

Note di Laboratorio di Calcolo - IV anno

M. Pepe

Contents

| | |
|---|-----------|
| 1. Dinamica dei sistemi a molte particelle | 2 |
| 1.1 Sfere rigide | 3 |
| 1.1.1 Cinematica delle collisioni tra sfere rigide | 3 |
| 1.1.2 Tempo di collisione | 5 |
| 1.1.3 Metodo di tabulazione dei tempi di collisione | 6 |
| 1.1.4 Algoritmo di simulazione | 7 |
| 1.1.5 Diagramma di fase | 9 |
| 1.2 Sfere soffici | 11 |
| 1.2.1 Lista dei vicini | 13 |
| 1.2.2 Algoritmo di simulazione | 14 |
| 2. Ensemble statistici | 17 |
| 2.1 Ensemble Microcanonico | 18 |
| 2.1.1 Il teorema di equipartizione | 20 |
| 2.2 Ensemble Canonico | 23 |
| 2.3 Ensemble Gran Canonico | 25 |
| 3. Metodo Monte Carlo | 27 |
| 3.1 Algoritmo di Metropolis | 30 |
| 3.2 Heat Bath | 31 |
| 3.3 Autocorrelazione | 31 |
| 4. Il modello di Ising | 33 |
| 4.1 1 dimensione | 33 |
| 4.2 2 dimensioni | 34 |
| 4.3 Il modello di Potts | 36 |
| 5. L'algoritmo di Swendsen-Wang | 36 |
| 6. Analisi dei dati | 38 |
| 7. Elementi di Finite Size Scaling | 40 |

1. Dinamica dei sistemi a molte particelle

Consideriamo un sistema fisico costituito da molte particelle classiche. La dinamica di tale sistema è regolata dalla equazioni di Newton

$$\vec{F}_i = m\vec{a}_i \quad \vec{a}_i = \frac{d\vec{v}}{dt} \quad \vec{v}_i = \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (1.1)$$

dove l'indice i specifica l' i -esima particella del sistema. In generale, la forza risulterà dall'interazione tra le particelle e dall'azione dell'ambiente esterno. Per semplicità trascuriamo l'azione dell'ambiente esterno assumendo che il sistema sia isolato. Inoltre assumiamo che l'interazione tra le particelle sia a due corpi e che valga il principio di sovrapposizione secondo cui la forza risultante sulla particella i -esima è la somma delle interazioni che essa ha, separatamente, con ciascuna delle altre particelle del sistema fisico. Consideriamo poi forze conservative e, dunque, si ha:

$$\vec{F}_i = -\frac{d}{d\vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{con} \quad V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (1.2)$$

In un sistema isolato con forze conservative l'energia meccanica totale si conserva ed è data da

$$E = K + V \quad \text{dove} \quad K = \sum_i \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 \quad (1.3)$$

essendo K l'energia cinetica totale. Un'altra quantità che sarà utile calcolare è la pressione P . Dal teorema del viriale – che vedremo brevemente in seguito – segue che

$$\frac{PV}{NT} = 1 + \frac{1}{dNT} \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle \quad (1.4)$$

essendo d la dimensione spaziale e $\langle \cdot \rangle$ una media temporale. Lo spostamento quadratico medio è un'altra quantità utile per studiare le proprietà di un sistema a molte particelle

$$\Delta \vec{r}_i^2(t) = \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle. \quad (1.5)$$

Una volta che il sistema ha raggiunto l'equilibrio, si ha invarianza per traslazione temporale e, quindi, risulta arbitrario stabilire quale sia l'istante che si fissa essere $t = 0$. Se dunque abbiamo 4 misure per la posizione di una particella: $\vec{r}(0)$, $\vec{r}(1)$, $\vec{r}(2)$, e $\vec{r}(3)$, allora

$$\begin{aligned}
\Delta \vec{r}^2(1) &= \frac{1}{3} [|\vec{r}(1) - \vec{r}(0)|^2 + |\vec{r}(2) - \vec{r}(1)|^2 + |\vec{r}(3) - \vec{r}(2)|^2] \\
\Delta \vec{r}^2(2) &= \frac{1}{2} [|\vec{r}(2) - \vec{r}(0)|^2 + |\vec{r}(3) - \vec{r}(1)|^2] \\
\Delta \vec{r}^2(3) &= |\vec{r}(3) - \vec{r}(0)|^2
\end{aligned} \tag{1.6}$$

dato poi il fatto che tutte le particelle sono identiche tra loro potremo anche mediare sul loro numero totale

$$\Delta \vec{r}^2(t) = \frac{1}{N} \sum_i \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle. \tag{1.7}$$

Infine, un'altra quantità utile da misurare è la temperatura. A questo scopo è utile usare il teorema di equipartizione dell'energia per il quale si ha

$$K = \frac{d}{2} N k T \tag{1.8}$$

1.1 Sfere rigide

Gli algoritmi di dinamica molecolare si dividono in due grandi classi: la classe dei corpi soffici con potenziale intermolecolare continuo e la classe dei corpi rigidi per la quale le forze sono discontinue. In questa sezione trattiamo il caso delle sfere rigide (dischi e segmenti per $d = 2$ e 1 , rispettivamente). La forma dell'energia potenziale è la seguente:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \tag{1.9}$$

dove σ è il diametro delle sfere. Dunque le sfere dure esercitano una forza repulsiva tra loro solo quando collidono. Tra due collisioni le sfere viaggiano lungo traiettorie rettilinee a velocità costante. Quindi, invece di calcolare traiettorie, gli algoritmi di simulazione delle sfere rigide calcolano tempi di collisione. Il calcolo è puramente algebrico dato che le collisioni sono elastiche con conservazione di energia e quantità di moto. Come vedremo, gli algoritmi di evoluzione dinamica delle sfere dure si dividono in tre parti: l'inizializzazione, la termalizzazione e la produzione. Vediamo però prima la cinematica delle collisioni.

1.1.1 Cinematica delle collisioni tra sfere rigide

Consideriamo due sfere rigide di uguale massa m ed uguale diametro σ e supponiamo che siano vincolate a muoversi in una sola direzione. Ad un certo istante di tempo t_1 esse sono separate da una distanza x ed hanno velocità v_1 e v_2 tali da collidere ad un tempo $t_2 > t_1$. Dalla conservazione della quantità di moto e dell'energia si hanno le relazioni

$$v_1 + v_2 = v'_1 + v'_2 \quad \frac{1}{2}v_1^2 + \frac{1}{2}v_2^2 = \frac{1}{2}v_1'^2 + \frac{1}{2}v_2'^2 \quad (1.10)$$

Riscriviamo la seconda

$$v_1^2 - v_1'^2 = -(v_2^2 - v_2'^2) \Rightarrow (v_1 - v'_1)(v_1 + v'_1) = -(v_2 - v'_2)(v_2 + v'_2) \quad (1.11)$$

da cui, usando la conservazione della quantità di moto

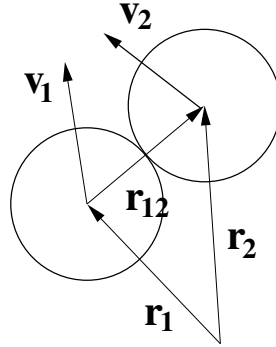
$$v_1 - v'_1 = -(v_2 - v'_2), \quad (1.12)$$

segue che $v_1 + v'_1 = v_2 + v'_2$ e, sommando e sottraendo dalla precedente, si ha

$$v'_1 = v_2 \quad v'_2 = v_1. \quad (1.13)$$

Dunque, in seguito alla collisione, le due sfere rigide si scambiano le velocità. Vogliamo ora usare il risultato del caso monodimensionale appena discusso per analizzare le collisioni in 2 e 3 dimensioni.

Quando delle sfere rigide collidono, la forza repulsiva viene esercitata lungo la direzione $\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ che connette i centri delle due sfere



Infatti, solo le componenti delle velocità dei due corpi lungo la direzione \vec{r}_{12} sono modificate dall'urto perfettamente elastico mentre le altre componenti restano invariate. Definiamo allora una terna cartesiana ortonormale $\{\hat{r}_{12}, \hat{j}, \hat{k}\}$ dove $\hat{r}_{12} = \vec{r}_{12}/|\vec{r}_{12}|$. Prima della collisione abbiamo

$$\vec{v}_i = (\vec{v}_i \cdot \hat{r}_{12})\hat{r}_{12} + (\vec{v}_i \cdot \hat{j})\hat{j} + (\vec{v}_i \cdot \hat{k})\hat{k} \quad (1.14)$$

e dopo la collisione

$$\vec{v}'_i = (\vec{v}'_i \cdot \hat{r}_{12})\hat{r}_{12} + (\vec{v}'_i \cdot \hat{j})\hat{j} + (\vec{v}'_i \cdot \hat{k})\hat{k} \quad (1.15)$$

Dal caso monodimensionale sappiamo che le componenti della velocità lungo \vec{r}_{12} si scambiano. Dunque

$$\vec{v}'_1 = (\vec{v}_2 \cdot \hat{r}_{12})\hat{r}_{12} + (\vec{v}_1 \cdot \hat{j})\hat{j} + (\vec{v}_1 \cdot \hat{k})\hat{k} \quad (1.16)$$

$$\vec{v}'_2 = (\vec{v}_1 \cdot \hat{r}_{12})\hat{r}_{12} + (\vec{v}_2 \cdot \hat{j})\hat{j} + (\vec{v}_2 \cdot \hat{k})\hat{k} \quad (1.17)$$

Sommando e sottraendo $(\vec{v}_1 \cdot \hat{r}_{12})\hat{r}_{12}$ nel primo caso e $(\vec{v}_2 \cdot \hat{r}_{12})\hat{r}_{12}$ nel secondo, abbiamo

$$\vec{v}'_1 = \vec{v}_1 - [(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \hat{r}_{12}] \hat{r}_{12} \quad (1.18)$$

$$\vec{v}'_2 = \vec{v}_2 + [(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \hat{r}_{12}] \hat{r}_{12} \quad (1.19)$$

Calcoliamo ora il tempo di collisione.

1.1.2 Tempo di collisione

Consideriamo due sfere di diametro σ . Quando collidono i loro centri sono separati da una distanza σ :

$$|\vec{r}_1(t_c) - \vec{r}_2(t_c)| = \sigma \quad (1.20)$$

oppure, equivalentemente, $|\vec{r}_1(t_c) - \vec{r}_2(t_c)|^2 = \sigma^2$.

Tra due collisioni successive le sfere viaggiano in linea retta a velocità costante. Così, dalle posizioni al tempo t_0 , avremo ad un tempo successivo

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i(t_0) + (t - t_0)\vec{v}_i(t_0) \quad (1.21)$$

Sostituendo nell'equazione della collisione, si ha

$$|\vec{r}_1(t_0) + (t_c - t_0)\vec{v}_1(t_0) - \vec{r}_2(t_0) - (t_c - t_0)\vec{v}_2(t_0)|^2 = \sigma^2 \quad (1.22)$$

e cioè

$$|\vec{r}_{12} + (t_c - t_0)\vec{v}_{12}|^2 = \sigma^2 \quad (1.23)$$

dove $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1(t_0) - \vec{r}_2(t_0)$ e $\vec{v}_{12} = \vec{v}_1(t_0) - \vec{v}_2(t_0)$.

Sviluppando poi il modulo, si ha

$$|\vec{r}_{12}|^2 + 2(t_c - t_0)(\vec{r}_{12} \cdot \vec{v}_{12}) + (t_c - t_0)^2|\vec{v}_{12}|^2 = \sigma^2 \quad (1.24)$$

da cui, risolvendo l'equazione, si ottiene

$$t_c = t_0 + \frac{-(\vec{r}_{12} \cdot \vec{v}_{12}) \pm \sqrt{(\vec{r}_{12} \cdot \vec{v}_{12})^2 - |\vec{v}_{12}|^2(|\vec{r}_{12}|^2 - \sigma^2)}}{|\vec{v}_{12}|^2} \quad (1.25)$$

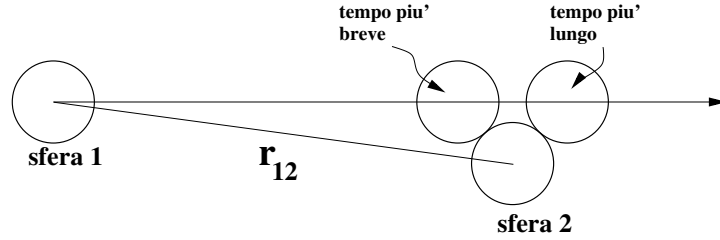
Affinché ci sia la collisione deve essere $t_c > t_0$, da cui segue che

$$-(\vec{r}_{12} \cdot \vec{v}_{12}) > 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{r}_{12} \cdot \vec{v}_{12} < 0. \quad (1.26)$$

Inoltre, affinché ci siano soluzioni reali, il discriminante deve essere positivo:

$$(\vec{r}_{12} \cdot \vec{v}_{12})^2 - |\vec{v}_{12}|^2(|\vec{r}_{12}|^2 - \sigma^2) \geq 0. \quad (1.27)$$

Soddisfatte queste condizioni, si trovano due soluzioni e, tra queste, si deve scegliere quella con il segno negativo, cioè la più piccola, corrispondente ad un tempo più breve. Guardando, infatti, la collisione dal sistema di riferimento del corpo 2, si ha

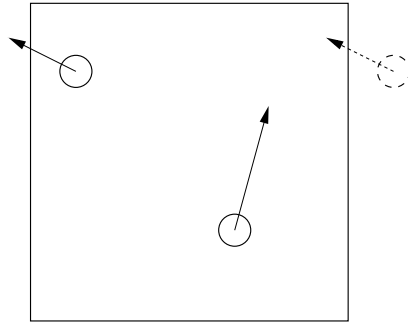


Dato che le sfere sono rigide ed impenetrabili, si vede come la soluzione corrispondente ad un tempo più lungo vada scartata.

1.1.3 Metodo di tabulazione dei tempi di collisione

Il cuore del problema di simulare la dinamica di un sistema di sfere rigide è il seguente. Note posizioni e velocità di N sfere al tempo t_0 , determinare quali sono le prime due sfere che collidono e a quale tempo. Il primo approccio potrebbe essere quello di testare le $N(N-1)/2$ coppie di sfere e stabilire se collidono e quando. Questo non è il sistema più efficiente e si può ottenere un risparmio sui tempi di calcolo con una tavola di tempi.

La tavola viene costruita subito dopo aver inizializzato il sistema. Da velocità e posizioni iniziali si determina il tempo di collisione per tutte le $N(N-1)/2$ coppie sfere. Per ogni sfera i , il tempo di collisione e l'identificatore della particella j con cui essa avviene vengono tabulati. Durante la simulazione l'individuazione della prossima coppia di sfere che collide si ottiene guardando i tempi tabulati. Una volta avvenuta la collisione, si modificano tutti e soli gli elementi di matrice che coinvolgono le due sfere che si sono scontrate. Quando si calcolano i tempi di collisione e si hanno condizioni periodiche di bordo, è necessario considerare le particelle immagine.



1.1.4 Algoritmo di simulazione

Discutiamo l'algoritmo per il caso tridimensionale ma il metodo si generalizza immediatamente. L'algoritmo consta di tre parti: inizializzazione, termalizzazione, produzione. Prima di iniziare è utile un commento sulle quantità dimensionate. Dato che il calcolatore contiene solo numeri puri, tutte le grandezze dimensionate vanno espresse rispetto a qualche parametro fisso con dimensioni che determina l'unità di misura. Le dimensioni fondamentali sono: massa, lunghezza, energia e tempo.

massa: definiamo unitaria la massa m delle sfere.

lunghezza: la scala naturale è il diametro σ delle sfere. Una scelta alternativa è la dimensione L del sistema. Così la densità è

$$\rho = \frac{N}{V} \quad \rightarrow \quad \rho^* = \frac{N\sigma^3}{V} \quad \text{adimensionata} \quad (1.28)$$

C'è poi una quantità che si considera spesso ed è la frazione d'impacchettamento η

$$\eta = \frac{V_{sfere}}{V} = \frac{N\sigma^3\pi}{6V} = \frac{\pi\rho^*}{6} \quad (1.29)$$

energia: dato che il potenziale è nullo oppure infinito, non si ha una scala naturale di energia. La convenzione usuale è quella di usare l'energia termica kT come unità di misura. Questo determina il collasso di tutte le isoterme su una medesima isoterma. L'energia totale – che è solo cinetica – è quindi data da

$$\frac{\langle E \rangle}{NkT} = \frac{3}{2} \quad \rightarrow \quad \frac{d}{2} \quad (1.30)$$

tempo: l'unità di tempo è derivata dalle precedenti

$$[E] = ML^2T^{-2} \Rightarrow t^* = t / \left[\sqrt{\frac{m}{kT}} \sigma \right] \quad (1.31)$$

Similmente per la velocità si ha: $v^* = v\sqrt{\frac{m}{kT}}$. Così se le velocità sono raddoppiate, l'unità di tempo risulta dimezzata ed i tempi di collisione restano invariati.

Consideriamo ora i tre passi dell'algoritmo.

Inizializzazione

- Scegliere N e la frazione di impacchettamento η .
- Riscalare le distanze secondo $L \Rightarrow V = 1$ e riesprimere il diametro

$$\frac{V}{\sigma^3} = \frac{N\pi}{6\eta} \quad \Rightarrow \quad \sigma = \sqrt[3]{\frac{6\eta}{N\pi}} \quad (1.32)$$

- Assegnare le posizioni delle sfere: solitamente ai vertici di un reticolo regolare. Una distribuzione random può risultare inefficiente per evitare la sovrapposizione tra le sfere.
- Assegnare velocità iniziali con valori random tra $[-1, 1]$ per ogni componente. Traslare le velocità in modo che la quantità di moto totale sia esattamente nulla.
- Costruire la tavola di collisione per le $N(N - 1)/2$ coppie di sfere.

Termalizzazione

Questa è la fase in cui il sistema evolve “dimenticandosi” dello stato iniziale di partenza e muovendosi verso configurazioni più probabili nello spazio delle fasi. La durata di questa fase si può stabilire monitorando l’ordine sia nello spazio dei momenti che in quello delle posizioni.

Produzione

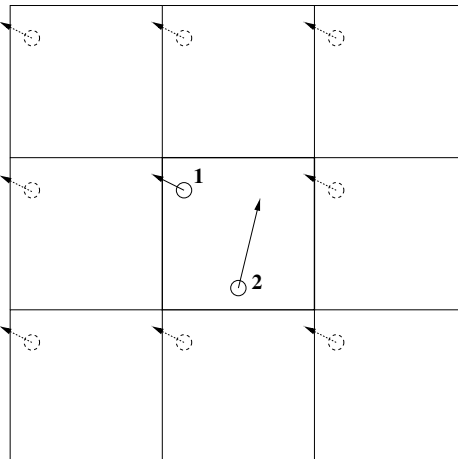
Questa è la fase in cui si effettua la raccolta dei dati.

- Mediante la tavola di collisione, stabilire la prossima coppia di sfere i e j che collideranno e determinare il tempo Δt .
- Dalla posizione attuale, fare muovere le sfere per un tempo Δt :

$$\vec{r}_k(t_0 + \Delta t) = \vec{r}_k(t_0) + \vec{v}_k(t_0)\Delta t \quad k = 1, \dots, N \quad (1.33)$$

- Applicare le condizioni di periodicità per ogni sfera che sia uscita dal sistema.
- Calcolare le velocità delle sfere i e j dopo la collisione.
- Aggiornare la tabella dei tempi di collisione per gli urti che coinvolgono le particelle i e j .
- Fare misure.

Per il calcolo del tempo di collisione è utile osservare :



Le posizioni e le velocità dei dischi 1 e 2 sono tali che il disco 1 collide con un’immagine del disco 2 che non è l’immagine più vicina.

Un sistema per controllare l'equilibrio è quello di misurare la distribuzione di probabilità delle velocità

$$f(v_x)\Delta v_x = \frac{1}{N}N(v_x)\Delta v_x \quad (1.34)$$

dove $N(v_x)$ è il numero di sfere con componente x della velocità compreso in $[v_x, v_x + \Delta v_x]$. La distribuzione di equilibrio è di tipo gaussiano (Maxwell)

$$H(v_x) = \int f(v_x) \log [f(v_x)] dv_x = -\sqrt{\frac{\pi kT}{2m}} \quad (1.35)$$

assumendo

$$f(v_x) \propto \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{mv_x^2}{kT}\right) \quad (1.36)$$

1.1.5 Diagramma di fase

Una quantità utile da misurare è la pressione. Come abbiamo visto all'inizio si ha

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{3NkT} \left\langle \sum_{i < j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle \quad (1.37)$$

dove abbiamo esplicitato la forma dell'interazione a due corpi. Dal momento che le sfere rigide esercitano la loro forza solo al momento della collisione, dobbiamo identificare il momento in cui le sfere i e j collidono. Riscriviamo allora nella forma di una media temporale

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{3NkT} \frac{1}{t} \int_0^t (\vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}) \delta(\tau - t_c) d\tau \quad (1.38)$$

dove t_c è il tempo della collisione tra i e j . Dalla seconda legge di Newton riscriviamo la forza come variazione della quantità di moto

$$\vec{F}_{ij} \simeq m \frac{\Delta \vec{v}_{ij}}{\Delta t} \quad (1.39)$$

dove \vec{v}_{ij} è la variazione della velocità relativa in conseguenze della collisione. Sostituendo

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{3NkT} \frac{1}{t} \sum_{c=1}^{N_c} m \Delta \vec{v}_{ij}(t_c) \cdot \vec{r}_{ij}(t_c) \quad (1.40)$$

dove l'indice c individua le N_c collisioni avvenute nell'intervallo di tempo t . Il vettore $\vec{r}_{ij}(t_c)$ che connette le sfere che si urtano è sempre calcolato al momento dell'urto e dunque $|\vec{r}_{ij}(t_c)| = \sigma$. Inoltre $\vec{r}_{ij}(t_c)$ è sempre parallelo a $\Delta \vec{v}_{ij}(t_c)$ e quindi si ha:

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{3NkT} \frac{1}{t} \sum_{c=1}^{N_c} m\sigma |\Delta \vec{v}_{ij}(t_c)|. \quad (1.41)$$

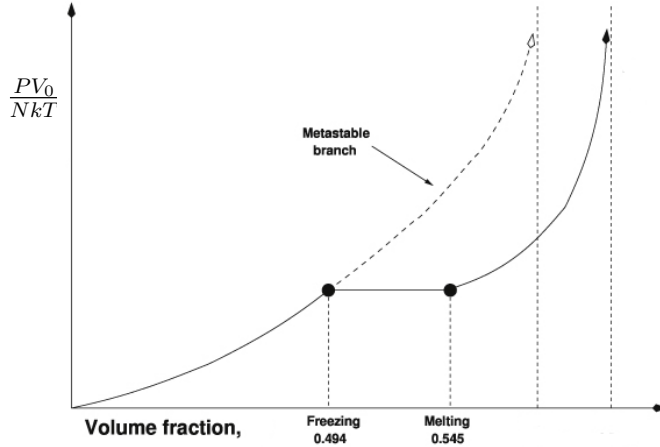
Dato che la temperatura è legata all'energia cinetica $K = \frac{3}{2}NkT$, segue

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{m\sigma}{2K} \frac{1}{t} \sum_{c=1}^{N_c} |\Delta \vec{v}_{ij}(t_c)|. \quad (1.42)$$

Il calcolo risulta dunque semplice dato che in una simulazione la variazione della velocità $\Delta \vec{v}_{ij}(t_c)$ è già calcolata per l'evoluzione delle sfere stesse.

Nota: non valutiamo l'intera pressione ma solo la parte risultante dal fatto che il gas non è ideale, che è la parte teoricamente difficile da caratterizzare.

Il sistema delle sfere rigide è il più semplice materiale che mostra una transizione di fase liquido-solido. A bassa densità, le sfere hanno il comportamento di un liquido: mancanza di ordine a lungo range e caratteristiche di diffusione. In assenza di forze attrattive come in questo caso, la solidificazione è una semplice conseguenza geometrica di avere degli oggetti indeformabili in uno spazio limitato. Si trova che



dove V_0 è il volume della sostanza all'impacchettamento massimo ($\eta_0 = 0.7405$) con N sfere

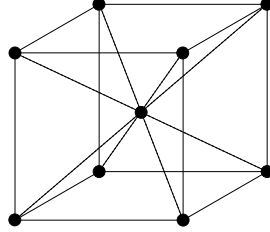
$$\eta = \frac{\pi N}{6V} = \frac{\pi N}{6V_0} \frac{V_0}{V} = \eta_0 \frac{V_0}{V} \Rightarrow V_0 = V \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1.43)$$

e dunque

$$\frac{PV_0}{NkT} = \frac{PV}{NkT} \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1.44)$$

Nelle simulazioni di Dinamica Molecolare sono inevitabili gli errori dovuti al fatto di avere un sistema finito. Al fine di rimuovere tali effetti si possono estrapolare

i risultati delle simulazioni ad N e V grandi mantenendo N/V fisso. Tale estrapolazione corrisponde a considerare il limite termodinamico. Infine, per lo studio del diagramma di fase ed osservare bene la metastabilità, è conveniente usare nell'inizializzazione il reticolo tipo BCC



1.2 Sfere soffici

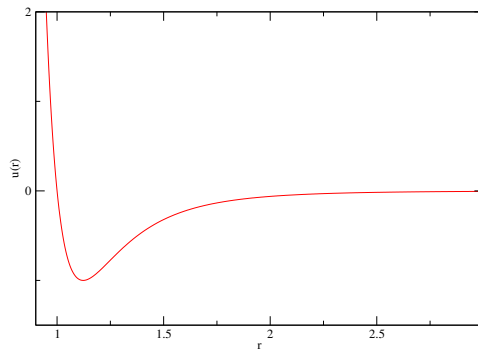
In questa sezione discutiamo sistemi di sfere soffici il cui prototipo di potenziale di interazione fu proposto da Lennard-Jones. A differenza del caso delle sfere rigide, la dinamica in questo caso sarà regolata dalla soluzione delle equazioni del moto. Anche nel caso delle sfere soffici assumiamo che l'interazione sia additiva e a due corpi e dipendente solo dalla distanza $|\vec{r}_{ij}|$ tra le due sfere i e j . Un utile modello di potenziale fu introdotto da Lennard-Jones

$$u(r) = k\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad (1.45)$$

Diversamente dal potenziale tra sfere rigide, in questo caso il potenziale cerca di descrivere sia il comportamento a grande distanza che quello a corta distanza. Tipicamente si sceglie $n = 12$ e $m = 6$ e $k = 4$

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.46)$$

I parametri rimanenti sono σ , la distanza dello zero di $u(r)$, ed ϵ , l'energia al minimo



La forza conservativa che risulta dal potenziale $u(r)$ è

$$F(r) = -\frac{du(r)}{dr} = 24\frac{\epsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] \quad (1.47)$$

Dato che il potenziale è a lungo range, in un sistema con N particelle sarebbe necessario calcolare l'interazione tra le $N(N-1)/2$ coppie di sfere morbide. Ora, però, dal plot del potenziale si vede che esso diventa rapidamente molto piccolo. Di conseguenza si può ottenere un rilevante risparmio in termini di tempo-macchina trascurando le interazioni tra particelle che distano più di una certa distanza r_c . Dunque, il potenziale di Lennard-Jones usato effettivamente nelle simulazioni è una versione troncata

$$u(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (1.48)$$

Una scelta comune è $r_c = 2.5\sigma$ a cui vale $u(r_c) = -0.0163\epsilon$ e la forza è $F(r_c) = -0.039\epsilon/\sigma$. Il troncamento del potenziale ad r_c induce un troncamento nella forza che causa dei piccoli impulsi sulle particelle ogni volta che la distanza r_c viene passata. Conseguentemente si possono verificare delle piccole fluttuazioni sull'energia totale E . Spesso, per rimuovere la discontinuità nel potenziale e nella forza, si trasla la forza verticalmente in modo che vada a zero ad r_c . Definiamo allora la forza traslata

$$F(r) = \begin{cases} -\frac{du}{dr}(r) + \Delta F & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (1.49)$$

dove $\Delta F = -F(r_c)$. Il potenziale traslato può essere ottenuto immediatamente da

$$\int_0^{u_s} du_s = - \int_{\infty}^r F_s(r) dr \quad (1.50)$$

Così se $r > r_c$ si ha $u_s(0)$ mentre se $r < r_c$ si ottiene

$$u_s(r) = - \int_{r_c}^r F_s(r) dr = - \int_{r_c}^r \left[-\frac{du}{dr} + \Delta F \right] dr = u(r) - u(r_c) - (r - r_c)\Delta F. \quad (1.51)$$

Dunque si ha infine che

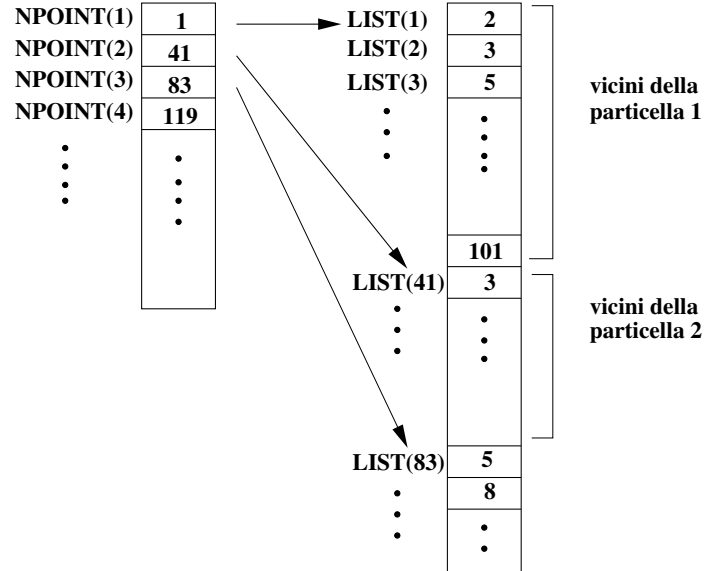
$$u_s(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) - (r - r_c)\Delta F & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (1.52)$$

usando u_s e F_s si rimuovono le fluttuazioni dell'energia.

1.2.1 Lista dei vicini

La parte di dinamica molecolare che richiede il maggiore sforzo computazionale è il calcolo delle forze tra le particelle. L'uso del potenziale troncato facilita questo calcolo non rendendo necessario il calcolo tra tutte le $N(N - 1)/2$ coppie. Con il potenziale troncato, la forza si annulla a distanze superiori ad r_c : dunque calcolare interazioni per distanze r_{ij} superiori a r_c non serve. Questo risparmio di tempo può essere realizzato con una opportuna procedura che ora descriveremo. Per ogni particella i , il metodo tiene una lista di particelle vicine entro una distanza r_L dalla particella i . Tale lista contiene tutte le particelle che danno un contributo alla forza agente su i . La stessa lista è utilizzata per un certo numero di passi di dinamica molecolare – tipo 10 time steps – e poi viene riaggiornata. La distanza r_L è leggermente superiore ad r_c in modo tale che se una particella j attraverso la distanza r_c viene correttamente presa in considerazione. Tipicamente $r_L = r_c + 0.3\sigma = 2.8\sigma$.

Ad esempio per un sistema tridimensionale con $\rho\sigma^3 = 0.8$, ogni particella ha circa 75 vicini entro una distanza $r_L = 2.8\sigma$. Però nella lista per la particella i dobbiamo tenere solo quelle particelle per cui $j > i$ dato che, per $i < j$, la particella i appare nella lista di j . In media, circa la metà dei vicini di i sono tali che $j > i$, per cui abbiamo bisogno di circa $75/2 \simeq 40$ vicini per particella. Dunque se $N = 256$, la lista conterrà, orientativamente, 11000 vicini. E' utile poi usare una seconda lista per specificare a che punto della prima lista inizia l'elenco dei vicini di una data particella.



Anche nel caso dei sistemi con sfere soffici, le simulazioni si dividono in tre parti: inizializzazione, termalizzazione e produzione.

1.2.2 Algoritmo di simulazione

Similmente al caso delle sfere rigide, dobbiamo ora scegliere delle unità di misura per rendere adimensionali le quantità con dimensione.

massa: si pone uguale ad 1 la massa m delle particelle

lunghezza: scegliere σ come unità di misura per le lunghezze.

energia: il potenziale ha una scala naturale di energia data da ϵ .

In forma adimensionale il potenziale ha, quindi, la seguente espressione:

$$u^*(r^*) = 4 \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 \right] \quad (1.53)$$

dove $u^* = u/\epsilon$ e $r^* = r/\sigma$.

Il sistema di particelle è isolato ed il suo stato termodinamico all'equilibrio è individuato dal numero N di particelle, dal volume V e dall'energia totale E . Così si può specificare la densità, $\rho^* = N\sigma^3/V$, e l'energia per particella, $E^* = E/N$, per determinare lo stato termodinamico. Di solito, considerando $100 < N < 1000$, si riescono a studiare le caratteristiche del sistema. Fissato il valore desiderato dell'energia E_D^* per particella, si può imporre il valore scelto mediante un riscaldamento delle velocità. Indichiamo, rispettivamente, con gli indici D ed A i valori desiderati e quelli assegnati, ad esempio, dalla inizializzazione. Allora

$$E_A^* = E_{kA}^* + \mathcal{U}^* \quad \text{e definiamo} \quad E_{kD}^* = E_D^* - \mathcal{U}^* \quad (1.54)$$

Riscaldiamo le velocità nel seguente modo

$$v_{new}^* = v_{old}^* \sqrt{\frac{E_{kD}^*}{E_{kA}^*}} = v_{old}^* \sqrt{\frac{E_D^* - \mathcal{U}^*}{E_A^* - \mathcal{U}^*}} \quad (1.55)$$

e così l'energia totale per particella è

$$E^* = \frac{1}{2N} \sum v_{new}^{*2} + \mathcal{U}^*(r^*) = E_D^* \quad (1.56)$$

Accade a volte che, invece di fissare (ρ^*, E^*) si vogliano fissare (ρ^*, T^*) , essendo T^* la temperatura. Questo può essere realizzato riscaldando le velocità delle particelle in modo da ottenere il valore desiderato per l'energia cinetica invece che per l'energia totale. Infatti

$$T^* = \frac{1}{2N} \left\langle \sum_i \vec{v}_i^{*2} \right\rangle \quad (1.57)$$

e così l'eventuale riscaldamento per le velocità è dato da

$$v_{new}^* = v_{old}^* \sqrt{\frac{T_D^*}{T_A^*}} \quad (1.58)$$

Dato che l'energia cinetica non è una costante del moto come l'energia totale, durante la fase iniziale della simulazione in cui il sistema termalizza, la temperatura continuerà a cambiare. Per compensare queste variazioni il riscaldamento delle velocità è continuamente effettuato fino a che il sistema non è termalizzato.

Inizializzazione

Il sistema è assunto essere periodico in tutte le direzioni spaziali. Si assegna poi un valore iniziale alle posizioni \vec{r}_i e alle velocità \vec{v}_i delle particelle. In generale, è conveniente disporre le particelle in una struttura reticolare regolare per evitare che, assegnando posizioni a caso, due particelle si trovino troppo vicine, distorcendo la dinamica. Le velocità iniziali sono scelte casualmente, assegnando ad ogni componente un valore compreso in $[-1, 1]$. Al fine di annullare la quantità di moto totale si effettua poi la traslazione

$$v_{ix}^{*new} = v_{ix}^* - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N v_{jx}^* \quad (1.59)$$

Dopo aver fatto ciò, si riscalano le velocità opportunamente, a seconda che si voglia fissare il valore dell'energia totale oppure quello della temperatura.

Termalizzazione

Dopo aver inizializzato il sistema, si procede alla seconda fase in cui il sistema inizia ad evolvere verso l'equilibrio seguendo le equazioni del moto di Newton. Le equazioni del moto vengono discretizzate con un passo temporale Δt . Uno degli algoritmi più diffusi è l'algoritmo di Verlet

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (1.60)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{b}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (1.61)$$

Sommando si ottiene

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (1.62)$$

ed inoltre vale che

$$\vec{a}(t) = -\frac{1}{m}\nabla V(\vec{r}(t)) \quad (1.63)$$

Come si vede l'errore di troncamento è di ordine Δt^4 . Questo algoritmo è semplice da implementare, stabile ed accurato. Il problema è che, con questa versione, le velocità

non sono generate direttamente: sebbene non siano necessarie per l'evoluzione del sistema, tuttavia la velocità è una quantità utile da conoscere. Ad esempio, si può definire

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (1.64)$$

In questo caso, però, le velocità hanno un errore di ordine Δt^2 . Una variante che risolve il problema è il cosiddetto algoritmo velocity Verlet

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 \quad (1.65)$$

$$\vec{r}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t \quad (1.66)$$

$$\vec{a}(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\nabla V(\vec{r}(t + \Delta t)) \quad (1.67)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (1.68)$$

I metodi di Verlet e velocity Verlet sono di secondo ordine.

Osservabili

La termalizzazione del sistema è avvenuta quando esso ha raggiunto l'equilibrio termodinamico. Una quantità che può essere utile monitorare è la temperatura, oppure la distribuzione di probabilità delle velocità delle particelle $f(v)$. Un'altra grandezza che può essere utile è la funzione H di Boltzmann

$$H_x = \sum_x f(v_x) \log[f(v_x)] \Delta v_x \quad (1.69)$$

Altre quantità possono essere l'energia interna (energia potenziale) e la pressione.

Produzione

Una volta raggiunta la termalizzazione si possono iniziare ad effettuare misure sul sistema. Ad esempio un aspetto interessante da studiare è la transizione tra la fase fluida e quella solida. Una quantità utile è rappresentata dal libero cammino medio

$$\Delta r^{*2}(t) = \frac{1}{N} \sum_i [r_i^*(t) - r_i(0)]^2 \quad (1.70)$$

Per un solido Δr^{*2} resta costante e caratterizza l'ampiezza delle fluttuazioni attorno alla posizione di equilibrio. Per un fluido essa aumenta linearmente con il tempo come in un processo di diffusione. Il prolungamento della durata della simulazione dopo la termalizzazione ha lo scopo di aumentare la statistica per ottenere misure più accurate delle varie osservabili. Infine, come nel caso delle sfere rigide, si può ottenere l'estrapolazione al limite termodinamico considerando N e $V \rightarrow \infty$ con N/V fissato.

2. Ensemble statistici

La Meccanica Statistica si occupa delle proprietà della materia in equilibrio termodinamico. L'obiettivo della Meccanica Statistica è di derivare tutte le proprietà all'equilibrio di un sistema macroscopico a partire dalle leggi della dinamica molecolare, cioè della dinamica microscopica delle componenti elementari. Ora, però, i sistemi statistici sono sistemi complessi. Infatti, quando si parla delle proprietà macroscopiche di un sistema di particelle, si sta parlando di un numero di componenti elementari dell'ordine del numero di Avogadro: 10^{23} . Per caratterizzare esattamente a livello microscopico un sistema dovremmo conoscere esattamente posizione e velocità per ogni particella: cosa evidentemente impossibile e, per molti versi, non necessaria. Infatti, la proprietà importante è che, per conoscere le proprietà macroscopiche del sistema, non è necessario sapere a dettaglio microscopico lo stato del sistema. Stabilire questa connessione è ciò di cui si occupa, appunto, la Meccanica Statistica. In questa breve panoramica vedremo i concetti base e le proprietà principali di questo tipo di approccio. Esse saranno poi utilizzate nello studio di alcuni sistemi statistici che considereremo più tardi.

L'approccio della Meccanica Statistica è simile a quello che si considera nella teoria cinetica dei gas. Esso è basato sull'individuare la distribuzione di probabilità di tutti gli stati microscopici del sistema. Le proprietà termodinamiche di equilibrio sono quelle determinate dalla distribuzione che si presenta con maggiore probabilità. Consideriamo, ad esempio, un sistema composto da N particelle all'interno di un certo volume V . Supponiamo, per semplicità, che il sistema sia isolato. Lo stato del sistema è caratterizzato dalle $3N$ coordinate canoniche q_1, \dots, q_{3N} e dai $3N$ momenti canonici p_1, \dots, p_{3N} : indichiamo con (p, q) l'insieme di queste variabili. La dinamica del sistema è poi regolata dalla hamiltoniana $\mathcal{H}(p, q)$. Dato che abbiamo assunto che il sistema sia isolato, tra tutti i possibili stati (p, q) del sistema microscopico, dobbiamo selezionare quelli che soddisfano la condizione che $\mathcal{H}(p, q) = E$. In generale, poichè l'energia non può essere misurata con precisione arbitraria, considereremo un piccolo intervallo di fluttuazioni Δ . Se indichiamo con Γ lo spazio delle configurazioni, allora

$$\rho(p, q, t) d^{3N}q d^{3N}p \quad (2.1)$$

è il numero di stati microscopici con posizioni tra q e $q + d^{3N}q$ e momento compreso tra p e $p + d^{3N}p$; $\rho(p, q, t)$ stabilisce la densità di tali stati. All'equilibrio non si ha dipendenza temporale e dunque $\rho(p, q, t) \rightarrow \rho(p, q)$.

Il postulato base su cui si fonda la costruzione della Meccanica Statistica è il seguente:

Postulato di eguale probabilità

Quando un sistema macroscopico è all'equilibrio termodinamico, tutti gli stati microscopici compatibili con lo stato macroscopico sono ugualmente probabili.

Questo postulato implica che, all'equilibrio termodinamico, il sistema si trova in uno dell'insieme di stati microscopici – detto ensemble microcanonico – con densità:

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{const} & E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (2.2)$$

Sia ora $f(p, q)$ una quantità misurabile del sistema. Allora il suo valore osservato a livello macroscopico risulta dalla media di ensemble su tutti i possibili stati in cui il sistema può trovarsi a livello microscopico:

$$\langle f \rangle = \frac{\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(p, q) f(p, q)}{\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(p, q)} \quad (2.3)$$

Le fluttuazioni medie sono invece data da

$$\frac{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} = \frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \quad (2.4)$$

2.1 Ensemble Microcanonico

Consideriamo un sistema isolato di N particelle, in un volume V ed energia compresa tra E e $E + \Delta$. Il volume $\Gamma(E)$ occupato dagli stati microscopici del sistema è

$$\Gamma(E) = \int_{E < \mathcal{H} < E + \Delta} d^{3N}q d^{3N}p \rho(p, q) \rightarrow \int_{E < \mathcal{H} < E + \Delta} d^{3N}q d^{3N}p \quad (2.5)$$

In modo semplicistico, possiamo dire che $\Gamma(E)$ misura il numero di stati microscopici compatibili con N , V ed E . L'entropia del sistema è definita da

$$S(E, V) = k \log \Gamma(E) \quad (2.6)$$

essendo k la costante di Boltzmann. Si può mostrare che questa definizione di entropia possiede tutte le proprietà dell'entropia. Ad esempio, vediamo che S è una quantità estensiva, cioè che scala con il volume. Se supponiamo che il sistema sia composto da due sottoparti con entropia S_1 e S_2 , allora l'entropia totale è data da $S = S_1 + S_2$.

Supponiamo che i due sottosistemi abbiano, rispettivamente, N_1 e N_2 particelle e siano di volume V_1 e V_2 . Assumendo trascurabile l'interazione tra i due sottosistemi, la hamiltoniana è data da

$$\mathcal{H}(p, q) = \mathcal{H}_1(p_1, q_1) + \mathcal{H}_2(p_2, q_2) \quad (2.7)$$

Assumendo i due sistemi isolati con energia E_1 ed E_2 , avremo

$$S_1(E_1, V_1) = k \log \Gamma_1(E_1) \quad S_2(E_2, V_2) = k \log \Gamma_2(E_2) \quad (2.8)$$

Guardando ora al sistema composto dai due sottosistemi, avremo allora che il volume occupato dello spazio delle fasi è

$$\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2) \quad \text{con} \quad E_2 = E - E_1 \quad (2.9)$$

Il volume di spazio delle fasi del sistema iniziale si ottiene allora sommando su tutti i possibili modi di dividere l'energia tra i due sistemi

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) \quad (2.10)$$

assumendo step Δ di variazione dell'energia. Mostriamo ora che la somma precedente è dominata da un singolo termine. Siano \bar{E}_1 ed \bar{E}_2 le energie per cui $\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1)$ è il maggior contributo nella somma. Dato che è la somma di termini positivi, segue che

$$\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1) \quad (2.11)$$

e quindi

$$k \log [\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1)] \leq S(E, V) \leq k \log [\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1)] + k \log \frac{E}{\Delta} \quad (2.12)$$

Poichè è naturale aspettarsi che

$$\log \Gamma_1(E_1) \propto N_1; \quad \log \Gamma_2(E_2) \propto N_2; \quad E \propto N_1 + N_2 \quad (2.13)$$

segue che

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + \mathcal{O}(\log N) \quad (2.14)$$

e, per $N \rightarrow \infty$, la correzione è trascurabile.

Nel calcolo appena svolto abbiamo mostrato qualcosa in più del fatto che S è una quantità estensiva. Infatti, abbiamo ottenuto che \bar{E}_1 ed \bar{E}_2 sono i valori di energia che massimizzano $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ con la condizione $E = E_1 + E_2$. In altre parole

$$\frac{\partial}{\partial E_1} [\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)]_{E_1=\bar{E}_1} = 0 \quad (2.15)$$

Poichè il logaritmo è una funzione crescente, possiamo scrivere

$$\frac{\partial}{\partial E_1} [\log \Gamma_1(E_1) + \log \Gamma_2(E - E_1)]_{E_1=\bar{E}_1} = 0 \quad (2.16)$$

e riscrivendo

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \log \Gamma_1(E_1)|_{E_1=\bar{E}_1} = -\frac{\partial}{\partial E_1} \log \Gamma_2(E - E_1)|_{E_1=\bar{E}_1} = \frac{\partial}{\partial E_2} \log \Gamma_1(E_2)|_{E_2=\bar{E}_2} \quad (2.17)$$

e quindi

$$\left[\frac{\partial S_1(E_1, V_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[\frac{\partial S_2(E_2, V_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=\bar{E}_2} = \quad (2.18)$$

Nell'ensamble microcanonico definiamo la temperatura T

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (2.19)$$

e dunque la precedente relazione afferma che, all'equilibrio, la temperatura dei due sottosistemi è la medesima.

Si può mostrare, infine, che tutte le quantità termodinamiche possono essere consistentemente ottenute. Prima di passare a discutere due esempi specifici, vediamo il teorema di equipartizione.

2.1.1 Il teorema di equipartizione

Indichiamo genericamente con x_i sia p_i che q_i . Calcoliamo la media di ensemble

$$\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E < \mathcal{H} < E+\Delta} dp dq x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} = \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} < E} dp dq x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \quad (2.20)$$

dove abbiamo usato che

$$\int_{E < \mathcal{H} < E+\Delta} dp dq \dots = \int_{\mathcal{H} < E+\Delta} dp dq \dots - \int_{\mathcal{H} < E} dp dq \dots = \Delta \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} < E} dp dq \dots \quad (2.21)$$

Riscriviamo l'integrale

$$\int_{\mathcal{H} < E} dp dq x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} = \int_{\mathcal{H} < E} dp dq x_i \frac{\partial}{\partial x_j} [\mathcal{H} - E] = \int_{\mathcal{H} < E} dp dq \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (\mathcal{H} - E)] - \delta_{ij} \int_{\mathcal{H} < E} dp dq (\mathcal{H} - E) \quad (2.22)$$

Il primo integrale si riduce ad un integrale di superficie su $\mathcal{H} - E = 0$, per il quale esso si annulla. Resta dunque solo il secondo termine. Riscriviamo prima

$$\Gamma(E) = \int_{E < \mathcal{H} < E+\Delta} dp dq = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) = \Delta \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \quad (2.23)$$

e dunque

$$\begin{aligned} \langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \rangle &= \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial \Sigma(E)}{E}} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} < E} dp dq (E - \mathcal{H}) = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial \Sigma(E)}{E}} \frac{1}{\Delta} \left\{ \int_{\mathcal{H} < E + \Delta} dp dq (E + \Delta - \mathcal{H}) \right. \\ &\quad \left. - \int_{\mathcal{H} < E} dp dq (E - \mathcal{H}) \right\} = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial \Sigma(E)}{E}} \frac{1}{\Delta} \left\{ \Delta \Sigma(E) + \int_{E < \mathcal{H} < E + \Delta} dp dq (E - \mathcal{H}) \right\} = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial \Sigma(E)}{E}} \Sigma(E) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Si ottiene quindi

$$\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \rangle = \delta_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\frac{\partial \Sigma(E)}{E}} = \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} \log \Sigma(E) \right]^{-1} = \delta_{ij} \frac{k}{\frac{\partial S}{\partial E}} \quad (2.25)$$

dove abbiamo usato il fatto che, a meno di termini sottodominanti a grande N , si ha

$$\log \Gamma(E) = \log \Sigma(E) + \mathcal{O}(\log N) \quad (2.26)$$

Dunque

$$\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \rangle = \delta_{ij} kT. \quad (2.27)$$

Questo è il teorema di equipartizione.

- Per $i = j$ e $x_i = p_i$ si ha $\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \rangle = kT$.
- Per $i = j$ e $x_i = q_i$ si ha $\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \rangle = kT$.

Poichè dalle equazioni del moto si ha $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$, vale

$$\left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \dot{p}_i \right\rangle = -3NkT \quad (2.28)$$

Questa relazione è nota come teorema del viriale ed è stata usata nella dinamica molecolare. Se consideriamo una hamiltoniana del tipo

$$\mathcal{H} = \sum_i A_i p_i^2 + \sum_i B_i q_i^2 \quad (2.29)$$

abbiamo che $\sum_i \left(A_i p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} + B_i q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) = 2\mathcal{H}$ e così

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} f kT \quad (2.30)$$

essendo f il numero di termini nella somma. Dunque ogni termine contribuisce per $\frac{1}{2}kT$ all'energia del sistema: questo è il teorema di equipartizione dell'energia.

Discutiamo ora due esempi espliciti.

- Gas ideale: particelle libere

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \quad (2.31)$$

Calcoliamo prima $\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H} < E} d^{3N}p dq^{3N}$. L'integrazione sulle q_i è immediata a dare V^N . Posto poi $R = \sqrt{2mE}$, si ha

$$\Sigma(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \Omega_{3N}(R) \quad (2.32)$$

dove $\Omega_n(R)$ è il volume della n -sfera di raggio R :

$$\Omega_n(R) = \int_{x^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_n = C_n R^n \quad (2.33)$$

essendo $C_n = \pi^{n/2} / \Gamma(n/2 + 1)$. Sostituendo si ha quindi

$$\Sigma(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N C_{3N} R^{3N} = C_{3N} \left[\frac{V}{h^3} (2mE)^{\frac{3}{2}}\right]^N \quad (2.34)$$

L'entropia risulta allora essere

$$S(E, V) = k \left[\log C_{3N} + N \log \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} N \log(2mE) \right] \quad (2.35)$$

Per n grande vale che $\log C_n \rightarrow \frac{n}{2} \log \pi - \frac{n}{2} \log \frac{n}{2} + \frac{n}{2}$, e così $\log C_{3N} \rightarrow \frac{3N}{2} \log \frac{2\pi}{3N} + \frac{3N}{2}$. Sostituendo

$$S(E, V) = Nk \log \left[V \left(\frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} Nk \quad (2.36)$$

Indicando ora l'energia totale E con $U(S, V)$, invertiamo la relazione precedente e arriviamo a

$$U(S, V) = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{h^2}{m} \right) \frac{N}{V^{\frac{2}{3}}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S}{Nk} - 1 \right) \quad (2.37)$$

da cui la temperatura

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk} \Rightarrow U = \frac{3}{2} NkT \quad (2.38)$$

- Spin in campo magnetico

Consideriamo il sistema costituito da N spin immersi in un campo magnetico. L'energia per uno spin \uparrow è $\epsilon_0/2$ mentre quella per un spin \downarrow è $-\epsilon_0/2$. L'energia totale del sistema è

$$E = M \frac{\epsilon_0}{2} - (N - M) \frac{\epsilon_0}{2} \quad (2.39)$$

essendo M il numero di spin \uparrow . Supponendo le particelle distinguibili, il numero totale di stati microscopici compatibili con energia totale E – cioè con M spin \uparrow – è

$$C_N^M = \frac{N!}{M!(N-M)!} \quad (2.40)$$

Dunque

$$\Gamma(E) = C_N^{\epsilon_0 + \frac{E}{2}} \quad S = k \log \Gamma(E) \quad (2.41)$$

Usando la formula di Stirling, $\log N! = N \log N - N + \frac{1}{2} \log(2\pi N) + \dots$, abbiamo che

$$S(E, V) = Nk [-f_{\uparrow} \log f_{\uparrow} - f_{\downarrow} \log f_{\downarrow}] \quad (2.42)$$

dove

$$f_{\uparrow} = \frac{M}{N} = \frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad f_{\downarrow} = 1 - \frac{M}{N} = \frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \epsilon = \frac{E}{N} \quad (2.43)$$

Si ricava poi da $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ che la temperatura è

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{\epsilon_0} \log \frac{f_{\downarrow}}{f_{\uparrow}} \quad (2.44)$$

2.2 Ensemble Canonico

Vogliamo ora affrontare la questione su quale sia l'ensemble appropriato per un sistema non isolato ed in equilibrio termico con un sistema esterno. Abbiamo già affrontato parzialmente questo problema quando abbiamo discusso l'estensività dell'entropia. In quel caso abbiamo diviso il sistema iniziale in due sottosistemi componenti.

Consideriamo dunque un grande sistema isolato composto da due sottoparti con hamiltoniana $\mathcal{H}_1(p_1, q_1)$ e $\mathcal{H}_2(p_2, q_2)$ e con un numero N_1 ed N_2 di particelle. Assumiamo inoltre che $N_2 \gg N_1$, sebbene entrambi microscopicamente grandi. Il sistema 2 svolge il ruolo di ambiente esterno e noi siamo interessati alle proprietà del sistema 1. Le energie dei due sistemi sono tali che $E < E_1 + E_2 < E + 2\Delta$, dove Δ ha il ruolo di parametro di tolleranza nella misura dell'energia.

Abbiamo visto in precedenza che, tra tutte le possibili combinazioni di E_1 ed E_2 , ce n'è una che prevale sulle altre: indichiamo con \bar{E}_1 ed \bar{E}_2 i valori delle energie in tali condizioni. Inoltre, essendo l'energia una quantità estensiva, abbiamo che $\bar{E}_2 \gg \bar{E}_1$. Detto $\Gamma_2(E_2)$ il volume dello spazio delle fasi occupato dal sistema 2, la probabilità per il sistema 1 di trovarsi nello stato in $[p_1, p_1 + dp_1]$ e $[q_1, q_1 + dq_1]$ è proporzionale a $\Gamma_2(E_2) dp_1 dq_1 = \Gamma_2(E - E_1) dp_1 dq_1$. Dunque

$$\rho(p_1, q_1) \propto \Gamma_2(E - E_1) \quad (2.45)$$

Dal momento che solo i valori di energia molto prossimi a \bar{E}_1 sono importanti e ricordando che $\bar{E}_1 \ll E$, possiamo sviluppare

$$k \log \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E - E_1) \approx S_2(E) - E_1 \left(\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=E} + \dots = S_2(E) - \frac{E_1}{T} + \dots \quad (2.46)$$

dove T è la temperatura. Ricaviamo quindi che

$$\Gamma_2(E - E_1) \approx \exp\left(\frac{1}{k} S_2(E)\right) \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \quad (2.47)$$

Il primo fattore è una costante fin tanto che consideriamo solo il sistema piccolo 1. Ricordando che E_1 risulta da $\mathcal{H}_1(p_1, q_1)$, possiamo scrivere

$$\rho(p, q) \propto e^{-\frac{\mathcal{H}(p, q)}{kT}} \quad (2.48)$$

dove abbiamo eliminato l'indice 1 dato che il sistema 2 svolge solo in ruolo di riserva di calore. Abbiamo dunque descritto un sistema che non è più isolato ma è in equilibrio termico con un ambiente esterno. Come conseguenza l'energia totale non è più esattamente conservata ma ha un valore costante in media. Infine, l'accoppiamento con la riserva di calore esterna determina che il sistema 1 abbia ora una temperatura fissata T . Questa formulazione si dice formulazione canonica e l'ensemble delle configurazioni è detto ensemble canonico. Il volume dello spazio delle fasi occupato dall'ensemble canonico è detto funzione di partizione

$$Z = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N!} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)} \quad \text{dove } \beta = \frac{1}{kT} \quad (2.49)$$

Il fattore $N!$ tiene in conto della indistinguibilità delle particelle. La termodinamica viene poi ottenuta a partire dall'energia libera F : $Z = \exp(-\beta F)$. Mostriamo ora che l'ensemble canonico è matematicamente equivalente all'ensemble microcanonico nel senso che, sebbene l'ensemble canonico contenga sistemi a tutti i valori dell'energia, la stragrande maggioranza di essi hanno la stessa energia. A questo scopo calcoliamo le fluttuazioni medie dell'energia

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{Z} \int dp dq \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)} \quad (2.50)$$

Riscrivendo

$$\frac{1}{Z} \int dp dq (U - \mathcal{H}) e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)} = 0 \quad (2.51)$$

e ricordando che $Z = \exp(-\beta F)$, differenziamo rispetto a β

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int dp dq (U - \mathcal{H}) (F - \mathcal{H} + \beta \frac{\partial}{\partial \beta} F) e^{-\beta (F - \mathcal{H}(p, q))} = 0. \quad (2.52)$$

Ora, poichè $F = -\frac{1}{\beta} \log Z$, abbiamo

$$\frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta^2} \log Z + \frac{1}{\beta Z} \int dp dq \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}(p,q)} = -\frac{1}{\beta} F + \frac{1}{\beta Z} \int dp dq \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}(p,q)} \quad (2.53)$$

Sostituendo

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \frac{1}{Z} \int dp dq (U - \mathcal{H})(\mathcal{H} - \mathcal{H} + U) e^{-\beta \mathcal{H}(p,q)} = 0 \quad (2.54)$$

e cioè $\frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle (U - \mathcal{H})^2 \rangle = 0$; quindi

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = C_v kT^2 \quad (2.55)$$

essendo C_v il calore specifico. Per un sistema macroscopico $\langle \mathcal{H} \rangle \propto N$ ed anche $C_v \propto N$; dunque, per $N \rightarrow \infty$, le fluttuazioni vanno a zero

$$\frac{(\Delta \mathcal{H})^2}{N^2} = \frac{C_v kT^2}{N^2} \rightarrow 0 \quad (2.56)$$

e l'energia diventa praticamente una costante pari a $U = \langle \mathcal{H} \rangle$.

E' importante sottolineare che dal punto di vista fisico l'ensemble microcanonico e l'ensemble canonico sono perfettamente equivalenti. Abbiamo visto infatti che non ha grande importanza se specifichiamo l'energia del sistema oppure la temperatura: fissando l'una, fissiamo anche l'altra e troviamo il medesimo comportamento termodinamico nei due casi.

2.3 Ensemble Gran Canonico

Sebbene gli ensemble microcanonico e canonico diano risultati equivalenti, concettualmente l'ensemble canonico corrisponde meglio ad un sistema fisico. Infatti non si può mai avere un sistema perfettamente isolato ed uno scambio di energia con l'ambiente è inevitabile. Ragionando allo stesso modo, non dovremmo specificare il numero esatto N di particelle: quello che possiamo fare in un esperimento è trovare il numero medio di particelle. Questo porta all'introduzione di un nuovo ensemble: l'ensemble gran canonico.

Lo spazio delle fasi Γ dell'ensemble gran canonico è quello dato da tutte le coordinate canoniche e dai momenti corrispondenti ad un sistema con $0, 1, 2, 3, \dots$ particelle. La densità degli stati $\rho(p, q, N)$ dipende specificatamente dal numero di particelle N .

Consideriamo un ensemble canonico con N particelle con coordinate (p, q) in un volume V e temperatura T . Consideriamo poi un sottovolume più piccolo V_1 in cui vi sono N_1 particelle; la rimanente parte $N_2 = N - N_1$ si trova nel volume restante $V_2 = V - V_1$. Assumiamo che $V_2 \gg V_1$ e $N_2 \gg N_1$ ma, comunque, con N_1 e V_1 microscopicamente grandi. Trascurando le interazioni tra i due sottoinsiemi, scriviamo

$$\mathcal{H}(p, q, N) = \mathcal{H}(p_1, q_1, N_1) + \mathcal{H}(p_2, q_2, N_2). \quad (2.57)$$

La funzione di partizione canonica è data da

$$Z_N = \int \frac{dp dq}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)} \quad (2.58)$$

Così abbiamo che

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp_1 dp_2 \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \int_{V_1} dq_1 \int_{V_2} dq_2 e^{-\beta [\mathcal{H}(p_1, q_1) + \mathcal{H}(p_2, q_2)]} \\ &= \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{N_1! h^{3N_1}} \int dp_1 dq_1 e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1)} \cdot \frac{1}{N_2! h^{3N_2}} \int dp_2 dq_2 e^{-\beta \mathcal{H}(p_2, q_2)} \end{aligned} \quad (2.59)$$

Segue dunque che la probabilità $\rho(p_1, q_1, N_1)$ di avere N_1 particelle nel volume V_1 è

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{1}{Z_N} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1)}}{N_1! h^{3N_1}} \cdot \frac{1}{N_2! h^{3N_2}} \int dp_2 dq_2 e^{-\beta \mathcal{H}(p_2, q_2)} \quad (2.60)$$

e così

$$\sum_{N_1=0}^N \int dp_1 dq_1 \rho(p_1, q_1, N_1) = 1. \quad (2.61)$$

Possiamo riscrivere

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(p_1, q_1)}}{N_1! h^{3N_1}} \frac{Z_{N_2}(V_2, T)}{Z_N(V, T)} \quad (2.62)$$

Dato che $Z_{N_2}/Z_N = \exp[-\beta(F(V_2, T) - F(V, T))]$, scriviamo più esplicitamente

$$F(V_2, N_2, T) - F(V, N, T) = F(N - N_1, V - V_1, T) - F(V, N, T) = -N_1 \mu + V_1 P + \dots \quad (2.63)$$

dove μ e P sono, rispettivamente, il potenziale chimico e la pressione:

$$\mu = \left[\frac{\partial F}{\partial N_2}(N_2, V, T) \right]_{N_2=N} \quad P = - \left[\frac{\partial F}{\partial V_2}(N_2, V, T) \right]_{N_2=N} \quad (2.64)$$

Definita la fugacità $z = e^{\beta \mu}$, si ottiene

$$\rho(p, q, N) = \frac{z^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta P V - \beta \mathcal{H}(p, q)} \quad (2.65)$$

La funzione di partizione gran canonica è definita

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \quad \text{da cui si ha} \quad \frac{PV}{kT} = \log \mathcal{Z}(z, V, T) \quad (2.66)$$

Similmente a quanto fatto per l'energia nel caso dell'ensemble canonico, si possono calcolare le fluttuazioni rispetto al numero medio di particelle. Si trova che

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \bar{N} kT \frac{\kappa}{v} \quad \text{con } v = \frac{V}{N} \quad (2.67)$$

essendo \bar{N} il numero più probabile di particelle – sostanzialmente $\langle N \rangle$ – e κ la compressibilità. Per κ finito, si vede allora che, nel limite termodinamico, vale

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\bar{N}^2} = \frac{kT}{\bar{N}} \frac{\kappa}{v} \rightarrow 0 \quad \text{per } N \rightarrow \infty \quad (2.68)$$

Questo mostra che le fluttuazioni sul numero di molecole sono estremamente piccole.

Da tutte queste discussioni segue dunque che i tre ensemble statistici considerati (microcanonico, canonico e gran canonico) sono equivalenti dal punto di vista fisico. Vedremo che tutte queste informazioni saranno utili nel momento in cui andremo a studiare dei sistemi statistici.

3. Metodo Monte Carlo

Il metodo Monte Carlo è una tecnica numerica molto utile ed efficiente per il calcolo di integrali in molte dimensioni, cioè con molte variabili di integrazione. I sistemi dinamici che si studiano in Meccanica Statistica o nelle Teorie Quantistiche di campo, hanno un grande numero di variabili. In generale, ci si trova a dover calcolare dei valori d'aspettazione di una certa grandezza osservabile \mathcal{O}

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathcal{D}\phi \mathcal{O}(\phi) e^{-\beta \mathcal{H}(\phi)} \quad (3.1)$$

dove ϕ indica l'insieme delle variabili da integrare ed \mathcal{H} è la hamiltoniana del sistema. La funzione di partizione canonica è

$$Z = \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta \mathcal{H}(\phi)} \quad (3.2)$$

I campi ϕ possono essere continui oppure discreti: in questo caso gli integrali diventano delle somme su tutte le possibili configurazioni delle variabili ϕ . Data la forma complicata della distribuzione di probabilità, non è pensabile di poterla generare esattamente. Per il principio di equiprobabilità degli stati microscopici, si potrebbe pensare di generare in maniera ugualmente casuale i valori delle variabili ϕ . Questo, in linea di principio, è un metodo corretto ma molto poco efficiente. Infatti sappiamo dalla discussione sull'ensemble canonico che le configurazioni con energia non

molto prossima all'energia media E contribuiscono in maniera trascurabile al valore d'aspettazione delle osservabili. In altre parole la parte rilevante al fine del calcolo dell'integrale è una regione molto limitata di tutto il possibile spazio delle fasi. Così la generazione casuale delle configurazioni finirebbe per far sprecare la gran parte del tempo di calcolo a valutare contributi irrilevanti.

La soluzione a questo problema è l'uso dell'importance sampling, utilizzato anche nel calcolo di integrali in una sola dimensione. Questo metodo permette di risolvere il problema del calcolo di integrali per i quali la regione dello spazio delle configurazioni rilevante per il calcolo è molto, molto più piccola rispetto all'intero range di integrazione. L'idea è quella di generare le configurazioni con una distribuzione di probabilità che sia quella che appare nel calcolo e cioè $e^{-\beta\mathcal{H}}/Z$. Il problema, in questo caso, è che non si sa come generare configurazioni indipendenti secondo quella distribuzione. Fortunatamente, però, ci sono dei metodi per generare configurazioni correlate che abbiano quella distribuzione di probabilità.

Indichiamo con Γ lo spazio delle configurazioni possibili per il sistema. Tale spazio può essere discreto se le variabili assumono valori discreti. Indichiamo poi con π la distribuzione di equilibrio di Boltzmann. Discutiamo allora il metodo Monte Carlo dinamico. Come detto, abbandoniamo l'idea di generare punti nello spazio Γ – cioè configurazioni – indipendenti e vediamo come generare un nuovo punto a partire dal precedente. Evidentemente, ciò deve essere fatto in modo che la distribuzione finale dei punti sia π . L'idea è quella di generare un processo stocastico (catena di Markov) che abbia π come distribuzione di equilibrio.

Catena di Markov

Una catena di Markov nello spazio Γ è una sequenza di variabili random a valore in Γ : X_0, X_1, X_2, \dots tali che le transizioni successive $X_t \rightarrow X_{t+1}$ siano statisticamente indipendenti.

Questo significa che, in una catena di Markov, la probabilità che $X_t \rightarrow X_{t+1}$ dipende solo da X_t e non da X_τ con $\tau < t$. In altre parole, solo il valore presente determina il valore futuro, indipendentemente dai valori assunti nel passato. In questo modo l'intero processo è completamente definito dalla matrice di transizione di probabilità $P = \{p_{ij}\}_{i,j \in \Gamma}$. L'elemento di matrice p_{ij} rappresenta la probabilità di avere la transizione $i \rightarrow j$ e, dunque, deve essere non negativo e deve valere che $\sum_{j \in \Gamma} p_{ij} = 1$. Matrici che soddisfano queste due condizioni si dicono matrici stocastiche.

Una catena di Markov è detta irriducibile se da qualsiasi stato è possibile raggiungere qualunque altro stato. Ovvero se, per ogni coppia $i, j \in \Gamma$, c'è un valore $n \geq 0$ tale che

$$\text{Prob}(X_t = i, X_{t+n} = j) = (P^n)_{ij} > 0 \quad (3.3)$$

Una catena irriducibile è detta avere un periodo T se T è il massimo comun divisore

di $\{n/(P^n)_{ii} > 0\}$ per ogni stato i . Una catena con periodo 1 è detta aperiodica.

Esempi

Considerare le seguenti matrici di probabilità per delle catene di Markov. Sono irriducibili? Se sí, calcolare il periodo.

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/4 & 0 & 3/4 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Studiamo ora le proprietà asintotiche delle catene di Markov.

Teorema

Consideriamo una catena irriducibile aperiodica. Allora si ha che il limite $\lim_{n \rightarrow \infty} (P^n)_{ij}$ esiste per ogni $i, j \in \Gamma$ ed è indipendente dallo stato iniziale i : chiamiamola distribuzione di equilibrio $\pi(j)$. Se Γ è finito, vale

$$\sum_{j \in \Gamma} \pi(j) = 1 \quad \sum_{i \in \Gamma} \pi(i) p_{ij} = \pi(j) \quad (3.5)$$

Si dimostra inoltre che π è unica e positiva.

Vediamo ora come da un processo di Markov è possibile effettuare il calcolo dei valori di aspettazione di ensemble. La matrice di probabilità di transizione P e lo stato iniziale della catena di Markov X_0 definiscono la successione di stati. Il teorema precedente chiarisce che una distribuzione di equilibrio esiste, unica e non dipende dallo stato iniziale X_0 . Vale allora il seguente

Teorema

La probabilità di equilibrio π rappresenta la frazione di tempo che la catena trascorre in ciascuno stato – assumendo di considerare una lunga catena – indipendentemente dallo stato iniziale.

Questo teorema stabilisce la seguente importante proprietà. Supponiamo di aver compiuto un numero sufficiente di passi nella catena di Markov tali per cui il sistema ha perso dipendenza dalla distribuzione di probabilità $\alpha(j)$ con cui è stato scelto lo stato iniziale (questa fase è detta termalizzazione). Se calcoliamo la distribuzione di probabilità degli stati $j \in \Gamma$ seguendo l'evoluzione determinata dalla catena di Markov, troviamo la distribuzione di equilibrio $\pi(j)$. Questo significa che il valore d'aspettazione di ensemble di una certa osservabile può essere ottenuto come media temporale valutata lungo la catena di Markov

$$\frac{1}{t} \sum_{n=1}^t \mathcal{O}(\phi_n) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathcal{D}\phi \mathcal{O}(\phi) e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (3.6)$$

dove $\phi_n \in \Gamma$ è lo stato generato dalla catena di Markov al tempo $t = n$, posto $t = 0$ la fine della termalizzazione.

Dopo questa discussione, risulta chiaro come generare una sequenza di configurazioni che abbia la distribuzione di equilibrio desiderata π . E' sufficiente infatti inventare una matrice di transizione $P = \{p_{ij}\}$ che soddisfi le seguenti condizioni

Irriducibilità: per ogni coppia $i, j \in \Gamma$, esiste $n \geq 0$ tale che $(P^n)_{ij} > 0$

Stazionarietà di π : per ogni $i \in \Gamma$ si ha

$$\sum_{j \in \Gamma} \pi(j) p_{ji} = \pi(i) \quad (3.7)$$

In molti casi, invece della seconda, si usa la condizione più stringente

Bilancio dettagliato: per ogni coppia $i, j \in \Gamma$ vale

$$\pi(j) p_{ji} = \pi(i) p_{ij} \quad (3.8)$$

La condizione del bilancio dettagliato impone l'equilibrio tra le configurazioni: la probabilità di trovarsi nello stato j e di fare una transizione nello stato i è uguale alla probabilità di trovarsi nello stato i e di effettuare una transizione nello stato j .

Dopo questa discussione generale passiamo ora a discutere in modo esplicito la costruzione di matrici di transizione. Un metodo molto generale fu introdotto da Metropolis e collaboratori.

3.1 Algoritmo di Metropolis

Sia $P^{(0)}$ un'arbitraria matrice di transizione irriducibile in Γ e la usiamo come matrice di proposta di transizione dallo stato attuale i ad un nuovo stato j . Tale proposta viene accettata con una certa probabilità a_{ij} e rifiutata con probabilità $(1 - a_{ij})$. Se la proposta è rifiutata allora si ha la transizione nulla $i \rightarrow i$. La matrice di transizione complessiva P è allora data da

$$P = \begin{cases} p_{ij} = p_{ij}^{(0)} a_{ij} & \text{se } i \neq j \\ p_{ii} = p_{ii}^{(0)} + \sum_{j \neq i} p_{ij}^{(0)} (1 - a_{ij}) \end{cases} \quad (3.9)$$

dove evidentemente $a_{ij} \leq 1$ per ogni i e j . Controlliamo che P soddisfi il bilancio dettagliato

$$\pi(j) p_{ji} = \pi(i) p_{ij} \Rightarrow \frac{a_{ij}}{a_{ji}} = \frac{\pi(j) p_{ji}^{(0)}}{\pi(i) p_{ij}^{(0)}} \quad i \neq j \quad (3.10)$$

Una soluzione può essere facilmente trovata ponendo

$$a_{ij} = F \left(\frac{\pi(j) p_{ji}^{(0)}}{\pi(i) p_{ij}^{(0)}} \right) \quad \text{con } F : [0, +\infty] \rightarrow [0, 1] \quad \text{tale che } \frac{F(z)}{F(\frac{1}{z})} = z \text{ per ogni } z \quad (3.11)$$

La scelta dell'algoritmo di Metropolis è:

$$F(z) = \min(z, 1) \quad (3.12)$$

Un'altra scelta potrebbe essere $F(z) = z/(1+z)$. La proprietà di irriducibilità è solitamente fatta caso per caso. Nella maggior parte delle applicazioni in Meccanica Statistica e in Teorie Quantistiche di campo, la matrice $P^{(0)}$ è simmetrica, cioè $p_{ij}^{(0)} = p_{ji}^{(0)}$ e così si ha

$$a_{ij} = F\left(\frac{\pi(j)}{\pi(i)}\right) = F(e^{-\beta(E_j - E_i)}) \quad (3.13)$$

dove abbiamo usato la condizione che la distribuzione di equilibrio sia quella di Boltzmann $\pi(j) = e^{-\beta E_j}$. L'algoritmo di Metropolis diventa dunque:

- Se $i \in \Gamma$ è l'attuale configurazione, scegliere j con probabilità $P_{ij}^{(0)}$.
- Calcolare le energie della vecchia e della nuova configurazione: E_i e E_j .
- Se $E_j - E_i \leq 0 \Rightarrow$ accettare e j è la nuova configurazione
- Se $E_j - E_i > 0 \Rightarrow$ accettare la proposta con probabilità $e^{-\beta(E_j - E_i)}$. Cioè scegliere un numero random uniformemente distribuito $U \in [0, 1]$ ed accettare se $U \leq e^{-\beta(E_j - E_i)}$. Se la proposta è rifiutata allora la configurazione resta i .

3.2 Heat Bath

Un secondo importante tipo di algoritmo è l'algoritmo di Heat Bath o bagno termico. Il metodo è basato sulla seguente idea: considerato un modello definito su un reticolo, indichiamo con ϕ_i il valore della variabile al sito i -esimo. Fissandoci su i , calcolare la probabilità condizionale per un nuovo valore di ϕ_i tenendo però fissato il valore che il campo assume negli altri siti. Scegliere poi il nuovo valore ϕ'_i indipendentemente dal valore precedente ed esclusivamente secondo la distribuzione di probabilità condizionale sopra calcolata. Il valore del campo negli altri siti resta invariato. Finita l'analisi per il sito i si passano in rassegna uno per uno tutti gli altri siti del reticolo.

3.3 Autocorrelazione

Il problema chiave nelle simulazioni Monte Carlo è che gli stati successivi X_0, X_1, \dots della catena di Markov sono correlati e quindi la varianza delle misure prodotte da una simulazione Monte Carlo può essere molto maggiore. Consideriamo una grandezza $f(x)$ definita su Γ a valori reali. sappiamo già che la media temporale di f converge al suo valore d'aspettazione

$$\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n f(x_k) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \langle f \rangle \quad (3.14)$$

Vogliamo misurare ora le fluttuazioni σ^2 attorno a tale valore

$$\begin{aligned}
\sigma^2 &= \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 = \frac{1}{n^2} \sum_{k,m=1}^n \langle f(x_k) f(x_m) \rangle - \langle f \rangle^2 \\
&= \frac{1}{n^2} \sum_{k,m=1}^n [\langle f(x_k) f(x_m) \rangle - \langle f \rangle^2] = \frac{1}{n^2} \sum_{k,m=1}^n C(k-m) \quad (3.15)
\end{aligned}$$

nell'ultima identità abbiamo posto $C(k-m) = \langle f(x_k) f(x_m) \rangle - \langle f \rangle^2$, e sfruttato l'invarianza per traslazione temporale. Possiamo riscrivere la somma su k e m nel seguente modo

$$\sigma^2 = \frac{1}{n^2} \sum_{k,m=1}^n C(k-m) = \frac{1}{n^2} \sum_{t=-(n-1)}^{(n-1)} \sum_{s=1}^{n-|t|} C(t) = \frac{1}{n} \sum_{t=-(n-1)}^{(n-1)} C(t) \left(1 - \frac{|t|}{n}\right) \quad (3.16)$$

La funzione $C(t)$ è decrescente (di solito esponenzialmente) con il tempo e dunque possiamo scrivere

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{t=-(n-1)}^{(n-1)} C(t) = (2\tau_{int}) \frac{1}{n} C(0) \quad (3.17)$$

dove abbiamo definito il tempo di autocorrelazione

$$\tau_{int} = \frac{1}{2} \sum_{t=-\infty}^{+\infty} \frac{C(t)}{C(0)} = \frac{1}{2} + \sum_{t=1}^{+\infty} \frac{C(t)}{C(0)} \quad (3.18)$$

Nel caso di completa decorrelazione tra configurazioni successive, la varianza è $C(0)/n$. L'effetto della correlazione è di aumentare la varianza di un fattore $(2\tau_{int})$; alternativamente possiamo dire che il set di n configurazioni correlato corrisponde ad un set di $n/(2\tau_{int})$ configurazioni decorrelate. Ciò implica, appunto, che l'effetto della correlazione è quello di diminuire l'effettiva statistica raccolta e, dunque, di aumentare le barre d'errore.

Notare che se prendiamo $C(t) = C(0)e^{-t/\tau}$, allora

$$2\tau_{int} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{C(t)}{C(0)} dt = 2 \int_0^{+\infty} e^{-t/\tau} dt = 2(-\tau e^{-t/\tau})|_0^{+\infty} = 2\tau \quad (3.19)$$

Il tempo di autocorrelazione τ_{int} dipende dall'algoritmo usato e dal valore dei parametri della simulazione. Tipicamente

$$\tau_{int} \propto \xi^z \quad (3.20)$$

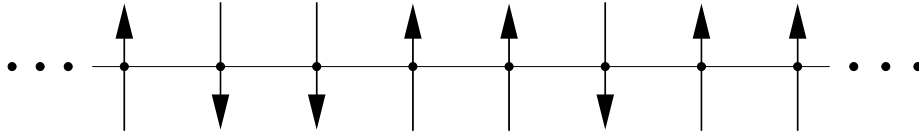
dove ξ è la lunghezza di correlazione del sistema e z è un esponente specifico dell'algoritmo. Avvicinandosi ad una transizione di fase di secondo ordine, ξ diverge. Per l'algoritmo

di Metropolis $z \simeq 2$ e dunque $\tau_{int} \propto \xi^2$. Si vede, dunque, che, per grandi valori della lunghezza di correlazione, l'algoritmo di Metropolis diventa rapidamente molto poco efficiente: le configurazioni successive sono tutte fortemente correlate. Questo comportamento è chiamato *critical slowing down*.

4. Il modello di Ising

4.1 1 dimensione

Consideriamo dapprima il modello di Ising in una direzione. Supponiamo di avere una catena di spin σ che possono assumere solo due valori: ± 1 .



Ogni spin interagisce ferromagneticamente solo con i suoi vicini immediati – detti *primi vicini* – e con un campo magnetico H . La hamiltoniana del sistema è

$$\mathcal{H}(\{\sigma\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_j \sigma_j \quad (4.1)$$

dove con $\sum_{\langle i,j \rangle}$ indichiamo la somma sui siti primi vicini. Imponiamo condizioni di bordo periodiche: $\sigma_{N+1} = \sigma_1$. La funzione di partizione canonica è data da

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta \mathcal{H}} = \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_n} \exp \left[\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \beta H \sum_j \sigma_j \right] \\ &= \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[\beta J \sum_{k=1}^N \sigma_k \sigma_{k+1} + \frac{\beta H}{2} \sum_{k=1}^N (\sigma_k + \sigma_{k+1}) \right] \end{aligned} \quad (4.2)$$

Definiamo ora la seguente matrice 2×2

$$P = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+H)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-H)} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

La matrice P è chiamata matrice di trasferimento e descrive l'interazione tra due spin primi vicini; infatti

$$\langle \sigma_k | P | \sigma_{k+1} \rangle = e^{\beta J \sigma_k \sigma_{k+1} + \frac{1}{2} \beta H (\sigma_k + \sigma_{k+1})} \quad (4.4)$$

Riscriviamo la funzione di partizione nel seguente modo

$$Z = \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_n} \langle \sigma_1 | P | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | P | \sigma_3 \rangle \dots \langle \sigma_N | P | \sigma_1 \rangle = \text{Tr} P^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N \quad (4.5)$$

essendo λ_+ e λ_- i due autovalori della matrice P . Mediante un calcolo esplicito si trova che

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left[\text{Ch}(\beta H) \pm \sqrt{\text{Sh}^2(\beta H) + e^{-4\beta J}} \right] \quad (4.6)$$

Dato che $\lambda_+ > \lambda_-$, per N grande, si ha che

$$Z = \lambda_+^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \lambda_+^N \quad (4.7)$$

cioè solo l'autovalore più grande sopravvive. L'energia libera è allora data da

$$\frac{1}{N} F = -\frac{1}{\beta N} \log Z = -J - \frac{1}{\beta} \log \left[\text{Ch}(\beta H) + \sqrt{\text{Sh}^2(\beta H) + e^{-4\beta J}} \right] \quad (4.8)$$

La magnetizzazione per spin è data da

$$\langle m \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \left(\frac{1}{N} \sum_k \sigma_k \right) e^{\beta \mathcal{H}} = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \frac{1}{N\beta} \frac{\partial}{\partial H} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (4.9)$$

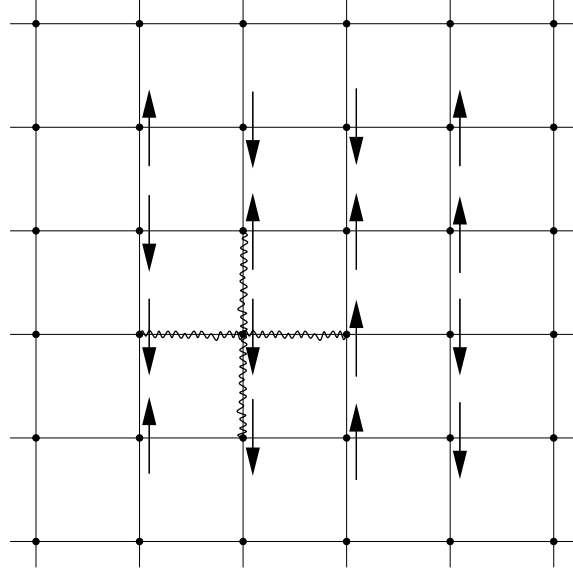
$$= \frac{1}{N\beta} \frac{\partial}{\partial H} \log Z = -\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{1}{N} f \right) = \frac{\text{Sh}(\beta H)}{\sqrt{\text{Sh}^2(\beta H) + e^{-4\beta J}}} \quad (4.10)$$

Da notare che per $H = 0$, la magnetizzazione è sempre nulla. Non c'è una transizione di fase paramagnetica \rightarrow ferromagnetica. Similmente possiamo calcolare la densità di energia

$$\frac{1}{N} \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \frac{\mathcal{H}}{N} e^{-\beta \mathcal{H}} = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{N} = -\frac{\partial}{N \partial \beta} \log Z \quad (4.11)$$

4.2 2 dimensioni

Consideriamo un reticolo bidimensionale regolare. In ogni sito del reticolo c'è uno spin che può assumere solo i due valori ± 1 . Ogni spin interagisce ferromagneticamente con i 4 spin che gli sono più vicini. Per semplicità, non consideriamo la presenza di un campo magnetico. Il modello è l'estensione al caso bidimensionale del modello in una dimensione discusso poco sopra. La hamiltoniana è data da



$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (4.12)$$

e la funzione di partizione è

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta \mathcal{H}} = \sum_{\sigma_1} \dots e^{\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j} \quad (4.13)$$

Il valore d'aspettazione di una osservabile \mathcal{O} è dato da

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \mathcal{O}(\{\sigma\}) e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (4.14)$$

Il modello di Ising in due dimensioni è anche esattamente risolubile (Onsager, 1944) ma la soluzione è complicata. Il modello di Ising, oltre alle usuali simmetrie spazio-temporali su reticolo (traslazione di un passo reticolare e rotazione di 90°), ha anche una simmetria interna. Infatti, la hamiltoniana è invariante sotto la trasformazione discreta $\mathbb{Z}(2)$: $\sigma \rightarrow -\sigma$. La densità di energia è data da

$$u(\beta) = -J \text{CTh}(2\beta J) \left[1 + \frac{2}{\pi} \kappa' K_1(\kappa) \right] \quad (4.15)$$

dove

$$\kappa = \frac{2 \text{Sh}(2\beta J)}{\text{Ch}^2(2\beta J)}; \quad \kappa' = 2 \text{Th}^2(2\beta J) - 1; \quad \kappa^2 + \kappa'^2 = 1 \quad (4.16)$$

e con K_1 integrale ellittico di primo tipo

$$K_1(\kappa) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \phi}} \quad (4.17)$$

Il calore specifico è dato da

$$\frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial T} u(\beta) = \frac{1}{k} c(\beta) = \frac{2}{\pi} (\beta J C \text{Th}(2\beta J))^2 \left\{ 2K_1(\kappa) - 2E_1(\kappa) - (1 - \kappa') \left[\frac{\pi}{2} + \kappa' K_1(\kappa) \right] \right\} \quad (4.18)$$

dove E_1 è l'integrale ellittico completo di secondo tipo

$$E_1(\kappa) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\phi \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \phi} \quad (4.19)$$

Il modello di Ising in due dimensioni è caratterizzato da avere una temperatura critica in cui si passa dalla fase paramagnetica a quella ferromagnetica. Questa transizione corrisponde alla formazione di una magnetizzazione macroscopica del sistema ed alla rottura spontanea della simmetria $\mathbb{Z}(2)$. Dalla soluzione esatta si trova che

$$2 \text{Th}^2 \left(\frac{2J}{kT} \right)_c = 1 \quad \Rightarrow \quad (2\beta J)_c = 0.4406868 \dots \quad (4.20)$$

La magnetizzazione per spin risulta

$$m(T) = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \{1 - [\text{Sh}(2\beta J)]^{-4}\} & T < T_c \end{cases} \quad (4.21)$$

4.3 Il modello di Potts

Il modello di Potts è una generalizzazione del modello di Ising. Nel modello di Ising lo spin ha solo due stati, nel modello di Potts esso ha q stati: $\sigma = 1, 2, \dots, q$. L'interazione è ferromagnetica, simile a quella del modello di Ising

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \begin{cases} 0 & \text{se } \sigma_i \neq \sigma_j \\ 1 & \text{se } \sigma_i = \sigma_j \end{cases} \quad (4.22)$$

5. L'algoritmo di Swendsen-Wang

Quando abbiamo discusso l'autocorrelazione, abbiamo visto che gli algoritmi di Metropolis e Heat Bath risultano molto inefficienti se la lunghezza di correlazione ξ è grande. Questo è ciò che avviene, in particolare, vicino ad una transizione di fase di secondo ordine, in cui $\xi \rightarrow \infty$.

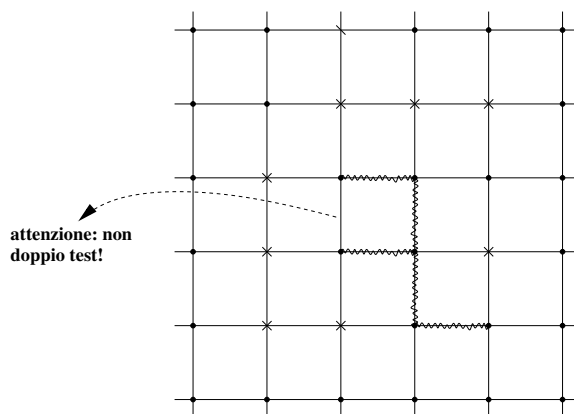
Un algoritmo molto efficiente che non soffre del critical slowing down è l'algoritmo di Swendsen-Wang. Esso, come vedremo, è un algoritmo a cluster in cui l'aggiornamento degli spin non avviene tramite modifiche locali ma attraverso aggiornamenti su grandi strutture di spin dette cluster. La tipica taglia media del cluster cresce con la lunghezza di correlazione e questo fa comprendere la ragione per cui l'algoritmo risulta particolarmente efficiente. Gli algoritmi a cluster dipendono fortemente dal

modello preso in considerazione. Dunque, contrariamente al caso degli algoritmi di Metropolis e di Heat Bath, non è possibile darne una formulazione generale.

Consideriamo il modello di Ising e vediamo esplicitamente l'algoritmo di Swendsen-Wang. Supponiamo che gli spin si trovino in una certa configurazione. L'algoritmo attiva con una certa probabilità p i legami (bond) che connettono gli spin

$$p_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } \sigma_i \nparallel \sigma_j \\ 1 - e^{\beta J} & \text{se } \sigma_i \parallel \sigma_j \end{cases} \quad (5.1)$$

Spin collegati tra loro da bond attivati appartengono al medesimo cluster. Tutti gli spin del cluster sono poi invertiti



La versione appena discussa è detta a *singolo cluster*. C'è la versione detta *multicluster* nella quale tutti i cluster vengono costruiti e ogni cluster viene invertito oppure lasciato nello stesso stato con probabilità $\frac{1}{2}$.

L'algoritmo è ergodico dato che c'è una probabilità finita – magari molto piccola – che nessun bond venga attivato. Allora ogni spin è un cluster a sè stante e quindi, invertendo individualmente gli spin, possiamo raggiungere qualsiasi configurazione. Si prova anche che l'algoritmo soddisfa il bilancio dettagliato ed è ugualmente applicabile anche in tre dimensioni.

Uno dei benefit dell'algoritmo a cluster è che è possibile ottenere misure accurate di varie osservabili. Questi metodi efficienti per misurare tali osservabili si dicono estimatori improved. Un'osservabile interessante è la magnetizzazione

$$M = \sum_i \sigma_i \quad (5.2)$$

Immaginando di aver suddiviso la configurazione in N_c cluster, ognuno ha una probabilità $\frac{1}{2}$ di essere $+$ oppure $-$. Possiamo dunque fare *a mente* una somma di tutte le possibili 2^{N_c} configurazioni. Da qui otteniamo

$$M = \sum_C \mathcal{M}(C) \quad \text{dove} \quad \mathcal{M}(C) = \sum_{i \in C} \sigma_i \quad (5.3)$$

con $\mathcal{M}(C)$ la magnetizzazione del cluster C . Si vede quindi che in un volume finito la magnetizzazione è sempre nulla, anche nella fase di bassa temperatura. Ora, però, possiamo cercare di avere comunque informazioni sulla magnetizzazione nel limite termodinamico. Possiamo infatti scrivere

$$\frac{M}{L^d} = \lim_{H \rightarrow 0} \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^d} \langle \sum_i \sigma_i \rangle \quad (5.4)$$

E' importante prendere nell'ordine corretto i due limiti. Così nel limite $L \rightarrow \infty$, M/L^d è la frazione di siti nel cluster più grande ed è una misura della magnetizzazione.

Un'altra osservabile utile è la suscettività magnetica

$$\chi = \frac{1}{L^d} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (5.5)$$

Calcoliamo ora

$$\langle M^2 \rangle = \langle \left(\sum_i \sigma_i \right)^2 \rangle = \langle \left(\sum_C \mathcal{M}(C) \right)^2 \rangle = \langle \sum_{C_1, C_2} \mathcal{M}(C_1) \mathcal{M}(C_2) \rangle = \langle \sum_C \mathcal{M}(C)^2 \rangle = \langle \sum_C |\mathcal{C}(C)|^2 \rangle \quad (5.6)$$

dove $\mathcal{C}(C)$ è la taglia del cluster C . Nell'ultimo passaggio abbiamo usato il fatto che due cluster differenti sono scorrelati e dunque $\mathcal{M}(C_1) \mathcal{M}(C_2)$ si annulla per l'inversione dei cluster.

6. Analisi dei dati

Abbiamo visto che l'effetto della autocorrelazione tra configurazioni successive ha l'effetto di diminuire il numero effettivo delle misure che sono state fatte. Uno dei modi per stimare le barre d'errore per una osservabile è quindi valutare

$$\sigma_0^2 = \frac{\langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2}{N/(2\tau_{int})} \quad \Rightarrow \quad \sigma_0 = \frac{\sqrt{\langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2}}{\sqrt{N/(2\tau_{int})}} \quad (6.1)$$

dove N è il numero di misure effettuate e τ_{int} è il tempo di autocorrelazione. Da notare che il numeratore nella formula precedente non dipende dalla statistica; dunque la barra d'errore si riduce lentamente con un andamento a radice quadrata all'aumentare delle statistiche.

Un metodo alternativo e, per molti versi, più rapido è quello dell'impacchettamento dei dati – detto anche binning –. Supponiamo di avere raccolto una statistica di N

misure di una certa osservabile \mathcal{O} : $\{\mathcal{O}_1, \dots, \mathcal{O}_N\}$. Spezziamo il campione in gruppi successivi di m misure su cui fare la media

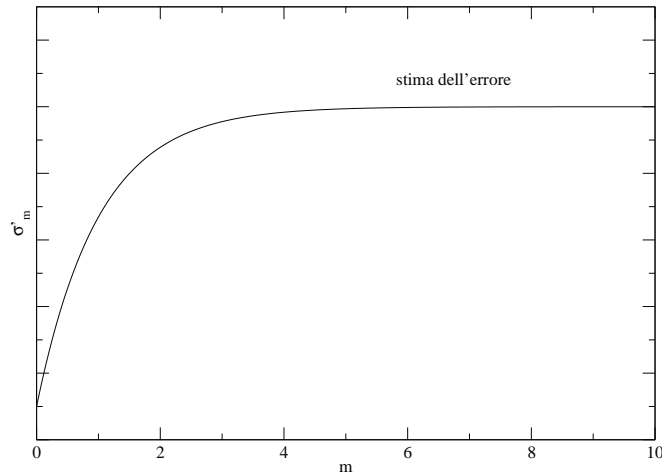
$$\underbrace{\mathcal{O}_1, \mathcal{O}_2, \dots, \mathcal{O}_{m-1}, \mathcal{O}_m}_{\bar{\mathcal{O}}_1 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \mathcal{O}_i}, \underbrace{\mathcal{O}_{m+1}, \dots, \mathcal{O}_{2m-1}, \mathcal{O}_{2m}}_{\bar{\mathcal{O}}_2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \mathcal{O}_{m+i}}, \mathcal{O}_{2m+1}, \dots, \mathcal{O}_N \quad (6.2)$$

Abbiamo ora un nuovo set statistico $\{\bar{\mathcal{O}}_1, \dots, \bar{\mathcal{O}}_N\}$ di $\frac{N}{m}$ dati ricavato dal set iniziale. L'operazione di media tende a ridurre l'effetto dell'autocorrelazione. Avremo allora

$$\sigma_m^2 = \frac{\langle \bar{\mathcal{O}}^2 \rangle - \langle \bar{\mathcal{O}} \rangle^2}{(N/m)/(2\bar{\tau}_{int})} \quad \text{con } \bar{\tau}_{int} < \tau_{int} \quad (6.3)$$

Se l'ampiezza dei pacchetti è tale che $m > \tau_{int}$, cioè è maggiore della correlazione del set di dati iniziale, il campione statistico diventa a tutti gli effetti un campione di dati scorrelati per il quale la valutazione della barra d'errore è immediata. Un modo conveniente è di considerare valori progressivi di m e plottare σ'_m in funzione di m .

$$\sigma'_m = \frac{\sqrt{\langle \bar{\mathcal{O}}^2 \rangle - \langle \bar{\mathcal{O}} \rangle^2}}{\sqrt{(N/m)}} \quad (6.4)$$



Un metodo alternativo – particolarmente utile nel caso di misure di masse di funzioni di correlazione – è il metodo di jackknife. Supponiamo di nuovo di avere un set di N misure $\{\mathcal{O}_1, \dots, \mathcal{O}_N\}$. Jackknife elimina la prima misura lasciando un campione ridotto di $N - 1$ misure. L'analisi statistica viene effettuata su questo set ridotto ottenendo un valore m_{J_1} per la media. Il procedimento viene poi ripetuto

eliminando ora la seconda misura invece che la prima ed ottenendo m_{J_2} . Alla fine avremo m_{J_i} con $i = 1, \dots, N$. La formula di jackknife per l'errore è la seguente

$$\sigma_J^2 = (N - 1) \sum_{i=1}^N \frac{(m_{J_i} - m)^2}{N} \quad (6.5)$$

dove m è la misura sull'intero campione. Il metodo di jackknife fornisce anche una stima sul valore di aspettazione

$$\bar{m} = m - (N - 1)(m_J - m) \quad (6.6)$$

dove $m_J = \sum_{i=1}^N m_{J_i}/N$, cioè la media delle stime jackknife.

Nel caso di dati per i quali si vuole calcolare media ed errore le formule di jackknife forniscono le usuali stime. Il metodo diventa utile quando si devono misurare, ad esempio, funzioni di correlazione in cui i dati a distanze diverse sono correlati tra loro.

7. Elementi di Finite Size Scaling

In questa sezione presentiamo gli ingredienti base di Finite Size Scaling per lo studio delle transizioni di fase. I sistemi fisici cambiano le loro caratteristiche al variare di alcuni parametri; tali variazioni possono avvenire in modo progressivo oppure in modo rapido ed immediato. Consideriamo, ad esempio, dell'acqua a temperatura ambiente. Abbassando gradualmente la temperatura, l'acqua si raffredda progressivamente ma senza manifestare cambiamenti qualitativi nel comportamento. Quando, però, si raggiunge la temperatura di zero gradi Celsius si manifesta un cambiamento repentino del suo stato e l'acqua solidifica. Dunque, a $T = 0$ avviene un cambio brusco del comportamento del sistema che chiamiamo transizione di fase. Similmente, aumentando la temperatura dell'acqua, l'acqua si riscalda in maniera progressiva senza particolari modifiche. Però, a $T = 100^\circ$ Celsius avviene una nuova transizione di fase in seguito alla quale l'acqua passa allo stato gassoso. Anche il modello di Ising e quello di Potts sono caratterizzati da avere una transizione di fase ad un certo valore della temperatura $\beta = 1/(kT)$. Alcune transizioni di fase – come quelle di Ising e Potts in due dimensioni – sono caratterizzate dal fatto che la lunghezza di correlazione diverge al punto critico. Questo può essere visto come la caratteristica che il sistema diventa tutto correlato al punto critico: il sistema passa da una fase paramagnetica disordinata ad una ferromagnetica ordinata, in cui la maggior parte degli spin del sistema sono tra loro paralleli. Così se indichiamo con T_c la temperatura critica, quando T si avvicina a T_c , la lunghezza di correlazione ξ diverge

$$t = \frac{T - T_c}{T} \quad \xi \sim t^{-\nu} \quad (7.1)$$

dove l'esponente critico ν caratterizza la divergenza della lunghezza di correlazione. Le transizioni di fase possono avvenire solo in un sistema infinito. In un sistema finito esse risultano regolarizzate ad un comportamento non singolare. All'aumentare di L , però, l'approccio al comportamento divergente deve manifestarsi: questo è ciò di cui si occupa la teoria del Finite Size Scaling.

Consideriamo così un'osservabile P . La teoria del Finite Size Scaling stabilisce che

$$P_L(t) = P_\infty(t) f\left(\frac{L}{\xi(t)}\right) \quad (7.2)$$

con f una funzione con caratteristiche molto generali.

- A t fissato e $L \rightarrow \infty$, evidentemente $f(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 1$
- A L fissato e $t \rightarrow 0$, la lunghezza di correlazione è grande ed il sistema è finito, senza transizione di fase. Poichè, però,

$$P_\infty(t) \xrightarrow[t \rightarrow 0]{} t^{-\rho} \quad \Rightarrow \quad f(x) \xrightarrow[x \rightarrow 0]{} C x^{\rho/\nu} \quad (7.3)$$

dato che $\xi \sim L t^{-\nu}$, allora possiamo scrivere

$$P_L(t) \sim t^{-\rho} f\left(\frac{L}{\xi}\right) \sim L^{\rho/\nu} g\left(\frac{L}{\xi}\right) \quad (7.4)$$

Per i modelli di Ising e Potts si ha che

$$\langle M \rangle \sim t^\beta \quad \chi \sim t^{-\gamma} \quad c \sim T^{-\alpha} \quad (7.5)$$

dove α , β e γ sono esponenti critici.

Un altro modo di vedere l'approccio del Finite Size Scaling è quello di assumere che la lunghezza di correlazione è l'unica scala che caratterizza la dinamica del sistema. Quindi anche alla transizione di fase tutte le grandezze divergenti scalano come la lunghezza di correlazione con opportuni esponenti critici.

| | Ising d=2 | Ising d=3 | Potts d=2 |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| α | 0 | 0.12 | 1/3 |
| β | 1/8 | 0.31 | 1/9 |
| γ | 7/4 | 1.25 | 13/9 |
| ν | 1 | 0.63 | 5/6 |

(7.6)

Esercizi

Sfere rigide

Dinamica Molecolare (d=2)

- [1] Studiare la dipendenza della pressione P con la densità ρ . P cresce monotonicamente? Il sistema è sempre fluido o c'è una transizione liquido-solido ad alta densità?
- [2] Calcolare il tempo medio di collisione. Ad esempio, supponiamo di sapere che 40 collisioni sono avvenute in un tempo $t = 2.5$ per un sistema di 16 dischi. Dato che 2 particelle sono sempre coinvolte in una collisione, c'è una media di $80/16$ collisioni per particella e, dunque, $t_c = 2.5/(80/16) = 0.5$. Determinare t_c in funzione di ρ .
- [3] Determinare la distribuzione di probabilità dei tempi di collisione. Quale è la forma qualitativa della distribuzione? Come dipende la larghezza della distribuzione con ρ ?
- [4] Studiare il libero cammino medio l_c tra due collisioni.
- [5] Studiare $\Delta \vec{r}^2(t) = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle$ in funzione di ρ .

Dinamica Molecolare (d=3)

- [6] Studiare la dipendenza della pressione con la densità (considerare $N = 256$).
- [7] Studiare $\Delta \vec{r}^2(t) = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle$ in funzione di ρ .
- [8] Studiare il limite termodinamico di $PV/(NkT) - 1$ a $\eta = 0.30$ (considerare $N = 32, \dots, \sim 500$).

Sfere soffici

- [9] Misurare la densità di energia interna $\mathcal{U}^* = \mathcal{U}/(N\epsilon)$ a densità $\rho\sigma^3 = 0.7$ e $\langle kT/\epsilon \rangle = 1.19$. Considerare i due casi $N = 108, 500$. (Usare $\Delta t \sim 0.001$). Che differenza si nota? (Fare figure).
- [10] Considerare $N = 108$, $\rho\sigma^3 = 0.6$, $\langle kT/\epsilon \rangle = 1.22$. Effettuare le misure di kT/ϵ , della pressione $P/(\rho T) - 1$ e dell'energia interna $\mathcal{U}^* = \mathcal{U}/(N\epsilon)$. (Fare figure)
- [11] Considerare $N = 256$ a $\rho\sigma^3 = 0.9$. Misurare Δr^2 per le due temperature $\langle kT/\epsilon \rangle = 1.087$ e $\langle kT/\epsilon \rangle = 0.80$. Che differenza c'è? Come interpretare i risultati? (Fare figure)
- [12] Misurare per $N = 100, 150, 250, 500, 800, 1000$ a $\rho\sigma^3 = 0.7$ ed energia totale $E/(N\epsilon) = -2.98$ le quantità kT/ϵ e $\mathcal{U}/(N\epsilon)$. Fare l'estrapolazione al limite termodinamico.

Studio di transizione di fase

Consideriamo il modello di Ising in due dimensioni su un reticolo quadrato $L \times L$

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (7.7)$$

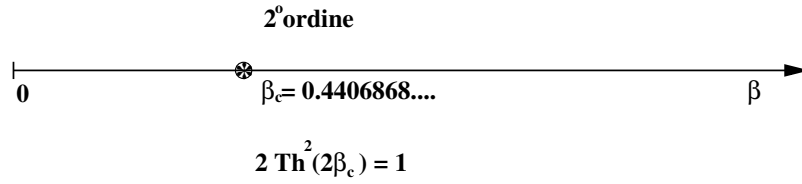
La funzione di partizione è definita da

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (7.8)$$

il valore d'aspettazione di un'osservabile \mathcal{O} è dato da

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \mathcal{O} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (7.9)$$

Il modello di Ising ha le seguenti fasi



Scrivere un programma che effettui l'aggiornamento del modello di Ising con l'algoritmo di Metropolis e quello a multicluster di Swendsen-Wang. Considerare la densità di energia

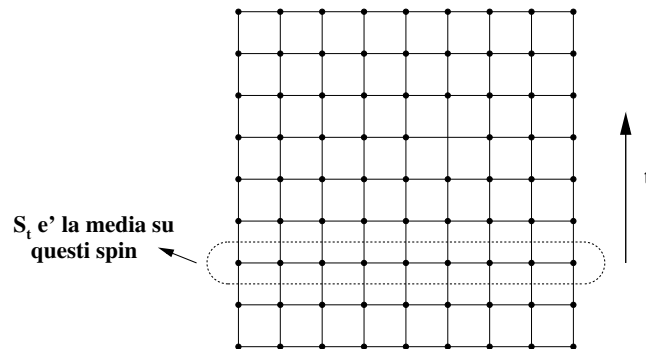
$$\frac{E}{V} = \frac{1}{V} \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{V} \quad (7.10)$$

Studiare l'autocorrelazione delle configurazioni avvicinandosi a β_c dalla fase paramagnetica. Misurare i tempi di autocorrelazione dei due algoritmi in funzione di

$$x = \frac{\beta - \beta_c}{\beta_c} \quad (7.11)$$

Fare uno studio della dipendenza della densità di energia con β in entrambe le fasi.

Osservare la divergenza della lunghezza di correlazione ξ con l'avvicinarsi alla temperatura critica proveniendo dalla fase paramagnetica. Considerare



$$S_t = \frac{1}{L} \sum_x \sigma_{(x,t)} \quad \langle S_0 S_t \rangle = A e^{-t\xi} \quad \xi(x) \sim x^{-\nu} = \frac{1}{x} \quad (7.12)$$

Nella misura si sfrutti l'invarianza per traslazione e per rotazione di 90° gradi. (Attenzione a scegliere la taglia del reticolo in modo che $\xi < 10L$ per ridurre gli effetti di bordo). Nel seguito, esprimere sempre le funzioni di Finite Size Scaling in funzione della variabile $L/\xi \Rightarrow L^{1/\nu}x = Lx$.

Si studi ora il comportamento critico mostrando che si tratta di una transizione di fase di secondo ordine con gli esponenti critici del modello. A questo scopo effettuare uno studio di Finite Size Scaling. Considerare le seguenti osservabili (usare osservabili improved ove possibile)

$$\mathcal{M} = \frac{1}{V} \sum_i \sigma_i \quad \langle |\mathcal{M}| \rangle \sim L^{-\beta/\nu} f_{\mathcal{M}} \left(\frac{L}{\xi} \right) \quad (7.13)$$

$$\chi = V (\langle \mathcal{M}^2 \rangle - \langle \mathcal{M} \rangle^2) = \frac{1}{V} \langle \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j \rangle - \frac{1}{V} \left(\langle \sum_i \sigma_i \rangle \right)^2 \sim L^{\gamma/\nu} f_{\chi} \left(\frac{L}{\xi} \right) \quad (7.14)$$

$$c = V \left[\left\langle \left(\frac{\mathcal{H}}{V} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \left(\frac{\mathcal{H}}{V} \right) \right\rangle^2 \right] \sim L^{\alpha/\nu} f_c \left(\frac{L}{\xi} \right) \quad (7.15)$$

Mostrare che, per diversi valori della taglia del reticolo, le curve relative alla varie osservabili collassano su una singola curva universale per ciascuna osservabile. Studiare la distribuzione di probabilità per \mathcal{M} al variare della temperatura. Corredare la presentazione con tavole di dati e figure.

Modello di Potts

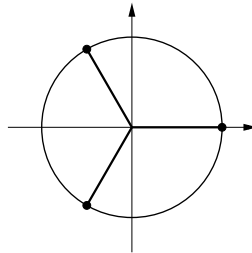
Effettuare uno studio similare per il modello di Potts a 3 stati in 2 dimensioni

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \quad \sigma = \{0, 1, 2\} \quad (7.16)$$

La funzione di partizione Z ed il valore d'aspettazione di un'osservabile \mathcal{O} sono dati da

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad \langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \mathcal{O} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (7.17)$$

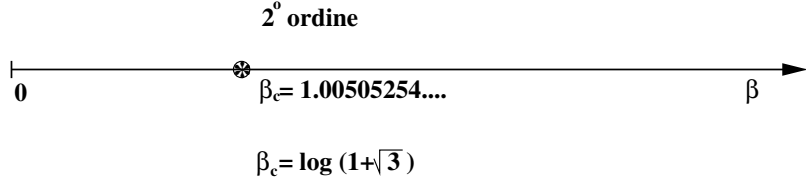
Nella misure è utile considerare $\phi_j = \exp(i \frac{2\pi}{3} \sigma_i)$:



Dunque nella misura della lunghezza di correlazione usiamo

$$S_t = \frac{1}{L} \sum_x \sigma_{(x,t)} \quad Re\langle S_0 S_t^* \rangle = A e^{-t\xi} \quad \xi(x) \sim x^{-\nu} \quad (7.18)$$

Similmente per la magnetizzazione e la suscettività magnetica. Il modello di Potts a 3 stati ha un diagramma di fase simile a quello del modello di Ising:



Per la magnetizzazione abbiamo che

$$\mathcal{M} = \frac{1}{V} \sum_i \phi_i \quad (7.19)$$

e poi

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M}^2 \rangle &= \frac{1}{V} \langle \sum_{i,j} \phi_i \phi_j^* \rangle = V \left\langle \left(\frac{1}{V} \sum_i \phi_i \right) \left(\frac{1}{V} \sum_i \phi_i^* \right) \right\rangle \\ &= V \left\langle \left(\frac{1}{V} \sum_C \mathcal{M} \right) \left(\frac{1}{V} \sum_C \mathcal{M}^* \right) \right\rangle = \frac{1}{V} \left\langle \left(\frac{1}{V} \sum_C |\mathcal{M}|^2 \right) \right\rangle \end{aligned} \quad (7.20)$$

Per la magnetizzazione (nulla per simmetria in un volume finito) possiamo prendere come misura la frazione di siti che appartengono al cluster più grande.