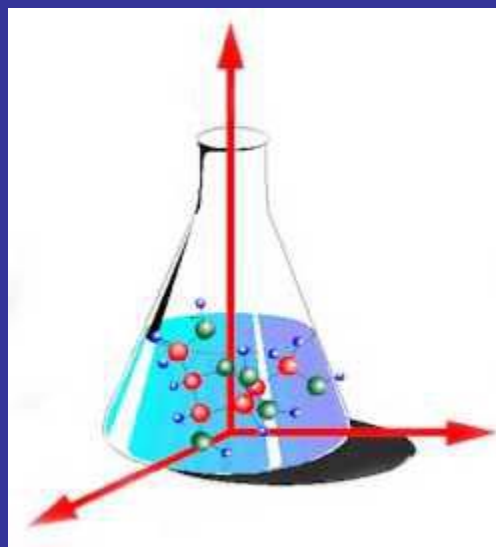
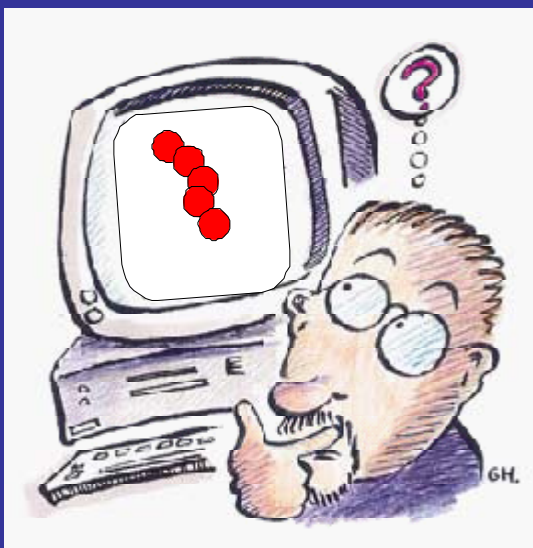


# Metodi Informatici per la Chimica: Modulo I

## Introduzione alla Programmazione Scientifica

Dr. Giuseppe Milano



# Introduzione al Corso:

## **90 Crediti alla data di inizio del corso**

Matematica: Nozioni di analisi di base (derivate, integrali, equazioni differenziali)

Fisica Classica: Nozioni di base di Meccanica Classica (velocità, accelerazione, leggi del moto)

Termodinamica e Meccanica Statistica

Richiami quando sarà necessario

**Lezioni frontali ed esercitazioni al calcolatore**

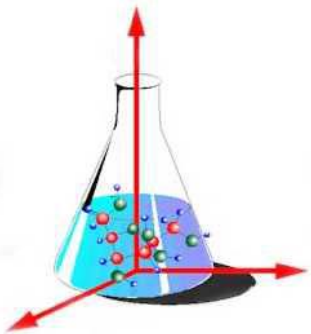
# Outline del Corso :



-Introduzione al calcolatore:

Il computer, I sistemi operativi, I linguaggi di programmazione

Esercitazioni: 1) Linux e Fortran



-Introduzione alla Chimica Computazionale:

I campi di forza, meccanica e dinamica molecolare, Monte-Carlo

Esercitazioni: 2) Il Potenziale di Lennard-Jones

3) Dinamica Molecolare (lancio di un proiettile)

4) Monte Carlo (calcolo di  $\pi$ )

# Introduzione al Calcolatore

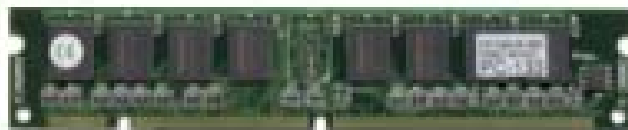


## **Memoria RAM (Random Access Memory):**

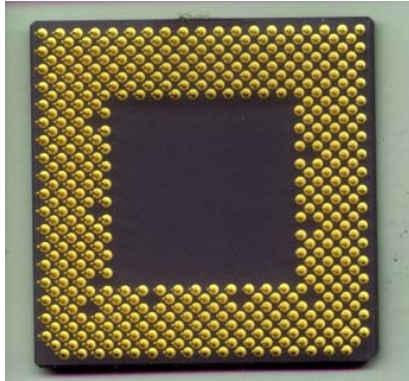
**è realizzata mediante circuiti integrati, costituiti da un insieme di Flip-Flop (circuiti di memoria a due stati stabili);**

**È detta anche memoria di lavoro o temporanea:**

**spento il computer, tutti i dati in essa contenuti vengono cancellati.**



# Introduzione al Calcolatore



**Processore Centrale CPU (Central Processing Unit):**  
legge le istruzioni dalla -memoria, le interpreta e le esegue;

**Unità di Input e Output:**  
tastiera e mouse, principalmente, sono I dispositivi di INPUT usati dall'utente  
per trasmettere istruzioni/informazioni al calcolatore;

**Monitor e stampante sono invece i più comuni dispositivi di OUTPUT.**

# Introduzione al Calcolatore

## Sistema Operativo

**Il sistema operativo è un programma che costituisce l'interfaccia utente-macchina.**

**Controlla quindi l'hardware che costituisce la macchina e gestisce l'utilizzo di queste componenti da parte dell'utente mediante opportune istruzioni.**

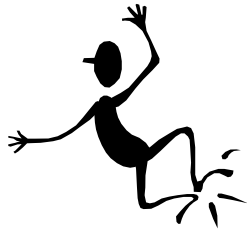
**Una differenza importante tra sistemi operativi diversi è quella di permettere l'utilizzo delle risorse del calcolatore da uno o più utenti (multitasking) , ciascuno dei quali eventualmente esegue una o più istruzioni:**

**DOS - Windows 95/98 - Windows XP, Unix, Linux**

# Introduzione al Calcolatore

## Uso di Windows 95/98/me/2000/XP

L'obiettivo principale è che l'utilizzo sia il più “amichevole” possibile; interfaccia utente-macchina molto intuitiva e mouse.



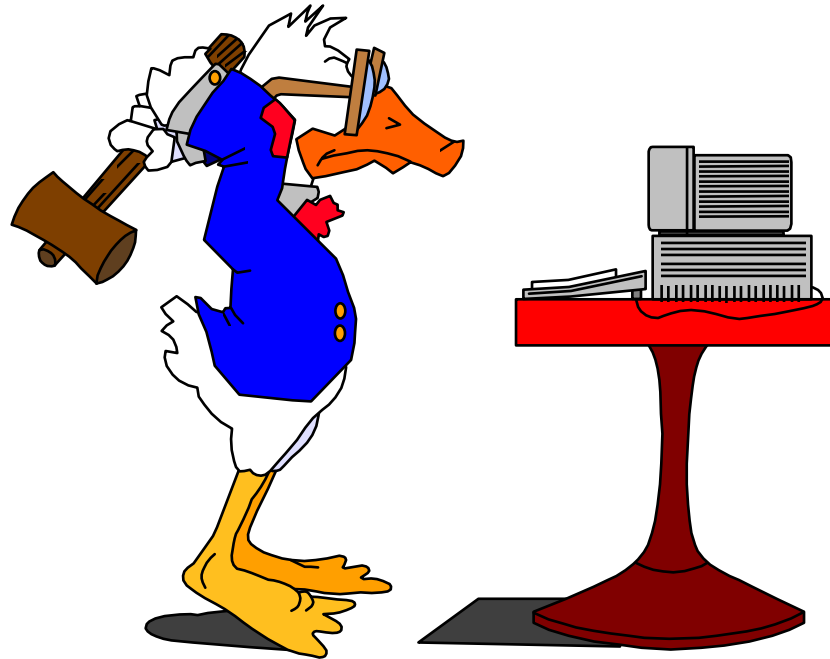
**Clicca qui, clicca lì  
clicca su, clicca giù**

**Programmi utili, video scrittura, analisi di dati ...  
tutto al giusto prezzo!**



# Introduzione al Calcolatore

**... e se si blocca tutto?**



# Introduzione al Calcolatore

**Linux è un sistema operativo gratuito creato da Linus Torvalds e di cui esistono varie distribuzioni.**

**In aula informatica è installata al momento la distribuzione Suse**

**Richiede il possesso di un “account” ovvero una “username” ed una “password”**

**L'uso di Linux richiede più pazienza in media, ma il sistema gestisce meglio le risorse del calcolatore e molto raramente si “blocca”**

# Introduzione al Calcolatore

**Differenza importante tra il sistema operativo Microsoft Windows e Linux:**

**quando si usa Windows, l'utente interagisce con programma che ne mette a disposizione molti altri;**

**quando si usa Linux, l'utente interagisce direttamente con il calcolatore e le periferiche a disposizione attraverso un programma molto semplice che è un'emulatore di terminale;**

**Un esempio di comando:**

**> cp**            (copiare un file)

**(in questo caso, >, è il “prompt” che il sistema operativo utilizza quando in attesa di un comando)**

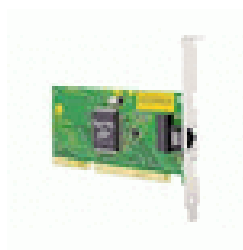
# Introduzione al Calcolatore

**Dal punto di vista della facilità d'uso, il sistema operativo Microsoft Windows è più pratico (basta “smanettare” un poco con il mouse fino a raggiungere l'obiettivo proposto)**

**In ambiente scientifico-universitario per riuscire a realizzare progetti specifici, per esempio la realizzazione e l'uso di programmi di modellistica molecolare Windows è praticamente inutile**

# Introduzione al Calcolatore

## Reti di calcolatori

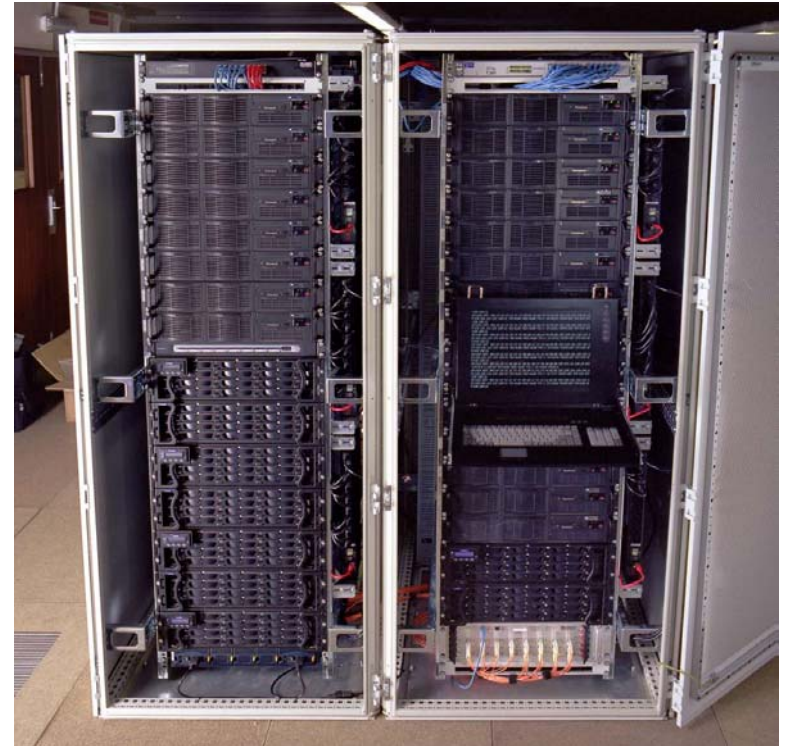


**Le apparecchiature per mettere in comunicazione i calcolatori fra loro sono evolute moltissimo nel corso degli ultimi dieci anni**

# Introduzione al Calcolatore

Abbiamo cominciato con una “rete” di due stazioni alpha

E poi.....



# Prima Esercitazione

1) Login: \*\*\*\*\* Pass: \*\*\*\*\*

2) Creazione di una Directory: mkdir Cognome

esempio mkdir Cognome

3) Editare un file emacs nome file

esempio emacs somma.f

4) Eseguire il programma

# Prima Esercitazione Il Linguaggio Fortran

Un linguaggio di programmazione permette di tradurre in un programma le operazioni che il calcolatore deve compiere

Tre fasi principali

1) Scrittura del Programma

3) Compilazione

4) Esecuzione

Nella fase di scrittura si impartiscono i comandi

Bisogna conoscere le regole (ortografia, sintassi )del linguaggio che si usa

Nella fase di compilazione il testo del programma (detto sorgente) viene tradotto dal compilatore in un linguaggio comprensibile dal calcolatore (file binario)

Il programma viene eseguito tramite il file binario

# Prima Esercitazione Il Linguaggio Fortran

Un esempio facile: La somma di due numeri:

Una regola generale del Fortran è che il testo del programma deve iniziare dalla settima riga (retaggio del passato schede perforate)

```
Program Somma  
  write(6,*) 'scrivi il primo numero'  
  read(5,*) a  
  write(6,*) 'scrivi il secondo'  
  read(5,*) b  
  write(6,*) ' la somma vale'  
  s = a + b  
  write(6,*) s  
  stop  
end
```

il numero 5 indica un unità di input in questo caso la tastiera  
il numero 6 indica un unità di uscita in questo caso lo schermo

# Prima Esercitazione Il Linguaggio Fortran

Editare il file: emacs somma.f

Inserire il testo del programma e salvare

Compilare

`f77 -o somma somma.f`

Eseguire

`./somma`

Inserire il primo numero e dare Enter

Inserire il secondo numero e dare Enter

# Prima Esercitazione Il Linguaggio Fortran

Il programma può essere facilmente modificato per compiere altre operazioni o una combinazione di queste

prodotto \*

divisione /

radice quadrata  $\text{sqrt}(a)$

Elevazione a potenza  $a^{**}2.0$  (a al quadrato)

Seno  $\text{sin}(a)$  (Radianti)

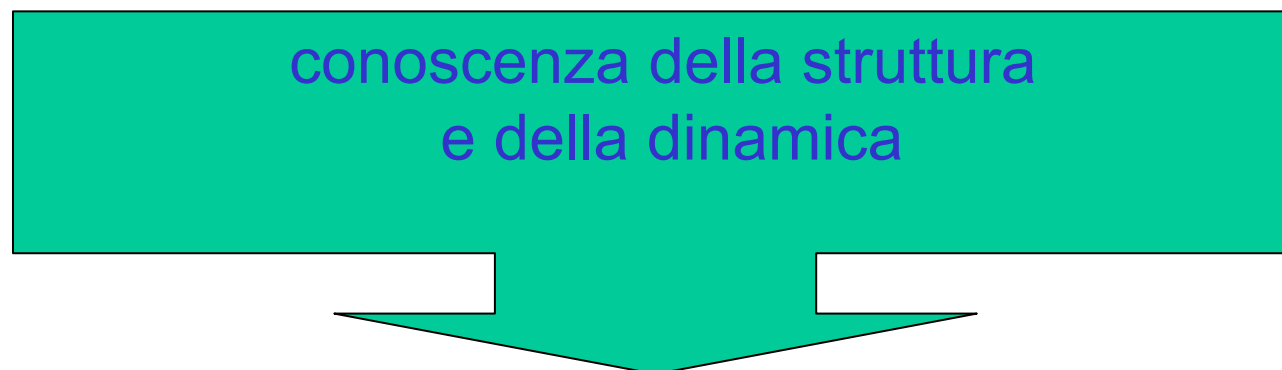
Coseno  $\text{cos}(a)$

logaritmo naturale  $\text{ln}(a)$

# Modellistica Molecolare

L'utilizzo di tecniche **computazionali** è uno degli approcci per la comprensione dei meccanismi molecolari alla base delle proprietà delle sostanze chimiche più varie:

- Liquidi Semplici (Benzene, Acqua, etc)
- Polimeri Sintetici
- Macromolecole di tipo biologico (Proteine, DNA)

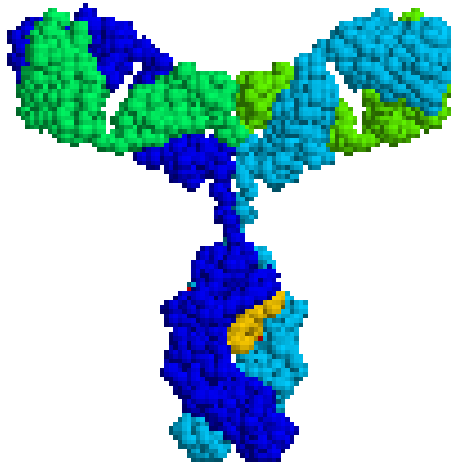


PROPRIETA'

- Polimeri Sintetici (proprietà meccaniche, permeabilità )
- Proteine, DNA (attività biologica)

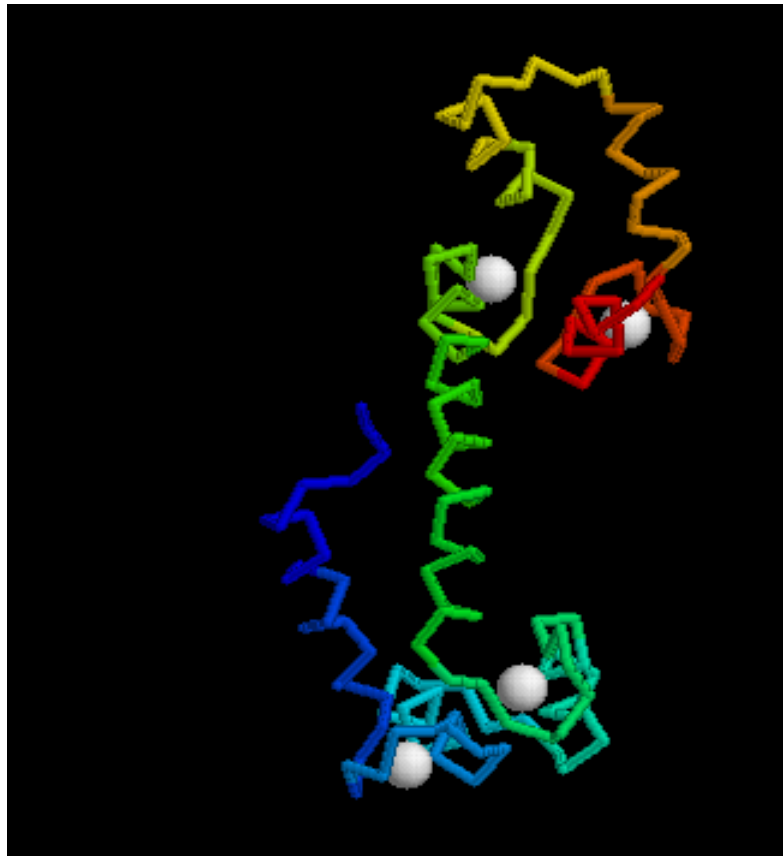
# Modellistica Molecolare

Conoscere la struttura tridimensionale a risoluzione atomica della molecola per comprendere, spiegare, e a volte anche modificare ed utilizzare la sua attività



# Modellistica Molecolare

Studiare le variazioni conformazionali provocate dall'interazione di una proteina con un LIGANDI  
attivazione (o inattivazione) a compiere una propria funzione biologica  
(o per impedirla)



# Modellistica Molecolare

Comprensione del meccanismo di ripiegamento con cui le proteine raggiungono la conformazione biologicamente attiva: FOLDING



# Modellistica Molecolare: Limiti delle tecniche sperimentali

*risoluzione spaziale*

Informazioni dettagliate sono possibili solo per sistemi in grado di cristallizzare (non per Liquidi, Vetri etc.)

energie di interazione tra atomi o gruppi di atomi atomica

Eventi veloci

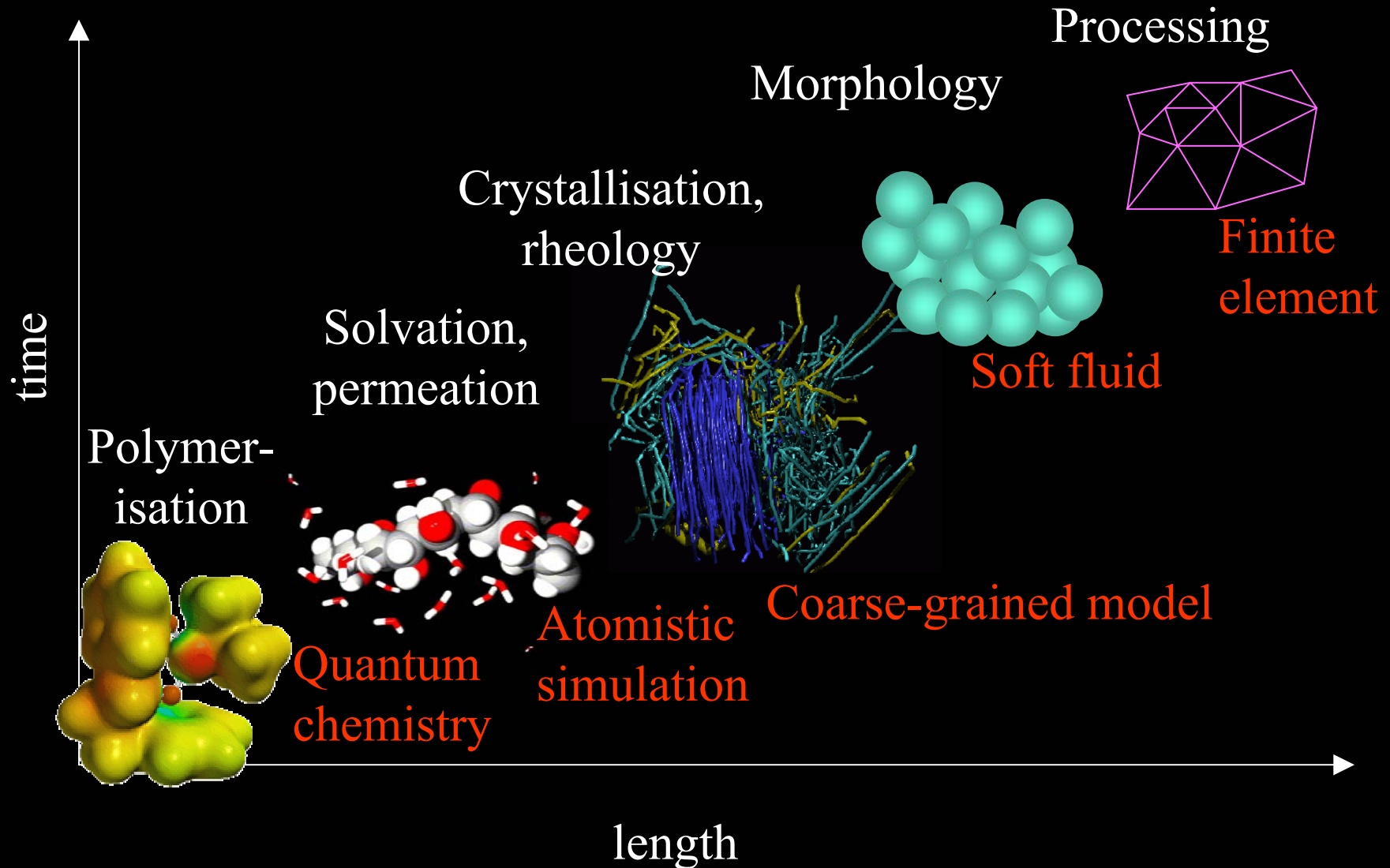
## Limiti delle tecniche computazionali: Numero Limitato di atomi

Tecniche quanto-meccaniche (200 Atomi)

Meccanica e Dinamica Molecolare atomistica ( $10^6$  atomi)  
per un limitato periodo di tempo ( $10^2$ - $10^4$  picosecondi)

Tecniche di mesoscala (gradi di libertà di una o più molecole)  
(scale nanoscopiche o macroscopiche)

# Polimeri: Scale & Metodi



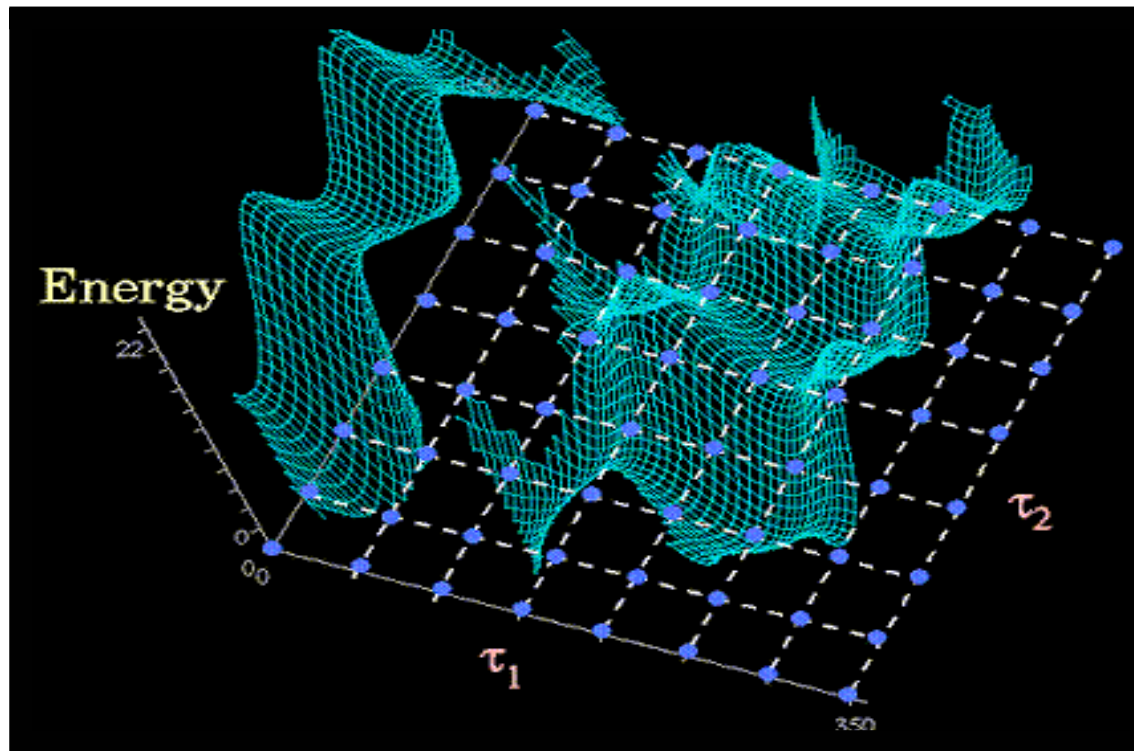
# Modelli Classici di Scala Atomistica

Ad ogni geometria molecolare è associata un'ENERGIA

Coordinate -> Energia

L'energia è una funzione delle coordinate del sistema

$$E=E(x,y,z)$$



# Modelli Classici di Scala Atomistica

Una molecola è vista come un insieme di masse sferiche legate da molle

L'energia è la somma di vari termini

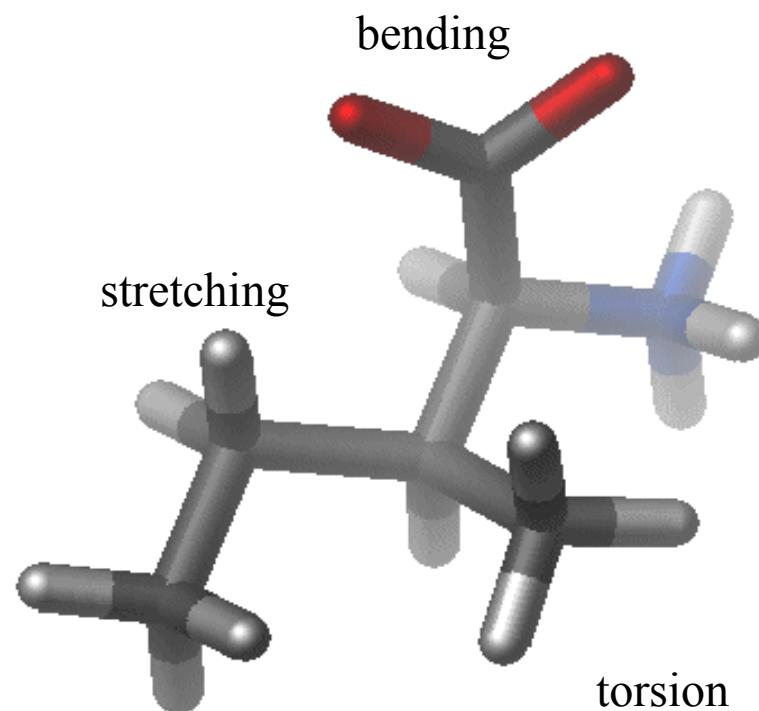
ENERGIA pot =

Energia di ALLUNGAMENTO dei legami

+ Energia di PIEGAMENTO degli angoli di legame

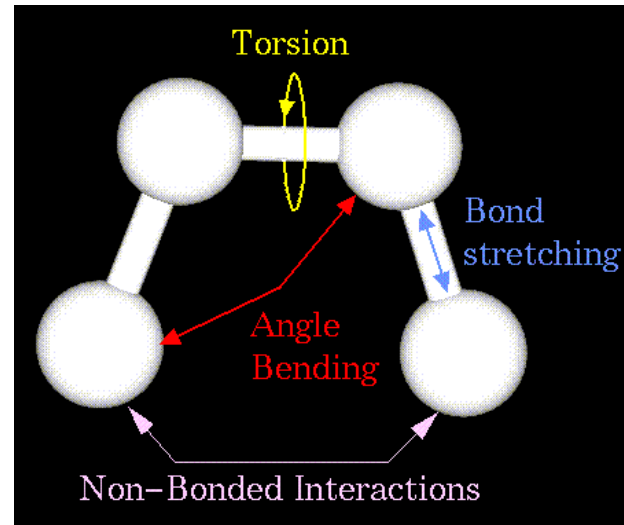
+ Energia di TORSIONE degli angoli diedri

+ Energia delle interazioni di NON-LEGAME: repulsioni steriche, interazioni di Van der Waals, interazioni elettrostatiche



Forma equazione + parametri = **force field**

# I Force-Fields



Forma matematica più comune:

$$V = \sum_{\text{legami}} k_b (r - r_0)^2 + \boxed{\phantom{\text{Energy term}}}$$

| -Energia di allungamento- | | -----Energia di piegamento----- |

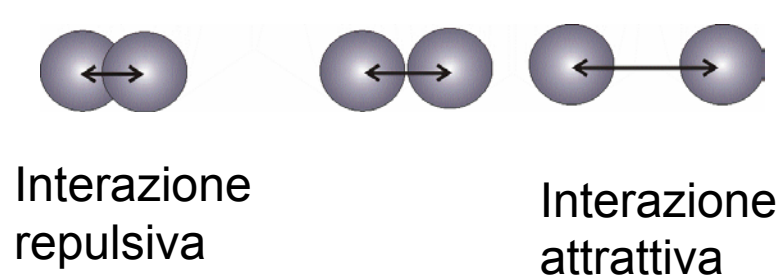
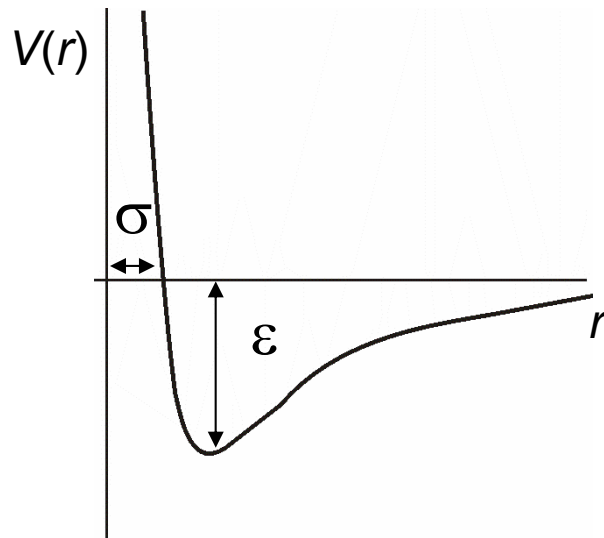
$$\boxed{\phantom{\text{Energy term}}} + \boxed{\phantom{\text{Energy term}}} + \boxed{\phantom{\text{Energy term}}}$$

| -----Energia torsionale----- | | -----Energia di non-legame----- |

vanderWaals                      elettrostatico

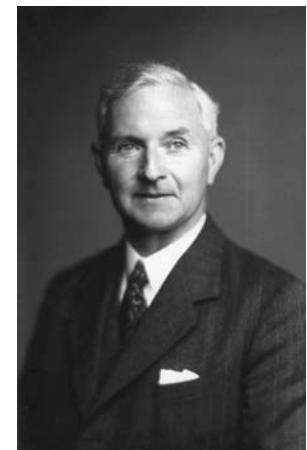
# I Force-Fields: Il potenziale di Lennard-Jones

L'energia di interazione tra due particelle (atomi oppure monomeri) ha una forma tipica. Repulsiva ( $<0$ ) a corte distanze ed attrattiva ( $>0$ ) a lunghe distanze



Un esempio comune è il potenziale di Lennard-Jones

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



Professor Sir John **Lennard-Jones**

# Seconda Esercitazione: Il Potenziale di Lennard-Jones

Tre fasi principali

1) Scrittura del Programma

3) Compilazione

4) Esecuzione

Editare il file: emacs pot.f

Inserire il testo del programma e salvare

Compilare

`f77 -o pot pot.f`

Eseguire

`./pot`

# I Force-Fields: Il potenziale di Lennard-Jones 1

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

1234567

**Program LennardJones**

**read(5,\*) eps**

**read(5,\*) sigma**

**read(5,\*) r**

**s6=(sigma/r)\*\*6.0**

**s12=s6\*\*2.0**

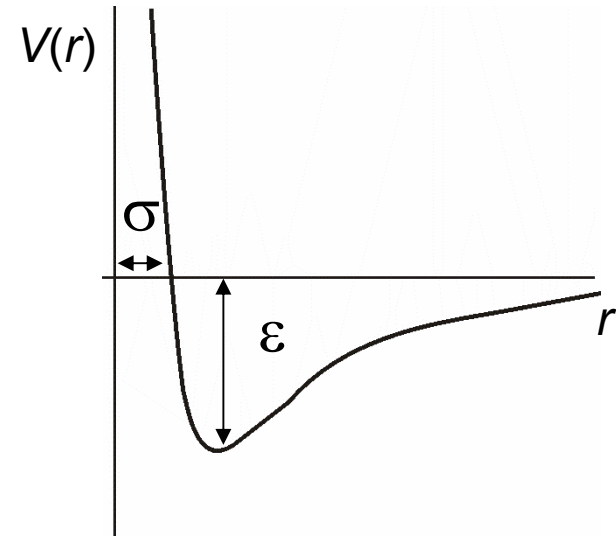
**vrep= 4.0\*eps\*s12**

**vatt= -4.0\*eps\*s6**

**write(6,\*) vrep, vatt, vrep+vatt**

**stop**

**end**



# I Force-Fields: Il potenziale di Lennard-Jones 2:

## Istruzione do

L'istruzione **do** indica un blocco di istruzioni da ripetere n volte

Ad esempio: il seguente programma stampa la lettera a

```
Program Prova  
write(6,*) 'a'  
stop  
end
```

Con l'uso dell'istruzione **do** il programma esegue per 10 volte

L'istruzione oppure il blocco di istruzioni contenute tra la riga contenente **do** e quella contenente **enddo**

```
Program Prova  
do i=1,10  
    write(6,*) 'a'  
enddo
```

# I Force-Fields: Il potenziale di Lennard-Jones 2:

Vogliamo dare vari valori della distanza e calcolare e stampare il valore del potenziale

**Program LennardJones**

```
read(5,*) eps
read(5,*) sigma
read(5,*) r
s6=(sigma/r)**6.0
s12=s6**2.0
vrep= 4.0*eps*s12
vatt= -4.0*eps*s6
write(6,*) vrep, vatt, vrep+vatt
stop
end
```

**Program LennardJones2**

```
read(5,*) eps
read(5,*) sigma
r =2.3
do i = 1,100
    r = r + 0.1
    s6=(sigma/r)**6.0
    s12=s6**2.0
    vrep= 4.0*eps*s12
    vatt= -4.0*eps*s6
    write(6,*) r, vrep+vatt
enddo
stop
end
```

# Il potenziale di Lennard-Jones 2: il programma

Program LennardJones2

read(5,\*) eps

read(5,\*) sigma

r =2.3

do i = 1,100

    r = r + 0.1

    s6=(sigma/r)\*\*6.0

    s12=s6\*\*2.0

    vrep= 4.0\*eps\*s12

    vatt= -4.0\*eps\*s6

    write(6,\*) r, vrep+vatt

enddo

stop

end

Eps= 3.0 (kJ/mol) sigma=2.5 (Angstrom)

# Il potenziale di Lennard-Jones 2: il programma

Editare un file lj.inp  
emacs lj.inp

3  
2.5

salvare  
Compilare il programma

f77 -o pot pot.f

Eseguire

./pot3 < lj.inp > lja.dat  
./pot4 < lj.inp > ljr.dat

xmgrace lj.dat lja.dat ljr.dat

**Force 2.0.8** Compilatore Fortran per  
Windows gratuito sul sito  
[www.download.com](http://www.download.com) (cercare fortran i

# Dinamica Molecolare: l'Idea

La **dinamica molecolare** è una tecnica per il calcolo delle **proprietà di equilibrio e di trasporto di un sistema classico a molti corpi**

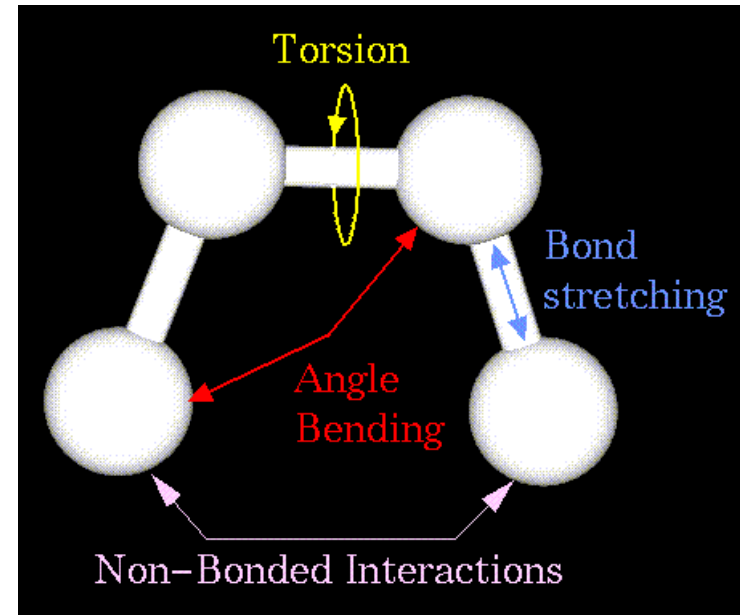
Per **classico** si intende che il moto dei nuclei obbedisce alle **leggi della meccanica classica**

Per molti versi questa tecnica è molto simile alla conduzione di un esperimento

- Preparazione del Campione: Scelta del Modello (force-field), posizioni e velocità
- Svolgimento dell'esperimento: Soluzione dell'equazioni di Newton
- Misura delle quantità che ci interessano: Analisi delle traiettorie

# Dinamica Molecolare: Preparazione del Campione

## Force-Field



$$V = \sum_{\text{legami}} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angoli}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum k_\xi (\xi - \xi_0)^2$$
$$+ \sum_{\text{torsioni}} A [1 + \cos(n\phi - \delta)] + \sum_i \sum_j 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

*vanderWaals* *elettrostatico*

# Preparazione del Campione: un esempio

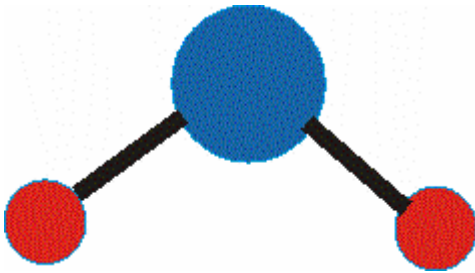
$$V = \sum_{\text{legami}} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angoli}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum k_\xi (\xi - \xi_0)^2$$

| -Energia di allungamento- | | -----Energia di piegamento----- |

$$+ \sum_{\text{torsioni}} A[1 + \cos(n\phi - \delta)] + \sum_i \sum_j 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

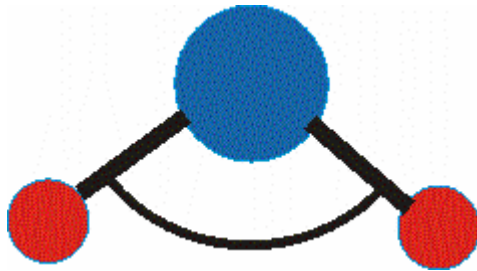
vanderWaals                      elettrostatico

| -----Energia torsionale----- | | -----Energia di non-legame----- |



$$V_{\text{legame}} = \sum k_b (r - r_0)^2 = k_{OH} (r - 0.94)^2 + k_{OH} (r - 0.94)^2$$

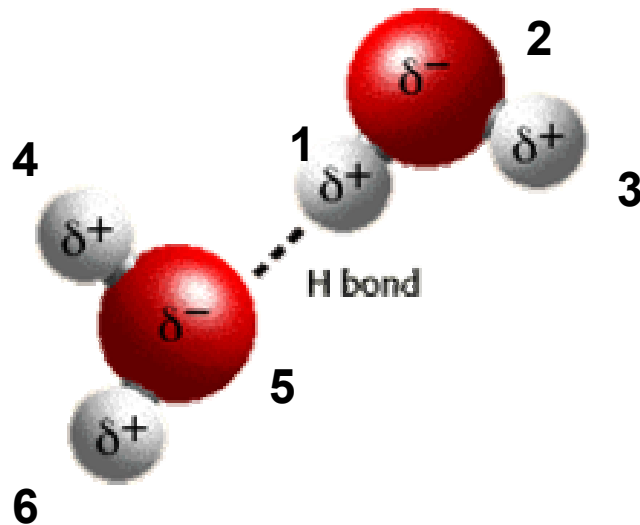
# Preparazione del Campione: un esempio



$$V_{angolo} = \sum k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 = k_{HOH} (\theta - 104.5)^2$$

**Interazioni di non legame: van der Waals**

Hydrogen bonding  
between water molecules

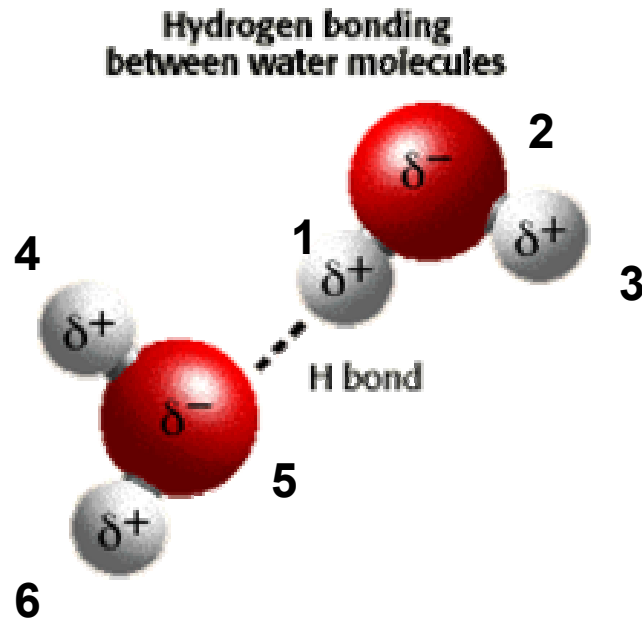


**Per l'atomo numero 1**

$$4\varepsilon_{HH} \left[ \left( \frac{\sigma_{HH}}{r_{14}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{HH}}{r_{14}} \right)^6 \right] + 4\varepsilon_{OH} \left[ \left( \frac{\sigma_{OH}}{r_{15}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{OH}}{r_{15}} \right)^6 \right] + 4\varepsilon_{HH} \left[ \left( \frac{\sigma_{HH}}{r_{16}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{HH}}{r_{16}} \right)^6 \right]$$

# Preparazione del Campione: un esempio

## Interazioni di non legame: Elettrostatiche



Per l'atomo numero 1

$$\frac{q_H q_H}{r_{14}} + \frac{q_H q_O}{r_{15}} + \frac{q_H q_H}{r_{16}}$$

# Esperimento: Soluzione dell'equazione di Newton

richiamo di matematica



L'espansione in serie di Taylor

Serve per approssimare una funzione

La funzione deve essere continua assieme alle sue derivate di ordine  $n$

$$f(x_0 + x) = f(x_0) + \frac{x}{1!} f'(x_0) + \frac{x^2}{2!} f''(x_0) + \dots + \frac{x^n}{n!} f^n(x_0)$$

# Esperimento: Soluzione dell'equazione di Newton

## Algoritmo di Verlet e derivati:

sono semplici e sono i migliori per gli scopi che ci prefiggiamo

Espandiamo la coordinata  $\mathbf{r}$  di una particella intorno al tempo  $t$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

La derivata del vettore posizione rispetto al tempo è la velocità

La derivata seconda del vettore posizione è la forza diviso la massa

$$\vec{F} = m\vec{a} = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \quad \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \frac{\vec{F}}{m}$$



$$f(x_0 + x) = f(x_0) + \frac{x}{1!} f'(x_0) + \frac{x^2}{2!} f''(x_0) + \dots + \frac{x^n}{n!} f^n(x_0)$$

# Esperimento: Soluzione dell'equazione di Newton

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v \Delta t + \frac{f}{2m} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

Similmente

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v \Delta t + \frac{f}{2m} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 r}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

Sommiamo

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

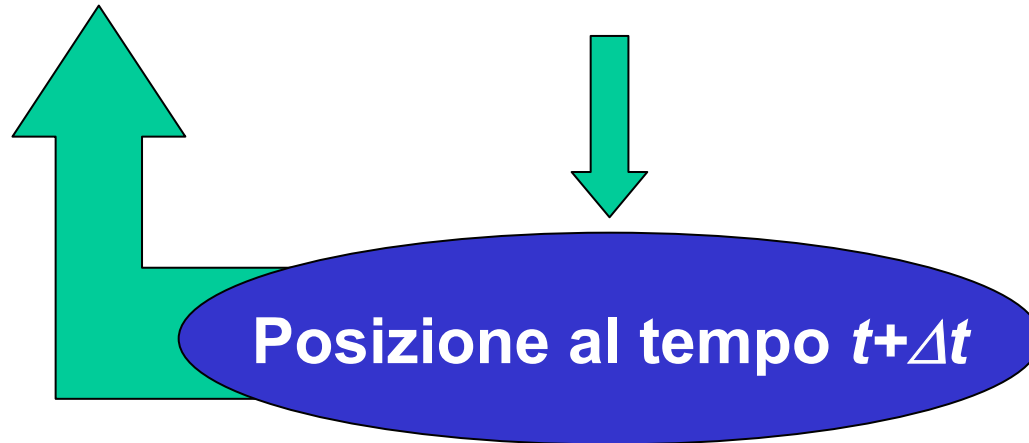
Quindi

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2$$

# Esperimento: Soluzione dell'equazione di Newton

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2$$

**Conoscenza della posizione ai tempi  $t$  e  $t - \Delta t$   
forza agente sulla particella  
al tempo  $t$**



# Esperimento: Soluzione dell'equazione di Newton

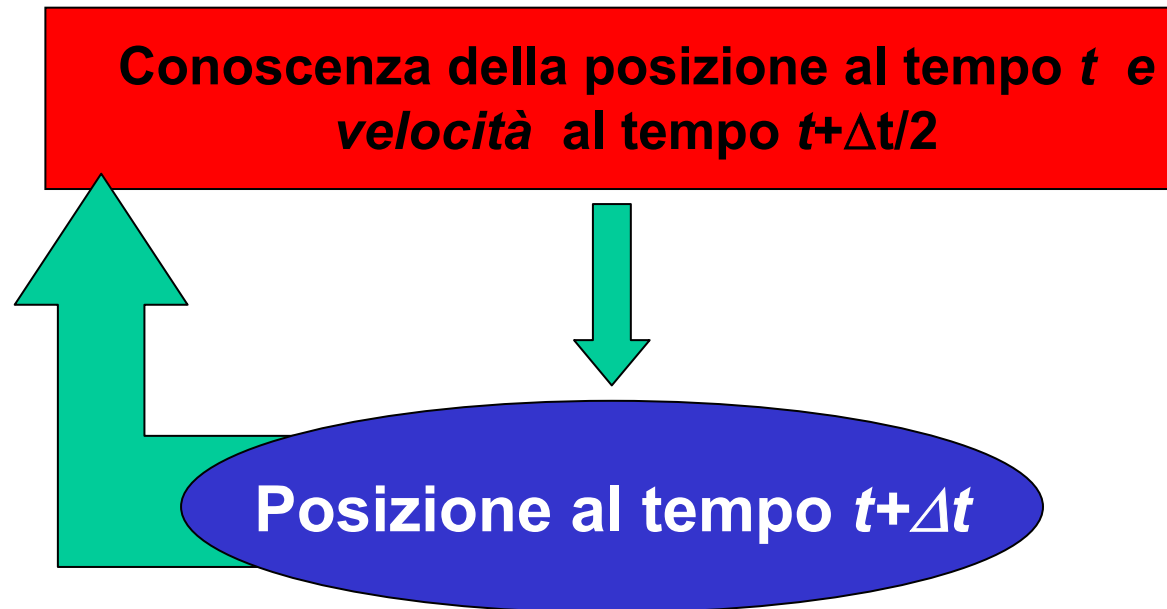
Esistono altri modi di propagare la posizione vediamo qualcuno

## Algoritmo Leap Frog

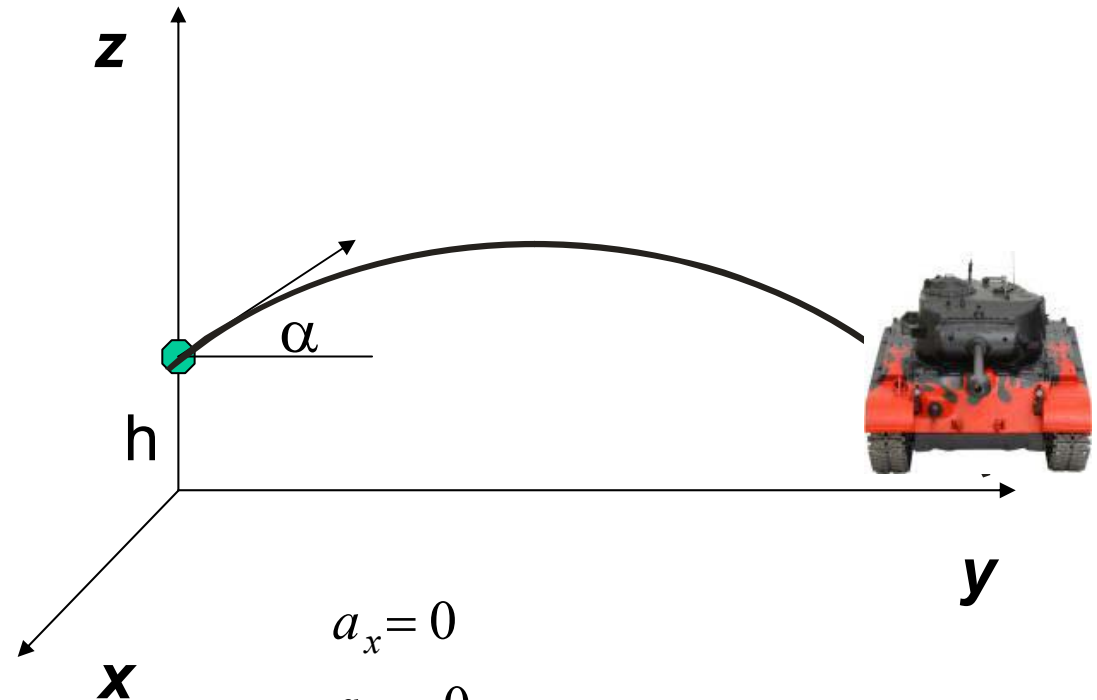
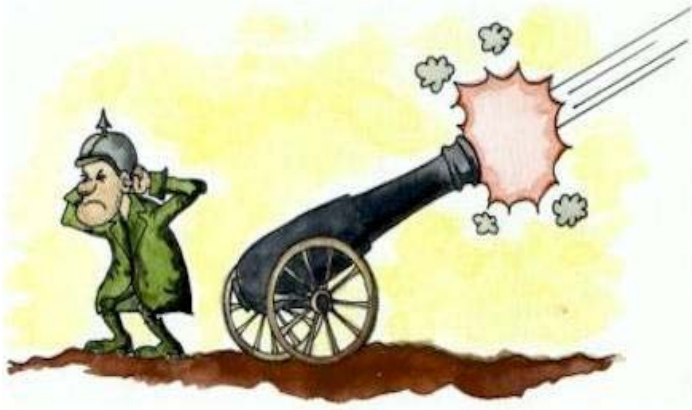
Scriviamo la velocità a metà del timestep

$$v(t + \Delta t/2) \equiv \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t}$$

Quindi abbiamo  $r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \Delta t/2)\Delta t$



# Esercitazione 3: Integrazione delle equazioni del moto



L'accelerazione è l'accelerazione di gravità

$$\begin{aligned}a_x &= 0 \\a_y &= 0 \\a_z &= -g\end{aligned}$$

Al momento del lancio ( $t=0$ ) si hanno le seguenti condizioni iniziali per velocità e posizione

$$v_x(0) = 0$$

$$x(0) = 0$$

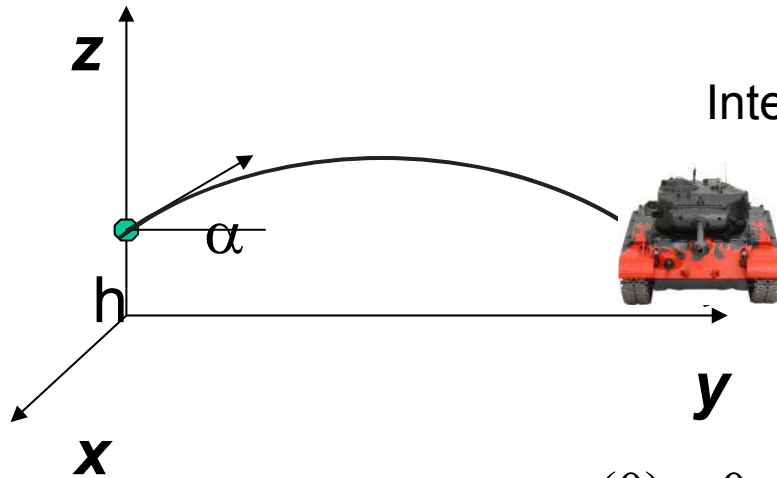
$$v_y(0) = v_0 \cos \alpha$$

$$y(0) = 0$$

$$v_z(0) = v_0 \sin \alpha$$

$$z(0) = h$$

# Esercitazione 3: Il moto di un proiettile



Ricordiamo che

$$v_x(0) = 0$$

$$v_y(0) = v_0 \cos \alpha$$

$$v_z(0) = v_0 \sin \alpha$$

Integrando

$$a_x = 0$$

$$a_y = 0$$

$$a_z = -g$$

Otteniamo

$$v_x = c_x$$

$$v_y = c_y$$

$$v_z = -gt + c_z$$

quindi

$$v_x = 0$$

$$v_y = v_0 \cos \alpha$$

$$v_z = -gt + v_0 \sin \alpha$$

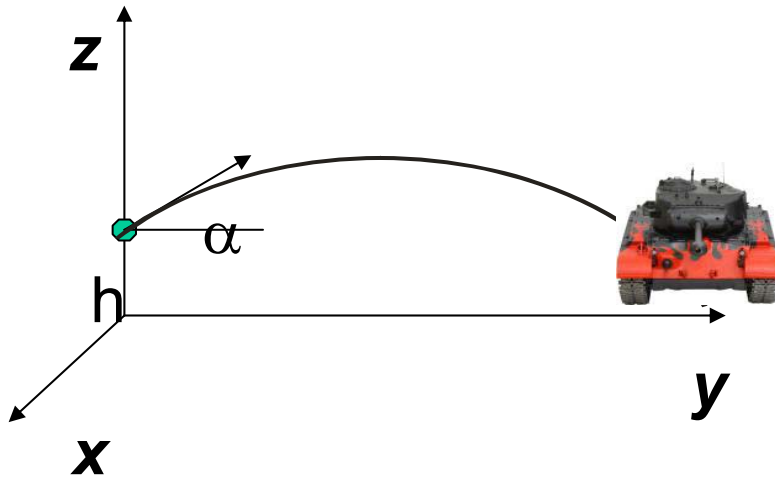
Integrando le velocità e considerando le condizioni iniziali della posizione

$$x = 0$$

$$y = (v_0 \cos \alpha)t$$

$$z = -\frac{1}{2}gt^2 + (v_0 \sin \alpha)t + h$$

# Esercitazione 3: Il moto di un proiettile



$$x = 0$$

$$y = (v_0 \cos \alpha)t$$

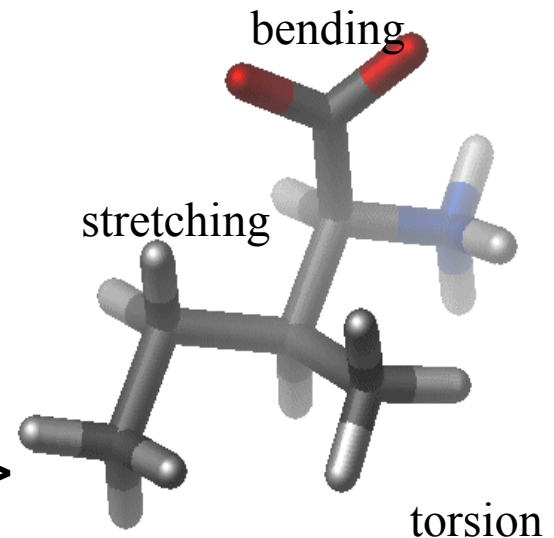
$$z = -\frac{1}{2}gt^2 + (v_0 \sin \alpha)t + h$$

L'equazione della traiettoria si ottiene esprimendo  $z$  in funzione di  $z=z(y)$

$$z = -\frac{1}{2}g \frac{y^2}{v_0^2 \cos^2 \alpha} + (\tan \alpha)y + h$$

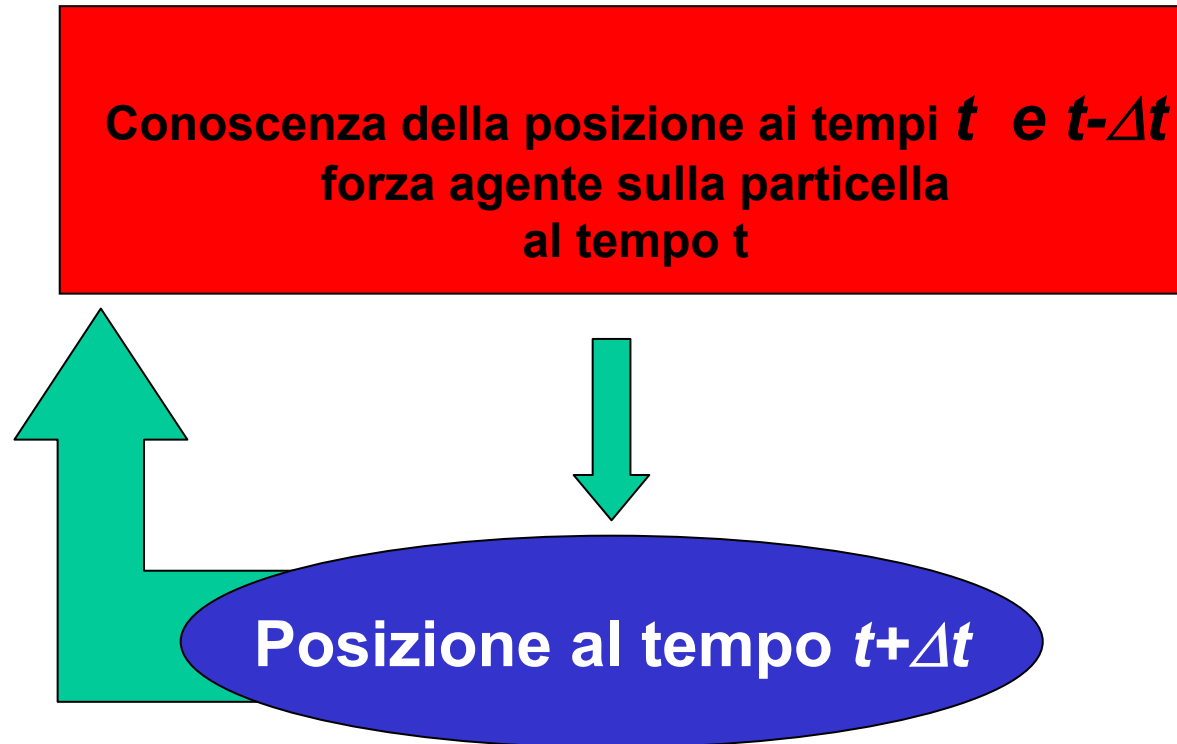
**Rappresenta un caso semplice in cui è possibile ricavare analiticamente la traiettoria**

**Una o più molecole sono una problema multicorpo ->**



# Algoritmo di verlet 1

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2$$



La traiettoria viene calcolata passo dopo passo in punti discreti

# Algoritmo di verlet 1

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2$$

**emacs proiettile.f**

Program Proiettile

C Assegnazione variabili

tstep = 0.01

mass = 1

alpha = 30.0

nstep = 100

v0 = 120.0

C gradi radianti

alpha = alpha \* 0.01745

C assegnazione posizioni iniziali

rx0 = 0.0

ry0 = 0.0

rz0 = 8.0

# Algoritmo di verlet 1

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2$$

rx = rx0

ry = ry0

rz = rz0

C assegnazione v iniziali

vx0 = 0.0

vy0 = v0 \* cos(alpha)

vz0 = v0 \* sin(alpha)

vxx = vx0

vyy = vy0

vzz = vz0

# Algoritmo di verlet 1

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2$$

C Calcolo posizioni t-dt

rxf = rx - tstep\*vxx

ryf = ry - tstep\*vyy

rzf = rz - tstep\*vzz

C Ciclo di integrazione

do i = 1, nstep

C forza al tempo t

fxx = 0

fyy = 0

fzz = - mass\*g

C Integrazione delle equazioni del moto

xx = 2.0 \* rx-rxf + tstep\*\*2.0\*(fxx/mass)

yy = 2.0\* ry-ryf + tstep\*\*2.0\*(fyy/mass)

zz = 2.0\* rz-rzf + tstep\*\*2.0\*(fzz/mass)

### C propagazione v

$$v_{xx} = (xx - r_{xf}) / (2.d0*tstep)$$

$$v_{yy} = (yy - r_{yf}) / (2.d0*tstep)$$

$$v_{zz} = (zz - r_{zf}) / (2.d0*tstep)$$

### C aggiorna posizioni t-dt

$$r_{xf} = rx$$

$$r_{yf} = ry$$

$$r_{zf} = rz$$

### C aggiorna posizioni correnti

$$rx = xx$$

$$ry = yy$$

$$rz = zz$$

### C traiettoria

write(6,\*) yy, zz

enddo

stop

end

# Algoritmo di verlet 1

Salviamo il file e compiliamo

**f77 -o proiettile proiettile.f**

Eseguiamo

**./proiettile > out**

**xmgrace out**

# Algoritmo di verlet 2: Istruzione if

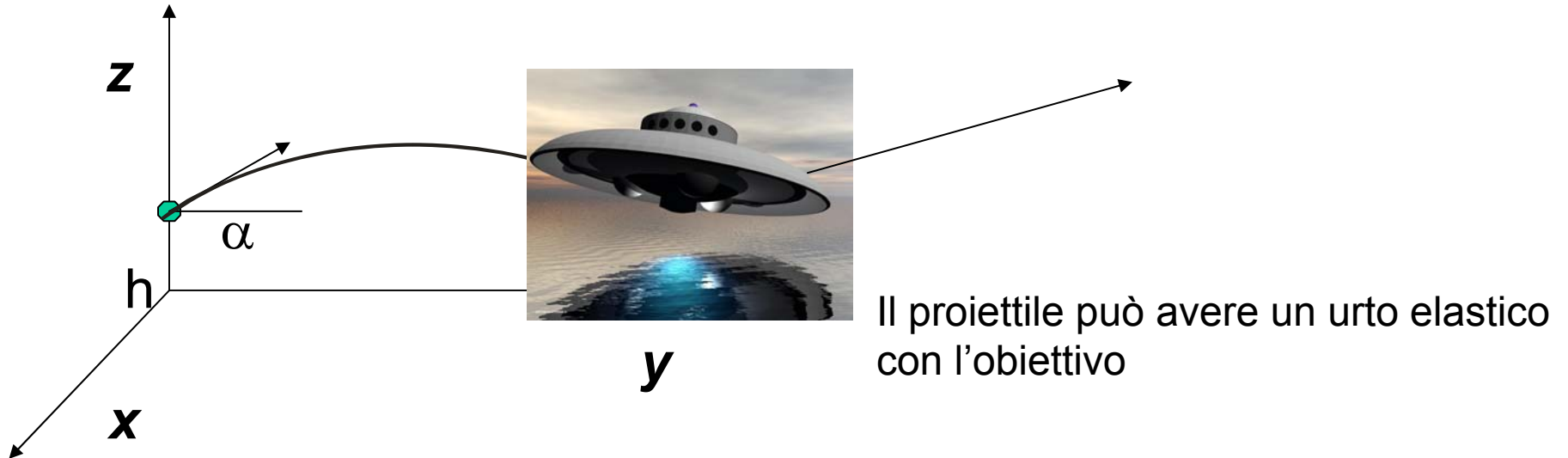
L'istruzione **if** crea un blocco di istruzioni che vengono eseguiti se si verifica una qualche condizione

```
Program Prova  
read(5,*) i  
if (i.lt.5) then  
    write(6,*) 'minore di 5'  
endif  
stop  
end
```

Minore di **lt** (lower than)  
Maggiore **gt** (greater than)  
Uguale **eq**  
Maggiore o uguale **ge**  
Minore o uguale **le**

# Algoritmo di verlet 2: Istruzione if

L'istruzione **if** ci servirà per introdurre nel programma proiettile2 l'effetto dell'urto con l'obiettivo



Il programma proiettile2.f è già pronto va solo modificato  
copiare nella propria directory **cp ../proiettile2.f** .

# Algoritmo di verlet 2: urto elastico

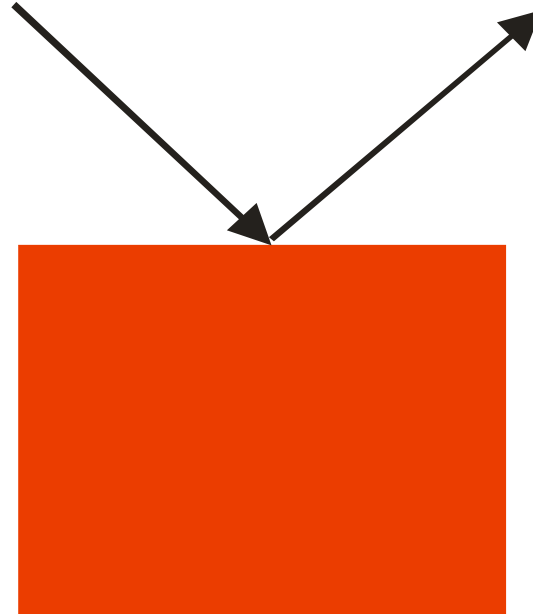
Copiare il file urto.f

```
cp ../Urto/urto.f .  
f77 -o urto urto.f  
./urto > out  
emacs urto.f
```

Quasi alla fine del programma c'è una riga di commento

Inserire il blocco if

```
if (rz.le.0) then  
    vzz= -vzz  
    vyy= vyy  
endif
```

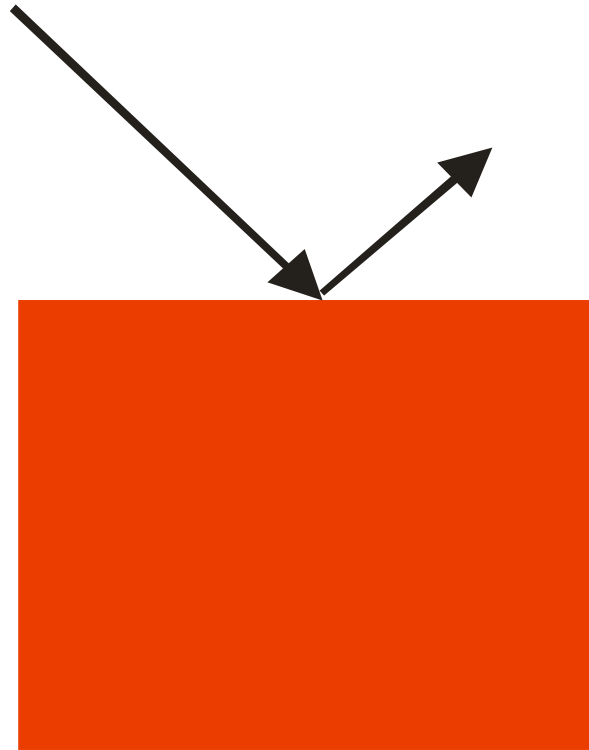


La componente z della velocità si inverte quella y resta invariata

# Algoritmo di verlet 2: urto parzialmente elastico

Inserire il blocco if

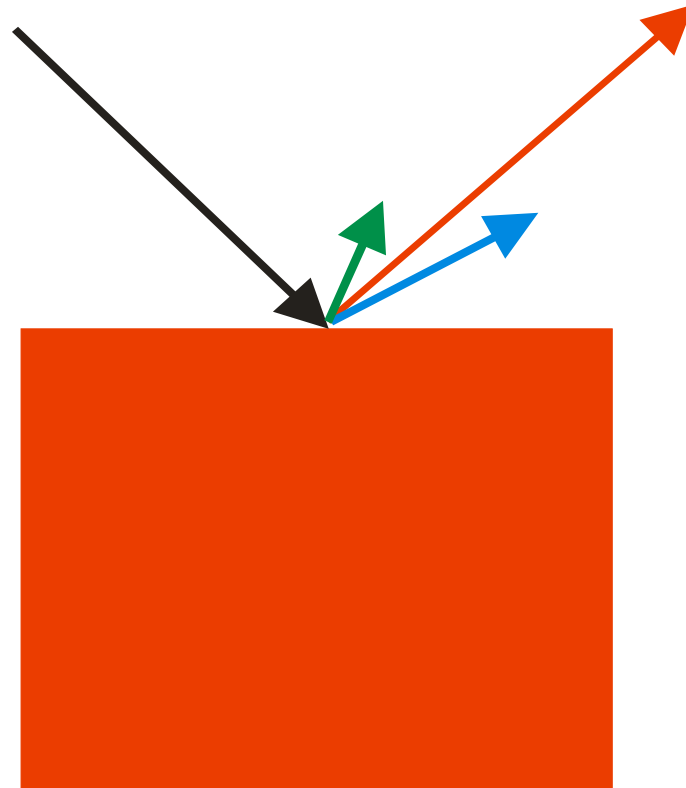
```
if (rz.le.0) then  
  vzz= -0.9*vzz  
  vyy= 0.9*vyy  
endif
```



# Algoritmo di verlet 2: scattering casuale

Inserire il blocco if

```
if (rz.le.0) then  
  vzz= -2*rand()*vzz  
  vyy= 2*rand()*vyy  
endif
```



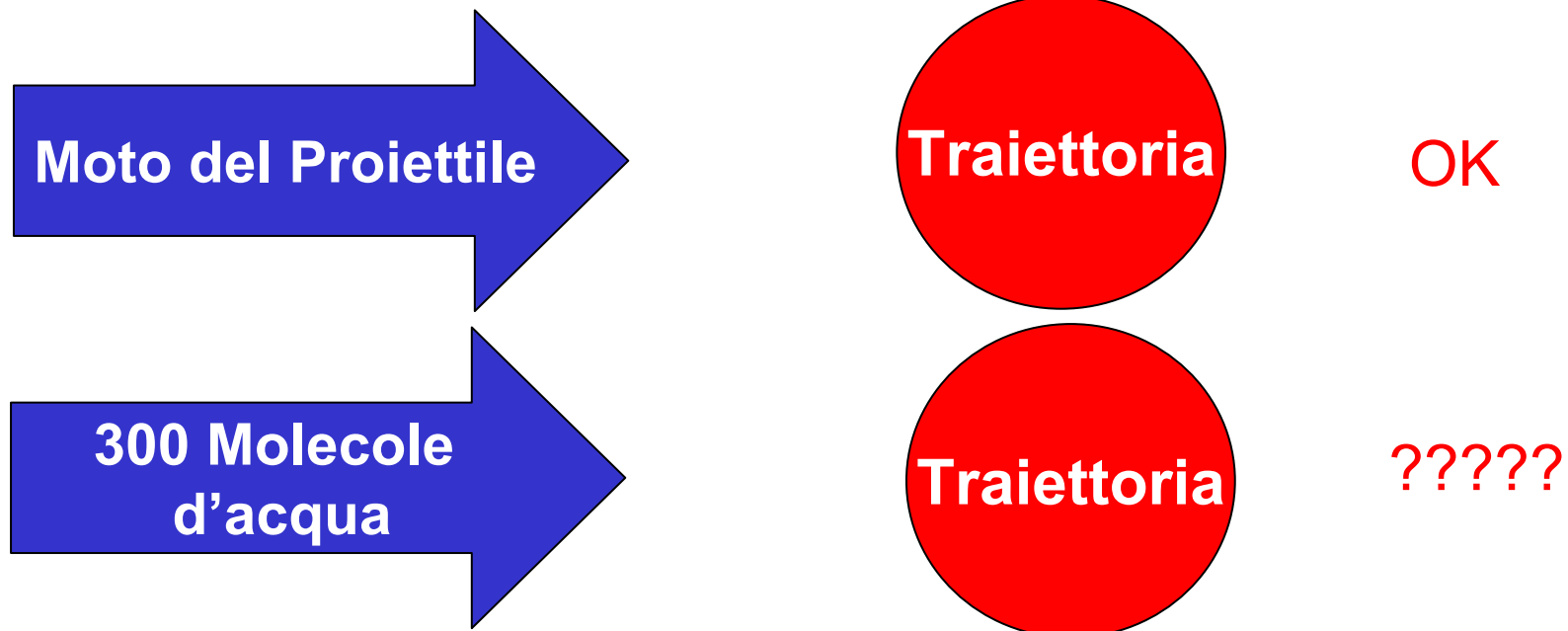
# Meccanica Statistica e Simulazioni Molecolari

Abbiamo visto come è possibile risolvere con l'**algoritmo di Verlet** il problema del moto di un corpo oppure di un sistema multicorpo (molecola oppure insieme di molecole)

Il moto di un proiettile soggetto al campo gravitazionale è un sistema **risolvibile analiticamente**. Nel caso di **sistemi multicorpo** questo non è quasi mai possibile

Un'altra differenza tra il semplice problema del proiettile e quello di un insieme di Atomi o molecole riguarda la natura dell'informazione

**La dinamica molecolare fornisce informazioni sulle posizioni e le velocità**



# Meccanica Statistica

Nel caso di un insieme di molecole d'acqua le quantità che si ottengono dalla simulazione **non sono quelle che ci interessano direttamente**

I dati sperimentali non si riferiscono a questo tipo di proprietà

Proprietà **mediate su un grande numero di particelle** e su un **certo intervallo di tempo**

**Come si ottengono le proprietà macroscopiche (termodinamiche) ?**

**Come vanno mediate?**

Bisogna introdurre il linguaggio della Meccanica Statistica

# Meccanica Statistica: Meccanica Quantistica

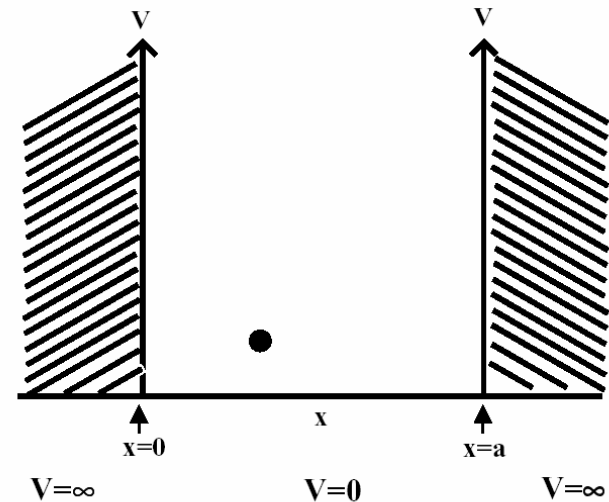
Un sistema quanto meccanico si può trovare in differenti stati

Ci interessiamo agli stati che sono autovettori dell'**Hamiltoniano** del sistema

Per ognuno di questi stati  $|i\rangle$  abbiamo che  $H|i\rangle = E_i|i\rangle$

Dove  $E_i$  sono le energie degli stati  $|i\rangle$

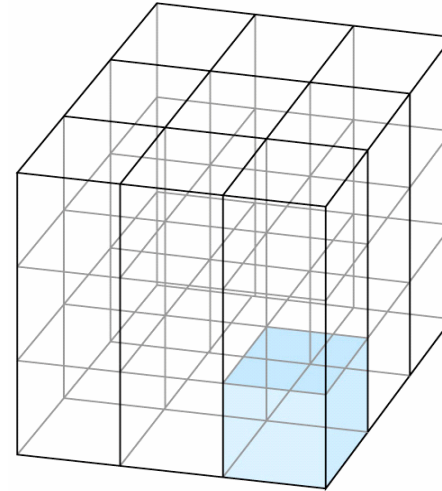
Vediamo un esempio: **la particella nella scatola**



$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left( n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

# Meccanica Quantistica: Degenerazione

Stati diversi presentano la stessa energia



$$\begin{aligned}\Psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) &= \Psi_{n_x}(x) \cdot \Psi_{n_y}(y) \cdot \Psi_{n_z}(z) \\ &= \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \cdot \sin\left(\frac{n_y \pi y}{a}\right) \cdot \sin\left(\frac{n_z \pi z}{a}\right)\end{aligned}$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = 3 \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} \begin{cases} \rightarrow \Psi_{1,1,2}(x, y, z) \\ \rightarrow \Psi_{1,2,1}(x, y, z) \\ \rightarrow \Psi_{2,1,1}(x, y, z) \end{cases}$$

# Meccanica Quantistica: Degenerazione

Nel caso dei sistemi che in genere vengono trattati nei libri di testo: (Particella nella scatola, oscillatore armonico etc.) la degenerazione è piccola

**I sistemi che interessano la Meccanica Statistica** (dell'ordine di un Numero di Avogadro di particelle  $10^{23}$ ) hanno un **livello di degenerazione "astronomicamente grande"**

Fissiamo ad esempio il Volume **V** il Numero di Particelle **N** e L'Energia **E**

Indichiamo come  $\Omega(\mathbf{N}, \mathbf{V}, \mathbf{E})$  il numero di **autostati compatibili con N V corrispondenti all'energia E**

Nel caso della particella nella scatola fissato il numero di particelle (1) il volume ( $a^3$ ) e L'energia al valore riportato in basso  $\Omega(\mathbf{N}, \mathbf{V}, \mathbf{E}) = 3$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = 3 \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2} \begin{array}{l} \rightarrow \Psi_{1,1,2}(x, y, z) \\ \rightarrow \Psi_{1,2,1}(x, y, z) \\ \rightarrow \Psi_{2,1,1}(x, y, z) \end{array}$$

# Meccanica Statistica

L'assunzione di base della meccanica statistica è la seguente:

**Un sistema con  $N$ ,  $V$  ed  $E$  fissato si può trovare in uno degli  $\Omega(N,V,E)$  stati possibili con uguale probabilità  $p=1/\Omega$**

La maggiorparte dei risultati della meccanica statistica segue da questo semplice (ma non banale) principio

Ricaviamo alcune conseguenze di questa assunzione

Consideriamo un sistema con energia totale  $E$

Il sistema consiste in due sottosistemi *debolmente interagenti* di energie  $E_1$  ed  $E_2$

La somma delle energie è uguale all'energia totale  $E_1 + E_2 = E$

Per una data scelta di  $E_1$  il numero totale di stati sarà  $\Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E_2)$

**Il numero di stati non è la somma ma il prodotto degli stati dei singoli sottoinsiemi**

# Meccanica Statistica

In seguito converrà avere una misura della degenerazione che sia additiva

La scelta più logica è il logaritmo naturale della degenerazione

$$\ln \Omega(E_1, E - E_1) = \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E - E_1)$$

I sottosistemi 1 e 2 possono scambiare energia: Quale è la distribuzione di energia più probabile?

Abbiamo detto che tutti gli stati che danno luogo ad un energia **totale**  $E$  sono ugualmente probabili. Vogliamo conoscere il valore di  $E_1$  più probabile

Condizione di massimo:

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega(E_1, E - E_1)}{\partial E_1} \right)_{N, V, E} = 0 \quad \text{oppure} \quad \left( \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}$$

# Meccanica Statistica

Introduciamo la seguente notazione  $\beta(E, V, N) \equiv \left( \frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial E} \right)_{N, V}$

Possiamo riscrivere le equazioni precedenti  $\left( \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}$

$$\beta(E_1, V_1, N_1) = \beta(E_2, V_2, N_2)$$

Se introduciamo energia unicamente nel sottosistema 1  $E_1 = E$  ci sarà un flusso di

Energia dal sistema 1 a quello 2 che si interromperà quando saranno soddisfatte le equazioni in alto

A questo punto il sistema è in equilibrio termico.

**Quando il sistema è all'equilibrio termico  $\ln \Omega$  del sistema totale è in un massimo**

# Meccanica Statistica

**Quando il sistema è all'equilibrio termico  $\ln \Omega$  del sistema totale è in un massimo**

Questo ci suggerisce che il  $\ln \Omega$  è connesso all'entropia

$$S(N, V, E) \equiv k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

Dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann

**Dall'assunzione iniziale:**

***“Un sistema con  $N$ ,  $V$  ed  $E$  fissato si può trovare in uno degli  $\Omega(N, V, E)$  stati possibili con uguale probabilità  $p=1/\Omega$ ”***

**Deriva che all'equilibrio termico l'entropia di un sistema composito raggiunge un massimo**

# Termodinamica: Equilibrio Termico

Nella vita di tutti i giorni ed anche nell'ambito della Termodinamica si dice che due corpi messi in contatto sono in equilibrio termico se le loro temperature sono uguali

La condizione che abbiamo ricavato è 
$$\left( \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}$$

oppure  $\beta(E_1, V_1, N_1) = \beta(E_2, V_2, N_2)$

Beta deve essere in relazione con la Temperatura

La definizione Termodinamica della Temperatura 
$$1/T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$$

Usando la definizione di Entropia  $S \equiv k_B \ln \Omega$

Troviamo che 
$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

# Sistema in contatto con un bagno termico

Adesso che abbiamo definito la temperatura verifichiamo cosa accade se mettiamo in contatto in sistema A con un bagno termico B molto grande

Il sistema totale è un sistema chiuso, l'energia totale  $E=E_B+E_A$

Supponiamo che il sistema A sia in un certo stato ad energia  $E_i$

Il bagno ha un energia  $E_B=E-E_i$  e la degenerazione del bagno è  $\Omega_B(E-E_i)$

La probabilità di trovare il sistema A nello stato ad energia  $E_i$  è

$$p_i = \frac{\Omega_B(E - E_i)}{\sum_j \Omega_B(E - E_j)}$$

Per calcolare  $\Omega_B(E-E_i)$  espandiamo il  $\ln \Omega(E-E_i)$  in serie di Taylor attorno ad  $E_i=0$

$$\ln \Omega_B(E - E_i) = \ln \Omega_B(E) - E_i \frac{\partial \ln \Omega_B(E)}{\partial E} + \dots$$

$$\frac{\partial \ln \Omega_B(E)}{\partial E} = \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\ln \Omega_B(E - E_i) = \ln \Omega_B(E) - E_i / k_B T + \dots$$

# Distribuzione di Boltzmann

Sostituiamo il risultato appena trovato:

$$\ln \Omega_B(E - E_i) = \ln \Omega_B(E) - E_i / k_B T + \dots$$

Nell'espressione della probabilità

$$p_i = \frac{\Omega_B(E - E_i)}{\sum_j \Omega_B(E - E_j)}$$

Otteniamo

$$p_i = \frac{\exp(-E_i / k_B T)}{\sum_j \exp(-E_j / k_B T)}$$

**Dall'assunzione iniziale:**

***“Un sistema con  $N$ ,  $V$  ed  $E$  fissato si può trovare in uno degli  $\Omega(N, V, E)$  stati possibili con uguale probabilità  $p=1/\Omega$ ”***

**Abbiamo ottenuto la distribuzione di Boltzmann per un sistema a temperatura  $T$**

# Funzione di Partizione

Una volta conosciuta la legge di distribuzione dell'energia possiamo calcolare  
L'energia media del sistema ad una data temperatura

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i = \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i / k_B T)}{\sum_j \exp(-E_j / k_B T)} =$$
$$- \frac{\partial \ln \sum_i \exp(-E_i / k_B T)}{\partial 1/k_B T} = - \frac{\partial \ln Q}{\partial 1/k_B T}$$

$Q$  è la funzione di partizione, in alcuni testi, secondo la notazione introdotta dallo stesso Boltzmann viene indicata come  $Z$  (Zustandsumme = Somma sugli Stati)

E' possibile ottenere le altre funzioni termodinamiche dalla conoscenza di  $Q$

Dalla termodinamica  $E = \frac{\partial F / T}{\partial 1/T}$

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left( \sum_i \exp(-E_i / k_B T) \right)$$

# Meccanica Statistica Classica

Grazie alla meccanica statistica adesso sappiamo come calcolare il valore medio di un certo osservabile  $A$

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i \exp(-E_i / k_B T) A_i}{\sum_j \exp(-E_j / k_B T)}$$

Dove  $A_i$  sono i valori dell'osservabile nello stato  $i$

Fino a questo momento abbiamo ricavato tutto nell'ipotesi quantomeccanica  
Per i nostri scopi vogliamo ottenere il limite classico

$$Q_{classica} = \frac{1}{h^{dN} N!} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[ \sum_i p_i^2 / (2m_i) + U(\mathbf{r}^N) \right] \right\}$$

Non la ricaviamo per intero ma capiamone il significato

# Meccanica Statistica Classica

$$Q_{quantistica} = \sum_i \exp(-E_i / k_B T)$$

E' una somma su tutti gli stati quantici. L'energia di un sistema classico è una funzione continua delle coordinate  $\mathbf{q}$  e dei momenti  $\mathbf{p}$

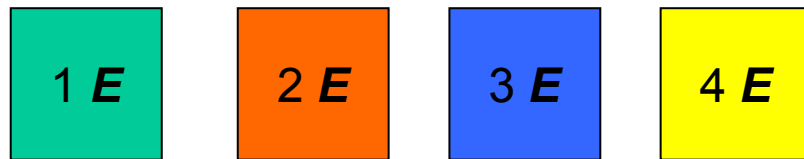
E' chiaro quindi che alla somma si sostituirà un integrale

$$Q_{classica} = \frac{1}{h^{dN} N!} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[ \sum_i p_i^2 / (2m_i) + U(\mathbf{r}^N) \right] \right\}$$

# Ergodicità

Finora abbiamo trattato il comportamento medio di un sistema multicorpo in senso puramente statistico

Abbiamo considerato diversi stati compatibili con una certa energia  $E$



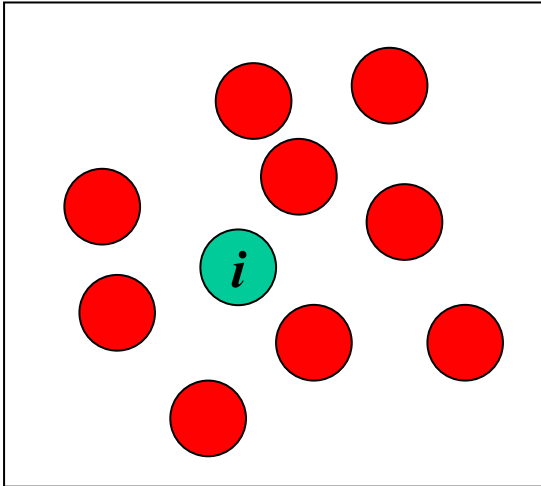
La media fatta sui diversi stati di un sistema è detta media sugli insiemi

In molti esperimenti si misurano delle quantità durante un certo **intervallo di tempo** **abbiamo una media temporale**

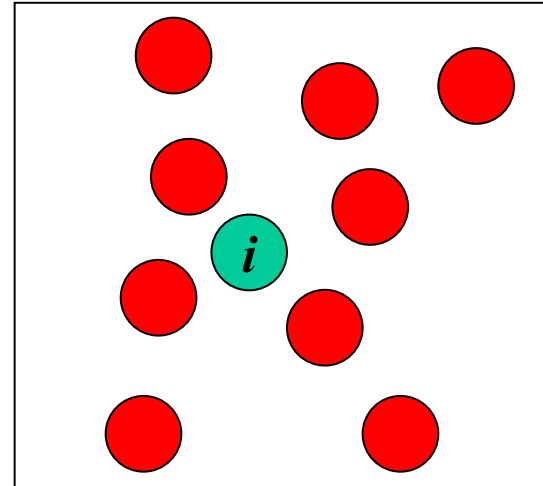
L'idea della dinamica molecolare è proprio quella di studiare il **comportamento medio di un sistema multicorpo** calcolando l'**evoluzione temporale di un sistema e mediando** la quantità di interesse **per un tempo sufficiente**

# Ergodicità: la densità di un liquido

Vediamo un esempio: vogliamo calcolare la densità  $\rho_i$  di un fluido ad una distanza  $r$  da un certo atomo  $i$



$t$



$t + \Delta t$

La densità attorno all'atomo  $i$  dipende dalle coordinate degli atomi circostanti  
Cambia con il tempo

Se assegnamo le posizioni e velocità iniziali degli atomi possiamo calcolare  
la densità in funzione del tempo

# Ergodicità: la densità di un liquido

In una simulazione di dinamica molecolare possiamo calcolare la densità mediata nel tempo

$$\overline{\rho}_i(r) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \rho(r; t')$$

Abbiamo assunto implicitamente che la densità media non dipende dalle condizioni iniziali di velocità e posizione

Se questo è vero il nostro risultato non cambierà se partiamo da diverse condizioni iniziali

Eseguiamo diverse simulazioni con diverse posizioni e velocità iniziali

$$\overline{\rho}_i(r) = \frac{\sum_{\substack{\text{condizioni} \\ \text{iniziali}}} \left( \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \rho(r; t') \right)}{n \text{ condizioni iniziali}}$$

# Ergodicità: la densità di un liquido

Consideriamo il caso limite in cui noi mediamo su tutte le  $\Omega(N, V, E)$  possibili condizioni iniziali

$$\frac{\sum_{\substack{\text{condizioni} \\ \text{iniziali}}} f(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0))}{n \text{ condizioni iniziali}} \rightarrow \frac{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0))}{\Omega(N, V, E)} = \left\langle f(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) \right\rangle_{NVE}$$

Questo tipo di media corrisponde alla media sugli insiemi

Adesso invertiamo l'ordine nelle operazioni di media facciamo prima quella sugli insiemi e poi quella temporale

$$\overline{\rho}_i(r) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \left\langle \rho_i(r; \mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0), t') \right\rangle_{NVE}$$

La media sugli insiemi non dipende dal tempo quindi la media temporale non ha effetto

$$\overline{\rho}_i(r) = \left\langle \rho_i(r; \mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0), t') \right\rangle_{NVE}$$

# Ergodicità: Dinamica Molecolare e Monte Carlo

$$\overline{\rho_i(r)} = \left\langle \rho_i(r; \mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0), t') \right\rangle_{NVE}$$

Questa equazione ci dice che se vogliamo calcolare la media di qualche proprietà che dipende dalle coordinate e dalle velocità possiamo fare due cose che sono equivalenti:

- A. Mediare questa quantità rispetto al tempo (Dinamica Molecolare)**
- B. Mediare questa quantità su diversi insiemi (Monte Carlo)**

# Metodi Monte Carlo

Gli algoritmi della Dinamica Molecolare (Verlet etc.) si basano sostanzialmente sulle leggi della Meccanica Newtoniana

Gli Algoritmi Monte Carlo si basano sulla Meccanica Statistica

Abbiamo visto che la funzione di partizione classica può essere scritta come

$$Q = c \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\left[-\frac{H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{k_B T}\right]$$

$H$  è l'Hamiltoniano del sistema =  $K + V$  (Energia Cinetica+Energia potenziale)

Il valore medio di una quantità osservabile  $A$  nel caso classico è:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}$$

# Metodi Monte Carlo

L'energia Cinetica è una funzione quadratica dei momenti ( $p=mv$ )

$$K = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}$$

Dal punto di vista dell'energia cinetica l'integrazione può essere fatta analiticamente

La difficoltà è nella parte che dipende dalle posizioni

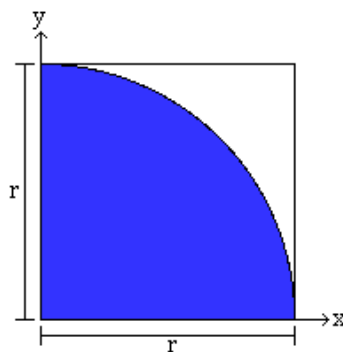
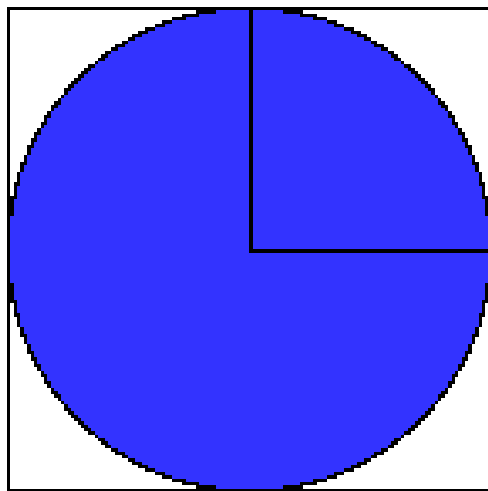
# Metodi Monte Carlo: Calcolo di $\pi$

Per metodi Monte-Carlo in generale si intende:

la risoluzione di un problema fisico o matematico tramite una riformulazione probabilistica del problema e la soluzione numerica di esso tramite l'uso di generatori di numeri casuali

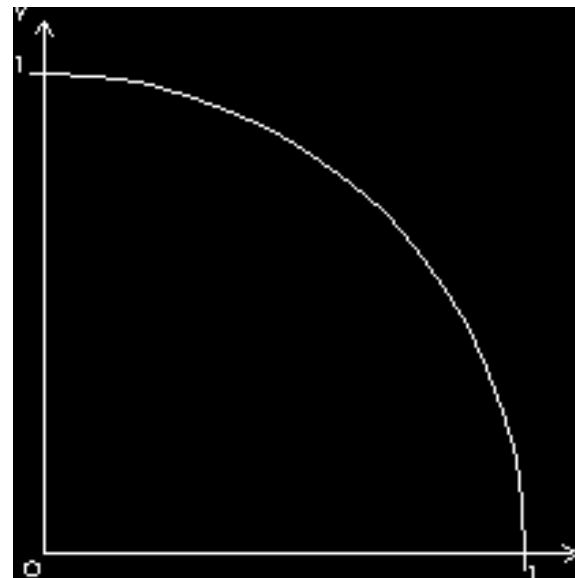
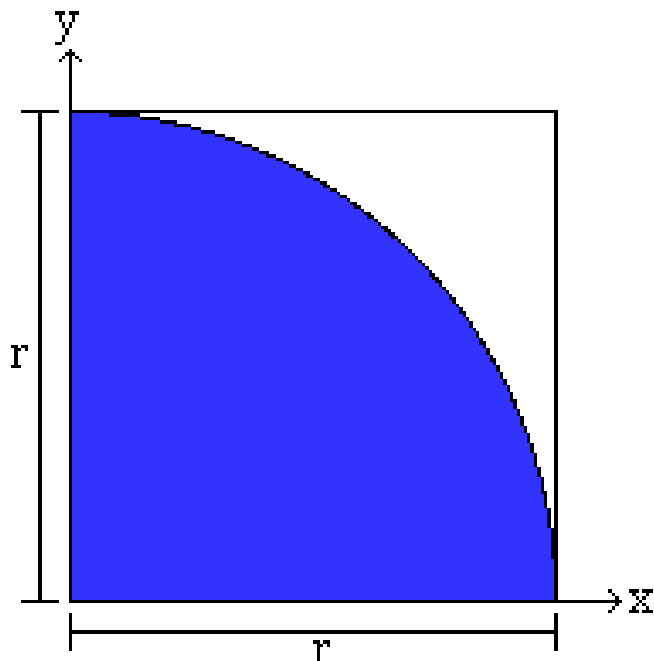
Vogliamo stimare il valore di  $\pi$

L'area di un cerchio di raggio  $r$  vale  $\pi r^2$ . L'area di un quadrante è  $\frac{1}{4}$  dell'area totale



$$\frac{1}{4} \pi r^2$$

# Metodi Monte Carlo: Calcolo di $\pi$



- 1) Generiamo una coppia di numeri random tra 0 ed  $r$
- 2) Calcoliamo la distanza dal centro  $\sqrt{x^2 + y^2}$
- 3) Se questa distanza è minore o uguale al raggio il punto è nello spicchio di cerchio
- 4) Calcoliamo il rapporto tra il numero di punti “caduti” nello spicchio ed il numero totale di punti generati

$$\frac{1/4 \pi r^2}{r^2} = \frac{1}{4} \pi$$

Il rapporto tra il numero di punti accettati e quelli totali moltiplicato per 4 tende a  $\pi$

# Calcolo di $\pi$ : il programma

# Metodi Monte Carlo: Importance Sampling

Similmente a quanto fatto nell'esercitazione supponiamo di voler calcolare un integrale monodimensionale  $I$

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

Dalla definizione di media abbiamo  $\langle f(x) \rangle = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx$

E quindi  $I = (b-a) \langle f(x) \rangle$

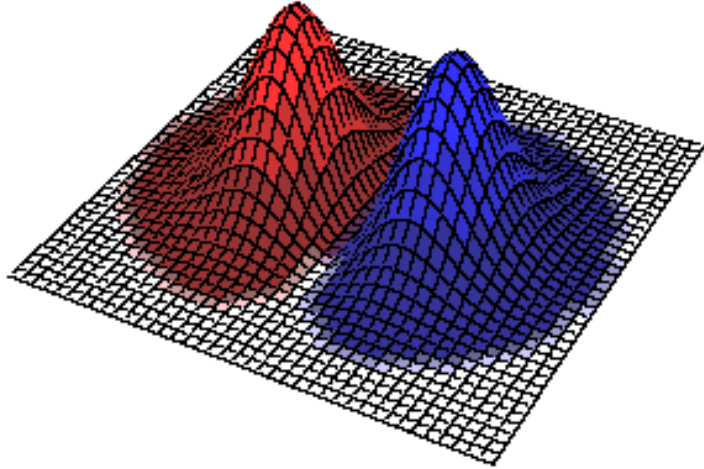
Calcoliamo la funzione in un certo numero di punti scelti a caso uniformemente nell'intervallo  $a, b$  e ne facciamo la media

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}$$

Il tipo di integrale che ci interessa è di questo tipo.

# Metodi Monte Carlo: Importance Sampling

Nella maggior parte dei punti scelti Il fattore di Boltzmann sarebbe molto piccolo.  
E' preferibile concentrare i punti nelle zone in cui il fattore di Boltzmann è grande



Caso Monodimensionale  
Come distribuiamo i punti non uniformemente  
secondo una certa densità di probabilità  $w(x)$ ?

$$I = \int_0^1 f(x) dx = \int_0^1 w(x) \frac{f(x)}{w(x)} dx$$

Supponiamo che  $w(x)$  sia la derivata di una funzione  $u(x)$  con  $u(0)=0$  ed  $u(1)=1$

Cambiando variabile di integrazione  $I$  può essere riscritto come

$$I = \int_0^1 du \frac{f[x(u)]}{w[x(u)]}$$

A questo punto basta generare  $L$  valori di  $u$  distribuiti uniformemente tra 0 ed 1

$$I \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]}$$

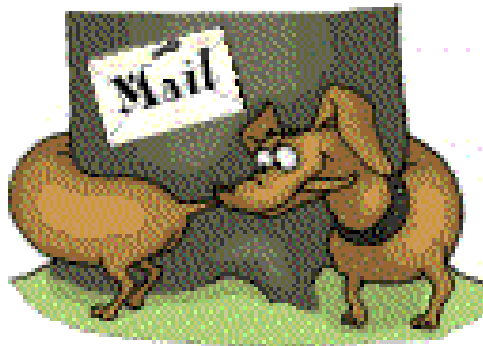
# Metodi Monte Carlo: Importance Sampling

Possiamo applicare l'importance sampling per calcolare l'integrale in basso?

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}$$

La risposta è ancora una volta no

Per trovare la trasformazione che ci metta in grado di generare punti con una densità di probabilità proporzionale al fattore di Boltzmann ci servirebbe conoscere analiticamente la funzione di partizione!



Ma in questo caso non serve fare delle simulazioni

# Metodi Monte Carlo: Algoritmo Metropolis

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}$$

Spesso siamo interessati alla parte della media che dipende dall'energia potenziale e dalle coordinate

Indichiamo con  $Z \equiv \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]$  La parte configurazionale della funzione di partizione

Il rapporto  $\exp^{-\beta U}/Z$  è la densità di probabilità di trovare il sistema in una configurazione attorno ad  $\mathbf{r}^N$

Chiamiamo questa quantità  $N(\mathbf{r}^N) \equiv \frac{\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]}{Z}$

Supponiamo di essere in grado di generare in maniera random dei punti secondo questa densità di probabilità

In media il numero di punti generati attorno ad un punto  $\mathbf{r}^N$  sarà uguale ad  $L N(\mathbf{r}^N)$  dove  $L$  è il numero totale di punti generati

# Metodi Monte Carlo: Algoritmo Metropolis

In altre parole

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L n_i A(\mathbf{r}_i^N)$$

Quale è la differenza tra questa equazione e quella ricavata per *Importance Sampling*?

$$I \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]}$$

Nel caso precedente noi conosciamo a priori la probabilità di campionamento

In altre parole conosciamo sia  $\exp^{-\beta U}$  che  $Z$

In questo caso conosciamo solo  $\exp^{-\beta U}$  ma non conosciamo la funzione di partizione

