

Per ottenere un' espressione utile per il calcolo della pressione partiamo dall' espressione di Maxwell

$$P = - \left. \frac{\partial A}{\partial \Omega} \right|_T$$

dove A è l'energia libera di Helmholtz $E - TS = -k_B T \ln Z$. Se l'Hamiltoniana del sistema è del tipo consueto $H(p, q) = K(p) + V(q)$, $\ln Z$ si scompone in una somma $\ln Z_p + \ln Z_q$ in cui il primo addendo non dipende da Ω e può essere trascurato nel prendere la derivata. Pertanto

$$P = k_B T \frac{\partial \ln Z_q}{\partial \Omega} = k_B T \frac{1}{Z_q} \frac{\partial}{\partial \Omega} \int_{\Omega^N} d^{3N} q e^{-\beta V(q)}.$$

Siccome l'integrazione va estesa sul volume Ω (per ogni particella, quindi, simbolicamente, su Ω^N), non è possibile portare semplicemente la derivata dentro il segno d'integrale. Per eliminare la dipendenza dagli estremi di integrazione, scaliamo le coordinate: $s = q\Omega^{-1/3}$, per cui $d^{3N} q = \Omega^N d^{3N} s$. In questo modo l'integrazione si estende sull'ipercubo unitario $\omega = [0, 1]^{3N}$, costante, e si ottiene

$$\begin{aligned} P &= k_B T \frac{1}{Z_q} \frac{\partial}{\partial \Omega} \left[\Omega^N \int_{\omega} d^{3N} s e^{-\beta V(s\Omega^{1/3})} \right] \\ &= k_B T \frac{1}{Z_q} \left[N \Omega^{N-1} \int_{\omega} d^{3N} s e^{-\beta V(s\Omega^{1/3})} + \Omega^N \int_{\omega} d^{3N} s \frac{\partial}{\partial \Omega} e^{-\beta V(s\Omega^{1/3})} \right] \\ &= k_B T \frac{\Omega^N}{Z_q} \left[\frac{N}{\Omega} \int_{\omega} d^{3N} s e^{-\beta V(s\Omega^{1/3})} - \frac{1}{k_B T} \int_{\omega} d^{3N} s e^{-\beta V(s\Omega^{1/3})} \sum \frac{\partial V}{\partial s} \frac{s}{3\Omega} \right]. \end{aligned}$$

La somma va intesa su tutti i gradi di libertà configurazionali ($3N$ in tutto). Attenzione: si è ipotizzato che la pressione sia dovuta esclusivamente alle interazioni tra le particelle; nel caso che esista un contributo all'energia U che dipende esclusivamente dal volume del sistema (cosa che per esempio accade nei metalli) basta semplicemente aggiungere un termine pari a $-\frac{\partial U}{\partial \Omega}$.

Ritornando alle variabili originarie q

$$P = \frac{Nk_B T}{\Omega} - \frac{1}{3\Omega} \left\langle \sum \frac{\partial V}{\partial q} q \right\rangle.$$

Il primo termine è il termine di gas ideale, l'unico che rimane anche se $V = 0$. Il termine mediato, a meno di costanti, è detto *viriale*, e in termini di vettori tridimensionali vale, per particelle puntiformi

$$\text{viriale} = \left\langle \sum_I \mathbf{F}_I \cdot \mathbf{r}_I \right\rangle$$

dove ora la somma corre sugli indici di particella. Nel caso di forze di coppia \mathbf{F}_{IJ} , $\mathbf{F}_I = \sum_J \mathbf{F}_{IJ}$, e sfruttando il terzo principio $\mathbf{F}_{JI} = -\mathbf{F}_{IJ}$ per scambiare gli indici I e J si ha finalmente

$$\begin{aligned} P &= \frac{Nk_B T}{\Omega} + \frac{1}{3\Omega} \left\langle \sum_{IJ, I < J} \mathbf{F}_{IJ} \cdot \mathbf{r}_I + \sum_{IJ, I > J} \mathbf{F}_{IJ} \cdot \mathbf{r}_I \right\rangle \\ &= \frac{Nk_B T}{\Omega} + \frac{1}{3\Omega} \left\langle \sum_{IJ, I < J} \mathbf{F}_{IJ} \cdot \mathbf{r}_I - \sum_{IJ, I < J} \mathbf{F}_{IJ} \cdot \mathbf{r}_J \right\rangle \\ &= \frac{Nk_B T}{\Omega} + \frac{1}{3\Omega} \left\langle \sum_{IJ, I < J} \mathbf{F}_{IJ} \cdot \mathbf{r}_{IJ} \right\rangle, \quad \mathbf{r}_{IJ} = \mathbf{r}_I - \mathbf{r}_J. \end{aligned}$$

Il viriale è un termine meccanico che può quindi essere calcolato tramite una simulazione di Dinamica Molecolare. In questo modo pertanto si può calcolare per esempio l'equazione di stato del sistema.

Ci si può chiedere se questo risultato possa essere usato non solo per calcolare la pressione a (N, Ω, E) costanti (ensemble microcanonico), ma anche in altri ensembles, per esempio l'isoentalpico-isobaro (N, P, H) , dove H è l'entalpia $H = E + P\Omega$, vale a dire se si possa effettuare una simulazione a pressione, e non a volume, costante. Un metodo fu proposto da Andersen.

Si parte dalla lagrangiana del sistema, per definizione quindi nell'ensemble microcanonico:

$$\mathcal{L} = \sum_I \frac{1}{2} m_I \mathbf{v}_I^2 - V(\mathbf{r}).$$

Riscriviamola scalando le coordinate $\mathbf{s} = \mathbf{r}\Omega^{-1/3}$, in analogia con quanto fatto prima, ma facendo figurare il volume come una variabile dotata di una dinamica scelta arbitrariamente ma in modo opportuno:

$$\mathcal{L} = \sum_I \frac{1}{2} m_I \Omega^{2/3} \dot{\mathbf{s}}_I^2 - V(\Omega^{1/3} \mathbf{s}) + \frac{1}{2} Q \dot{\Omega}^2 - P\Omega.$$

Il parametro Q funge qui da “massa” del volume (si noti però che non ha le dimensioni di una massa) ed è arbitrario, mentre P come vedremo subito è la pressione voluta. Il sistema definito da questa nuova lagrangiana non ha un senso fisico diretto, in quanto la dinamica del volume non ha un senso fisico. Tuttavia questo sistema esteso è un sistema dinamico perfettamente accettabile, che descrive una dinamica conservativa in un volume fissato (per le variabili scalate: ipercubo unitario ω), quindi un ensemble microcanonico nello spazio dei nuovi $3N + 1$ gradi di libertà. Le equazioni del moto sono, usando le solite prescrizioni della Meccanica Analitica

$$\begin{aligned} m_I \ddot{\mathbf{s}}_I &= \frac{\mathbf{F}_I}{\Omega^{1/3}} - \frac{2\dot{\Omega}}{3\Omega} \dot{\mathbf{s}}_I \\ Q\ddot{\Omega} &= \sum_I \frac{1}{3\Omega^{1/3}} m_I \dot{\mathbf{s}}_I^2 + \frac{1}{3\Omega^{2/3}} \mathbf{F}_I \cdot \mathbf{s}_I - P \\ &= \frac{2}{3\Omega} \sum_I \frac{1}{2} m_I \dot{\mathbf{r}}_I^2 + \frac{1}{3\Omega} \mathbf{F}_I \cdot \mathbf{r}_I - P. \end{aligned}$$

Nella seconda equazione il secondo termine a destra è il termine che mediato dà il viriale. Il primo invece all’equilibrio si media a $Nk_B T/\Omega$, per cui il secondo membro della seconda equazione del moto è, mediato, la pressione esercitata dal sistema meno P . Di conseguenza il volume oscilla in modo tale da mantenere la pressione del sistema attorno a P . Il punto cruciale comunque è che si può dimostrare che le traiettorie del sistema, una volta posto $\mathbf{r}(t) = \Omega^{1/3} \mathbf{s}(t)$, sono traiettorie che forniscono le medie corrette per un sistema a pressione costante (N, P, H).

Possiamo anche definire un’hamiltoniana

$$\mathcal{H} = \sum_I \frac{\mathbf{p}_I^2}{2m\Omega^{2/3}} + V(\Omega^{1/3} \mathbf{s}) + \frac{\Pi^2}{2Q} + P\Omega,$$

($\Pi = Q\dot{\Omega}$ è il momento coniugato a Ω e \mathbf{p}_I a \mathbf{s}_I) che è una costante del moto visto che non dipende esplicitamente dal tempo. Questa grandezza quindi è utile per controllare l’accuratezza dell’integrazione delle equazioni del moto, prendendo così il posto dell’energia $E = \sum_I \frac{1}{2} m_I \mathbf{v}_I^2 + V(\mathbf{r})$ del sistema fisico. Infatti quest’ultima non è più una grandezza conservata, visto che non contiene i termini della pseudodinamica del volume.

L’equazione addizionale per Ω può essere integrata con i metodi già noti. Il valore di Q in linea di principio è ininfluenza. Tuttavia, scegliere un valore

troppo elevato di Q porta a una dinamica lenta per il volume, che rimarrebbe quindi quasi costante, rendendo inutile lo schema. Un valore troppo basso invece fornisce una dinamica veloce che si sovrappone a quella delle particelle e potrebbe causare disturbi nelle grandezze dinamiche, come le funzioni di correlazione, oppure generare risonanze indesiderate e non fisiche. Valori ottimali sono quindi quelli che danno una dinamica per Ω appena più lenta dei modi più lenti del sistema, per esempio tale che il periodo di oscillazione di Ω sia circa uguale al tempo che un'onda sonora impiega ad attraversare la cella di simulazione.