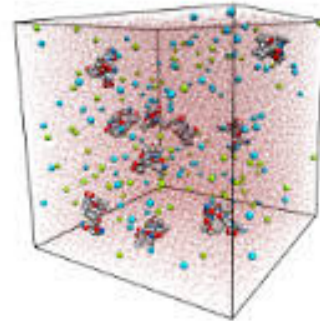
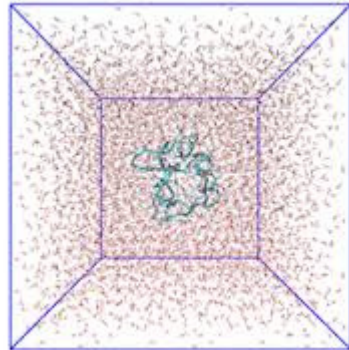
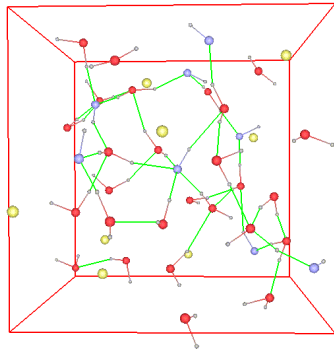


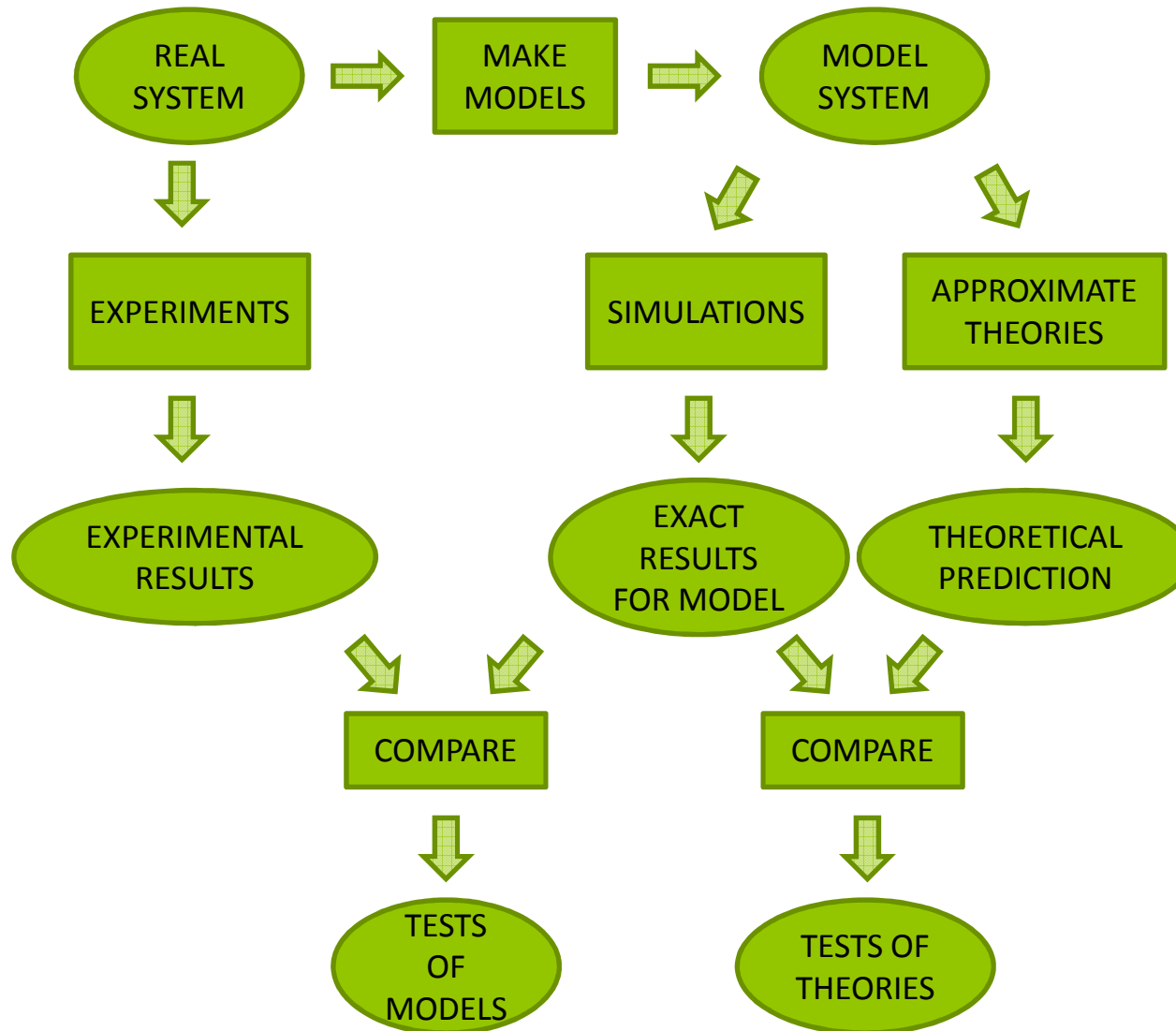
Molecular dynamics simulations



JUST DO IT.

$$\vec{\pi} = m\vec{a}$$

Importance of simulations



Molecular Dynamics vs Monte Carlo method

MD

- Equation of motion for N molecules interacting via a potential U .
- Thermodynamic properties: time averages.
- Dynamical processes: transport coefficients, time correlations.
- Only mechanical systems whose dynamics is defined.

MC

- Markov chain of states in phase space sampled from a chosen statistical ensemble.
- Thermodynamic properties: ensemble averages.
- *Fictitious* evolution process: only static properties.
- Also systems with undefined dynamics (e.g. Ising model).

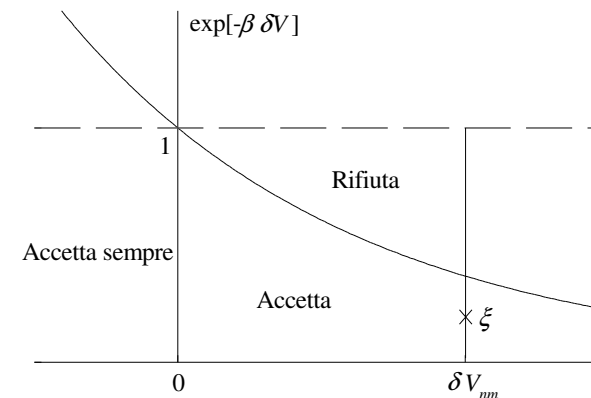
Classical Monte Carlo method (Metropolis e Ulam, 1949)

Partendo da una certa configurazione m , ne viene creata un'altra n spostando un atomo, scelto a caso, dalla sua posizione ad una vicina. La direzione dello spostamento è arbitraria e la sua lunghezza è scelta a caso in un certo intervallo.

Viene poi determinata la variazione di energia potenziale $\delta V_{nm} = V_n - V_m$ (ponendo in genere il potenziale uguale a zero per distanze fra le particelle superiori ad un certo valore = **cutoff**).

Se $\delta V_{nm} \leq 0$ la nuova configurazione viene accettata e la procedura di spostamento viene ripetuta. Se invece la mossa ha portato ad un aumento di energia potenziale $\delta V_{nm} > 0$, la nuova configurazione viene accettata con probabilità $\exp[-\beta \delta V_{nm}]$, il che si ottiene generando uniformemente in $[0, 1]$ un numero random ξ e accettando la nuova configurazione se $\xi < \exp[-\beta \delta V_{nm}]$.

Se la mossa viene scartata, il sistema rimane nello stato m , che viene contato due volte. Una volta generato un numero sufficiente di configurazioni, queste possono essere utilizzate per il calcolo dei valori medi statistici di varie quantità.



Criterion con cui vengono accettate o rifiutate le mosse in una simulazione Monte Carlo.

Valori tipici per una simulazione MC di un liquido classico sono $N = 256$ ed un numero di mosse tentate per particella pari a circa 10^5 , dopo una lunga fase di equilibratura (corrispondente approssimativamente a 10^4 mosse per particella).

Poiché un liquido ha una densità numerica caratteristica di circa 20 nm^{-3} , le 256 particelle risultano confinate in una scatola cubica di lato $L = (256 / 20)^{1/3} \text{ nm} \cong 23 \text{ \AA}$. Di conseguenza si possono determinare correlazioni spaziali fino a distanze di circa 12 \AA .

Il potenziale a coppie viene in genere troncato per interdistanze fra le particelle dell'ordine di $r_c = 2.5 \sigma$ (σ è il diametro di collisione del potenziale) che risulta tipicamente di $7\text{-}8 \text{ \AA}$.

Molecular Dynamics

$$\begin{cases} \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \\ \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \end{cases}$$

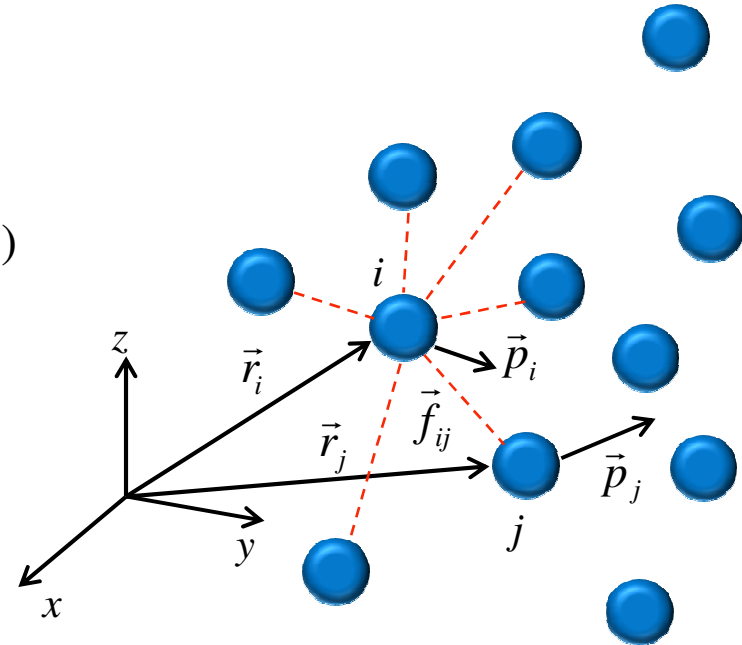
$$H(\vec{p}, \vec{q}) = K(\vec{p}) + U(\vec{q})$$

Atomic system interacting via a pair potential:

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r})$$

$$m\ddot{\vec{r}}_i = -\sum_{j \neq i} \nabla_{\vec{r}_i} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \sum_{j \neq i} \vec{f}_{ij}$$



$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0$$

$$\downarrow$$
$$\frac{dH}{dt} = 0$$

NVE ensemble