



ISAS - INTERNATIONAL SCHOOL FOR ADVANCED STUDIES

T E S I

DIPLOMA DI PERFEZIONAMENTO

"MAGISTER PHILOSOPHIAE"

STUDIO NUMERICO DELLE PROPRIETA' DI MOLECOLE DISCIOLTE

IN FLUIDI INERTI

CANDIDATO:

dott.ssa M. DE MARCO

RELATORE:

Prof. M. PARRINELLO

Anno Accademico 1983/1984

TRIESTE

**SISSA - SCUOLA
INTERNAZIONALE
SUPERIORE
I STUDI AVANZATI**

TRIESTE
Strada Costiera 11

SCUOLA INTERNAZIONALE SUPERIORE
DI STUDI AVANZATI

TESI DI MASTER PHILOSOPHIAE

STUDIO NUMERICO DELLE PROPRIETA'
DI MOLECOLE DISCIOLTE IN FLUIDI INERTI

SETTORE : FISICA DEGLI STATI CONDENSATI
SUPERVISORE : PROF. MICHELE PARRINELLO
CANDIDATO : MADDALENA DE MARCO
ANNO ACCADEMICO : 1983/84

I N D I C E

	Pag.
INTRODUZIONE	1
PATH INTEGRALS MONTE CARLO	
Teoria dei path integrals	4
Formulazione della matrice densita' con la tecnica dei path integrals	6
Calcolo dell'energia	10
Un elettrone in un fluido di sfere dure	17
DINAMICA MOLECOLARE	
Il metodo	22
Condizioni al contorno periodiche	23
Algoritmo di Verlet	25
Algoritmo predictor-corrector	26
Calcolo del potenziale e lista dei vicini	27
Un nuovo metodo di dinamica molecolare	29
RISULTATI	
Caso classico	32
Caso quantistico	39
BIBLIOGRAFIA	51

INTRODUZIONE

Lo studio di elettroni disciolti in fluidi inerti, come per esempio i gas rari, ha per lungo tempo interessato la comunità dei fisici e dei chimico-fisici. Esso infatti ha grande rilevanza nei problemi di localizzazione di elettroni in sistemi disordinati e costituisce un prototipo relativamente semplice di solvatazione elettronica ⁽¹⁾.

Dal punto di vista sperimentale, numerosi esperimenti sono stati condotti volti a determinare lo stato di solvatazione dell'elettrone in eccesso ⁽²⁾. Sebbene il consenso non sia universale la maggioranza dei ricercatori sembra pensare che l'elettrone sia localizzato all'interno di una bolla nel fluido ad alta densità ed è delocalizzato negli altri casi.

Recentemente il gruppo sperimentale di Padova ⁽³⁾ ha tentato di determinare la densità di stati dell'elettrone in eccesso misurando in condizioni di risonanza la frequenza di attaccamento a delle molecole di O_2 disciolte nel liquido.

L'interpretazione di queste misure richiede però delle assunzioni sugli stati vibrazionali della molecola nel fluido e sul processo di attaccamento stesso che difficilmente possono essere verificati sperimentalmente.

Per questo motivo abbiamo iniziato uno studio teorico del sistema $A_r + O_2 + e$. Ci proponiamo di affrontare cio' in due passi: prima, e sara' questo il contenuto di questa tesi, studieremo il sistema A_r fluido + O_2 e successivamente investigheremo il piu' complesso problema dell'elettrone in solvatazione e del processo di attaccamento.

Si noti che lo studio di molecole immerse in un fluido e' di per se stesso interessante ed ha attirato notevole interesse sperimentale e teorico⁽⁴⁾.

Dal punto di vista teorico lo studio dei sistemi sopra descritti e' reso difficile dal fatto che in essi assieme a gradi di liberta' che possono essere ben descritti dalla meccanica statistica classica, convivono gradi di liberta' di natura schiettamente quantistica, cioe' le vibrazioni molecolari e i gradi di liberta' associati con l'elettrone. Per trattare sistemi che abbiano queste caratteristiche sono stati di recente sviluppati dei metodi che si basano su una appropriata discretizzazione dei cammini integrali di Feynmann⁽⁵⁾.

Il lavoro e' suddiviso nel seguente modo. Innanzitutto facciamo vedere come sia possibile rendere il problema quantistico equivalente ad un problema classico adottando una versione discretizzata della teoria dei path integral di Feynmann. Cercheremo di sottolineare le difficolta' che si incontrano nello sviluppo di tale metodo e daremo un

esempio di alcuni dei sistemi cui esso e' stato applicato.

Nel capitolo successivo diamo i dettagli della tecnica numerica usata per simulare al computer il nostro sistema. Parleremo cioe' della dinamica molecolare e delle recenti modifiche che vi sono state applicate.

Infine riportiamo i risultati ottenuti sia nello studio del sistema classico che in quello quantistico. In particolare, nel caso quantistico, discuteremo alcune delle grandezze calcolate (energia cinetica, energia di legame); inoltre, accenneremo alle modifiche che bisogna effettuare alla dinamica molecolare qualora si voglia la distribuzione dei modi normali della molecola O_2 , per evitare problemi di non-ergodicit  nel sistema.

CAPITOLO I

PATH INTEGRALS MONTE CARLO

Teoria dei path integrals

Negli ultimi anni ci si e' dedicati sempre con piu' interesse alla simulazione di sistemi quantistici. Uno dei primi metodi adottati a tale scopo fu quello proposto da Kalos⁽⁶⁾. Egli sviluppo' un metodo Monte Carlo variazionale usando come funzioni di prova le funzioni di Jastrow, che fu utilizzato per studiare le proprieta' dell'elio nello stato fondamentale. Inoltre egli sviluppo'⁽⁷⁾ una tecnica Monte Carlo basata sulle funzioni di Green che fu facilmente applicata a sistemi liquidi governati dalla statistica di Bose, ma non a quelli governati dalla statistica di Fermi⁽⁸⁾. Questi metodi sono applicabili a sistemi che si trovano a temperatura zero; per sistemi a temperatura finita e' necessaria l'introduzione di metodi diversi.

Uno tra questi e' il metodo dei "path integrals Monte Carlo"⁽⁹⁾. Esso si basa sulla formulazione della matrice densita' canonica con la teoria dei path integrals di Feynmann⁽⁵⁾. La matrice densita' canonica all'equilibrio puo' essere rappresentata come una somma su tutte le possibili traiettorie continue, con appropriate condizioni al contorno.

Se le traiettorie sono discretizzate con P segmenti, allora la matrice densità canonica può essere scritta come un prodotto di P termini ognuno dei quali è la matrice densità che connette segmenti vicini. Se P è sufficientemente grande si può usare la "short time approximation" o la "high temperature expansion" per ognuno dei P termini, e la funzione di partizione per un sistema di N particelle quantistiche può essere identificata con la funzione di partizione per un sistema di $N \times P$ particelle classiche. In altre parole, la formulazione della meccanica statistica quantistica con la teoria discreta dei path integrals, fa sì che una particella quantistica sia sostituita da un polimero di P particelle classiche con forze di tipo armonico tra primi vicini⁽¹⁰⁾. Se si ignora lo scambio, allora il sistema quantistico è rappresentato da un sistema classico costituito da N polimeri di P punti, con ogni punto su ognuno dei polimeri interagente solo con uno dei punti degli altri polimeri. Le proprietà di equilibrio del sistema quantistico possono essere ottenute risolvendo il problema classico equivalente usando tecniche numeriche standard (Monte Carlo). Questa procedura diventa esatta nel limite $P \rightarrow \infty$. Tale formulazione della matrice densità è stata applicata, ad esempio, al calcolo delle proprietà di equilibrio di un elettrone immerso in un sistema di elio⁽¹¹⁾ e per studiare gli effetti quantistici nella struttura di H_2O ⁽¹²⁾.

Formulazione della matrice densita' con la tecnica dei path integrals

Sia $H = T + V$ l'hamiltoniana di un sistema quantistico di N particelle interagenti tramite il potenziale V e di energia cinetica T . Indicando con $\psi_n(\underline{R})$ le autofunzioni e con E_n gli autovalori dell'hamiltoniana, dove \underline{R} indica la configurazione $\{r_i\}$, si ha:

$$H \psi_n(\underline{R}) = E_n \psi_n(\underline{R})$$

La matrice densita' e' definita come:

$$\rho(\underline{R}, \underline{R}'; \beta) \equiv \langle \underline{R}' | e^{-\beta H} | \underline{R} \rangle = \sum_n \psi_n^*(\underline{R}') \psi_n(\underline{R}) e^{-\beta E_n} \quad e$$

la funzione di partizione canonica e':

$$Q = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int d\underline{R} \rho(\underline{R}, \underline{R}; \beta)$$

La matrice densita' e' la funzione di Green per l'equazione di Bloch

$$H \rho(\underline{R}, \underline{R}'; \beta) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \rho(\underline{R}, \underline{R}'; \beta)$$

Per un sistema di particelle libere, per il quale cioe' $V = 0$, $\rho(\underline{R}, \underline{R}'; \beta)$ si riduce a:

in questa approssimazione e':

$$\tilde{\rho}(\underline{R}, \underline{R}'; \beta/P) = \rho_0(\underline{R}, \underline{R}'; \beta/P) e^{-\beta/P V(\underline{R})}$$

dove ρ_0 e' data dalla 1). L'equazione 3) allora diviene:

$$\rho(\underline{R}, \underline{R}', \beta) = \lim_{P \rightarrow \infty} \rho^P(\underline{R}, \underline{R}'; \beta)$$

con

$$\rho^P(\underline{R}, \underline{R}'; \beta) = \int \dots \int \rho_0(\underline{R}, \underline{R}_1; \beta/P) \rho_0(\underline{R}_1, \underline{R}_2; \beta/P) \dots \rho_0(\underline{R}_P, \underline{R}', \beta/P) e^{-\beta(V(\underline{R}) + \dots + V(\underline{R}'))/P} d\underline{R}_1 \dots d\underline{R}_P$$

Questa equazione costituisce il punto di partenza per il metodo PIMC.

Con queste espressioni della matrice densita' possiamo scrivere la funzione di partizione come:

$$4) \quad Q = \lim_{P \rightarrow \infty} Q_P \quad \text{con}$$

$$Q_P = \left(\frac{mP}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3NP/2} \int d\underline{R}_1 \dots d\underline{R}_P e^{-\beta V_{\text{eff}}(\underline{R}^{(1)} \dots \underline{R}^{(P)})}$$

$$1) \quad \rho_0(\underline{R}, \underline{R}'; \beta) = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{-3N/2} \exp\left(-m |\underline{R} - \underline{R}'|^2 / 2\beta\hbar^2 \right)$$

Per la matrice densita' vale la legge di composizione

$$\rho(\underline{R}, \underline{R}', \beta) = \langle \underline{R}' | e^{-\beta H} | \underline{R} \rangle = \int d\underline{R}'' \langle \underline{R}' | e^{-\beta' H} | \underline{R}'' \rangle \langle \underline{R}'' | e^{-(\beta-\beta') H} | \underline{R} \rangle$$

Per iterazione si ha:

$$2) \quad \rho(\underline{R}, \underline{R}', \beta) = \int \dots \int \rho(\underline{R}, \underline{R}_1; \beta/P) \rho(\underline{R}_1, \underline{R}_2; \beta/P) \dots \rho(\underline{R}_P, \underline{R}', \beta/P) d\underline{R}_1 \dots d\underline{R}_P$$

e prendendo il limite $P \rightarrow \infty$:

$$3) \quad \rho(\underline{R}, \underline{R}', \beta) = \lim_{P \rightarrow \infty} \int \dots \int \rho(\underline{R}, \underline{R}_1; \beta/P) \rho(\underline{R}_1, \underline{R}_2; \beta/P) \dots \rho(\underline{R}_P, \underline{R}', \beta/P) d\underline{R}_1 \dots d\underline{R}_P$$

Se a questo punto si usa la short time o high temperature approximation

per $\rho(\underline{R}, \underline{R}'; \beta/P)$, valida per grandi valori di P , la 2) di-

viene un'espressione approssimata, mentre la 3) continua ad essere una

espressione esatta. La scelta piu' semplice, o "primitiva", per $\rho(\underline{R}, \underline{R}', \beta/P)$

dove $R^{(t)}$ rappresenta l'insieme delle coordinate delle N particelle al "tempo t", cioè: $R^{(t)} = (r_1^{(t)} \dots r_N^{(t)})$ e

$$5) \quad V_{eff} (R^{(1)} \dots R^{(P)}) = (mP/2\hbar^2\beta^2) \sum_{t=1}^P \sum_{j=1}^N (\xi_j^{(t)} - \xi_j^{(t+1)})^2 + \\ + \frac{1}{P} \sum_{t=1}^P \sum_{j>i}^N V(|\xi_i^{(t)} - \xi_j^{(t)}|)$$

Quando P assume valori finiti (anche se sufficientemente grandi), Q_p ha la stessa forma della funzione di partizione classica per un sistema di N x P particelle classiche (isomorfismo classico). In questa approssimazione il sistema di N particelle quantistiche e' sostituito da un sistema classico dove ogni particella e' rappresentata da un polimero di P punti. Ogni punto in un polimero interagisce con i vicini tramite un potenziale armonico con una costante di forza data da $(mP/\beta^2\hbar^2)$ (fig. 1). E' importante notare il fatto che il t-esimo punto in un polimero interagisce solo con il t-esimo punto in ognuno degli altri polimeri. L'equazione 5), derivata da 4), e' chiamata l' "algoritmo primitivo".

Da quanto detto si capisce che la determinazione della matrice densita' dipende dal numero di punti che formano il polimero classico.

In alcuni casi e' sufficiente un valore di P relativamente piccolo per una determinazione accurata di $\rho(\underline{R}, \underline{R}'; \beta)$, ma molti sistemi, come ad esempio un elettrone in un solvente, richiedono un polimero molto piu' grande.

Calcolo dell'energia

Una volta stabilito l'isomorfismo ci si pone il problema di determinare le grandezze di maggior interesse. Cio' viene fatto mediando sul numero di configurazioni generate opportuni "indicatori" per tali grandezze; ovviamente e' possibile, per una data grandezza, avere piu' di un indicatore, in maniera tale che la media calcolata con il Monte Carlo sia la stessa per ognuno di essi, ma la varianza sia differente. Naturalmente ci si propone di scegliere quell'indicatore per cui la varianza assuma il valore piu' piccolo possibile in modo da minimizzare l'errore nei calcoli.

Consideriamo ad esempio il caso in cui si voglia trovare l'indicatore per l'energia. Dalle espressioni 4) e 5) la funzione di partizione canonica puo' essere scritta come:

$$Q = \left(\frac{Pm}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{P/2} \int dx_1 \dots dx_p e^{-\beta \sum_{i=1}^P \left\{ \frac{Pm}{2\hbar^2\beta^2} (x_i - x_{i+1})^2 + \frac{1}{P} V(x_i) \right\}}$$

e da tale espressione si puo' calcolare l'energia:

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = \int dx_1 \dots dx_p \mathcal{P}(x_1 \dots x_p, \beta) \mathcal{E}_p(x_1 \dots x_p)$$

dove

$$\mathcal{P}(x_1 \dots x_p) = \prod_{i=1}^P \varphi(x_i, x_{i+1}; \beta/P) \quad e$$

$$\mathcal{E}_p(x_1 \dots x_p) = - \sum_{i=1}^P \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \varphi(x_i, x_{i+1}, \beta/P)$$

Pertanto si ottiene:

$$6) \quad \mathcal{E}_p = \frac{P}{2\beta} - \alpha_p + \lambda_p = \frac{P}{2\beta} - \sigma_p$$

dove

$$\alpha_P = \frac{P_m}{2h^2\beta^2} \sum_{i=1}^P (r_i - r_{i+1})^2$$

$$\lambda_P = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P V(r_i)$$

$$\gamma_P = \alpha_P - \lambda_P$$

L'espressione 6) rappresenta l'indicatore dell'energia usato da Barker⁽¹³⁾; la quantità $P/2\beta - \alpha_P \equiv T_P$ e' l'indicatore per l'energia cinetica e λ_P e' l'indicatore per l'energia potenziale.

Nel caso particolare di un oscillatore armonico si puo' far vedere che:

$$7a) \quad \langle \gamma_P \rangle = \frac{P}{2\beta} - \langle E \rangle_P$$

$$7b) \quad \langle \delta \gamma_P^2 \rangle = \frac{P}{2\beta^2} + \langle \delta E^2 \rangle_P - \langle \frac{E}{\beta} \rangle_P$$

$$7c) \quad \langle \alpha_P \rangle = \frac{P}{2\beta} - \frac{1}{2} \langle E \rangle_P$$

$$7d) \quad \langle \delta \alpha_P^2 \rangle = \frac{P}{2\beta^2} + \frac{1}{4} \langle \delta E^2 \rangle_P - \frac{3}{4\beta} \langle E \rangle_P$$

$$7e) \quad \langle \lambda_p \rangle = \frac{1}{2} \langle E \rangle_p$$

$$7f) \quad \langle \delta \lambda_p^2 \rangle = \frac{1}{h} \langle E^2 \rangle_p + \frac{1}{h\beta} \langle E \rangle_p$$

Varie considerazioni possono essere fatte analizzando queste espressioni. Innanzitutto, da 7a), vediamo che il valor medio dell'indicatore dell'energia da' proprio il valor medio dell'energia. Da 7c) e 7e) si vede che la media dell'indicatore per la parte cinetica e la media dell'indicatore per il potenziale soddisfano il teorema del viriale.

Inoltre dall'espressione 6) segue che:

$$\langle \delta \varepsilon_p^2 \rangle = \langle \delta \chi_p^2 \rangle \quad \text{e dunque, da 8b)}$$

$$\langle \delta \varepsilon_p^2 \rangle = \frac{P}{2\beta^2} + \langle \delta E^2 \rangle_p - \langle E \rangle_p / \beta$$

Poiche' si puo' far vedere che sia $\langle \delta E^2 \rangle_p$ che $\langle E \rangle_p$ sono indipendenti da P quando $P \rightarrow \infty$, la fluttuazione dell'indicatore per l'energia cosi' come quella per la parte cinetica crescono come P. In contrapposizione a cio', la fluttuazione per il potenziale $\langle \delta \lambda_p^2 \rangle$ non dipende sensibilmente da P. Occorre quindi trovare un diverso indicatore per la parte cinetica che sia determinato solo dall'energia

potenziale e dalle sue derivate. A tal fine consideriamo la quantità:

$$\left\langle \sum_{i=1}^P x_i \frac{\partial U_P}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{\int dx_1 \dots dx_P \left(\sum_{i=1}^P x_i \frac{\partial U}{\partial x_i} \right) e^{-\beta U_P}}{\int dx_1 \dots dx_P e^{-\beta U_P}}$$

dove $U_P = \alpha_P + \lambda_P$. Poiche'

$$x_i \left(\frac{\partial U_P}{\partial x_i} \right) e^{-\beta U_P} = -\frac{1}{\beta} x_i \left(\frac{\partial e^{-\beta U_P}}{\partial x_i} \right)$$

integrando per parti otteniamo:

$$\left\langle \sum_{i=1}^P x_i \frac{\partial U_P}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^P \left\langle \frac{\partial x_i}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{N}{\beta} \quad \text{oppure:}$$

$$\left\langle \sum_{i=1}^P x_i \frac{\partial \alpha_P}{\partial x_i} \right\rangle_P + \left\langle \sum_{i=1}^P x_i \frac{\partial \lambda_P}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{N}{\beta}$$

Poiche' α_P e' una funzione omogenea di $\{x_1, \dots, x_P\}$ di secondo grado, dal teorema di Eulero possiamo riscrivere l'ultima espressione come:

$$\left\langle \frac{P}{2\beta} - \alpha_P \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2P} \sum_{i=1}^P x_i \frac{\partial V(x_i)}{\partial x_i} \right\rangle$$

Poiche' $\langle \mathcal{E}_P \rangle = \langle \frac{P}{2\beta} - \alpha_P + \lambda_P \rangle$ otteniamo:

$$\langle \mathcal{E}_P \rangle = \left\langle \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \left\{ V(x_i) + \frac{1}{2} x_i \frac{\partial V(x_i)}{\partial x_i} \right\} \right\rangle$$

Abbiamo cosi' determinato un nuovo indicatore per l'energia e per la sua parte cinetica:

$$\mathcal{E}_P^v = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \left\{ V(x_i) + \frac{1}{2} x_i \frac{\partial V(x_i)}{\partial x_i} \right\}$$

$$\tilde{T}_P^v = \frac{1}{2P} \sum_{i=1}^P x_i \frac{\partial V(x_i)}{\partial x_i}$$

la cui varianza assume valori finiti quando $P \rightarrow \infty$.

Oltre all'energia, si possono ricavare dalla funzione di partizione altre quantita'. Sappiamo che le funzioni di correlazione per un fluido classico poliatomico a temperatura β^{-1} sono generate da derivate funzionali della funzione di partizione. La procedura formale per ottenere tali funzioni e' stata data da Chandler e Wolynes⁽¹⁴⁾. Per un elettrone in un sistema di atomi, ad esempio, la funzione di correlazio

zione e' semplicemente una media opportunamente normalizzata: $\langle n_e^i \rangle$
dove n_e^i , in una data configurazione, e' il numero di atomi in u-
na shell di raggio $r = (e-1)/\Delta r$ e spessore Δr che circondano
un punto i del polimero. La media $\langle \dots \rangle$ indica una media sulle
configurazioni; poiche' tutti i punti del polimero sono statisticamente
equivalenti, si puo' ottenere $\langle n_e \rangle$ come media su tali punti cal-
colando:

$$\langle n_e \rangle = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \langle n_e^i \rangle = 4\pi r^2 \Delta r (N/\Omega) g(r)$$

dove N/Ω e' la densita' di atomi nel sistema.

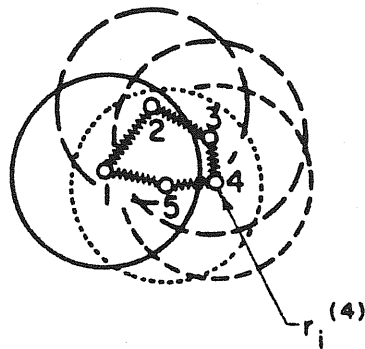


FIG. 1. A molecule in the classical isomorphism with $P=5$, and the meaning of the coordinates $r_i^{(j)}$. The numbered small circles represent the locations of the i th atom at the P different states (points on a quantum path). Equivalently, the numbers label the P distinguishable atoms in the i th molecule of the isomorphic classical fluid. The large circles represent schematically the interaction spheres associated with the different atoms. The wavy lines depict the harmonic springs whose Boltzmann factors are proportional to the single particle $\rho_0(r_i^{(j)}, r_i^{(j+1)}; \beta/P) = E(|r_i^{(j)} - r_i^{(j+1)}|; \beta/P)$.

Un elettrone in un fluido di sfere dure

La teoria dei path integrals e' stata applicata recentemente ad un sistema costituito da un elettrone in un fluido di sfere dure trattate classicamente⁽¹⁵⁾. L'energia potenziale per un tale sistema e' data da:

$$U = U_{es}(\underline{r}, \{R_i\}) + U_{ss}(\{R_i\})$$

con

$$U_{es}(\underline{r}, \{R_i\}) = \sum_{i=1}^N u_{es}(|\underline{r} - R_i|)$$

$$U_{ss}(\{R_i\}) = \sum_{j>i=1}^N u_{ss}(|R_i - R_j|)$$

dove R_i denota la posizione della sfera i-esima, \underline{r} la posizione dell'elettrone, N_s il numero totale di sfere dure, U_{es} e U_{ss} sono potenziali ad hard-core dati da:

$$u_{ss}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

$$u_{es}(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ 0 & r > d \end{cases}$$

essendo σ il diametro delle sfere dure e d la distanza massima tra l'elettrone ed una sfera. I risultati ottenuti dallo studio di un tale modello dimostrano che vi e' una transizione da uno stato in cui l'elettrone e' delocalizzato ad uno stato in cui l'elettrone e' localizzato. Tale transizione avviene ad un particolare valore della densita' del solvente, che dipende dalla temperatura e dai parametri del modello. In fig. 2 e' riportata la funzione di correlazione con $d = \sigma/2$ a due diversi valori della temperatura e diversi valori della densita' del solvente $\rho_s \sigma^3$ per cui l'elettrone si localizza; inoltre in fig. 3 abbiamo ancora la funzione di correlazione a $\lambda_e = 17.2\sigma$ ma con un diverso valore del parametro d (0.72σ). In questo caso il valore di $\rho_s \sigma^3$ e' piu' piccolo rispetto al caso $d = 0.5\sigma$.

La localizzazione dell'elettrone corrisponde ad una situazione in cui vi e' la presenza predominante dello stato fondamentale. Dall'andamento della funzione di correlazione a vari valori di $\rho_s \sigma^3$ osserviamo che per piccoli valori della densita' del solvente vi sono fluttuazioni spaziali dell'elettrone che si estendono fino a λ_e , la lunghezza d'onda termica, mentre per valori piu' alti della densita' l'elettrone si comporta come se fosse confinato a spaziare solo in una porzione del fluido. In tale situazione la funzione di correlazione ha un andamento indipendente dal tempo eccetto che per $t-t'=0$ o

per $t-t' \approx \beta \hbar$. Per capire come tale comportamento sia indicativo della presenza dello stato fondamentale, supponiamo di conoscere le funzioni d'onda $\psi_n(z)$ e le energie ϵ_n per l'elettrone localizzato. Il prodotto delle matrici densita':

$$\rho(z, z'; \tau) \rho(z', z; \beta \hbar - \tau) = \sum_{n, m} \psi_n^*(z) \psi_n(z') \psi_m(z') \psi_m^*(z) e^{-\frac{\tau}{\hbar} \epsilon_n - (\beta - \frac{\tau}{\hbar}) \epsilon_m}$$

e' proporzionale alla funzione di correlazione dell'elettrone. Se $\beta(\epsilon_1 - \epsilon_0) \gg 1$, dove ϵ_0 e ϵ_1 si riferiscono rispettivamente allo stato fondamentale ed al primo stato eccitato, e se $\tau \neq 0$ e $\tau \neq \beta \hbar$, il termine con $n = m = 0$ e' il solo termine che contribuisce in maniera significativa alla somma. In tal modo la dipendenza da τ scompare dall'argomento dell'esponenziale, spiegando cosi' perche' il valore costante della funzione di correlazione, eccetto che per $t-t' \approx 0$ e $t-t' \approx \beta \hbar$, sia un'indicazione della presenza dello stato fondamentale.

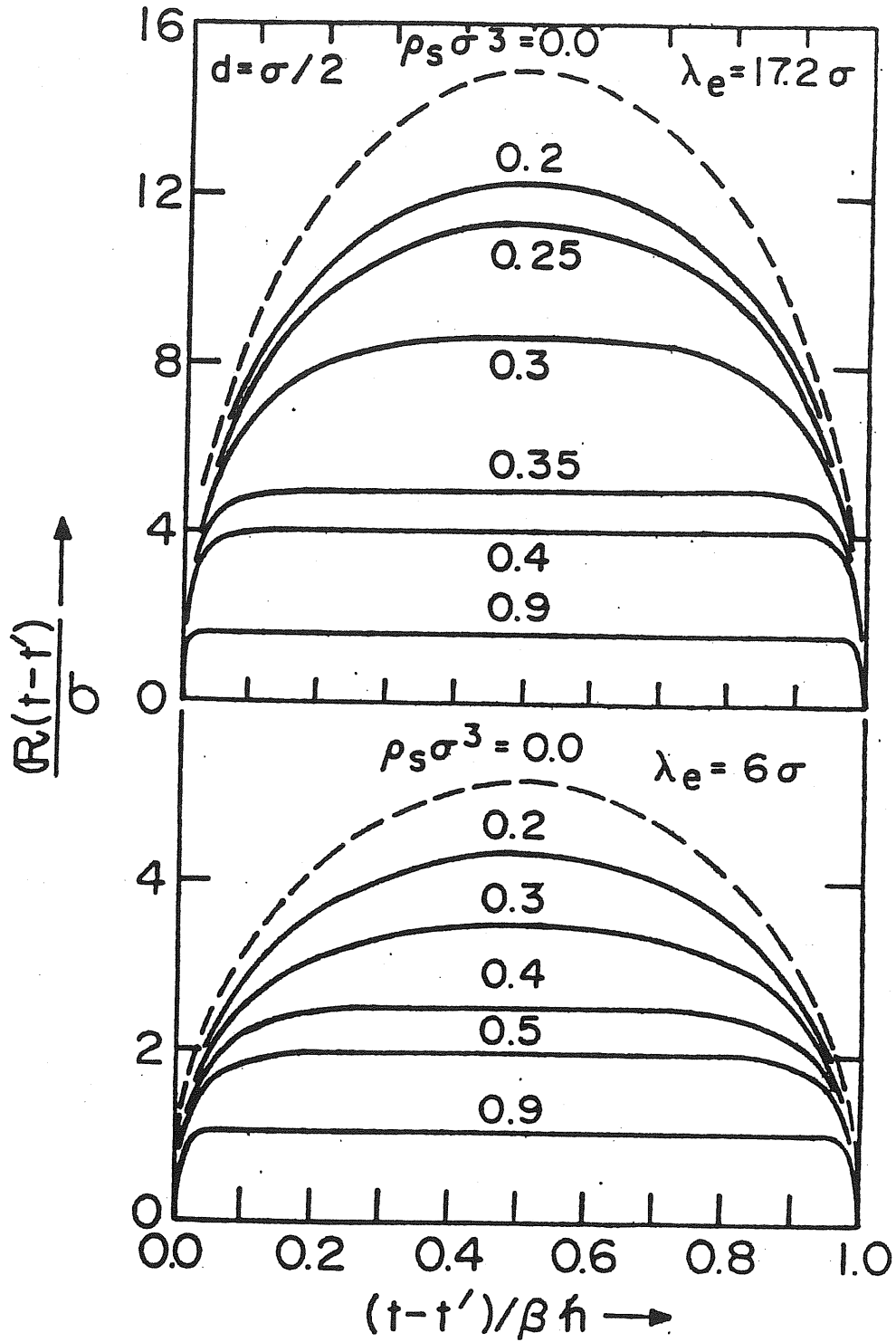


Fig. 2 - La funzione di correlazione per $d = \sigma/2$ a $\lambda_e = 17.2\sigma$ (curve superiori) e $\lambda_e = 6\sigma$ (curve inferiori) per diversi valori di $\rho_s \sigma^3$.

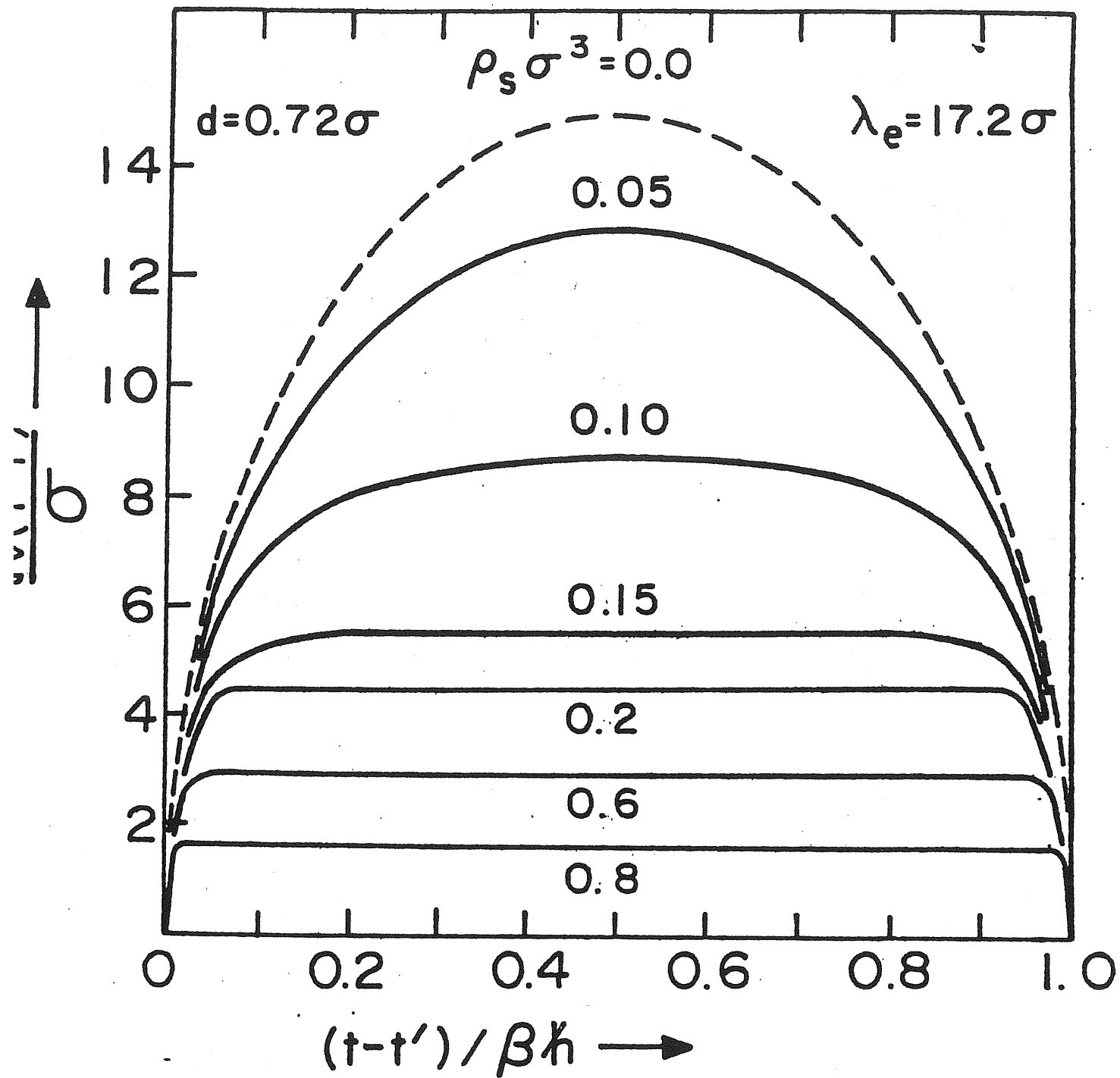


Fig. 3 - La funzione di correlazione per $d = 0.72 \sigma$ a $\lambda_e = 17.2 \sigma$ e diversi valori di $\rho_s \sigma^3$.

CAPITOLO II

DINAMICA MOLECOLARE

Il metodo

Il comportamento di sistemi fluidi e solidi puo' essere simulato usando due diversi metodi: la dinamica molecolare ed il Monte Carlo.

In un calcolo di dinamica molecolare, un sistema di N particelle (atomi, molecole, ioni) e' posto in una cella di volume fissato, generalmente di forma cubica. Si assegna un set di velocita' iniziali, a volte scelte in maniera tale che il momento risultante sia nullo. Le traettorie delle particelle sono calcolate integrando numericamente le equazioni classiche del moto. Si assume che le particelle interagiscano tramite un potenziale assegnato e il punto fondamentale di tutto il metodo e' calcolare ad ogni step le forze agenti su ognuna delle particelle. La scelta del "time step" dipende da molti fattori: la temperatura e la densita', la massa delle particelle e dal tipo di forza. Nel la simulazione di un sistema di argon liquido, ad esempio, il "time step" e' tipicamente dell'ordine di 10^{-14} s ed il numero totale di steps va da 10^3 a 10^5 .

In un calcolo di dinamica molecolare, l'energia totale del sistema è costante. Pertanto si genera un ensemble (N, V, T) (microcanonical ensemble). Con la dinamica molecolare si ha il grande vantaggio di poter studiare sistemi dipendenti dal tempo. Nel caso in cui si richieda la conoscenza delle sole proprietà statiche, si ricorre al Monte Carlo.

Condizioni al contorno periodiche

La più ovvia delle difficoltà derivanti da un calcolo di dinamica molecolare è dovuta alla necessità di avere dimensioni limitate del sistema: finora si è riusciti a studiare sistemi con $N < 10^3$. Per minimizzare gli effetti di superficie e simulare meglio un sistema infinito si usano condizioni al contorno periodiche. Il significato di ciò è illustrato in fig. 4.

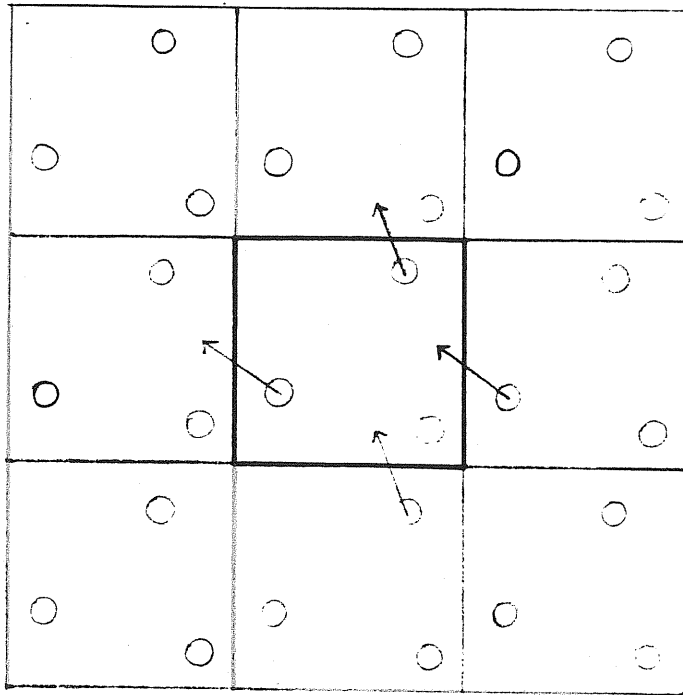


Fig. 4

La cella centrale e' quella che si esamina (cella MD) e si immagina che tutto lo spazio sia costituito da copie identiche (immagini) di questa, ognuna delle quali contiene N particelle nelle stesse posizioni. Quando una particella entra nella cella centrale o esce da essa, vi sara' u na sua "immagine" che compie esattamente lo stesso movimento in una delle celle che circondano quella centrale. Di solito conviene scegliere N e la forma delle celle in modo da generare un reticolo perfetto appropriato alla disposizione data delle N particelle. Ad esempio, l'argon solido e' rappresentato da un f.c.c.; pertanto sembra naturale scegliere

$N = 4n^3$, dove n e' un intero.

Algoritmo di Verlet

Una delle maggiori difficolta' che si incontra simulando un sistema di particelle interagenti tramite un potenziale continuo, deriva dal fatto che il moto delle particelle non puo' piu' essere calcolato esattamente. L'algoritmo che si usa per risolvere le equazioni del moto, cioe' le $3N$ equazioni differenziali del secondo ordine, e' l'algoritmo di Verlet ⁽¹⁶⁾.

Sia $\underline{r}_i(t)$ il vettore posizione della particella i al tempo t . Usando lo sviluppo di Taylor intorno $\underline{r}_i(t)$, al tempo $t \pm \Delta t$ si ha:

$$\underline{r}_i(t \pm \Delta t) = \underline{r}_i(t) \pm \Delta t \dot{\underline{r}}_i(t) + \frac{1}{2!} (\Delta t)^2 \ddot{\underline{r}}_i(t) \pm \frac{1}{3!} (\Delta t)^3 \dddot{\underline{r}}_i(t) + \mathcal{O}(t^4)$$

Addizionando le due espressioni dell'espansione si ottiene:

$$\underline{r}_i(t + \Delta t) \approx - \underline{r}_i(t - \Delta t) + 2 \underline{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \ddot{\underline{r}}_i(t)$$

L'errore che si commette in questo caso e' dell'ordine di $(\Delta t)^4$
 Così da $\tilde{r}_i(t)$ si calcola $\ddot{\tilde{r}}_i(t)$ e poi si calcolano tutte le
 $\tilde{r}_i(t+\Delta t)$ dall'algoritmo di Verlet.

Algoritmo predictor-corrector

L'algoritmo ampiamente usato per risolvere le equazioni differenziali del moto e' il "predictor-corrector". Questo algoritmo usa le derivate di $\tilde{r}_i(t)$ fino ad un ordine fissato. Indichiamo $\tilde{r}_i(t)$ con q_0 , $\dot{\tilde{r}}_i(t) \Delta t / 1!$ con q_1 , $\ddot{\tilde{r}}_i(t) (\Delta t)^2 / 2!$ con q_2 e così via; usando lo sviluppo di Taylor si ha:

$$P_0 = q_0 + q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5$$

$$P_1 = q_1 + 2q_2 + 3q_3 + 4q_4 + 5q_5$$

$$P_2 = q_2 + 3q_3 + 6q_4 + 10q_5$$

$$P_3 = q_3 + 4q_4 + 10q_5$$

$$P_4 = q_4 + 5q_5$$

$$P_5 = q_5$$

Così da P_2 possiamo ottenere il valore "predetto" dell'accelerazione a $t + \Delta t$.

Indichiamo con $a(P_0)$ i valori delle accelerazioni ottenute dalle equazioni del moto usando i valori predetti delle posizioni e con \tilde{P}_2 indichiamo $a(P_0)(\Delta t)^2/2!$. La differenza $D = \tilde{P}_2 - P_2$ ci permette di ottenere i valori corretti c_i dai valori predetti P_i

$$c_i = P_i + f_{i2}^{(5)} D \quad i = 0, 1, \dots, 5$$

dove $f_{ij}^{(k)}$ sono numeri assegnati che dipendono dall'ordine dell'equazione differenziale (j) e dall'ordine dell'espansione (k). In questo algoritmo, i valori corretti possono essere usati come valori predetti in modo da ricalcolare $a(c_0)$, $\tilde{c}_2 = a(c_0)(\Delta t)^2/2!$, $D = \tilde{c}_2 - c_2$.

Calcolo del potenziale e lista dei vicini

In una simulazione al computer di solito non c'è alcuna restrizione su come scegliere il potenziale d'interazione tra le particelle. Quest'ultimo viene troncato ad una distanza $r = r_c \leq \frac{1}{2} L$ dove L è la lunghezza della cella. Il calcolo dell'energia d'interazione di una particella con i suoi vicini è fatto usando il meto-

do di "minimum image". Con cio' si assume che la particella i nella cella centrale interagisce solo con l'immagine piu' vicina di qualsiasi altra particella j , l'interazione essendo nulla se la distanza tra esse e' maggiore di r_c . Se il potenziale e' a lungo range il metodo di "minimum image" non puo' essere usato.

Per calcolare l'interazione tra coppie di particelle si ricorre al metodo proposto da Verlet⁽¹⁷⁾. Tale metodo consiste nell'affermare che per un certo numero di steps, i vicini di una particella nel range r_c sono all'incirca gli stessi. Alcuni andranno oltre la sfera di raggio r_c e altri vi entreranno. Così se si considera una sfera di raggio $r_c + s$, e si costruisce una lista che contenga tutte le particelle che al tempo t sono in questa sfera, per vari Δt successivi e' necessario consultare solo tale lista per identificare i vicini di una data particella.

Questa procedura diviene poco utile per sistemi con un piccolo numero di particelle ($N = 100 - 200$), mentre c'e' bisogno di renderla piu' elaborata per sistemi contenenti un grosso numero di particelle ($N \geq 5000$)⁽¹⁸⁾.

Un nuovo metodo di dinamica molecolare

Abbiamo esaminato finora come effettuare un calcolo di dinamica molecolare per un sistema di N particelle la cui energia sia costante nel tempo. Spesso e' piu' utile studiare sistemi sotto le condizioni di temperatura e/o pressione costante. A pressione costante il volume di un sistema di N particelle fluttua. Per descrivere tali fluttuazioni, e' stato introdotto un nuovo metodo di dinamica molecolare che permette al sistema di cambiare forma e dimensioni, e la cui lagrangiana genera un ensemble (p,H,N), dove p e' la pressione e H l'entalpia⁽¹⁹⁾.

In questo nuovo metodo, la cella MD e' identificata da 3 vettori \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} che possono essere di lunghezza diversa e orientamento arbitrario. Il volume della cella e' dato da:

$$\Omega = \|\underline{h}\| = \underline{a} \cdot (\underline{b} \wedge \underline{c})$$

dove \underline{h} e' una matrice le cui colonne sono le componenti di \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} . La posizione \underline{r}_i della particella i puo' essere scritta in termini di

\underline{h} e di un vettore \underline{s}_i di componenti ξ_i, η_i, ζ_i come:

$$\underline{r}_i = \underline{h} \underline{s}_i = \xi_i \underline{a} + \eta_i \underline{b} + \zeta_i \underline{c} \quad \text{con} \quad 0 \leq \xi_i, \eta_i, \zeta_i \leq 1$$

In tale modo si ha:

$$\chi_{ij}^2 = (\underline{s}_i - \underline{s}_j)' \underline{G} (\underline{s}_i - \underline{s}_j)$$

dove l'apice sta ad indicare il vettore trasposto e $\underline{G} = \underline{h}' \underline{h}$

L'evoluzione temporale delle $3N + 9$ variabili che individuano il sistema e' ottenuta dalla lagrangiana:

$$8) \quad \mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\underline{s}}_i' \underline{G} \dot{\underline{s}}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varphi(\chi_{ij}) + \frac{1}{2} W T_c \dot{\underline{h}}' \dot{\underline{h}} - p R$$

dove p e' la pressione esterna applicata. Il termine cinetico associato con la variazione di \underline{h} ha una costante di proporzionalita' W che ha le dimensioni della massa. Dalla lagrangiana si ricavano le equazioni del moto:

$$9) \quad \ddot{\underline{s}}_i = - \sum_{j \neq i} m_i^{-1} (\varphi' / \chi_{ij}) (\underline{s}_i - \underline{s}_j) - \underline{G}^{-1} \underline{G} \dot{\underline{s}}_i \quad i = 1 \dots N$$

$$10) \quad W \ddot{\underline{h}} = (\underline{\Pi} - p) \underline{\sigma}$$

La matrice $\underline{\sigma}$ ha elementi: $\sigma_{ij} \equiv \delta\Omega/\delta h_i$; la matrice $\underline{\tau}$ e' data da:

$$\Omega \underline{\tau} = \sum_i m_i \underline{v}_i \underline{v}_i - \sum_i \sum_{j>i} (\varphi'/r_{ij}) r_{ij} \underline{x}_{ij} \underline{x}_{ij} \quad \text{con} \quad \underline{v}_i = \hbar \underline{s}_i$$

Le equazioni 9) e 10) governano la dinamica di un sistema di N particele posta in una cella MD che cambia dimensioni e forma nel tempo.

Dalla lagrangiana possiamo ricavare l'hamiltoniana che, essendo il sistema non sottoposto a forze dipendenti dal tempo, e' una costante del moto:

$$11) \quad H = \sum_i \frac{1}{2} m_i \underline{v}_i^2 + \sum_i \sum_{j>i} \varphi(r_{ij}) + \frac{1}{2} W T_c \underline{h} \underline{h} + p \Omega$$

Si puo' dimostrare che ⁽²⁰⁾ la media temporale di qualsiasi grandezza F nel sistema con hamiltoniana data da 11), corrisponde alla media d'insieme di F per un ensemble (p, H, N):

$$\bar{F} = F_{p,H,N}(p, H, N) .$$

CAPITOLO III

Risultati

Caso classico

Abbiamo studiato inizialmente un sistema di atomi di argon disposti in modo da formare un reticolo cubico a corpo centrato. In particolare il reticolo era costruito in maniera tale da avere 5 celle unitarie nelle direzioni (x, y, z) con 2 atomi per cella unitaria, per un totale di 250 particelle.

Abbiamo preso come potenziale d'interazione tra gli atomi di argon il potenziale Lennard-Jones:

$$V(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

dove i parametri ϵ e σ , come al solito, rappresentano rispettivamente il valore minimo di $V(r)$ e la distanza τ per cui $V(r) = 0$. Abbiamo supposto che l'interazione tra le particelle fosse diversa da zero fino ad una distanza $r = 2.5 \sigma$.

Le equazioni del moto sono state risolte adottando il nuovo metodo di dinamica molecolare ⁽¹⁹⁾, calcolando così ad ogni passo l'energia totale del sistema e la forza agente su ogni particella. Osservia

mo che, nonostante sia stato adottato il nuovo metodo di dinamica molecolare per la risoluzione delle equazioni del moto, quello cioe' in cui viene generato un ensemble (p, H, N), avendo imposto che la pressione esterna sia nulla, e' l'energia totale ad essere conservata e non l'entalpia. I calcoli sono stati effettuati in unita' di $\epsilon, \sigma, \epsilon/k_B$ e m_{α} , la massa di un atomo di argon.

Per il time step abbiamo scelto come valore $t' = t/\tau = 10^{-3}$ che, avendo posto $m_{\alpha}\sigma^2/\epsilon\tau^2 = 1$, corrisponde a $t \approx 10^{-14}$ s.

Il sistema e' stato portato da una temperatura $T = 0.2$ (24°K) ad una temperatura $T = 0.8$ (96°K), che e' superiore alla temperatura di melting dell'argon (83.87°K , $T = 0.69$) a pressione nulla.

In fig. 5 sono proiettate nel piano (x, y) le posizioni degli atomi a $T = 0.2$ e $T = 0.8$. Confrontando queste due figure si nota come si sia passati da una configurazione ordinata (5a) in cui e' ancora visibile la simmetria della configurazione iniziale, ad una che sembra corrispondere ad un sistema liquido (5b). Abbiamo calcolato lo spostamento quadratico medio in funzione del tempo:

$$\langle \zeta^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ \underline{r}_i(t) - \underline{r}_i(0) \right\}^2$$

dove $\underline{r}_i(0)$ sono le posizioni degli atomi per $t = 0$, prese come le posizioni ideali del b.c.c.; dalla fig. 6 osserviamo come tale funzione

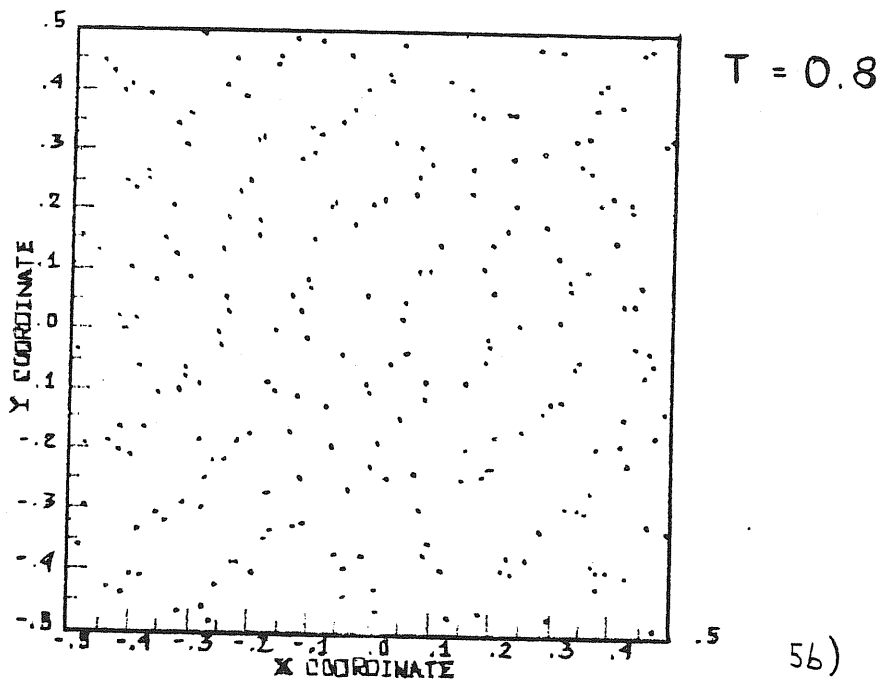
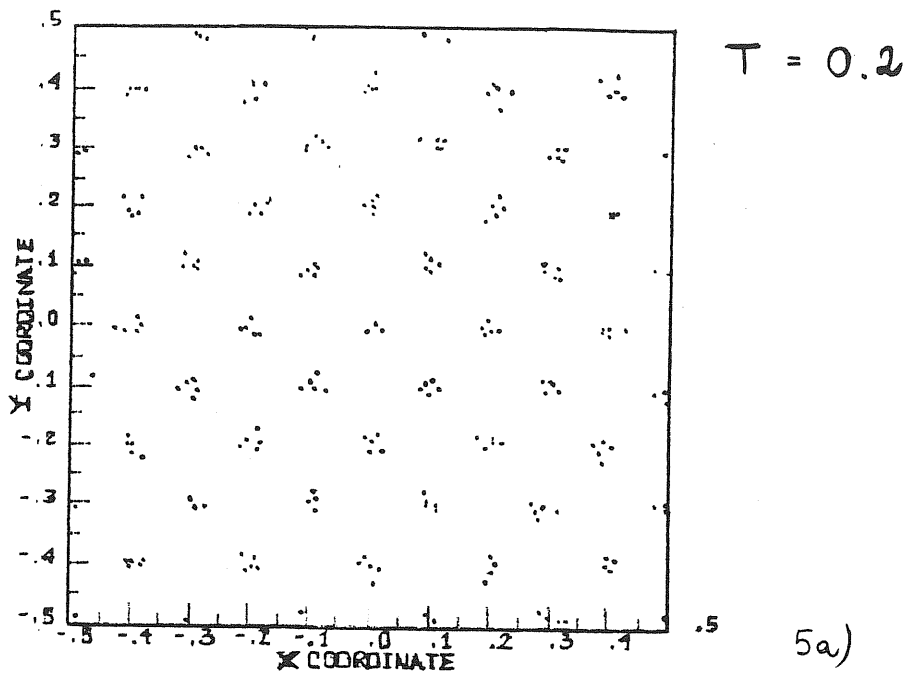


Fig. 5 - Proiezioni nel piano (x, y) del sistema di atomi di argon ad una temperatura inferiore a quella del melting (5a) e ad una temperatura superiore (5b).

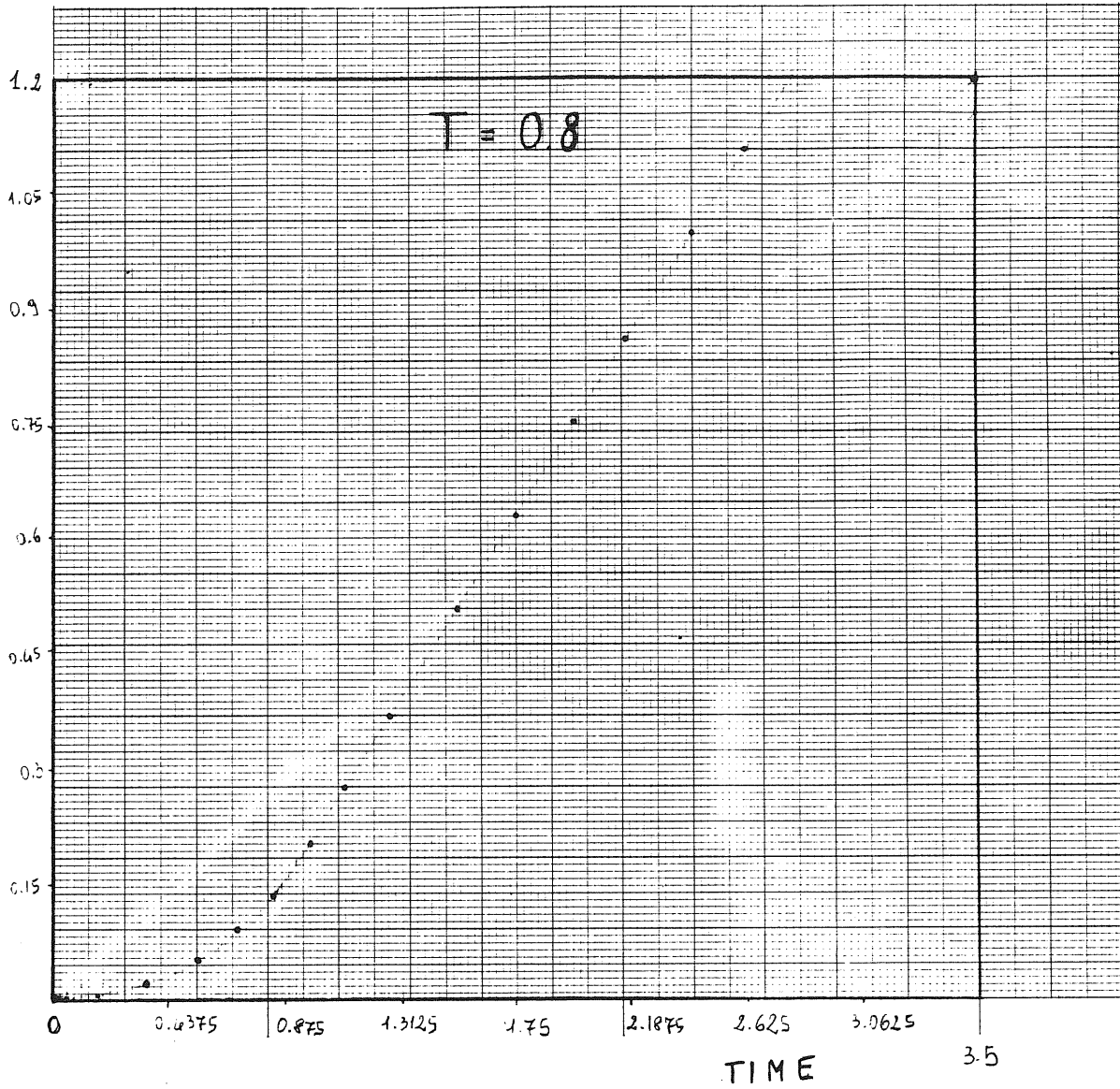


Fig. 6 - Spostamento quadratico medio delle particelle. Dalla forma asintotica della curva si ricava il coefficiente di diffusione: $D = 2.53 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$.

abbia un comportamento asintotico, caratteristico di un sistema liquido. Da tale curva e' stato possibile ricavare il coefficiente di diffusione: $D = \langle z^2 \rangle / 6t$. Abbiamo ottenuto :

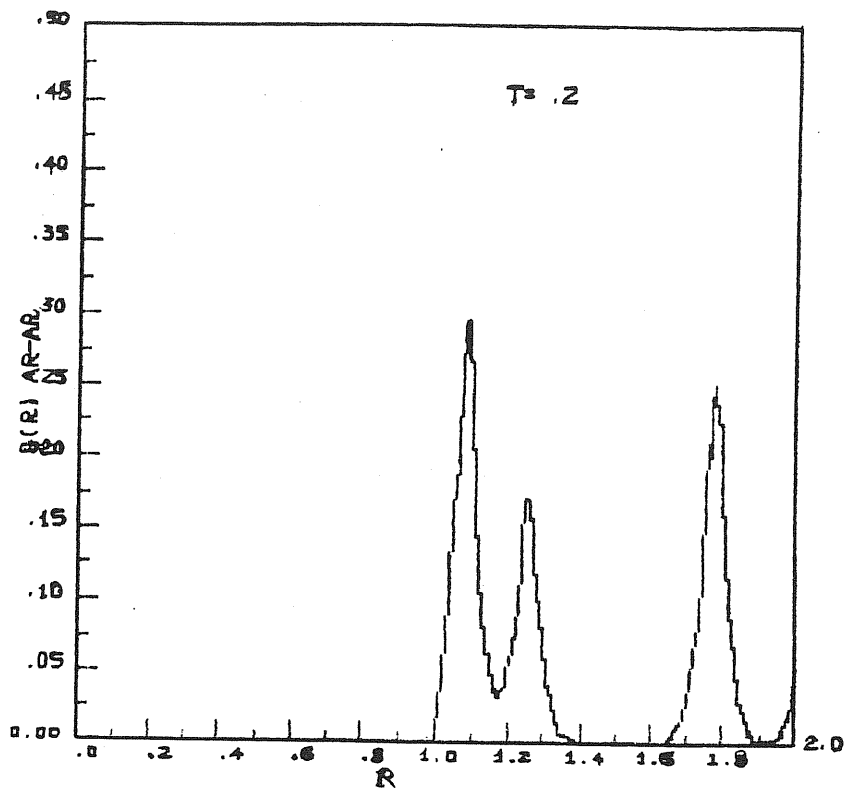
$$D = 2.53 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ in buon accordo con i dati ottenuti sullo stesso sistema.} \quad (21)$$

In fig. 7 e' riportata la funzione di correlazione $g(r)$. Nel primo caso, essendo la temperatura inferiore alla temperatura di melting, il sistema presenta ancora le caratteristiche di un solido; in particolare, osserviamo che i primi due picchi, corrispondenti alle shells di primi e secondi vicini, nel secondo caso, dove la temperatura e' superiore al melting, scompaiono, dando luogo ad un solo massimo cui segue un andamento oscillante della $g(r)$.

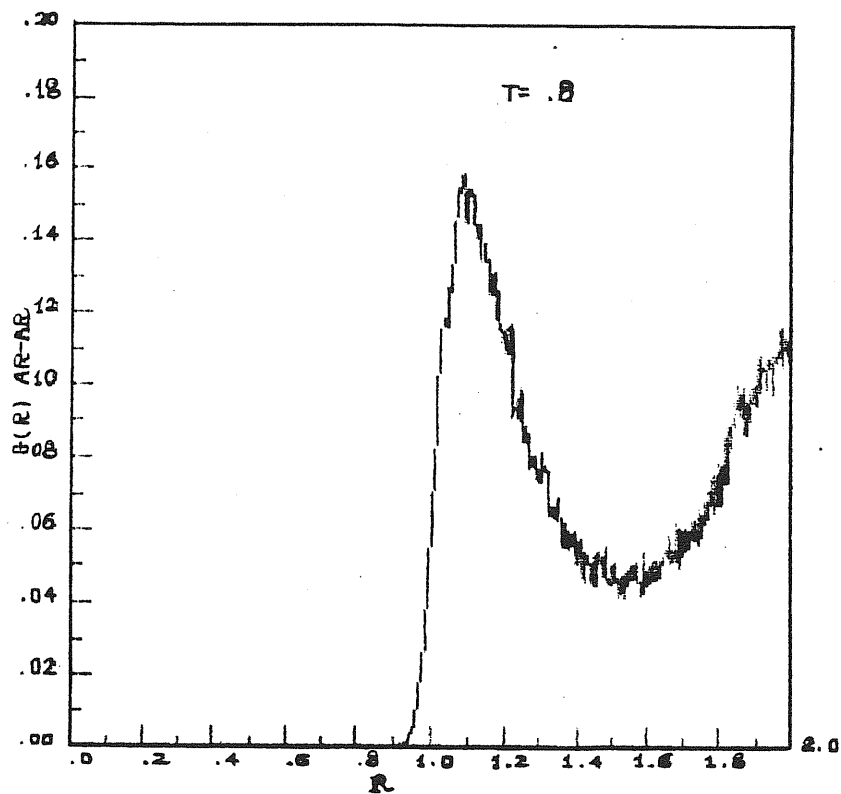
A questo punto abbiamo sostituito due atomi di argon con 2 atomi di ossigeno, in modo da avere un sistema di argon liquido nel quale sia stata posta una molecola di ossigeno. Tra la molecola e gli atomi di argon abbiamo supposto ci fosse lo stesso tipo d'interazione che tra gli atomi di argon puro:

$$V_{Ar-O}(r) = A \epsilon_{Ar-O} \left\{ \left(\frac{\sigma_{Ar-O}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{Ar-O}}{r} \right)^6 \right\}$$

I parametri ϵ_{Ar-O} e σ_{Ar-O} si ottengono da quelli dell'argon e dell'ossigeno seguendo la regola di composizione solita:



7a)



7b

Fig. 7 - Funzione di correlazione per il sistema di argon puro
a $T = 0.2$ (7a) e $T = 0.8$ (7b).

$$\epsilon_{Az-o} = \left(\epsilon_{Az-Az} \cdot \epsilon_{o-o} \right)^{1/2}$$

$$\sigma_{Az-o} = \left(\sigma_{Az-Az} + \sigma_{o-o} \right) / 2 .$$

In particolare:

$$\epsilon_{Az-Az} / K_B = 120 \text{ } ^\circ\text{K} \quad (21) \qquad \sigma_{Az-Az} = 3.405 \text{ } \text{Å} \quad (21)$$

$$\epsilon_{o-o} / K_B = 83.1 \text{ } ^\circ\text{K} \quad (22) \qquad \sigma_{o-o} = 3.383 \text{ } \text{Å} \quad (22)$$

dove K_B e' la costante di Boltzmann. Il potenziale per la molecola di ossigeno e' dato da⁽²³⁾:

$$V_{o-o}(r) = D_o \left\{ \exp[-2\alpha(r-r_o)] - 2 \exp[-\alpha(r-r_o)] \right\}$$

dove D_o e' l'energia di dissociazione della molecola (8.194×10^{-12} erg)⁽²⁴⁾

r_o e' la distanza di equilibrio tra gli atomi di ossigeno ($r_o = 1.207 \text{ } \text{Å}$)⁽²⁴⁾

e α e' data dall'espressione:

$$\alpha = \omega \left(\mu / 2 D_o \right)^{1/2} \quad (23)$$

Le grandezze ω e μ che compaiono nell'espressione per α sono

rispettivamente la frequenza di vibrazione di O_2 ($\omega = 4.74 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$)⁽²⁴⁾ e la massa ridotta. Con considerazioni ancora puramente classiche, abbiamo determinato l'energia del sistema come somma delle energie d'interazione. La distanza tra gli atomi della molecola e' stata calcolata esplicitamente ad ogni step, e, dalla fig. 8, si nota come tale distanza oscilli intorno al valore di equilibrio noto. Abbiamo calcolato inoltre le funzioni di correlazioni $g_{Ar-Ar}(\tau)$, $g_{Ar-O}(\tau)$, $g_{O-O}(\tau)$ riportate in fig. 9. L'andamento di $g_{Ar-O}(\tau)$ puo' essere attribuito alla presenza di una sola molecola di ossigeno.

Caso quantistico

Applichiamo a questo punto la teoria dei path integrals al nostro sistema. Cio' significa considerare la molecola di ossigeno come un oggetto quantistico posto in un fluido classico.

L'hamiltoniana per un tale sistema e' data da:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_{j>k}^N \varphi(R_{jk}) + \sum_{j=1}^N \varphi(\underline{r}_{1j}) + \sum_{j=1}^N \varphi(\underline{r}_{2j}) + \\
 & + \varphi(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) + \frac{1}{2} m_o (\dot{\underline{r}}_1)^2 + \frac{1}{2} m_o (\dot{\underline{r}}_2)^2
 \end{aligned}$$

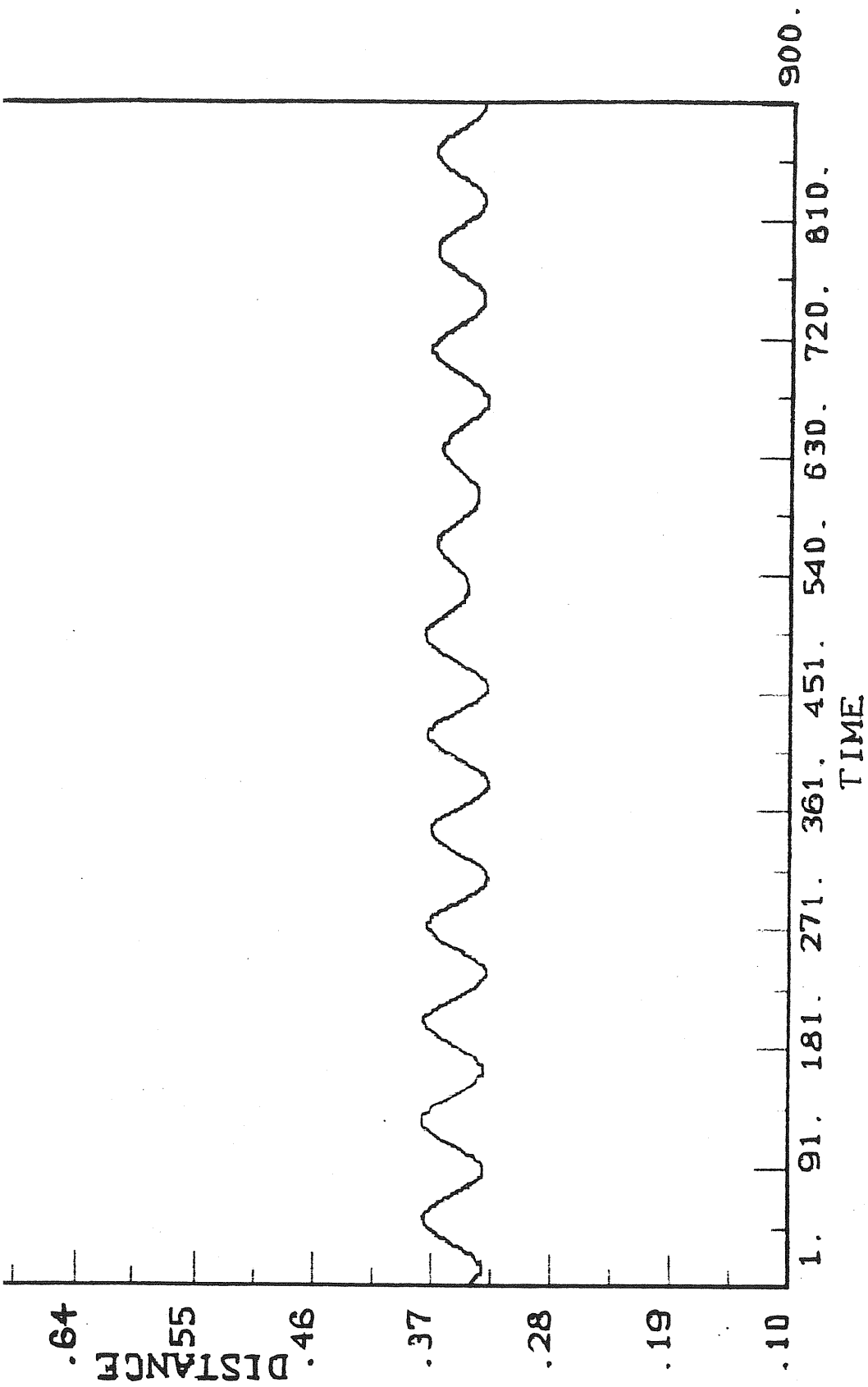
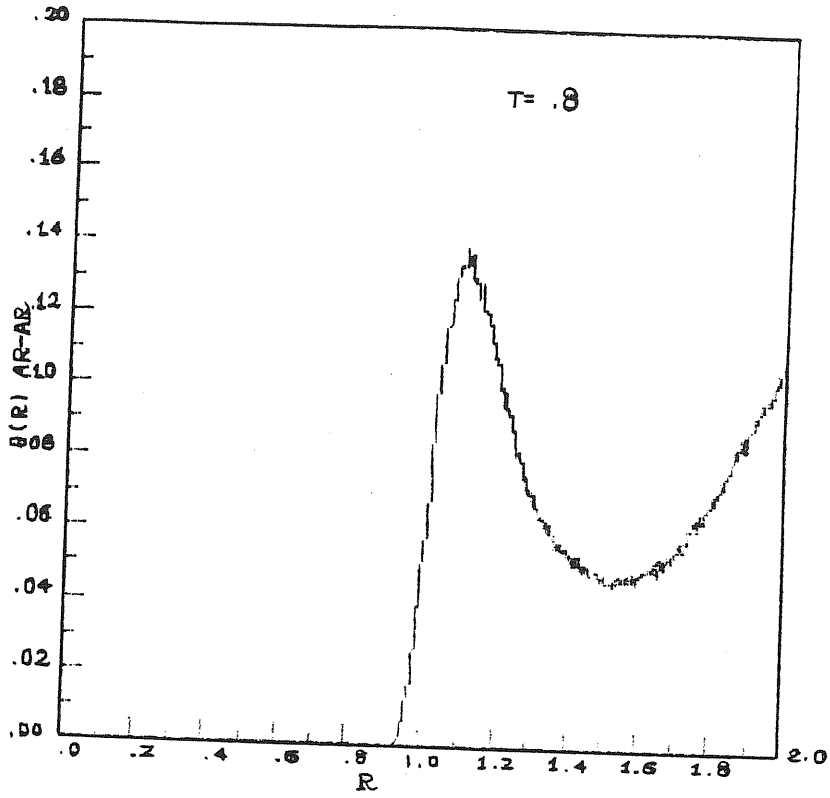
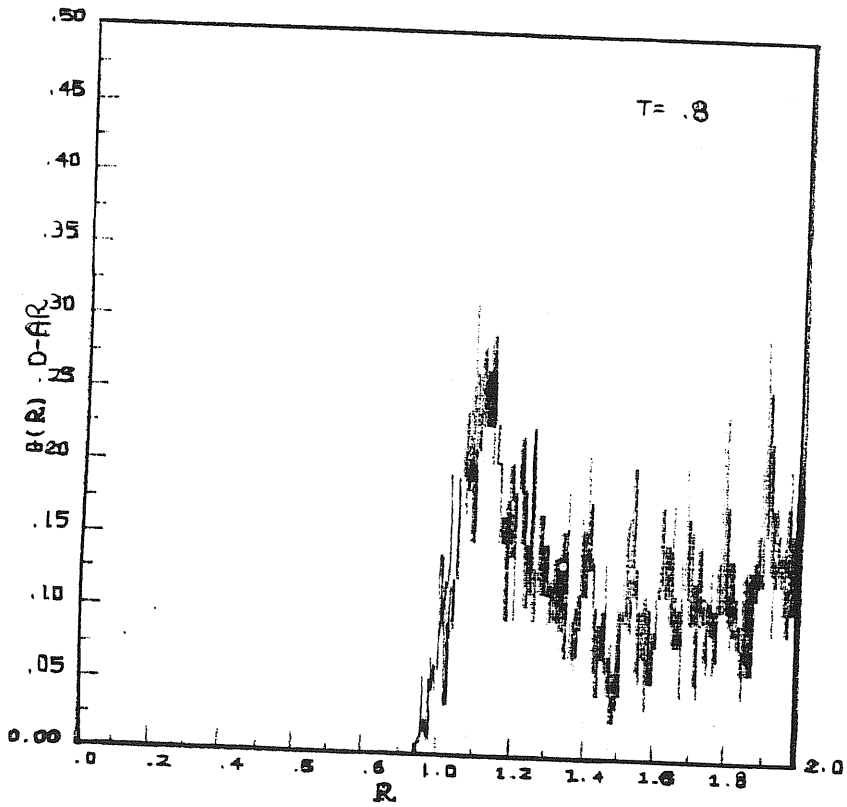


Fig. 8 - Distanza tra i due atomi di ossigeno in funzione del tempo. La molecola vibra intorno alla posizione di equilibrio $r_0 = 0.35$.



9a)



9b)

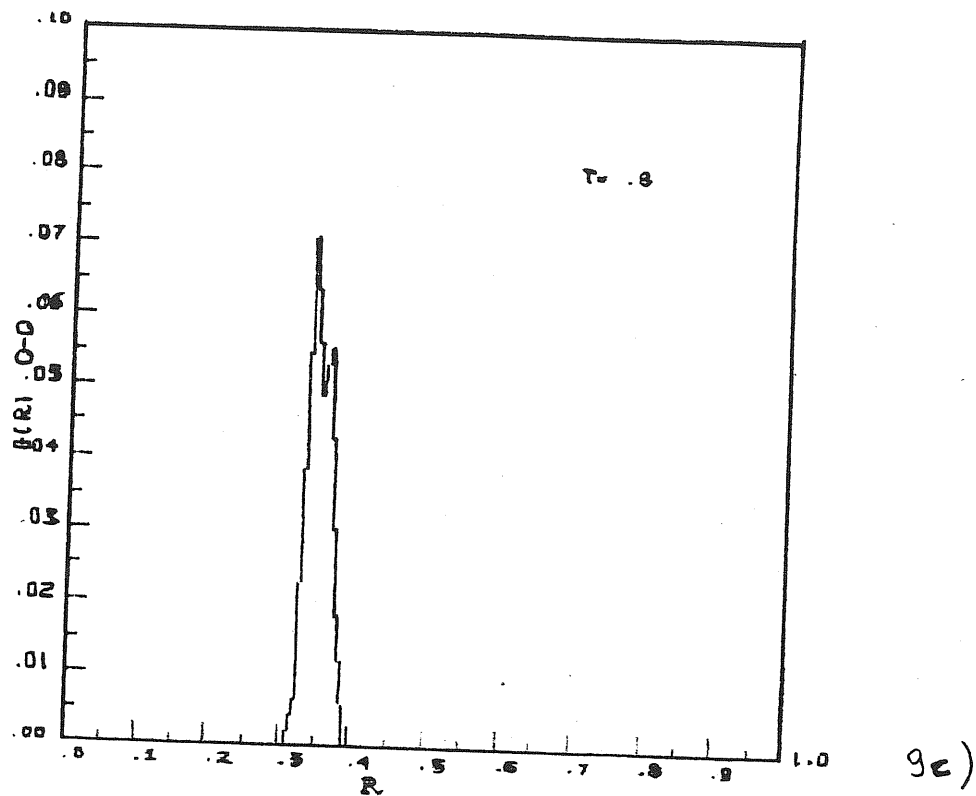


Fig. 9 - Funzioni di correlazione per il sistema di argon in presenza della molecola di ossigeno: $g(r)$ per gli atomi di argon (9a), per l'argon e l'ossigeno (9b) e per gli atomi di ossigeno (9c).

dove $\psi(R_{kj})$ e' il potenziale d'interazione tra l'atomo k e l'atomo j di argon, $\psi(r_{1j})$ e $\psi(r_{2j})$ sono il potenziale d'interazione tra l'atomo j di argon e ognuno dei due atomi di ossigeno, $\psi(|r_1 - r_2|)$ e' il potenziale d'interazione della molecola, e gli ultimi due termini rappresentano la parte cinetica.

Dobbiamo calcolare la funzione di partizione:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \text{Tr} \left(e^{-\beta/P H} \right)^P = \quad 2)$$

$$= \int d\tilde{r}_1 \dots d\tilde{r}_p \langle \tilde{r}_1 | e^{-\beta/P H} | \tilde{r}_2 \rangle \dots \langle \tilde{r}_p | e^{-\beta/P H} | \tilde{r}_1 \rangle$$

La condizione periodica $\tilde{r}_{p+1} = \tilde{r}_1$ segue normalmente dal fatto che in 2) si sta calcolando la traccia. Con l'hamiltoniana data da 1), la matrice densita' $\rho(r_1, r_2; \beta/P)$ risulta essere:

$$\rho(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2; \beta/P) \equiv \langle \tilde{r}_1 | e^{-\beta/P H} | \tilde{r}_2 \rangle =$$

$$= \rho_0(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2; \beta/P) \exp \left\{ -\beta/P \left[2 \sum_{j>k}^N \psi(R_{kj}) + \sum_{j=1}^N \psi(\tilde{r}_{1j}^{(1)}) + \right. \right.$$

$$+ \sum_{j=1}^N \psi(\tilde{r}_{1j}^{(2)}) + \psi(|\tilde{r}_1^{(1)} - \tilde{r}_2^{(1)}|) + \psi(|\tilde{r}_1^{(2)} - \tilde{r}_2^{(2)}|) + \sum_{j=1}^N \psi(\tilde{r}_{2j}^{(1)}) +$$

$$\left. \left. + \sum_{j=1}^N \psi(\tilde{r}_{2j}^{(2)}) \right] \right\}$$

Osserviamo che abbiamo adottato l'uso dell'algoritmo primitivo nell'espressione di $\rho(\underline{r}_1, \underline{r}_2; \beta/P)$; pertanto $\rho_0(\dots)$ e' la matrice densita' corrispondente ad una particella libera. Nel caso in questione ρ_0 e' espressa come:

$$\rho_0(\underline{r}_1, \underline{r}_2; \beta/P) = \left(\frac{m_P}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m_P}{2\hbar^2\beta} \left(|\underline{r}_1^{(1)} - \underline{r}_2^{(1)}|^2 - |\underline{r}_1^{(2)} - \underline{r}_2^{(2)}|^2 \right) \right\}$$

In tal modo ognuno degli atomi di ossigeno e' stato sostituito da un polimero composto di P particelle classiche; m_p rappresenta la massa di ognuna di queste particelle. Poiche' le proprieta' statiche sono indipendenti della massa, la scelta di m_p e' arbitraria. Noi abbiamo preso $m_p = m_o/P$.

Per la funzione di partizione si ha cosi':

$$\mathcal{Z} = \left(\frac{m_p P}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3P/2} \int d\underline{z}_1 \dots d\underline{z}_p e^{-\beta V_{\text{eff}}(\underline{z}_1 \dots \underline{z}_p)} \quad 3)$$

con

$$V_{\text{eff}}(\underline{z}_1 \dots \underline{z}_p) = \frac{m_p P}{2\hbar^2\beta^2} \sum_{k=1}^2 \sum_{i=1}^P |\underline{z}_k^{(i)} - \underline{z}_k^{(i+1)}|^2 + \sum_{i=1}^P \frac{1}{2P} \left\{ 2 \sum_{j>k}^N \psi(R_{kj}) + \right.$$

$$+ \sum_{j=1}^N \varphi(\tilde{r}_{1j}^{(i)}) + \sum_{j=1}^N \varphi(\tilde{r}_{2j}^{(i)}) + \sum_{j=1}^N \varphi(\tilde{r}_{1j}^{(i+1)}) + \sum_{j=1}^N \varphi(\tilde{r}_{2j}^{(i+1)}) + \left. \begin{aligned} &+ \varphi(|\tilde{r}_1^{(i)} - \tilde{r}_2^{(i)}|) + \varphi(|\tilde{r}_1^{(i+1)} - \tilde{r}_2^{(i+1)}|) \end{aligned} \right\}$$

A questo punto possiamo scrivere l'hamiltoniana classica:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^2 \sum_{i=1}^P \frac{1}{2} m_p (\dot{\tilde{r}}_k^{(i)})^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_{av} \dot{\tilde{r}}_i^2 + V_{eff}$$

Adottando ancora una volta il nuovo metodo di dinamica molecolare, abbiamo ottenuto le traiettorie generate da tale hamiltoniana.

Avendo l'espressione esplicita della funzione di partizione da ta dalla 3), possiamo ricavare l'energia $E = - \partial \ln Z / \partial \beta$

Da tale calcolo otteniamo:

$$E = \frac{3}{2} \frac{P}{\beta} - \frac{m_p P}{2 h^2 \beta^2} \left\langle \sum_{k=1}^2 \sum_{i=1}^P \left(\tilde{r}_k^{(i)} - \tilde{r}_k^{(i+1)} \right)^2 \right\rangle + \frac{1}{2P} \left\langle V(\tilde{r}_k^{(i)} - \tilde{r}_j) \right\rangle$$

dove con $V(\tilde{r}_k^{(i)} - \tilde{r}_j)$ indichiamo la somma dei termini d'interazione presenti in V_{eff} .

Per i motivi cui abbiamo accennato in precedenza (Cap. 2), in luogo dei primi due termini nell'espressione dell'energia, usiamo come indicatore per l'energia cinetica:

$$K = \frac{3}{2\beta} + \frac{1}{2P} \left\langle \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^P \frac{\partial V(\tilde{r}_k^{(l)}, R_j)}{\partial \tilde{r}_k^{(l)}} \cdot \tilde{r}_k^{(lP)} \right\rangle \quad 4)$$

dove $\tilde{r}_k^{(ip)}$ indica $\tilde{r}_k^{(i)} - \tilde{r}_k^{(p)}$.

Questa equazione e' ottenuta dall'eguaglianza:

$$\begin{aligned} \frac{3}{2\beta} (P-1) - \frac{Pm}{2\hbar^2\beta^2} \left\langle \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^P \left(\tilde{r}_k^{(l)} - \tilde{r}_k^{(l+1)} \right)^2 \right\rangle &= \\ &= \frac{1}{2P} \left\langle \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^P \tilde{r}_k^{(lP)} \cdot \frac{\partial V(\tilde{r}_k^{(l)}, R_j)}{\partial \tilde{r}_k^{(l)}} \right\rangle \end{aligned}$$

Nella tabella I sono indicati i valori dell'energia cinetica e dell'energia potenziale della molecola O_2 , unitamente al valore dell'energia dato dall'indicatore 4), per vari valori di P.

	P = 4	P = 6	P = 8
E.K. (varianza)	0.77 (0.062)	1.3 (0.05)	1.38 (0.052)
E.P. (")	1.2 (0.048)	1.07 (0.036)	0.94 (0.036)
INDIC. E.K. (varianza)	0.69 (0.05)	1.55 (0.04)	1.6 (0.049)

Tabella I

In figura 10 riportiamo l'andamento della distanza d'equilibrio della molecola di ossigeno per $P = 4$.

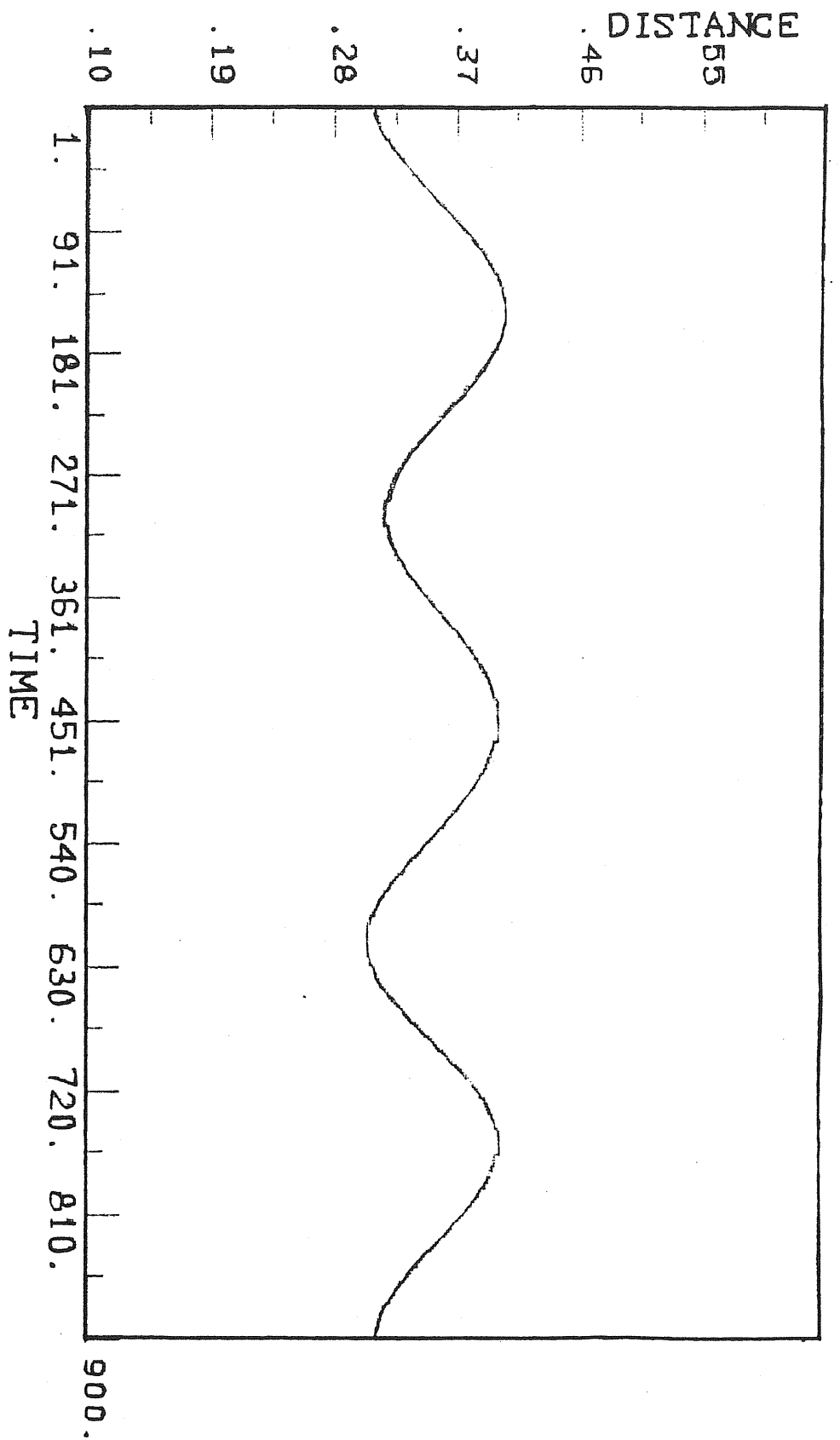


Fig. 10 - Distanza d'equilibrio per la molecola nel caso quantistico con $P = 4$.

Nei calcoli di dinamica molecolare fatti fino a questo punto e' implicita l'ipotesi che il sistema che stiamo studiando sia ergodico. Con tale ipotesi si suppone che, risolvendo le equazioni del moto corrispondenti ad un dato stato iniziale, si possa calcolare la media temporale sulla traiettoria di qualsiasi variabile dinamica per determinare le medie statistiche consistenti con la funzione di partizione data dalla 3). Lo stato iniziale e' scelto in maniera tale che l'energia cinetica per particella sia consistente con la temperatura data da β^{-1} , seguendo quella che e' la procedura standard in dinamica molecolare classica.

Recentemente e' stato mostrato⁽²⁵⁾ che per alcuni casi la non-ergodicit  del sistema puo' rendere questo approccio non valido. L'esempio piu' banale e' quello di una particella libera; in questo caso $V_{\text{eff}}(\xi_1 \dots \xi_p)$ corrisponde semplicemente ad un potenziale puramente armonico tra i punti di un polimero classico, per cui qualsiasi "sampling" dello stato iniziale assegna energia ai modi normali di questo polimero e queste energie sono conservate. Tale sistema e' non-ergodico e le medie temporali non saranno equivalenti alle medie d'insieme.

Se la particella risente di un potenziale $V(r)$, ci potrebbe essere la possibilita' di avere scambio di energia tra i modi normali. La

costante di forza che appare in tale caso nella parte armonica di V_{eff} ($\zeta_1 \dots \zeta_p$) cresce con il crescere di P mentre il potenziale decresce come $1/P$. Inoltre piu' e' grande la massa della particella e piu' e' alta la temperatura, piu' e' grande la costante di forza. Da cio' segue che ai modi normali per sistemi di massa pesante e ad alta temperatura corrisponderanno frequenze piu' alte di quelle che caratterizzano il potenziale $V(r)/P$. Cosi' anche in questo caso lo scambio di energia tra i modi normali avverra' solo dopo molti step o non avverra' affatto.

Pertanto per evitare problemi di non-ergodicit  del sistema, ricorriamo al metodo proposto da Andersen⁽¹⁶⁾, in base al quale sappiamo che le medie temporali calcolate su una traiettoria opportunamente generata, coincidono con le medie di insieme per un insieme canonico. Attualmente non abbiamo risultati numerici relativi a tale calcolo; inoltre ci restano da esaminare ancora alcune interessanti grandezze, come le funzioni di correlazione, prima di poter passare allo studio del sistema A_r liquido + O_2 + e^- .

BIBLIOGRAFIA

- (1) H.T. Davis, R.G. Brown, Adv. Chem. Phys. 31, 329 (1975)
N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials (Claredon, Oxford, 1971)
D.J. Thouless, Phys. Rep. 13, 93 (1974).
- (2) A. Herzenberg, J. Chem. Phys. 51, 4942 (1969)
L.G. Christophoru, Atomic and Molecular Radiation Physics (Wiley Interscience, London) 1971
- (3) L. Bruschi, M. Santini, G. Torzo
(in preparazione)
- (4) D.W. Rebertus, B.J. Berne, D. Chandler, J. Chem. Phys. 70, 3395 (1979)
P.A. Vicharelli, J. Chem. Phys. 79, 6189 (1983)
M.F. Herman, B.J. Berne, J. Chem. Phys. 78, 4103 (1983)
- (5) R.P. Feynmann, A.R. Hibbs, Quantum mechanics and path integrals (Mc Graw-Hill, New York, 1965)
- (6) M.H. Kalos, D. Levesque, L. Verlet, Phys. Rev. A9, 2178 (1974)
- (7) D.M. Ceperley, M.H. Kalos in "M.C. methods in statistical physics" ed. K. Binder, Springer, Berlin, 1979
- (8) J.W. Moscowitz, K.E. Schmidt, M.A. Lee, M.H. Kalos, J. Chem. Phys. 77, 349 (1982)
- (9) H.F. Jordan, L.D. Fosdick, Phys. Rev. 171, 128 (1968)
J.A. Barker, J. Chem. Phys. 70, 2914 (1979)
- (10) R.P. Feynmann, Rev. Mod. Phys. 20, 367 (1968)

- (11) R.W. Hall, M.F. Herman, B.J. Berne (in stampa)
- (12) R.W. Hall, B.J. Berne (in stampa)
- (13) J. Barker, J. Chem. Phys. 70, 2914 (1979)
- (14) D. Chandler, P.G. Wolynes, J. Chem. Phys. 74, 4078 (1981)
- (15) D. Chandler, Y. Singh, D.M. Richardson (in stampa)
- (16) L. Verlet Phys. Rev. 159, 98 (1967)
- (17) L. Verlet Phys. Rev. 159, 98 (1967)
- (18) R.W. Hockney, S.P. Goal, J.W. Eastwood, Chem. Phys. Letters 21, 589 (1973)
- (19) M. Parrinello, A. Rahman, J. Applied Phys. 52, 7182 (1981)
- (20) H.C. Henderson, J. Chem. Phys. 72, 2384 (1980)
- (21) A. Rahman Phys. Rev. 136, A405 (1964)
- (22) C.S. Huchty, K. Singer, I.R. Mc Donald, Mol. Phys. 44, 135 (1981)
- (23) M.J. Boness, G.J. Sahulz, Phys. Rev. A, 2, 2182 (1980)
- (24) American Institute of Physics Handbook
- (25) R.W. Hall, B.J. Berne (in stampa)