferma al secondo termine si considera il moto con velocità costante, mentre se ci si ferma al terzo termine si considera il moto con accelerazione costante. In entrambi i casi si fa un'approssimazione e si commette un errore dovuto al troncamento dello sviluppo in serie. L'errore di troncamento (t_e) è misurato dal primo termine, diverso da zero, che è omesso dalla serie. Ad

esempio nella (2.1.1) è $t_e = \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t^2$. Un metodo il cui errore varia come $(\Delta t)^{n+1}$ è detto di ordine

"n"; ad esempio la (2.1.1) rappresenta un metodo del primo ordine.

L'errore di arrotondamento dipende dal fatto tecnico che nei calcoli non possiamo considerare tutte le cifre significative, dalle approssimazioni nel calcolo di radici quadrate, esponenziali ecc.

Entrambi i tipi di errore possono essere suddivisi in errori *locali* e *globali*. I primi sono gli errori che sono fatti in ogni passo e che non si amplificano nei calcoli successivi. I secondi sono gli errori che si accumulano nell'intero calcolo.

Gli errori di troncamento si riducono al diminuire del Δt . Gli errori di arrotondamento si riducono utilizzando alta precisione nei calcoli e riducendo i calcoli, cioè scrivendo codici non ridondanti ed efficienti.

Consideriamo ora il più semplice metodo di integrazione, il metodo di Eulero, che però non è utilizzato perché dà grossi errori di troncamento. Il metodo consiste nello sviluppare in serie di Taylor sia $x(t+\Delta t)$ che $v(t+\Delta t)$ e fermarsi al termine lineare in Δt .

$$x(t+\Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t \quad \text{e} \quad v(t+\Delta t) = v(t) + a(t)\Delta t \quad (2.1.3)$$

Questo metodo è detto metodo del primo ordine.

Predictor corrector

Sono metodi che si basano sulla predizione approssimata delle posizioni al tempo $t+\Delta t$, sul calcolo della forza per queste posizioni e da questa dell'accelerazione. Si correggono quindi le precedenti equazioni in qualche modo.

Ci sono moltissimi metodi predictor-corrector proposti.

Uno dei primi è il seguente:

$$\mathbf{r}^p(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t \quad 1$$

$$\text{calcolo di } \mathbf{a} \text{ corrispondente alla } \mathbf{r}^p \text{ cioè } \mathbf{a}(t+\Delta t) \quad 2$$

$$\mathbf{v}(t+\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \Delta t[\mathbf{a}(t+\Delta t) + \mathbf{a}(t)]/2 \quad 3$$

$$\mathbf{r}^c(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t[\mathbf{v}(t+\Delta t) + \mathbf{v}(t)]/2 \quad 4$$

nella 4 si considera in pratica la velocità media (tra quella al tempo t e quella predetta al tempo successivo) nell'intervallo.

Si itera dal punto 2 fino a che la differenza tra la due posizioni calcolate in due iterazioni successive, $\mathbf{r}^{c''}(t+\Delta t)$ e $\mathbf{r}^c(t+\Delta t)$, non sia minore di un valore prefissato.

Questi metodi in genere richiedono il calcolo delle forze più volte per ogni passo di integrazione e quindi richiedono molto tempo di calcolo.

Stabilità dell'algoritmo

Dobbiamo ora considerare come un algoritmo propaga gli errori. Questo punto è chiamato stabilità dell'algoritmo. Se l'algoritmo amplifica gli errori da uno passo all'altro l'algoritmo è instabile. La maggior parte degli algoritmi usati in dinamica molecolare sono stabili sotto la condizione che il passo di integrazione sia piccolo. In caso contrario diventano instabili.

Consideriamo il metodo di Eulero applicato ad un sistema unidimensionale in cui l'accelerazione sia $a=bx$

$$\begin{aligned} x(t + \Delta t) &= x(t) + v(t)\Delta t \\ v(t + \Delta t) &= v(t) + bx(t)\Delta t \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Siano indicati con gli apici i valori calcolati e senza apici quelli veri. Gli errori sulle coordinate e sulle velocità saranno

$$\begin{aligned} e_x(t) &= x'(t) - x(t) \\ e_v(t) &= v'(t) - v(t) \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

Scrivendo le (2.2.1) utilizzando i valori veri $x(t)$ e $v(t)$ si ottiene una nuova stima per $x(t+\Delta t)$ e $v(t+\Delta t)$, che a meno di termini di ordine 2 si possono considerare uguali ai valori veri.

$$\begin{aligned} x'(t + \Delta t) &= x'(t) + v'(t)\Delta t \\ v'(t + \Delta t) &= v'(t) + bx(t)\Delta t \\ x(t + \Delta t) &\cong x(t) + v(t)\Delta t \\ v(t + \Delta t) &\cong v(t) + bx(t)\Delta t \end{aligned}$$

Facendo quindi la differenza, si ha:

$$\begin{aligned} e_x(t + \Delta t) &\cong e_x(t) + e_v(t)\Delta t \\ e_v(t + \Delta t) &\cong e_v(t) + be_x(t)\Delta t \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

Noi siamo interessati a verificare se $e_x(t+\Delta t)$ è minore, uguale o maggiore di $e_x(t)$

Lo stesso per gli errori sulle velocità.

Le (2.2.3) si possono scrivere in forma matriciale

$$\mathbf{e}(t+\Delta t) = \mathbf{A}\mathbf{e}(t) \quad (2.2.4)$$

in cui la matrice $\mathbf{e} = (e_x e_v)^T$ è il vettore colonna degli errori e \mathbf{A} è la matrice di stabilità:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & \Delta t \\ b\Delta t & 1 \end{bmatrix} \quad (2.2.5)$$

Sostituiamo posto di $\mathbf{e}(t+\Delta t) = \lambda \mathbf{e}(t)$. Se $|\lambda| > 1$, l'algoritmo è instabile perché l'errore cresce sempre.

Ciò vuol dire risolvere l'equazione agli autovalori:

$$\lambda \mathbf{e}(t) = \mathbf{A}\mathbf{e}(t) \quad (2.2.6)$$

e vedere se la matrice \mathbf{A} ha uno qualunque degli autovalori $\lambda^2 > 1$. Nel nostro esempio dobbiamo risolvere il determinante

$$|\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}| = 0 \quad (2.2.7)$$

con \mathbf{I} matrice unitaria e quindi si ha:

$(1-\lambda)^2 - b(\Delta t)^2 = 0$ da cui si ricava

$$\lambda^\pm = 1 \pm \Delta t \sqrt{b} \quad (2.2.8)$$

Il modulo di λ^+ è sempre > 1 e quindi l'algoritmo è instabile.

Algoritmo di Verlet

L'algoritmo più semplice che è largamente usato in dinamica molecolare è un algoritmo del terzo ordine, proposto da Verlet basato su un'espansione in serie di Taylor delle posizioni dal tempo t al tempo $t+\Delta t$.

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.3.1)$$

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.3.2)$$

Sommando la (2.3.1) con la (2.3.2) si ottiene:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.3.3)$$

Questo è l'algoritmo di Verlet per le posizioni. Ha un errore di troncamento che varia come Δt^4 e quindi è del terzo ordine anche se non contiene termini del terzo ordine.

Non contiene le velocità. Le velocità si possono calcolare dalle posizioni:

$$v(t + \frac{1}{2} \Delta t) \approx \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} \quad (2.3.4)$$

Sono state proposte alcune varianti di questo algoritmo. Una di queste è chiamata *leap-frog* (salto della rana).

$$\begin{aligned}
 x(t + \Delta t) &= x(t) + v(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \\
 v(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= v(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{d^2x(t)}{dt^2}\Delta t
 \end{aligned}
 \tag{2.3.5}$$

La precisione dell'algorithmo è $O(\Delta t^4)$ per le posizioni e $O(\Delta t^3)$ per le velocità, e risulta molto soddisfacente.

È chiaro che, nel livello di accuratezza del calcolo, gioca un ruolo determinante la scelta del passo d'integrazione: più esso è piccolo più l'approssimazione è buona ma, d'altra parte, più costoso è il calcolo. Bisogna quindi trovare un ragionevole compromesso tra precisione e costo: di solito, si sceglie di determinare Δt pari ad una frazione piccola del periodo della più rapida oscillazione del sistema e, comunque, in modo da mantenere costante l'energia totale.

Infine è interessante osservare che questo algorithmo è riconducibile all'algorithmo di Verlet, rispetto al quale fornisce le velocità con un ordine di accuratezza maggiore $O(\Delta t^2)$ per il Verlet, $O(\Delta t^3)$ per il Leap-Frog.

Esempi

Esempio 1

Consideriamo un moto rettilineo uniformemente accelerato con $a=2$ che parte da fermo e quindi $x=t^2$ e $v=2t$

Se usiamo un passo di integrazione $\Delta t=1$ oppure $\Delta t=2$ e il metodo di Eulero

$$\begin{aligned}
 x(t + \Delta t) &= x(t) + v(t)\Delta t \\
 v(t + \Delta t) &= v(t) + 2\Delta t
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

e indicando al solito con gli apici i valori calcolati e senza apici quelli veri si ha:

$\Delta t=1$					
t	x	v	x'	v'	e _x
0	0	0	0	0	0
1	1	2	0	2	-1
2	4	4	2	4	-2
3	9	6	6	6	-3
4	16	8	12	8	-4
5	25	10	20	10	-5
6	36	12	30	12	-6

$\Delta t=2$					
t	x	v	x'	v'	e _x
0	0	0	0	0	0
2	4	4	0	4	-4
4	16	8	8	8	-8
6	36	12	24	12	-12

Come si vede l'algorithmo è instabile e l'errore aumenta all'aumentare del Δt . L'instabilità dell'algorithmo poteva essere trovata applicando quanto detto nel paragrafo precedente.

Esempio 2

Ripetere il calcolo dell'esempio 1 con l'algorithmo di Verlet.

L'algorithmo di Verlet:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \frac{d^2x(t)}{dt^2}\Delta t^2$$

nel nostro caso diventa:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + 2\Delta t^2$$

Per i primi due istanti di tempo supponiamo che i valori calcolati coincidano con quelli veri

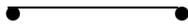
$\Delta t=1$			
t	x	x'	e _x
0	0	"0"	"0"
1	1	"1"	"1"
2	4	4	0
3	9	9	0
4	16	16	0
5	25	25	0
6	36	36	0
7	49	49	0
8	64	64	0

$\Delta t=2$			
t	x	x'	e _x
0	0	"0"	"0"
2	4	"2"	"4"
4	16	16	0
6	36	36	0
8	64	64	0

E questo è corretto perché è un algoritmo del terzo ordine, cioè corretto fino a termini dell'ordine $(\Delta t)^3$ e il nostro moto arriva fino a termini del secondo ordine.

Moto di un sistema sottoposto a vincoli olonomi

Supponiamo di avere un sistema vincolato, per esempio due particelle che si muovono mantenendo la distanza, fra loro, costante (una molecola biatomica).



Chiamiamo con \vec{h} le forze di reazione vincolare, a priori incognite. Le equazioni del moto si possono scrivere

$$\begin{aligned} m_i a_{x,i} &= f_{x,i} + h_{x,i} \\ m_i a_{y,i} &= f_{y,i} + h_{y,i} \\ m_i a_{z,i} &= f_{z,i} + h_{z,i} \end{aligned} \quad \text{con } i=1,2 \quad (3.1.1)$$

A queste sei equazioni si aggiunge quella del vincolo: $d_{1,2} = \text{cost.}$

Queste sono 6 equazioni nelle 6 incognite x_i, y_i, z_i e 6 incognite $h_{x,i}, h_{y,i}, h_{z,i}$ (o tre incognite se sfruttiamo la terza legge di Newton) più l'equazione del vincolo, per un totale di 6+1 equazioni.

Quindi il numero delle equazioni è minore del numero delle incognite.

Per ottenere la soluzione di questo problema è conveniente lavorare in coordinate lagrangiane e utilizzare il metodo dei minimi e massimi condizionati, detto dei moltiplicatori di Lagrange.

Metodo dei Moltiplicatori di Lagrange

G.B. Thomas e R.L. Finney, *Analisi matematica* . pag. 590-592. Zanichelli

Supponiamo di voler rendere minima la funzione

$$f(x,y,z) = x^2 + y^2 + z^2 \quad (3.1.2)$$

soggetta al vincolo

$$g(x,y,z) = x^2 - z^2 + 1 = 0 \quad (3.1.3)$$

Il metodo dei moltiplicatori di Lagrange può essere applicato ai problemi di questo tipo. Si procede nel modo seguente.

Per rendere minima o massima la funzione f soggetta al vincolo $g=0$, si costruisce la funzione ausiliaria

$$H(x,y,z,\lambda) = f(x,y,z) - \lambda g(x,y,z), \quad (3.1.4)$$

E si trovano i valori di x,y,z,λ per i quali le derivate parziali di H sono tutte nulle:

$$H_x=0, H_y=0, H_z=0, H_\lambda=0. \quad (3.1.5)$$

La teoria su cui si basa questo metodo sarà discussa dopo l'esempio seguente.

Esempio

Si trovi il punto del piano $2x-3y+5z=19$ che è più vicino all'origine, usando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange.

È bene notare che il problema è facilmente risolvibile anche senza utilizzare questo metodo. La funzione da minimizzare è la distanza dall'origine

$$f(x,y,z)=x^2+y^2+z^2 \quad (3.2.1)$$

con il vincolo
$$g(x,y,z)=2x-3y+5z-19=0 \quad (3.2.2)$$

Si pone
$$H(x,y,z,\lambda)=x^2+y^2+z^2-\lambda(2x-3y+5z-19)$$

Quindi
$$H_x=2x-2\lambda=0, H_y=2y-3\lambda=0, H_z=2z-5\lambda=0 \quad (3.2.3)$$

e
$$H_\lambda=-g(x,y,z)=-(2x-3y+5z-19)=0 \quad (3.2.4)$$

Dalla (3.2.3) si ottiene

$$x=\lambda, y=-3/2\lambda, z=5/2\lambda \quad (3.2.5)$$

e sostituendo i valori (3.2.5) nella (3.2.4) si ottiene $\lambda=1$, che sostituito nelle (3.2.5) dà $x=1, y=-3/2$ e $z=5/2$.

Discussione del metodo dei moltiplicatori di Lagrange

Sarà ora considerato il caso generale. Si supponga di voler trovare il minimo della funzione

$$w = f(x,y,z)$$

sotto la condizione

$$g(x,y,z)=0$$

Si supponga che la $g(x,y,z)=0$ possa essere risolta rispetto a z in funzione di (x,y) :

$$z = \Phi(x,y) \quad (3.3.1)$$

in tutto un intorno di $P_0(x_0,y_0)$. Si supponga inoltre che questo punto renda minima la funzione

$$w = f(x,y, \Phi(x,y)) \quad (3.3.2)$$

che si ottiene sostituendo a z l'equazione (3.3.1) nella funzione f

Per comodità si useranno i pedici 1,2,3 per denotare le derivate parziali di f e di g rispetto a x,y,z : e.g. $f_1=f_x$

Inoltre nei calcoli seguenti si suppone che $g_3(x,y, \Phi(x,y)) \neq 0$ vicino a P_0 e in P_0 .

Si derivino quindi entrambi i membri dell'equazione $g(x,y,z)=0$ implicitamente rispetto a x , mantenendo y costante, e trattando z come una funzione derivabile secondo la (3.3.1).

Si ottiene

$$g_1+g_3\delta z/\delta x=0 \text{ ossia } \delta z/\delta x=-g_1/g_3. \quad (3.3.3)$$

Analogamente si deriva rispetto a y , con x costante, e si ottiene

$$g_2 + g_3 \delta z / \delta y = 0 \text{ ossia } \delta z / \delta y = -g_2 / g_3 . \quad (3.3.4)$$

Ad esempio considerando la condizione (3.2.2) $g(x,y,z) = 2x - 3y + 5z - 19 = 0$ e, secondo la (3.3.1)

$$z = \frac{19 - 2x + 3y}{5} \text{ la (3.3.3) diventa } \frac{dg}{dx} = 2 + 5 \left(\frac{\partial g}{\partial z} \right) = 2 + 5 \left(-\frac{2}{5} \right) = 0$$

Si rivolga ora l'attenzione alla funzione indicata nella (3.3.2) il cui estremo è per ipotesi in P_0 . La condizione necessaria (nell'ipotesi che il secondo membro dell'equazione (3.3.2) sia derivabile in P_0) per tale minimo o massimo è che le derivate rispetto a x e y siano nulle in P_0 , cioè

$$f_1 + f_3 \delta \Phi / \delta x = 0 \quad f_2 + f_3 \delta \Phi / \delta y = 0, \text{ in } P_0 . \quad (3.3.5)$$

Tenendo conto delle (3.3.3) e (3.3.4) si ha

$$\delta z / \delta x = \delta \Phi / \delta x = -g_1 / g_3 \quad \delta z / \delta y = \delta \Phi / \delta y = -g_2 / g_3$$

e quindi le (3.3.5) diventano

$$\begin{aligned} f_1 - f_3 \left(\frac{g_1}{g_3} \right) = 0, \quad f_2 - f_3 \left(\frac{g_2}{g_3} \right) = 0 \text{ da cui si ha} \\ f_1 = f_3 \left(\frac{g_1}{g_3} \right), \quad f_2 = f_3 \left(\frac{g_2}{g_3} \right) \text{ e } f_3 = g_3 \left(\frac{f_3}{g_3} \right) \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

Chiamiamo con λ il rapporto f_3/g_3 , allora le equazioni (3.3.6) si possono combinare in un'unica equazione vettoriale

$$i f_1 + j f_2 + k f_3 = \lambda (i g_1 + j g_2 + k g_3)$$

ossia

$$\vec{\nabla} f = \lambda \vec{\nabla} g \quad (3.3.7)$$

Chiamando con $H = f - \lambda g$, l'equazione (3.3.7) non è altro che

$$H_x = f_x - \lambda g_x = 0$$

$$H_y = f_y - \lambda g_y = 0$$

$$H_z = f_z - \lambda g_z = 0$$

e inoltre si ha

$$H_\lambda = -g = 0 \text{ ovvero } g = 0$$

Minimi e massimi condizionati

In meccanica occorre a volte trovare il minimo o massimo dell'azione, S , sotto condizioni di vincolo e cioè quando esistano delle equazioni del tipo $g(t, q, \dot{q}) = 0$

Ad esempio si vuole trovare la traiettoria di ogni atomo (cioè le $q_i(t)$) di una molecola biatomica, in cui la distanza di legame è costante.

Si può dimostrare che anche per trovare il minimo di un funzionale si può seguire una procedura analoga a quella appena illustrata per trovare i minimi e massimi condizionati di una funzione. Il risultato, nel nostro caso, è che occorre sostituire alla Lagrangiana, L , la funzione $F = L + \lambda_1 g_1 + \lambda_2 g_2 + \dots + \lambda_p g_p$, in cui λ è il moltiplicatore di Lagrange, che può essere una funzione del tempo $\lambda(t)$.

Si può dimostrare cioè che se le $q(t)$ sono soluzioni del problema, cioè rendono minima S sotto le condizioni di vincolo g , queste risolvono anche le equazioni :

$$\frac{\delta F}{\delta q} - \frac{d}{dt} \frac{\delta F}{\delta \dot{q}} = 0 \quad (3.4.1)$$

La dimostrazione di ciò si può ottenere ripetendo la sequenza che ha portato alle equazioni di Lagrange, avendo sostituito F a L .

Nel caso in cui non ci sia una dipendenza esplicita di g dalle velocità, \dot{q} , la (3.4.1) diventa :

$$\frac{\delta L}{\delta q} - \frac{d}{dt} \frac{\delta L}{\delta \dot{q}} = \lambda_1 \frac{\delta g_1}{\delta q} + \dots + \lambda_p \frac{\delta g_p}{\delta q} \quad \text{per ogni } q \quad (3.4.2)$$

da queste si ottengono le equazioni del moto.

In coordinate cartesiane, essendo $\frac{\delta L}{\delta q} = f$ e $\frac{d}{dt} \frac{\delta L}{\delta \dot{q}} = ma$, e chiamando con

$$h_i = - \left(\lambda_1 \frac{\delta g_1}{\delta q_i} + \dots + \lambda_p \frac{\delta g_p}{\delta q_i} \right), \quad \text{si ottiene}$$

$$m_i a_i = f_i + h_i \quad (3.4.3)$$

In questa equazione h_i sono delle forze di vincolo che si ottengono dal gradiente di g_i , in maniera analoga alle altre forze.

Ritorniamo ora all'esempio del moto di due particelle che mantengono fra loro una distanza fissa.

Nel nostro esempio il vincolo è dato da

$$g = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 = d^2 \quad (3.4.4)$$

e quindi

$$\begin{aligned} h_{1,x} &= \lambda \frac{\delta g}{\delta x_1} = \lambda (x_1 - x_2), & h_{1,y} &= \lambda \frac{\delta g}{\delta y_1} = \lambda (y_1 - y_2), & h_{1,z} &= \lambda \frac{\delta g}{\delta z_1} = \lambda (z_1 - z_2) \\ h_{2,x} &= \lambda \frac{\delta g}{\delta x_2} = -\lambda (x_1 - x_2), & h_{2,y} &= \lambda \frac{\delta g}{\delta y_2} = -\lambda (y_1 - y_2), & h_{2,z} &= \lambda \frac{\delta g}{\delta z_2} = -\lambda (z_1 - z_2) \end{aligned}$$

In λ abbiamo incluso le altre costanti, che compaiono derivando la (3.4.4).

Le equazioni del moto diventano quindi:

$$\begin{aligned} m_1 a_{1,x} &= f_{1,x} + h_{1,x} = f_{1,x} + \lambda (x_1 - x_2) \\ m_1 a_{1,y} &= f_{1,y} + h_{1,y} = f_{1,y} + \lambda (y_1 - y_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m_1 a_{1,z} &= f_{1,z} + h_{1,z} = f_{1,z} + \lambda (z_1 - z_2) \\
 m_2 a_{2,x} &= f_{2,x} + h_{2,x} = f_{2,x} - \lambda (x_1 - x_2) \\
 m_2 a_{2,y} &= f_{2,y} + h_{2,y} = f_{2,y} - \lambda (x_1 - x_2) \\
 m_2 a_{2,z} &= f_{2,z} + h_{2,z} = f_{2,z} - \lambda (x_1 - x_2)
 \end{aligned}
 \tag{3.4.5}$$

e l'equazione

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 = d^2$$

Se conosciamo le forze f possiamo ricavare le coordinate in funzione del tempo, $x(t)$, (risolvendo l'insieme di equazioni differenziali, e il moltiplicatore λ .

Dinamica di un sistema sottoposto a vincoli

SHAKE

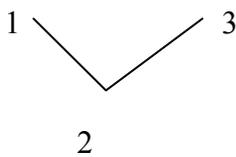
M.P. Allen e D.J. Tildsley *Computer simulation of liquids* pag 92-98 Clarendon Press- Oxford

Nelle simulazioni si usa molto spesso mantenere costanti le distanze di legame in una molecola. Ciò permette di utilizzare un tempo di integrazione dalle 5 alle 10 volte maggiore, con un notevole risparmio di tempo di calcolo.

Naturalmente è possibile costruire un set di coordinate generalizzate secondo le quali il vincolo è implicito, ad esempio nel caso visto precedentemente delle due particelle, invece delle sei coordinate cartesiane si potrebbero utilizzare le coordinate del centro di massa e le rotazioni rispetto ad un sistema di riferimento solidale col centro di massa. Conoscendo queste coordinate è sempre possibile riottenere le coordinate cartesiane. In generale questa procedura è molto complicata e si preferisce utilizzare le coordinate cartesiane. Occorre quindi risolvere le equazioni (3.4.5) del paragrafo precedente. Inoltre, quando si vanno a implementare le suddette equazioni in un codice di dinamica molecolare, è conveniente utilizzare una procedura iterativa piuttosto che risolvere in maniera analitica le equazioni suddette. Uno dei metodi più usati è quello che va sotto il nome di SHAKE.

Lo illustreremo con un esempio.

Consideriamo una molecola triatomica, e.g. l'acqua, nella quale vogliamo mantenere costanti le distanze di legame fra gli idrogeni e l'ossigeno. Numeriamo gli idrogeni con 1 e 3 e l'ossigeno con 2.



Le equazioni del moto si possono scrivere, indicando con \mathbf{f} le forze dovute alle interazioni intermolecolari e con \mathbf{h} le forze di vincolo,

$$\begin{aligned}
 m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1 &= \mathbf{f}_1 + \mathbf{h}_1 \\
 m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2 &= \mathbf{f}_2 + \mathbf{h}_2 \\
 m_3 \ddot{\mathbf{r}}_3 &= \mathbf{f}_3 + \mathbf{h}_3
 \end{aligned}
 \tag{3.5.1}$$

Le equazioni di vincolo sono

$$\begin{aligned}
 g_{12} &= r_{12}^2 - d_{12}^2 = 0 \\
 g_{23} &= r_{23}^2 - d_{23}^2 = 0
 \end{aligned}
 \tag{3.5.2}$$

e le forze di vincolo si ottengono come nel paragrafo precedente. In questo esempio utilizziamo $+1/2\lambda$ invece di $-\lambda$.

$$\begin{aligned}
 h_{1x} &= \frac{1}{2} \lambda_{12} \frac{\delta g_{12}}{dx_1} + \frac{1}{2} \lambda_{23} \frac{\delta g_{23}}{dx_1} \\
 h_{1y} &= \frac{1}{2} \lambda_{12} \frac{\delta g_{12}}{dy_1} + \frac{1}{2} \lambda_{23} \frac{\delta g_{23}}{dy_1} \\
 h_{1z} &= \frac{1}{2} \lambda_{12} \frac{\delta g_{12}}{dz_1} + \frac{1}{2} \lambda_{23} \frac{\delta g_{23}}{dz_1}
 \end{aligned} \tag{3.5.3}$$

$$\begin{aligned}
 h_{2x} &= \frac{1}{2} \lambda_{12} \frac{\delta g_{12}}{dx_2} + \frac{1}{2} \lambda_{23} \frac{\delta g_{23}}{dx_2} \\
 h_{2y} &= \frac{1}{2} \lambda_{12} \frac{\delta g_{12}}{dy_2} + \frac{1}{2} \lambda_{23} \frac{\delta g_{23}}{dy_2} \\
 h_{2z} &= \frac{1}{2} \lambda_{12} \frac{\delta g_{12}}{dz_2} + \frac{1}{2} \lambda_{23} \frac{\delta g_{23}}{dz_2}
 \end{aligned} \tag{3.5.4}$$

$$\begin{aligned}
 h_{3x} &= \frac{1}{2} \lambda_{12} \frac{\delta g_{12}}{dx_3} + \frac{1}{2} \lambda_{23} \frac{\delta g_{23}}{dx_3} \\
 h_{3y} &= \frac{1}{2} \lambda_{12} \frac{\delta g_{12}}{dy_3} + \frac{1}{2} \lambda_{23} \frac{\delta g_{23}}{dy_3} \\
 h_{3z} &= \frac{1}{2} \lambda_{12} \frac{\delta g_{12}}{dz_3} + \frac{1}{2} \lambda_{23} \frac{\delta g_{23}}{dz_3}
 \end{aligned} \tag{3.5.5}$$

A titolo di esempio calcoliamo la derivata $\frac{\delta g_{12}}{dx_1}$ nella (3.5.3). Dalla prima delle (3.5.2) si ha

$$\frac{\delta g_{12}}{dx_1} = \frac{\delta(r_{12}^2 - d_{12}^2)}{\delta x_1} = 2r_{12} \frac{\delta r_{12}}{\delta x_1} \quad \text{ma } r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

E la derivata è

$$\frac{\delta r_{12}}{\delta x_1} = \frac{2(x_1 - x_2)}{2\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}}$$

E quindi

$$\frac{\delta g_{12}}{dx_1} = 2r_{12} \frac{\delta r_{12}}{\delta x_1} = 2(x_1 - x_2) = 2r_{12,x}$$

Cioè uguale a due volte la componente x del vettore \mathbf{r}_{12} .

Le (3.5.3), (3.5.4) e (3.5.5) si possono scrivere in forma vettoriale, dopo aver notato che il vincolo 12 non agisce sull'atomo 3 e il vincolo 23 non agisce sull'atomo 1, nel seguente modo:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{h}_1 &= \lambda_{12} \mathbf{r}_{12} \\
 \mathbf{h}_2 &= \lambda_{23} \mathbf{r}_{23} - \lambda_{12} \mathbf{r}_{12} \\
 \mathbf{h}_3 &= -\lambda_{23} \mathbf{r}_{23}
 \end{aligned} \tag{3.5.6}$$

Sostituendo le (3.5.6) nelle (3.5.1) si ottengono 9 equazioni nelle 9 incognite x,y,z e 2 parametri λ_{12} λ_{23} incogniti, per un totale di undici incognite e due equazioni dei vincoli (3.5.2). Il problema è quindi risolvibile. Occorrerebbe ricavare le forze di vincolo e quindi risolvere le (3.5.1) (utilizzando le (3.5.2)).

Fino a questo punto non sono state fatte approssimazioni. Nella pratica le (3.5.1) sono risolte in modo approssimato, utilizzando i metodi delle differenze finite, cioè metodi basati sull'integrazione numerica delle (3.5.1).

Nell'esempio che segue utilizziamo il metodo di Verlet, avendo sostituito alla forza \mathbf{f} la somma di $\mathbf{f} + \mathbf{h}$, e un metodo iterativo, chiamato SHAKE.

L'algoritmo SHAKE procede nel seguente modo: invece di risolvere direttamente le (3.5.1) e (3.5.2), si applica l'algoritmo di Verlet in successione alle forze \mathbf{f} e alle \mathbf{h} . Ricordiamo la forma dell'algoritmo di Verlet:

$$\mathbf{r}_a(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_a(t) - \mathbf{r}_a(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a} \text{ in cui } \mathbf{a} = \frac{\mathbf{f}_a + \mathbf{h}_a}{m} \quad (3.5.7)$$

Applicando la (3.5.7) con la sola forza \mathbf{f} si ottiene:

$$\mathbf{r}'_a(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \frac{\mathbf{f}}{m} \quad (3.5.8)$$

e aggiungendo il termine dovuto alle forze di vincolo alle nuove coordinate si ha:

$$\mathbf{r}_a(t + \delta t) = \mathbf{r}'_a(t + \delta t) + \delta t^2 \frac{\mathbf{h}}{m} \quad (3.5.9)$$

Nel nostro esempio, il risultato della (3.5.9) è:

$$\mathbf{r}_1(t + \delta t) = \mathbf{r}'_1(t + \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_1} \lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) \quad (3.5.10)$$

$$\mathbf{r}_2(t + \delta t) = \mathbf{r}'_2(t + \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_2} \lambda_{23} \mathbf{r}_{23}(t) - \frac{\delta t^2}{m_2} \lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) \quad (3.5.11)$$

$$\mathbf{r}_3(t + \delta t) = \mathbf{r}'_3(t + \delta t) - \frac{\delta t^2}{m_3} \lambda_{23} \mathbf{r}_{23}(t) - \frac{\delta t^2}{m_2} \lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) \quad (3.5.12)$$

da cui si ottiene

$$\mathbf{r}_{12}(t + \delta t) = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}'_{12}(t + \delta t) + \left(\frac{\delta t^2}{m_1} + \frac{\delta t^2}{m_2} \right) \lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) - \frac{\delta t^2}{m_2} \lambda_{23} \mathbf{r}_{23}(t) \quad (3.5.13)$$

$$\mathbf{r}_{23}(t + \delta t) = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3 = \mathbf{r}'_{23}(t + \delta t) - \frac{\delta t^2}{m_2} \lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) + \left(\frac{\delta t^2}{m_2} + \frac{\delta t^2}{m_3} \right) \lambda_{23} \mathbf{r}_{23}(t) \quad (3.5.14)$$

Nelle (3.5.13) e (3.5.14) conosciamo gli \mathbf{r}' , ma non conosciamo i λ . Per trovare le nuove coordinate occorre quindi conoscere i valori dei λ . Potremmo quindi imporre che le distanze soddisfino alle condizioni di vincolo: $r_{12}^2(t + \delta t) = d_{12}^2$ e $r_{23}^2(t + \delta t) = d_{23}^2$. Il risultato sarebbe una coppia di equazioni quadratiche nei λ , che sono proporzionali alla quarta potenza di δt . Tuttavia, poiché le equazioni quadratiche sono complicate da risolvere, dopo aver quadrato le (3.5.13) e (3.5.14), trascuriamo i termini quadratici nei λ , ottenendo dei valori approssimati dei λ . Questi valori sono inseriti nelle (3.5.10), (3.5.11) e (3.5.12), dalle quali si ricavano i valori approssimati di \mathbf{r}_a . L'intera procedura è quindi iterata fino a che le distanze di legame coincidano con quelle di vincolo entro una tolleranza predefinita.

Calcolo della pressione - Viriale

L.D.Landau e E.M. Lifshitz, *Mechanics*, pag. 23 . Butterworth-Heinemann
M.P. Allen e D.J. Tildsley *Computer simulation of liquids* pag 47 Clarendon Press- Oxford

Consideriamo un sistema di particelle del quale vogliamo calcolare l'energia cinetica media. L'energia cinetica di una particella si può scrivere:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2}mv^2 \text{ da cui } \frac{\partial K}{\partial v} = mv \text{ e } \vec{v} \cdot \frac{\partial K}{\partial \vec{v}} = mv^2 = 2K \\ \text{ma } mv^2 &= \vec{p}\vec{v} = \frac{d(\vec{p}\vec{r})}{dt} - \vec{r}\dot{\vec{p}} \text{ infatti } \frac{d(\vec{p}\vec{r})}{dt} = \vec{p}\vec{v} + \vec{r}\dot{\vec{p}} \\ \text{Quindi } 2K &= \frac{d(\vec{p}\vec{r})}{dt} - \vec{r}\dot{\vec{p}} \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

Si può dimostrare che, per la formula di Eulero, la media nel tempo

$$\left\langle \frac{d(\vec{p}\vec{r})}{dt} \right\rangle = 0$$

Infatti, se voglio calcolare il valor medio nel tempo di una funzione $f(t)$, che sia la derivata nel tempo di una funzione limitata $F(t)$, ottengo:

$$\bar{f} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^{\tau} f(t) dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^{\tau} \frac{dF(t)}{dt} dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{F(\tau) - F(0)}{\tau} = 0 \quad (4.1.2)$$

Questo perché la differenza $F(\tau) - F(0)$ nella (4.1.2) è finita e la frazione va a zero per $\tau \rightarrow \infty$.

Quindi per la (4.1.1) si ha:

$$\langle 2K \rangle = \left\langle \frac{d(\vec{p}\vec{r})}{dt} \right\rangle - \langle \vec{r}\dot{\vec{p}} \rangle = -\langle \vec{r}\dot{\vec{p}} \rangle = -\langle \vec{r}\vec{F} \rangle \quad (4.1.3)$$

Avendo indicato con F la forza totale e cioè $F = F^{\text{tot}} = F^{\text{ext}} + F^{\text{int}}$.

$$\text{Dalla (4.1.3) si ha quindi: } \langle 2K \rangle = -\langle \vec{r}\vec{F}^{\text{ext}} \rangle - \langle \vec{r}\vec{F}^{\text{int}} \rangle \quad (4.1.4)$$

Nel caso di un sistema di particelle la (4.1.4) diventa:

$$\langle 2K_{\text{tot}} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N 2K_i \right\rangle = -\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{ext}} \right\rangle - \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{int}} \right\rangle \quad (4.1.5)$$

Dalla teoria cinetica si ha:

$$K_{\text{tot}} = 1/2Nm\langle v^2 \rangle = 3/2 NkT$$

La (4.1.5) si può quindi scrivere :

$$\langle 2K_{\text{tot}} \rangle = 3NkT = -\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{ext}} \right\rangle - \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{int}} \right\rangle \quad (4.1.6)$$

Dalla teoria cinetica per un gas perfetto (in cui non ci sono forze interne) si ha inoltre:

$$K_{\text{tot}} = \frac{1}{2}Nm\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}PV \text{ e quindi } 2K_{\text{tot}} = 3PV$$

Se scriviamo la (4.1.6) nel caso di un gas perfetto, in cui le forze interne sono nulle, si ha che

$$\langle 2K_{\text{tot}} \rangle = - \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{ext}} \right\rangle \quad (4.1.7)$$

e quindi

$$3PV = - \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{ext}} \right\rangle \quad (4.1.8)$$

Poiché la pressione è data dalla forza esercitata dalle pareti del recipiente e cioè è dovuta alle forze esterne, il primo termine al secondo membro della (4.1.6) può essere sostituito da $3PV$ e quindi in un caso generale si ha:

$$3NkT = 3PV - \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{int}} \right\rangle \quad (4.1.9)$$

e quindi :

$$PV = NkT + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{int}} \right\rangle \quad (4.1.10)$$

L'ultimo termine nella (4.1.10) è chiamato *viriale delle forze*.

La (4.1.10) consente di calcolare la pressione in un sistema conoscendo la temperatura e la forza interna che agisce su ogni particella.

Algoritmi per la simulazione in sistemi diversi dal microcanonico

La simulazione del Canonico (NVT)

Con lo sviluppo della simulazione al computer, si è avuta l'elaborazione parallela di metodi che permettono di trattare ensembles diversi dal tradizionale microcanonico. Si è ottenuta la possibilità di controllare la temperatura, la pressione o altre variabili a seconda dell'ensemble che si vuole simulare. Per realizzare ciò vengono applicati metodi stocastici in cui alcune variabili dinamiche opportune vengono estratte da una distribuzione di probabilità compatibile con l'ensemble di interesse. Nel caso di numero di particelle, volume e temperatura costanti (ensemble canonico, NVT), ad esempio, si possono estrarre di tanto in tanto le velocità da una maxwelliana alla temperatura voluta; in altre parole è come se le particelle del sistema di tanto in tanto andassero a collidere con delle immaginarie *particelle-bagno-termico*. Il sistema in pratica si muove su una certa ipersuperficie di energia costante finché le velocità di una particella vengono cambiate; a quel punto salta su una differente superficie dove riprende il moto hamiltoniano. In questo modo viene campionata una gran parte dello spazio delle fasi, anche se la successione generata è una catena di Markov piuttosto che una effettiva traiettoria dinamica. Esistono poi delle tecniche di controllo, in cui si aggiungono "variabili di controllo" che non corrispondono ad effettive grandezze fisiche e che, tramite la loro interazione con le variabili dinamiche del sistema, simulano l'ambiente desiderato. In alternativa si introducono dei vincoli che riducono il numero di gradi di libertà (Degrees of Freedom, DOFs) del sistema e lo costringono a muoversi in un sottospazio, individuato dall'equazione di vincolo, che è precisamente quello desiderato. Nella simulazione dell'ensemble NVT i termostati più comunemente utilizzati sono: il termostato iso-gaussiano, quello di Nosé e Hoover e quello di Berendsen. Essi presentano la caratteristica di essere rigorosamente deterministici e di fornire equazioni del moto reversibili nel tempo. Chiaramente nell'applicazione a sistemi fuori dall'equilibrio, la descrizione di un processo fisicamente irreversibile corrisponde alla soluzione analitica delle equazioni del moto per tempi crescenti.

Termostato iso-gaussiano

Nel 1829 Carl Friedrich Gauss ha formulato il principio noto come il *principio di Gauss del vincolo minimo*, che stabilisce che un sistema sottoposto a vincoli seguirà delle traiettorie che differiscono il meno possibile dalle analoghe traiettorie non vincolate. Il principio si applica a tutti i vincoli, sia olonomi (cioè che dipendono solo dalle coordinate), sia non olonomi, che dipendono ad esempio dalle velocità. Il principio di Gauss è stato applicato indipendentemente da Hoover et al. e da Evans per sviluppare un termostato, deterministico e dotato di reversibilità temporale, per le simulazioni di dinamica molecolare. Nel mondo reale il calore può essere scambiato con l'esterno per conduzione, convezione e irraggiamento. Questo processo può essere rappresentato esplicitamente simulando un recipiente isoterma che circonda il sistema, ma non è semplice e soprattutto è corretto nel limite termodinamico e cioè di un sistema grande. Il termostato Gaussiano elimina questo problema, ma produce una dinamica non Newtoniana; ha però il vantaggio di produrre una corretta statistica. Inoltre minimizza la dimensione del sistema e il tempo di simulazione e può essere usato per simulazioni di non-equilibrio.

Principio di Gauss del vincolo minimo

L'evoluzione del sistema vincolato ovvero l'andamento nel tempo di $\ddot{\mathbf{r}}$ è quella che minimizza il funzionale

$$\sum \frac{(\dot{\mathbf{p}}_i - \mathbf{f}_i)^2}{m_i} \quad (1)$$

Avendo indicato con \mathbf{p} la quantità di moto (o impulso) $m\mathbf{v}$. Nella (1) la differenza nella parentesi rappresenta lo scarto tra l'accelerazione reale $\frac{\dot{\mathbf{p}}_i}{m_i}$ e quella che si avrebbe senza forze di vincolo

$\mathbf{a}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i}$. La sommatoria indica che vogliamo minimizzare la somma degli scarti al quadrato, cioè

trovare le accelerazioni che, soddisfacendo le condizioni di vincolo, minimizzano la (1).

Il nostro vincolo è dato dalla costanza dell'energia cinetica, cioè:

$$K = \frac{1}{2} \sum \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{m_i} = \text{cost} \text{ e quindi} \quad (2)$$

$$\frac{dK}{dt} = \sum \frac{\mathbf{p}_i \dot{\mathbf{p}}_i}{m_i} = 0$$

Per applicare il metodo dei moltiplicatori di Lagrange dobbiamo trovare il minimo del funzionale

$H = \sum \frac{(\dot{\mathbf{p}}_i - \mathbf{f}_i)^2}{m_i} - \lambda \sum \frac{\mathbf{p}_i \dot{\mathbf{p}}_i}{m_i}$ al variare dell'accelerazione $\dot{\mathbf{p}}_i$ e quindi imporre che :

$$\frac{\partial H}{\partial \dot{\mathbf{p}}} = 0 \quad \text{per } i=1, \dots, n \quad \text{da cui si ottiene}$$

$$2 \frac{(\dot{\mathbf{p}}_i - \mathbf{f}_i)}{m_i} - \lambda \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} = 0 \quad \text{da cui } 2(\dot{\mathbf{p}}_i - \mathbf{f}_i) - \lambda \mathbf{p}_i = 0 \quad i=1, \dots, n$$

$$\text{ovvero } (\dot{\mathbf{p}}_i - \mathbf{f}_i) - \lambda' \mathbf{p}_i = 0 \quad (3)$$

Il moltiplicatore di Lagrange può dipendere da posizioni e velocità.

In pratica, ricordando che una forza di attrito viscoso (es. un corpo che si muove in un fluido) può essere scritta nella forma $F_v = kv$, cioè è proporzionale alla velocità, nelle equazioni del moto si aggiunge alla forza deterministica una forza proporzionale alla velocità. Inoltre si considera che tale forza possa non solo frenare il moto, ma anche accelerarlo.

Le (3) si possono riscrivere:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \xi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{p}_i \end{cases} \quad (4)$$

dove $\xi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \lambda'$ è una variabile che si comporta come un coefficiente di attrito e che varia con dipendenza implicita dal tempo, in modo da garantire che il valore dell'energia cinetica K sia costante.

Sostituendo nella seconda equazione della (2), al posto di $\dot{\mathbf{p}}_i$, la seconda della (4), si ottiene:

$$\frac{dK}{dt} = \sum \frac{\mathbf{p}_i \dot{\mathbf{p}}_i}{m_i} = \sum \frac{\mathbf{p}_i (\mathbf{f}_i - \xi \mathbf{p}_i)}{m_i} = 0$$

da cui si ricava

$$\xi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{f}_i}{m_i} / \sum \frac{\mathbf{p}_i \dot{\mathbf{p}}_i}{m_i} \quad (5)$$

Si può mostrare che se il sistema parte in condizioni di baricentro fermo e momento angolare totale nullo, queste condizioni si conservano anche nel corso della dinamica:

Se all'inizio il baricentro è fermo si ha $\sum \mathbf{p}_i = 0$. Dimostriamo che $\frac{d \sum \mathbf{p}_i}{dt} = \sum \dot{\mathbf{p}}_i = 0$.

Infatti per la seconda delle (4) si ha :

$$\sum \dot{\mathbf{p}}_i = \sum (\mathbf{f}_i - \xi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{p}_i) = \sum \mathbf{f}_i - \xi \sum \mathbf{p}_i$$

Considerando l'istante iniziale, poiché la somma delle forze è nulla, in quell'istante, essendo $\sum \mathbf{p}_i = 0$ si avrà che anche $\sum \dot{\mathbf{p}}_i = 0$ e quindi il centro di massa avrà accelerazione nulla e mantiene il moto.

In maniera analoga si può dimostrare che anche il momento angolare, se è inizialmente nullo, rimane nullo.

Il momento angolare totale si scrive:

$$\mathbf{L} = \sum \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_i \text{ per cui}$$

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \frac{d}{dt} (\sum \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_i) = \sum \dot{\mathbf{r}}_i \wedge \mathbf{p}_i + \sum \mathbf{r}_i \wedge \dot{\mathbf{p}}_i = \sum \mathbf{r}_i \wedge \dot{\mathbf{p}}_i$$

e ricordando la seconda delle (4)

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \sum \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{f}_i - \xi \sum \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_i$$

se $\sum \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_i$ all'inizio = 0 e poiché il momento delle forze interne, $\sum \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{f}_i$, è sempre = 0, si ha:

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = 0$$

L'implementazione del metodo in uno schema di integrazione Leap-Frog avviene nel seguente modo. In realtà viene utilizzata una variante del Leap-Frog, in cui le velocità sono:

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{d^2 \mathbf{x}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t}{2} \quad (6)$$

la (6) si può riscrivere:

$$\mathbf{p}_i(t) = \mathbf{p}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{\dot{\mathbf{p}}_i(t) \Delta t}{2} \quad (7)$$

ma per la (4) si ha $\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \xi(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{p}_i$ e quindi

$$\mathbf{p}_i(t) = \mathbf{p}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + (\mathbf{f}_i(t) - \xi \mathbf{p}_i(t)) \frac{\Delta t}{2}$$

da cui si ottiene

$$\mathbf{p}_i(t) \left(1 + \xi \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{p}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{f}_i(t) \frac{\Delta t}{2} \quad (8)$$

Ma il secondo membro della (8) non è altro che la quantità di moto o impulso (\mathbf{p}') che si ricava applicando la (7) nel caso di dinamica non vincolata, per cui, chiamando $(1 + \frac{1}{2}\xi\Delta t)^{-1} = \lambda$ si ha:

$$\mathbf{p}(t) = \lambda \mathbf{p}'(t) \quad (9)$$

La (9) ci dice che dobbiamo effettuare un passo di dinamica libera, quindi moltiplicare gli impulsi così ottenuti per il valore di λ . Tale valore si può calcolare facilmente considerando che l'energia cinetica ottenuta dopo la correzione delle velocità deve essere uguale al valore costante K . Chiamando con K' l'energia cinetica calcolata dopo il passo libero possiamo scrivere:

$$K = \frac{1}{2} \sum \frac{p_i^2}{m_i} = \frac{1}{2} \sum \frac{(\lambda p'_i)^2}{m_i} = \frac{1}{2} \lambda^2 \sum \frac{(p'_i)^2}{m_i} = \lambda^2 K'$$

$$\text{e quindi} \quad \lambda = \sqrt{\frac{K}{K'}} \quad (10)$$

In conclusione l'applicazione del termostato iso-Gaussiano è piuttosto semplice: si effettua un passo di dinamica libero, quindi si calcola la nuova energia cinetica K' e poi λ dalla (10). Infine si scalano le velocità secondo la (9).

Termostato di Nosè e Hoover

Nosé costruì il suo termostato considerando una variabile aggiuntiva che simulasse il bagno termico. L'Hamiltoniana di Nosé è definita

$$H_N = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} + \Phi + NDk_B T \ln s + \frac{\zeta^2}{2\alpha} \quad (1)$$

ed è una costante del moto. D è la dimensionalità del sistema di N particelle, k_B è la costante di Boltzmann, $\ln s$ è una variabile adimensionale aggiunta al sistema, $\frac{\zeta}{\alpha} = \frac{d \ln s}{dt}$ il suo momento

coniugato ed α la sua massa efficace o, in altri termini, l'inerzia sulla risposta del termostato. La temperatura, T , è legata all'evoluzione temporale della traiettoria attraverso l'energia cinetica; Φ è il potenziale di interazione tra le particelle di coordinate q_i e momenti p_i .

La variabile s ed il suo momento coniugato p_s interagiscono con tutti i DOFs (q_i, p_i) del sistema. Senza scendere nei dettagli tecnici descriviamo solo le trasformazioni essenziali per ricavare le equazioni del moto che vengono effettivamente utilizzate. Le equazioni del moto

$$\frac{dH}{dq_i} = -\dot{p}_i$$

$$\frac{dH}{dp_i} = \dot{q}_i$$

diventano

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \zeta \mathbf{p}_i \\ \dot{\zeta} = \alpha \left(\sum \left(\frac{p_i^2}{m_i} \right) - Dk_B T \right) \end{cases} \quad (2)$$

La variabile ζ è un coefficiente di dissipazione che accoppia il sistema al bagno termico alla temperatura desiderata. Analogamente al caso iso-gaussiano anche il termostato Nosé-Hoover conserva, nel corso della dinamica, il baricentro fermo ed il momento angolare totale nullo. Sempre partendo dall'integrazione con l'algoritmo Leap-Frog, l'implementazione del termostato Nosé-Hoover è la seguente: siano dati

$$\mathbf{p}_i \left(t - \frac{dt}{2} \right), \mathbf{p}_i \left(t + \frac{dt}{2} \right), \mathbf{q}_i(t), \zeta(t), (\zeta(0) = 0) \text{ e quindi } \mathbf{f}_i(t).$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i(t) = \frac{\mathbf{p}_i \left(t + \frac{dt}{2} \right) - \mathbf{p}_i \left(t - \frac{dt}{2} \right)}{dt} = \mathbf{f}_i(t) - \zeta(t) \left(\frac{\mathbf{p}_i \left(t + \frac{dt}{2} \right) + \mathbf{p}_i \left(t - \frac{dt}{2} \right)}{2} \right)$$

da cui si ottiene

$$\begin{cases} \mathbf{p}_i \left(t + \frac{dt}{2} \right) = \mathbf{p}_i \left(t - \frac{dt}{2} \right) \frac{1 - \zeta(t) \frac{dt}{2}}{1 + \zeta(t) \frac{dt}{2}} + \mathbf{f}_i(t) \frac{dt}{1 + \zeta(t) \frac{dt}{2}} \\ \zeta(t + dt) = \zeta(t) + \sum_i \left(\frac{p_i^2 \left(t + \frac{dt}{2} \right)}{m_i Dk_B T} - 1 \right) \frac{dt}{\tau^2} \\ \mathbf{q}_i(t + dt) = \mathbf{q}_i(t) + \mathbf{p}_i \left(t + \frac{dt}{2} \right) dt \end{cases}$$

con

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{\alpha k_B D T}$$

si consideri il limite $\tau \rightarrow \infty$ e quindi $\alpha \rightarrow 0$, che implica $\dot{\zeta} \rightarrow 0$. Il termostato risponde in modo infinitamente lento; si comporta cioè come se fosse spento e, poiché $\zeta(t) = \zeta(0) = 0$, si conclude che per $\alpha \rightarrow 0$ il termostato Nosé-Hoover riproduce la dinamica conservativa. Viceversa nel limite opposto $\tau \rightarrow 0$ e quindi $\alpha \rightarrow \infty$ il bagno termico risponde con velocità infinita; dimostreremo nel prossimo paragrafo che in questo limite il termostato Nosé-Hoover riproduce quello iso-gaussiano.

Compatibilità con la distribuzione canonica

Nei paragrafi precedenti sono state ricavate le equazioni dei termostati senza affrontare la questione fondamentale della riproducibilità della distribuzione dell'ensemble considerato, nel nostro caso

l'ensemble NVT. In questo paragrafo ci occuperemo sostanzialmente della compatibilità tra la distribuzione generata dai termostati e quella canonica. Per quanto riguarda il termostato iso-gaussiano si può mostrare che le equazioni ricavate generano una traiettoria che campiona l'ensemble NVT con una funzione di distribuzione

$$\rho \propto \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right)$$

La distribuzione dei momenti è invece quella dell'ensemble microcanonico. Da un punto di vista meccanico statistico ciò non crea problemi in quanto, nel calcolo delle medie, la cosa difficile è riprodurre la distribuzione configurazionale canonica mentre in generale la parte cinetica si fattorizza ed è semplice da calcolare.

Consideriamo ora il termostato Nosé-Hoover. Con la scelta del potenziale logaritmico, $N D k_B T \ln s$, la funzione di distribuzione di equilibrio proiettata nello spazio fisico dallo spazio esteso (spazio delle variabili del sistema più la variabile aggiuntiva) è esattamente una distribuzione canonica. Si può inoltre dimostrare che nel limite per $\tau \rightarrow 0$ si ottiene esattamente l'equazione di vincolo del termostato gaussiano. Va notato che il limite $\tau \rightarrow 0$ non riproduce esattamente il termostato iso-gaussiano poiché le fluttuazioni dell'energia cinetica sono ancora canoniche. Infatti l'equazione del vincolo è esatta solo nel caso in cui $\tau = 0$. Tuttavia per τ sufficientemente piccolo esse possono essere trascurate.

Si è quindi mostrato come il campionamento prodotto dalle equazioni dei termostati sia in entrambi i casi compatibile con la distribuzione del canonico. Tuttavia ciò non è sufficiente a garantire un comportamento fisicamente corretto dei termostati. Infatti in nessuno dei due casi, essendo state alterate le equazioni del moto, la traiettoria calcolata riproduce correttamente la traiettoria fisica del sistema. Si possono avere fenomeni di rumore numerico dovuti all'accoppiamento col bagno termico che saranno tanto più evidenti quanto più si vadano ad analizzare momenti di ordine alto della distribuzione. Nel termostato Nosé-Hoover la presenza della variabile aggiuntiva non fa che fornire un'ulteriore causa di rumore ed inoltre anche le variabili cinetiche possono essere soggette a fluttuazioni; ci si aspetta pertanto un più alto livello di rumore rispetto al termostato iso-gaussiano in cui non c'è nessuna variabile aggiuntiva e le fluttuazioni delle variabili cinetiche sono fortemente smorzate dal vincolo sull'energia cinetica. Comunque anche se la traiettoria simulata non è confrontabile con quella vera, ciò che dovrebbe essere fisicamente riproducibile sono i risultati statistici. Per questo è assolutamente necessario che la traiettoria prodotta sia ergodica, cioè che campioni tutto lo spazio delle fasi accessibile al sistema. Può invece accadere che la traiettoria non campioni tutto lo spazio pur se, nella regione effettivamente campionata, segue una corretta distribuzione canonica. Effettivamente, almeno per il termostato Nosé-Hoover, ci sono evidenze di questo tipo di problemi. In molti lavori si è mostrato che l'applicazione del termostato Nosé-Hoover ad un oscillatore armonico unidimensionale è ben lontana dal produrre un campionamento ergodico. Poiché a bassa temperatura nella maggior parte dei casi i sistemi fisici sono caratterizzati da un potenziale che può essere approssimato con un potenziale armonico, lo studio di questo modello si rivela estremamente utile. È stato mostrato che la caoticità della traiettoria ha una forte dipendenza dall'inerzia del termostato; valori grandi di τ determinerebbero una traiettoria più ergodica. Sono stati elaborati molti metodi alternativi che garantissero sia la corretta distribuzione del canonico sia l'ergodicità della traiettoria. Nella maggior parte di essi viene aumentata la dimensionalità dello spazio delle fasi per favorire l'ergodicità del sistema.

Il termostato di Berendsen per la simulazione a temperatura costante o a pressione costante
Ref. Berendsen, Postma, Van Gunsteren, Di Nola and Haak, J. Chem. Phys. 81, 3684, (1984)

Si tratta di un approccio in cui l'accoppiamento del sistema con il bagno termico (a temperatura T_0) è realizzato inserendo nelle equazioni del moto un termine di frizione e un termine stocastico, e ottenendo una equazione di Langevin:

$$m_i \dot{v}_i = F_i - m_i \gamma_i v_i + R_i(t) \quad i = 1, 3N \quad (1)$$

in cui F_i è la forza attiva e R_i è un termine stocastico a media nulla e tale che

$$\langle R_i(t) R_i(t + \tau) \rangle = 2m_i \gamma_i K T_0 \delta(\tau) \delta_{ij}$$

e la costante γ_i rappresenta l'intensità dell'accoppiamento col bagno termico.

Per ricavare l'equazione di vincolo per l'energia cinetica e dunque per la temperatura sono necessarie alcune operazioni.

Sviluppando la velocità al tempo $t + \Delta t$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \Delta v_i$$

elevando al quadrato la precedente espressione e calcolando la differenza dei quadrati si ottiene:

$$v_i^2(t + \Delta t) - v_i^2(t) = \Delta v_i^2 + 2v_i \Delta v_i$$

dove dall'equazione del moto (1) si ha $\Delta v_i = \int_t^{t+\Delta t} \dot{v}_i dt$ e quindi

$$\Delta v_i = v_i(t + \Delta t) - v_i(t) = \frac{1}{m_i} \int_t^{t+\Delta t} [F_i - m_i \gamma_i v_i + R_i(t')] dt'$$

Inoltre usando le proprietà di R_i si ottiene

$$\sum_{i=1}^{3N} \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t+\Delta t} [R_i(t') R_i(t'')] dt'' = 6Nm\gamma K T_0 \Delta t$$

dove N è il numero di particelle.

La derivata temporale dell'energia cinetica E_K si ottiene semplicemente dalle equazioni precedenti

$$\frac{dE_K}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i v_i^2(t + \Delta t) - \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i v_i^2(t)}{\Delta t} \right\} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i (\Delta v_i^2 + 2v_i \Delta v_i)}{\Delta t} \right\} = \quad (2)$$

Ricordando che $\frac{dE_{\text{pot}}}{dt} = \frac{dE_{\text{pot}}}{dr} \frac{dr}{dt} = -\mathbf{fv}$, l'ultimo termine all'ultimo membro della (2) si può scrivere:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum \frac{1}{2} m_i 2v_i \Delta v_i = \sum v_i f_i = -\frac{dE_{\text{pot}}}{dt}$$

Il penultimo termine si può trasformare (procedura che non dimostreremo) in

$2\gamma \frac{3}{2} Nk(T_0 - T)$ in cui γ deve avere le dimensioni di un inverso di un tempo. In conclusione la (2)

si può riscrivere:

$$\frac{dE_k}{dt} + \frac{dE_{\text{pot}}}{dt} = 2\gamma \frac{3}{2} Nk(T_0 - T) \quad (2')$$

dove T_0 rappresenta la temperatura di riferimento e si è assunto che il termine di frizione γ_i sia uguale per tutti i gradi di libertà $\gamma_i = \gamma$. La (2') si può anche scrivere:

$$\frac{dE_k}{dt} = -\frac{dE_{\text{pot}}}{dt} + 2\gamma \frac{3}{2} Nk(T_0 - T) \quad (2'')$$

che indica che la variazione nel tempo dell'energia cinetica è dovuta a due cause distinte: la variazione dell'energia potenziale e lo scambio di calore col bagno termico

Il secondo termine a secondo membro della (2''), che nell'ensemble microcanonico è = 0, descrive quindi l'accoppiamento con il bagno termico e equivale

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{bath}} = 2\gamma (T_0 - T(t)) \quad (3)$$

L'equazione (2) si può ottenere direttamente dalle equazioni del moto a patto di modificarle tenendo conto della (3)

$$m_i \dot{v}_i = F_i - m_i \gamma_i \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) v_i \quad (4)$$

Le (4) sono le nuove equazioni del moto che includono l'interazione col bagno termico.

Per implementare il termostato di Berendsen in un codice di dinamica molecolare si procede nel modo seguente:

La (3) si può riscrivere: $\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{bath}} = \frac{1}{\tau} (T_0 - T(t))$, che in termini finiti diventa

$$\Delta T = \frac{\Delta t}{\tau} (T_0 - T(t)) \quad (5)$$

Ora la temperatura dopo la riscalatura si può sempre scrivere come

$$T'(t) = \lambda T(t) \quad (6)$$

per cui la (5) si può scrivere:

$$\Delta T = T'(t) - T(t) = (\lambda - 1)T(t) = \frac{\Delta t}{\tau} (T_0 - T(t))$$

da cui si ricava

$$\lambda = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right)$$

La (6) si può riscrivere in termini di energia cinetica

$$\sum \frac{1}{2} m_i v_i'^2 = \lambda \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \sum \frac{1}{2} m_i \lambda v_i^2 = \text{da cui}$$

$$v_i'^2 = \lambda v_i^2 \text{ e } v_i' = \sqrt{\lambda} v_i$$

Senza entrare nei dettagli tecnici, è possibile dimostrare, analogamente a quanto si fa per i termostati isogaussiano e di Nosé-Hoover che la traiettoria generata con l'algoritmo di Berendsen non riproduce un corretto campionamento secondo la distribuzione del canonico. Nei risultati ciò si riflette in una corretta riproduzione dei valori medi ma in una difficoltà nel calcolo delle grandezze legate alle fluttuazioni (come si vedrà più avanti). Ciò nonostante esso è largamente utilizzato per la sua efficienza e stabilità.

Inoltre il termostato di Berendsen può essere facilmente modificato per implementare sistemi a pressione costante anziché temperatura costante, tramite un accoppiamento con un *bagno di pressione*.

In questo caso l'equazione (3) diventa

$$\left(\frac{dP}{dt} \right)_{bath} = \left(\frac{P_0 - P}{\tau_p} \right)$$

dove τ_p è l'equivalente di γ nel caso a $P = \text{cost}$.

Secondo le leggi della termodinamica la pressione è legata all'energia cinetica e al Viriale Ξ da

$$P = \frac{2}{3V} (E_K - \Xi)$$

$$\Xi = -\frac{1}{2} \sum_{l < m} \bar{r}_{lm} \cdot \bar{F}_{lm}$$

dove \bar{r}_{lm} è la distanza tra i centri di massa della particella l e della m e \bar{F}_{lm} è la forza agente tra i due centri di massa (le interazioni intramolecolari non contribuiscono alla pressione).

Un cambiamento di pressione si traduce in una riscalatura delle distanze tra le particelle e dunque del volume e delle coordinate. In questo caso vanno modificate le equazioni della velocità piuttosto che quelle delle forze (1) come nel caso precedente.

$$\dot{x}_i = v_i - \frac{\beta(P_0 - P)}{3\tau_p} x_i \quad i = 1, 3N$$

dove β rappresenta la compressibilità isoterma e P_0 è la pressione di riferimento che deve rimanere fissata.

Analogamente al caso a temperatura costante si possono ricavare le equazioni dell'algoritmo di Verlet

$$x_i(t) = x_i(t - \Delta t) + \dot{x}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) \Delta t = x_i(t - \Delta t) + \left[v_i(t - \frac{\Delta t}{2}) - \frac{\beta(P_0 - P)}{3\tau_p} x(t) \right] \Delta t$$

da cui

$$\left[1 + \frac{\beta(P_0 - P)}{3\tau_p} \Delta t \right] x_i(t) = x_i(t - \Delta t) + v_i(t - \frac{\Delta t}{2}) \Delta t = \tilde{x}_i(t)$$

dove \tilde{x}_i è una coordinata temporanea.

L'equazione finale diventa

$$x_i(t) = \mu \tilde{x}_i(t)$$

con

$$\mu = \frac{1}{\left[1 + \frac{\beta(P_0 - P)}{3\tau_p} \Delta t \right]} \approx \left[1 - \frac{\beta(P_0 - P)}{3\tau_p} \Delta t \right] \approx \left[1 - \frac{\beta(P_0 - P)}{\tau_p} \Delta t \right]^{\frac{1}{3}}$$

del tutto equivalente al caso precedente.

Va notato che non sempre la compressibilità β può essere conosciuta con precisione, ma questo non costituisce un problema per la simulazione perché va ad influenzare l'accuratezza della costante di accoppiamento τ_p senza conseguenze significative sulla dinamica.

Confronto tra i vari termostati

Ref. M. D'Alessandro, A. Tenenbaum and A. Amadei, J. Chem. Phys. B 106, 5050, (2002)

Negli esperimenti di Dinamica Molecolare, si assume la validità del teorema ergodico (medie temporali uguali a medie di *ensemble*). Quest'ipotesi, valida per simulazioni di durata infinita (secondo quanto afferma il teorema di Nekhoroshev), andrebbe verificata di volta in volta nel caso di simulazioni di lunghezza finita. In altre parole ci si dovrebbe assicurare che durante la simulazione il sistema abbia campionato in modo sufficientemente denso lo spazio delle fasi meccanicamente accessibile (ergodicità della traiettoria). Anche assumendo un comportamento ergodico per le traiettorie simulate, la durata minima della simulazione per garantire un corretto campionamento rimane un problema aperto.

Nel caso dell'algoritmo di Nosé-Hoover si è già visto che problemi di questo genere sono stati affrontati per sistemi semplici (oscillatori armonici unidimensionali accoppiati), tuttavia nel caso di sistemi complessi l'ergodicità delle traiettorie prodotte dai vari algoritmi è stata per lo più assunta piuttosto che dimostrata.

Recentemente, è stato condotto uno studio accurato e sistematico dei campionamenti dell'*ensemble* canonico, prodotti dai termostati più comuni su una molecola di butano simulata nel vuoto a varie temperature.

A bassa temperatura, in cui il sistema è in approssimazione armonica, è possibile confrontare alcune proprietà ottenute dalla simulazione con le corrispondenti previsioni teoriche, ottenute dalla meccanica statistica.

Ad esempio, le energie medie, cinetica e potenziale, e il calore specifico in funzione della temperatura, possono essere ottenuti in base al numero di gradi di libertà del sistema, che, nel caso del butano (vedi lavoro citato) risultano essere

$$\langle K \rangle = 3K_B T$$

$$\langle U \rangle = 3K_B T$$

$$C_V^K = \left(\frac{\partial \langle K \rangle}{\partial T} \right)_V = 3K_B$$

$$C_V^U = \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right)_V = 3K_B$$

Ricordando la relazione meccanico statistica secondo cui il calore specifico a volume costante è legato alle fluttuazioni dell'energia, risulterà ovvio che, nel caso del termostato isogaussiano, in cui l'energia cinetica è vincolata, il C_V^K non avrà alcun senso fisico.

Nelle figure 1,2,3,4 sono riportati le energie cinetica e potenziale ed i calori specifici (insieme ai rispettivi valori attesi) ottenuti dalle simulazioni di circa 15 ns con gli algoritmi di Nosé-Hoover (NH), isogaussiano (IG) e Berendsen (BC). È evidente che il termostato di Nosé-Hoover non riesce a riprodurre correttamente, nel tempo della simulazione, i valori attesi; viceversa l'isogaussiano risulta molto affidabile mentre l'algoritmo di Berendsen, come ci si aspettava, riproduce correttamente le grandezze medie (energie medie) ma non le fluttuazioni dell'*ensemble* canonico (e dunque il calore specifico).

Ad alta temperatura, in cui il sistema non può essere più considerato in approssimazione armonica, non ci sono previsioni semplici sul comportamento dell'energia potenziale e del calore specifico al variare della temperatura.

Quindi per valutare l'affidabilità della traiettoria prodotta dalla simulazione, è stata studiata la velocità di divergenza di due traiettorie che partano da punti molto vicini, attraverso l'esponente massimo di Lyapunov λ_{MAX} .

$$\lambda_{MAX} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \frac{|\bar{w}(t)|}{|\bar{w}(0)|}$$

dove $\bar{w}(t)$ è la distanza nello spazio delle fasi di due traiettorie che partono estremamente vicine ($\bar{w}(0) \rightarrow 0$). Un valore positivo per λ_{MAX} implica che le traiettorie sono caotiche, cioè divergono esponenzialmente nel tempo.

L'idea è quindi quella di analizzare l'ergodicità della traiettoria prodotta dai termostati in base alla sua caoticità globale (più alto è il λ_{MAX} più velocemente la traiettoria campiona lo spazio delle fasi accessibile) e attraverso livello di caoticità dei singoli gradi di libertà: un buon campionamento dovrebbe produrre una traiettoria globalmente caotica in cui tutti i gradi di libertà siano caotici in modo più o meno uniforme, al fine di non pregiudicare l'ergodicità dell'intera traiettoria nei tempi della simulazione.

Nelle figure 5,6 sono riportati i valori di λ_{MAX} in funzione del tempo per le simulazioni con i tre termostati e anche in questo caso risulta un campionamento più efficiente per l'algoritmo isogaussiano (λ_{MAX} più alto e stabile in un tempo più breve), intermedio per il Berendsen e peggiore per il Nosé-Hoover (λ_{MAX} più basso e con maggiori fluttuazioni).

Infine nelle figure 7,8 sono riportati i risultati relativi ai singoli gradi di libertà. Si tratta di angoli nello spazio tangente allo spazio delle fasi del sistema (per i dettagli si veda il lavoro citato) che caratterizzano la caoticità di ciascun grado di libertà: più l'angolo si avvicina a 90° meno il grado di libertà è caotico.

Nel caso del termostato di Nosé-Hoover ai 12 gradi di libertà del butano si aggiunge la ulteriore variabile di accoppiamento col bagno termico (13 nel grafico). È evidente in questo caso il comportamento patologico dell'algoritmo di Nosé-Hoover in cui la variabile più caotica del sistema risulta essere proprio la variabile non fisica di accoppiamento, mentre i gradi di libertà fisici risultano

estremamente poco caotici (angoli prossimi a 90°). Viceversa nel caso dei termostati isogaussiano e di Berendsen il comportamento dei 12 gradi di libertà fisici è, come richiesto, molto più uniforme.

Algoritmo per accoppiamento pressione-temperatura (NPT)

L'algoritmo Leap-Frog si presta bene per ottenere le equazioni del moto nell'*ensemble* NPT, combinando insieme le equazioni per riscaldare le velocità e le coordinate.

Lo schema seguente prevede la conservazione della temperatura e della pressione secondo l'algoritmo di Berendsen, nel caso generale di sistema sottoposto a vincoli. Per applicare l'equazione di vincolo si usa la procedura SHAKE, in cui le distanze sono riscaldate in modo consistente con l'algoritmo di Verlet (equivalente, come si è detto al leap-frog).

Chiaramente lo schema seguente si semplifica nel caso in cui non si volesse bloccare la temperatura (si tralasciano le riscalature delle velocità), la pressione (si tralasciano le riscalature delle coordinate), o vincoli applicati (si tralascia l'applicazione di SHAKE) e può essere esteso ad altri tipo di algoritmi diversi da quello di Berendsen.

Come per un normale leap-frog, si suppongano note le coordinate $x(t)$ e le velocità $v(t - \frac{\Delta t}{2})$ di tutti gli atomi, le dimensioni del box (lati $l(t)$ e volume $V(t)$).

- 1) Dalle coordinate sono note le forze e quindi le accelerazioni al tempo t

$$a(t) = F(t) / m$$

- 2) Si calcoli il viriale attraverso le interazioni di coppia

$$\Xi(t) = -\frac{1}{2} \sum_{l < m} \bar{r}_{lm}(t) \cdot \bar{F}_{lm}(t)$$

dove l, m sono gli indici di particella.

- 3) Dalle velocità è nota l'energia cinetica al tempo $t - \frac{\Delta t}{2}$

$$E_K(t - \frac{\Delta t}{2}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i v_i^2(t - \Delta t)$$

e quindi la pressione al tempo t

$$P(t) = \frac{2}{3V(t)} \left(E_K(t - \frac{\Delta t}{2}) - \Xi(t) \right)$$

Va notato che l'errore introdotto usando l'energia cinetica calcolata mezzo time step prima del viriale introduce un errore trascurabile poiché il time step è significativamente più piccolo della costante di accoppiamento temporale del sistema.

Inoltre nel caso di molecole, le forze in gioco sono quelle del centro di massa poiché i contributi intramolecolari al viriale sono nulli. Di conseguenza anche l'energia cinetica deve essere valutata nel centro di massa di ogni molecola.

- 4) Si può calcolare il fattore di riscalatura per la pressione che servirà per le coordinate

$$\mu = \left[1 - \frac{\beta(P_0 - P(t)) \Delta t}{\tau_p} \right]^{\frac{1}{3}}$$

- 5) Dalla conoscenza dell'energia cinetica totale del sistema (E_K ottenuta da tutti gli atomi) si

ricava la temperatura al tempo $t - \frac{\Delta t}{2}$

$$T\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{2K}{3N - M - 3} E_k\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)$$

dove N è il numero di atomi e M il numero di vincoli del sistema, da cui si ottiene il fattore di riscalatura per la temperatura che servirà per le velocità

$$\lambda = \left[1 + \gamma \left(\frac{T_0}{T\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)} - 1 \right) \Delta t \right]^{\frac{1}{2}}$$

6) Si calcolano le velocità temporanee

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + a(t)\Delta t$$

e quelle definitive riscalate

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \rightarrow \lambda v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$$

7) Si calcolano le coordinate temporanee

$$x(t + \Delta t) = x(t - \Delta t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t$$

8) Si applica la procedura SHAKE per i vincoli sulle coordinate

9) Si calcolano le nuove velocità vincolate

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t}$$

10) Si calcolano le coordinate definitive riscalate e le nuove dimensioni del box

$$\begin{cases} x(t + \Delta t) \rightarrow \mu x(t + \Delta t) \\ l(t + \Delta t) \rightarrow \mu l(t) \\ V(t + \Delta t) \rightarrow \mu^3 V(t) \end{cases}$$

va

notato che non è possibile scambiare i punti 8), 9), 10) perché questo provocherebbe una instabilità dell'algoritmo.

11) Si sostituiscono le coordinate delle particelle uscite dal box con quelle della minima immagine.

12) Si calcolano le nuove forze e si ritorna al punto 1).

L'algoritmo di Andersen a pressione costante

Ref. Andersen, J. Chem. Phys. 72, 2384, (1980)

In questo caso per garantire la pressione costante, si immagina di chiudere il sistema in un volume V cubico (lato $l = V^{\frac{1}{3}}$) con un pistone: se la pressione interna al volume è maggiore di quella desiderata, il pistone si alza rilassando il sistema, viceversa se la pressione è minore il pistone si abbassa comprimendo il sistema.

Per far questo si definiscono delle variabili riscalate rispetto al volume che variano tra 0 e 1.

$$\tau_i = \frac{r_i}{V^{\frac{1}{3}}} \quad i = 1, 2, 3$$

La Lagrangiana del sistema espressa nelle nuove variabili è data da

$$L = \frac{1}{2} m V^{\frac{2}{3}} \sum_i \dot{\tau}_i^2 - V_N(\tau) + \frac{W \dot{V}^2}{2} - P_0 V$$

dove il primo termine è il termine cinetico, V_N è il potenziale di interazione del sistema, W è una sorta di massa del pistone, $\frac{W \dot{V}^2}{2}$ rappresenta l'energia cinetica associata al volume e $P_0 V$ è il potenziale associato al volume.

Per costruire l'Hamiltoniana del sistema bisogna calcolare i momenti coniugati alle variabili τ_i e V

$$\begin{cases} \pi_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{\tau}_i} = m V^{\frac{2}{3}} \dot{\tau}_i \\ \pi_V = \frac{\partial L}{\partial \dot{V}} = W \dot{V} \end{cases} \quad 1)$$

L'Hamiltoniana del sistema è data da

$$H = -L + \sum_i \pi_i \dot{\tau}_i + \pi_V \dot{V} = \frac{1}{2mV^{\frac{2}{3}}} \sum_i \pi_i^2 + V_N(\tau) + \frac{\pi_V^2}{2W} + P_0 V$$

da cui otteniamo le equazioni del moto (eq. di Hamilton)

$$\begin{cases} \dot{\pi}_i = -\frac{\partial H}{\partial \tau_i} = -\nabla_{\tau_i} V_N = -\nabla_{r_i} V_N(\tau(r)) V^{\frac{1}{3}} = F_i V^{\frac{1}{3}} \\ \dot{\pi}_V = -\frac{\partial H}{\partial V} = \frac{2/3}{2mV^{\frac{5}{3}}} \sum_i \pi_i^2 - \frac{\sum_i \nabla_{r_i} V_N(\tau(r)) \tau_i}{3V^{\frac{2}{3}}} - P_0 = \frac{1}{3mV^{\frac{5}{3}}} \sum_i \pi_i^2 + \frac{\sum_i F_i \tau_i}{3V^{\frac{2}{3}}} - P_0 \end{cases} \quad 2)$$

dalle 1) si ottiene

$$\begin{cases} \ddot{\pi}_i = m V^{\frac{2}{3}} \ddot{\tau}_i + \frac{2}{3} m V^{-\frac{1}{3}} \dot{\tau}_i \dot{V} \\ \ddot{\pi}_V = W \ddot{V} \end{cases} \quad 3)$$

e dunque mettendo insieme le 2) e le 3) si ottengono le equazioni del moto nelle variabili τ_i e V

$$\left\{ \begin{array}{l} m \ddot{\tau}_i = F_i V^{-\frac{1}{3}} - \frac{2}{3} m \dot{\tau}_i \frac{\dot{V}}{V} \\ W \ddot{V} = \frac{2}{3V} \left(\frac{1}{2mV^{\frac{2}{3}}} \sum_i \pi_i^2 + \frac{\sum_i \overbrace{F_i \tau_i}^{\frac{1}{3}} V^{\frac{1}{3}}}{2} \right) - P_0 = \frac{2}{3V} [E_K - \Xi] - P_0 = P(t) - P_0 \end{array} \right.$$

La seconda equazione rappresenta l'accoppiamento col pistone. Infatti se la pressione del sistema P è uguale a P_0 , il volume resta invariato, altrimenti il volume si modifica per ripristinare la giusta pressione. La massa del pistone W definisce la rapidità di risposta del pistone e va scelta attraverso test di stabilità della dinamica (come nel caso del Nosé Hoover).

Infine, ponendo nella prima equazione $\dot{V} = 0$, cioè spegnendo il pistone, si ottengono le equazioni della dinamica normali.

Si può dimostrare che l'accoppiamento di Andersen produce una dinamica che campiona lo spazio delle fasi secondo la distribuzione dell'*ensemble* NPH, isobarico-isoentalpico.

Figure

Fig.1

Fig. 2

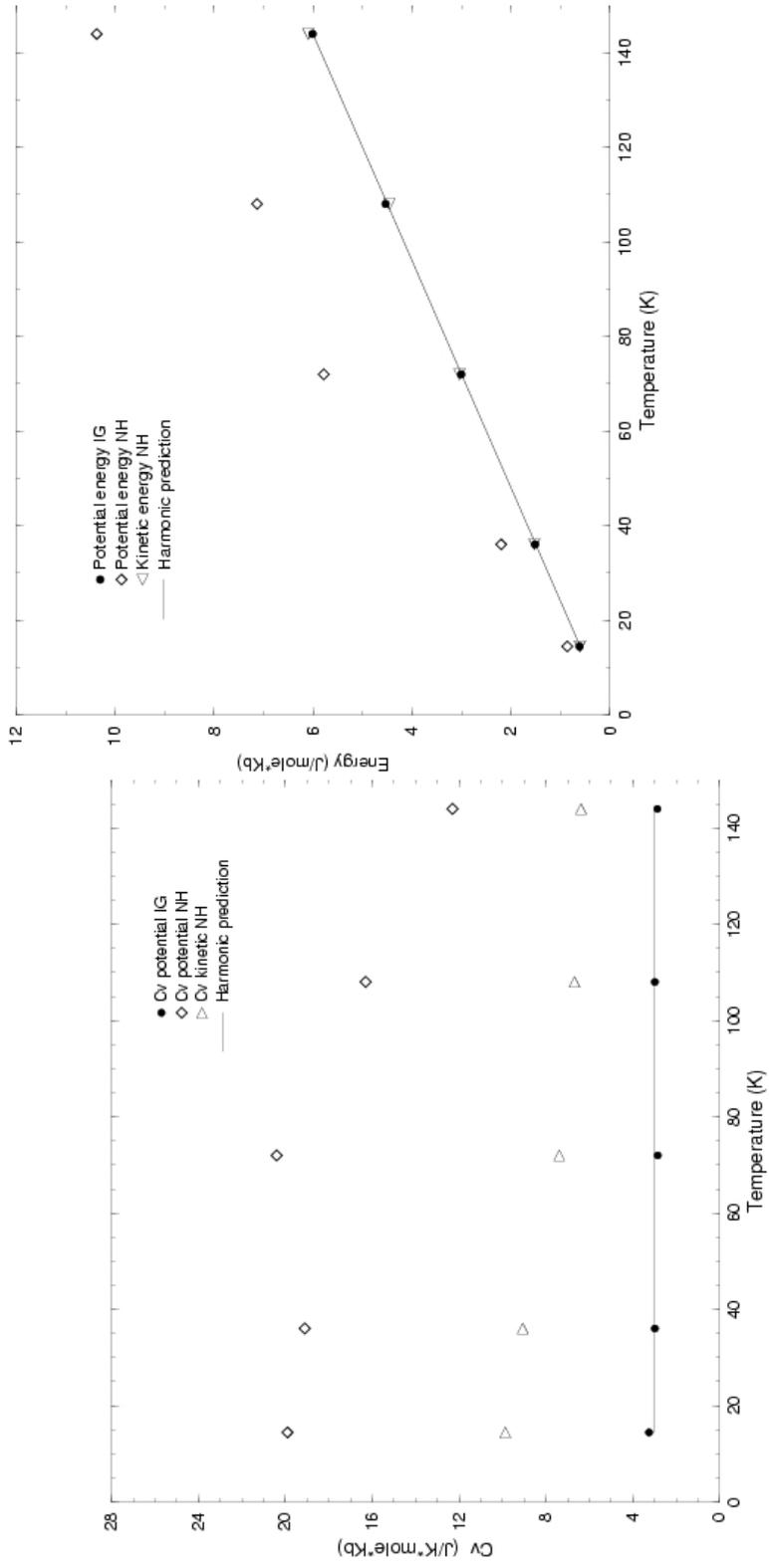


Fig.3

Fig.4

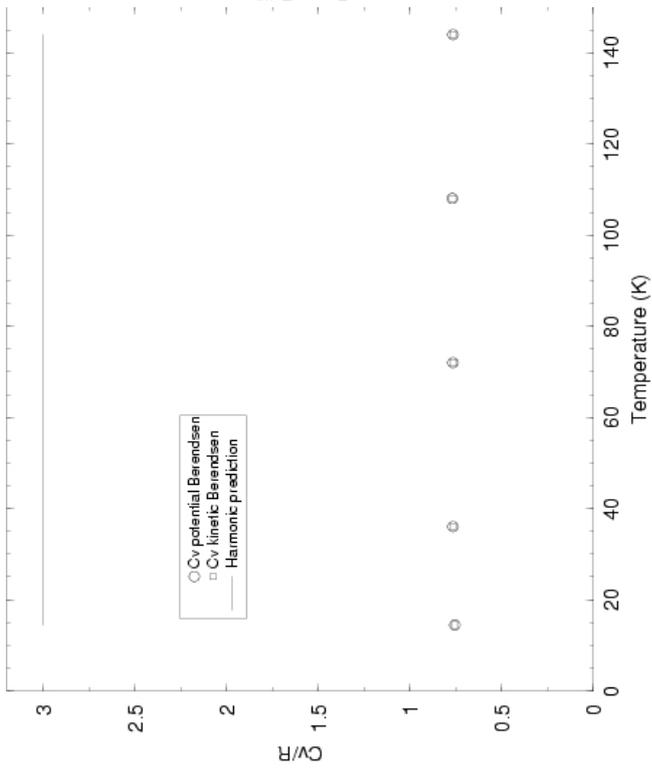
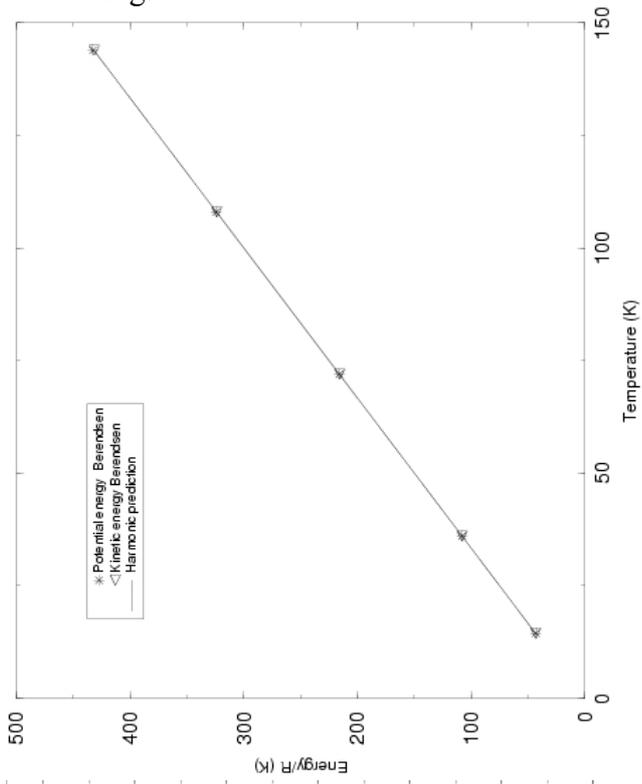


Fig.5

Fig.6

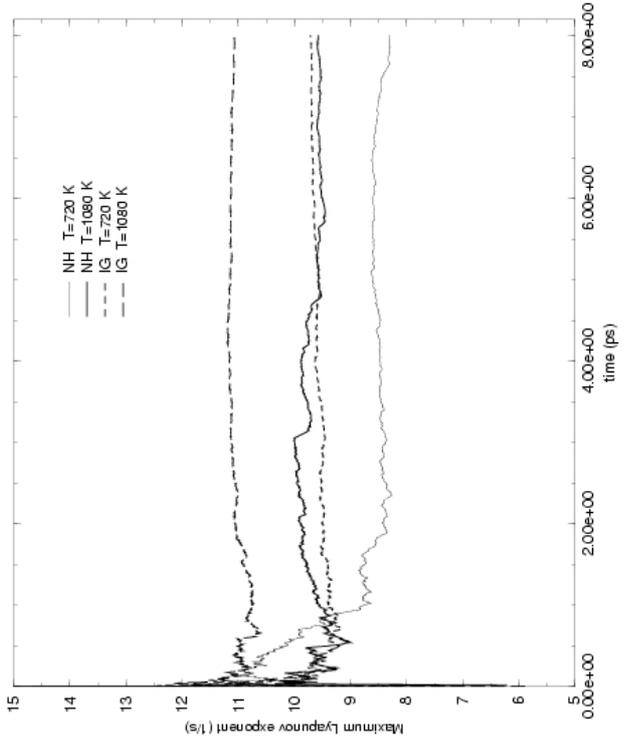


Fig.7

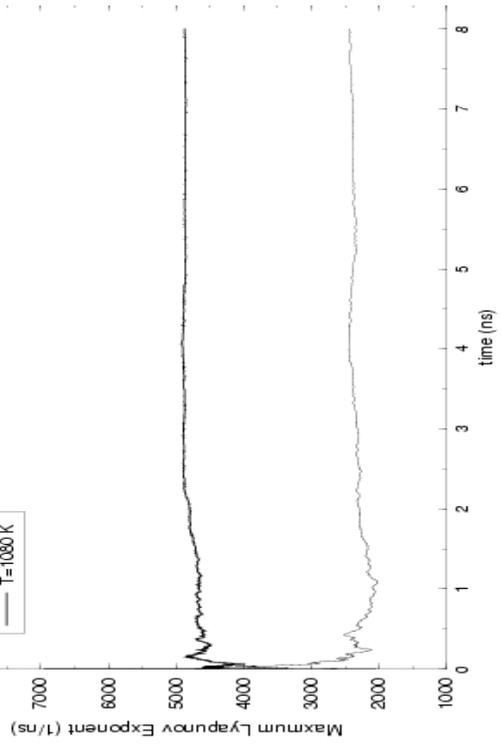
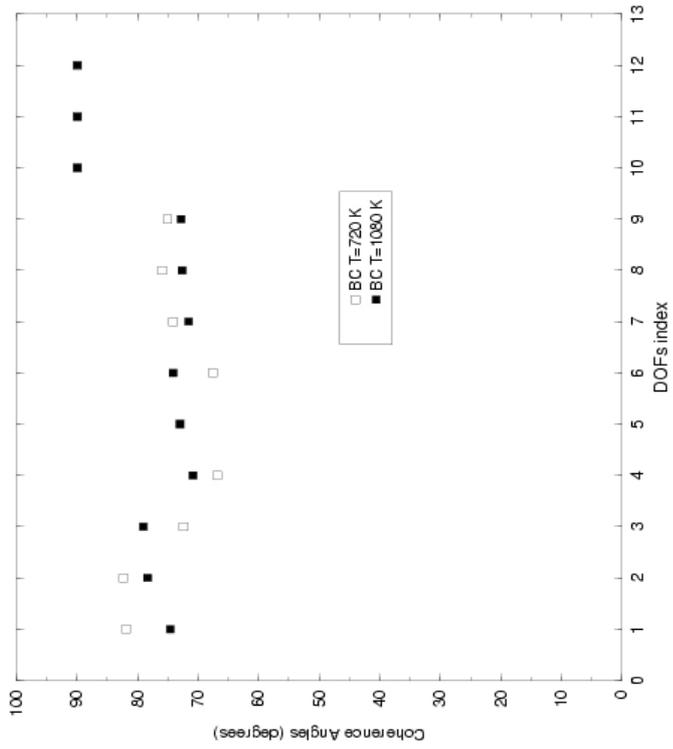
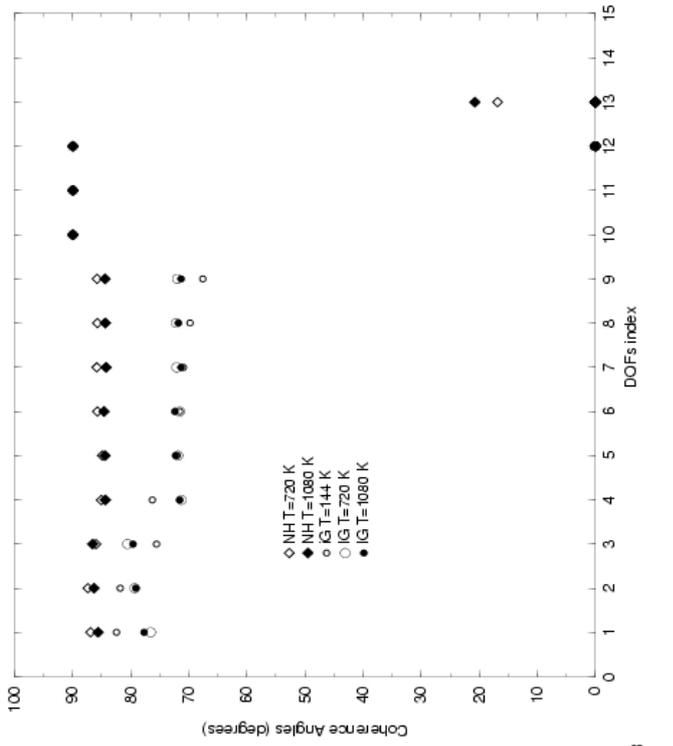


Fig. 8



Grandezze strutturali - Funzione di distribuzione radiale

J.M. Haile, *Molecular dynamics simulation*. Pag. 261-267. John Wiley&sons

D.C. Rapaport *The art of molecular dynamics simulation* pag. 85 Cambridge University Press

M.P. Allen e D.J. Tildsley *Computer simulation of liquids* pag. 54-58 Clarendon Press- Oxford

La struttura di un fluido monoatomico semplice è caratterizzata da un insieme di funzioni di distribuzione delle posizioni atomiche, la più semplice è la “pair distribution function” o funzione di distribuzione a coppie: $g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ o $g(\mathbf{r}_{i,j})$ o $g(r)$.

La funzione di distribuzione radiale, che vedremo in seguito, calcola il modo in cui gli atomi si organizzano intorno ad un altro. E' molto utilizzata nelle teorie di meccanica statistica che si occupano di fluidi densi e può essere ottenuta sperimentalmente da dati di diffrazione dei raggi x o dei neutroni. Questa può essere facilmente ottenuta anche da simulazioni di dinamica molecolare. Definiamo con ρ è il *number density* o *densità numerica* e cioè N/V con N numero di particelle e V il volume. Questa è una grandezza media. Possiamo definire una densità locale in un caso unidimensionale (l'estensione a tre dimensioni è banale):

$$\rho(x) = \frac{N(x)}{V(x)} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{N(x, \Delta x)}{V(x, \Delta x)} \quad (1)$$

E' ovvio che

$$\int \rho(x) dx = N \quad (2)$$

se l'integrale è esteso a tutto i possibili valori di x .

Se le particelle occupano posizioni discrete, la densità locale sarà zero dappertutto tranne nei punti in cui c'è una particella, dove va ad infinito. Quindi se indichiamo con “ δ ” la funzione delta di Dirac (vedi appendice A), si ha:

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i)$$

Ricordando che $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_i) dx = 1$ si ha:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i) dx = \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_i) dx = N \quad (3)$$

se l'integrale è esteso a tutto i possibili valori di x .

La funzione di distribuzione a coppie, che viene anche chiamata *funzione di distribuzione radiale* è definita da:

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \quad (4)$$

in cui ρ è la *densità numerica* media e cioè N/V con N numero di particelle e V il volume.

Se invece del valore della $g(\mathbf{r})$ ad un determinato istante, vogliamo calcolare il valore medio sulle diverse configurazioni del sistema nel tempo, dobbiamo, al secondo membro della (4), mediare anche sul tempo. Indicando la media sul tempo con le parentesi $\langle \rangle$ si ha::

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (5)$$

L'integrale del secondo membro della (5) su tutti i possibili valori di 'r' deve essere N-1, perché l'integrale delle due sommatorie darà il valore N(N-1), che rappresenta il numero di coppie di atomi, e quindi l'integrale sarà uguale a N-1. Questo vuol dire semplicemente che troviamo N-1 atomi entro una distanza qualsiasi da ogni atomo. Ovvero se ci sediamo su un atomo e contiamo gli altri atomi del sistema ne troviamo N-1. Quindi, per N grande:

$$\rho \int g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \int \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle d\mathbf{r} = N - 1 \cong N \quad (6)$$

In generale la $g(\mathbf{r})$ dipende dall'orientamento del vettore 'r'. Per sostanze isotrope l'arrangiamento strutturale dipende solo dal modulo di 'r' e quindi la (5) diventa:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \quad (7)$$

Tenendo conto che nella (7) il risultato non cambia se si scambia 'i' con 'j', si ha:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j < i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (8)$$

Per ottenere un'espressione utilizzabile da dati di simulazione conviene scrivere la (6) sostituendo l'integrale con sommatorie su shells di spessore, Δr , finito.

$$\rho \sum_{\Delta r} g(r) \Delta V(r, \Delta r) = \frac{2}{N} \sum_{\Delta r} \left\langle \sum_i^N \sum_{j < i}^N \delta(r - r_{ij}) \Delta r \right\rangle = N \quad (6')$$

(In questo caso ΔV e Δr coincidono).

$\sum_i^N \sum_{j < i}^N \delta(r - r_{ij}) \Delta r = N(r, r + \Delta r)$, in cui "N(r,r+Δr)" rappresenta il numero di coppie incluse nella

sfera, centrata su un altro atomo, di raggio r e spessore Δr e quindi di volume ΔV . Se ad esempio in quella shell abbiamo tre atomi che si trovano alla distanza giusta, in totale abbiamo 6 coppie e ogni

atomo ne vede altri due, cioè $\sum_i^3 \sum_{j < i}^3 \delta(r - r_{ij}) \Delta r = 3$ e $\frac{2}{3} \sum_i^3 \sum_{j < i}^3 \delta(r - r_{ij}) \Delta r = 2$.

Dalla (6') si ha $\rho g(r) \Delta V = \frac{2}{N} N(r, r + \Delta r)$ e quindi:

$$g(r) = \frac{N(r, r + \Delta r)}{\frac{1}{2} N \Delta V} \frac{1}{\rho} \quad (8')$$

rappresenta il rapporto tra la densità locale di coppie, $\frac{N(r, r + \Delta r)}{\Delta V}$, nel volume ΔV , e la densità

media di coppie, $\frac{1}{2} N \rho$, contandole una sola volta. Infatti il numero di coppie è:

$$\frac{N(N-1)}{2} \text{ e } \rho = \frac{N}{V} \rightarrow V = \frac{N}{\rho} \text{ e quindi la densità di coppie media è:}$$

$$\frac{N(N-1)}{2V} = \frac{N(N-1)}{N} \frac{\rho}{2} = \frac{1}{2} N\rho$$

Per r grandi la densità locale sarà uguale alla densità media e la $g(r)$ tende a 1.

Possiamo dare un'interpretazione probabilistica della $g(r)$:

se riscriviamo la (6), utilizzando la funzione di distribuzione radiale, e dividiamo ambo i membri per $N-1$ otteniamo:

$$\frac{\rho}{N-1} \int g(r) d\mathbf{r} = 1 \cong \frac{\rho}{N} \int g(r) d\mathbf{r} = 1 \quad (9)$$

La funzione $\frac{\rho}{N-1} \int_r^{r+\Delta r} g(r) d\mathbf{r} \cong \frac{\rho}{N-1} g(r) \Delta V$ rappresenta la probabilità che un atomo si trovi entro

una sfera di raggio "r" e spessore Δr , centrata su un altro atomo. Se moltiplichiamo questa probabilità per il numero, N , di atomi abbiamo il numero di atomi che si trovano entro una sfera di raggio "r" e spessore Δr da un altro atomo. Se moltiplichiamo ancora per il numero di atomi abbiamo il doppio del numero di coppie che si trovano entro una distanza tra r e $r+\Delta r$. Quindi il numero di coppie che si trovano entro questa distanza sarà

$$N_{\text{coppie}} = \frac{1}{2} N\rho g(r) \Delta V \quad (10)$$

E' conveniente esprimere la (9) in coordinate polari, tenendo conto che $d\mathbf{r} = dx dy dz = dV$, ma un elemento di volume in coordinate polari si scrive

$$dV = dr \cdot r d\varphi \cdot r \sin \varphi d\theta = r^2 \sin \varphi dr d\varphi d\theta$$

e quindi:

$$\frac{\rho}{N} \int g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{\rho}{N} \iiint g(r) r^2 \sin \varphi dr d\varphi d\theta = \frac{\rho}{N} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi} \sin \varphi d\varphi \int_0^{\infty} g(r) r^2 dr = 4\pi \frac{\rho}{N} \int_0^{\infty} g(r) r^2 dr = 1 \quad (11)$$

Che possiamo interpretare nel seguente modo: la probabilità che un atomo si trovi ad una distanza qualsiasi da un altro, in tutto il volume, è = 1.

Se integriamo la (6), scritta in coordinate polari, invece che su tutto il volume, su una calotta sferica di raggio 'r' e spessore 'Δr', otteniamo il numero di atomi, K , in una calotta sferica di raggio r e spessore Δr , centrata su un altro atomo:

$$\rho \int_r^{r+\Delta r} g(r) r^2 dr d\varphi d\theta = \rho 4\pi \int_r^{r+\Delta r} g(r) r^2 dr = K \quad (12)$$

La $g(r)$ è utile perché non solo fornisce informazioni sulla struttura del liquido, ma anche perché la media sull'insieme di una qualsiasi funzione di coppia, $a(r)$, si può esprimere nella forma, ricordando la (10):

$$\langle a(r) \rangle = \frac{1}{2} N\rho \int_0^{\infty} a(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (13)$$

La $g(r)$ dipende dalla densità e dalla temperatura e nelle simulazioni serve anche per distinguere la natura della fase assunta dal sistema. Per esempio per un sistema cristallino questa assume l'aspetto di una sequenza di righe di diversa altezza. L'altezza e la posizione delle righe può permettere di distinguere le diverse strutture.

Nei gas la forma è molto diversa, perché gli atomi sono liberi di trovarsi a qualunque distanza (eccetto per valori bassi) e la $g(r)$ ha un picco intorno ad ogni atomo.

Nei liquidi assume una forma intermedia con un ordine a corto raggio.

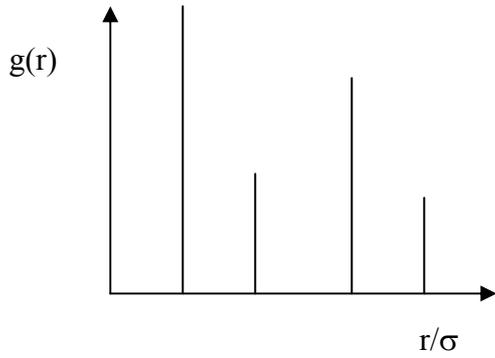


Figura: caso di un cristallo

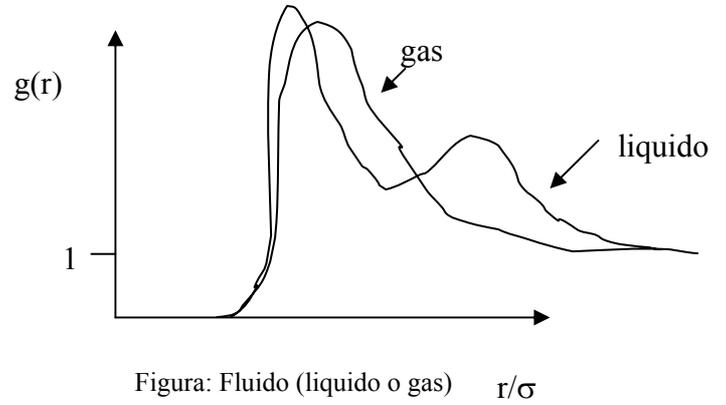


Figura: Fluido (liquido o gas) r/σ

Proprietà dinamiche – Funzioni di correlazione temporale

J.M. Haile, *Molecular dynamics simulation*. Capitolo 7. John Wiley&sons

M.P. Allen e D.J. Tildsley *Computer simulation of liquids* pag 58 e 185 Clarendon Press- Oxford

D.C. Rapaport *The art of molecular dynamics simulation* pag. 128 Cambridge University Press

Ci occuperemo ora delle proprietà dinamiche quali funzioni di correlazione temporale, coefficienti di trasporto e strutture dinamiche. Le funzioni di correlazione temporale calcolano come il valore di una grandezza dinamica $A(t)$ è correlato al valore di un'altra grandezza $B(t)$.

Alcune funzioni di correlazione temporale possono essere utilizzate per calcolare i coefficienti di trasporto come la viscosità, la conducibilità termica e il coefficiente di diffusione. Le funzioni di correlazione temporale sono inoltre utilizzate nella spettroscopia per calcolare gli spettri.

Supponiamo di avere due quantità A e B misurate con una serie di misure. Per ognuna possiamo calcolare la *varianza*

$$\sigma^2(A) = \sum \frac{(A - \bar{A})^2}{N} \quad (\text{con } \sigma \text{ si indica invece lo scarto quadratico medio o } \textit{standard deviation})$$

N.B. In realtà la varianza andrebbe divisa per $N-1$ in quanto utilizzando il valor medio si riduce di una unità il numero di valori indipendenti.

Indicando lo scarto dalla media, $A - \bar{A} = \delta A$, si può scrivere $\sigma^2(A) = \langle \delta A^2 \rangle_{\text{ens}}$,

dove le parentesi $\langle \rangle$ indicano la media sull'ensemble.

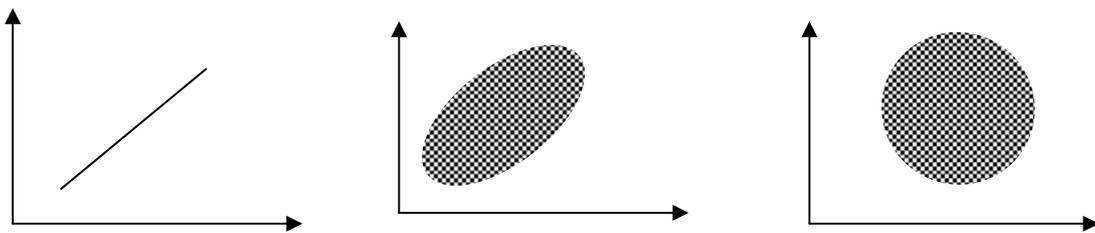
Il coefficiente di correlazione tra le due quantità è definito come:

$$c_{AB} = \frac{\langle \delta A \delta B \rangle}{\sigma(A)\sigma(B)} \quad (1)$$

In cui il numeratore è $\langle \delta A \delta B \rangle = \sum_i \frac{(A_i - \bar{A})(B_i - \bar{B})}{N}$.

Si può dimostrare che il valore assoluto di c_{AB} deve essere compreso tra 0 e 1.

Come esempi consideriamo tre distribuzioni di punti nel piano x,y (vedi figure)



Per ogni punto possiamo calcolare l'ascissa e l'ordinata e chiederci se sono correlate. Nel primo caso il valore di y è correlato strettamente a quello di x ; $y=ax+b$ e quindi il coefficiente di correlazione sarà 1. Infatti

$$\delta x_i = x_i - \bar{x} \text{ e } \delta y_i = y_i - \bar{y} = ax_i + b - (a\bar{x} - b) = a(x_i - \bar{x}) = a\delta x_i$$

e quindi la (1) diventa

$$c_{xy} = \frac{\langle \delta x \delta y \rangle}{\sigma(x)\sigma(y)} = \frac{\langle \delta x a \delta x \rangle}{\sigma(x)a\sigma(x)} = \frac{a\langle \delta x^2 \rangle}{\sigma(x)a\sigma(x)} = 1$$

Occorre notare che nel caso in cui a sia negativo il coefficiente di correlazione è $c = -1$.

Nel secondo caso i due valori sono correlati ma non totalmente (all'aumentare di x aumenta anche y) e il coefficiente di correlazione avrà un valore compreso tra 0 e 1. Nel terzo caso i due valori sono completamente non correlati (all'aumentare di x , y può sia aumentare che diminuire) e il coefficiente di correlazione sarà 0.

La funzione di correlazione non normalizzata è indicata con la lettera maiuscola

$$C_{AB} = \langle \delta A \delta B \rangle \text{ per cui } c_{AB} = \frac{C_{AB}}{\sigma(A)\sigma(B)}$$

Con c_{AA} o C_{AA} si indica il coefficiente di autocorrelazione. Ne consegue che

$$c_{AA} = \frac{C_{AA}}{\sigma^2(A)}, \text{ che nel nostro caso è } = 1$$

L'idea del coefficiente di correlazione può essere estesa considerando il caso in cui le quantità A e B siano calcolate a due tempi diversi, separati da un intervallo t. Allora il coefficiente di correlazione dipenderà da t e cioè $c_{AB}(t)$ e viene chiamato funzione di correlazione temporale.

$$c_{AB}(t) = \frac{\langle \delta A(t_0) \delta B(t_0 + t) \rangle}{\sigma(A)\sigma(B)} \quad (2)$$

In cui la media viene effettuata su tutti i valori di t_0 .

Facciamo un esempio pratico. Supponiamo che A rappresenti una serie di misure a tempi diversi e discreti da 1 a N della grandezza A e che B rappresenti una serie di misure agli stessi tempi della grandezza B.

$$A_1, A_2, \dots, A_N$$

$$B_1, B_2, \dots, B_N$$

Vogliamo sapere se i valori di A e B sono correlati nel tempo. Cioè se il valore di A_i è correlato al valore di B_{i+k} in cui k rappresenta uno spostamento nel tempo. La (2) diventa

$$c_{AB}(k) = \frac{1}{N-k} \frac{\sum_{i=0}^{N-k} \delta A_i \delta B_{i+k}}{\sigma(A)\sigma(B)} \quad (3)$$

Se le due quantità sono rappresentate da un funzione continua nel tempo, A(t) e B(t), la (3) diventa la (3')

$$c_{AB}(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{\delta A(t_0) \delta B(t_0 + t) dt_0}{\sigma(A)\sigma(B)} \quad (3')$$

Se le due quantità A e B sono la stessa allora si avrà $c_{AA}(t)$, che viene chiamata funzione di autocorrelazione temporale. Il suo integrale tra 0 e infinito viene chiamato tempo di correlazione, t_A :

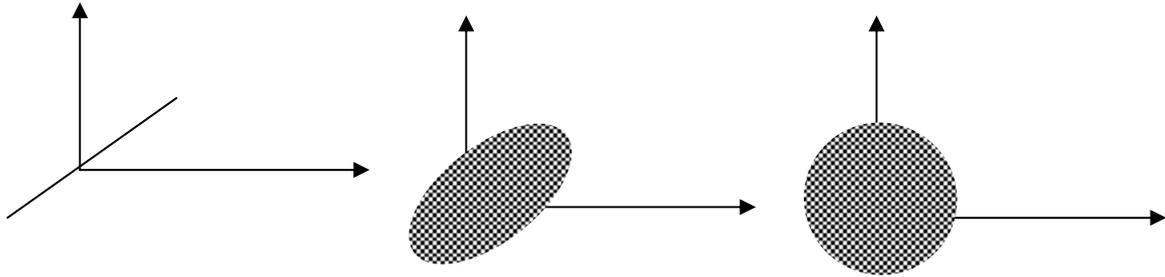
$$t_A = \int_0^{\infty} c_{AA}(t) dt \quad (3'')$$

Nel caso di una funzione di autocorrelazione si ha:

$$c_{AA}(0) = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i=0}^N \delta A_i \delta A_i}{\sigma_A^2} = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i=0}^N \delta A_i^2}{\sigma_A^2} = \frac{\sigma_A^2}{\sigma_A^2} = 1$$

Per k molto grandi $c_{AA}(k) = 0$. Infatti $\sum_{i=0}^{N-k} \delta A_i \delta A_{i+k} = 0$ perché le grandezze per tempi lunghi non sono più correlate.

Nella pratica viene utilizzata una diversa funzione, $C_{AB}(t)$, che equivarrebbe alla funzione di correlazione non normalizzata, che abbiamo visto, se traslassimo il valore medio nell'origine, definita cioè considerando invece degli scarti, δA e δB , il valore delle grandezze, A e B.



Nel caso discreto $C_{AB}(k) = \frac{1}{N-k} \sum_{i=0}^{N-k} A_i B_{i+k}$ (4)

e nel caso continuo $C_{AB}(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t_0) B(t_0 + t) dt_0$ (5)

Se A_i e B_{i+k} sono grandezze non correlate, cioè se

$$\sum \partial A_i \partial B_{i+k} = 0$$
 (6)

si può dimostrare che $C_{AB}(k) = \bar{A} \cdot \bar{B}$

Infatti, scrivendo $A_i = \bar{A} + \delta A_i$ e $B_i = \bar{B} + \delta B_i$ la (4) diventa

$$C_{AB}(k) = \frac{1}{N-k} \sum_{i=0}^{N-k} (\bar{A} + \delta A_i)(\bar{B} + \delta B_{i+k})$$
 (7)

Effettuando i prodotti nella (7) si ottiene

$$C_{AB}(k) = \bar{A} \cdot \bar{B} + \frac{1}{N-k} \bar{A} \sum \delta B_{i+k} + \frac{1}{N-k} \bar{B} \sum \delta A_{i+k} + \frac{1}{N-k} \sum \delta A_i \delta B_{i+k} = \bar{A} \cdot \bar{B}$$

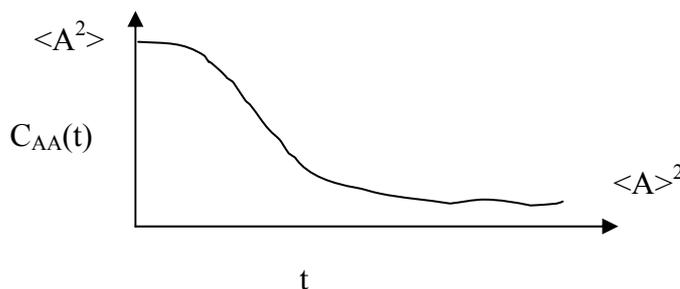
per la (6) e per il fatto che la somma degli scarti tende a zero per un numero di punti vicino a N. Infatti si ha $\sum \delta A_i = \sum (A_i - \bar{A}) = \sum A_i - N\bar{A} = N\bar{A} - N\bar{A} = 0$. Lo stesso ovviamente vale per la grandezza B.

Nel caso in cui A e B siano la stessa grandezza si ha la funzione di autocorrelazione temporale.

Si può facilmente dimostrare dalla (4) che

$$C_{AA}(0) = \langle A^2 \rangle$$
 (8)

Poiché per tempi lunghi, cioè per k grandi la correlazione svanisce si ha che la $C_{AA}(k)$, nel caso di valori discreti, o la $C_{AA}(t)$, nel caso di valori continui, sono delle funzioni che per $k=0$ o $t=0$ assumono il valore $\langle A^2 \rangle$ e per $k \rightarrow \infty$ o per $t \rightarrow \infty$ tendono al limite $\langle A \rangle^2$.



Trasformata di Fourier e spettro

A.Laforgia: Equazioni differenziali ordinarie ed. Accademia capitolo X

Nei corsi di matematica precedenti, si è dimostrato che una qualsiasi funzione periodica, di periodo 2π , può essere rappresentata tramite una combinazione lineare di seni e coseni, la serie di Fourier.

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nt + b_n \sin nt) \quad (1)$$

in cui $f(t)=f(t+2\pi)$. Infatti $\cos(n(t+2\pi))=\cos(nt+2n\pi)=\cos(nt)$. Lo stesso vale per il seno.

Il termine $\cos(nt)$ o $\sin(nt)$ indica una funzione di periodo $\frac{2\pi}{n}$ e di frequenza $\frac{n}{2\pi}$. Infatti per trovare

il periodo occorre scrivere $\cos(n(t+\Delta t))=\cos(nt+2\pi)$, da cui si ottiene $\Delta t = \frac{2\pi}{n}$. Da questo consegue

che le funzioni componenti hanno periodi che vanno da un massimo pari a $\Delta t = 2\pi$, per $n=1$, a un minimo $\Delta t=0$ per $n=\infty$. I coefficienti a_n e b_n indicano l'ampiezza della componente n -esima.

Le a_n e b_n si ottengono dalle formule di Eulero:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(t) \cos ntdt \text{ con } n=0,1,2,\dots \text{ e } b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(t) \sin ntdt \text{ con } n=1,2,\dots \quad (2)$$

Nel caso di funzioni non periodiche, queste si possono considerare funzioni periodiche di periodo infinito e si può utilizzare la trasformata di Fourier, che sfrutta le tecniche usate nella serie di Fourier.

Una funzione non periodica, $f(t)$, può esprimersi per mezzo di un integrale:

$$f(t) = \int_0^{\infty} [A(\omega) \cos \omega t + B(\omega) \sin \omega t] d\omega \quad (3)$$

dove

$$A(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos \omega t dt \text{ e } B(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \sin \omega t dt \quad (4)$$

Le uniche condizioni richieste sono quelle che assicurano l'esistenza degli integrali descritti. Esiste una rappresentazione complessa della funzione $f(t)$, che in pratica è la più usata (Vedi Appendice B – Numeri complessi).

La $f(t)$ si può scrivere:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (5)$$

dove

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (6)$$

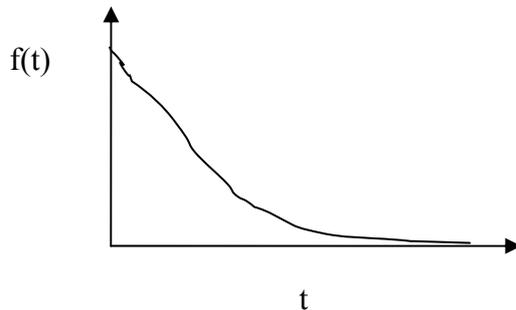
La $F(\omega)$ è la *trasformata di Fourier* della $f(t)$, mentre la $f(t)$ è la *trasformazione inversa* di $F(\omega)$. Quindi, se abbiamo una funzione $f(t)$ dobbiamo immaginarla come l'involuppo di funzioni sinusoidali di frequenze diverse. Fare la trasformata di Fourier della funzione vuol dire cercare i coefficienti $F(\omega)$ di queste funzioni sinusoidali, che indicano se e quanto quella specifica frequenza è presente nella $f(t)$.

Esempio 1. Trovare la trasformata di Fourier della funzione

$$f(t) = u(t)e^{-at}$$

dove $a > 0$ e $u(t) = 1$ per $t \geq 0$ e $u(t) = 0$ per $t < 0$.

Il grafico della funzione è un esponenziale decrescente:



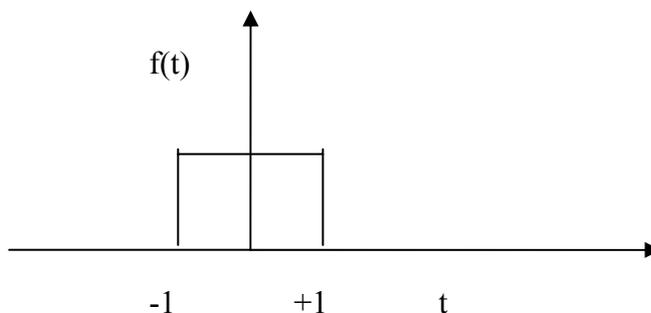
Dalla (10) otteniamo:

$$\begin{aligned} F(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} u(t)e^{-at} \cdot e^{-i\omega t} dt = \int_0^{\infty} u(t)e^{-at} \cdot e^{-i\omega t} dt = \\ &= \int_0^{\infty} e^{-(a+i\omega)t} dt = \left[-\frac{1}{a+i\omega} e^{-(a+i\omega)t} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{a+i\omega} \end{aligned}$$

Esempio 2. Calcolare la trasformata di Fourier della funzione:

$f(t) = 1$ per $-1 \leq t \leq +1$ e $f(t) = 0$ altrove.

Il grafico della funzione è:



Dalla (10) si ha:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt = \int_{-1}^{+1} e^{-i\omega t} dt = \left[-\frac{1}{i\omega} e^{-i\omega t} \right]_{-1}^{+1} = \frac{e^{-i\omega} - e^{i\omega}}{-i\omega} = \frac{2 \sin \omega}{\omega}$$

L'esempio 2 rappresenta un impulso rettangolare, o onda quadra, ed è molto usato in spettroscopia. Infatti, sottoporre un sistema ad un impulso rettangolare, equivale a inviargli un insieme di frequenze di intensità pari a $F(\omega)$.

Dalla trasformata della funzione di autocorrelazione si ottiene lo spettro. Lo spettro di potenza o *power spectrum* di una funzione è dato dal quadrato del modulo complesso della trasformata di Fourier della funzione $|F(\omega)|^2$. Per un dato segnale, lo spettro di potenza fornisce l'energia per unità

di tempo che si ha per un dato intervallo di frequenze. Si chiama invece spettro di ampiezza quello dato dal modulo complesso della trasformata: $|F(\omega)|$.

La funzione di autocorrelazione classica è una funzione pari, cioè:

$$c(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(t)A(t+\tau)dt = c(-\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(t)A(t-\tau)dt \quad (7)$$

La trasformata di Fourier è una funzione complessa $F(\omega) = F_1(\omega) + i F_2(\omega)$. Se “ c ” è pari, allora $F(\omega) = F_1(\omega)$ e se “ c ” è dispari allora $F(\omega) = i F_2(\omega)$.

Infatti, essendo la funzione di autocorrelazione classica pari si ha:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} c(\tau)e^{-i\omega\tau} d\tau = 2 \int_0^{\infty} c(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau \quad (8)$$

Legge di diffusione di Fick

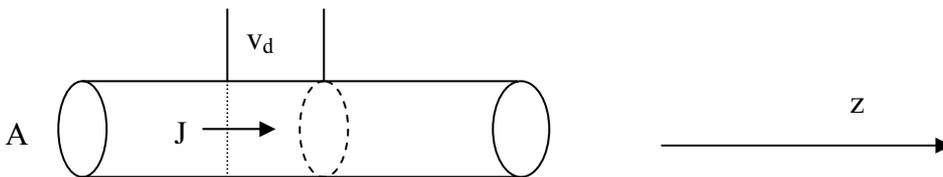
P.W. Atkins *Chimica Fisica* ed. Zanichelli paragrafi 257, 258 e 263

J.M. Haile, *Molecular dynamics simulation*. Pag. 296-302. John Wiley&sons

La velocità di migrazione di una proprietà è misurata dalla quantità di detta proprietà che attraversa l'unità di superficie nell'unità di tempo. Questa grandezza è chiamata flusso e si indica con \mathbf{J} . Nella diffusione siamo interessati al flusso di materia o al flusso di atomi che attraversano nell'unità di tempo una superficie. Nella conduzione termica siamo interessati al flusso di energia. Il flusso di materia si può scrivere come

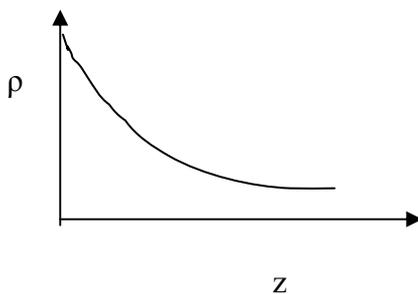
$$\mathbf{J} = \rho \mathbf{m} \mathbf{v}_d \quad (1)$$

in cui ρ è la densità numerica, N/V , m è la massa di ogni atomo e v_d è la velocità di deriva. Il flusso di particelle è $J = \rho v_d$. Per dimostrare la (1) consideriamo il tubo di flusso, di sezione A , rappresentato in figura.



Gli atomi che passeranno attraverso la sezione centrale nell'unità di tempo saranno quelli contenuti in un cilindro di sezione A e altezza pari a v_d , cioè $\rho A v_d$. Quindi il numero di atomi per unità di sezione e per unità di tempo sarà $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}_d$.

Le osservazioni sperimentali mostrano che il flusso di una proprietà è proporzionale al gradiente di un'altra proprietà. Se ad esempio lungo z abbiamo un gradiente di densità, il flusso di atomi lungo la direzione z è: $J = \rho z_d \propto \frac{d\rho}{dz}$ in cui ρ è la densità numerica. (Per la dimostrazione si rimanda al prossimo paragrafo)



In figura viene rappresentato, come esempio, l'andamento della densità in un sistema. Questo andamento può essere quello in un tubo in cui la densità diminuisce lungo la lunghezza, z , del tubo. La legge di Fick si scrive, in una dimensione:

$$J(\text{atomi}) = \rho z_d = -D \frac{d\rho}{dz} \quad (2)$$

in cui D è il coefficiente di diffusione. Il segno negativo deriva dal fatto che il gradiente di ρ è negativo (v. figura) e il flusso avviene da densità maggiori a densità minori, cioè nel verso delle z crescenti.

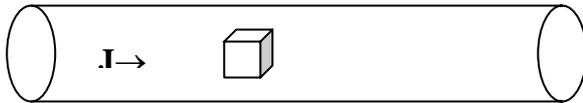
Nel caso di flusso di energia si avrà: $J(\text{energia}) \propto \frac{dT}{dz}$ cioè $J = -k \frac{dT}{dz}$ con k coefficiente di conduttività termica.

Relazione di Einstein

Per la legge della continuità, che non esprime altro che, dato un elemento di volume, la variazione di materia nel tempo è uguale alla variazione di flusso, si ottiene:

$$\frac{\delta\rho}{\delta t} + \frac{\delta(\rho z)}{\delta z} = 0 \quad (3)$$

La (3) si può spiegare considerando un cubetto immerso nel nostro tubo di flusso.



Consideriamo per maggiore chiarezza nella (3) delle differenze finite. Il primo termine della (3) lo possiamo pensare come la variazione nel tempo della densità di atomi nel cubetto. Il secondo termine lo possiamo pensare, per la (2), come la differenza tra il flusso entrante nella faccia di sinistra e quello uscente dalla faccia di destra. La (3) non dice altro che la densità nel cubetto può variare nel tempo se i flussi entranti ed uscenti non sono uguali. La (3) è valida se nel cubetto non ci sono sorgenti o pozzi di materia.

Tenendo conto della (2), la (3) si può anche scrivere:

$$\frac{\delta\rho}{\delta t} = -\frac{\delta(\rho z)}{\delta z} = D \frac{\delta^2\rho}{\delta z^2} \quad (4)$$

da questa si può ricavare l'espressione di $\rho(z, t)$. Se per esempio si ha che per $t=0$ e $z=0$ $\rho = \rho_0$ e cioè all'istante iniziale e nell'origine si ha un numero di atomi N_0 , allora

$$\rho(z, t) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[\frac{-z^2}{4Dt}\right] \quad (5)$$

N.B. l'integrale $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ e quindi $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(z, t) dz = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{-z^2}{4Dt}\right] dz = N_0$, avendo

sostituito $\frac{z}{\sqrt{4Dt}}$ con x .

Dalla (5) si ha che ad ogni istante gli atomi sono distribuiti secondo una gaussiana. Secondo la (5) per $t=0$ $\rho(z, 0) = 0$ per $z \neq 0$. Per $z=0$ $\rho(0, 0) = \rho_0$. La (5) ci fornisce, ad esempio, come diffonde una goccia di inchiostro, che viene immersa in un bicchiere d'acqua.

Supponiamo di voler conoscere, ad un determinato istante lo spostamento quadratico di ogni atomo, cioè

$$[z(t) - z(0)]^2$$

e di fare la media su tutti gli atomi, cioè di calcolare lo spostamento quadratico medio, msd:

$$\text{msd} = \langle [z(t) - z(0)]^2 \rangle \quad (6)$$

Per quanto detto al tempo $t=0$ tutti gli atomi si trovano nell'origine, cioè $z(0)=0$, e quindi, conoscendo la distribuzione degli atomi nello spazio (5) possiamo ottenere lo spostamento quadratico medio integrando la (7) per parti:

$$\text{msd} = \langle [z(t) - z(0)]^2 \rangle = \frac{1}{N_0} \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 \rho(z, t) dz = 2Dt \quad (7)$$

Infatti $\int_z^{z+\Delta z} \rho(z, t) dz = N(z, z + \Delta z)$ cioè rappresenta il numero di atomi compresi tra z e $z+\Delta z$.

In termini matematici significa calcolare il secondo momento della distribuzione (5) (il secondo momento è il valor medio della $(a-a_0)^2$ e cioè $\langle (a-a_0)^2 \rangle$).

Questo risultato si applica nel caso in cui t sia grande rispetto al tempo medio delle collisioni tra gli atomi.

Tutta la nostra dimostrazione vale per una diffusione in una direzione. In un caso tridimensionale si ottiene la

relazione di Einstein:
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle}{6t} \quad (8)$$

Se si utilizza la (8) da simulazioni, occorre tener presente che spesso si utilizzano nelle simulazioni le condizioni periodiche al contorno e che nella media non vanno incluse le immagini periodiche di ogni particella, per non avere discontinuità in $r(t)$.

Relazioni di Green-Kubo – Calcolo del coefficiente di diffusione dall'autocorrelazione delle velocità

Il coefficiente di diffusione si può ottenere anche in termini di funzione di autocorrelazione delle velocità.

Data una qualsiasi quantità dinamica, $A(t)$, ($A(t)$ corrisponde a $r(t)$ nella (8)) si ha :

$$\dot{A}(t) = \frac{dA}{dt} \quad (9)$$

e quindi

$$A(t) - A(0) = \int_0^t \dot{A}(t') dt' \quad (10)$$

La (10) si dimostra facilmente pensando al moto di una particella in una dimensione e alla definizione di velocità:

$$v = \frac{dx}{dt} \text{ e quindi } \Delta x = x(t) - x(0) = \int_0^t v(t') dt' = \int_0^t \dot{x}(t') dt'$$

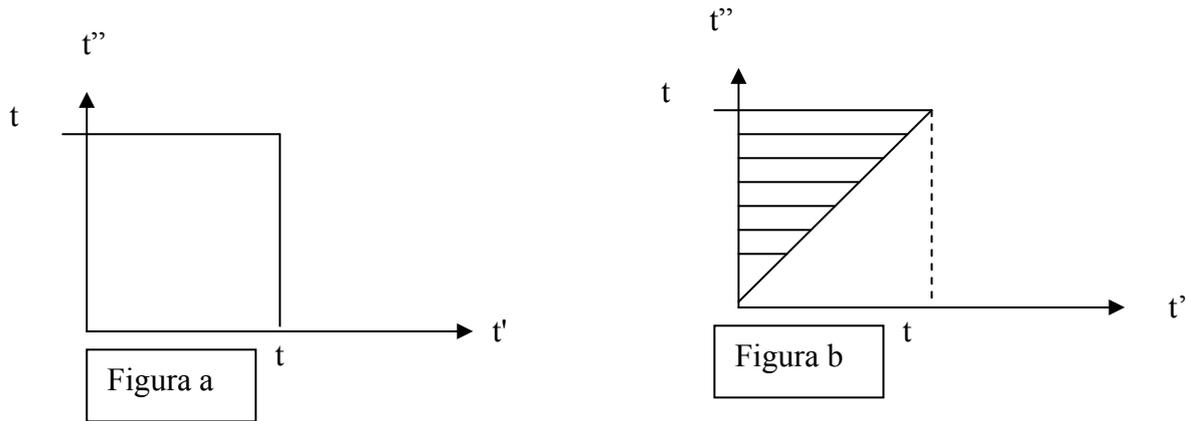
Quadrando entrambi i membri della (10) e facendo la media su tutte le possibili origini si ha

$$\text{msd} = \langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle = \int_0^t dt'' \int_0^t dt' \langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \rangle \quad (11)$$

La (11) si ottiene considerando che:

$$\int_0^t \dot{A}(t') dt' \cdot \int_0^t \dot{A}(t'') dt'' = \int_0^t dt'' \int_0^t \dot{A}(t') \dot{A}(t'') dt'$$

Poiché l'integrando nella (11) è simmetrico in t' e t'' si può dimostrare che :



$$msd = \langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle = 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \rangle \tag{12}$$

Nel caso in cui la funzione integrando sia uguale a 1 si ha:

$$\int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' = \int_0^t t dt'' = t \int_0^t dt'' = t^2$$

$$\text{e } 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' = \int_0^t t'' dt'' = t^2$$

Se la funzione di correlazione è stazionaria e cioè non cambia per uno slittamento dell'origine del tempo, e cioè

$$\langle \dot{A}(t'') \dot{A}(t') \rangle = \langle \dot{A}(t'' - t') \dot{A}(0) \rangle. \tag{13}$$

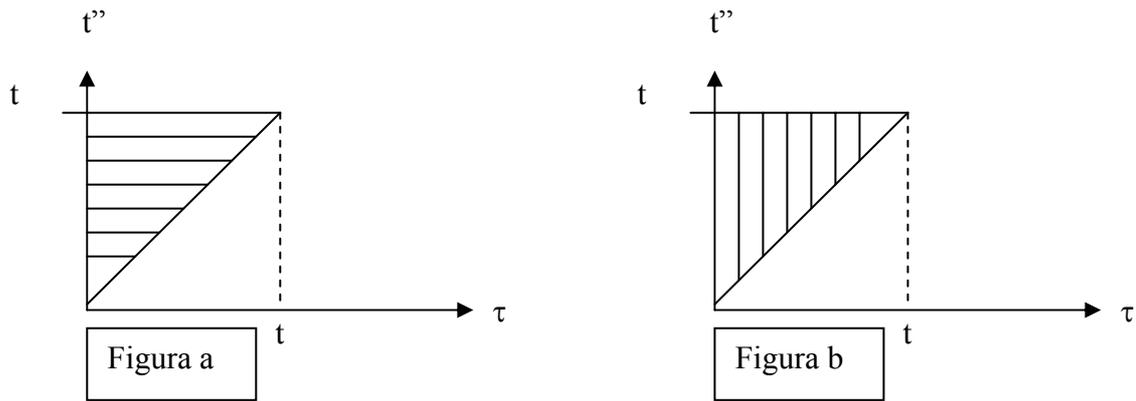
Introducendo un cambio di variabili, da t' a τ , $\tau = t'' - t'$, e quindi $dt' = -d\tau$ e quindi l'integrale interno ha come limite inferiore $\tau = t''$ e come limite superiore $\tau = 0$.

$$\int_0^{t''} \dot{A}(t') \dot{A}(t'') dt' = \int_{t''}^0 \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) (-d\tau)$$

Invertendo i limiti e cambiando il segno si ha:

$$msd = \langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle = 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \tag{14}$$

Ora occorre notare che l'integrale $\int_0^{t''} d\tau$ equivale a fare un integrale in cui, fissato un valore di t'' , i limiti di integrazione dell'integrale interno variano tra 0 e t'' come in figura a



Se vogliamo invertire l'ordine di integrazione e integrare sulla stessa area, dobbiamo, fissato un valore di τ , integrare su t'' dal valore τ a t , come in figura b. Quindi la (14) diventa:

$$\begin{aligned} \text{msd} = \langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle &= 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle = 2 \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \int_{\tau}^t dt'' = 2 \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle (t - \tau) \\ &= 2t \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \left(\frac{t - \tau}{t} \right) = 2t \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \left(1 - \frac{\tau}{t} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Infine prendendo il limite per $t \rightarrow \infty$, come nella formula di Einstein, si ha:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle}{2t} = \int_0^{\infty} d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle = D \quad (16)$$

Applicando la (16) al caso del coefficiente di diffusione e considerando che, oltre alla media nel tempo, si deve mediare su tutte le particelle, si arriva alla seguente espressione:

$$D = \frac{1}{3N} \int_0^{\infty} \left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j(t) \cdot \mathbf{v}_j(0) \right\rangle dt \quad (17)$$

in cui \mathbf{v} è la velocità e N il numero di particelle e la parentesi indica la media sulle origini dei tempi. Come per la formula di Einstein nel caso di tre dimensioni occorre dividere per tre. Il valore nell'integrale non è altro che la funzione di autocorrelazione delle velocità non normalizzata.

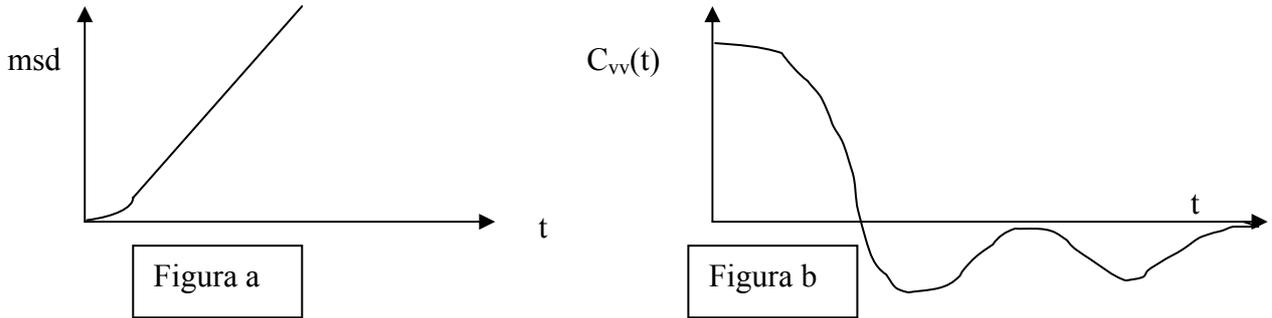
Sostituendo nella (15) $\langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle$ con un'espansione in serie di Taylor intorno a $\tau=0$ e troncando la serie al primo termine, si ha:

$$\langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle = \langle \dot{A}^2(0) \rangle + \dots \quad (18)$$

e quindi

$$\text{msd} = \langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle = 2 \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle (t - \tau) = 2 \int_0^t d\tau \langle \dot{A}^2(0) \rangle (t - \tau) = t^2 \langle \dot{A}^2(0) \rangle + \dots \quad (19)$$

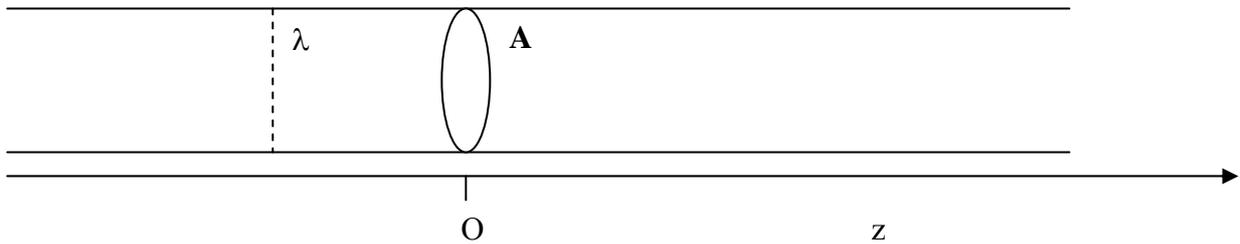
Dalla (19) si vede che per tempi piccoli lo spostamento quadratico medio cresce col quadrato del tempo e solo per tempi più lunghi il suo andamento è lineare come in figura a.



Se si utilizza la funzione di auto correlazione della velocità (17), occorre calcolare, in base alla (17) il valore dell'integrale della funzione riportata in figura b. Come si vede dalla figura, la funzione di autocorrelazione della velocità mantiene una struttura anche per tempi lunghi e quindi per avere un valore corretto occorre integrare per t grandi. In genere questo secondo modo di calcolare D dà risultati meno precisi.

Dimostrazione della legge di Fick (qualitativa)
 P.W. Atkins *Chimica Fisica* ed. Zanichelli paragrafi 256-258

Consideriamo una distanza pari al cammino libero medio, λ , dalla superficie A.



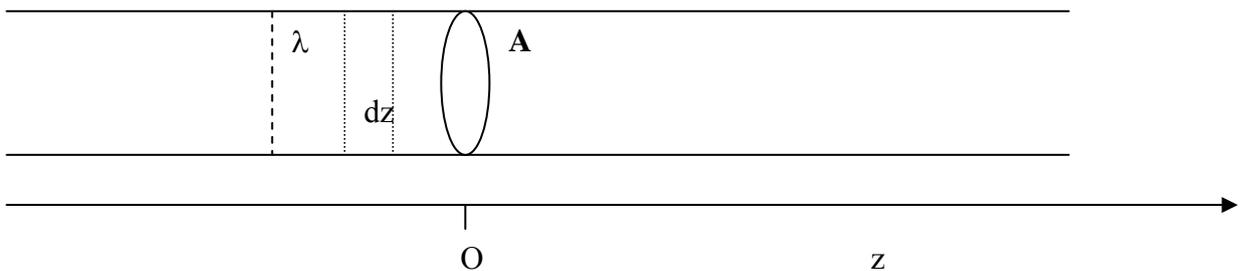
In prima approssimazione possiamo dire che le molecole che si trovano in questo volume raggiungeranno la superficie senza collisioni.

Quante sono le molecole in questo volume?

Se ρ è la densità numerica esse saranno $\rho A \lambda$. Questo se la densità è costante. Se invece la densità dipende da z si ha che le molecole contenute in un volume compreso fra z e z+dz saranno:

$dN = \rho(z) A dz$ e quindi le molecole totali saranno:

$$N = A \int_{-\lambda}^0 \rho(z) dz \tag{1}$$



se la densità varia linearmente : $\rho(z) = \rho(0) + z \left(\frac{\delta\rho}{\delta z} \right)_{z=0}$ si ha:

$$N = A \left(\rho(0)\lambda - \frac{1}{2} \lambda^2 \left(\frac{\delta\rho}{\delta z} \right)_{z=0} \right) \quad (2)$$

Quanto tempo impiegano a passare tutte?

Supponiamo che abbiano tutte la stessa velocità media lungo z , \bar{v}_z , (questa è una approssimazione perché ci saranno molecole con velocità positive e con velocità negative) per percorrere lo spazio λ impiegheranno un tempo $\Delta t = \frac{\lambda}{\bar{v}_z}$ e quindi in un secondo (nell'ipotesi che il tempo considerato sia

molto minore di un secondo, altrimenti occorre considerare che la densità media non è quella considerata) ne passeranno per unità di superficie

$$\frac{N}{A\Delta t} = \frac{\bar{v}_z}{\lambda} \left(\rho(0)\lambda - \frac{1}{2} \lambda^2 \left(\frac{\delta\rho}{\delta z} \right)_{z=0} \right) \quad (3)$$

Questo non è altro che il flusso da sinistra verso la superficie: J_L .

Se consideriamo il flusso da destra abbiamo :

$$N = A \int_0^\lambda \rho(z) dz = A \left(\rho(0)\lambda + \frac{1}{2} \lambda^2 \left(\frac{\delta\rho}{\delta z} \right)_{z=0} \right) \quad (4)$$

e quindi

$$J_R = \frac{N}{A\Delta t} = \frac{\bar{v}_z}{\lambda} \left(\rho(0)\lambda + \frac{1}{2} \lambda^2 \left(\frac{\delta\rho}{\delta z} \right)_{z=0} \right) \quad (5)$$

e quindi

$$J = J_L - J_R = -\lambda \bar{v}_z \left(\frac{\delta\rho}{\delta z} \right)_{z=0} \quad (6)$$

$$(7)$$

Questa è la legge di Fick se $D = \lambda \bar{v}$.

In realtà nella legge di Fick si ha $D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}$.

La differenza è dovuta al fatto che abbiamo fatto alcune approssimazioni. Ad esempio non abbiamo considerato la possibilità di collisioni anche nel tratto fra 0 e λ . Inoltre occorre considerare la distribuzione maxwelliana delle velocità e che ci sono molecole con velocità positive e molecole con velocità negative. Il calcolo è piuttosto complesso. La (7) va quindi vista come una dimostrazione semiquantitativa.

Calcolo dell'energia libera da simulazioni

D.L. Beveridge and F.M. Di Capua *Free energy via molecular simulation: A primer*. Pag 1-26. In "Computer simulation of biomolecular systems" (W.F. van Gunsteren and P.K. Weiner eds) ESCOM Leiden 1989.

Richiami di meccanica statistica

La funzione di ripartizione configurazionale di un sistema è $Z_N = \int \dots \int \exp[-\beta E(\mathbf{X}^N)] d\mathbf{X}^N$ dove $E(\mathbf{X}^N)$ è l'energia configurazionale, $\beta = (kT)^{-1}$, k la costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta e l'integrale è esteso a tutto lo spazio \mathbf{X}^N accessibile al sistema.

La probabilità di trovare il sistema in una configurazione \mathbf{X}^N è data da $P(\mathbf{X}^N) = \frac{\exp[-\beta E(\mathbf{X}^N)]}{Z_N}$.

Il valor medio dell'energia (ma analogamente di altre quantità) è

$$U = \int \dots \int E(\mathbf{X}^N) P(\mathbf{X}^N) d\mathbf{X}^N = \langle E(\mathbf{X}^N) \rangle$$

La capacità termica si può ottenere da: $C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$, che in termini finiti si può approssimare come

il valore del rapporto incrementale in un intervallo di temperature e cioè $C_v = \frac{\langle E \rangle_2 - \langle E \rangle_1}{T_2 - T_1}$. Questo

vuol dire che si effettuano due simulazioni a due temperature diverse e per ognuna si calcola l'energia media.

Un altro modo per calcolare la capacità termica è dato dalla relazione:

$$C_v = \frac{\langle E(\mathbf{X}^N)^2 \rangle - \langle E(\mathbf{X}^N) \rangle^2}{kT^2}$$

Dimostrazione: ricordando che $\langle E \rangle = \frac{\int E e^{-\beta E} d\mathbf{X}}{\int e^{-\beta E} d\mathbf{X}}$ e che

$$\frac{\delta \langle E \rangle}{\delta \beta} = \frac{\int -E^2 e^{-\beta E} d\mathbf{X} + \left(\int E e^{-\beta E} d\mathbf{X} \right)^2}{Z^2} = \frac{\int -E^2 e^{-\beta E} d\mathbf{X}}{Z} + \left(\frac{\int E e^{-\beta E} d\mathbf{X}}{Z} \right)^2 = -\langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2 = -\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$$

L'ultima eguaglianza deriva da:

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 + \langle E \rangle^2 - 2E\langle E \rangle \rangle = \langle E^2 + \langle E \rangle^2 - 2\langle E \rangle^2 \rangle = \langle E^2 - \langle E \rangle^2 \rangle$$

$$C_v = \frac{\delta \langle E \rangle}{\delta T} = \frac{\delta \langle E \rangle}{\delta \beta} \frac{\delta \beta}{\delta T} = -\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \cdot \left(-\frac{1}{kT^2} \right) = \frac{\langle E(\mathbf{X}^N)^2 \rangle - \langle E(\mathbf{X}^N) \rangle^2}{kT^2}$$

Questo vuol dire che si effettua una sola simulazione dalla quale si calcola la fluttuazione dell'energia al quadrato (secondo momento della distribuzione). I due metodi sono quasi equivalenti da un punto di vista computazionale perché il valore medio dell'energia (primo momento della

distribuzione) converge prima della sua fluttuazione e quindi nel secondo caso occorre effettuare simulazioni più lunghe.

L'eccesso di energia libera di Helmholtz (a V e T costanti) è

$$A = -kT \ln \frac{Z}{(8\pi^2 V)^N} \quad (1)$$

in cui il denominatore rappresenta un fattore di normalizzazione e stabilisce che lo stato di riferimento è uno stato di un gas ideale in cui $E(\mathbf{X}^N)=0$. V rappresenta il volume di un atomo.

Il problema dell'energia libera

Considerando che $1 = (8\pi^2 V)^{-N} \int \dots \int \exp[+\beta E(\mathbf{X}^N)] \exp[-\beta E(\mathbf{X}^N)] d\mathbf{X}^N$ (2)

e che $A = -kT \ln \frac{Z}{(8\pi^2 V)^N} = A = +kT \ln \frac{(8\pi^2 V)^N}{Z}$ (3),

introducendo al numeratore della (3) l'unità della (2), si ha :

$$A = kT \ln \left[\frac{\int \dots \int \exp[+\beta E(\mathbf{X}^N)] \exp[-\beta E(\mathbf{X}^N)] d\mathbf{X}^N}{\int \dots \int \exp[-\beta E(\mathbf{X}^N)] d\mathbf{X}^N} \right] = kT \ln \int \dots \int \exp[+\beta E(\mathbf{X}^N)] P(\mathbf{X}^N) d\mathbf{X}^N$$

e cioè

$$A = +kT \langle \exp[+\beta E(\mathbf{X}^N)] \rangle \quad (4)$$

La (4) ci dice che dobbiamo calcolare il valor medio dell'esponenziale di $+\beta E$, per cui configurazioni poco probabili, perché ad alta energia, danno un contributo non trascurabile all'energia libera in quanto il valore dell'esponenziale è molto grande. In pratica ciò significa che se volessimo usare la (4) per calcolare A da una simulazione, dovremmo campionare anche quelle configurazioni molto poco probabili e che difficilmente vengono campionate in una simulazione di lunghezza limitata.

Il metodo del parametro di accoppiamento

Supponiamo di voler calcolare la differenza di energia libera fra due stati. Chiamiamo gli stati 0 e 1. Dalla (1) si ha:

$$\Delta A = -kT \ln \frac{Z_1}{Z_0}$$

Anche in questo caso il calcolo richiede la determinazione delle due funzioni di ripartizione, con le difficoltà già viste. Il metodo chiamato del parametro di accoppiamento supera (in parte) la difficoltà. Supponiamo che l'energia potenziale, E, che compare nella funzione Z, dipenda da un parametro λ , in modo che come λ varia da 0 a 1, $E(\lambda)$ passa lentamente da E_0 a E_1 . In questo modo l'energia libera diventa una funzione di λ : $A(\lambda) = -kT \ln Z(\lambda)$.

Il calcolo di ΔA può essere fatto integrando la derivata di $A(\lambda)$ rispetto a λ in funzione del

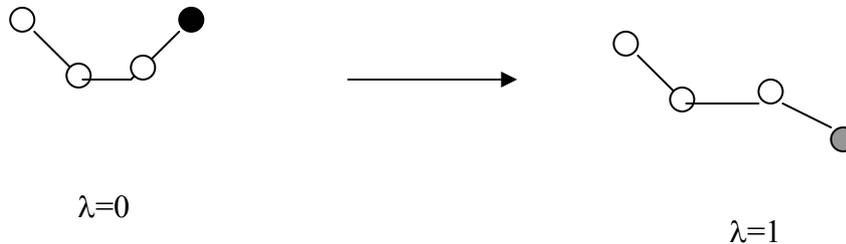
parametro (integrazione termodinamica, TI) $\Delta A = \int_0^1 \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda$, oppure disegnando degli stati

intermedi $A(\lambda_i)$ vicini uno all'altro, in modo da calcolare la differenza di energia libera come

$$\Delta A = \sum \Delta A_i \text{ (metodo perturbativo, PM). Un altro metodo è il potenziale della forza media (PMF)}$$

(vedi dopo per il potenziale della forza media). Integrazione termodinamica, metodo perturbativo e potenziale della forza media sono i metodi principali utilizzati per calcolare l'energia libera da simulazioni molecolari.

E' importante notare che, poiché l'energia libera è una funzione di stato, la sua variazione non dipende dal percorso e pertanto si può disegnare il passaggio da uno stato reale ad un altro stato reale attraverso stati intermedi che non hanno senso fisico. Ad esempio se vogliamo calcolare la differenza di energia libera per una variazione conformazionale cis-trans come in figura



invece di simulare la torsione dell'angolo diedro, si simula la scomparsa dell'atomo nero e la comparsa dell'atomo grigio nel passaggio da $\lambda=0$ a $\lambda=1$.

In questo esempio consideriamo la funzione Lennard-Jones per il calcolo delle interazioni dell'atomo nero, n, con un altro atomo, i:

$$E_{n,i} = \frac{C_{12}(n,i)}{r_{n,i}^{12}} - \frac{C_6(n,i)}{r_6}$$

L'energia E si può far dipendere da un parametro, λ , in diversi modi, ad esempio

$$E_{n,i} = \lambda \left(\frac{C_{12}(n,i)}{r_{n,i}^{12}} - \frac{C_6(n,i)}{r_6} \right)$$

in modo che quando $\lambda=0$ l'energia di interazione sia pari a zero e quando $\lambda=1$ l'interazione c'è tutta. Per valori del parametro tra 0 e 1 quell'atomo è una specie che in natura non esiste. Lo stesso ragionamento si può fare per l'atomo grigio.

Un altro esempio è dato dalla mutazione di un residuo, nel caso di proteine, in un altro, e.g. glicina che ha una catena laterale formata da un idrogeno, ad alanina, che ha un metile, CH_3 . Un altro esempio ancora è dato dal caso di idratazione di un soluto, come il calcolo dell'energia libera di idratazione di uno ione. In questo caso l'energia di interazione dello ione, van der Waals ed elettrostatica si fa dipendere dal parametro λ .

Integrazione termodinamica

La differenza di energia libera fra due stati si può scrivere:

$$\Delta A = \int_0^1 \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \quad \text{ma } A(\lambda) = -kT \ln Z(\lambda) \text{ e quindi } \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} = -kT \left[\frac{\partial \ln Z(\lambda)}{\partial \lambda} \right] = \frac{-kT}{Z(\lambda)} \frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda} \quad (5)$$

ora $Z(\lambda) = \int \dots \int \exp[-\beta E(\mathbf{X}^N, \lambda)] d\mathbf{X}^N$ e

$$\frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda} = \int \dots \int \frac{\partial \exp[-\beta E(\mathbf{X}^N, \lambda)]}{\partial \lambda} d\mathbf{X}^N = -\beta \int \dots \int \frac{\partial E(\mathbf{X}^N, \lambda)}{\partial \lambda} \exp[-\beta E(\mathbf{X}^N, \lambda)] d\mathbf{X}^N \quad (6)$$

sostituendo la (6) nella (5) si ha:

$$\frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{1}{Z(\lambda)} \int \dots \int \frac{\partial E(\mathbf{X}^N, \lambda)}{\partial \lambda} \exp[-\beta E(\mathbf{X}^N, \lambda)] d\mathbf{X}^N \quad \text{ovvero} \quad \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial E(\mathbf{X}^N, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}$$

pedice, λ , indica una media di ensemble con Hamiltoniana corrispondente a λ .

Infine si ha:

$$\Delta A = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial E(\mathbf{X}^N, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda \quad (7)$$

La (7) rappresenta il modo di calcolare la differenza di energia libera fra due stati per mezzo dell'integrazione termodinamica.

Come abbiamo detto, il modo di far dipendere l'energia dal parametro può essere il più diverso.

Viene spesso utilizzata una dipendenza lineare da λ e cioè:

$$E(\mathbf{X}^N, \lambda) = (1 - \lambda)E_0(\mathbf{X}^N) + \lambda E_1(\mathbf{X}^N) = E_0(\mathbf{X}^N) + \lambda \Delta E(\mathbf{X}^N) \quad (8)$$

dove $\Delta E(\mathbf{X}^N) = E_1(\mathbf{X}^N) - E_0(\mathbf{X}^N)$

dalla (8) si ha:

$$\frac{\partial E(\mathbf{X}^N, \lambda)}{\partial \lambda} = \Delta E(\mathbf{X}^N) \quad \text{e quindi:}$$

$$\Delta A = \int_0^1 \left\langle \Delta E(\mathbf{X}^N) \right\rangle_{\lambda} d\lambda \quad (9)$$

Nel caso particolare in cui $E_0(\mathbf{X}^N)=0$ si ha:

$$\Delta A = \int_0^1 \left\langle E_1(\mathbf{X}^N) \right\rangle_{\lambda} d\lambda \quad (10)$$

Il metodo per effettuare la TI da simulazioni è abbastanza semplice. Si effettuano simulazioni diverse per un set discreto di valori di λ compreso fra 0 e 1. Per ognuna si calcola il valore $\langle \Delta E(\mathbf{X}^N) \rangle$ della (9) o il valore $\langle E_1(\mathbf{X}^N) \rangle$ della (10). L'integrazione della (9) o (10) viene effettuata numericamente, ad esempio mediante la

$$\Delta A = \sum_{i=1}^n \langle E_1 \rangle (\lambda_{i+1} - \lambda_i) \quad (11)$$

Il numero di valori di λ è generalmente tra 5 e 10. Il punto delicato è che in teoria, anche in questo caso occorrerebbe calcolare la media su tutti gli stati accessibili al sistema, ma poiché nelle formule compaiono le differenze di energia fra stati vicini, si può considerare, in prima approssimazione che gli stati non campionati siano quelli ad alta energia, che si cancellano quando si fanno le differenze. E' stato proposto un metodo, implementato in alcuni packages, come ad. es. GROMACS, in cui il parametro λ viene fatto variare in modo continuo e cioè per ogni valore del parametro non si effettua un campionamento ampio all'equilibrio, ma tale campionamento è fatto su stati molto vicini, cioè che differiscono molto poco fra loro. Questa è certamente un'approssimazione, che però fornisce nella pratica risultati analoghi alle altre metodologie.

Nella TI occorre avere molta cura in prossimità di $\lambda=0$ o $\lambda=1$, quando ad esempio si fa crescere un atomo dal nulla. Se la posizione dell'atomo è sovrapposta a quello di un atomo preesistente può accadere che l'energia E_1 nella (11) vada all'infinito e questo genera quella che viene chiamata "catastrofe iniziale". Si può risolvere utilizzando espressioni non lineari in λ . Nella pratica è

consigliabile di effettuare la simulazione due volte : dallo stato “0” allo stato “1” e viceversa. Queste vengono chiamate simulazioni *forwards* e *backwards*.

Metodo perturbativo

Il metodo perturbativo parte dalla

$$\Delta A = -kT \ln \frac{Z_1}{Z_0} \quad (12)$$

Considerando l'unità scritta come:

$$1 = \exp[+\beta E_0(\mathbf{X}^N)] \exp[-\beta E_0(\mathbf{X}^N)]$$

Inserendola nell'integrando della funzione di ripartizione Z_1 , si ha:

$$\begin{aligned} \frac{Z_1}{Z_0} &= \frac{\int \dots \int \exp[-\beta E_1(\mathbf{X}^N)] \exp[+\beta E_0(\mathbf{X}^N)] \exp[-\beta E_0(\mathbf{X}^N)] d\mathbf{X}^N}{\int \dots \int \exp[-\beta E_0(\mathbf{X}^N)] d\mathbf{X}^N} = \\ &= \int \dots \int \exp\{-\beta [E_1(\mathbf{X}^N) - E_0(\mathbf{X}^N)]\} P_0(\mathbf{X}^N) d\mathbf{X}^N \end{aligned} \quad (13)$$

e quindi

$$\frac{Z_1}{Z_0} = \left\langle \exp[-\beta \Delta E(\mathbf{X}^N)] \right\rangle_0 \quad (14)$$

dove il pedice 0 indica che la media è fatta sull'insieme delle configurazioni rappresentative dello stato iniziale.

Per simmetria si può ottenere la :

$$\begin{aligned} \frac{Z_1}{Z_0} &= \frac{\int \dots \int \exp[-\beta E_1(\mathbf{X}^N)] d\mathbf{X}^N}{\int \dots \int \exp[-\beta E_0(\mathbf{X}^N)] \exp[+\beta E_1(\mathbf{X}^N)] \exp[-\beta E_1(\mathbf{X}^N)] d\mathbf{X}^N} = \\ &= \frac{1}{\int \dots \int \exp\{-\beta [E_1(\mathbf{X}^N) - E_0(\mathbf{X}^N)]\} P_1(\mathbf{X}^N) d\mathbf{X}^N} = \int \dots \int \exp\{+\beta [E_1(\mathbf{X}^N) - E_0(\mathbf{X}^N)]\} P_1(\mathbf{X}^N) d\mathbf{X}^N \end{aligned}$$

e quindi

$$\frac{Z_1}{Z_0} = \left\langle \exp[+\beta \Delta E(\mathbf{X}^N)] \right\rangle_1 \quad (15)$$

in cui la media è fatta sull'insieme delle configurazioni rappresentative dello stato finale.

Questo approccio è accurato numericamente solo se le configurazioni iniziale e finale differiscono di molto poco, per il solito problema del campionamento insufficiente delle “code” della distribuzione, cosicché lo stato finale è considerato una *perturbazione* dello stato iniziale. Per questo viene chiamato *metodo perturbativo*. La prima formulazione di questo metodo è stata fatta da Zwanzig. L'uso della (14) o della (15) viene anche chiamato *metodo diretto* perché, in linea di principio, ΔA viene ottenuta con una sola simulazione, contrariamente alla TI che coinvolge una serie di simulazioni.

L'implementazione del metodo nella sua formulazione più semplice (ma nella pratica non è così) richiede di definire $E_0(\mathbf{X}^N)$ e $E_1(\mathbf{X}^N)$ e di effettuare una simulazione di dinamica molecolare o col metodo Monte Carlo per lo stato “0” e di calcolare la media di $\exp[-\beta \Delta E(\mathbf{X}^N)]$, inserire questo valore nella (14) e quindi nella (12). Con una procedura analoga si può effettuare una simulazione di dinamica molecolare o col metodo Monte Carlo per lo stato “1” e calcolare la media di

$\exp[+\beta\Delta E(\mathbf{X}^N)]$, inserire questo valore nella (15) e quindi nella (12). Questi due calcoli vengono chiamati procedura *forwards* e *backwards*. La cosa migliore è di effettuarli entrambi e di mediare i risultati. La differenza tra i due valori di ΔA dà una stima dell'errore statistico. È importante notare che gli errori dovuti ad un insufficiente campionamento in entrambe le direzioni, cioè importanti configurazioni saltate nelle simulazioni *forwards* e *backwards*, non contano nella stima dell'errore statistico, che dà una stima della precisione, ma non necessariamente dell'accuratezza. Se gli stati "0" e "1" sono molto vicini, le configurazioni importanti per l'uno sono importanti anche per l'altro e quindi le differenze nella stima dell'energia libera tra *forwards* e *backwards* sono minime.

Se vogliamo calcolare differenze di energia libera fra stati che differiscono di molto occorre suddividere il cammino in intervalli che differiscano di poco. Questo percorso può essere ottenuto facendo dipendere l'energia libera e quindi l'energia potenziale da un parametro, λ , come nella TI e quindi sommare le differenze di energia nei singoli intervalli:

$$\Delta A = \sum_{i=0}^{k-1} \Delta A(\lambda_i \rightarrow \lambda_{i+1}) \quad (16)$$

In pratica quindi il metodo presenta gli stessi vantaggi e svantaggi della TI. In entrambi i casi occorre effettuare una serie di simulazioni con valori diversi del parametro, λ , e poi elaborare i risultati in due modi diversi.

Metodo del potenziale della forza media (PMF)

Il principio di questo metodo sta nelle seguenti relazioni. Partiamo come al solito dall'espressione dell'energia libera di Helmholtz (1):

$$A = -kT \ln \frac{Z}{(8\pi^2 V)^N}$$

Scegliamo una coordinata, r , e consideriamo la derivata parziale dell'energia libera rispetto a quella coordinata. Occorre notare che la coordinata non è necessariamente la coordinata di un atomo. In genere è una direzione dello spazio scelta da noi. Allora si ha:

$$\frac{\delta A}{\delta r} = -kT \frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta r} = -kT \frac{\int \dots \int -\beta \frac{\delta E(\mathbf{X}^N)}{\delta r} \exp[-\beta E(\mathbf{X}^N)]}{Z} \quad (17)$$

ma la derivata parziale dell'energia, E , rispetto alla coordinata, r , non è altro che la forza lungo quella direzione, cambiata di segno, e quindi, ricordando come si scrive la media di una funzione

$$\langle f(\mathbf{X}^N) \rangle = \int \dots \int f(\mathbf{X}^N) P(\mathbf{X}^N) d\mathbf{X}^N \quad (18)$$

la (17) diventa:

$$\frac{\delta A}{\delta r} = -\langle \vec{F}(r) \rangle \quad (19)$$

e quindi

$$\Delta A = \int_{r_0}^{r_1} -\langle \vec{F}(r) \rangle dr \quad (20)$$

Questo metodo viene utilizzato ad esempio per calcolare la differenza di energia libera quando si vogliono portare due atomi da una distanza r_0 ad una distanza r_1 . Per ottenere questo si possono usare diversi metodi. Il più semplice consiste nell'effettuare una simulazione in cui i due atomi si trovano liberamente a tutte le distanze possibili e quindi estrarre solo le configurazioni in cui si trovano alla distanza r di interesse e calcolare su queste la forza media e quindi la (20). Se, come accade spesso, per alcuni valori di r il campionamento è insufficiente occorre "bloccare" gli atomi a quella distanza ed effettuare una simulazione con quel valore di r fisso. Se questo blocco si ottiene

mediante un potenziale di richiamo, ciò modifica l'Hamiltoniano del sistema e quindi la funzione di ripartizione. Occorre quindi correggere *a posteriori* i risultati per avere la corretta funzione di ripartizione, ma questo va al di là del programma di questo corso.

Ciclo termodinamico

Supponiamo di voler calcolare la differenza di affinità per l'associazione di due ligandi diversi, L e L', con lo stesso recettore, P.

Dovremmo calcolare la differenza di energia libera di Helmholtz (nell'*ensemble* canonico) per l'associazione del primo ligando:

$$\Delta A_{LP} = A_{L:P} - (A_L + A_P) \quad (21)$$

In cui $A_{L:P}$ rappresenta l'energia libera del complesso, A_L e A_P rappresentano le energie libere del ligando e del recettore in soluzione.

In maniera analoga per il secondo ligando avremo:

$$\Delta A_{L'P} = A_{L':P} - (A_{L'} + A_P) \quad (22)$$

La differenza di affinità tra i due ligandi si ottiene da:

$$\Delta\Delta A = \Delta A_{LP} - \Delta A_{L'P} = [A_{L:P} - (A_L + A_P)] - [A_{L':P} - (A_{L'} + A_P)] \quad (23)$$

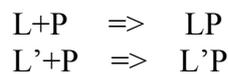
Le (21) e (22) ci dicono che per il calcolo dobbiamo simulare come stato iniziale lo stato in cui il ligando e il recettore si trovano in soluzione senza interagire fra loro e come stato finale quello in cui i due formano il complesso. Questa simulazione è molto complicata e difficile da ottenere. In pratica occorre simulare il recettore in soluzione, quindi il ligando L in soluzione, il ligando L' in soluzione, il complesso LP in soluzione, il complesso L'P in soluzione e tutti gli stati intermedi.

Considerando che l'energia libera è una funzione di stato, la (23) si può scrivere:

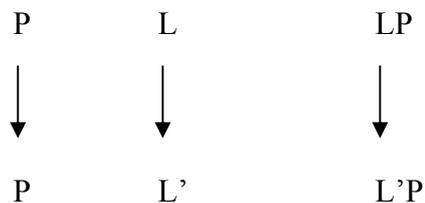
$$\Delta\Delta A = \Delta A_{LP} - \Delta A_{L'P} = [A_{L:P} - A_{L':P}] - [(A_L + A_P) - (A_{L'} + A_P)] = [A_{L:P} - A_{L':P}] - [A_L - A_{L'}] \quad (24)$$

La (24) ci dice che dobbiamo simulare la mutazione del ligando L in L' in soluzione e quella del complesso LP in L'P in soluzione.

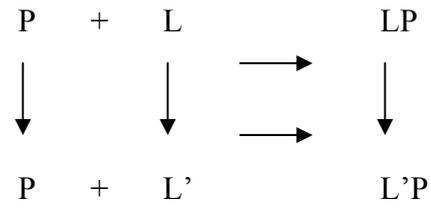
La (21) si può rappresentare secondo lo schema:



La (24) si può rappresentare come:



Poiché il primo passaggio non dà contributo alla variazione dell'energia libera e poiché possiamo considerare il ciclo:



nel quale la somma di tutte le differenze:

$$\Delta A_{L+P \rightarrow LP} + \Delta A_{LP \rightarrow L'P} + \Delta A_{L'P \rightarrow L'+P} + \Delta A_{L' \rightarrow L} = 0 \quad (25)$$

ovvero:

$$\Delta A_{L'P \rightarrow L'+P} + \Delta A_{L+P \rightarrow LP} = -\Delta A_{LP \rightarrow L'P} - \Delta A_{L' \rightarrow L}$$

e cioè:

$$\Delta A_{L'P \rightarrow L'+P} - \Delta A_{LP \rightarrow L+P} = \Delta A_{L'P \rightarrow LP} - \Delta A_{L' \rightarrow L}$$

e quindi :

$$\Delta \Delta A = \Delta A_{L'P \rightarrow L'+P} - \Delta A_{LP \rightarrow L+P} = \Delta A_{L'P \rightarrow LP} - \Delta A_{L' \rightarrow L} \quad (26)$$

Calcolo di autovalori e autovettori

Sia A una matrice quadrata $n \times n$. Un vettore \mathbf{u} si dice *autovettore* della matrice A se :
 $\mathbf{u} \neq 0$ ed esiste uno scalare λ tale che $A\mathbf{u} = \lambda\mathbf{u}$.

Uno scalare λ si dice *autovalore* di A se esiste un vettore \mathbf{u} tale che $\mathbf{u} \neq 0$ e $A\mathbf{u} = \lambda\mathbf{u}$.

Il fatto che \mathbf{u} sia un autovettore di A relativo a λ significa che \mathbf{u} è una soluzione non nulla del sistema omogeneo $(A - \lambda I)\mathbf{x} = 0$ (I è la matrice identità) e perciò che la matrice $A - \lambda I$ è singolare. Da ciò consegue che il $\det(A - \lambda I) = 0$.

Come esempio proviamo a calcolare gli autovalori e autovettori della matrice

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -2 \\ -3 & 2 \end{pmatrix}$$

Se λ è un autovalore, devo avere $\det(A - \lambda I) = 0$. I è la matrice identità. Si ha quindi:

$$0 = \det \begin{pmatrix} 1-\lambda & -2 \\ -3 & 2-\lambda \end{pmatrix} = (1-\lambda)(2-\lambda) - 6$$

da cui si ottengono i due valori di λ (autovalori): $\lambda_1 = -1$ e $\lambda_2 = 4$.

Calcoliamo quindi l'autovettore relativo all'autovalore 4, cioè una soluzione non nulla del sistema lineare $(A - 4I)\mathbf{x} = 0$ cioè

$$\begin{pmatrix} -3 & -2 \\ -3 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = 0 \text{ che diventa}$$

$$\begin{cases} -3x_1 - 2x_2 = 0 \\ -3x_1 - 2x_2 = 0 \end{cases}$$

Scelto ad esempio $x_2 = 1$ si ha $x_1 = -2/3$. In realtà possiamo scegliere i valori a meno di un fattore di scala, cioè $x_2 = a$ e $x_1 = -2/3a$. Analogamente si procede col secondo autovettore e si ottiene $x_1 = b$ e $x_2 = b$

Analisi alle componenti principali dei moti atomici (Dinamica Essenziale)

Supponiamo di avere un sistema che sia descrivibile con due sole coordinate. Ad esempio una particella che si muove nel piano (x_1, x_2) o due particelle che si muovono su due assi, x_1 e x_2 . Supponiamo di effettuare una simulazione e di riportare nel grafico x_1 e x_2 le posizioni occupate

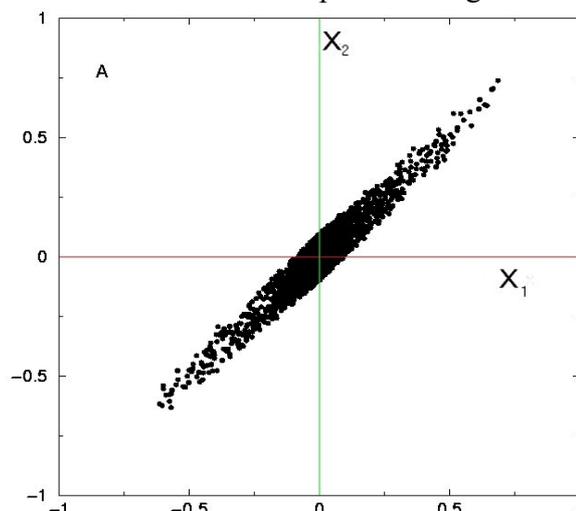


Figura A

dalle

due particelle. Ad ogni istante avremo una coppia di coordinate e cioè un punto nel piano della figura (v. Fig. A). Costruiamo quindi la matrice di covarianza C delle posizioni atomiche. Nella matrice di covarianza, se indichiamo con \bar{X}_i il valore medio della coordinata X_i , ogni elemento a_{ij} e' dato da:

$$a_{ij} = \langle (X_i - \bar{X}_i)(X_j - \bar{X}_j) \rangle \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} \langle (X_1 - \bar{X}_1)^2 \rangle & \langle (X_1 - \bar{X}_1)(X_2 - \bar{X}_2) \rangle \\ \langle (X_1 - \bar{X}_1)(X_2 - \bar{X}_2) \rangle & \langle (X_2 - \bar{X}_2)^2 \rangle \end{pmatrix} \quad (2)$$

Come si può osservare dalla Figura A, ogni elemento della matrice sarà diverso da zero. Effettuiamo quindi un cambio di coordinate. Prendiamo un sistema di riferimento come in figura B.

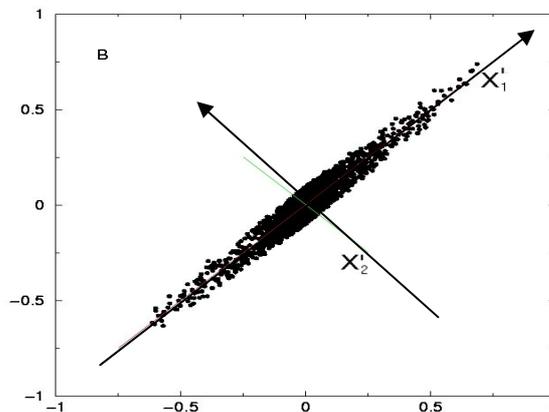


Figura B

E' evidente che se cambiassimo il sistema di riferimento come nella Figura B, solo il primo elemento della matrice di covarianza sarebbe sensibilmente diverso da zero. In questo nuovo sistema di riferimento il moto avverrebbe essenzialmente lungo la prima coordinata.

La trasformazione che fa passare dal vecchio al nuovo sistema di riferimento e':

$$\begin{aligned} X'_1 &= a_{11}X_1 + a_{12}X_2 \\ X'_2 &= a_{21}X_1 + a_{22}X_2 \end{aligned} \quad (3)$$

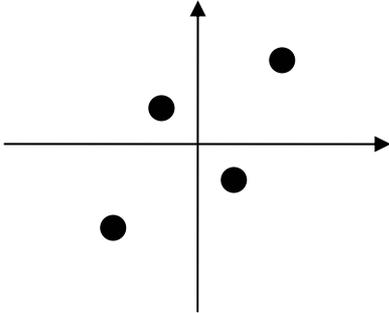
In questo nuovo sistema la matrice di covarianza diventa:

$$\begin{pmatrix} \langle (X'_1 - \bar{X}'_1)^2 \rangle & \approx 0 \\ \approx 0 & \approx 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Il nostro scopo è quello di trovare questo nuovo sistema di riferimento nel quale ogni asse rappresenta un moto complessivo del nostro sistema. Il metodo matematico, che permette di trovare questo sistema di riferimento è quello di diagonalizzare la matrice C e di trovare quindi gli autovalori e gli autovettori della matrice.

Calcolo della matrice di covarianza e analisi dinamica di essenziale

Supponiamo di avere effettuato una simulazione di una particella che si muove su un piano e di aver campionato solo quattro punti, che rappresentano le posizioni della particella in tempi diversi. In figura sono riportate le posizioni. Si vede “ad occhio” che esiste una direzione preferenziale, che è data dalla bisettrice del primo e terzo quadrante.



Le coordinate dei punti siano: $P_1=(-4;-4)$, $P_2=(4;4)$, $P_3=(2;-2)$ e $P_4=(-2;2)$. Ricordando che ogni elemento della matrice di covarianza è dato da:

$$a_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^4 (x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j)}{4} \text{ per esempio l'elemento } a_{1,2} \text{ diventa :}$$

$$a_{1,2} = \frac{(x_1(1) - \bar{x}_1(1))(x_2(1) - \bar{x}_2(1)) + (x_1(2) - \bar{x}_1(2))(x_2(2) - \bar{x}_2(2)) + (x_1(3) - \bar{x}_1(3))(x_2(3) - \bar{x}_2(3)) + \dots}{4}$$

e poiché i valori medi sono uguali a zero si ottiene:

$$C = \begin{pmatrix} 10 & 6 \\ 6 & 10 \end{pmatrix} \text{ e per trovare gli autovalori dobbiamo porre:}$$

$$\det \begin{pmatrix} 10 - \lambda & 6 \\ 6 & 10 - \lambda \end{pmatrix} = 0$$

cioè

$$(10 - \lambda)^2 - 36 = 0$$

da cui $10 - \lambda = \pm 6$ e $\lambda = 10 \mp 6$ da cui si ha

$$\lambda_1 = 4 \text{ e } \lambda_2 = 16$$

Per trovare l'autovettore relativo all'autovalore $\lambda_2=16$ dobbiamo porre

$$\begin{pmatrix} 10 - \lambda & 6 \\ 6 & 10 - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = 0 \text{ e cioè } \begin{pmatrix} -6 & 6 \\ 6 & -6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = 0 \text{ per cui } -6x_1 + 6x_2 = 0$$

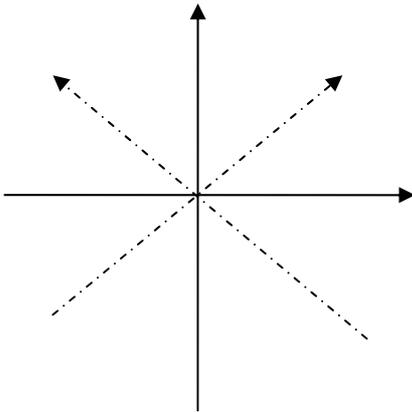
Ponendo quindi $x_2=a$ si ha $x_1=a$. Se poi vogliamo che l'autovettore abbia lunghezza unitaria

dobbiamo trovare a dall'espressione $\sqrt{a^2 + a^2} = 1$ da cui si ottiene $a = \frac{\sqrt{2}}{2}$ e quindi l'autovettore

avrà nel vecchio sistema di riferimento le componenti $\left(\frac{\sqrt{2}}{2}; \frac{\sqrt{2}}{2} \right)$.

Analogamente si opera con l'altro autovettore e si ottengono le componenti $\left(-\frac{\sqrt{2}}{2}; \frac{\sqrt{2}}{2} \right)$

Questo vuol dire che i due nuovi assi sono le bisettrici dei quadranti.



Nel nuovo sistema di riferimento le coordinate di un punto $P(x_1; x_2)$ diventano:

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}. \text{ Poiché } \frac{\sqrt{2}}{2} = \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) = \cos\left(\frac{\pi}{4}\right), \text{ l'operazione equivale ad una rotazione}$$

antioraria degli assi di $\pi/4$ radianti.

Il fatto che un autovalore sia 16 e l'altro 4 indica che l'ampiezza del moto lungo un autovettore è maggiore dell'ampiezza lungo l'altro autovettore.

Nella pratica è necessaria una lunga simulazione di dinamica molecolare o un vasto campionamento dello spazio accessibile del sistema (soluto + solvente). Poiché siamo interessati ai movimenti interni dobbiamo quindi rimuovere le traslazioni del centro di massa e le rotazioni intorno al centro di massa. Si costruisce il vettore in $3N$ dimensioni degli spostamenti atomici rispetto al valor medio, per ogni configurazione ottenuta dalla simulazione.

Per definire lo spazio essenziale e gli elementi della matrice di covarianza C , si diagonalizza la matrice e si ottengono autovalori e autovettori. Il valore di ogni autovalore rappresenta l'ampiezza del moto che si ha lungo l'autovettore corrispondente (fluttuazione quadratica media). Nell'esempio precedente abbiamo un autovalore pari a 16 a cui corrisponde il primo autovettore e un autovalore pari a 4 cui corrisponde il secondo autovettore. L'ampiezza del moto lungo il primo autovettore è maggiore dell'ampiezza del moto lungo il secondo autovettore.

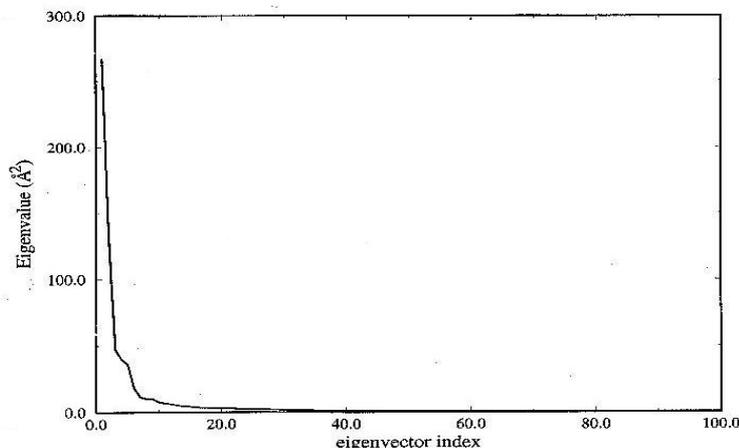


Figura C: spettro degli autovalori

Se ordiniamo gli autovettori secondo l'autovalore corrispondente otteniamo lo spettro degli autovalori riportato in figura C. La figura è stata ricavata per una proteina di 100 residui e di circa 3000 gradi di libertà. Come si può vedere solo i primi 10 autovalori sono sensibilmente diversi da zero. Ciò vuol dire che questi 10 autovettori sono in grado di descrivere la gran parte del moto del sistema, ottenendo così una notevole semplificazione.

L'analisi di dinamica essenziale (detta anche analisi alle componenti principali dei moti atomici) è oggi molto utilizzata per descrivere i moti rilevanti di un sistema. Nel campo di molecole di interesse biologico si è visto che questi moti hanno una stretta relazione con la funzione di queste molecole.

L'analisi dei moti principali non va confusa con l'analisi dei modi normali. La principale differenza consiste nel fatto che per l'analisi dei modi normali si suppone che la superficie di energia nelle coordinate atomiche, nella quale questi modi avvengono, deve essere quadratica, mentre per l'analisi essenziale non è necessaria alcuna ipotesi sulla forma della superficie di energia del sistema.

Richiami di analisi vettoriale

G.B. Thomas e R.L. Finney, *Analisi matematica* . pag. 669, 684-690. Zanichelli

Gradiente di una funzione $\varphi(x,y,z)$ o vettore “nabla” è un vettore:

$$\mathbf{grad}(\varphi) = \vec{\nabla} \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \mathbf{k} = E_x \mathbf{i} + E_y \mathbf{j} + E_z \mathbf{k} \quad (1)$$

Divergenza di un vettore $\mathbf{E} = E_x \mathbf{i} + E_y \mathbf{j} + E_z \mathbf{k}$, è uno scalare dato dal prodotto scalare

$$\text{div} \mathbf{E} = \vec{\nabla} \cdot \mathbf{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \quad (2)$$

Rotore (in inglese *curl*) di un campo vettoriale

$$\mathbf{rot} \mathbf{E} = \vec{\nabla} \wedge \mathbf{E} \equiv \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ E_x & E_y & E_z \end{vmatrix} = \mathbf{i} \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \right) + \mathbf{j} \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} \right) + \mathbf{k} \left(\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \quad (3)$$

Supponiamo che φ rappresenti il potenziale di un campo vettoriale conservativo \mathbf{E} . Pensiamo ad esempio al potenziale elettrostatico. Se il campo è conservativo le derivate seconde miste di φ rispetto alle coordinate non dipendono dall'ordine di derivazione:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial x} \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} \quad (4)$$

Pensiamo ad esempio al lavoro di una forza conservativa, che per definizione non dipende dal percorso ma solo dagli estremi. Questo si può scrivere in un caso bidimensionale:

$$L = \int_{P_1}^{P_2} \vec{F} \cdot d\vec{s} = \int_{P_1}^{P_2} (F_x dx + F_y dy) = - \int_{P_1}^{P_2} d\varphi = -(\varphi(P_2) - \varphi(P_1))$$

ma $d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy$ da cui si ha che $\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -F_x$ e $\frac{\partial \varphi}{\partial y} = -F_y$

Ma in una funzione continua con derivate successive continue si ha che le derivate miste devono essere uguali e quindi deve valere la (4).

e quindi per il rotore di \mathbf{E} , con $\mathbf{E} = -\vec{\nabla} \varphi$, si ha:

$$\mathbf{rot} \mathbf{E} = 0, \quad \text{per la (3) ultimo membro,} \quad (5)$$

Teorema della divergenza

Se \mathbf{E} è un campo vettoriale e D un volume racchiuso da una superficie S , si ha :

$$\iiint_D \text{div} \mathbf{E} dV = \iint_S \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} d\sigma \quad (6)$$

Sia \mathbf{E} è il campo elettrico, per il teorema di Gauss si ha:

$$\iint_S \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} d\sigma = \frac{q_{\text{tot}}}{\epsilon_0} \quad (7)$$

e quindi la (6) diventa:

$$\iiint_D \text{div} \mathbf{E} dV = \frac{q_{\text{tot}}}{\epsilon_0} \quad (8)$$

Equazione di Poisson

La carica totale nella (8) si può esprimere come :

$$q_{\text{tot}} = \iiint_D \rho(\mathbf{r}) dV$$

essendo $\rho(\mathbf{r})$ la densità di carica. La (8) si può quindi scrivere:

$$\iiint_D \text{div} \mathbf{E} dV = \frac{1}{\epsilon_0} \iiint_D \rho(\mathbf{r}) dV \quad (9)$$

Perché la (9) sia valida è necessario che le funzioni integrande siano uguali e cioè:

$$\text{div} \mathbf{E} = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \text{ nel sistema MKS} \quad (10)$$

Ricordando che se \mathbf{E} è il campo elettrico si ha , per la (1), $\mathbf{E} = -\vec{\nabla} \varphi$, la (10) diventa:

$$\text{div}(-\vec{\nabla} \varphi) = -\nabla^2 \varphi = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \text{ nel sistema MKS} \quad (11a)$$

oppure
cioè

$$\text{div}(-\vec{\nabla} \varphi) = -\nabla^2 \varphi = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \text{ nel sistema cgs} \quad (11b)$$

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (12)$$

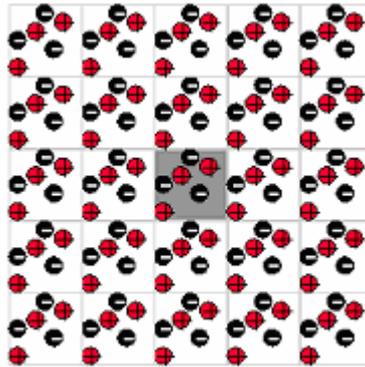
La (12) , chiamata equazione di Poisson, fornisce una relazione tra il potenziale elettrostatico e la densità di carica.

L'operatore ∇^2 è chiamato Laplaciano e a volte è indicato col simbolo Δ .

Somme di Ewald

Supponiamo di avere un sistema bidimensionale, come in figura, rappresentato con le *periodic boundary conditions*.

Vogliamo trovare l'energia elettrostatica totale delle cariche del box centrale, di lato L, con tutte le immagini delle altre cariche.



Scriviamo l'energia totale delle cariche q_i del box centrale come:

$$U_q = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{carica } i \text{ nel} \\ \text{box centrale}}} q_i \varphi(\mathbf{r}_i), \text{ in cui } \varphi \text{ rappresenta il potenziale elettrostatico.}$$

Per trovare il potenziale usando la formula di Poisson, abbiamo bisogno di conoscere la densità di carica $\rho(\mathbf{r})$. Se le cariche sono puntiformi questa è data da :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_j q_j \delta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_j q_j \delta(\|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{nL})\|)$$

in cui δ è la funzione delta di Dirac, j individua la carica j -esima nel box centrale e \mathbf{n} un vettore intero in due dimensioni che indica le immagini periodiche. Questa è una funzione periodica e si potrebbe calcolare utilizzando la rappresentazione di Fourier. Poiché è data da un insieme di funzioni di Dirac, questa non convergerà mai.

Per avere una funzione convergente si usa un *trucco*, che consiste sostituire alla distribuzione delle cariche vere un involuppo di distribuzioni Gaussiane centrate sulle stesse cariche con lo stesso valore della carica (Figure A e B per un caso unidimensionale di quattro cariche):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_j q_j (\alpha / \pi)^{3/2} \exp[-\alpha \|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{nL})\|^2]$$

include $\mathbf{n} = 0$

Large α takes ρ back to δ function

(1)

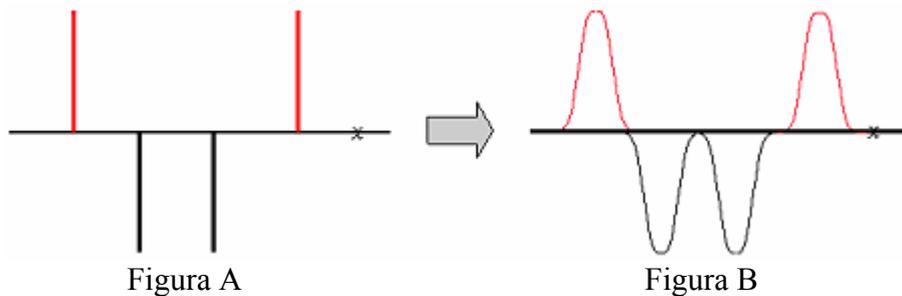


Figura A

Figura B

Ricordiamo che l'equazione di Poisson è : $\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r})$. Si può effettuare la trasformata di Fourier di ambo i membri, che fa passare dalla variabile \mathbf{r} alla variabile \mathbf{k} , cioè dallo spazio reale al

cosiddetto spazio reciproco. In questo caso la trasformata di Fourier, in termini di k discreto, si può scrivere:

$$F(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

dove abbiamo indicato con F sia la funzione sia la sua trasformata.

Quindi la trasformata di Fourier dell'equazione di Poisson, in un caso unidimensionale è

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \nabla^2 \varphi(x) e^{-ikx} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta^2 \varphi(x)}{\delta x^2} e^{-ikx} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} d \frac{\delta \varphi(x)}{\delta x} = \frac{\delta \varphi(x)}{\delta x} e^{-ikx} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} -ik \frac{\delta \varphi(x)}{\delta x} e^{-ikx} dx =$$

$$\dots = k^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) e^{-ikx} dx = k^2 \varphi(k)$$

in cui $\varphi(k)$ è la trasformata di Fourier di $\varphi(x)$. Il risultato finale è:

$$k^2 \varphi(\mathbf{k}) = -4\pi \rho(\mathbf{k}). \quad (2)$$

Nella (2) $\varphi(\mathbf{k})$ e $\rho(\mathbf{k})$ rappresentano le trasformate di Fourier di $\varphi(\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{r})$.

Per trovare il potenziale nello spazio reale $\varphi(\mathbf{r})$ occorre trovare la densità di carica nello spazio reciproco, ricavare dalla (2) $\varphi(\mathbf{k})$ e quindi farne l'antitrasformata.

La trasformata di Fourier della densità di carica espressa dalla (1) diventa, considerando un involuppo di Gaussiane:

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{V} \sum_j q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} e^{-k^2/4\alpha}$$

L'antitrasformata è:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_j \frac{4\pi q_j}{k^2} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)} e^{-k^2/4\alpha}$$

In teoria occorre sommare su k che va ad infinito, ma questa è una funzione che va a zero molto rapidamente all'aumentare di k .

Finalmente se abbiamo un insieme di cariche puntiformi, q_i , in un potenziale $\varphi(\mathbf{r})$, l'energia potenziale si può scrivere:

$$U_q = \frac{1}{2} \sum_i q_i \varphi(\mathbf{r}_i) =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi V}{k^2} e^{-k^2/4\alpha} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{V^2} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$$

product of identical sums

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi V}{k^2} e^{-k^2/4\alpha} |\rho(\mathbf{k})|^2$$

$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \sum_j q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}$

Equazione (3)

In realtà la nostra distribuzione di carica non è quella originale. Infatti, se supponiamo di avere inizialmente quattro cariche, due positive e due negative, distribuite su una retta, x , come in figura A, questa viene sostituita con quella di figura B. Quindi ogni carica puntiforme, indicata da un segmento rosso, interagisce con la distribuzione di figura B come nella figura C:

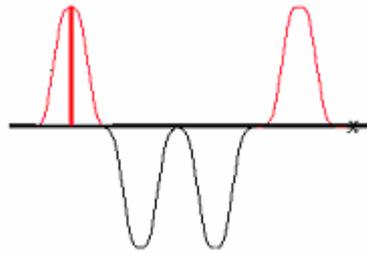


Figura C

Inoltre la carica puntiforme interagisce anche con la sua distribuzione (autointerazione).

Per far tornare le cose occorre:

- 1) eliminare l'autointerazione;
- 2) aggiungere una distribuzione di gaussiane di segno opposto a quella di figura B;
- 3) aggiungere la distribuzione di cariche puntiformi della figura A.

Autointerazione

Ora l'equazione di Poisson nel caso di una singola carica, q_j , distribuita secondo una Gaussiana, ha come soluzione $\varphi(r) = \frac{q_j}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha}r)$, in cui erf indica una funzione chiamata *funzione di errore*

$$\operatorname{erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt.$$

che nel punto $r=0$ diventa $\varphi(0) = 2q_j \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$ e quindi l'autointerazione è:

$$U_{\text{auto}} = \frac{1}{2} \sum_j q_j \varphi(0) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_j q_j^2$$

Aggiunta di gaussiane di segno opposto e delle cariche puntiformi

Alla distribuzione di figura B occorre aggiungere la distribuzione di figura D

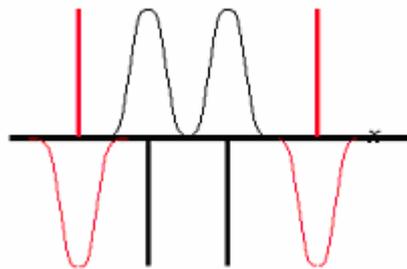


Figura D

Quindi al potenziale $\varphi(\mathbf{r})$ nell'equazione (3) va aggiunto il potenziale, $\Delta\varphi_j(\mathbf{r})$, derivante dalla distribuzione di figura D:

$$\Delta\varphi_j(\mathbf{r}) = \varphi_j^P(\mathbf{r}) - \varphi_j^G(\mathbf{r}) = \frac{q_j}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|} - \frac{q_j}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha}|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|) = \frac{q_j}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha}|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|)$$

in cui erfc è la cosiddetta *funzione di errore complementare* definita da:

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - \operatorname{erfc}(z)$$

Questo potenziale aggiuntivo dà luogo ad un'energia da aggiungere a quella dell'equazione (3) e cioè a:

$$\Delta U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j \neq j} q_i \Delta\varphi_j(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij})$$

e quindi l'energia totale è data da :

$$U_c = U_q(\alpha) - U_{\text{auto}}(\alpha) + \Delta U(\alpha)$$

In realtà ogni termine dipende dal valore di α ma la somma è indipendente. Per α un buon valore è generalmente $\alpha = 5L$.

In realtà la sfera di simulazione deve essere immaginata immersa in un mezzo continuo di costante dielettrica ϵ . Se mettiamo una carica al centro di una sfera immersa in un mezzo, nella cavità in cui c'è la carica, si avrà un potenziale dovuto alle cariche e ai dipoli indotti sulla superficie della sfera. Per quanto detto, ai contributi precedenti va aggiunto il potenziale dovuto ai dipoli di superficie, che ha l'espressione:

$$\varphi = \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_i q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad \text{nel cgs} \quad \text{o} \quad \varphi = \frac{1}{6\epsilon L^3} \left| \sum_i q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad \text{nel MKS}$$

Questo potenziale va a zero se la costante dielettrica del continuo è $\epsilon = \infty$.

Il potenziale totale è quindi dato dalla seguente espressione:

$$\varphi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\sum_{|\mathbf{n}|} q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(k|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j \frac{4\pi^2}{k^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4k^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right) - \frac{k}{\pi^{1/2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (1)$$

Nella (1) la sommatoria su \mathbf{k} è data dall'interazione carica-gaussiana, la prima sommatoria tiene conto delle correzioni ΔU , la terza sommatoria è dovuta alla U_{auto} e l'ultima è dovuta al mezzo esterno.

Una estensione delle somme di Ewald è data dal metodo *Particle/Particle mesh*.

Controllo dell'affidabilità dei risultati – Stima degli errori

J.M. Haile, *Molecular dynamics simulation*. Pag. 87-91 , 130-140. John Wiley&sons
 M.P. Allen e D.J. Tildsley *Computer simulation of liquids* pag 191-201 , 208-211 Clarendon Press-Oxford

Chi ha poca esperienza computazionale spesso ritiene che I calcolatori siano infallibili. In realtà la simulazione al calcolatore è una scienza sperimentale e pertanto i risultati sono soggetti a errori sistematici e errori statistici.

Gli errori sistematici possono essere di diverso tipo; i più comuni derivano dalla limitatezza spaziale del sistema, dalla scarsa equilibratura, errori di troncamento (sviluppi in serie) e di arrotondamento (precisione dei calcoli nel calcolatore).

Gli errori statistici derivano essenzialmente dalla correlazione tra i dati ottenuti.

E' bene verificare sempre che le leggi di conservazione siano rispettate. In particolare

Nell'ensemble microcanonico l'energia totale deve essere conservata

Nell'ensemble canonico l'energia cinetica deve essere conservata

La quantità di moto totale deve essere costante.

Il momento angolare totale deve essere costante.

N.B. gli accoppiamenti termici, poiché simulano l'interazione con un termostato esterno, non mantengono costanti le ultime due quantità. Le condizioni periodiche fanno sì che l'energia e la quantità di moto totale siano conservate e non il momento angolare totale.

Errore statistico

Nelle simulazioni di dinamica molecolare accade sovente di voler calcolare la media di una grandezza ottenuta da un insieme di τ_{run} dati accumulati durante la

$$\text{simulazione: } \langle A \rangle_{\text{run}} = \frac{1}{\tau_{\text{run}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{run}}} A(\tau)$$

Errore nelle fluttuazioni

Errore nella funzione di correlazione spaziale (g(r))

Errore nelle funzioni di correlazione

Correzione dei risultati

Apendice A - La delta di Dirac

J.M. Haile, *Molecular dynamics simulation*. Pag. 327-331. John Wiley&sons

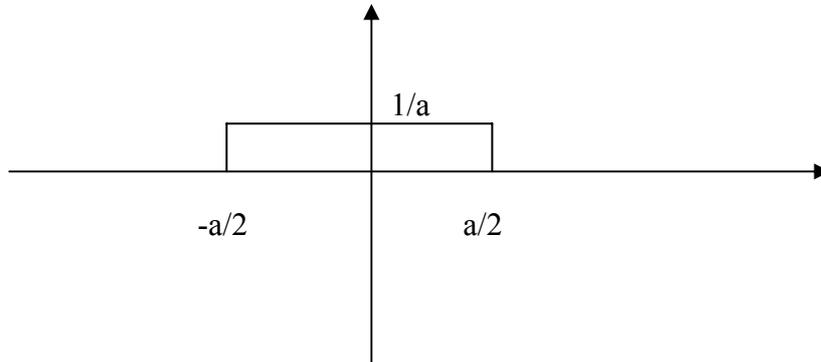
La funzione delta ha le seguenti proprietà:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) dx = 1 \quad (a)$$

e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0) \quad (b)$$

La funzione delta si può pensare come il limite per $a \rightarrow 0$ di una funzione rappresentata dal grafico



Questa funzione viene chiamata $\frac{1}{a} \text{rect}\left(\frac{x}{a}\right)$ e ha integrale pari a 1.

Per a che tende a zero la funzione diventa una delta. Si può dimostrare la (b). Supponiamo per semplicità che x_0 sia zero. La (b) diventa

$$\lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \frac{1}{a} \text{rect}\left(\frac{x}{a}\right) dx = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-a/2}^{+a/2} f(x) \frac{1}{a} dx = \lim_{a \rightarrow 0} \left[\frac{1}{a} (g(a/2) - g(-a/2)) \right] \quad (c)$$

essendo $g(x)$ una funzione la cui derivata è $f(x)$, cioè $g'(x) = f(x)$

La (c) rappresenta il limite di un rapporto incrementale centrato sullo zero e quindi il limite non è altro che $g'(0) = f(0)$.

La trasformata di Fourier della funzione delta è la funzione costante $F(\omega) = 1$.

Infatti

Si ha:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) e^{-i\omega x} dx = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-a/2}^{+a/2} \frac{1}{a} e^{-i\omega x} dx = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{e^{-i\frac{a}{2}\omega} - e^{+i\frac{a}{2}\omega}}{-ia\omega} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{2 \sin \frac{a}{2} \omega}{a\omega} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{\sin \frac{a}{2} \omega}{\frac{a}{2} \omega} = 1 \quad (d)$$

La (d) si può anche dimostrare dalle proprietà della trasformata di Fourier. Infatti per la (b)

Si ha

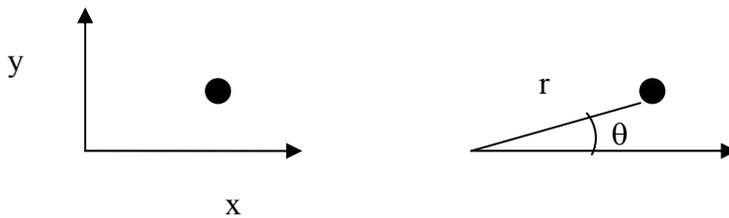
$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega x} \delta(x) dx = e^{-i\omega 0} = 1 \quad (e)$$

Quindi per la proprietà di dualità la trasformata di Fourier di una funzione costante C:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-i\omega x} dx = C \delta(\omega)$$

Appendice B - Numeri complessi

Ricordiamo che un numero complesso $z=x+iy$ è suscettibile di due rappresentazioni, una geometrica e l'altra trigonometrica, cioè se x e y rappresentano le coordinate di un punto nel piano x,y , lo stesso punto può essere espresso in coordinate polari r, θ , legate alle x,y da:



$$x=r\cos\theta \quad \text{e} \quad y=r\sin\theta$$

e quindi

$$z=x+iy=r(\cos\theta + i\sin\theta)$$

Ricordiamo infine che secondo la formula di Eulero

$$\cos\theta + i\sin\theta = e^{i\theta}$$

Per dimostrare la formula di Eulero basta ricordare che espandendo in serie di Taylor e^z , $\sin z$ e $\cos z$, si ha:

$$e^z = 1 + z + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} + \dots, \quad (1)$$

$$\sin z = z - \frac{z^3}{3!} + \frac{z^5}{5!} - \frac{z^7}{7!} + \dots \quad (2)$$

$$\cos z = 1 - \frac{z^2}{2!} + \frac{z^4}{4!} - \frac{z^6}{6!} + \dots \quad (3)$$

Sostituendo nella (1) iz a z , si ha che

$$e^{iz} = 1 + iz - \frac{z^2}{2!} - i\frac{z^3}{3!} + \dots$$

e quindi

$$e^{iz} = \cos z + i \sin z \quad \text{QED} \quad (4)$$

Il *modulo complesso* di un numero complesso, $x+iy$, indicato con $|x+iy|$ è:

$$|x + iy| = \sqrt{x^2 + y^2}$$

e poiché $x+iy=r\exp(i\theta)$, si ha che

$$|x+iy|=r$$
