

# Aspetti strutturali dei vetri

## 2- metodi computazionali per lo studio della struttura

Giorgio F. Signorini  
Università di Firenze (IT)

Corso “Materiali ceramici e vetro”  
Anno Accademico 2019-20



## Campi di forza empirici in modelli di sistemi chimici

- ❖ campi di forza empirici
- ❖ campo di forza tra atomi
- ❖ un semplice campo di forza molecolare
- ❖ un semplice campo di forza molecolare
- ❖ solidi covalenti
- ❖ solidi covalenti:  $\text{SiO}_2$
- ❖ parametri di potenziale
- ❖ Riassunto: campi di forza empirici

Metodi Monte Carlo

Metodi di Dinamica Molecolare

Esempi di studi computazionali

Reverse Monte Carlo

Bibliografia

Quesiti

# Campi di forza empirici in modelli di sistemi chimici

## ***campi di forza empirici***

- Il cuore dei principali metodi computazionali<sup>1</sup> applicabili ad un sistema chimico è il *campo di forze*: cioè, la descrizione analitica delle interazioni tra le particelle (atomi o molecole), da cui si possono calcolare le proprietà del sistema.
- Per calcolare queste interazioni si possono usare
  1. metodi quantomeccanici *ab initio* e semiempirici:  
si risolvono equazioni di Schrödinger complete o approssimate
  2. metodi “**empirici**”:  
si usa l'approssimazione di Born-Oppenheimer: i nuclei sono soggetti ad un campo di forze medio creato dagli elettroni.  
Il campo di forze è espresso in funzione delle coordinate nucleari e contiene parametri ottenuti da calcoli quantomeccanici e/o raffinati su dati sperimentali

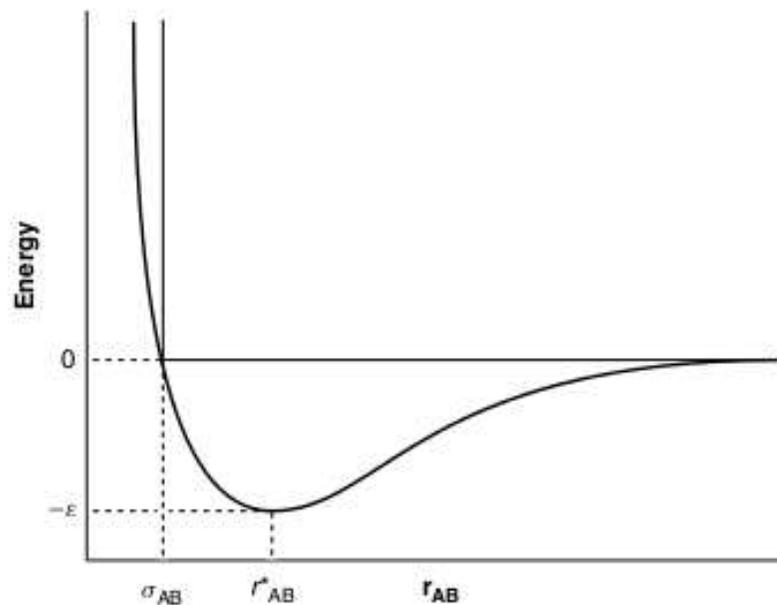
Noi consideriamo solo questi ultimi.

---

<sup>1</sup> non il Reverse Monte Carlo, vedi avanti

## *campo di forza tra atomi*

Esempio: tra due atomi di un gas nobile ci sono interazioni di tipo dispersivo-repulsivo (Van der Waals):



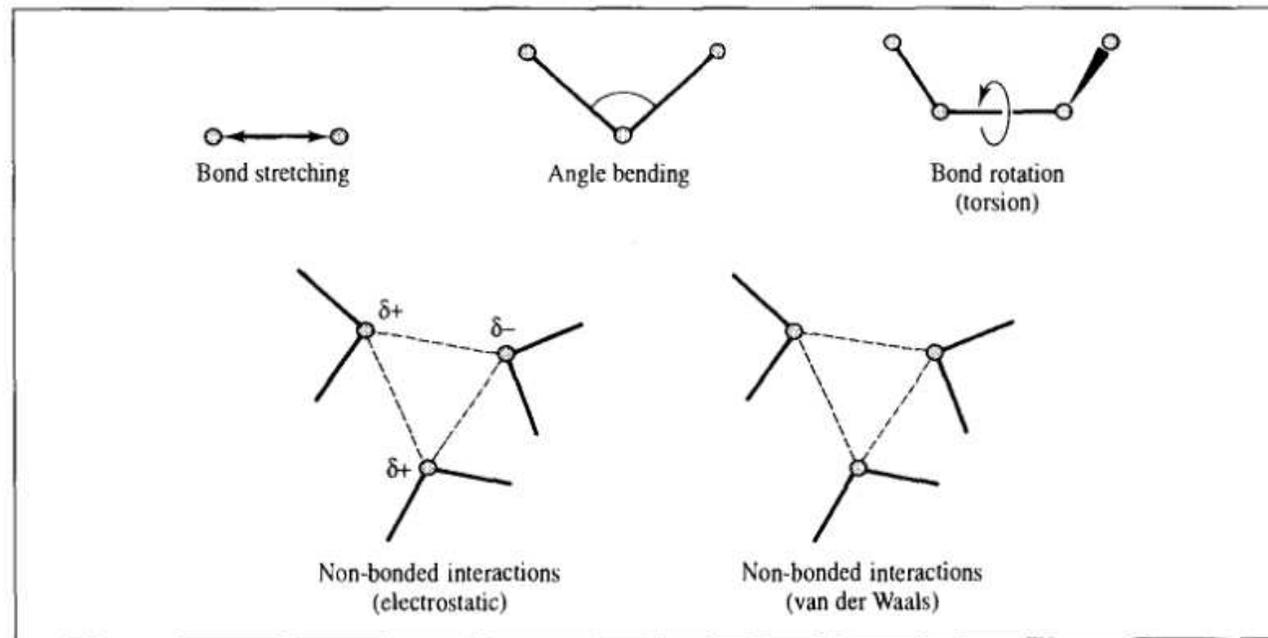
- a brevi distanze: repulsiva
- a lunghe distanze: attrattiva

Si può rappresentare ad es. con l'espressione di Lennard-Jones

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

## *un semplice campo di forza molecolare*

Se il sistema è composto di molecole ben definite, è conveniente considerare in modo separato le interazioni tra atomi **legati** (distanze e angoli di legame) e quelle tra atomi **non legati**:



- atomi non-legati possono appartenere alla stessa molecola o a molecole diverse (interazioni **intra-** e **inter-molecolari**)
- oltre alle interazioni di **Van der Waals** dispersivo-repulsive ci sono anche interazioni **elettrostatiche** tra cariche formali presenti sui nuclei non-legati

## un semplice campo di forza molecolare

L'espressione analitica del campo di forza contiene tutti questi termini. Una forma molto usata è:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\mathbf{r}^N) = & \sum_{\text{bonds}} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{\text{torsions}} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \end{aligned}$$

Ad esempio, il termine torsionale ha questo andamento:

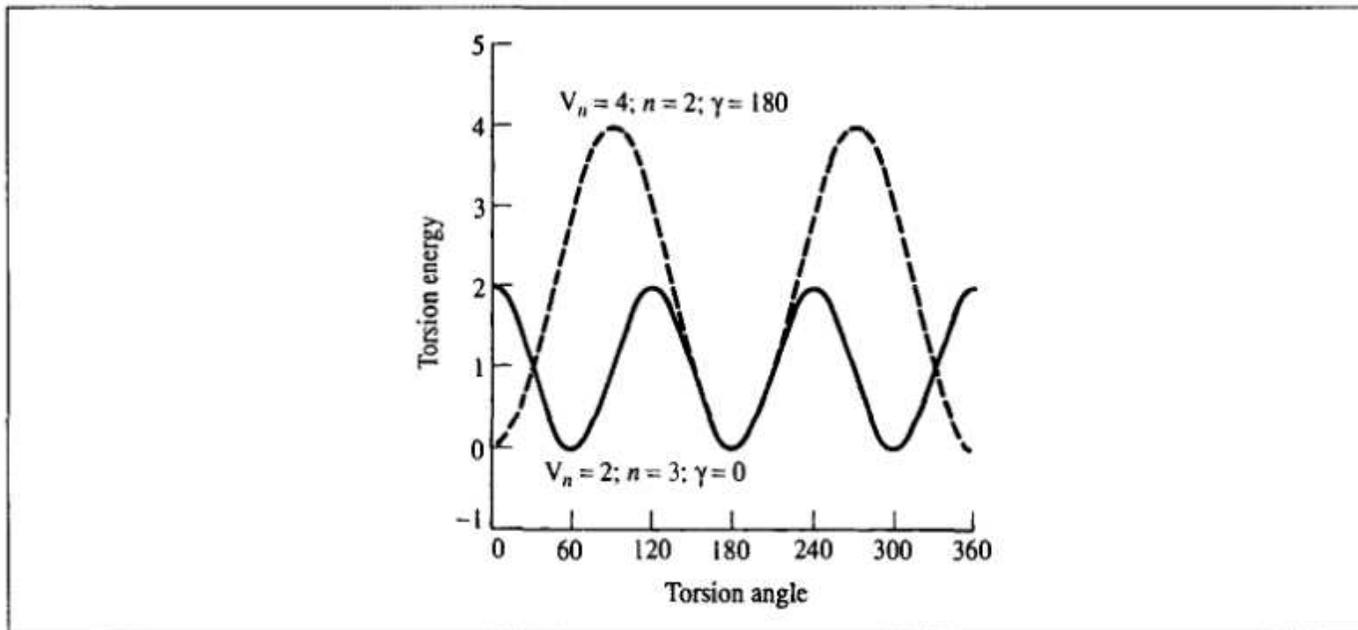


Fig. 4.7: Torsional potential varies as shown for different values of  $V_n$ ,  $n$  and  $\gamma$ .

## **solidi covalenti**

In molti materiali che formano vetri (es.  $AX_2$  con  $A = \text{Si, Ge}$  e  $X = \text{O, S, Se, Te}$ ) non ci sono molecole separate, ma un reticolo di legami  $A - X$  con carattere **misto ionico-covalente**

In composti puramente ionici ci sono solo interazioni “non-legate”; il potenziale è composto dei soli tre termini **elettrostatico**, **repulsivo** e **dispersivo**, in cui l’esponente del termine repulsivo può essere  $n < 12$ :

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{A}{r_{ij}^n} - \frac{C}{r_{ij}^6} \right)$$

In un solido covalente ci sono solo interazioni “legate”; tuttavia un tale modello presuppone la conoscenza *a priori* della mappa dei legami interatomici, che non è disponibile in un vetro.

Perciò anche nei vetri a carattere misto ionico-covalente si usa un potenziale non-legato, che permette formarsi e disfarsi di legami; esso può includere, oltre al termine a coppie, un termine a tre corpi (interazione angolare non-armonica):

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \mathcal{V}_{ij}(r) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \sum_{k=j+1}^N \mathcal{V}_{ijk}(r, r', \theta)$$

## ***solidi covalenti:*** SiO<sub>2</sub>

Esempio: simulazioni di SiO<sub>2</sub> in varie fasi cristalline e nella fase vetrosa (Vashishta et al. [11])

fig/Vashishta-Fig\_1.jpg

fig/Vashishta-eq2\_V2.jpg

fig/Vashishta-eq3\_V3.jpg

## parametri di potenziale

- I parametri di potenziale, come  $q_i$ ,  $\sigma_{ij}$ ,  $\epsilon_{ij}$ ,  $A$ ,  $C$ , etc., non sono diversi per ogni atomo ma sono caratteristici di una **specie** o di una **coppia di specie** atomiche (Si, O, etc.). Ad esempio:

	$Z$	$\alpha$		
Si	1.60	0.00		
O	-0.80	2.40		
	$\eta$	$H$		
Si-Si	11	0.057		
Si-O	9	11.387		
O-O	7	51.692		
	$B$	$l$	$\bar{\theta}$	$r_0$
$A-X-A$	1.40	1.0	141.00	2.60
$X-A-X$	0.35	1.0	109.47	2.60

- In genere i parametri **non sono esportabili** da una sostanza ad un'altra; in sostanze diverse sono simili, ma non uguali
- si ottengono da un raffinamento su calcoli *ab initio* e su proprietà misurate

## *Riassunto: campi di forza empirici*

- In metodi di simulazione classici di sistemi vetrosi si usano campi di forza empirici espressi in funzione delle coordinate atomiche
  - essi contengono parametri raffinati su calcoli quantomeccanici o su proprietà misurate
  - un campo di forza atomistico può contenere termini
    - “legati” (distanze e angoli di legame)
    - “non legati” (interazioni elettrostatiche e repulsivo-dispersive)
- In simulazione di vetri si usano in genere solo termini “non legati”
- i parametri del campo di forza non sono direttamente esportabili da una sostanza a un'altra

Campi di forza empirici in  
modelli di sistemi chimici

---

## Metodi Monte Carlo

- ❖ Medie termodinamiche
- ❖ Metodo MC: generalità
- ❖ MC: random walk
- ❖ algoritmo MC
- ❖ MC: *random walk* in presenza di barriere
- ❖ calcolo di  $g(r)$
- ❖  $g(r)$ : esempio
- ❖ Riassunto: simulazioni Monte Carlo

Metodi di Dinamica  
Molecolare

---

Esempi di studi  
computazionali

---

Reverse Monte Carlo

---

Bibliografia

---

Quesiti

---

# Metodi Monte Carlo

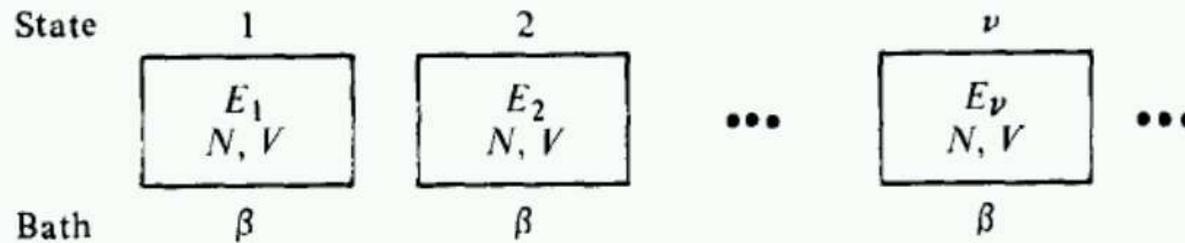
## ***Medie termodinamiche***

**Il sistema osservato è la media statistica di un insieme di stati microscopici compatibili con il suo stato termodinamico.**

## Medie termodinamiche

Il sistema osservato è la media statistica di un insieme di stati microscopici compatibili con il suo stato termodinamico.

Ad es. un sistema chiuso a  $V$  e  $T$  costanti (insieme *canonico* o insieme “ $(N, V, T)$ ”)



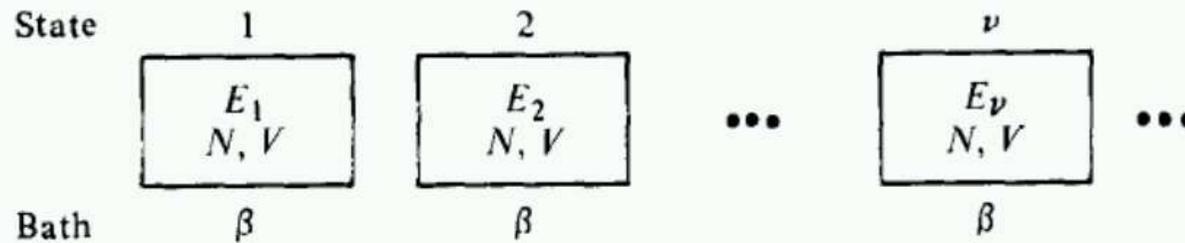
**Fig. 3.2.** Assembly of states for a closed system in a heat bath.

$$\left(\beta = \frac{1}{k_B T}\right)$$

## Medie termodinamiche

Il sistema osservato è la media statistica di un insieme di stati microscopici compatibili con il suo stato termodinamico.

Ad es. un sistema chiuso a  $V$  e  $T$  costanti (insieme *canonico* o insieme “ $(N, V, T)$ ”)



**Fig. 3.2.** Assembly of states for a closed system in a heat bath.

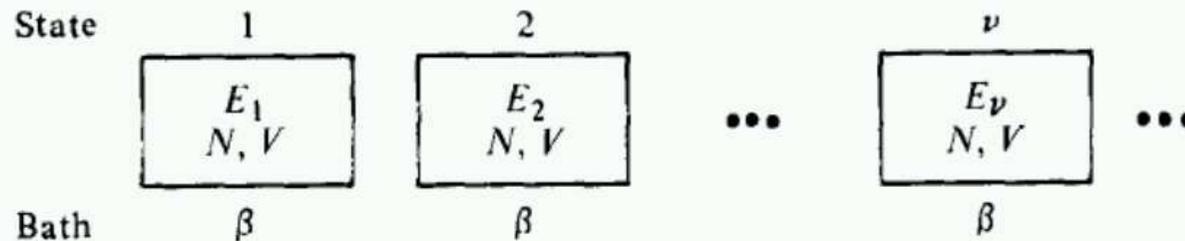
$$\left(\beta = \frac{1}{k_B T}\right)$$

- l'energia totale  $E$  non è fissa (si scambia con il termostato)

## Medie termodinamiche

Il sistema osservato è la media statistica di un insieme di stati microscopici compatibili con il suo stato termodinamico.

Ad es. un sistema chiuso a  $V$  e  $T$  costanti (insieme *canonico* o insieme “ $(N, V, T)$ ”)



**Fig. 3.2.** Assembly of states for a closed system in a heat bath.

$$\left(\beta = \frac{1}{k_B T}\right)$$

- l'energia totale  $E$  non è fissa (si scambia con il termostato)
- la probabilità di avere lo stato  $i$  a energia  $E_i$  è

$$p_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

## Medie termodinamiche

**Il sistema osservato è la media statistica di un insieme di stati microscopici compatibili con il suo stato termodinamico.**

Ad es. un sistema chiuso a  $V$  e  $T$  costanti (insieme *canonico* o insieme “ $(N, V, T)$ ”)

- l'energia totale  $E$  non è fissa (si scambia con il termostato)
- la probabilità di avere lo stato  $i$  a energia  $E_i$  è

$$p_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

- la media di una grandezza  $A$  il cui valore nello stato  $i$  è  $A_i$  è la media pesata

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i p_i A_i}{\sum_i p_i} = \frac{\sum_i A_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}$$

## Medie termodinamiche

**Il sistema osservato è la media statistica di un insieme di stati microscopici compatibili con il suo stato termodinamico.**

Ad es. un sistema chiuso a  $V$  e  $T$  costanti (insieme *canonico* o insieme “ $(N, V, T)$ ”)

- l'energia totale  $E$  non è fissa (si scambia con il termostato)
- la probabilità di avere lo stato  $i$  a energia  $E_i$  è

$$p_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

- la media di una grandezza  $A$  il cui valore nello stato  $i$  è  $A_i$  è la media pesata

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i p_i A_i}{\sum_i p_i} = \frac{\sum_i A_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}$$

ad es. in un gas perfetto l'energia  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$

## Medie termodinamiche

**Il sistema osservato è la media statistica di un insieme di stati microscopici compatibili con il suo stato termodinamico.**

Ad es. un sistema chiuso a  $V$  e  $T$  costanti (insieme *canonico* o insieme “ $(N, V, T)$ ”)

- l'energia totale  $E$  non è fissa (si scambia con il termostato)
- la probabilità di avere lo stato  $i$  a energia  $E_i$  è

$$p_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

- la media di una grandezza  $A$  il cui valore nello stato  $i$  è  $A_i$  è la media pesata

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i p_i A_i}{\sum_i p_i} = \frac{\sum_i A_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}$$

ad es. in un gas perfetto l'energia  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$

In generale  $\langle A \rangle$  si può calcolare facendo una statistica sugli  $i$ , cioè **costruendo un campione con la corretta composizione**

## *Metodo MC: generalità*

Nel metodo Monte Carlo (MC)

- si fa un modello del sistema:
  - numero  $N$  di particelle e volume  $V$
  - forma del campione (es. cubo)
  - campo di forza
  - ...

## *Metodo MC: generalità*

Nel metodo Monte Carlo (MC)

- si fa un modello del sistema:
  - numero  $N$  di particelle e volume  $V$
  - forma del campione (es. cubo)
  - campo di forza
  - ...
- si generano a caso configurazioni del modello

## ***Metodo MC: generalità***

Nel metodo Monte Carlo (MC)

- si fa un modello del sistema:
  - numero  $N$  di particelle e volume  $V$
  - forma del campione (es. cubo)
  - campo di forza
  - ...
- si generano a caso configurazioni del modello
- se ne calcola l'energia  $E_i$

## Metodo MC: generalità

Nel metodo Monte Carlo (MC)

- si fa un modello del sistema:
  - numero  $N$  di particelle e volume  $V$
  - forma del campione (es. cubo)
  - campo di forza
  - ...
- si generano a caso configurazioni del modello
- se ne calcola l'energia  $E_i$
- si conservano solo quelle che corrispondono a un certo criterio (Metropolis), fatto in modo che l'insieme tenda alla distribuzione statistica corretta (es. insieme canonico)  
 $\rightarrow p_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$

# Metodo MC: generalità

Nel metodo Monte Carlo (MC)

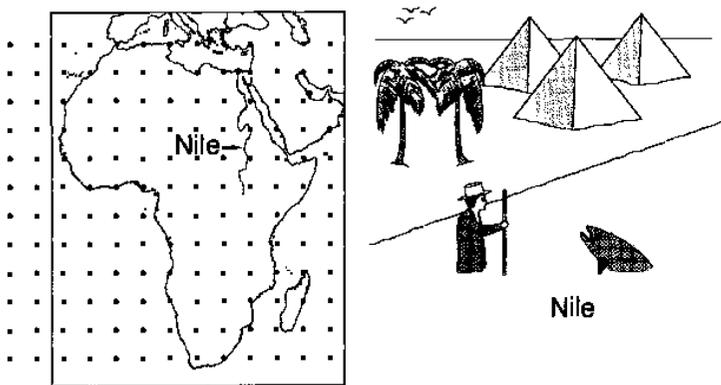
- si fa un modello del sistema:
  - numero  $N$  di particelle e volume  $V$
  - forma del campione (es. cubo)
  - campo di forza
  - ...
- si generano a caso configurazioni del modello
- se ne calcola l'energia  $E_i$
- si conservano solo quelle che corrispondono a un certo criterio (Metropolis), fatto in modo che l'insieme tenda alla distribuzione statistica corretta (es. insieme canonico)  
 $\rightarrow p_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$
- problema: solo una piccolissima parte delle configurazioni possibili dà un contributo a  $p_i$ ; la stragrande maggioranza<sup>2</sup> ha energia così alta che  $p_i = 0$

---

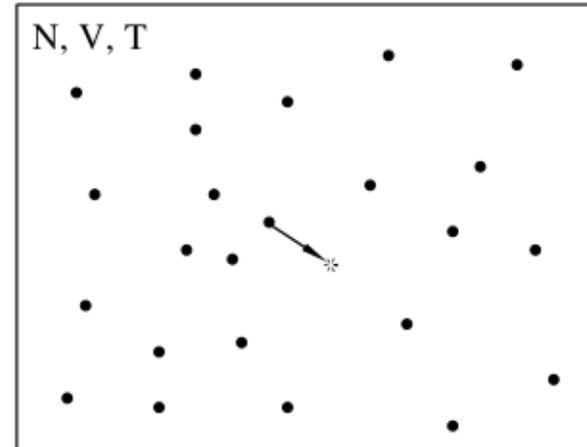
<sup>2</sup>Si può calcolare (cfr. Frenkel and Smit [4]) che in un sistema di 100 sfere rigide vicino al punto di congelamento solo una configurazione su  $10^{260}$  dà energia non infinita

## MC: random walk

Le configurazioni si generano in sequenza, partendo da una con  $p_i > 0$ , e facendo piccoli spostamenti secondo un **percorso casuale (random walk)**. Questo è fatto per aumentare l'efficienza del campionamento:

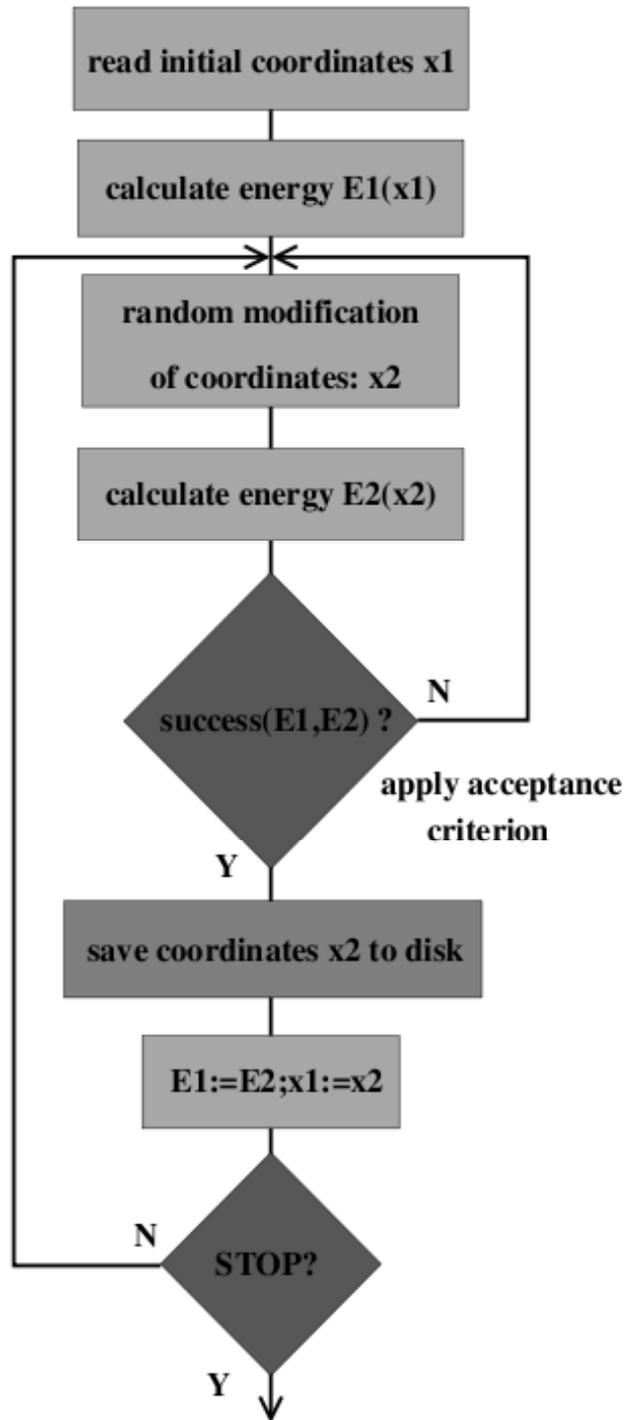


**Figure 3.1:** Measuring the depth of the Nile: a comparison of conventional quadrature (left), with the Metropolis scheme (right).



Se si vuole misurare la *qualità media dell'acqua* in un'area, conviene campionare lungo i corsi d'acqua, non su una griglia regolare!

## Monte Carlo Algorithm



## MC: random walk *in presenza di barriere*

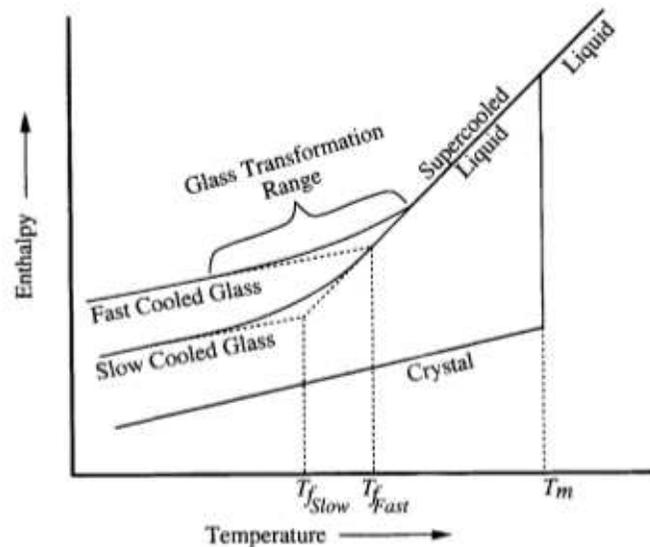
Se la strategia di *random walk* non è ottimale, il sistema può restare “intrappolato” in una buca di potenziale secondaria, senza trovare quella principale che è al di là di un’alta ( $\gg k_B T$ ) barriera.



fig/double\_well.jpg

## MC: random walk in presenza di barriere

Se la strategia di *random walk* non è ottimale, il sistema può restare “intrappolato” in una buca di potenziale secondaria, senza trovare quella principale che è al di là di un’alta ( $\gg k_B T$ ) barriera.



fig/double\_well.jpg

Partendo dalla struttura del liquido, il sistema non raggiunge quella del cristallo neanche a  $T < T_m$  (la struttura del cristallo è “lontana”). Di fatto si ottiene la **struttura di un vetro!**

## *calcolo di $g(r)$*

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\langle n(\mathbf{r}) \rangle}{\langle n(\mathbf{r}) \rangle_{nonc}}$$

## calcolo di $g(r)$

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\langle n(\mathbf{r}) \rangle}{\langle n(\mathbf{r}) \rangle_{nonc}}$$

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle n^{AB}(r, \Delta) \rangle}{n^{AB}(r, \Delta)_{ideale}}$$

## calcolo di $g(r)$

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\langle n(\mathbf{r}) \rangle}{\langle n(\mathbf{r}) \rangle_{nonc}}$$

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle n^{AB}(r, \Delta) \rangle}{n^{AB}(r, \Delta)_{ideale}} = \frac{\frac{1}{T} \frac{1}{N_A} \sum_{t=1}^T \sum_{i=1}^{N_A} n_{it}^{AB}(r, \Delta)}{\rho_B 4\pi r^2 \Delta}$$

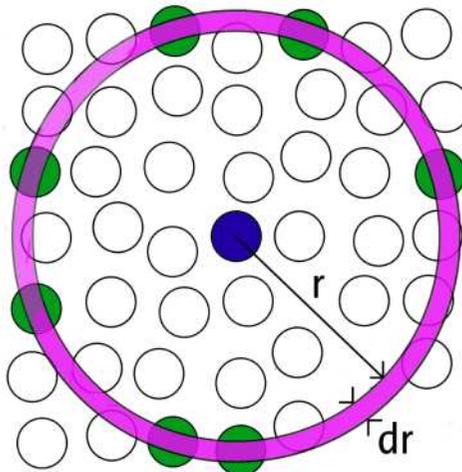
## calcolo di $g(r)$

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\langle n(\mathbf{r}) \rangle}{\langle n(\mathbf{r}) \rangle_{nonc}}$$

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle n^{AB}(r, \Delta) \rangle}{n^{AB}(r, \Delta)_{ideale}} = \frac{\frac{1}{T} \frac{1}{N_A} \sum_{t=1}^T \sum_{i=1}^{N_A} n_{it}^{AB}(r, \Delta)}{\rho_B 4\pi r^2 \Delta}$$

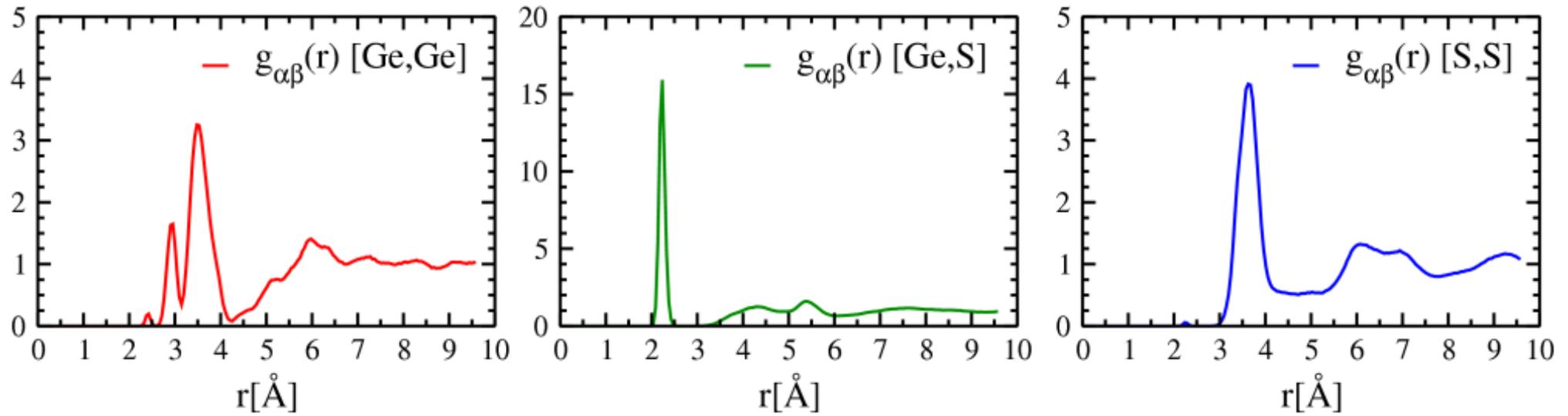
con

$n_{it}^{AB}(r, \Delta) =$  numero degli atomi di tipo B a distanza dall'atomo  $i$  (di tipo A) compresa tra  $r$  e  $r + \Delta$ , conteggiato allo step  $t$  su  $T$  totali



## $g(r)$ : esempio

- $g^{AB}(r)$  in  $\text{GeS}_2$  amorfo a 300 K, da [5]



## Riassunto: simulazioni Monte Carlo

- In una simulazione MC si campiona l'insieme dei microstati configurazionali del sistema corrispondente alle condizioni termodinamiche
- Le proprietà del sistema (es. Energia,  $g(r)$ ) si ottengono come medie sul campione
- Il campionamento è fatto secondo un *random walk*; si usa l'algoritmo di Metropolis per ottenere pesi statistici corretti
- in presenza di alte barriere energetiche il sistema può non essere in grado di esplorare tutti gli stati rilevanti; ad esempio, un liquido soprafuso può non cristallizzare
  - questo corrisponde a ciò che accade su scala macroscopica in un vetro

Campi di forza empirici in  
modelli di sistemi chimici

Metodi Monte Carlo

**Metodi di Dinamica  
Molecolare**

- ❖ Spazio delle fasi
- ❖ Simulazioni MD
- ❖ Equazioni del moto
- ❖ algoritmo MD
- ❖ Medie temporali,  
ergodicità
- ❖ Sistemi non ergodici
- ❖ Calcolo di grandezze  
dipendenti dal tempo
- ❖ distribuzioni dipendenti  
dal tempo
- ❖ Riassunto: simulazioni  
di Dinamica Molecolare
- ❖ Confronto tra MC e MD

Esempi di studi  
computazionali

Reverse Monte Carlo

Bibliografia

Quesiti

## Metodi di Dinamica Molecolare

## Spazio delle fasi

In un sistema che segue le leggi della meccanica classica, uno stato del sistema è caratterizzato dal valore delle variabili continue momento ( $\mathbf{p}$ ) e posizione ( $\mathbf{q}$ ) delle particelle (lo *spazio delle fasi*). Anche l'energia è una funzione di  $\mathbf{p}$  e  $\mathbf{q}$ :

$$E_i \rightarrow E(\mathbf{p}, \mathbf{q})$$

La media di una grandezza nell'insieme ( $N, V, T$ ), che abbiamo scritto come

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}$$

(che è corretto in ambito quantistico) in ambito classico è

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{k_B T}\right) d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{\int \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{k_B T}\right) d\mathbf{p}d\mathbf{q}}$$

o più in generale, se la probabilità di ciascun punto è  $P(\mathbf{p}, \mathbf{q})$

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{\int P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p}d\mathbf{q}}$$

## Simulazioni MD

In una simulazione di Dinamica Molecolare (MD) si fa muovere il sistema secondo le leggi della fisica.

Sappiamo che nell'ambito della fisica classica si possono ricavare posizioni e momenti (o velocità) di un sistema *isolato* di particelle a qualsiasi istante, se si conoscono:

- posizioni e velocità a un istante iniziale
- potenziale o forza che agisce su ogni particella  $i$ :

$$F_i = -\nabla_i V$$

In questo modo si fa compiere al sistema una **traiettoria nello spazio delle fasi**  $\{p, q\}$ .

## Equazioni del moto

In una simulazione di MD le equazioni del moto, Newtoniane, delle particelle si risolvono in modo *approssimato*. Ad esempio<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_i(t + \Delta t) &\approx \mathbf{q}_i(t) + \frac{\mathbf{p}_i(t)}{m_i} \cdot \Delta t \\ \mathbf{p}_i(t + \Delta t) &\approx \mathbf{p}_i(t) + m_i \mathbf{a}_i(t) \cdot \Delta t \end{aligned}$$

dove

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \mathbf{a}_i(t)$$

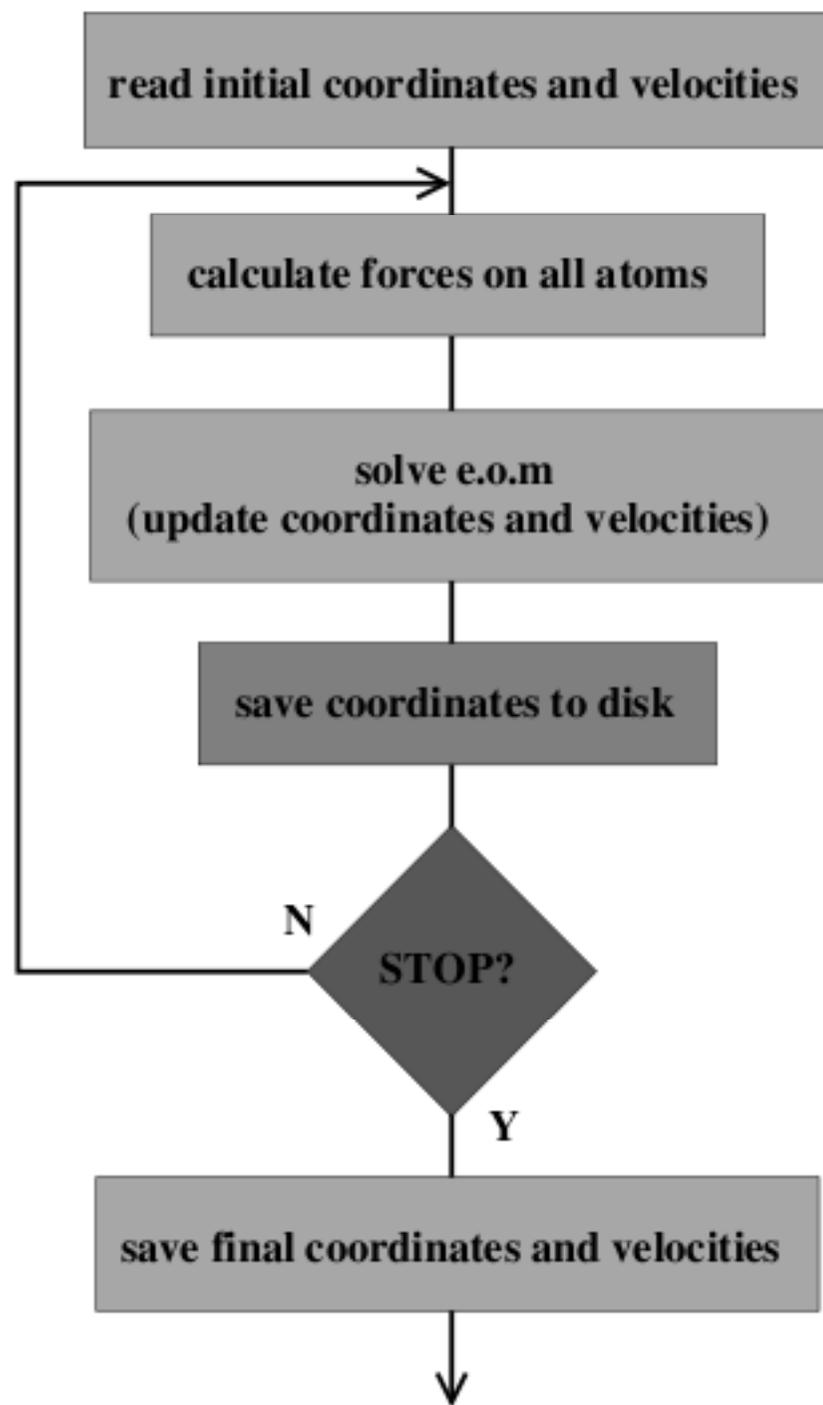
Dimensioni tipiche di una simulazione:

numero di atomi	$\sim 1000$
time step ( $\Delta t$ )	10fs
durata totale	1ns $\div$ 1 $\mu$ s

---

<sup>3</sup>approssimazione di Eulero

## Molecular Dynamics Algorithm



## Medie temporali, ergodicità

Se la simulazione è sufficientemente lunga, si può pensare che il sistema esplori in modo significativo tutto lo spazio delle fasi.

In questo caso

media temporale = media statistica

dove la media temporale è

$$\bar{A} = \frac{1}{M} \sum_1^M A(t_i)$$

o nel limite di un campionamento continuo su  $t$ :

$$\bar{A} = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt$$

Un sistema che si comporta in questo modo si dice **ergodico**

## *Sistemi non ergodici*

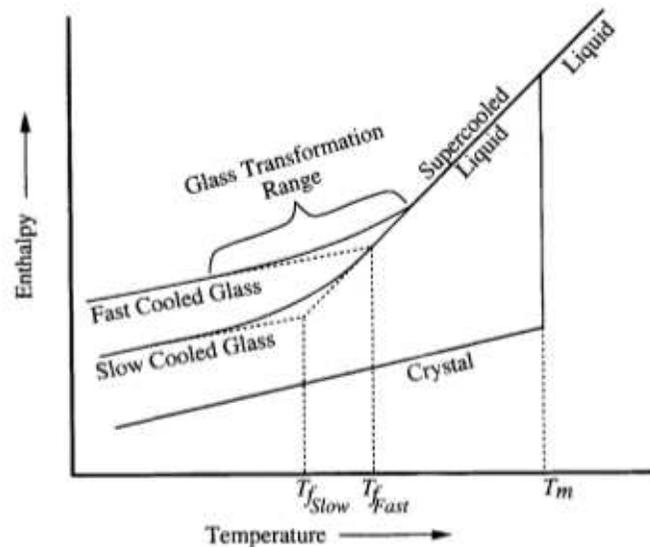
Se c'è una barriera,  
può darsi che il tempo della simulazione  
MD non sia sufficiente ad attraversarla.  
Il sistema simulato **non** è ergodico,  
anche se magari il sistema reale lo è.



fig/double\_well.jpg

# Sistemi non ergodici

Se c'è una barriera,  
può darsi che il tempo della simulazione  
MD non sia sufficiente ad attraversarla.  
Il sistema simulato **non** è ergodico,  
anche se magari il sistema reale lo è.



fig/double\_well.jpg

Un vetro è un **sistema reale non ergodico**:  
nel tempo dell'osservazione non assume  
tutti gli stati termodinamicamente accessibili.

## Calcolo di grandezze dipendenti dal tempo

Dato che in una simulazione MD si segue l'evoluzione temporale del sistema, è possibile anche calcolare grandezze dipendenti dal tempo.

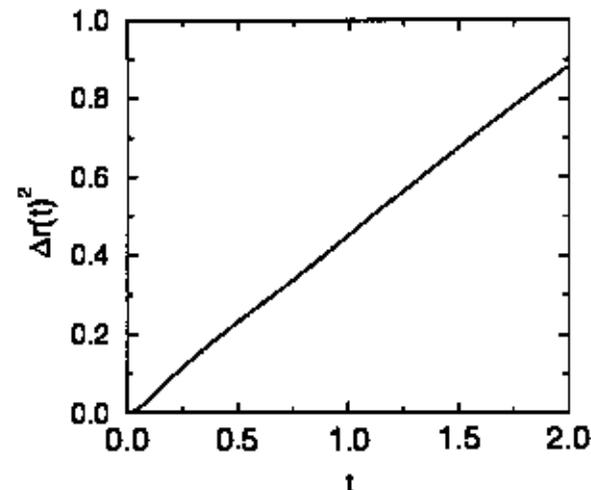
Ad es: il coefficiente di diffusione  $D$ . La *prima legge di Fick* definisce  $D$  come il coefficiente di proporzionalità tra il flusso di particelle  $j$  e il gradiente della composizione  $\nabla c$ :

$$j = -D\nabla c$$

Esso è legato alla distanza quadratica media percorsa da una particella:

$$6D = \frac{\partial \langle \Delta^2 r(t) \rangle}{\partial t}$$

La funzione  $\Delta^2 r(t)$  si può calcolare in MD, e dalla sua pendenza limite (derivata) si ottiene  $D$



## distribuzioni dipendenti dal tempo

Una generalizzazione della  $g(r)$  è la funzione di *self-correlation* di van Hove:

$G_s(\mathbf{r}, t) =$	probabilità di trovare la particella in posizione $r$ al tempo $t$ se essa stessa si trovava a $r = \mathbf{0}$ al tempo 0
$4\pi r^2 G_s(r, t) dr =$	probabilità che la particella abbia percorso una distanza compresa tra $r$ e $r + dr$ nel tempo $t$

- Nei liquidi  $G_s(r, t \rightarrow \infty)$  tende a una gaussiana di larghezza  $Dt$  (cioè tende a 0)
- Nei solidi, tende a una distribuzione limite, fissa.

## ***Riassunto: simulazioni di Dinamica Molecolare***

- In una simulazione MD si risolvono numericamente le equazioni classiche del moto degli atomi
- Le equazioni si risolvono con algoritmi approssimati a intervalli di tempo dell'ordine dei 10 fs
- Le proprietà del sistema (es. Energia,  $g(r)$ ) si ottengono come medie sulla traiettoria nello spazio delle fasi
- Si possono calcolare proprietà dipendenti dal tempo e dalle velocità degli atomi (es. diffusione, correlazioni temporali della densità)
- in presenza di alte barriere energetiche il sistema può non essere in grado di esplorare tutti gli stati rilevanti; ad esempio, un liquido soprafuso può non cristallizzare
  - il sistema simulato si dice *non ergodico*
  - il suo comportamento corrisponde a ciò che accade su scala macroscopica in un vetro

## Confronto tra MC e MD

- Nelle formulazioni standard,
  - una simulazione MC si svolge a  $T$  costante
  - una simulazione MD si svolge a  $E$  costante.

## Confronto tra MC e MD

- Nelle formulazioni standard,
  - una simulazione MC si svolge a  $T$  costante
  - una simulazione MD si svolge a  $E$  costante.

È però possibile estendere i due metodi. In particolare, sono molto diffuse simulazioni MD negli insiemi  $(N, V, T)$  e  $(N, p, T)$

## Confronto tra MC e MD

- Nelle formulazioni standard,
  - una simulazione MC si svolge a  $T$  costante
  - una simulazione MD si svolge a  $E$  costante.

È però possibile estendere i due metodi. In particolare, sono molto diffuse simulazioni MD negli insiemi  $(N, V, T)$  e  $(N, p, T)$

- In MD si possono calcolare grandezze dipendenti dal tempo, in MC no

## Confronto tra MC e MD

- Nelle formulazioni standard,
  - una simulazione MC si svolge a  $T$  costante
  - una simulazione MD si svolge a  $E$  costante.

È però possibile estendere i due metodi. In particolare, sono molto diffuse simulazioni MD negli insiemi  $(N, V, T)$  e  $(N, p, T)$

- In MD si possono calcolare grandezze dipendenti dal tempo, in MC no
- Entrambe usano un campo di forza

Campi di forza empirici in  
modelli di sistemi chimici

Metodi Monte Carlo

Metodi di Dinamica  
Molecolare

**Esempi di studi  
computazionali**

- ❖ MC: Ar liquido
- ❖ MD: evidenza della struttura
- ❖ MD: effetto della temperatura
- ❖ MD: effetto della pressione
- ❖ simulazioni MD di vetri
- ❖ studio di un vetro complesso con MD
- ❖ studio di un vetro complesso con MD: struttura
- ❖ studio di un vetro complesso con MD: dinamica
- ❖ studio di un vetro complesso con MD: dinamica (2)

Reverse Monte Carlo

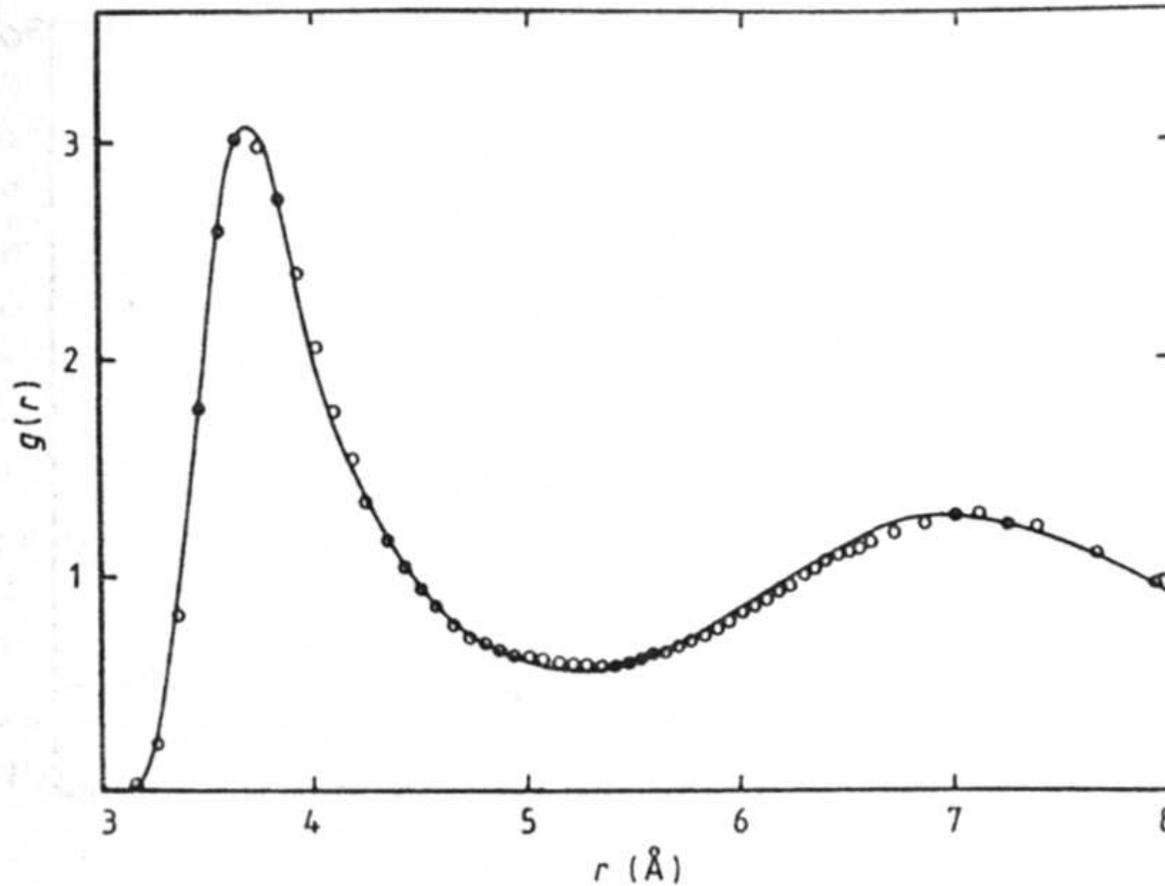
Bibliografia

Quesiti

## Esempi di studi computazionali

## MC: Ar liquido

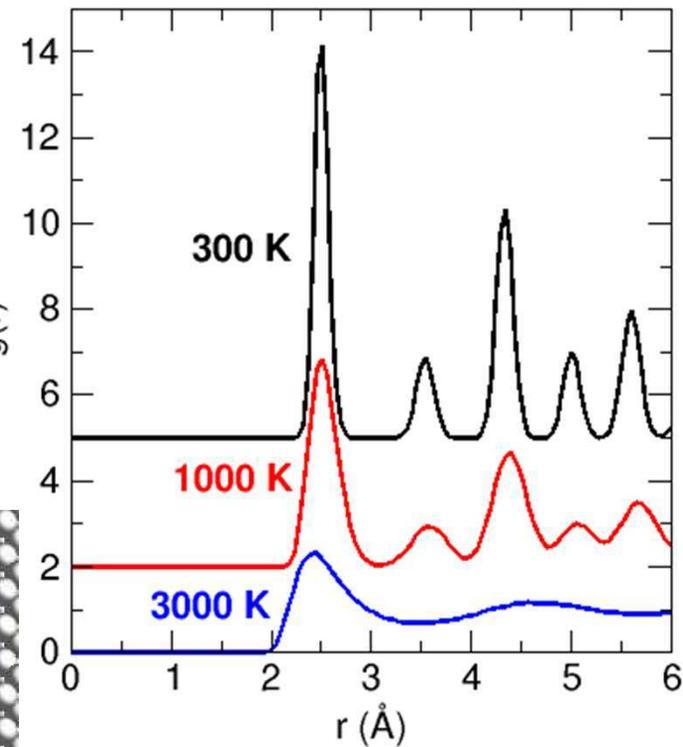
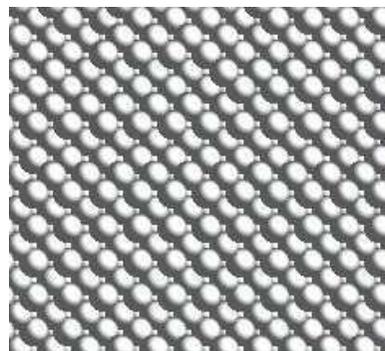
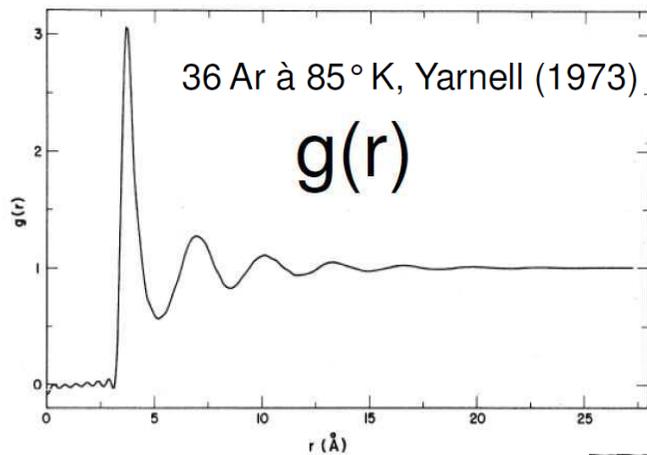
Accordo tra dati sperimentali e calcoli Monte Carlo su Ar liquido: (da [3])



**Figure 4.3**  $g(r)$  for Ar at 85 K,  $n_0 = 0.02125$  atoms  $\text{\AA}^{-3}$ . Full curve, experimental results; circles, MC values. The MD values are indistinguishable on this scale from the MC values (see Ree and Hoover 1967, Erpenbeck and Wood 1984). (From Yarnell *et al* 1973.)

## Pair distribution function : examples

Visual inspection allows to distinguish between a crystalline and an amorphous structure



CCP Ni lattice with EAM potential

# MD: effetto della temperatura

## Effect of thermodynamic variables : temperature

### Amorphous Se

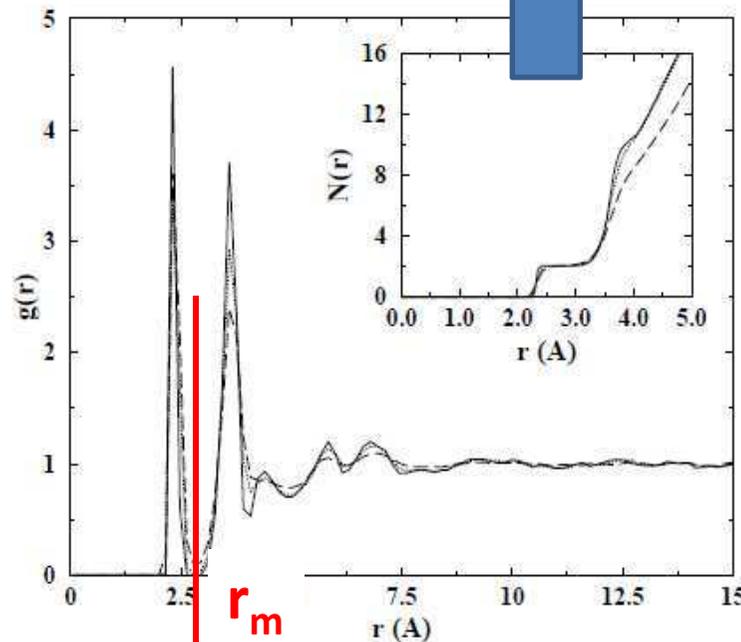


FIG. 3. Pair correlation function of Se at three different temperatures: 6 K (solid line), 290 K (dotted line), 550 K (long dashed line). The inset shows the mean coordination numbers for the same temperatures.

Caprion, Schober, PRB 2000

The integral of  $g(r)$  allows to determine the number of neighbors around a central atom.

Remember

$$\int_{r=0}^{\infty} \rho g(r) \cdot 4\pi r^2 dr = N - 1$$

The integral to the first minimum gives the coordination number.

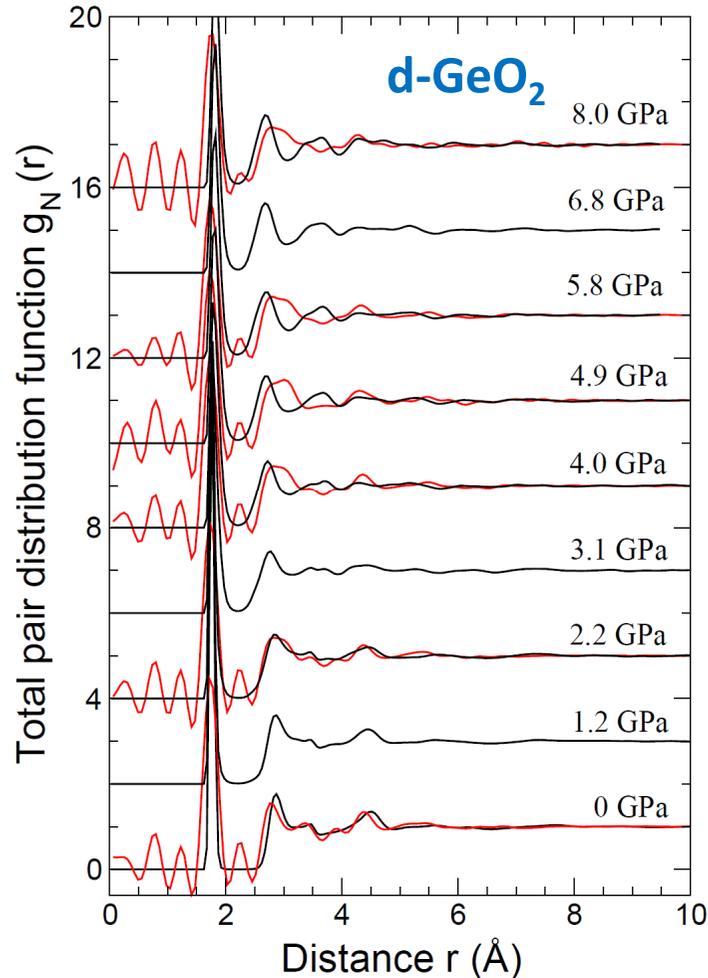
$$CN = \int_0^{r_m} \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

Running coordination number  $N(r)$

$$N(r) = \int_0^r \rho g(r') 4\pi r'^2 dr'$$

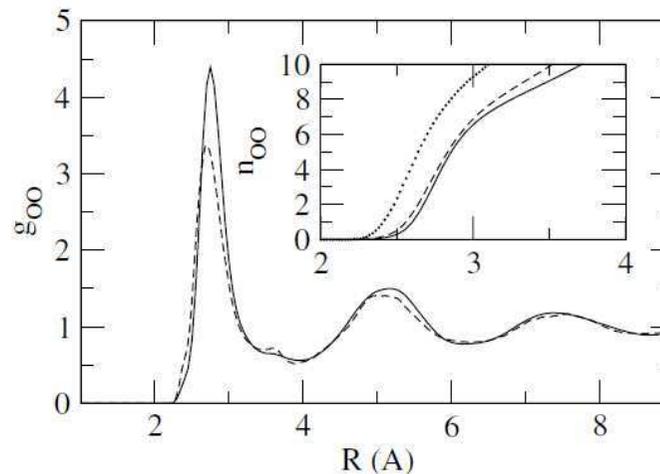
# MD: effetto della pressione

## Effect of thermodynamic variables : pressure



Expt. (neutron) Salmon, JPCM 2011  
MD: 256  $\text{GeO}_2$  using Oeffner-Elliot FF

- ❑ Direct comparison with experiments can fail
- ❑ Simple force fields can not account for pressure-induced changes (metallization)
- ❑ Additional structural insight is provided by partial correlation functions : Ge-Ge, Ge-O, O-O



Micoulaut, JPCM 2004

## *simulazioni MD di vetri*

Le simulazioni MD di vetri seguono questo schema:

- si esegue una traiettoria ad alta  $T$  (ad. es.  $3000K$ ) per una durata standard ( $\sim 100ps$ )
- dall'ultima configurazione, si fa partire una nuova traiettoria a  $T$  più bassa (es.  $2000K$ )
- si ripete il ciclo a temperature sempre più basse, fino a quella ambiente

In questo modo la velocità di “raffreddamento” è altissima

$$\frac{1000K}{10^{-10}s} = 10^{13}K/s$$

rispetto a quella ottenibile nelle normali condizioni sperimentali ( $\leq 100K/s$ ).

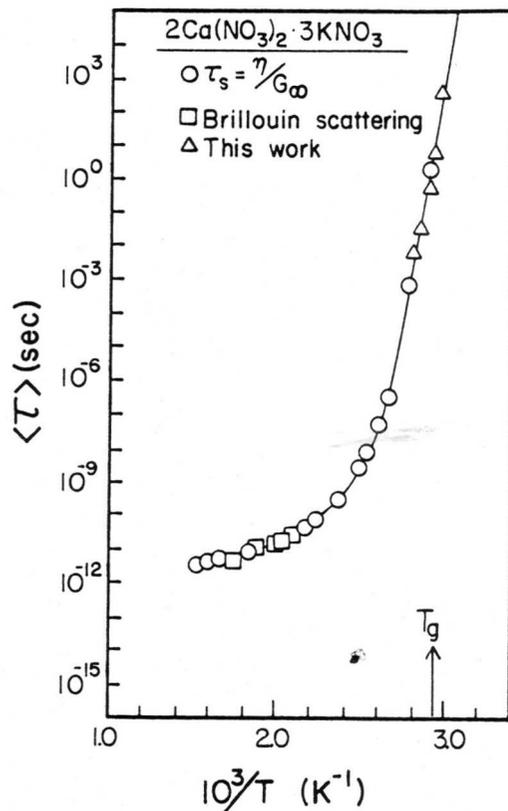
- Ci sono sistemi che vetrificano in simulazione, ma non in laboratorio (“computer glasses”)
- I sistemi che vetrificano in laboratorio (es.  $SiO_2$ ), lo fanno anche in simulazione

# studio di un vetro complesso con MD

## Structural relaxation and dynamical correlations in a molten state near the liquid-glass transition: A molecular dynamics study

Giorgio F. Signorini,<sup>a)</sup> Jean-Louis Barrat,<sup>b)</sup> and Michael L. Klein  
 Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104-6323

- La miscela fusa  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4} [\text{K}(\text{NO}_3)]_{0.6}$  vetrifica intorno a  $350 - 400\text{K}$  (cfr. viscosità e tempi di rilassamento):



W. KNAAK *et al.*: OBSERVATION OF SCALING BEHAVIOUR OF DYNAMIC CORRELATIONS ETC. 533

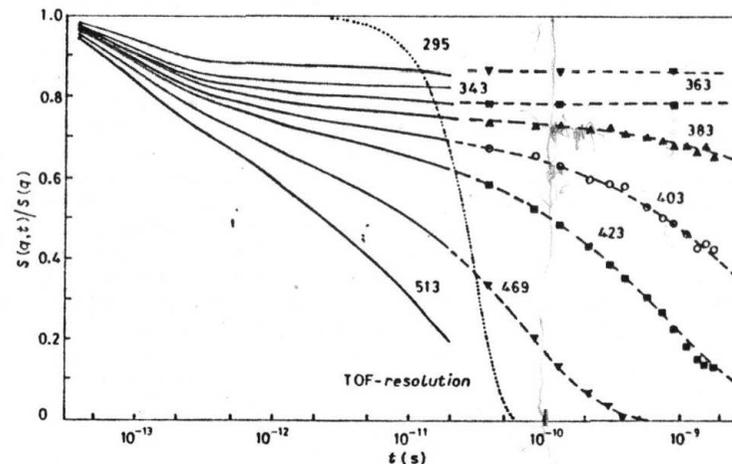


Fig. 3. – Normalized density correlation functions calculated by Fourier transformation and resolution correction of TOF spectra (solid lines) and measured by NSE (data points) experiments. The solid lines extended by the broken ones to long times were used in calculating the backtransformed solid lines in fig. 2.

## studio di un vetro complesso con MD: struttura

A basse

T, il primo picco Ca – Ca si divide in due

Questo indica due possibili disposizioni della terna  $\text{Ca}^{2+} \cdots \text{NO}_3^- \cdots \text{Ca}^{2+}$

Lo ione  $\text{Ca}^{2+}$  è quasi complanare a  $\text{NO}_3^-$  (cfr. la separazione quasi totale dei picchi Ca – O<sup>1</sup>, Ca – N e Ca – O<sup>2</sup>)

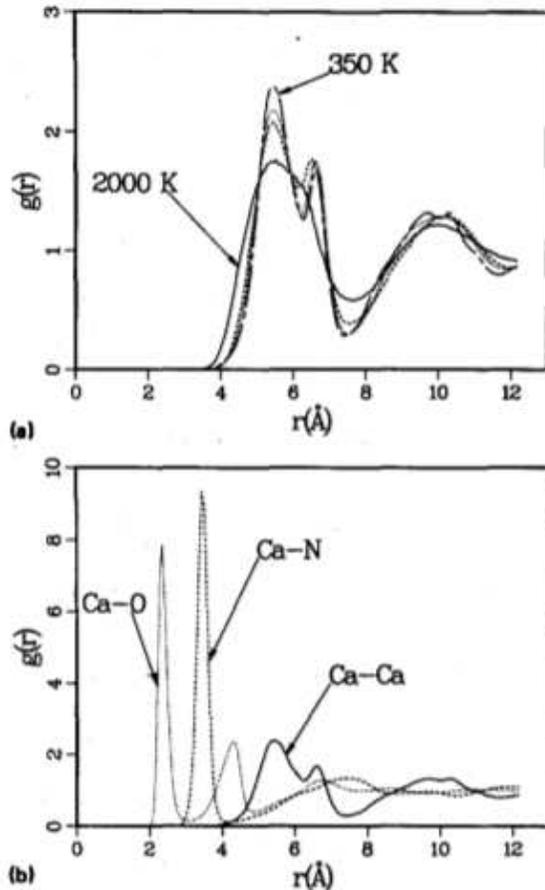


FIG. 3. (a) Radial distribution functions for Ca-Ca at various temperatures: 2000 K (full), 800 K (dashed), 550 K (dots) and 350 K (long dashes), respectively. The split first peak should be noted. (b) Atom-atom radial distribution functions for Ca-O, Ca-N, and Ca-Ca at 350 K.

## studio di un vetro complesso con MD: dinamica

Il coefficiente di diffusione di  $\text{Ca}^{2+}$

$$6D = \frac{\partial \langle \Delta^2 r(t) \rangle}{\partial t}$$

si annulla tra  $450\text{K}$  e  $350\text{K}$

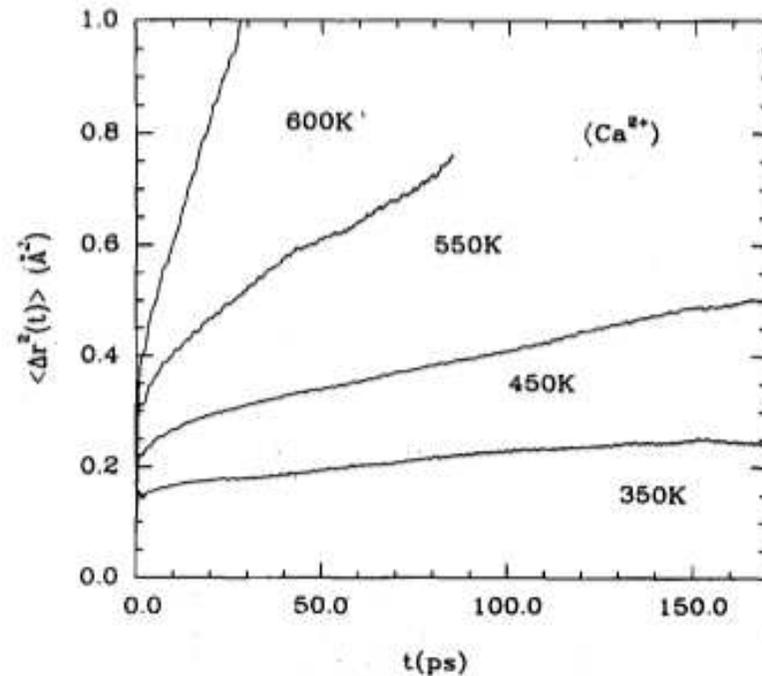
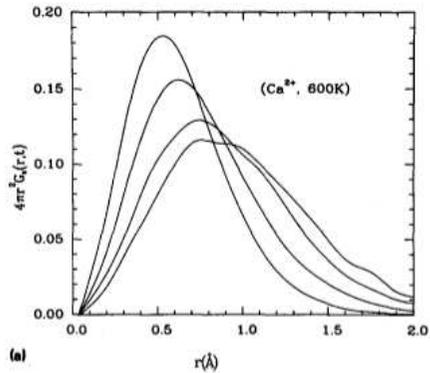


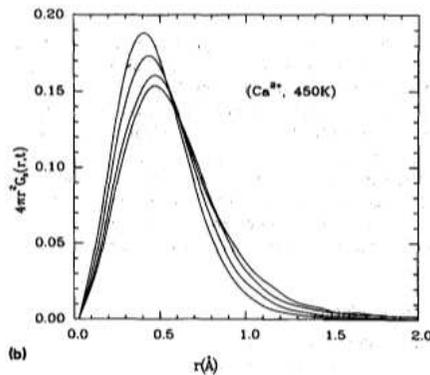
FIG. 4. Mean-square displacements of  $\text{Ca}^{2+}$  ions as a function of time at various temperatures.

## studio di un vetro complesso con MD: dinamica (2)

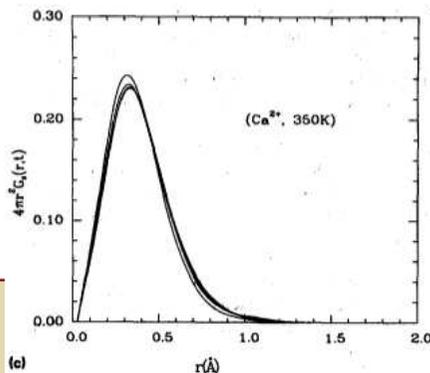
Distanza percorsa dallo ione  $\text{Ca}^{2+}$  a  $t = 5, 15, 30, 45\text{ps}$  a varie temperature.



A  $600\text{K}$  col tempo il massimo si sposta e la distribuzione si allarga.



A  $350\text{K}$  lo ione praticamente non si muove in questo intervallo di tempo.



Campi di forza empirici in  
modelli di sistemi chimici

---

Metodi Monte Carlo

---

Metodi di Dinamica  
Molecolare

---

Esempi di studi  
computazionali

---

**Reverse Monte Carlo**

❖ Metodi di simulazione  
della struttura *senza*  
potenziale

❖ Reverse Monte Carlo

❖ Esempio RMC: vetro di  
silice (1)

❖ Esempio RMC: vetro di  
silice (2)

❖ Esempio RMC: vetro di  
silice (3)

❖ validità del RMC

❖ validità del RMC (2)

Bibliografia

---

Quesiti

---

## Reverse Monte Carlo

## Metodi di simulazione della struttura senza potenziale

- I metodi di simulazione MC e MD costruiscono una struttura del sistema a partire da un modello di potenziale, e dalla struttura derivano il valore di un parametro, come  $g(r)$ , da confrontare con quello che si ricava dal fattore di struttura  $S(Q)$  misurato:

$$\begin{array}{ccccc} \text{potenziale} & \rightarrow & \text{struttura} & \rightarrow & g(r) \\ & & & & \updownarrow \\ \text{misura} & \rightarrow & S(Q) & \rightarrow & g(r) \end{array}$$

Se c'è accordo, la struttura è (indirettamente) convalidata

- debolezza: il modello di potenziale limita le strutture considerate, magari scartando strutture significative.
- Reverse Monte Carlo invece considera tutte le possibili strutture compatibili con i dati sperimentali, senza alcuna ipotesi sul potenziale, e seleziona la più probabile. Dalla struttura (eventualmente) si ricava un potenziale compatibile (questo passo non è univoco). Lo schema di lavoro è “rovesciato”, si parte dai dati per ricavare il potenziale:

$$\text{misura} \rightarrow S(Q) \rightarrow \text{struttura} (\rightarrow \text{potenziale})$$

- Di fatto, **RMC** è un modo di estrarre una struttura completa (non solo  $g(r)$ ) direttamente dai dati sperimentali

## Reverse Monte Carlo

- Si parte da un modello “ragionevole” di struttura e si calcola la grandezza sperimentale corrispondente, ad esempio  $S(Q)$
- Si determina la deviazione quadratica  $\chi^2$  dei valori calcolati con il modello rispetto a quelli sperimentali:

$$\chi^2 = \sum_i^N \frac{[S_{exp}(Q_i) - S_{mod}(Q_i)]^2}{\sigma_i^2}$$

dove  $N$  è il numero delle misure,  $exp$  = sperimentali,  $mod$  = modello, e  $\sigma_i$  è l'errore della misura  $i$

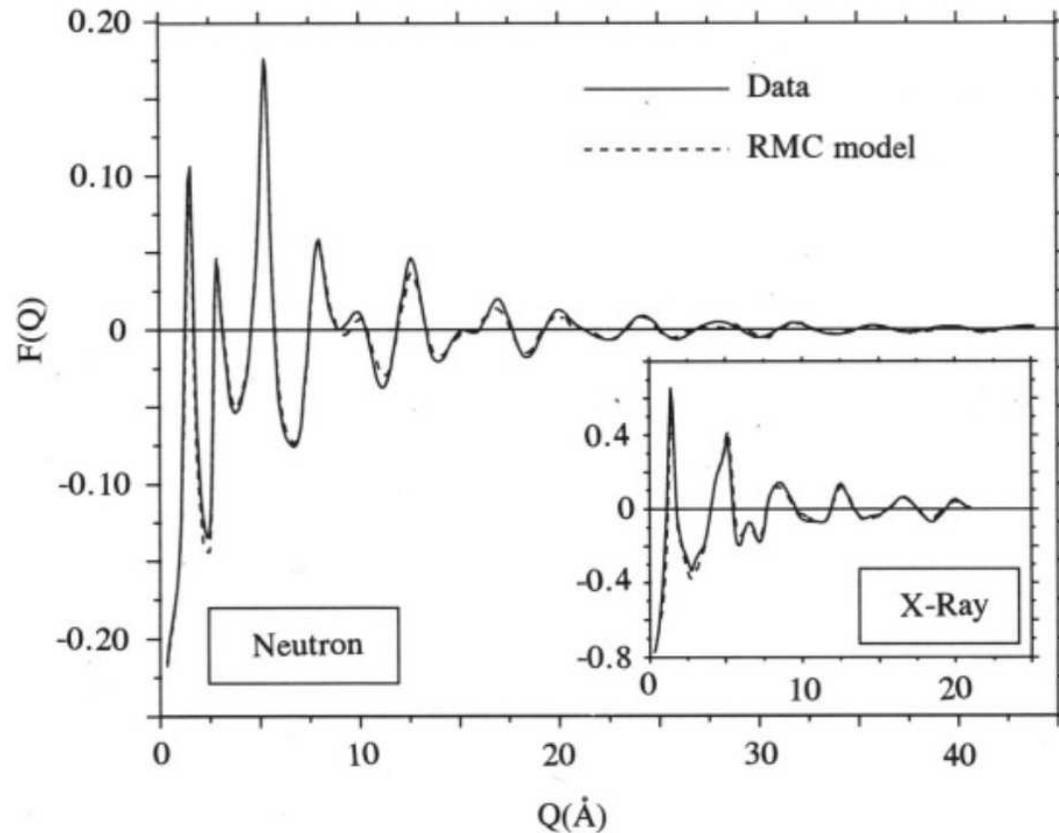
- In passi successivi, si varia leggermente la struttura del modello (per esempio muovendo un atomo) e si ricalcola  $\chi^2$ ; la variazione della struttura viene accettata con un criterio tipo Metropolis, esattamente come in MC
- con questa procedura si crea un campione statistico di strutture in cui gli scostamenti hanno una distribuzione Gaussiana:

$$P(\chi) = e^{-\frac{\chi^2}{2}}$$

come atteso per una variabile aleatoria.

## Esempio RMC: vetro di silice (1)

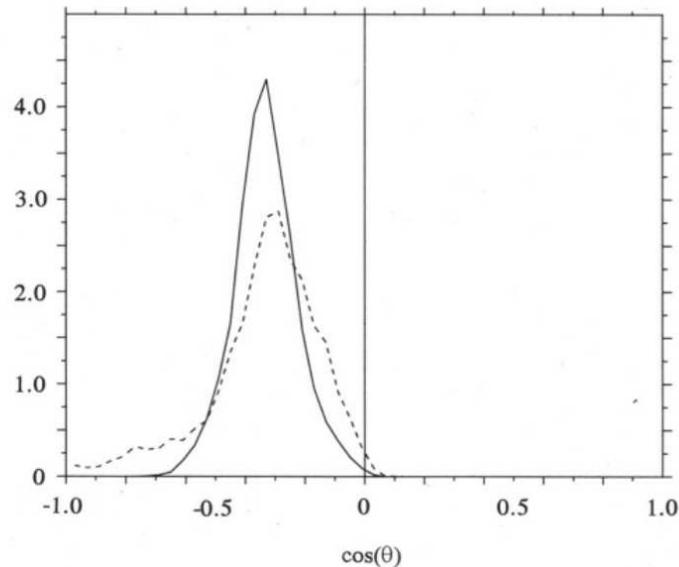
- Fattori di struttura di  $\text{SiO}_2$  vetrosa simulati con RMC a partire da una struttura disordinata di 3000 atomi, imponendo anche il rispetto dei numeri di coordinazione di Si e O: (Keen [6])



**Figure 2.** Structure factors for glassy silica calculated from the RMC model of Wicks<sup>19</sup> with co-ordination constraints (dashed lines) compared with those obtained by experiment - neutron<sup>12</sup> and X-ray<sup>20</sup> (inset).

## Esempio RMC: vetro di silice (2)

- I dati sperimentali sono ben riprodotti
- però la struttura *locale* (legata a picchi ad alto  $Q$ ) è più disordinata dell'atteso
  - ad es: l'angolo "tetraedrico" O – Si – O (linea tratteggiata) è più distorto che nella distribuzione attesa (linea continua):

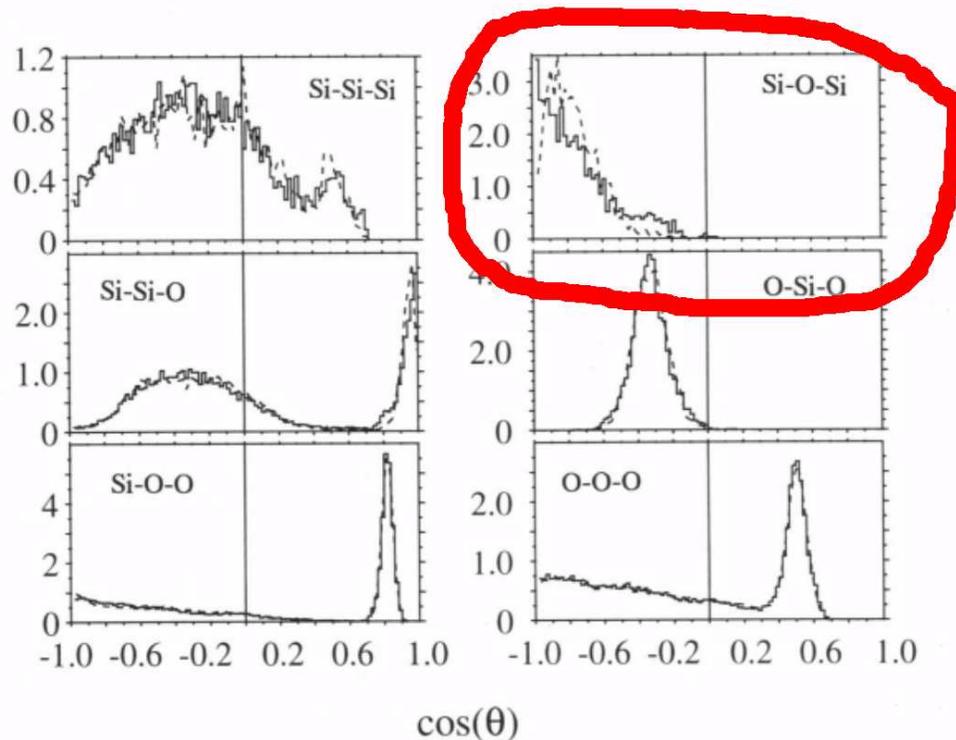


**Figure 3.** The intra-tetrahedral O-Si-O bond angle distribution from the RMC co-ordination constrained model of Wicks<sup>19</sup> (dashed line) compared with the initial model used for RMC refinement<sup>21</sup> (full line) (arbitrary units).

## Esempio RMC: vetro di silice (3)

Si può *raffinare* il procedimento RMC imponendo anche la non-distorsione del tetraedro

- l'accordo con i dati sperimentali è mantenuto
- ora la struttura *locale* è rispettata
- però, inaccuratezza sulla struttura a *breve-medio raggio* (angolo *tra* tetraedri: si aspetta un picco  $\sim 140^\circ$  ed invece è a  $180^\circ$ )



**Figure 5.** Bond angle distributions for glassy silica calculated from the starting model (dashed line) and the RMC refined model (full line)<sup>21</sup> (arbitrary units).

## validità del RMC

Un modo di verificare la validità del metodo RMC è quello di applicarlo ad un sistema la cui struttura è nota con esattezza: *un sistema simulato in MD!*

- dalla simulazione MD si estraggono grandezze osservabili, ad es.  $S(Q)$
- si fa un RMC su quelle grandezze e si ottiene una struttura RMC
- si confronta la struttura RMC con quella “sperimentale” della MD, ad es.
  - $g_{ij}(r)$  (parziali)
  - angoli di legame
  - numeri di coordinazione
  - dimensione degli anelli

Sistema  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (Muller et al. [8]) (Neutron Scattering simulato, due configurazioni RMC di partenza)

fig/Mueller-RMC.eps

## *validità del RMC (2)*

fig/Mueller-gofr.eps

fig/Mueller-rings.eps

fig/Mueller-abstract.eps

Campi di forza empirici in  
modelli di sistemi chimici

Metodi Monte Carlo

Metodi di Dinamica  
Molecolare

Esempi di studi  
computazionali

Reverse Monte Carlo

**Bibliografia**

❖ Testi utilizzati

Quesiti

## Bibliografia

# Testi utilizzati

Gli argomenti introdotti in questa lezione sono trattati -in maniera più approfondita che qui- in [2], capitolo 3 (paragrafi 3.1-3.5). I riferimenti fondamentali per i metodi di simulazione di sistemi molecolari sono [4] (capitoli 3 e 4) e [1] (capitoli 3 e 4). Una trattazione più approfondita, in particolare del metodo Monte Carlo al Cap.13, è nelle mie lezioni per un altro corso ([9]). Gli esempi sono tratti da [7] e [10]. RMC è illustrato bene in Keen [6].

- [1] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, New York, 1987. ISBN 0-19-855645-4.
- [2] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2nd ed.* Wiley, 2004. ISBN 0-470-09182-7.
- [3] N. E. Cusack. *The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction*. IOP Publishing Ltd, 1987. ISBN 0-85274-591-5.
- [4] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation*. Academic Press, London and San Diego, California, 2002. ISBN 0-12-267351-4.
- [5] ISAACS. The radial distribution functions, 2013. URL <http://people.cst.cmich.edu/petkolvg/isaacs/phys/rdfs.html>.
- [6] DA Keen. Reverse Monte Carlo refinement of disordered silica phases. In Billinge, SJL and Thorpe, MF, editor, *LOCAL STRUCTURE FROM DIFFRACTION, FUNDAMENTAL MATERIALS RESEARCH*, pages 101–119. PLENUM PRESS DIV PLENUM PUBLISHING CORP, 1998. ISBN 0-306-45827-6.
- [7] M. Micoulaut. "Atomistic Modeling of Glass Structure and Glass Properties", 2013. URL [http://www.lptl.jussieu.fr/user/mmi/IMI\\_lecture/](http://www.lptl.jussieu.fr/user/mmi/IMI_lecture/).
- [8] Christian R. Muller, Vindu Kathriarachchi, Michael Schuch, Philipp Maass, and Valeri G. Petkov. Reverse monte carlo modeling of ion conducting network glasses: An evaluation based on molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:10444–10451, 2010. doi: 10.1039/C003472J. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C003472J>.
- [9] Giorgio F. Signorini. "Simulazione di molecole di interesse biologico", 2013. URL <http://www.chim.unifi.it/u/signo/did/biomol/lezioni.pdf>.
- [10] Giorgio F. Signorini, J.L. Barrat, and M.L. Klein. Structural relaxation and dynamical correlations in a molten salt near the liquid-glass transition: a molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.*, 92:1294–1303, 1990. URL [http://srv.chim.unifi.it/u/signo/papers/Signorini-1990-JChemPhys\\_92\\_1294-glass.pdf](http://srv.chim.unifi.it/u/signo/papers/Signorini-1990-JChemPhys_92_1294-glass.pdf).
- [11] P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, and I. Ebbsjö. Interaction potential for SiO<sub>2</sub>: A molecular-dynamics study of structural correlations. *Phys. Rev. B*, 41: 12197–12209, Jun 1990. doi: 10.1103/PhysRevB.41.12197. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.12197>.

Campi di forza empirici in  
modelli di sistemi chimici

Metodi Monte Carlo

Metodi di Dinamica  
Molecolare

Esempi di studi  
computazionali

Reverse Monte Carlo

Bibliografia

**Quesiti**



## Quesiti

1. *Quali parametri strutturali caratteristici dei vetri si possono calcolare, e con quali metodi?*
2. *Confronto tra MC e MD*
3. *Perché MD è adatta a studiare la transizione vetrosa?*