



Università degli Studi di Roma "La Sapienza"  
Facoltà di Ingegneria  
C. L. M. in Ingegneria delle Nanotecnologie  
A.A. 2012-2013  
Programma del Corso di "Modelli e Tecniche di  
Simulazione Atomistica" (6 cfu)  
Prof. Giuseppe Zollo



### 1) Richiami di meccanica Lagrangiana e Hamiltoniana

Sistemi di  $N$  particelle e  $M$  gradi di libertà; coordinate generalizzate e momenti coniugati; spazio delle fasi: microstato e macrostato di un sistema; Lagrangiana di un sistema di  $N$  particelle e equazioni Lagrangiane del moto; Hamiltoniana di un sistema di  $N$  particelle e equazioni Hamiltoniane del moto.

### 2) Introduzione alla Meccanica Statistica

Grandezze fisiche macroscopiche; ensemble statistico; ipotesi di Gibbs (ergodica), funzione di distribuzione e densità dei microstati nello spazio delle fasi; considerazioni quantistiche sullo spazio delle fasi e quanto d'azione; misura statistica di una grandezza fisica; teorema di Liouville.

**Ensemble microcanonico:** funzione di distribuzione e funzione di partizione; definizione statistica dell'entropia e suo calcolo nell'ensemble microcanonico; equilibrio termico, meccanico, chimico e definizione statistica di temperatura, pressione, potenziale chimico; variabili intensive definite statisticamente e legame con le variabili termodinamiche; **Ensemble canonico:** funzione di distribuzione nell'ensemble canonico; densità di probabilità in energia e densità degli stati; funzione di partizione canonica; calcolo dell'entropia per un gas ideale nell'ensemble canonico; distribuzione di Maxwell e equipartizione. **Ensemble grancanonico:** funzione di distribuzione; funzione di partizione per i casi classico e quantistico; gran potenziale; gas perfetto e calcolo del potenziale chimico; distribuzione di Bose-Einstein per i bosoni; distribuzione di Fermi-Dirac per i fermioni

### 3) Metodo Monte-Carlo in meccanica statistica

Integrazione Monte-Carlo di integrali semplici; numeri casuali, pseudo-casuali e test di casualità; generatori di sequenze pseudo-casuali: generatore congruenziale lineare; campionamento d'importanza: metodo del rigetto e metodo di inversione; campionamento d'importanza in meccanica statistica: metodo Monte-Carlo; proprietà delle sequenze di Markov; algoritmo di Metropolis; aspetti tecnici dell'algoritmo di Metropolis: potenziali di interazione semplici a 2 corpi (potenziale di Lennard-Jones), condizioni al contorno periodiche, potenziale troncato e shift, unità ridotte, spostamento medio, moti di orientazione di molecole lineari e non lineari rigide; schema di Metropolis nell'ensemble canonico e regola di accettazione; Metropolis nell'ensemble microcanonico; schema di Metropolis nell'ensemble grancanonico e regole di accettazione per sottrazione/aggiunta di una particella.

### 4) Dinamica Molecolare classica

Introduzione e criteri di inizializzazione; calcolo delle forze per potenziali di interazione a 2 corpi e condizioni al contorno periodiche; aspetti tecnici e lista dei vicini (lista di Verlet); **integrazione delle equazioni del moto:** algoritmo di Verlet e sue proprietà (algoritmi Hamiltoniani, conservazione dell'energia a breve e lungo

termine, reversibilità); algoritmi alternativi di basso ordine: leap-frog, velocity-verlet, Beeman; algoritmi di ordine superiore: predictor-corrector; instabilità di Lyapunov. **Osservabili**. osservabili termodinamici: temperatura, teorema del Viriale e pressione, calore specifico a volume costante; conservazione dell'energia e correzione a lungo raggio; correzione per la pressione; osservabili strutturali: funzione di distribuzione radiale ed esempi per strutture solide (cristalline e amorfe), liquidi e gas. Diffusione e coefficiente di diffusione di specie diffondenti: equazioni di Green-Kubo; **Dinamica molecolare nell'ensemble canonico**: velocity rescaling e il problema delle fluttuazioni; termostato di Andersen; termostato di Nosè-Hoover: metodo della lagrangiana estesa, media temporale e media d'ensemble, equazioni del moto di Nosè-Hoover e loro interpretazione; limiti dell'algoritmo in presenza di più vincoli; termostato di Evans.

### 5) Potenziali classici

Procedura generale per la generazione della forma analitica di un potenziale di interazione; limiti dei potenziali classici a 2 corpi; il concetto di "potenziale a molti corpi": densità e coordinazione; il problema della trasferibilità; formula generale dei potenziali a molti corpi: termini a molti corpi e forme funzionali alla Lennard-Jones e alla Morse; potenziali metallici e proprietà di invarianza; potenziali a molti corpi per semiconduttori e strutture organiche: potenziale di Stillinger-Weber; potenziali Force-Field per semiconduttori e strutture organiche; potenziali di Tersoff; concetto del bond-order; parametri di Tersoff per il carbonio e il silicio.

### 6) Teoria quantistica dei sistemi a molti corpi

Breve richiamo di alcuni concetti di meccanica quantistica e teoria dei solidi; **funzione d'onda ed equazione di Schrödinger per sistemi a molti corpi**; approssimazioni frozen-core e Born-Oppenheimer (adiabatica); approssimazione di singolo elettrone e fattorizzazione della funzione d'onda elettronica; principio variazionale: stato fondamentale e principio di Rayleigh-Ritz; termine coulombiano di Hartree; principio di Pauli e determinante di Slater; equazione di Hartree-Fock e energia di "scambio"; il concetto di "correlazione"; **dinamica molecolare tight-binding**: metodo tight-binding; energia di "band-structure" e termine repulsivo; parametrizzazione e trasferibilità; diagonalizzazione della matrice hamiltoniana: autostati di singolo elettrone; teorema di Hellmann-Feynman e calcolo delle forze; dinamica molecolare canonica: velocity rescaling e implementazione del termostato di Nosè-Hoover.

### 7) Cenni alla teoria del funzionale densità

**La teoria del funzionale densità indipendente dal tempo**: primo e secondo teorema di Hohenberg-Kohn; formulazione di Kohn-Sham e sistema associato di elettroni indipendenti; il funzionale di scambio-correlazione, approssimazione LDA e GGA.

**Soluzioni dell'equazione di Kohn-Sham**: le condizioni al contorno periodiche, sviluppo delle funzioni d'onda in onde piane; il concetto di pseudo-potenziale; auto-consistenza e algoritmi di minimizzazione; calcolo delle forze mediante il teorema di Hellmann-Feynman.

I testi consigliati sono:

**Materiale didattico a cura del docente distribuito durante le lezioni.**

Per approfondimenti si consiglia:

- 1) Per il primo e il secondo capitolo: C. Kittel “Elementary Statistical Physics” John Wiley & Sons
- 2) per il terzo e il quarto capitolo Frenkel-Smit “Understanding Molecular Simulation”; Academic Press; Allen; Tildsley “Computer Simulation of Liquids”; Ed. Oxford Science;
- 3) per il quinto capitolo: F. Ercolessi “A molecular dynamics primer” WWW: <http://www.fisica.uniud.it/~ercolessi/>
- 4) per il sesto e il settimo capitolo: M.P. Marder “ Condensed Matter Physics” (Cap. 6; 7; 8; 9) John Wiley & Sons. R. M. Martin “Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods”, Cambridge University Press.