

I risultati di una simulazione possono prendere diverse forme a seconda degli obiettivi che ci si propone. Una prima e basilare valutazione che va fatta è di stabilire quale sia la fase termodinamica del sistema. Per questo esistono diversi strumenti. Oltre all'esame visuale dell'evoluzione temporale tramite opportuni strumenti di visualizzazione (nel nostro corso p. es. *Jmol*), esistono metodi più quantitativi.

Il più importante di questi metodi è il calcolo della *funzione di correlazione di coppia* $g(r)$ = densità di probabilità che a distanza r da un atomo se ne trovi un altro = numero medio $dn(r)$ di atomi in un guscio sferico di spessore dr attorno a r diviso per dr . È immediato capire che se un sistema è un solido omogeneo a temperatura 0, la rispettiva $g(r)$ sarà un insieme di funzioni δ centrate alle distanze reticolari, permettendo di ricostruirne la struttura cristallina, se ignota. L'integrale di ogni δ darà il numero di primi vicini (*numero di coordinazione*), secondi vicini ecc.. All'estremo opposto, un gas perfetto, se trascuriamo gli effetti di volume escluso, avrà una $g(r)$ proporzionale a r^2 , visto che ogni atomo si muove indipendentemente dagli altri. Siccome questa dipendenza è puramente geometrica e compare in tutte le situazioni, e siccome è molto più comodo ed efficiente trattare con funzioni costanti, la definizione usuale è

$$g(r)dr = dn(r)/(4\pi r^2)$$

che nel caso del gas perfetto è una costante.

Cosa succede nei casi intermedi tra solido freddo e gas perfetto? Se consideriamo un cristallo a T finita le δ si allargheranno per agitazione termica, e gradualmente tenderanno a sovrapporsi. Lo spazio tra i picchi dove $g = 0$ si ridurrà al crescere di T fino a scomparire, con l'eccezione della zona $r \sim 0$ dove rimarrà 0 per effetti di volume escluso (core repulsivo). In un liquido quegli spazi saranno semplicemente avvallamenti nella funzione $g(r)$, ma se il fluido è sufficientemente denso permarrà una struttura di picchi e avvallamenti che fornisce preziose informazioni su coordinazioni e distanze tra atomi. Al crescere di T , in particolare in condizioni supercritiche, la struttura finisce per scomparire lasciando una funzione quasi a scalino.

La $g(r)$ è quindi preziosa per l'analisi, e per di più è facile da connettere ai risultati sperimentali, in quanto la sua trasformata di Fourier è il fattore di struttura statico $S(k)$, ovvero il risultato degli esperimenti di scattering, sia di raggi X che di neutroni.

La definizione data qui sopra richiede, per essere utile, che il sistema

sia composto di atomi tutti equivalenti. Non è però difficile estenderla per esempio a miscele binarie (e analogamente ternarie ecc..) di atomi di specie A e B , introducendo funzioni g_{AA} = numero medio $dn_{AA}(r)$ di atomi di tipo A attorno a un atomo A in un guscio sferico di spessore dr attorno a r diviso per dr , e analogamente g_{AB} e g_{BB} . Per sistemi spazialmente disomogenei, per esempio superfici di solidi, è anche possibile definire una serie di funzioni di correlazione diverse. Per esempio, per il caso della superficie si possono limitare le medie alle distanze relative agli atomi che si trovano sulla superficie ottenendo una funzione $g_1(r)$, poi definirne una seconda limitando le medie alle distanze relative agli atomi appartenenti allo strato immediatamente inferiore ottenendo una seconda funzione $g_2(r)$, poi definirne una terza ecc., in modo da osservare le differenze di ambiente chimico-fisico al varare della profondità.

Un secondo metodo di analisi consiste nel calcolo del *coefficiente di diffusione* D . Immaginando per semplicità un sistema omogeneo, questo coefficiente è definito tramite l'*equazione di diffusione*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho$$

dove ρ è la concentrazione di particelle, funzione di tempo e spazio. Si noti la somiglianza con l'equazione del calore (e anche con quella di Schrödinger...). Il coefficiente D , che all'equilibrio obbedisce alla *legge di Arrhenius*

$$D = D_0 e^{-\beta Q}$$

dove il *coefficiente preesponenziale* D_0 e l'*energia (libera) di attivazione* Q sono, in prima approssimazione, costanti, si connette alle grandezze microscopiche tramite la *relazione di Einstein*

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2 \rangle / 6t$$

in cui $\langle r^2 \rangle$ è lo spostamento quadratico medio (media d'ensemble a tempo fissato t), delle particelle dal punto di partenza (coordinate a $t = 0$). Si noti che per particelle libere, con moto balistico, $r \sim t$ pertanto $\langle r^2 \rangle \propto t^2$ e il limite non esiste finito. Si ha pertanto moto diffusivo solo in presenza di interazioni tra particelle che trasformano il moto in un cammino casuale (random walk), nel quale $r \sim \sqrt{t}$. Viceversa, per un sistema solido, se si trascurano i moti che portano gli atomi fuori dai loro siti reticolari, $\langle r^2 \rangle$ è una costante, collegato strettamente al *fattore di Debye-Waller*. Si noti anche

che il limite $t \rightarrow \infty$ è essenziale, perché terminando il calcolo a t opportuno si può ottenere più o meno qualunque valore desiderato... Usato correttamente invece permette, tra le altre cose, di distinguere tra un solido, per cui $r(t)$ oscilla attorno a un valore costante, da un fluido, per cui $r(t)$ è una retta crescente a meno di fluttuazioni.

Il coefficiente di diffusione e la funzione di correlazione di coppia sono casi particolari di un insieme di grandezze chiamate *funzioni di correlazione* che esprimono le connessioni dinamiche all'interno di un sistema. Qualunque grandezza meccanica può essere correlata fornendo funzioni di questo tipo. Un altro esempio importante è la *funzione di autocorrelazione delle velocità* definita come

$$C(t) = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{1}{\sigma} \int_0^\sigma d\tau \langle \mathbf{v}_I(t + \tau) \cdot \mathbf{v}_I(\tau) \rangle$$

dove la media è anche in questo caso la media d'ensemble, a t fissato, su tutti gli atomi I . Consideriamo due casi estremi: 1) $\mathbf{v}_I(t)$ è costante rispetto a t per ogni I (correlazione massima), 2) $\mathbf{v}_I(t)$ è una variabile casuale (correlazione nulla). Nel caso (1), $C(t) = \langle \mathbf{v}_I^2 \rangle$ è una costante non nulla (è proporzionale all'energia cinetica media totale), nel caso (2) l'integrale su τ darà 0 in quanto ad ogni valore dell'integrando positivo corrisponderà un valore negativo uguale in modulo. Si vede quindi che effettivamente si ottiene una misura di quanto il sistema "ricordi" la propria dinamica passata: maggiore il modulo di C , maggiore il "ricordo".

Se infine poniamo $\mathbf{v}_I(t) = A \cos \omega t$, allora

$$\begin{aligned} C(t) &= \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \left[\frac{A^2}{\sigma} \int_0^\sigma d\tau \cos \omega \tau^2 \cos \omega t - \frac{A^2}{\sigma} \int_0^\sigma d\tau \cos \omega \tau \sin \omega \tau \sin \omega t \right] \\ &= \frac{A^2}{2} \cos \omega t. \end{aligned}$$

Si vede quindi come la C fornisca anche informazioni sullo spettro vibrazionale del sistema. Prendendo la trasformata di Fourier $C(\omega)$ si ottiene dunque lo spettro di potenza della dinamica del sistema e da questo, sfruttando l'ipotesi di equilibrio, anche la densità degli stati vibrazionale, che ne è il prodotto con un fattore di Boltzmann. Per un solido, conoscendo gli autovettori della matrice dinamica si ottengono anche le frequenze fononiche.

Infine, osserviamo che il valore a frequenza zero

$$\begin{aligned}
C(\omega = 0) &= \lim_{\sigma' \rightarrow \infty} \int_0^{\sigma'} dt C(t) = \lim_{\sigma' \rightarrow \infty} \int_0^{\sigma'} dt \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{1}{\sigma} \int_0^{\sigma} d\tau \langle \mathbf{v}_I(t + \tau) \cdot \mathbf{v}_I(\tau) \rangle \\
&= \lim_{\sigma, \sigma' \rightarrow \infty} \frac{1}{\sigma} \left\langle \int_0^{\sigma} d\tau \mathbf{v}_I(\tau) \cdot \int_0^{\sigma'} dt \mathbf{v}_I(t + \tau) \right\rangle \\
&= \lim_{\sigma, \sigma' \rightarrow \infty} \frac{1}{\sigma} \langle (\mathbf{r}_I(\sigma) - \mathbf{r}_I(0)) \cdot (\mathbf{r}_I(\sigma') - \mathbf{r}_I(0)) \rangle \propto \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \langle r^2 \rangle / \sigma \propto D.
\end{aligned}$$

Di solito, però, il calcolo diretto dello spostamento quadratico medio è preferibile.