

Metodi Computazionali della Fisica

Analisi di Fourier e
Dinamica Molecolare

Problema da risolvere

L'oscillatore armonico è un sistema molto **importante** in fisica, tuttavia spesso si ha a che fare con sistemi **non-armonici**, ad **esempio**:

- oscillatore **non-armonico**, caratterizzato dal potenziale:

$$V(x) = \frac{k}{p} |x|^p, \quad p \neq 2$$

- oscillatore armonico **perturbato**:

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \left(1 - \frac{2}{3} \alpha x \right)$$

Problema da risolvere

Le oscillazioni libere dei sistemi descritti da questi potenziali sono ancora **periodiche** ma **non** hanno la forma **sinusoidale** (o cosinusoidale), allora il problema è quello di mettere in relazione queste oscillazioni con la soluzione:

$$x(t) = A_0 \sin(\omega t + \phi)$$

dell'oscillatore **armonico** lineare.

Teoria: analisi di Fourier

Se una particella è soggetta ad una forza che la **riporta** sempre nella posizione di **equilibrio** (“forza di richiamo”), il moto della particella sarà **periodico**, ma **non** necessariamente **armonico**; allora sarà comunque definibile un **periodo** T , tale che:

$$y(t + T) = y(t)$$

ed una **frequenza “vera”** $\omega \equiv \omega_1 = (2\pi)/T$, anche se ciò non significa che la soluzione abbia un andamento $y(t) \sim \sin(\omega t)$ (questo vale **solo** per gli oscillatori armonici !)

Teoria: analisi di Fourier

Il **teorema di Fourier** afferma che è sempre possibile espandere la soluzione **periodica** del nostro sistema in termini di funzioni trigonometriche le cui frequenze sono **multipli interi** della frequenza vera:

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

La serie (1) è un “**best fit**” (nel senso dei “minimi quadrati”) poichè minimizza $\sum_i [y(t_i) - y_i]^2$ e ciò significa che converge al “**comportamento medio**” della funzione $y(t)$, ma non può riprodurre bene la funzione dove presenta delle **discontinuità**; i coefficienti a_n e b_n della (1) sono una misura del “**peso**” dei termini $\cos(n\omega t)$ e $\sin(n\omega t)$ nella $y(t)$.

Teoria: analisi di Fourier

Una funzione generica può contenere un numero **infinito** di componenti di Fourier, anche se spesso si può ottenere una **buona approssimazione** considerando $n \leq 10$.

I coefficienti a_n e b_n si possono ricavare facilmente, considerando che la (1) rappresenta un'espansione in termini di funzioni **ortogonali**:

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T dt \cos(n\omega t) y(t)$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_0^T dt \sin(n\omega t) y(t)$$

Teoria: analisi di Fourier

Chiaramente:

$$a_0 = \frac{2}{T} \int_0^T dt \, y(t) = 2 \frac{1}{T} \int_0^T dt \, y(t) = 2 \langle y(t) \rangle$$

inoltre, se la funzione è **dispari**, $y(-t) = -y(t)$, allora:

$$a_n = 0 \, \forall n, \quad b_n = \frac{4}{T} \int_0^{T/2} dt \, y(t) \sin(n\omega t)$$

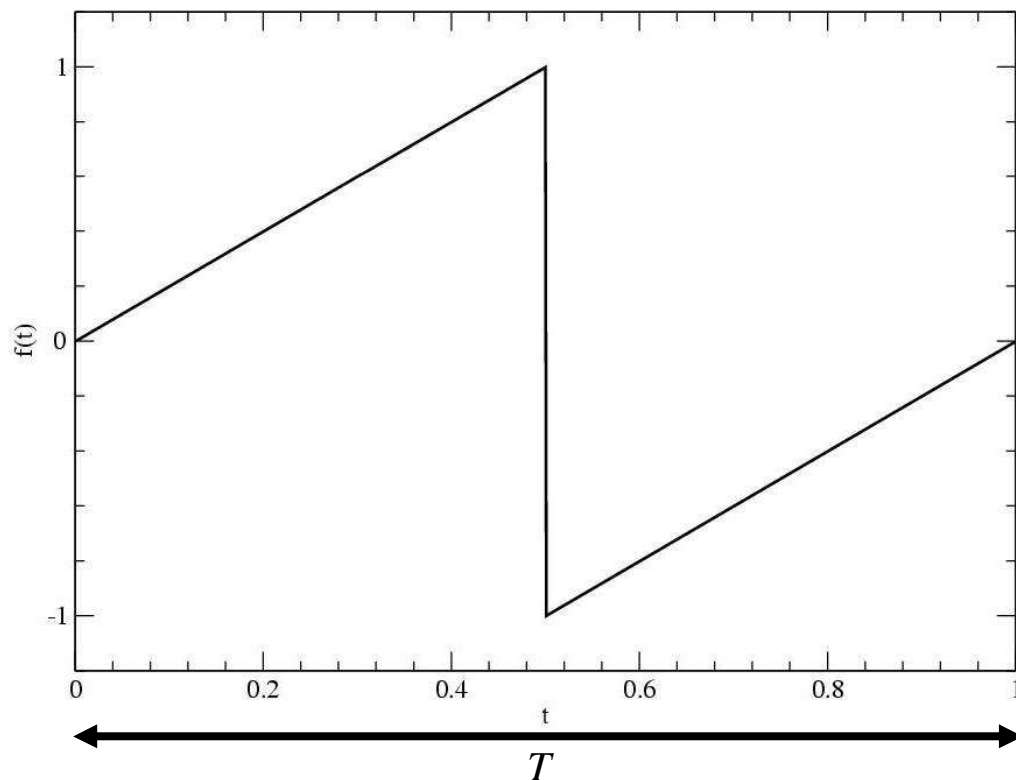
invece, se è **pari**, $y(-t) = y(t)$, allora:

$$b_n = 0 \, \forall n, \quad a_n = \frac{4}{T} \int_0^{T/2} dt \, y(t) \cos(n\omega t)$$

Teoria: analisi di Fourier

Esempio: funzione “a dente di sega”:

$$y(t) = \frac{2}{T}(t - lT), \quad \left(l - \frac{1}{2}\right)T \leq t \leq \left(l + \frac{1}{2}\right)T, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$



- **periodica**
- **non-armonica**
- **discontinua**

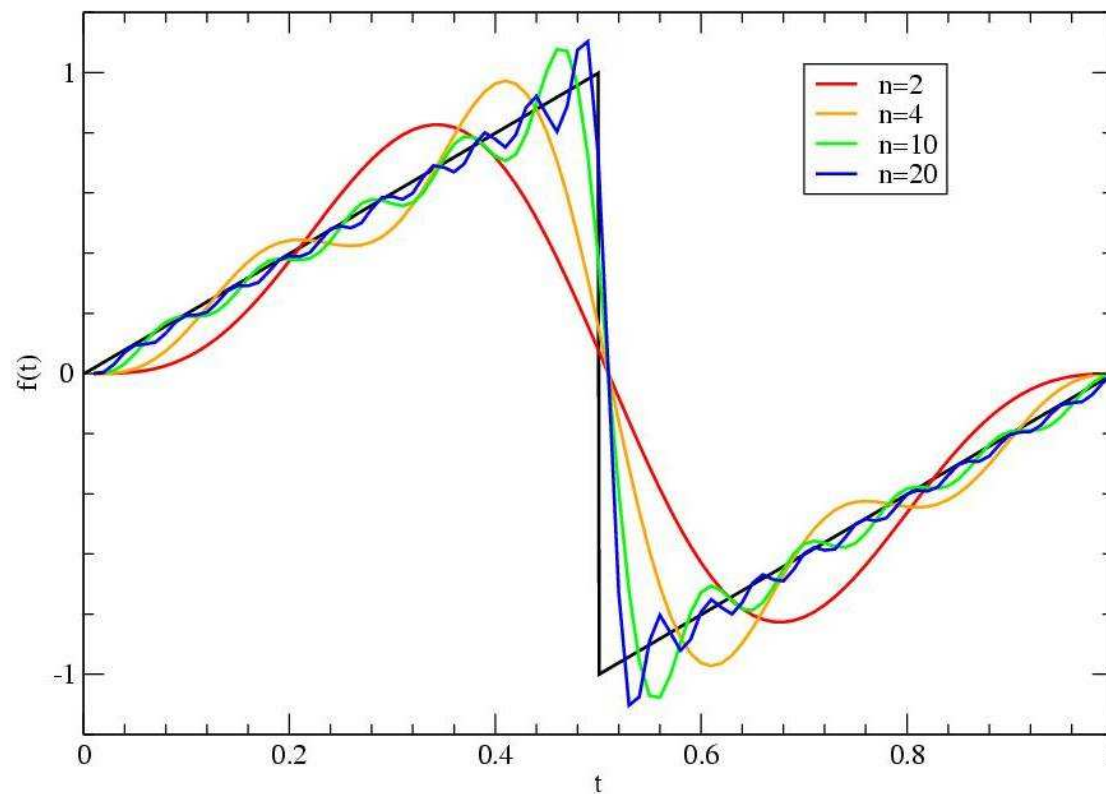
Teoria: analisi di Fourier

in questo caso ci aspettiamo che bastino **pochi** termini nell'espansione di Fourier per riprodurre la **forma generale** della funzione, ma ne serviranno **molti** per riprodurre gli “**spigoli**”; in questo caso la funzione è “dispari”, quindi (tenendo conto che $\omega = 2\pi/T$):

$$\begin{aligned} a_n &= 0 \quad \forall n, \quad b_n = \frac{4}{T} \int_0^{T/2} dt \, y(t) \sin(n\omega t) = \frac{8}{T^2} \int_0^{T/2} dt \, t \sin(n\omega t) = \\ &= \frac{8}{T^2} \frac{T}{2n\omega} (-1)^{n+1} = \frac{2}{n\pi} (-1)^{n+1} \\ \Rightarrow \quad y(t) &= \frac{2}{\pi} \left[\sin(\omega t) - \frac{1}{2} \sin(2\omega t) + \frac{1}{3} \sin(3\omega t) - \dots \right] \end{aligned}$$

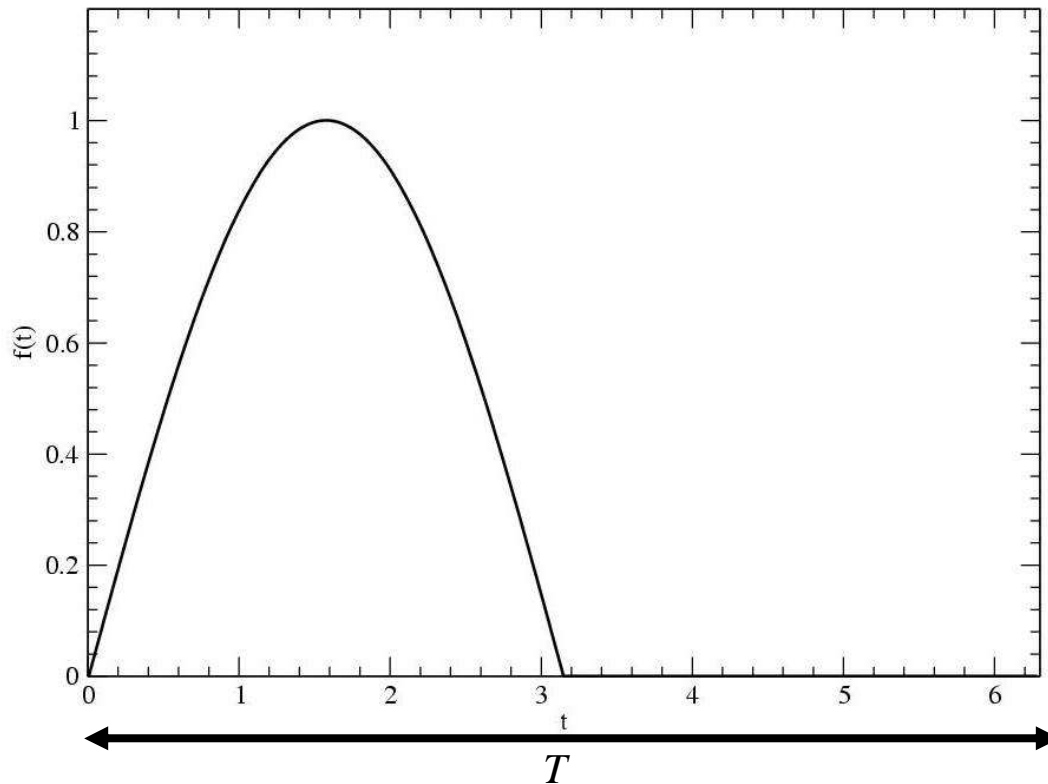
Teoria: analisi di Fourier

funzione “**ricostruita**”, per diversi valori di n :



Teoria: analisi di Fourier

Esempio: funzione “semionda”:

$$y(t) = \begin{cases} \sin(\omega t) & lT \leq t \leq \left(l + \frac{1}{2}\right)T, \quad l = 0, 1, 2, \dots \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$


- **periodica**
- **non-armonica**
- continua ma con **derivata discontinua**

Teoria: analisi di Fourier

questa funzione è **più facile** da riprodurre con una serie di Fourier **finita** perchè non ha gli “spigoli” della funzione precedente; si trova che:

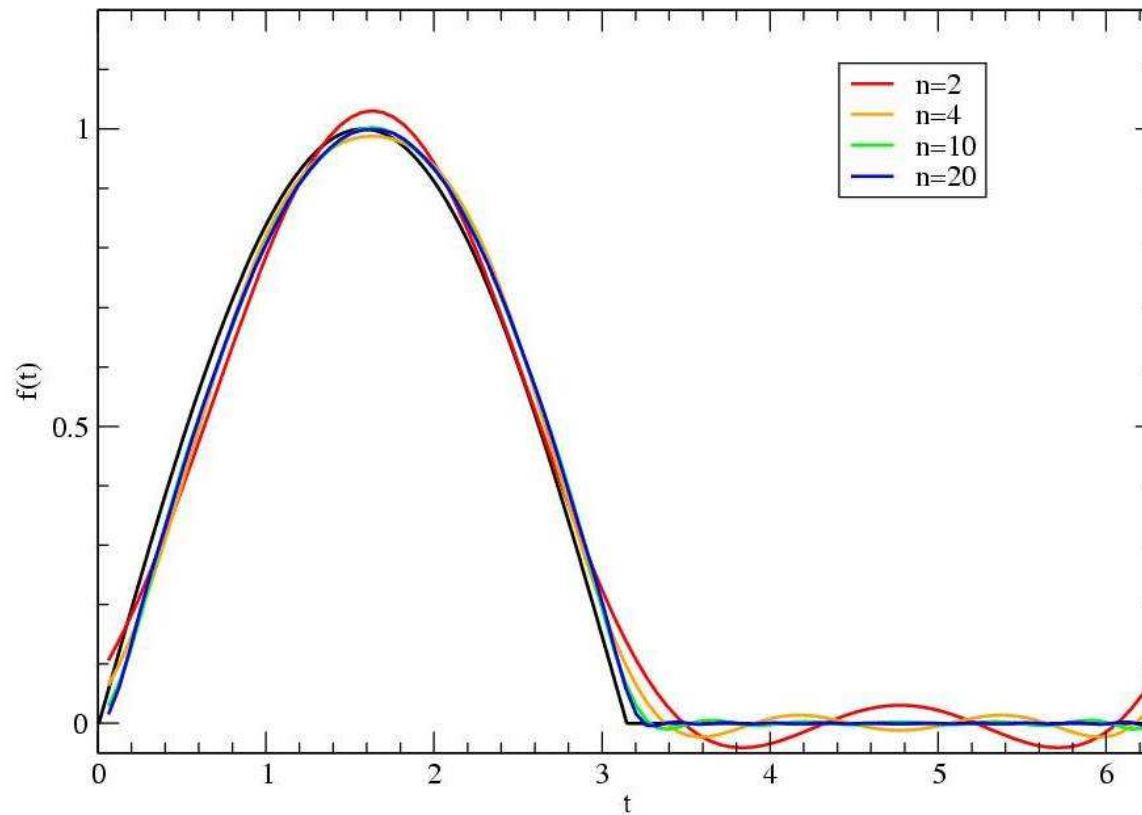
$$a_n = \begin{cases} \frac{-2}{\pi(n^2 - 1)} & n = 0 \text{ o } \textit{pari} \\ 0 & n \textit{ dispari} \end{cases}$$

$$b_n = \begin{cases} \frac{1}{2} & n = 1 \\ 0 & n \neq 1 \end{cases}$$

$$\Rightarrow y(t) = \frac{1}{\pi} + \frac{1}{2} \sin(\omega t) - \frac{2}{3\pi} \cos(2\omega t) - \frac{2}{15\pi} \cos(4\omega t) + \dots$$

Teoria: analisi di Fourier

funzione “**ricostruita**”, per diversi valori di n :



Teoria: trasformata di Fourier

Se una serie di Fourier rappresenta lo strumento ideale per approssimare o analizzare funzioni periodiche, la “**trasformata**” (o **integrale**) di Fourier è lo strumento giusto per funzioni che sono **non-periodiche**.

Passiamo dal formalismo delle serie a quello degli **integrali** immaginando un sistema descritto da un “**continuo**” di frequenze fondamentali, allora se t (**tempo**) è la variabile della funzione di partenza, la sua trasformata sarà una funzione della variabile continua ω (**frequenza**). In analogia con la (1) immaginiamo di esprimere la funzione $y(t)$ in termini di una serie continua di armoniche (per essere più compatti usiamo la funzione esponenziale complessa $e^{i\omega t}$, tenendo conto che: $e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i \sin(\omega t)$, cioè la parte **reale** corrisponde alla serie del **coseno** e la parte **immaginaria** a quella del **seno**):

Teoria: trasformata di Fourier

$$y(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega Y(\omega) e^{-i\omega t} \quad (2)$$

dove la funzione $Y(\omega)$ è detta **trasformata di Fourier** della $y(t)$; la (2) è la trasformata **inversa** di Fourier, mentre la trasformata **diretta** di Fourier è quella che permette di ricavare $Y(\omega)$ dalla $y(t)$:

$$Y(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt y(t) e^{i\omega t} \quad (3)$$

←
fattore di normalizzazione

Teoria: trasformata di Fourier

Se la $y(t)$ rappresenta la **risposta** di un sistema in funzione del tempo (“**segnale**”), allora la $Y(\omega)$ è la “**funzione spettrale**” che misura il contributo della frequenza ω a questa risposta.

N.B. il **modulo quadro** di $Y(\omega)$, $|Y(\omega)|^2$, è detto “**spettro di potenza**” e molto spesso è la quantità confrontabile con l’**esperimento**.

Le definizioni (2) e (3) sono **consistenti**, nel senso che, se ad esempio, sostituiamo la (2) nella (3) otteniamo un’**identità**, infatti:

$$\begin{aligned} Y(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' e^{-i\omega' t} Y(\omega') \right) = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \left(\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega - \omega')t} \right) Y(\omega') = Y(\omega) \quad c.v.d. \\ &\quad \parallel \\ &\quad 2\pi\delta(\omega - \omega') \end{aligned}$$

Teoria: trasformata di Fourier

Se la $y(t)$ (o la $Y(\omega)$) è **nota** analiticamente, allora gli integrali (2) o (3) possono essere valutati **analiticamente** o **numericamente**, usando una delle tecniche di integrazione numerica studiate.

N.B.:

- se $y(t)$ è REALE allora $Y(-\omega) = Y(\omega)^*$ e $\text{Re}Y(\omega)$ è PARI ($\text{Re}Y(-\omega) = \text{Re}Y(\omega)$), e $\text{Im}Y(\omega)$ è DISPARI ($\text{Im}Y(-\omega) = -\text{Im}Y(\omega)$)
- se $y(t)$ è REALE e PARI ($y(-t) = y(t)$) allora $Y(-\omega) = Y(\omega)$ e $Y(\omega)$ è REALE e PARI

Teoria: trasformata di Fourier discreta

Supponiamo, invece, che la funzione $y(t)$ sia **nota solo** in corrispondenza di un numero **finito**, N , di tempi t (possono essere le N **misure** di un esperimento); allora cerchiamo di fare una “**trasformata di Fourier discreta**” (DFT, “**discrete Fourier transform**”):

l'idea base è che, a partire da N valori **indipendenti** di $y(t)$, possiamo ottenere N valori **indipendenti** della $Y(\omega)$; a loro volta questi valori possono essere usati per approssimare la funzione originaria per qualsiasi valore di t , cioè la DFT può anche essere pensata come una tecnica per **interpolare** ed **estrapolare** i dati.

Teoria: trasformata di Fourier discreta

Consideriamo una funzione $y(t)$, **nota** in un numero **discreto** ($N+1$) di tempi (corrispondenti a N intervalli temporali), equispaziati:

$$y_k \equiv y(t_k), \quad k = 0, 1, 2, \dots, N$$

$$t_k = kh, \quad h = \Delta t, \quad T = Nh$$

il **tempo totale** T rappresenta il **periodo** del nostro sistema, nel senso che, usando le (2) e (3) otterremo **matematicamente** una funzione di periodo T :

$$y(t + T) = y(t) \quad \Rightarrow \quad y_0 = y_N$$

cioè ci sono **solo** N valori **indipendenti**. Il tempo T è il tempo **massimo** nel quale consideriamo variazioni di $y(t)$, e determina la **frequenza minima** contenuta nella rappresentazione di Fourier della $y(t)$ (a parte la componente costante, corrispondente a $\omega=0$):

$$\omega_1 = \frac{2\pi}{T}$$

Teoria: trasformata di Fourier discreta

Quindi, dati $\{y_k, k=0,1,2,\dots,N\}$, possiamo calcolare N valori indipendenti $\{Y(\omega_n), n=0,1,2,\dots,N\}$, dove:

$$\omega_n = n\omega_1 = n\frac{2\pi}{T} = n\frac{2\pi}{Nh}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N$$

e $\omega_{max}=2\pi/h$, cioè la **massima frequenza** (frequenza di Nyquist) che possiamo considerare è limitata dall'intervallo temporale finito che stiamo usando; come conseguenza di ciò, eventuali componenti di Fourier corrispondenti a frequenze **maggiori** di ω_{max} contribuiranno in maniera **errata** alle componenti con $\omega \leq \omega_{max}$, che **includiamo** nella nostra analisi: questo effetto è detto “**aliasing**”; quindi, se servono componenti di **alta frequenza** accurate bisogna **aumentare** il numero di campioni N , tenendo T costante (cioè ridurre h e aumentare ω_{max}).

Teoria: trasformata di Fourier discreta

In pratica $Y(\omega_n)$ può essere calcolato, con una DFT, usando la (3) e la regola di **integrazione trapezoidale**:

$$Y(\omega_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_n t} y(t) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=1}^N y(t_k) e^{i\omega_n t_k} h = \frac{h}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=1}^N y_k e^{i2\pi \frac{kn}{N}}$$

per rendere la notazione **più simmetrica** definiamo:

$$\begin{aligned} Y_n &\equiv \frac{1}{h} Y(\omega_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=1}^N y_k e^{2\pi i \frac{kn}{N}} \\ \Rightarrow y(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} Y(\omega) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=1}^N e^{-i\omega_n t} Y(\omega_n) \frac{2\pi}{Nh} = \\ &= \frac{\sqrt{2\pi}}{N} \sum_{n=1}^N Y_n e^{-2\pi i \frac{tn}{Nh}} \quad (4) \end{aligned}$$

Teoria: trasformata di Fourier discreta

Quindi, una volta noti o calcolati gli N valori della Y_n , la (4) può essere usata per valutare $y(t)$ **per ogni valore** di t , ovviamente però troveremo che:

$$y(t_{k+N}) = y(t_k), \quad Y(\omega_{n+N}) = Y(\omega_n)$$

In pratica, se la funzione $y(t)$ è veramente **periodica** con periodo $T=Nh$, allora le formule di integrazione convergono molto **rapidamente** e la DFT è un'ottimo metodo per ottenere la serie di Fourier; se invece la $y(t)$ **non è periodica**, allora la DFT può essere una pessima approssimazione vicino agli **estremi** dell'intervallo.

Teoria: trasformata di Fourier discreta

Poichè vale : $Y(\omega_{n+N}) = Y(\omega_n)$, $n = 0, 1, 2, \dots, N$

l'indice n può anche essere fatto variare tra $-N/2$ e $N/2$, infatti:

$$Y(\omega_{-n}) = Y(-\omega_n) = Y(\omega_{N-n}) , \quad n = -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2} + 1, -\frac{N}{2} + 2, \dots, 0, 1, 2, \dots, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}$$

allora, se $n=0, 1, 2, \dots, N$, la parte **superiore** dello spettro
($n=N/2, N/2+1, \dots, N-1$) corrisponde a **frequenze negative** e $N/2$
corrisponde sia a $\omega_{N/2} = \pi/T$ che a $\omega_{-N/2} = -\pi/T$; ricordiamo poi che se
 $y(t)$ è **reale e pari** allora $Y(-\omega) = Y(\omega)$.

Teoria: trasformata di Fourier discreta

Allora, se:

$$Y_n = \operatorname{Re} Y_n + i \operatorname{Im} Y_n, \quad y_k = \operatorname{Re} y_k + i \operatorname{Im} y_k, \quad \vartheta \equiv \frac{2\pi}{N}$$
$$\Rightarrow Y_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=1}^N [(\cos(nk\vartheta) \operatorname{Re} y_k - \sin(nk\vartheta) \operatorname{Im} y_k) + \quad (6)$$
$$i(\cos(nk\vartheta) \operatorname{Im} y_k + \sin(nk\vartheta) \operatorname{Re} y_k)]$$
$$y_k = \frac{\sqrt{2\pi}}{N} \sum_{n=1}^N [(\cos(nk\vartheta) \operatorname{Re} Y_n + \sin(nk\vartheta) \operatorname{Im} Y_n) +$$
$$i(\cos(nk\vartheta) \operatorname{Im} Y_n - \sin(nk\vartheta) \operatorname{Re} Y_n)]$$

la (6) mostra che una funzione **reale** produce una **trasformata** di Fourier **reale** solo se i termini $\sin(nk\theta)$ si cancellano, cioè solo se $y(t)$ è una funzione **pari** di t ;

Teoria: trasformata di Fourier discreta

infatti se:

$$Y_n = \operatorname{Re} Y_n + i \operatorname{Im} Y_n, \quad y_k = \operatorname{Re} y_k, \quad \operatorname{Im} y_k = 0$$

$$\Rightarrow Y_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=1}^N [\cos(nk\vartheta) y_k + i \sin(nk\vartheta) y_k]$$

$$y_k = \frac{\sqrt{2\pi}}{N} \sum_{n=1}^N [(\cos(nk\vartheta) \operatorname{Re} Y_n + \sin(nk\vartheta) \operatorname{Im} Y_n) + \\ i(\cos(nk\vartheta) \operatorname{Im} Y_n - \sin(nk\vartheta) \operatorname{Re} Y_n)]$$

DFT (“Fourier.cpp”)

```
#include <iostream>
#include <cmath>

const int ndata=500;          /* number of input data */
const double pi= 3.1415926535897932385E0;

double norma=1./sqrt(2.*pi);

int main()
{
    using namespace std;
    double imag, real,input[ndata+1];
    int i=0,j,k;

    while (i<ndata)
    {
        cin >> input[i];          /* reading input data */
        i++;
    }

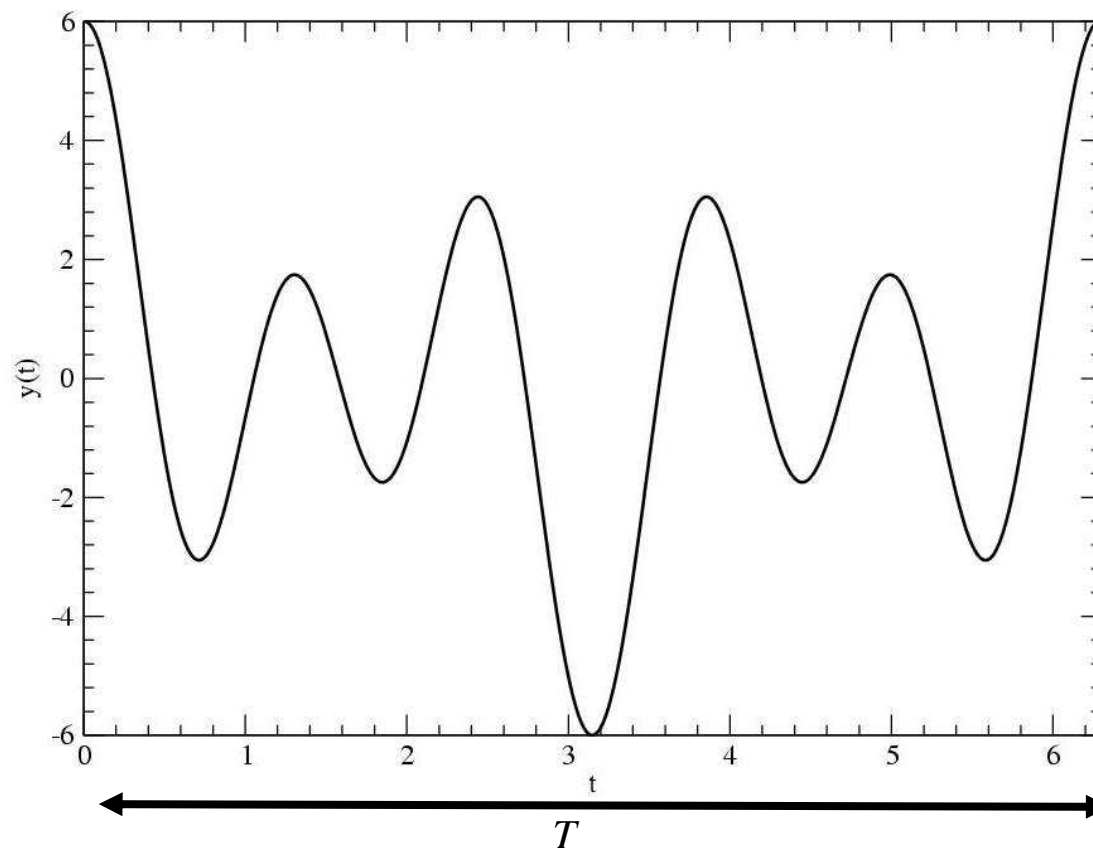
    for (j=0; j<i; j++)            /* loop for frequency index */
    {
        real=imag=0.0;            /* clear variables */
        for (k=0; k<i; k++)        /* loop for sums */
        {
            real+=input[k]*cos((2*pi*k*j)/i);
            imag+=input[k]*sin((2*pi*k*j)/i);
        }
        cout << j <<" " << real*norma <<" " << imag*norma << endl;
    }
    return 0;
}
```

DFT

Esempio 1: $y(t) = \cos(\omega t) + 2\cos(3\omega t) + 3\cos(5\omega t)$

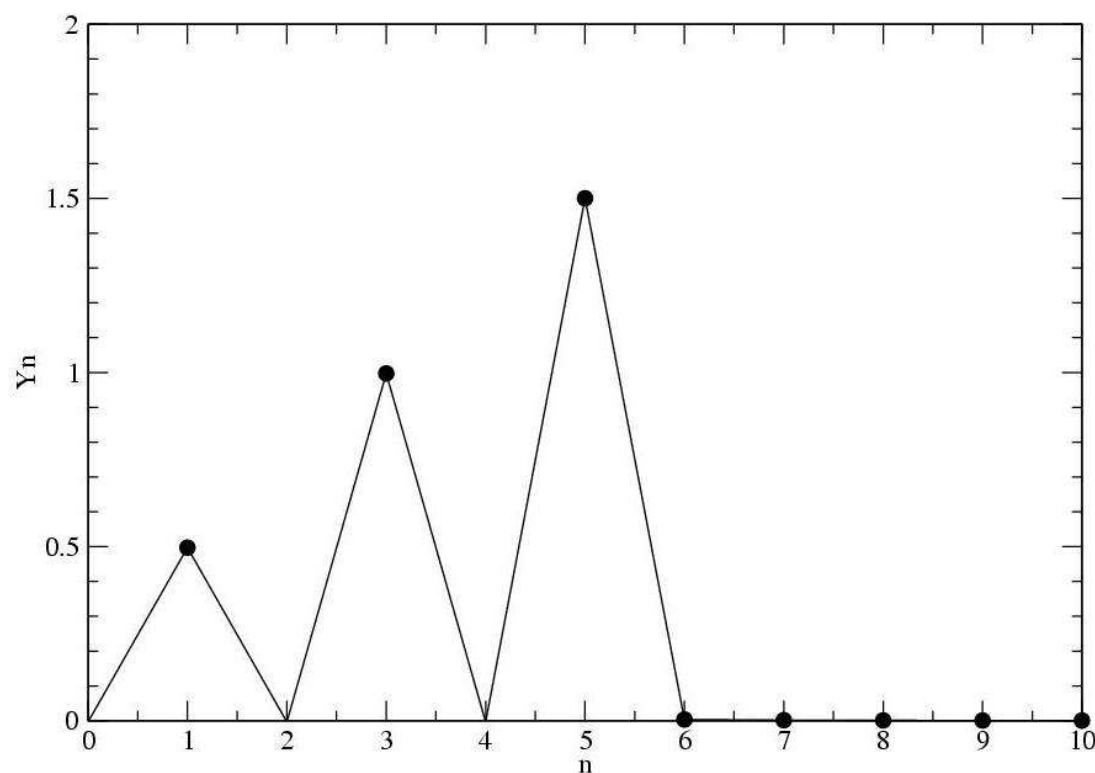
funzione
periodica di
periodo T

$$\omega = 1 \Rightarrow T = 2\pi \quad h = \frac{2\pi}{1000}$$



DFT

Esempio 1: Y_n



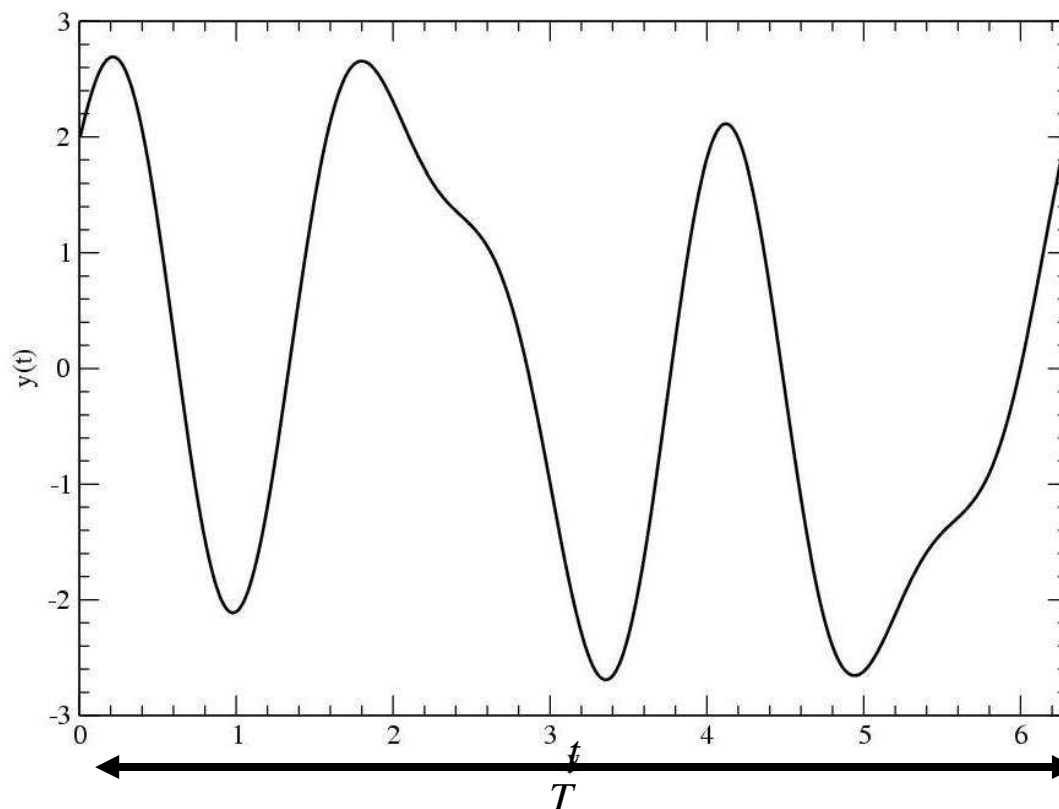
- le componenti di Fourier sono **reali** (la funzione è **pari**)
- le uniche componenti $\neq 0$ sono Y_n per $n=1,3,5$ e le loro **ampiezze** sono nel rapporto $1:2:3$
- facendo la trasformata **inversa** si ritrova la $y(t)$

DFT

Esempio 2: $y(t) = \sin(\omega t) + 2 \cos(3\omega t) + \sin(5\omega t)$

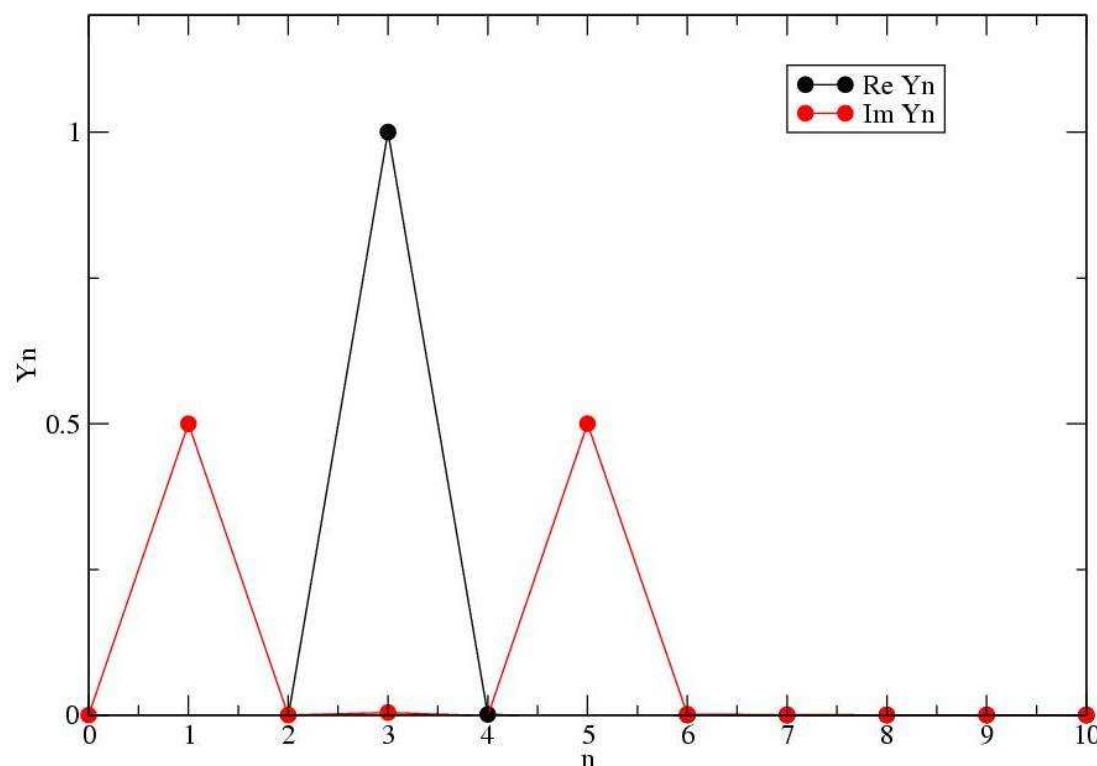
funzione
periodica di
periodo T

$$\omega = 1 \Rightarrow T = 2\pi \quad h = \frac{2\pi}{1000}$$



DFT

Esempio 2: Y_n

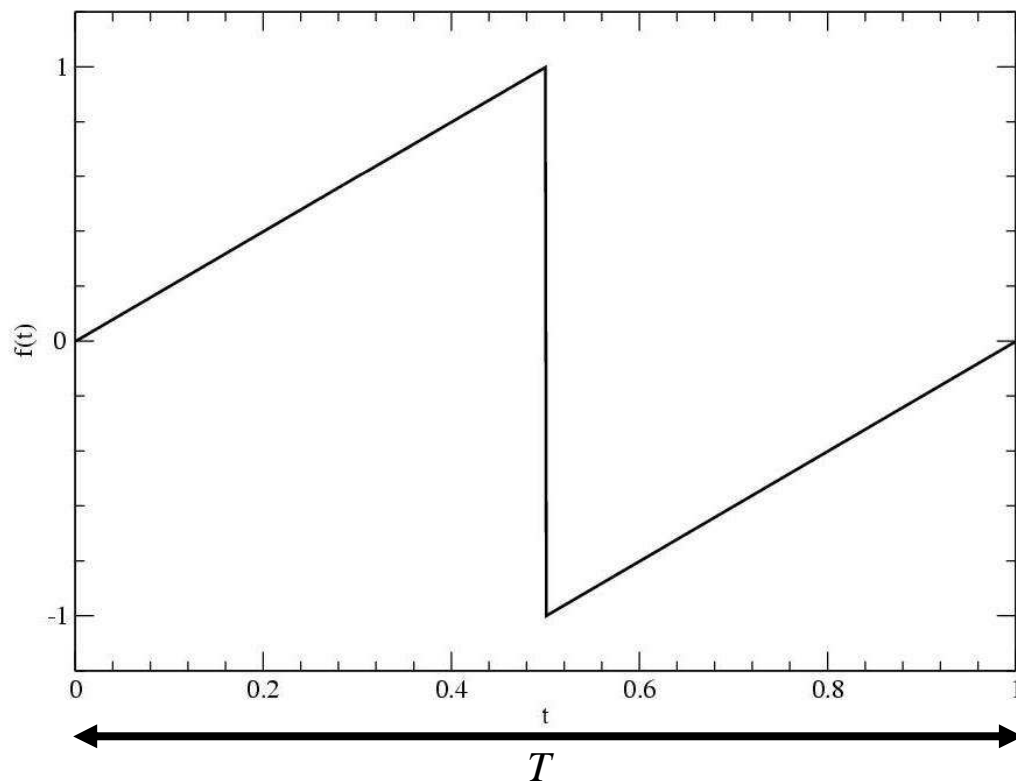


- le uniche componenti $\neq 0$ sono ancora Y_n per $n=1,3,5$, però adesso sono sia **reali** che **immaginarie**, in particolare Y_n è reale per $n=3$ (*coseno*) ed immaginario per $n=1,5$ (*seno*)
- le **ampiezze** sono nel rapporto $1:2:1$

DFT

Esempio 3: funzione “a dente di sega”:

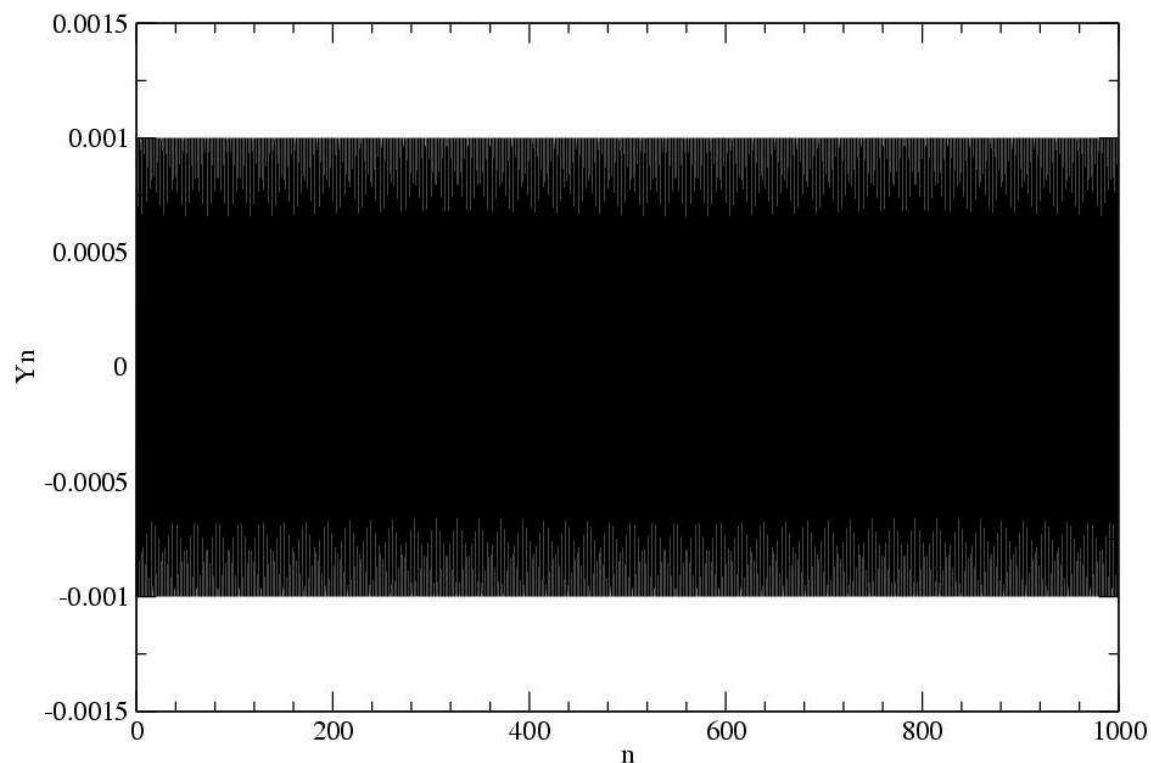
$$y(t) = \frac{2}{T}(t - lT), \quad \left(l - \frac{1}{2}\right)T \leq t \leq \left(l + \frac{1}{2}\right)T, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$



- **periodica**
- **non-armonica**
- **discontinua**

DFT

Esempio 3: Y_n



servono **infinite**
componenti di Fourier per
riprodurre lo “scalino” !
(c’è anche il fenomeno
dell’ “aliasing”)

Esempio fisico: elettrone localizzato

Consideriamo un modello semplice di un **elettrone “localizzato”** (particella **quantistica**): supponiamo che l’elettrone sia descritto da un **pacchetto** d’onde localizzato, in un certo istante, attorno al punto $x=5$:

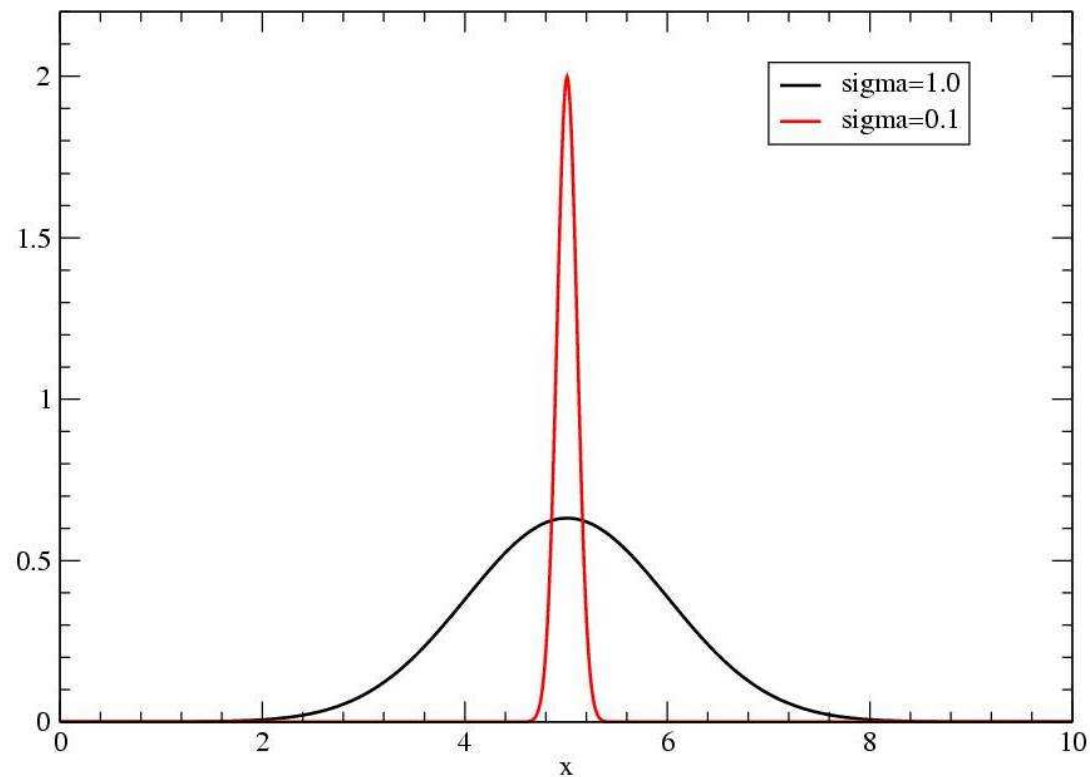
$$\psi(x) = A e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-5}{\sigma}\right)^2}, \quad A = \frac{1}{(2\pi)^{1/4} \sigma^{1/2}}$$

dove A è la costante di **normalizzazione** e la variabile ora è x e non t , quindi le trasformate di Fourier saranno funzioni di p (**momento**).

La **gaussiana** $\psi(x)$ **non** è un **autostato** dell’operatore momento $p = -i\hbar d/dx$ ed infatti si può pensare come la **sovrapposizione** di diverse componenti di Fourier che corrispondono a diversi valori del momento, quindi, facendo la DFT si determina lo “**spettro dei momenti**”.

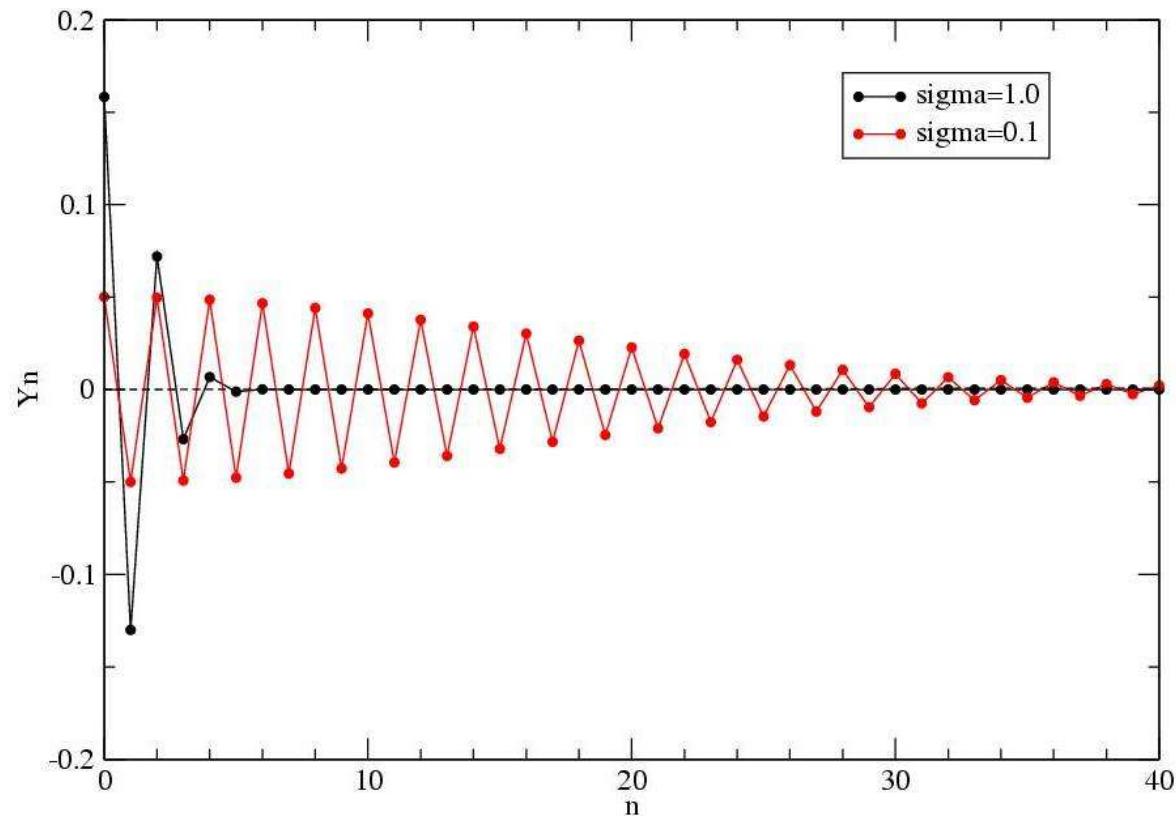
Esempio fisico: elettrone localizzato

$$\psi(x) = A e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-5}{\sigma}\right)^2}, \quad A = \frac{1}{(2\pi)^{1/4} \sigma^{1/2}}$$



Esempio fisico: elettrone localizzato

facendo la DFT per 2 diversi valori di σ si trova che una **maggior localizzazione** in spazio **reale** (delle **coordinate**) corrisponde ad una **minore localizzazione** in spazio **reciproco** (dei **momenti**):



Teoria: trasformata di Fourier discreta

Le DFT possono essere scritte in forma **concisa** e valutate in maniera **efficiente** introducendo la **variabile complessa**:

$$z = e^{\frac{2\pi i}{N}}$$

$$\Rightarrow Y_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=1}^N z^{nk} y_k \quad (5)$$

$$y_k = \frac{\sqrt{2\pi}}{N} \sum_{n=1}^N z^{-nk} Y_n$$

in tal modo il computer deve calcolare **solo potenze**;
se si vogliono evitare numeri complessi si può usare:

$$z = e^{i\vartheta}, \quad \vartheta = \frac{2\pi}{N}$$

$$\Rightarrow z^{nk} = e^{ink\vartheta} = \cos(nk\vartheta) + i \sin(nk\vartheta)$$

$$z^{-nk} = e^{-ink\vartheta} = \cos(nk\vartheta) - i \sin(nk\vartheta)$$

Teoria: trasformata di Fourier discreta

Costo computazionale:

analizzando la (5) si vede che la DFT è valutata come la moltiplicazione matriciale di un vettore di lunghezza N per un vettore di lunghezza N , allora il costo computazionale va come N^2 ;

tale costo computazionale può essere **ridotto** usando un algoritmo particolare, chiamato **FFT** (“**Fast Fourier Transform**”, trasformata di Fourier **veloce**): con la **FFT** il costo computazionale scala come $N \log_2 N$ e il guadagno è notevole per N **grandi** : ad esempio, se $N=10^6$, allora $\log_2 N \approx 20$!

La Dinamica Molecolare

La **Dinamica Molecolare** (“**Molecular Dynamics**”, MD) è una tecnica di simulazione al computer in cui l’evoluzione temporale di un insieme di N atomi interagenti è realizzata **integrando** le loro **equazioni del moto** (*vedi caso dell’oscillatore armonico in 1D, discusso parlando delle ODE*); in particolare, seguendo le leggi della **meccanica classica** (legge di Newton):

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}, \quad i = 1, \dots, N$$

La Dinamica Molecolare

Algoritmo di Verlet:

è un metodo semplice per integrare equazioni differenziali del 2° ordine, del tipo:

$$\ddot{x}(t) = F[x(t), t]$$

ed è molto usato per la **Dinamica Molecolare**, grazie alla sua semplicità e stabilità;

necessita di un **solo** calcolo delle forze per ogni “time-step” ed è **invariante** per “*time-reversal*” ;

La Dinamica Molecolare

consideriamo l'espansione di Taylor della coordinata x , per $t = \pm h$, attorno a $t=0$:

$$x(h) = x(0) + h\dot{x}(0) + \frac{h^2}{2} F[x(0),0] + \frac{h^3}{6} \ddot{x}(0) + \theta(h^4)$$

$$x(-h) = x(0) - h\dot{x}(0) + \frac{h^2}{2} F[x(0),0] - \frac{h^3}{6} \ddot{x}(0) + \theta(h^4)$$

e *sommando* le 2 equazioni:

$$x(h) = 2x(0) - x(-h) + h^2 F[x(0),0] + \theta(h^4)$$

quindi, conoscendo i valori di x a $t=0$ e a $t=-h$, l'algoritmo predice il valore di x per $t=h$; se (come accade di solito) si ha a disposizione **posizione e velocità iniziale**, $x(0)$, $v(0)$, allora:

$$x(h) = x(0) + v(0)h + \frac{h^2}{2} F[x(0),0] + \theta(h^3)$$

La Dinamica Molecolare

e la **velocità** può essere calcolata usando:

$$v(0) = \frac{x(h) - x(-h)}{2h} + \theta(h^2)$$

Allora, complessivamente, l'integrazione avviene passo dopo passo usando le equazioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) + h^2 F[x(t), t] + \theta(h^4) \\ v(t) = \frac{x(t+h) - x(t-h)}{2h} + \theta(h^2) \end{array} \right.$$

La Dinamica Molecolare

Diversamente dal metodo Monte Carlo la **MD** è una tecnica **deterministica**: dato un set iniziale di **posizioni** e **velocità**, l'evoluzione temporale seguente è, in linea di principio*, **completamente determinata**.

In termini descrittivi si può dire che gli atomi si “**muovono**” nel computer, **collidendo** uno con l'altro, **oscillando** (se il sistema è solido) o **diffondendo** (se il sistema è liquido), eventualmente **evaporando** se il sistema è caratterizzato da una superficie libera, cioè “**simulando**” il comportamento degli atomi **reali**.

*in pratica la “**finitezza**” dell'intervallo di integrazione temporale e gli errori di **arrotondamento** numerico, dopo un certo tempo, causeranno inevitabilmente la **deviazione** della traiettoria calcolata da quella vera.

La Dinamica Molecolare

Vantaggio rispetto al metodo Monte Carlo:

la **MD** fornisce non solo un modo per calcolare i valori di quantità **STATICHE**, ma consente anche di studiare fenomeni **DINAMICI**, come il **trasporto di calore** o di **carica**, la **diffusione**, eventuali **transizioni di fase**,...

La Dinamica Molecolare

Il computer calcola una **traiettoria** in uno spazio (delle *fasi*) a $6N$ dimensioni ($3N$ posizioni e $3N$ momenti); tuttavia tale traiettoria di per sé non è particolarmente rilevante; essa acquista significato considerando che la **MD** è un **metodo della Meccanica Statistica**, cioè, come il Monte Carlo, rappresenta un modo per ottenere un **insieme di configurazioni** distribuite secondo una qualche funzione di distribuzione statistica o “**ensemble**” statistico.

Ad esempio l’ “ensemble” **microcanonico** corrisponde ad una densità di probabilità nello spazio delle fasi dove l’**energia** totale è **costante**:

$$\delta(H(\Gamma) - E)$$

set di posizioni e momenti

La Dinamica Molecolare

oppure, nell' “ensemble” **canonico** la temperatura T è costante e la densità di probabilità è la funzione di **Boltzmann**:

$$e^{-\left(H(\Gamma)/k_B T\right)}$$

Secondo la fisica statistica, le quantità fisiche sono rappresentate da **medie** su configurazioni distribuite secondo un certo “ensemble” statistico; una traiettoria ottenuta dalla **MD** fornisce un tale set di configurazioni, perciò la “**misura**” di una quantità fisica in una simulazione è semplicemente ottenuta come la **media aritmetica** dei diversi valori istantanei assunti da quella quantità nel corso del “run” di **MD** (che consiste di N_T “time steps”):

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} A(t)$$

La Dinamica Molecolare

La fisica statistica rappresenta la **connessione tra il comportamento microscopico e la termodinamica**.

Nel limite di tempi di simulazione molto **lunghi** ci aspettiamo che lo “spazio delle fasi” sia completamente campionato e, in tale limite, il processo di media produrrebbe le proprietà termodinamiche.

In pratica, i “runs” della **MD** sono sempre di lunghezza **finita** e bisogna valutare con attenzione quando il campionamento è sufficiente per avere il sistema “all’**equilibrio**”; in tal modo le simulazioni di **MD** possono essere usate per misurare proprietà termodinamiche e perciò per valutare, ad esempio, il **diagramma di fase** di una certa sostanza.

Al di là di questo uso “**tradizionale**”, la **MD** è attualmente usata anche per altri scopi, come lo studio di processi di **non equilibrio** e come un modo efficiente per **ottimizzare** strutture.

La Dinamica Molecolare

L'ingrediente **chiave** di una simulazione **MD** è la scelta del **modello** per il sistema fisico, cioè la scelta del **potenziale**, che è rappresentato da una funzione $V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ delle posizioni dei nuclei, uguale all'energia potenziale del sistema quando gli atomi sono posti in quella specifica configurazione (di solito questa funzione dipende dalle posizioni **relative** degli atomi); le **forze** sono poi ottenute come i **gradienti** del potenziale rispetto agli spostamenti atomici:

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \ddot{\vec{R}}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_i} V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N), \quad i = 1, \dots, N$$

Come conseguenza abbiamo la **conservazione** dell'energia **totale** del sistema (essendo K l'energia **cinetica** istantanea):

$$E = K + V, \quad K = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

La Dinamica Molecolare

La **temperatura** T è legata direttamente all'energia **cinetica** K dalla ben nota formula **dell'equipartizione dell'energia**, che assegna un'energia media $k_B T/2$ ad ogni **grado di libertà**:

$$K = \frac{3}{2} N k_B T$$

una stima della T si può perciò ottenere direttamente dall'energia cinetica media; in pratica si usa definire una temperatura **“istantanea”** $T(t)$, proporzionale all'energia cinetica istantanea $K(t)$.

La scelta **più semplice** per V è quella di scriverla come la somma di interazioni di **coppia**:

$$V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \sum_i \sum_{j>i} \phi(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|)$$

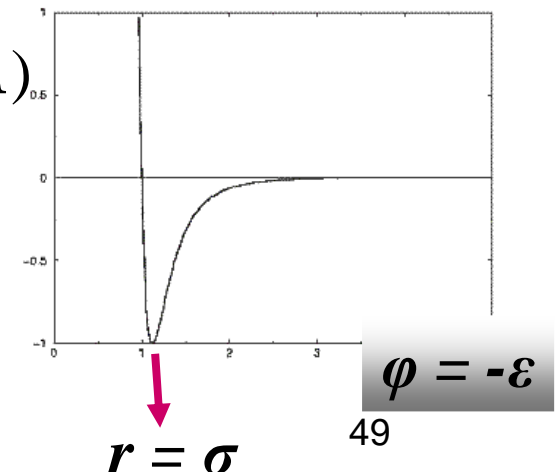
La Dinamica Molecolare

Scelta del potenziale $\phi(r)$:

- ELEMENTARE: “**sfere dure**”
(Alder e Wainwright, 1957) $\phi_{SD}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases}$

- SEMPLICE: “**Lennard-Jones**”
(Rahman, 1964,
simulazione di Ar liquido: $\epsilon/k_B \approx 120$ K, $\sigma \approx 3.8$ Å)

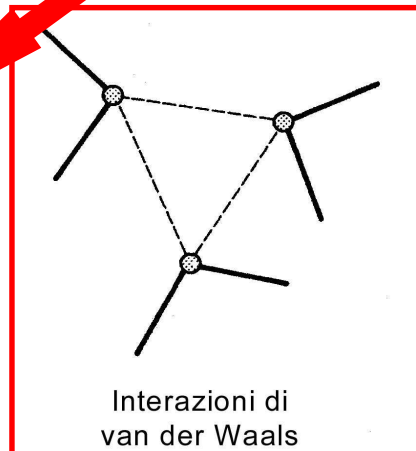
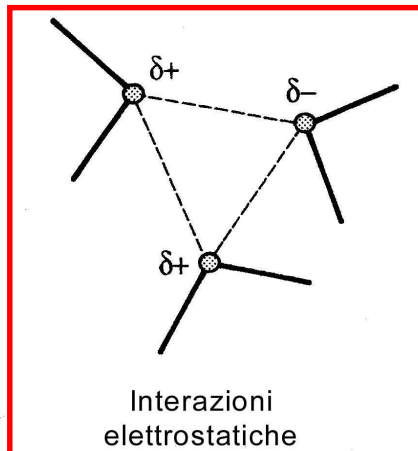
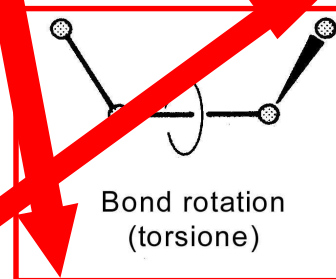
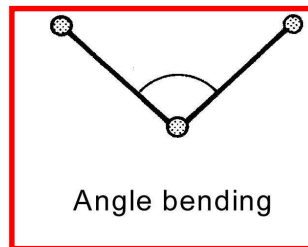
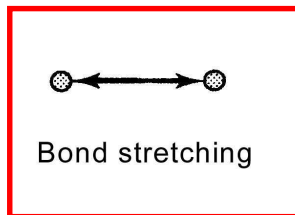
$$\phi_{LJ}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



- COMPLICATO... (ad esempio per simulare le interazioni tra molecole d'acqua) :

$$V(r^N) = \sum_{i=1}^{N_{\text{legami}}} \frac{k_{il}}{2} (l_i - l_{i0})^2 + \sum_{i=1}^{N_{\text{angoli}}} \frac{k_{i\vartheta}}{2} (\vartheta_i - \vartheta_{i0})^2 + \sum_{i=1}^{N_{\text{torsioni}}} \sum_{n=0}^M \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) +$$

$$+ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=1}^{N_b} 4\epsilon_{iajb} \left[\left(\frac{r_{iajb}}{r_{iajb}^{12}} \right) - \left(\frac{\sigma_{iajb}}{r_{iajb}} \right)^6 \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{d=1}^{N_d} \frac{q_{ic} q_{jd}}{4\pi\epsilon_0 r_{icjd}}$$



Interazioni:
vibrazionali
affine ad
angoli che
Van der Waals
elettrostatiche
di legame

La Dinamica Molecolare

- MOLTO COMPLICATO (“ab initio”): gli **ioni** sono trattati **classicamente** mentre gli **elettroni** sono trattati **quantisticamente** (si risolve l’equazione di *Schrödinger* !)
(*Car e Parrinello, 1985*)

$$V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \left\langle \psi_0 \left| \hat{H} \right| \psi_0 \right\rangle$$

dove ψ_0 è la funzione d’onda **elettronica** che descrive lo stato fondamentale relativo alla configurazione **ionica** :

$$\{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\}$$

La Dinamica Molecolare per la molecola di CO₂

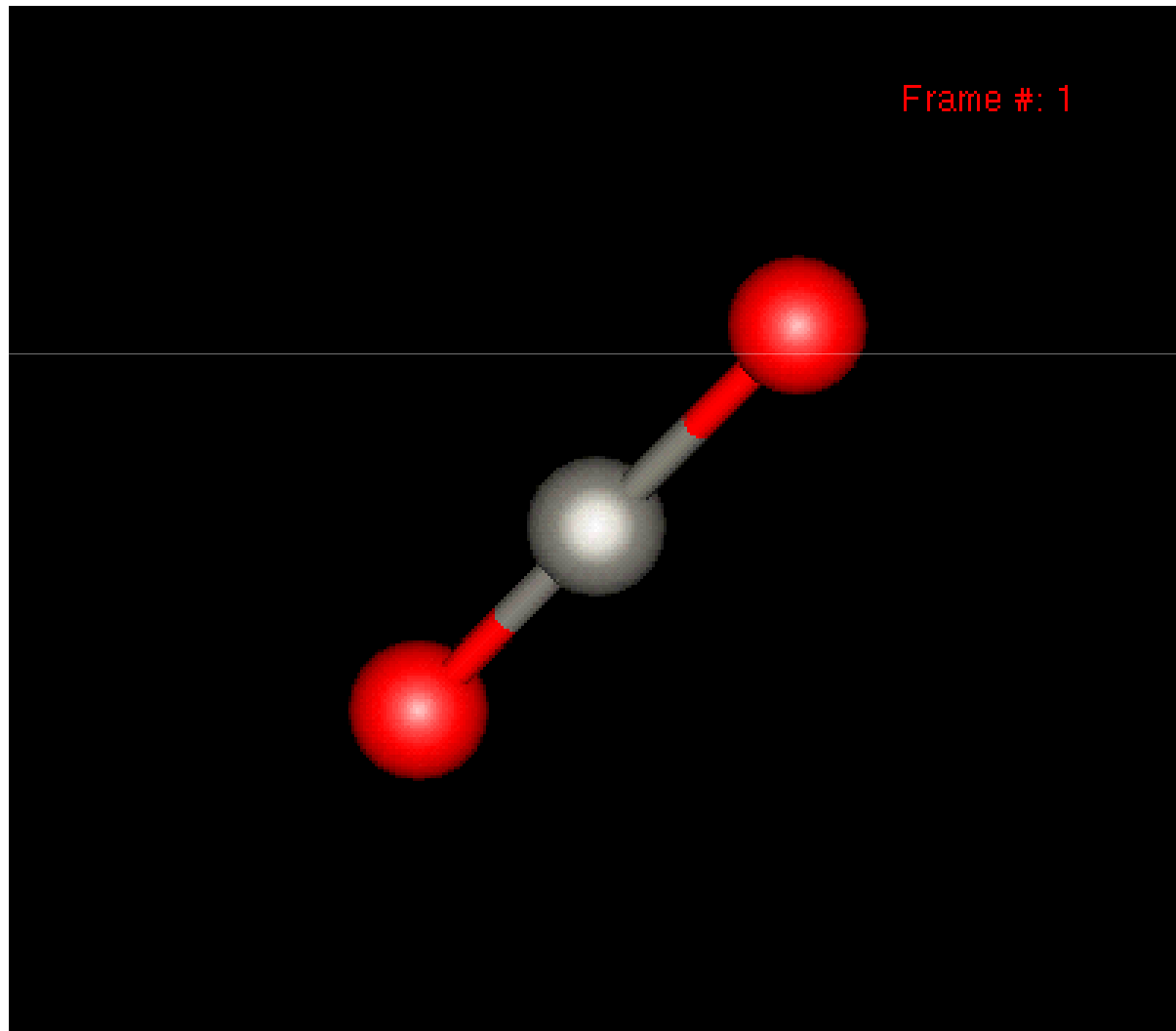
In questo caso il potenziale è ottenuto, step per step, facendo un calcolo **quanto-meccanico** dell'energia potenziale (**molto più costoso** di un calcolo puramente classico !), usando il metodo **“Car-Parrinello”** (1985).

Dati essenziali:

- **“time step”** = $1.2 \cdot 10^{-16}$ s (necessario per conservare l'energia totale)
- $N_T = 10000$, che corrisponde ad un **tempo totale** di simulazione di $T = 1.2 \cdot 10^{-12}$ s = 1.2 ps
- il CM è **fisso** nel corso della simulazione
- la **temperatura** fluttua attorno a $T = 300$ K (T ambiente)
- la simulazione è effettuata su un computer **Compaq DS20e**, (500 MFLOP, 677 MHz, 2GB RAM), ed è relativamente **costosa: 27 h.**

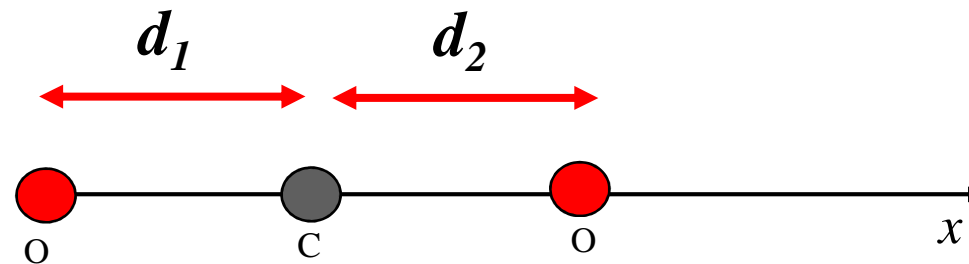
La Dinamica Molecolare per la molecola di CO₂

1 “frame”=20 time steps = $2.4 \cdot 10^{-15} \text{ s} = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ ps}$



Esempio fisico: spettro vibrazionale di CO₂

analizziamo l'evoluzione temporale di diverse quantità e calcoliamo il corrispondente **spettro vibrazionale** con la **DFT**:

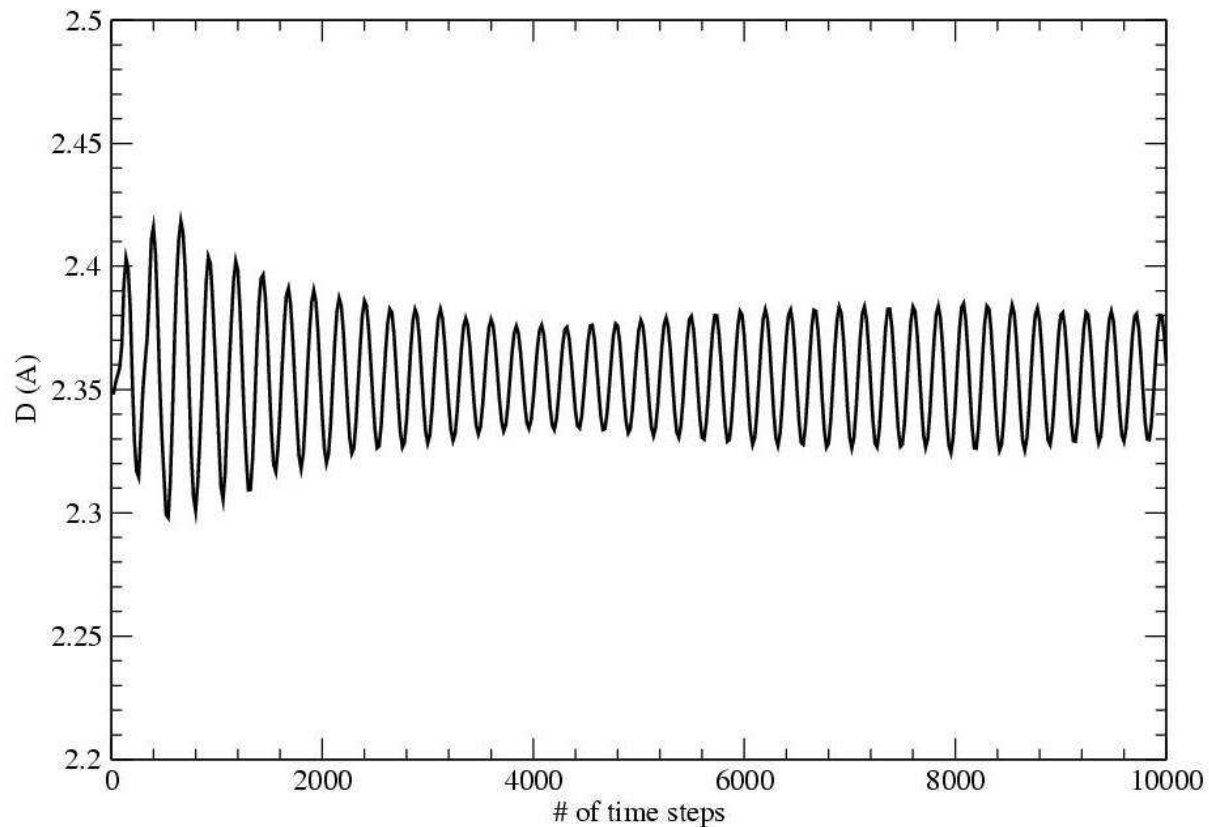


$$D \equiv d_1 + d_2$$

$$d \equiv d_1 - d_2$$

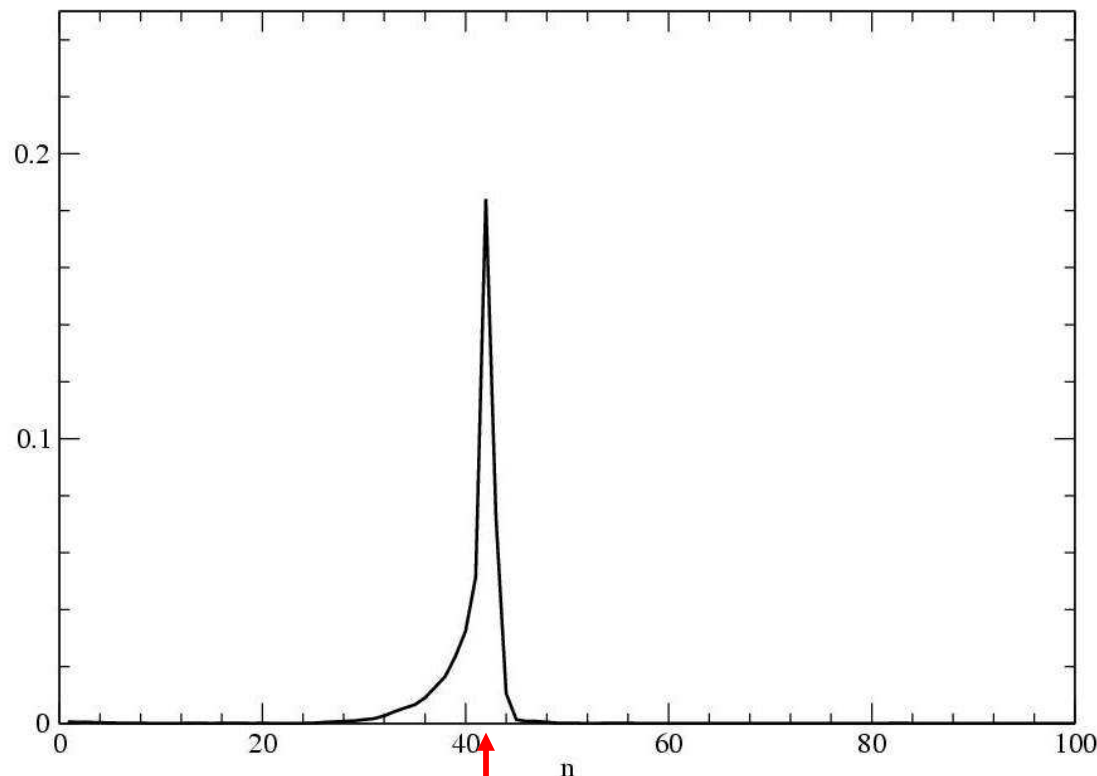
ci aspettiamo che l'evoluzione temporale di D “contenga” informazioni sullo “**stretching**” **simmetrico** e quella di d sullo “**stretching**” **asimmetrico**.

Esempio fisico: spettro vibrazionale di CO_2



Esempio fisico: spettro vibrazionale di CO₂

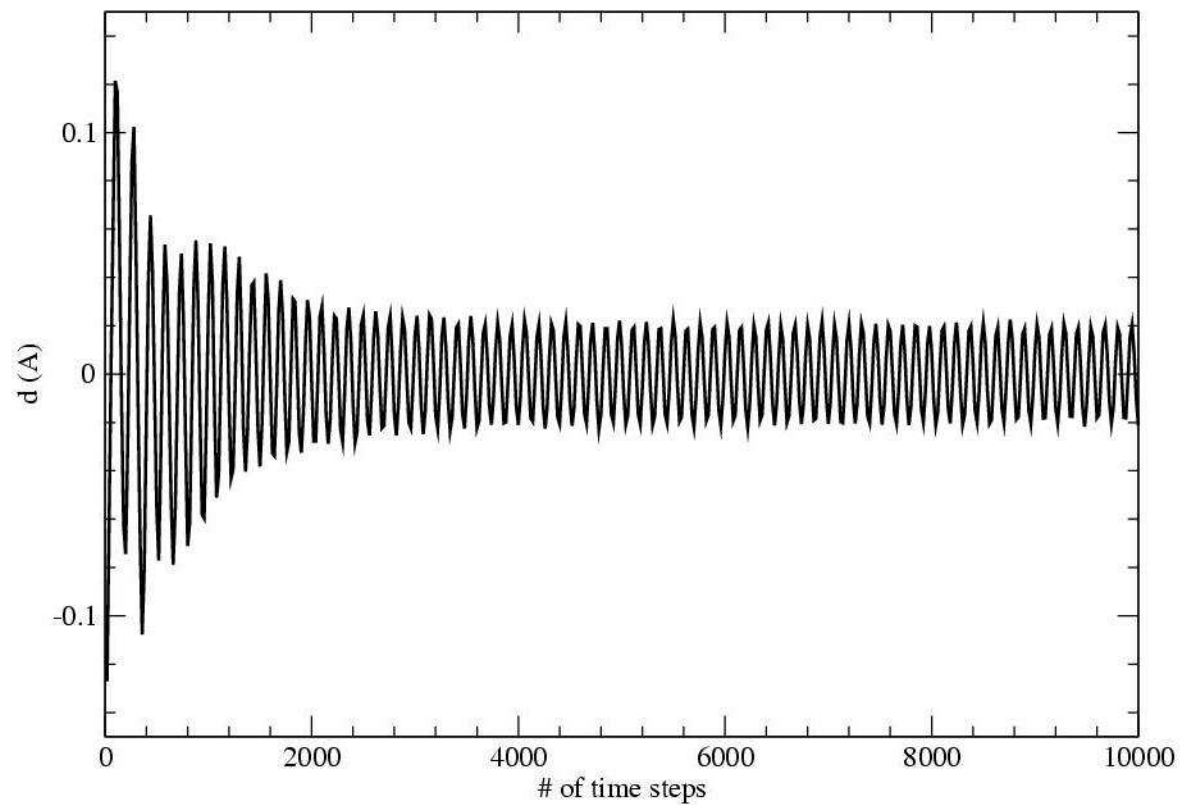
facendo la DFT lo spettro di potenza $|Y(\omega)|^2$ è:



$$n = 42 \Rightarrow \nu = n \cdot \frac{1}{T} = n \cdot 0.833 \cdot 10^{12} \text{ Hz} = 3.50 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

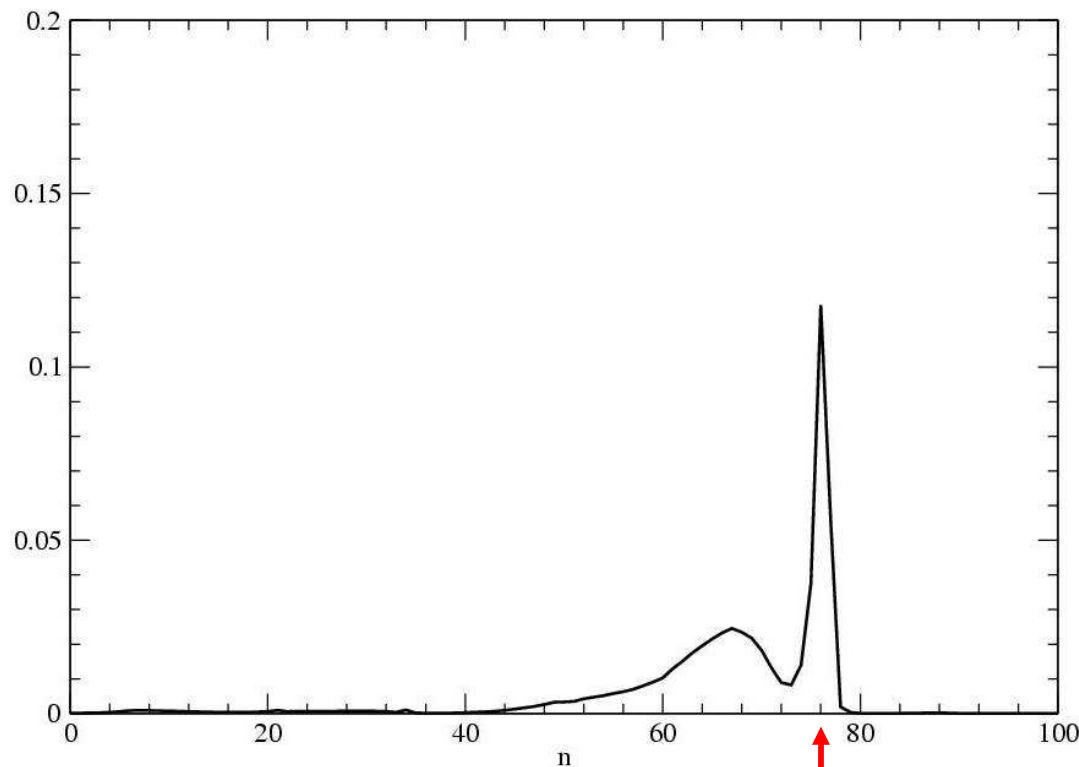
esp.: $3.85 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $4.16 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

Esempio fisico: spettro vibrazionale di CO_2



Esempio fisico: spettro vibrazionale di CO₂

facendo la DFT lo spettro di potenza $|Y(\omega)|^2$ è:



$$n = 76 \Rightarrow \nu = n \cdot \frac{1}{T} = n \cdot 0.833 \cdot 10^{12} \text{ Hz} = 6.33 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

esp.: $7.05 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

Esercizio 5: MD e vibrazione di HCl

- **realizzare** un programma (ad esempio si può partire da quello per l'**oscillatore armonico** usato come applicazione delle **ODE**) per simulare il moto della **molecola di HCl**, usando la **MD** con l'algoritmo di **Verlet**, assumendo che gli atomi di **H** e di **Cl** interagiscano mediante il **potenziale di “Morse”** (*Phys. Rev.* **34** (1929) p. 57, vedi anche Schiff, “*Quantum Mechanics*”):

$$\phi_{Morse}(r) = -De^{-a(r-r_0)} \left(2 - e^{-a(r-r_0)} \right)$$

- **determinare** (*analiticamente*) come il potenziale tende a 0 per r grande, il suo punto di **minimo**, e la **forza** agente su ogni atomo;

Esercizio 5: MD e vibrazione di HCl

- **eseguire** una simulazione di **MD**, usando come parametri: $D=0.1679 \text{ a.u.}$, $r_0=2.409 \text{ a.u.}$, $a=0.963 \text{ a.u.}$, e partendo dai due atomi posti ad una distanza iniziale $r_{in} = 0.8r_0$ e velocità iniziale nulla (*N.B. : limitarsi a considerare il moto lungo l'asse molecolare*) ;
- **monitorare** (vedi caso del moto dell'oscillatore armonico) la **conservazione** dell'energia meccanica al variare del “**time-step**” ($1 \text{ a.u.} = 2.42 \cdot 10^{-17} \text{ s}$) usato nell'algoritmo di Verlet, plottando l'energia **cinetica** (plottare anche la **temperatura** istantanea del sistema, $K=k_B T/2$, $k_B=3.167 \cdot 10^{-6} \text{ a.u./K}$) e l'energia **potenziale**;

Esercizio 5: MD e vibrazione di HCl

- usando un valore **ragionevole** per il “**time step**”, plottare l’andamento, in funzione del tempo, della **distanza interatomica relativa** $r(t)-r_0$ e determinare, da questo, la **frequenza di vibrazione** (“**stretching**”) della molecola di *HCl*; confrontare il risultato ottenuto con quello **sperimentale** ($8.5 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$) e quello ricavabile con una stima **analitica** (suggerimento: calcolare la frequenza di vibrazione, in approssimazione **armonica**, per un sistema di due masse ($m_H \sim 1836 \text{ a.u.}$, $m_{Cl} \sim 65092 \text{ a.u.}$) collegate da una molla, valutando la costante di forza elastica relativa al potenziale di *Morse*, approssimato con un **andamento parabolico**, in vicinanza del **minimo**).