

Le tecniche di simulazione, Dinamica Molecolare e Monte Carlo, per come sono costruite, sono solo in grado di calcolare quantità esprimibili come medie di grandezze meccaniche $A = A(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\})$. Sfortunatamente l'entropia, e di conseguenza tutte le grandezze che la contengono, non è esprimibile in questo modo. Infatti dal punto di vista meccanico-statistico l'entropia è una misura dello spazio delle fasi accessibile al sistema. Per misurarla bisogna quindi visitare tutto lo spazio delle fasi Γ : la simulazione si può fermare solo se il sistema rientra dopo un numero n di passi entro un volumetto predefinito ω che circonda il punto di partenza, e solo a questo punto si può dare una stima del volume accessibile come $\approx n\omega$ (nel microcanonico; analogamente per altri ensembles). Ma il numero n , il *tempo di ricorrenza*, è astronomicamente grande anche per sistemi di dimensioni modeste, poche decine o centinaia di atomi, e aumenta rapidamente con il numero di gradi di libertà. Questo approccio pertanto è irrealizzabile.

Bisogna perciò adottare strategie più raffinate. Una di queste consiste nell'osservare che le grandezze meccaniche sono spesso le derivate di opportune energie libere o potenziali termodinamici. Per esempio, la pressione si può esprimere come $P = -\partial A/\partial\Omega|_T$, dove $A(N, \Omega, T)$ è l'energia libera di Helmholtz $A = E - TS$. Immaginiamo dunque che il sistema sia descritto da una Hamiltoniana $H_\lambda = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{r}; \lambda)$, dove λ è un parametro qualunque che varia da 0 a 1. La funzione di partizione $Z = Z_p Z_q = \int d^{3N}p e^{-\beta K} \int d^{3N}q e^{-\beta V}$ sarà pertanto funzione di λ , più precisamente lo sarà la parte configurazionale Z_q . Ma $A = -\frac{1}{\beta} \ln Z$, una funzione di λ , perciò possiamo derivarla:

$$\frac{\partial A}{\partial \lambda} = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_q} \frac{\partial Z_q}{\partial \lambda}$$

(si è sfruttata l'indipendenza di Z_p da λ). La derivata di Z_q dà

$$\frac{\partial Z_q}{\partial \lambda} = \int d^{3N}q \frac{\partial e^{-\beta V}}{\partial \lambda} = -\beta \int d^{3N}q e^{-\beta V} \frac{\partial V}{\partial \lambda} = -\beta Z_q \left\langle \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right\rangle$$

e dal teorema fondamentale del calcolo integrale ne ricaviamo un'espressione per la differenza di energia libera tra lo stato $\lambda = 1$ e $\lambda = 0$:

$$\Delta A = A(\lambda = 1) - A(\lambda = 0) = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial A}{\partial \lambda} = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right\rangle.$$

Osserviamo alcune cose:

1. Il valor medio di $\frac{\partial V}{\partial \lambda}$ va calcolato a diversi valori di λ . Ogni calcolo è una simulazione diversa, con la sua termalizzazione. In pratica, si useranno valori di λ corrispondenti ai punti richiesti da un algoritmo di integrazione numerica opportunamente scelto, per esempio i punti delle varie formule di Gauss. Si noti che questi punti saranno pressoché sempre interni al segmento $[0, 1]$.
2. Anche quando $\frac{\partial V}{\partial \lambda}$ risulta indipendente da λ , cosa che come vedremo è frequente, il suo valor medio è funzione di λ perché la dinamica del sistema ne dipende tramite V .
3. Non si sono fatte ipotesi su λ , né sulla dipendenza di $V(\lambda)$, salvo la derivabilità delle grandezze interessate. In particolare, i sistemi “intermedi” con $0 < \lambda < 1$ non devono essere necessariamente esistenti o realizzabili in natura.
4. Data quindi questa libertà nella scelta di $V(\lambda)$, la si può sfruttare per rendere più regolare possibile la funzione integranda $\left\langle \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right\rangle$, facilitando così l’integrazione numerica, che richiederà meno punti possibile, quindi meno simulazioni possibile.
5. Sarà però molto difficile trovare una funzione facilmente integrabile se gli stati iniziale e finale, $\lambda = 1$ e $\lambda = 0$, corrispondono a fasi termodinamiche differenti, visto che alla transizione qualunque funzione termodinamica non è più regolare.

Vediamo alcuni esempi. Supponiamo di voler calcolare l’energia libera di un cristallo anarmonico con interazione V_A . Un sistema di riferimento adeguato consiste in un cristallo, della stessa struttura, in cui gli atomi sono considerati come oscillatori anarmonici indipendenti (*cristallo di Einstein*). Il potenziale corrispondente è

$$V_H = \sum_I^N m_I \omega^2 (\mathbf{r}_I - \xi_I)^2$$

dove le ξ_I sono le posizioni di equilibrio degli atomi nel cristallo obiettivo del calcolo ed ω una frequenza rappresentativa delle frequenze del sistema, tipicamente i fononi ottici, se presenti, o gli acustici intorno a metà zona di Brillouin. Una parametrizzazione quindi potrà essere

$$V_\lambda = \lambda V_A + (1 - \lambda)V_H, \quad \frac{\partial V}{\partial \lambda} = V_A - V_H.$$

Si vede quindi che $\frac{\partial V}{\partial \lambda}$ è indipendente da λ anche se, come detto, la sua media in generale non lo sarà. Questo calcolo promette, vista la somiglianza degli stati estremi, di essere facilmente fattibile. Tuttavia bisogna fare attenzione in quanto non solo il sistema armonico non è ergodico, cosa che ha poca importanza in quanto su di esso non vengono in realtà effettuati calcoli, ma i sistemi con piccolo λ sono debolmente anarmonici, e sin dai calcoli di Fermi-Pasta-Ulam si sa quanto poco ergodici siano questi ultimi. Bisognerà quindi fare particolare attenzione a che il sistema termalizzi correttamente e, se necessario, utilizzare una massive chain di termostati di Nosè-Hoover.

Un caso più complicato consiste nel calcolo di energie libere di formazione di difetti reticolari. Se consideriamo una vacanza, per esempio, e per semplicità immaginiamo di mantenere fisso il volume, la concentrazione di vacanze sarà data da $c = e^{-\beta A}$, dove A è l'energia libera di formazione di Helmholtz di una vacanza isolata. In generale bisognerebbe tener conto anche di altri contributi, ma qui abbiamo considerato il caso più semplice. Se A_C^N è l'energia libera di un cristallo perfetto di N atomi e A_V^{N-1} quella di un cristallo di $N - 1$ più una vacanza, abbiamo per l'energia libera di formazione

$$A^N = (N - 1) \left[\frac{1}{N - 1} A_V^{N-1} - \frac{1}{N} A_C^N \right] = A_V^{N-1} - A_C^N + \frac{1}{N} A_C^N.$$

Nelle nostre simulazioni però il numero di atomi dovrà necessariamente, essendo un intero, rimanere N in tutti i sistemi indipendentemente da λ . Procediamo quindi non a eliminare un atomo dalla cella, ma a disaccoppiarlo dagli altri in questo modo, ipotizzando per semplicità potenziali solo a due corpi ed etichettando l'atomo da disaccoppiare con $I = 1$:

$$V_\lambda = \sum_{J>I, I>1}^N v_{IJ} + (1 - \lambda) \sum_{J>1} v_{1J}, \quad \frac{\partial V}{\partial \lambda} = - \sum_{J>1} v_{1J}.$$

Il sistema con $\lambda = 1$ corrisponde quindi al cristallo difettato più un atomo disaccoppiato (energia solo cinetica), quello con $\lambda = 0$ al cristallo perfetto. L'integrazione termodinamica fornirebbe quindi

$$\int_0^1 d\lambda \left\langle - \sum_{J>1} v_{1J} \right\rangle = A_V^{N-1} + \varphi_1 - A_C^N$$

dove φ_1 è l'energia libera di un atomo non interagente con gli altri, che ovviamente è nota. Si ottiene infine

$$A^N = \int_0^1 d\lambda \left\langle - \sum_{J>1} v_{1J} \right\rangle + \frac{1}{N} A_C^N - \varphi_1.$$

Questo schema però presenta un serio problema. Nelle simulazioni a $\lambda \sim 1$ il potenziale interatomico va a 0, quindi l'atomo disaccoppiato può avvicinarsi molto agli altri, in quanto il core repulsivo viene molto indebolito. Durante questi avvicinamenti invece $\frac{\partial V}{\partial \lambda} = - \sum_{J>1} v_{1J}$, che *non* dipende da λ , conserva detto core in pieno, quindi $\langle \sum_J v_{1,J} \rangle \rightarrow \infty$ quando $\lambda \rightarrow 1$, rendendo molto complicata l'integrazione. Questo è un esempio di caso in cui i sistemi non sono abbastanza simili. Per renderli più simili, procediamo come per il caso del cristallo anarmonico, aggiungendo un potenziale $V_h = m_1 \omega^2 (\mathbf{r}_1 - \xi)^2$ sull'atomo disaccoppiando, che quindi oscillerà in maniera simile agli altri. La sua energia libera a $\lambda = 1$ pertanto non è più φ_1 ma quella di un oscillatore armonico, ϕ_h , che è parimenti nota, quindi siamo comunque in grado di calcolare A :

$$A^N = \int_0^1 d\lambda \left\langle - \sum_{J>1} v_{1J} \right\rangle + \frac{1}{N} A_C^N - \phi_h$$

a patto che l'atomo disaccoppiando termalizzi, ovvero che il sistema sia ergodico. Anche in questo caso si può rimediare, nel caso, usando una catena di Nosè-Hoover sull'atomo 1.