

Parte III

Equazioni differenziali ordinarie con condizioni iniziali

8 Propagare le equazioni del moto

Supponiamo di voler trovare la legge oraria di un punto materiale di massa m , vincolato a muoversi lungo la direzione x , su cui agisce la forza (diretta anch'essa lungo x) $F(x, v, t)$, dove $v = dx/dt$. Inoltre, supponiamo di conoscere all'istante iniziale t_0 i valori $x_0 = x(t_0)$, $v_0 = v(t_0)$. Ossia dobbiamo risolvere il sistema:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt}(t) = v(t) \\ \frac{dv}{dt}(t) = \frac{F(x(t), v(t), t)}{m} \end{cases} \quad (109)$$

con le condizioni iniziali:

$$\begin{cases} x_0 = x(t_0) \\ v_0 = v(t_0) \end{cases} \quad (110)$$

Per volontà di generalizzazione introduciamo il vettore $\mathbf{y}(t)$:

$$\mathbf{y}(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ v(t) \end{pmatrix} \quad (111)$$

cosicché il nostro problema viene scritto come:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{y}(t), t) \\ \mathbf{y}_0 = \mathbf{y}(t_0) \end{cases} \quad (112)$$

dove abbiamo posto:

$$\mathbf{f}(\mathbf{y}(t), t) = \begin{pmatrix} v(t) \\ \frac{F(x(t), v(t), t)}{m} \end{pmatrix} \quad (113)$$

e

$$\mathbf{y}_0 = \begin{pmatrix} x_0 \\ v_0 \end{pmatrix} \quad (114)$$

Tale notazione ci permette non solo una facile generalizzazione nel caso di più gradi di libertà (es. dimensioni spaziali e numero di punti materiali) ma anche ci permette di generalizzare al caso di equazioni differenziali ordinarie di ordine arbitrario. Infatti, l'equazione generica:

$$\frac{d^n y}{dt^n}(t) = f\left(y(t), \frac{dy}{dt}(t), \frac{d^2 y}{dt^2}(t), \dots, \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}}(t), t\right) \quad (115)$$

può essere posta nella stessa forma di Eq. 112 definendo:

$$\mathbf{y}(t) = \begin{pmatrix} y(t) \\ \frac{dy}{dt}(t) \\ \frac{d^2 y}{dt^2}(t) \\ \dots \\ \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}}(t) \end{pmatrix} \quad (116)$$

e definendo

$$\mathbf{f}(\mathbf{y}(t), t) = \begin{pmatrix} \frac{dy}{dt}(t) \\ \frac{d^2 y}{dt^2}(t) \\ \frac{d^3 y}{dt^3}(t) \\ \dots \\ f\left(y(t), \frac{dy}{dt}(t), \frac{d^2 y}{dt^2}(t), \dots, \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}}(t), t\right) \end{pmatrix} \quad (117)$$

Per risolvere numericamente Eq. 112 discretizziamo l'asse temporale ponendo:

$$t_i = t_0 + i\Delta t \quad i \in \mathbb{Z} \quad (118)$$

e usiamo anche la notazione:

$$\mathbf{y}_i = \mathbf{y}(t_i) \quad (119)$$

Anche in questo caso cominciamo con l'individuare un metodo intuitivo per poi razionalizzarlo in metodi più accurati. Supponiamo di conoscere \mathbf{y}_i e di voler calcolare \mathbf{y}_{i+1} , possiamo pensare che con una certa approssimazione si possa considerare $\mathbf{f}(\mathbf{y}(t), t)$ costante tra t_i e t_{i+1} , allora possiamo porre:

$$\mathbf{y}_{i+1} \approx \mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{y}_i, t_i) \Delta t \quad (120)$$

tale metodo prende il nome di **METODO DI EULERO ESPLICITO** andiamo ora a studiarne l'accuratezza. Possiamo vedere la funzione $\mathbf{f}(\mathbf{y}(t), t)$ come funzione di solo t , allora:

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + \int_{t_i}^{t_{i+1}} \mathbf{f}(\mathbf{y}(t), t) dt \quad (121)$$

e se applichiamo il metodo dei rettangoli naif, troviamo proprio il metodo di Eulero esplicito:

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{y}_i, t_i) \Delta t + O(\Delta t^2) \quad (122)$$

Avremmo potuto anche applicare il metodo dei rettangoli naif scegliendo l'estremo di integrazione opposto, in questo caso si trova il **METODO DI EULERO IMPLICITO** :

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{y}_{i+1}, t_{i+1}) \Delta t + O(\Delta t^2) \quad (123)$$

notiamo che il vettore \mathbf{y}_{i+1} compare in ambo i membri dell'uguaglianza. Ciò significa che il problema di risolvere Eq. 123 è un problema *autoconsistente* e andrà risolto con tecniche iterative. Mentre la formula del metodo di Eulero esplicito, in Eq. 122, è di immediata valutazione.

Come fatto nella Sezione 4 per ottenere un'accuratezza maggiore andiamo a considerare più punti per l'integrazione. Il **METODO LEAP-FROG O METODO DI STÖRMER-VERLET** si ottiene applicando la regola dei rettangoli nell'intervallo $[t_{i-1}, t_{i+1}]$:

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + \int_{t_{i-1}}^{t_{i+1}} \mathbf{f}(\mathbf{y}(t), t) dt = \mathbf{y}_{i-1} + 2\mathbf{f}(\mathbf{y}_i, t_i) \Delta t + O(\Delta t^3) \quad (124)$$

come si vede tale metodo è *esplicito* ossia il termine a destra dell'uguale non dipende da termini in $i+1$ ed è quindi di immediata valutazione. Attenzione dovrà essere posta nel trovare il punto \mathbf{y}_1 visto che non conosciamo \mathbf{y}_{-1} .

Il **METODO DI CRANK-NICOLSON** si trova applicando il metodo dei trapezi all'intervallo $[t_i, t_{i+1}]$:

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + \int_{t_i}^{t_{i+1}} \mathbf{f}(\mathbf{y}(t), t) dt = \mathbf{y}_i + \frac{1}{2} (\mathbf{f}(\mathbf{y}_{i+1}, t_{i+1}) + \mathbf{f}(\mathbf{y}_i, t_i)) \Delta t + O(\Delta t^3) \quad (125)$$

esso è quindi un metodo *implicito*.

Per ottenere accuratezze ancora maggiori sono state elaborate diverse strategie. Di particolare diffusione sono quelle dei metodi di **RUNGE-KUTTA**. L'idea è di calcolare \mathbf{y}_{i+1} usando valori (approssimati) per un insieme di punti $\{\mathbf{y}_{i+\epsilon}\}$ per tempi compresi tra t_i e t_{i+1} . A guisa d'esempio vediamo il metodo **EXPLICIT MIDPOINT EULERO**. Cominciamo con l'utilizzare la regola dei rettangoli:

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + \int_{t_i}^{t_{i+1}} \mathbf{f}(\mathbf{y}(t), t) dt = \mathbf{y}_i + \mathbf{f}\left(\mathbf{y}_{i+\frac{1}{2}}, t_{i+\frac{1}{2}}\right) \Delta t + O(\Delta t^3) \quad (126)$$

che offre un'accuratezza di $O(\Delta t^3)$. Però noi non conosciamo $\mathbf{y}_{i+\frac{1}{2}}$, per calcolarlo con precisione $O\left(\left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2\right)$ possiamo usare il metodo di Eulero esplicito:

$$\mathbf{y}_{i+\frac{1}{2}} = \mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{y}_i, t_i) \frac{\Delta t}{2} + O\left(\left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2\right) \quad (127)$$

cosicché si trova:

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + \mathbf{f}\left(\mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{y}_i, t_i) \frac{\Delta t}{2}, t_{i+\frac{1}{2}}\right) \Delta t + O(\Delta t^2) \quad (128)$$

Come si vede l'accuratezza è dell'ordine $O(\Delta t^2)$ invece di $O(\Delta t^3)$ come potremmo aspettarci in prima battuta. Lo si può capire analizzando la dipendenza da Δt della funzione errore:

$$E(\Delta t) = \mathbf{y}_{i+1}(\Delta t) - \left(\mathbf{y}_i + \mathbf{f} \left(\mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{y}_i, t_i) \frac{\Delta t}{2}, t_i + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \right) \quad (129)$$

dove, in questo caso, $\mathbf{y}_{i+1}(\Delta t)$ è inteso come il valore esatto. Espandiamo $E(\Delta t)$ in funzione di Δt :

$$E(\Delta t) = \mathbf{y}_{i+1}(0) + \frac{d\mathbf{y}_i}{dt} \Delta t + O(\Delta t^2) - \mathbf{y}_i - \left(\mathbf{f}(\mathbf{y}_i, t_i) + O\left(\frac{\Delta t}{2}\right) \right) \Delta t \quad (130)$$

dal fatto che $\mathbf{y}_{i+1}(0) = \mathbf{y}_i$ e che $\frac{d\mathbf{y}_i}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{y}_i, t_i)$, troviamo:

$$E(\Delta t) = O(\Delta t^2) \quad (131)$$

Nonostante l'esempio precedente i metodi di Runge-Kutta permettono di ottenere accuratze migliori rispetto ai metodi visti prima. Il metodo di questo tipo più conosciuto ed usato è il metodo di **RUNGE-KUTTA** a 4 punti (normalmente chiamato semplicemente metodo di RUNGE_KUTTA). È definito dal seguente schema che è di ordine $O(\Delta t^5)$:

$$\begin{cases} \mathbf{Y}_1 &= \mathbf{y}_i \\ \mathbf{Y}_2 &= \mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{Y}_1, t_i) \frac{\Delta t}{2} \\ \mathbf{Y}_3 &= \mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{Y}_2, t_i + \frac{\Delta t}{2}) \frac{\Delta t}{2} \\ \mathbf{Y}_4 &= \mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{Y}_3, t_i + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t \\ \mathbf{y}_{i+1} &= \mathbf{y}_i + [\mathbf{f}(\mathbf{Y}_1, t_i) + 2\mathbf{f}(\mathbf{Y}_2, t_i + \frac{\Delta t}{2}) + 2\mathbf{f}(\mathbf{Y}_3, t_i + \frac{\Delta t}{2}) + \mathbf{f}(\mathbf{Y}_4, t_i)] \frac{\Delta t}{6} \end{cases} \quad (132)$$

8.1 Risolvere equazione auto-consistenti

Negli schemi impliciti compaiono equazioni di tipo auto-consistente in cui i coefficienti dell'equazione dipendono dalla soluzione stessa. Ad esempio nel metodo di Eulero implicito dobbiamo risolvere:

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{y}_{i+1}, t_{i+1}) \Delta t$$

Una possibilità è usare il seguente metodo iterativo: cominciamo con la prima stima di \mathbf{y}_{i+1} che chiamiamo $\mathbf{y}_{i+1,0}$ e poniamo $\mathbf{y}_{i+1,0} = \mathbf{y}_i$, poi troviamo la seconda stima come $\mathbf{y}_{i+1,1} = \mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{y}_{i+1,0}, t_{i+1})$, e la terza come $\mathbf{y}_{i+1,2} = \mathbf{y}_i + \mathbf{f}(\mathbf{y}_{i+1,1}, t_{i+1})$, e continuiamo in questo modo finché $\mathbf{y}_{n+1} = \mathbf{y}_n$ a meno di un opportuno valore soglia.

8.2 Errore Metodologico

Come abbiamo visto nel caso di derivate, integrali, soluzione di equazioni differenziali, i vari metodi presentati offrono accuratze diverse. Per errore metodologico si intende la differenza tra la soluzione esatta e la soluzione numerica, supponendo per questa di non avere errori dovuti alla precisione di calcolo (come il roundoff error). In pratica l'indicazione dell'accuratezza come in $O(\Delta t^n)$ è un'indicazione dell'errore metodologico.

8.3 Esempio: oscillatore armonico

Applichiamo ora a guisa d'esempio i metodi descritti nelle sezioni precedenti al caso di un oscillatore armonico unidimensionale. Le corrispondenti funzioni $\mathbf{y}(t)$ e $\mathbf{f}(\mathbf{y}, t)$ sono:

$$\mathbf{y}(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ v(t) \end{pmatrix} \quad (133)$$

e

$$\mathbf{f}(t) = \begin{pmatrix} v(t) \\ -\frac{k}{m}x(t) \end{pmatrix} \quad (134)$$

Per la nostra simulazione numerica scegliamo $m = 1$, $k = 1$, $x(t_0 = 0) = 0.1$, $v(t_0 = 0) = 0$, e $\Delta t = 0.1$. In Figura 7 (a) mostriamo l'evoluzione temporale di $x(t)$ calcolata con i metodi di Eulero esplicito e di Runge Kutta (ordine 4) per $N = 500$ punti sull'asse t . Ci si accorge che dopo le prime oscillazioni i due metodi differiscono e chiaramente l'energia meccanica del sistema non è conservata (come ci si aspetta invece per il sistema fisico) con il metodo di Eulero, infatti si vede che con tale metodo l'energia diverge (panello b).

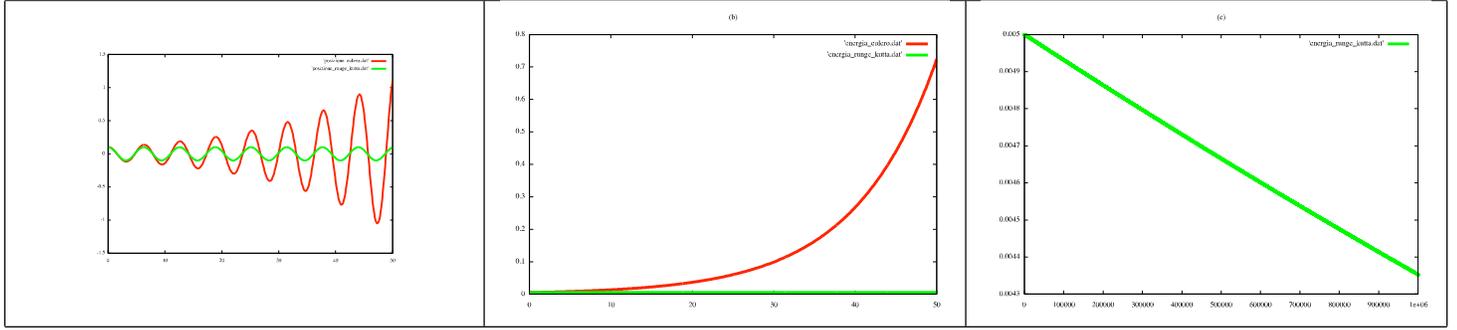


Figura 7: Evoluzione temporale di un oscillatore armonico (vedi testo). (a) funzione posizione calcolata con il metodo di Eulero esplicito (rosso) e con il metodo di Runge-Kutta (verde). (b) funzione energia meccanica calcolata con il metodo di Eulero esplicito (rosso) e con il metodo di Runge-Kutta (verde). (c) funzione energia meccanica calcolata con il metodo di Runge Kutta.

Dal pannello (c) si vede che l'energia meccanica su scale temporali più grandi non è conservata nemmeno nel caso di Runge Kutta. In questo caso la variazione dell'energia è lineare rispetto al tempo sebbene tali variazioni siano molto piccole.

Nel caso ci interessino le proprietà di un sistema fisico (conservativo) su scale di tempo grandi dovrò utilizzare metodi di integrazione che garantiscano una sufficiente conservazione dell'energia.

9 Evoluzione temporale di un sistema Hamiltoniano

Per analizzare le proprietà dell'evoluzione temporale dei sistemi fisici consideriamo sistemi conservativi che quindi possono essere descritti tramite l'approccio di Hamilton. Ci ricordiamo che la funzione di Hamilton:

$$H(\{q_i\}, \{p_i\}) = T(\{q_i\}, \{p_i\}) + V(\{q_i\}, \{p_i\}) \quad (135)$$

è pari all'energia E del sistema e valgono le relazioni

$$\frac{d}{dt}q_i = \frac{\partial}{\partial p_i}H \quad (136)$$

e

$$\frac{d}{dt}p_i = -\frac{\partial}{\partial q_i}H \quad (137)$$

per una funzione generica $A(\{q_i\}, \{p_i\}, t)$, che generalmente corrisponde ad una quantità osservabile, vale la relazione:

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (138)$$

dove abbiamo usato le parentesi di Poisson:

$$\{A, B\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right) \quad (139)$$

da cui si ricava subito la conservazione dell'energia. Il teorema di Liouville ci dice che se consideriamo ad un tempo t_0 un certo volume nello spazio delle fasi $\{q_i\} \times \{p_i\}$ tale volume si conserva se consideriamo la trasformazione $\{q_i\} \times \{p_i\} \rightarrow \{q'_i\} \times \{p'_i\}$, corrispondente all'evoluzione temporale del sistema da t_0 a t_1 , allora il volume nello spazio delle fasi resta costante.

Anche i metodi per propagare le equazioni del moto che abbiamo visto precedentemente costituiscono delle mappe $\{q_i\} \times \{p_i\} \rightarrow \{q'_i\} \times \{p'_i\}$ se tali mappe preservano il volume vengono dette *simplettiche*. Quindi parleremo di metodi *simplettici* e metodi *non-simplettici*. Si è visto che i metodi *simplettici* conservano l'energia molto meglio degli altri metodi anche se in genere si osservano delle oscillazioni attorno ad un valor medio. I metodi: Eulero esplicito, Eulero implicito, midpoint explicit Euler, Runge-Kutta 4, sono tutti non-simplettici e quindi non conservano l'energia. Il metodo di Störmer- Verlet invece è simplettico per questa ragione è il metodo usato nelle applicazioni di dinamica molecolare.

Possiamo anche rendere simplettici i metodi visti precedentemente. In particolare il **METODO DI EULERO SIMPLETTICO** è definito dalla regola:

$$\begin{cases} q_{i,n+1} &= q_{i,n} + \frac{\partial H(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_{n+1})}{\partial p_i} \Delta t \\ p_{i,n+1} &= p_{i,n} - \frac{\partial H(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_{n+1})}{\partial q_i} \Delta t \end{cases} \quad (140)$$

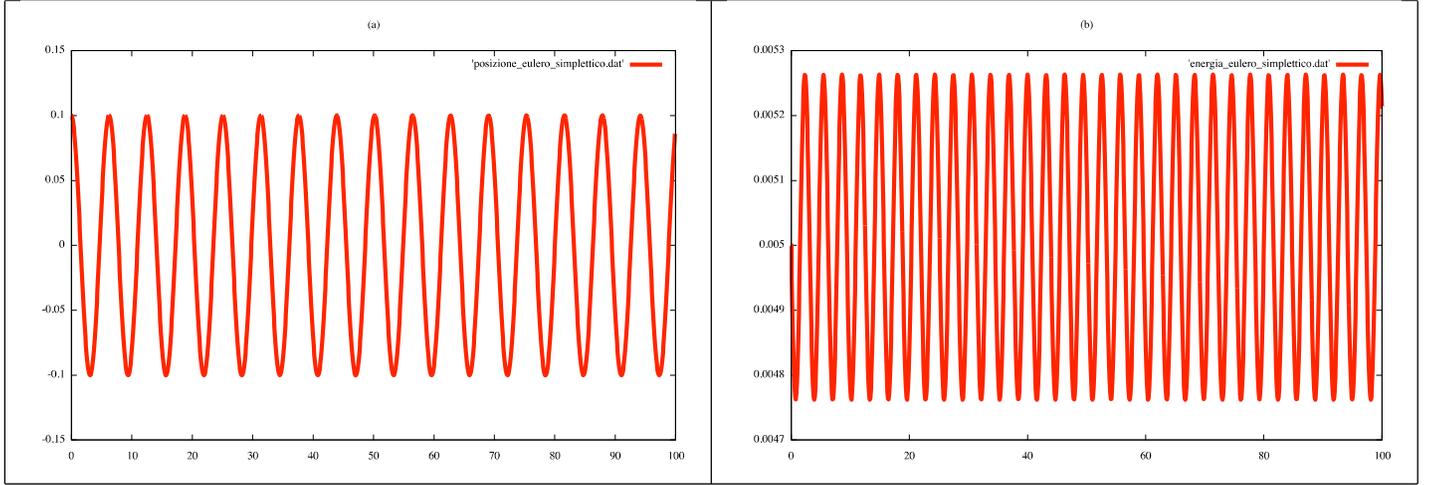


Figura 8: Oscillatore armonico calcolato con il metodo di Eulero simplettico: (a) funzione posizione (b) funzione energia

dove con n indichiamo l'indice di tempo, con i , l'indice di coordinata e con \mathbf{q} e \mathbf{p} l'insieme delle coordinate e dei relativi momenti generalizzati. E'interessante vedere l'applicazione di tale metodo nel caso di un sistema descritto da coordinate cartesiane in cui l'energia potenziale dipende solo dalle coordinate:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1, N} \frac{p_i^2}{m_i} + V(\mathbf{q}) \quad (141)$$

dove m_i è la massa relativa al punto materiale a cui appartiene la i -esima coordinata e N è il numero di coordinate. Vale $p_i = m_i v_i = m_i \frac{dq_i}{dt}$. Applicando Eq. 140, troviamo:

$$\begin{cases} q_{i,n+1} &= q_{i,n} + \frac{p_{i,n+1}}{m_i} \Delta t + O(\Delta t^2) \\ p_{i,n+1} &= p_{i,n} + F_i(\mathbf{q}_n) \Delta t + O(\Delta t^2) \end{cases} \quad (142)$$

dove la forza agente sulla coordinata i è data da $F_i(\mathbf{q}) = -\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial q_i}$. L'uso di tale metodo risulta semplice: prima computo tutti i $p_{i,n+1}$ e successivamente calcolo i $q_{i,n+1}$. In Figura 8 riportiamo i risultati per l'oscillatore armonico usando gli stessi parametri usati nella sezione precedente. Si vede chiaramente che l'energia meccanica oscilla attorno ad un valore costante.

Si può vedere che il valore medio dell'energia resta costante anche sui tempi grandi.

9.1 Sistemi sottoposti a vincoli

Consideriamo un sistema che sia sottoposto a uno (o più) vincoli olonomi riguardanti le sole coordinate spaziali, ossia scrivibile come:

$$f(\mathbf{q}) = a \quad (143)$$

ad esempio potrei studiare un pendolo semplice in coordinate cartesiane e imporre che la distanza tra massa e un punto fisso resti sempre costante. Posso inserire il vincolo nell'Hamiltoniana tramite l'introduzione di un moltiplicatore di Lagrange:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rightarrow H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \lambda(f(\mathbf{q}) - a) \quad (144)$$

questo risulta in un termine forza aggiuntivo:

$$\frac{d}{dt} p_i = -\frac{\partial}{\partial q_i} H' = F_i(\mathbf{q}) + G_i \quad (145)$$

dove la forza G_i dovuta al vincolo è data da:

$$G_i = \lambda \frac{\partial f(\mathbf{q})}{\partial q_i} \quad (146)$$

Per utilizzare il metodo di Eulero Simplettico nel caso di uno (o più) vincoli, possiamo usare il seguente algoritmo:

1. Calcolo i p_i in funzione di λ : $p_{i,n+1}(\lambda) = p_i + F_i(\mathbf{q}) \Delta t + \lambda \frac{\partial f(\mathbf{q})}{\partial q_i}$

2. Calcolo i q_i in funzione dei $p_{i,n+1}(\lambda)$: $q_{i,n+1} = q_i + \frac{p_{i+1}(\lambda)}{m_i} \Delta t$
3. Scelgo λ in modo tale che il vincolo sia soddisfatto per i punti $q_{i,n+1}$

10 Dinamica molecolare

La possibilità di ricavare il comportamento fisico su scala macroscopica di un sistema a partire dal comportamento microscopico dei suoi componenti (ad esempio il comportamento di un gas a partire dalle molecole che lo compongono) è uno dei grandi obiettivi della ricerca fisica moderna. Grazie ai calcolatori moderni possiamo simulare sistemi contenenti fino a qualche milione di atomi. Anche se questo numero è molto minore del numero di Avogadro è lo stesso sufficiente per calcolare una grande quantità di grandezze interessanti.

10.1 L'approssimazione di Born-Oppenheimer

Consideriamo un sistema quantistico composto da N_{at} nuclei atomici puntiformi, di carica Z_I e massa M_I con I indice di nucleo, e da N_{el} elettroni. Nel limite non relativistico il sistema è descritto dalla seguente eq. di Schroedinger tempo indipendente (tralasciamo qui i gradi di libertà degli spin elettronici):

$$\left(\sum_{I=1, N_{at}} -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \sum_{i=1, N_{el}} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{I_i} \frac{eZ_i}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \times \quad (147)$$

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}) = E_{tot} \Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}) \quad (148)$$

dove e è la carica ed m la massa dell'elettrone. Grazie alla grande differenza di massa tra neutrone/protone ed elettrone, è possibile separare i gradi di libertà elettronici da quelli dei nuclei e scrivere:

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}) = \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}) \quad (149)$$

dove i gradi di libertà dei nuclei entrano come parametri nella funzione d'onda elettronica ψ :

$$\left(\sum_{i=1, N_{el}} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{I_i} \frac{eZ_i}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}) = E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}) \quad (150)$$

Il termine $E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}})$ è quindi l'energia potenziale per il sistema dei gradi di libertà nucleari:

$$\left(\sum_{I=1, N_{at}} -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \sum_{I, J} \frac{Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}) \right) \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}) = E_{tot} \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}) \quad (151)$$

In molti casi è possibile fare un'ulteriore approssimazione e trattare i nuclei atomici come particelle classiche. In tale caso la funzione E_{el} diviene la funzione energia potenziale del sistema. Le equazioni del moto diventano:

$$M_I \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{R}_I(t) = -\nabla_I E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}) + \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^2} \frac{4\pi\epsilon_0 \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (152)$$

10.2 Density functional theory

La teoria del funzionale della densità o *density functional theory* (DFT) è una delle approssimazioni più usate per trattare il problema quantistico elettronico e trovare E_{el} . Infatti una trattazione diretta del problema presenterebbe un costo di calcolo che varia esponenzialmente con il numero di elettroni. Questo è dovuto che per rappresentare, o meglio immagazzinare nel computer, una funzione d'onda generica a N elettroni interagenti abbiamo bisogno di M^{3N} punti dove M sono i punti di griglia che usiamo in una singola direzione Cartesiana. La DFT è una teoria rigorosa per trasformare il problema in quello di N elettroni *non*-interagenti. In questo caso ho da rappresentare un N volte una funzione d'onda per un singolo elettrone. Quindi, in totale, ho NM^3 punti da immagazzinare. Le N funzioni d'onda sono poi tra di loro ortogonali. Esse sono soluzioni delle equazioni dette di Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{I=1, N_{at}} \frac{eZ_I}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int d\mathbf{r}' \frac{en(\mathbf{r})}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[n](\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (153)$$

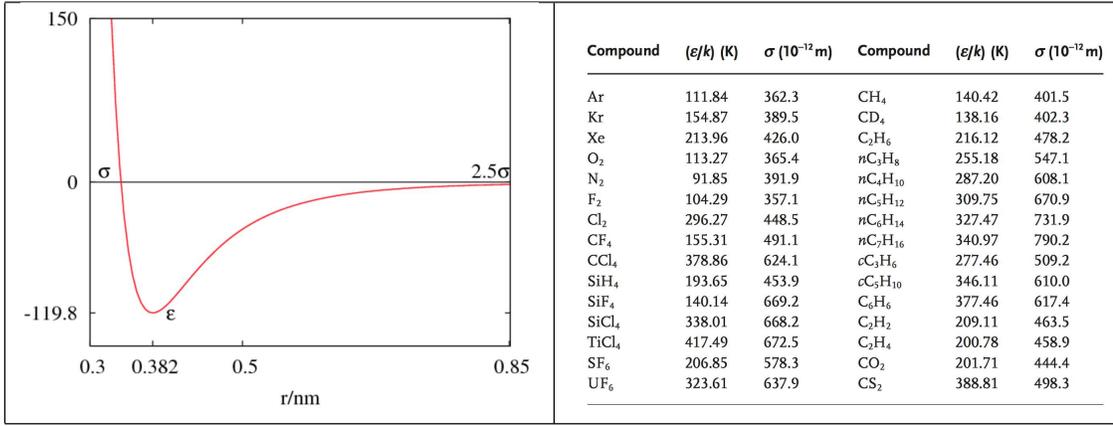


Figura 9: Potenziale di Lennard-Jones (sinistra) e alcuni valori tipici per i parametri ϵ e σ (destra)

dove n è la densità elettronica:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1, N_{el}} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (154)$$

$V_{xc}[n]$ è un funzionale (funzione di funzione) della densità detto di *correlazione e scambio*. Questo significa che le equazioni di Kohn-Sham sono auto-consistenti. Sebbene la forma esatta di V_{xc} non sia conosciuta esistono approssimazioni molto efficaci. Le più semplici sono locali, ossia possono essere scritte come: $V_{xc}[n(\mathbf{r})](\mathbf{r})$ o $V_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})](\mathbf{r})$. L'energia del sistema è poi ottenuta da:

$$E_{el}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}) = \sum_{i=1, N_{el}} \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_i \rangle + \sum_I \int d\mathbf{r} \frac{eZ_I n(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (155)$$

10.3 Force fields empirici

Invece di calcolare E_{el} tramite metodi di meccanica quantistica è anche possibile usare delle forme approssimate molto semplici ed empiriche detti campi di forza o *force fields*. Il più semplice è stato introdotto nel 1931 da Lennard-Jones. Consideriamo per semplicità un sistema di N atomi (o molecole) di una sola specie di massa m . Sia \mathbf{r}_i la posizione dell' i -esimo atomo e \mathbf{v}_i la sua velocità. **LENNARD-JONES** introdusse una semplice approssimazione per l'energia potenziale data da una coppia di atomi i, j che dipende solamente dalla loro distanza $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$:

$$U_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (156)$$

tale energia potenziale è riportata in Figura 9. Il termine di potenza 6 è attrattivo e agisce sulle distanze di separazione grandi e origina la forza di Van der Waals. Il termine di potenza 12 è repulsivo ed agisce sulle corte distanze. L'energia ϵ corrisponde alla profondità della buca di potenziale, mentre σ definisce il raggio d'azione della componente repulsiva. In Figura 9 riportiamo anche dei valore tipici usati nelle simulazioni.

L'energia totale del sistema viene quindi scritta come:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad (157)$$

dove il fattore $\frac{1}{2}$ evita di contare due volte la stessa coppia di atomi. Siccome per ogni coppia di atomi i, j il loro contributo all'energia potenziale dipende solo dalla distanza relativa r_{ij} allora la corrispondente forza sarà centrale e quindi diretta lungo l'asse $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Si può facilmente mostrare che tale contributo (agente sull'atomo i) assume la forma seguente:

$$\mathbf{f}_i = \frac{24\epsilon}{r_{ij}^2} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (158)$$

11 I propagatori di Verlet

Per integrare (propagare) le equazioni del moto nei problemi di dinamica molecolare sono richiesti metodi symplettici che quindi conservino l'energia. I metodi più usati sono quelli di Verlet.

METODO LEAP FROG: usiamo l'integrazione con il metodo dei rettangoli come in Eq. 124 ma consideriamo i tempi sui cui calcoliamo le velocità traslati di $\Delta t/2$:

1. Inizializzo l'algoritmo calcolando le velocità, con l'algoritmo di Eulero, $\mathbf{v}_{i,\frac{1}{2}} = \mathbf{v}_{i,0} + \frac{1}{2m_i}\mathbf{f}_{i,0}\Delta t + O(\Delta t^2)$
2. Calcolo le posizioni $\mathbf{r}_{i,n+1} = \mathbf{r}_{i,n} + \mathbf{v}_{i,n+\frac{1}{2}}\Delta t + O(\Delta t^3)$
3. Calcolo le velocità: $\mathbf{v}_{i,n+\frac{1}{2}} = \mathbf{v}_{i,n-\frac{1}{2}} + \frac{1}{m_i}\mathbf{f}_{i,n}\Delta t + O(\Delta t^3)$
4. Torno al punto 2 e continuo il ciclo.

Si vede che il primo passo ha un'accuratezza $O(\Delta t^2)$, normalmente questo non è un problema perché nella dinamica molecolare di solito interessano le medie su tempi grandi, ad ogni modo per migliorare l'accuratezza del primo passo potrei usare un'algoritmo come Crank-Nicolson

METODO STÖRMER-VERLET: questo algoritmo coinvolge il calcolo delle sole posizioni:

Si parte dalla formula di Eq. 24 per $\frac{d^2\mathbf{r}_{i,n}}{dt^2}$:

$$\frac{d^2\mathbf{r}_{i,n}}{dt^2} = \frac{\mathbf{r}_{i,n+1} - 2\mathbf{r}_{i,n} + \mathbf{r}_{i,n-1}}{\Delta t^2} + O(\Delta t^2) = \frac{1}{m_i}\mathbf{f}_{i,n} \quad (159)$$

risolvendo per $\mathbf{r}_{i,n+1}$, troviamo:

$$\mathbf{r}_{i,n+1} = 2\mathbf{r}_{i,n} - \mathbf{r}_{i,n-1} + \frac{1}{m}\mathbf{f}_{i,n}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (160)$$

l'algoritmo risultante sarà:

1. Inizializzo calcolando, tramite Taylor, $\mathbf{r}_{i,1} = \mathbf{r}_{i,0} + \mathbf{v}_{i,0}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{1}{m_i}\mathbf{f}_{i,0}\Delta t^2 + O(\Delta t^3)$
2. Calcolo $\mathbf{r}_{i,n+1} = 2\mathbf{r}_{i,n} - \mathbf{r}_{i,n-1} + \frac{1}{m_i}\mathbf{f}_{i,n}\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$
3. Torno a 2 e continuo il ciclo

Questo algoritmo non coinvolge il calcolo delle velocità, queste possono essere calcolate come $\mathbf{v}_{i,n} = \frac{\mathbf{r}_{i,n+1} - \mathbf{r}_{i,n-1}}{2\Delta t}$ ma con accuratezza solo di $O(\Delta t^2)$.

METODO VELOCITY-VERLET: questo algoritmo permette maggior accuratezza per la velocità e risulta essere il più usato. Si parte dallo sviluppo in serie di Taylor:

$$\mathbf{r}_{i,n+1} = \mathbf{r}_{i,n} + \mathbf{v}_{i,n}\Delta t + \frac{1}{2m_i}\mathbf{f}_{i,n}\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (161)$$

e poi si ricava la velocità tramite l'integrazione con il metodo dei trapezi:

$$\mathbf{v}_{i,n+1} = \mathbf{v}_{i,n} + \frac{1}{2m_i}(\mathbf{f}_{i,n} + \mathbf{f}_{i,n+1})\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (162)$$

In pratica l'algoritmo segue il seguente schema:

1. Calcolo $\mathbf{r}_{i,n+1} = \mathbf{r}_{i,n} + \mathbf{v}_{i,n}\Delta t + \frac{1}{2m_i}\mathbf{f}_{i,n}\Delta t^2 + O(\Delta t^3)$
2. Calcolo $\mathbf{v}_{i,n+1} = \mathbf{v}_{i,n} + \frac{1}{2m_i}(\mathbf{f}_{i,n} + \mathbf{f}_{i,n+1})\Delta t + O(\Delta t^3)$
3. Ritorno a 1 e continuo il ciclo

12 Simulazione di sistemi estesi: condizioni al contorno

Se la nostra simulazione di dinamica molecolare riguarda un sistema isolato, come ad esempio una (nano)-goccia o un *cluster* di atomi non ci sono particolari accorgimenti riguardo il trattamento delle coordinate spaziali. Diverso il caso in cui vogliamo studiare un sistema esteso, come ad esempio un liquido o un solido. In questo caso visto che siamo limitati ad un numero relativamente piccolo di atomi (rispetto al numero di Avogadro) se confinassimo il nostro sistema in un volume dello spazio, che per semplicità considereremo sempre cubico, avremmo che gli effetti di superficie sarebbero troppo rilevanti da non permettere la simulazione del sistema esteso (o *bulk*).

Un metodo semplice per ovviare a questo problema è l'introduzione di **CONDIZIONI AL CONTORNO PERIODICHE**: consideriamo un sistema di N atomi in una cella di simulazione cubica di lato L . Gli atomi hanno coordinate \mathbf{r}_i entro il cubo. Allora andiamo a considerare anche tutte le *repliche periodiche* del nostro sistema:

$$\mathbf{r}_{i,(i_x,i_y,i_z)} = \mathbf{r}_i + i_x L \hat{\mathbf{x}} + i_y L \hat{\mathbf{y}} + i_z L \hat{\mathbf{z}} \quad i_x, i_y, i_z \in \mathbb{Z} \quad (163)$$

in pratica è come se un atomo uscisse da una faccia del cubo per rientrare dalla faccia opposta. La generazione di un numero in principio infinito di repliche porta però a dei problemi nel calcolo delle forze e dell'energia. Nel caso di un'energia potenziale del tipo di Lennard-Jones, è stato mostrato che per $L \gtrsim 6\sigma$, possiamo limitarci a considerare per ogni coppia di indici $i, j = 1, N$ solo la particolare scelta di repliche (i_x, i_y, i_z) (j_x, j_y, j_z), dette *primi* vicini, che minimizza la distanza tra

$$|\mathbf{r}_{i,(i_x,i_y,i_z)} - \mathbf{r}_{j,(j_x,j_y,j_z)}| \quad (164)$$

tale distanza minima la denotiamo allora di nuovo con r_{ij} e quindi possiamo trattare solo $\frac{1}{2}N \times (N - 1)$ coppie di atomi e usare per l'energia potenziale del sistema e per le forze le formule in Eq. 156 e Eq. 158. Analogamente il termine cinetico verrà calcolato considerando solo gli N atomi di partenza senza le repliche.

13 Medie termodinamiche

Lo schema che abbiamo introdotto per le dinamiche molecolari conserva il volume della cella di simulazione, il numero di atomi e l'energia meccanica del sistema. Quindi stiamo descrivendo l'insieme *microcanonico*. Talvolta tale insieme termodinamico viene indicato come **NVE**. Siccome per grandi N, V, E (numero atomi, volume, energia meccanica) l'insieme microcanonico diventa equivalente a quello canonico, è sensato introdurre una funzione *temperatura* che in maniera analoga alla definizione di temperatura nel caso del sistema canonico associa un'energia $\frac{1}{2}k_B T$ ad ogni grado di libertà del sistema. Nel nostro caso avendo N atomi il numero di gradi di libertà spaziali è $3N - 3$ visto che abbiamo 3 costanti del moto ossia il vettore quantità di moto del sistema. Quindi poniamo:

$$E_{kin} = (3N - 3) \frac{1}{2} k_B T \quad (165)$$

dove l'energia cinetica E_{kin} è pari a:

$$E_{kin} = \sum_{i=1,N} \frac{1}{2} m_i |\mathbf{v}_i|^2 \quad (166)$$

da cui ricavo la temperatura T :

$$T = \frac{1}{(3N - 3) k_B} \left(\sum_{i=1,N} m_i |\mathbf{v}_i|^2 \right) \quad (167)$$

Durante la nostra simulazione NVE osserveremo che la temperatura non sarà costante ma oscillerà attorno ad un valore (costante nel caso di un lungo tempo di simulazione). Quindi mediando sul tempo otterremo $T \pm \Delta T$ con ΔT incertezza sulla temperatura. Da cui potremo poi calcolare altre medie termodinamiche relative a tale temperatura.

14 Pair correlation function

Anche un sistema in una fase non cristallina come nel caso di un gas o di un liquido presenta precise proprietà strutturali. Una funzione che permette di quantificarle è la *pair correlation function*:

$$g(r) = \left\langle \frac{1}{4\pi r^2} \frac{V}{N^2} \left(\sum_{i=1,N} \sum_{\substack{j=1,N \\ j \neq i}} \delta(r - r_{ij}) \right) \right\rangle \quad (168)$$

dove le parentesi $\langle \dots \rangle$ indicano la media temporale. In pratica, poi, la funzione δ Dirac-delta viene approssimata con una funzione Gaussiana normalizzata. La funzione $g(r)$ ci dice data la posizione di un atomo del sistema la densità media di altri atomi ad una distanza r da esso. Infatti:

$$\int_{R_1}^{R_2} dr 4\pi r^2 \frac{N}{V} g(r) = \# \text{medio di atomi tra } R_1 \text{ e } R_2 \quad (169)$$

Nel caso di un sistema cristallino la $g(r)$ presenta una struttura a picchi anche per grandi r , mentre nel caso di un sistema in fase liquida o gassosa (o amorfa) tale funzione ha picchi solo per r piccoli e poi tende a 1.

La funzione $g(r)$ può essere misurata tramite analisi della diffrazione di neutroni o di raggi X. In figura 10 riportiamo le funzione di pair correlation misurate per Zolfo solido e liquido.

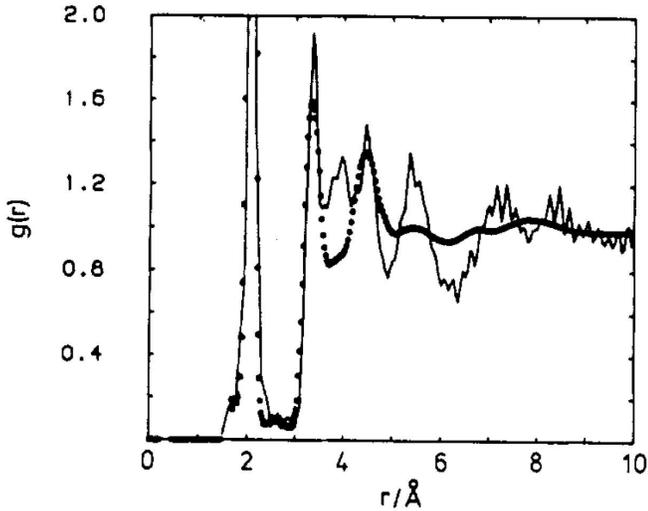


Figura 10: Funzione $g(r)$ misurate per Zolfo: (dischi) liquido (423 K) e (linea continua) solido (300 K). R Winter et al. J. Phys. Condens. Matt. 2, SA125 (1990).

15 La costante di diffusione

In un sistema liquido o gassoso variazioni $\rho'(\mathbf{r}, t)$ dalla densità media ρ_0 sono descritte dall'equazione di diffusione:

$$\frac{\partial \rho'(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho'(\mathbf{r}, t) \quad (170)$$

dove D prende il nome di costante di diffusione e può venir misurata in laboratorio. Possiamo valutare D dall'analisi della nostra simulazione:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \frac{1}{6N} \sum_{i=1, N} |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \quad (171)$$

stando attenti a non aggiornare le coordinate \mathbf{r}_i quando l'atomo i attraversa i lati della cella di simulazione. Tale formula deriva infatti dalla relazione:

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt \quad (172)$$

Dall'analisi di D possiamo anche capire se stiamo descrivendo una fase liquida o una fase solida che potrebbe essere anche amorfa. Infatti la $g(r)$ è simile nei due casi. Se il sistema è solido troverò che D sarà nulla.

16 La configurazione di partenza

Per avviare una simulazione di dinamica molecolare di un sistema liquido o gassoso, devo fornire le posizioni iniziali e le velocità iniziali degli atomi. Supponiamo un gas o liquido atomico (es. Argon). Le coordinate possono essere generate in maniera casuale utilizzando uno dei generatori di numeri casuali che studieremo in seguito. Per velocizzare l'equilibratura del sistema e per sceglierne (almeno parzialmente) la temperatura, le velocità degli atomi vengono generate secondo la distribuzione di Maxwell-Boltzmann:

$$f(v) = 2^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{1}{2}} m^{\frac{3}{2}} (k_B T)^{-\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (173)$$

In pratica viene generato un vettore velocità \mathbf{v} in maniera casuale. Poi viene generato un numero casuale c nell'intervallo $[0, \max(f)]$. Se $c \leq f(v)$ assegniamo all'atomo tale vettore velocità, altrimenti riproviamo generando casualmente un nuovo vettore \mathbf{v} . Tale algoritmo, che rivedremo in seguito, assicura che per un numero di atomi N grande la distribuzione delle loro velocità sia descritta da $f(v)$. Tale proprietà viene facilmente dimostrata considerando il numero di assegnazioni dati ad intervallini discretizzanti l'asse v ed usando la legge dei grandi numeri.

Una volta generata la configurazione iniziale ed avviata la dinamica, dovremmo considerare che il sistema avrà bisogno di un certo tempo per equilibrarsi. Una possibilità per capire se il sistema è in condizioni di equilibrio è valutare la costante di diffusione e vedere se essa resta stabile o meno.