

# 1 Nucleazione

Abbiamo visto e calcolato il profilo di energia libera per il modello LJ quando  $T < T_c$ . L'energia libera e' formata da due minimi, rispettivamente associati alla fase gassosa e alla fase liquida.

La venerabile teoria CNT (*classical nucleation theory*) parte dal presupposto che la formazione di un nucleo della fase stabile abbia un costo in energia libera costituito da due contributi. Un contributo di volume, associato alla formazione di un nucleo della fase stabile, ed un contributo di superficie associato alla formazione dell' interfaccia tra la fase stabile ed la fase metastabile originaria.

A pressione costante il costo energetico associato alla formazione di un nucleo di raggio  $r$  e'

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{bulk} + 4\pi r^2 \gamma$$

dove  $\Delta G_{bulk}$  e' la differenza di energia libera tra la fase metastabile e la fase stabile e  $\gamma$  e' la tensione superficiale associata alla interfaccia. Poiche'  $\Delta G_{bulk}$  e' negativa, la dipendenza da  $r$  e' formata da due parti. Per piccoli  $r$  domina la crescita controllata da  $\gamma$  ma per grandi  $r$  domina il termine negativo di volume. Dunque esiste un massimo,

$$\frac{\Delta G(r)}{dr} = 0 \quad \rightarrow \quad 4\pi r^2 \Delta G_{bulk} + 8\pi r \gamma = 0 \quad \rightarrow \quad r = -\frac{2\gamma}{\Delta G_{bulk}}$$

che e' associato ad una barriera di altezza

$$\Delta G(r_{max}) = 4\pi \left( \frac{2\gamma}{\Delta G_{bulk}} \right)^2 \left( -\frac{1}{3} \frac{2\gamma}{\Delta G_{bulk}} \Delta G_{bulk} + \gamma \right) = \frac{1}{3} 4\pi \gamma \left( \frac{2\gamma}{\Delta G_{bulk}} \right)^2 = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{\Delta G_{bulk}^2}$$

Notiamo che  $\Delta G(r_{max}) = \infty$  alla coesistenza ( $\Delta G_{bulk} = 0$ ). La probabilita' che si generi una fluttuazione spontanea che sia capace di superare la barriera e poi dunque crescere indisturbata e' proporzionale al fattore di Boltzmann,

$$P \sim e^{-\beta \Delta G(r_{max})}$$

che mostra come la enucleazione spontanea richiede la presenza di sottoraffreddamento per poter avvenire. In natura, tipicamente ha il sopravvento la nucleazione eterogenea, cioe' indotta dalla presenza di impurezze o superfici.

Naturalmente le stesse espressioni possono essere formulate in termini di numero di particelle nella fase stabile, scrivendo che

$$\Delta G = an^{3/2} - \Delta \mu n$$

una espressione che ha un massimo per

$$n^* = \left( \frac{2\Delta\mu}{3a} \right)^2$$

La derivata seconda di  $\Delta G$  in  $n^*$  è

$$\Delta G'' = \frac{3}{4}an^{*-1/2} = \frac{3}{4}an^{*1/2} \frac{1}{n^*} = \frac{\Delta\mu}{2n^*}$$

Come si può calcolare  $\Delta G$  utilizzando simulazioni? Perché  $\Delta G$  non coincide con quello trovato dalle simulazioni gran canonico? Come si definisce una particella cristallina? Quale è il corretto parametro d'ordine?

## 1.1 Rates

Il rate di nucleazione per unità di volume è nella teoria CNT definito come

$$J = K \exp(-\beta\Delta G)$$

con

$$K = \rho_n Z f_c^+$$

e il fattore di Zeldovich (legato alla derivata seconda dell'energia libera alla cima della barriera)

$$Z = \sqrt{\frac{\beta|\delta\mu|}{6\pi n^*}}$$

ed il rate di attaccamento

$$f_c^+ = \frac{\langle |n^*(t) - n^*(0)|^2 \rangle}{2t}$$

Il rate di attaccamento può essere espresso come

$$f_c^+ = \frac{24Dn^{*2/3}}{\lambda^2}$$

dove è indicato con  $D$  il coefficiente di diffusione e con  $\lambda$  una distanza tipica atomica.

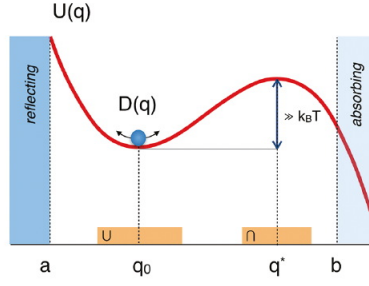
Un plot del numero di campioni che non hanno nucleato fino al tempo  $t$  (probabilità  $R$  di non aver nucleato) dovrebbe comportarsi come un esponenziale decrescente, il cui tempo caratteristico è proprio  $(JV)^{-1}$

$$R = \exp(-JVt)$$

## 1.2 Teoria di Kramer e mean first passage time

Il moto di una particella in un potenziale come quello in Fig. 1.2 è descritto da una equazione di Langevin (*overdamped*)

$$\frac{dq}{dt} = -D(q) \frac{\partial U(q)}{\partial q} + \sqrt{2D(q)} \xi(t)$$



**Fig. 3.** The Kramers problem: Escape of a Brownian particle from a deep potential energy well [38–40]. The solid line denotes the potential energy landscape  $U(q)$  on which the particle, shown by a sphere, evolves diffusively with a diffusion coefficient  $D(q)$  along the coordinate  $q$ . To compute the escape rate from the well a reflective boundary is placed at  $a$  and an absorbing boundary at  $b$ . The horizontal bars on the  $q$ -axis indicate the regions over which the integrals appearing in the expression for the mean first-passage time are carried out. The barrier height,  $\Delta U = U(q^*) - U(q_0)$ , is supposed to be much larger than the thermal energy  $k_B T$ .

dove  $D(q)$  indica il coefficiente di diffusione (funzione di  $q$ ) e  $\xi$  il rumore stocastico gaussiano delta correlato. A questa equazione di Langevin e' possibile associare una equazione di Fokker-Planck per la probabilita' di trovare la particella in  $q$ ,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(x) e^{-\beta \Delta G(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left( P(x, t) e^{\beta \Delta G(x)} \right) \right]$$

Nel caso unidimensionale, e' possibile mostrare teoricamente che il valor medio del tempo a cui la particella raggiunge il punto  $q = b$  partendo da  $q_0$  e' formalmente dato dalla espressione (vedi libro di Zwanzig, Non Equilibrium Statistical Mechanics 2001 Oxford Univ. Press)

$$\tau(q_0) = \int_{q_0}^b dy \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} \int_a^y dz e^{-\beta U(z)}$$

Quando la barriera e' grande, questo integrale si semplifica. Infatti, se facciamo un grafico della funzione  $e^{-\beta U(z)}$ , essa parte da zero, ( $U(a) \gg k_B T$ ), diventa massima in  $q_0$  e torna ad annullarsi ben prima di  $q^*$  ( $U(q^*) \gg k_B T$ ). Se integriamo questa funzione, l' integrale (il secondo pezzo) iniziera' a crescere, avra' massima pendenza a  $q_0$  e poi raggiungera' un valore costante ben prima di  $q^*$ .

Se guardiamo invece il primo integrale, esso assume valori grandi solo in vicinanza di  $q^*$ . Quindi possiamo trasformare il secondo integrale nel suo valore costante e scrivere

$$\tau(q_0) = \int_{\cap} dy \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} \int_{\cup} dz e^{-\beta U(z)}$$

Espandendo ora intorno al massimo  $U(q) = U(q^*) - \frac{1}{2} |U''(q^*)| (q - q^*)^2 = U(q^*) - \frac{1}{2} \omega^2 (q - q^*)^2$ , possiamo calcolare il primo integrale

$$\int_{\cap} dy \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} = \frac{e^{\beta U(q^*)}}{D(q^*)} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\beta \omega^2 (y - q^*)^2 / 2} = \frac{e^{\beta U(q^*)}}{D(q^*)} \frac{\sqrt{2\pi k_B T}}{\omega}$$

Il rate di nucleazione, l' inverso del tempo medio, e' dunque

$$k = \frac{D(q^*)}{e^{\beta U(q^*)}} \frac{\omega}{\sqrt{2\pi k_B T}} \frac{1}{\int_{\cup} dz e^{-\beta U(z)}} = \frac{D(q^*)\omega}{\sqrt{2\pi k_B T}} \frac{e^{-\beta U(q^*)}}{\int_{\cup} dz e^{-\beta U(z)}}$$

dove riconosciamo nell' ultimo termine la probabilita' che il sistema esplori il massimo della barriera. Se ci ricordiamo che  $k_B T \ln P(q^*) = -\Delta G(q^*)$  e definendo

$$Z = \sqrt{\frac{|U''(q^*)|}{2\pi k_B T}} = \sqrt{\frac{\omega^2}{2\pi k_B T}}$$

$$k = D(q^*) Z P(q^*)$$

Identificando  $q$  con  $n$ ,

$$JV = D(n^*) Z e^{-\beta \Delta G(n^*)}$$

### 1.2.1 Il first passage time

Prima di procedere guardiamo anche che informazioni possiamo ottenere dallo studio del first passage time. Consideriamo come variabile il valore  $b$  dove poniamo la barriera assorbente. Come visto prima il tempo e'

$$\tau(b) = \int_{q_0}^b dy \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} \int_a^y dz e^{-\beta U(z)}$$

come prima consideriamo che il primo integrale avra' contributi significativi vicino a  $q^*$  dove il secondo avra' gia' raggiunto il valore costante

$$\tau(b) = \frac{e^{\beta U(q^*)}}{D(q^*)} \int_{q_0}^b dy e^{-\beta \omega^2 (q^* - y)^2 / 2} \int_a^{q^*} dz e^{-\beta U(z)}$$

e questa volta, non dovendo piu' assumere che  $b > q^*$ , scriviamo (con il cambio di variabile  $t = y - q^*$ )

$$\tau(b) = \frac{e^{\beta U(q^*)}}{D(q^*)} \int_{q_0 - q^*}^{b - q^*} dt e^{-\beta \omega^2 t^2 / 2} \int_a^{q^*} dz e^{-\beta U(z)}$$

Ora,  $q_0 - q^*$  e' grande e negativo, e possiamo sostituirlo con  $-\infty$ . Dunque

$$\tau(b) = \frac{e^{\beta U(q^*)}}{D(q^*)} \int_{-\infty}^{b - q^*} dt e^{-\beta \omega^2 t^2 / 2} \int_a^{q^*} dz e^{-\beta U(z)} = \tau(b) = \frac{e^{\beta U(q^*)}}{D(q^*)} \sqrt{\frac{2}{\beta \omega^2}} \int_{-\infty}^{(b - q^*) \sqrt{\frac{\beta \omega^2}{2}}} dz e^{-z^2} \int_a^{q^*} dz e^{-\beta U(z)}$$

per cui

$$\tau(b) = \frac{e^{\beta U(q^*)}}{D(q^*)} \sqrt{\frac{2}{\beta \omega^2}} \int_a^{q^*} dz e^{-\beta U(z)} \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\beta \omega^2}{2}}(b - q^*)\right) \right]$$

dove abbiamo usato

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

Poiche  $\operatorname{erf}(0) = 0$ ,

$$\tau(b) = \tau(q^*) \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\beta \omega^2}{2}}(b - q^*)\right) \right]$$

che fornisce (JCP 126, 134103 2007) una maniera per stimare numericamente il rate  $J \equiv 1/(2\tau(q^*))$ , la size critica  $q^*$  e la derivata seconda della barriera alla cima.

### 1.2.2 Ricostruire il profilo (J. Phys.Chem.B 112 11061 2008)

Dai dati delle traiettorie, nel caso di barriere alte e di processo unidimensionale, possiamo anche ottenere informazioni sul profilo del potenziale di energia libera. Infatti, derivando due volte rispetto a  $x$  l'espressione per il tempo medio

$$\frac{\partial \ln D(x)A(x)}{\partial x} = \frac{1}{D(x)A(x)} + \frac{\partial \beta \Delta G}{\partial x}$$

dove abbiamo indicato con  $A(x) = \partial \tau(x) / \partial x$ . Chiamando  $B(x) = D(x)A(x)$  e indicando con  $C$  la costante di integrazione

$$\ln B(x) = \int \frac{1}{B(x')} dx' + \beta \Delta G(x) - C \quad \beta \Delta G(x) = \ln B(x) - \int \frac{1}{B(x')} dx' + C$$

Quindi, conoscendo  $B(x)$  si trova  $\Delta G(x)$ . Per trovare  $B(x)$  utilizziamo i seguenti passaggi.

Per calcolare  $\frac{\partial \beta \Delta G}{\partial x}$  ripartiamo dalla equazione di Fokker-Plank, nel limite di un processo stazionario per il quale  $\frac{\partial P_{st}(x,t)}{\partial t} = 0$ . In questo caso

$$D(x)e^{-\beta \Delta G(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left( P_{st}(x,t) e^{\beta \Delta G(x)} \right) = J$$

e dividendo per  $P_{st}(x,t)$

$$\frac{1}{P_{st}(x,t)} e^{-\beta \Delta G(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left( P_{st}(x,t) e^{\beta \Delta G(x)} \right) = \frac{J}{D(x)P_{st}(x,t)}$$

$$\frac{1}{P_{st}(x,t)} e^{-\beta \Delta G(x)} \left( e^{\beta \Delta G(x)} \frac{\partial}{\partial x} P_{st}(x,t) + P_{st}(x,t) \frac{\partial}{\partial x} e^{\beta \Delta G(x)} \right) = \frac{J}{D(x)P_{st}(x,t)}$$

da cui

$$\frac{\partial \beta \Delta G}{\partial x} = - \frac{\partial \ln P_{st}(x)}{\partial x} - \frac{J}{D(x)P_{st}(x)}$$

Così troviamo

$$\frac{\partial \ln D(x)A(x)}{\partial x} = \frac{1}{D(x)A(x)} - \frac{\partial \ln P_{st}(x)}{\partial x} - \frac{J}{D(x)P_{st}(x)}$$

e chiamando ancora  $B(x) = D(x)A(x)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln[B(x)P_{st}(x)]}{\partial x} &= \frac{1}{B(x)} - \frac{J}{D(x)P_{st}(x)} \\ \frac{1}{B(x)P_{st}(x)} \frac{\partial [B(x)P_{st}(x)]}{\partial x} &= \frac{1}{B(x)} - \frac{J}{D(x)P_{st}(x)} \\ \frac{\partial [B(x)P_{st}(x)]}{\partial x} &= P_{st}(x) - JA(x) \end{aligned}$$

Se definiamo  $J = \frac{1}{\tau(b)}$ , dove  $b$  indica ora il massimo della barriera, l'equazione precedente puo' essere riscritta come

$$\frac{\partial \left[ B(x)P_{st}(x) + \frac{1}{\tau(b)}\tau(x) \right]}{\partial x} = P_{st}(x)$$

ed integrando

$$B(x)P_{st}(x) + \frac{\tau(x)}{\tau(b)} = \int_b^x P_{st}(x')dx' + C$$

Per trovare la costante di integrazione, consideriamo che in  $b$ ,  $d\tau/dx|_b = 0$ , e dunque  $C = 1$

$$B(x)P_{st}(x) + \frac{\tau(x)}{\tau(b)} = \int_b^x P_{st}(x')dx' + 1 \quad B(x)P_{st}(x) = - \int_x^b P_{st}(x')dx' + 1 - \frac{\tau(x)}{\tau(b)}$$

da cui

$$B(x) = -\frac{1}{P_{st}(x)} \left[ \int_x^b P_{st}(x')dx' - 1 + \frac{\tau(x)}{\tau(b)} \right] = -\frac{1}{P_{st}(x)} \left[ \int_x^b P_{st}(x')dx' - \frac{\tau(b) - \tau(x)}{\tau(b)} \right]$$

Quindi, calcolando la probabilita' stazionaria (non di equilibrio !) del processo con reflecting boundary conditions in  $a$  e absorbing boundary conditions in  $b$  e' possibile calcolare  $B(x)$  e da li  $\Delta G(x)$ .

### 1.2.3 Riprendiamo....

Per cercare una stima di  $D(n^*)$  dobbiamo ricordarci che descrive il coefficiente di diffusione della variabile  $n$  alla cima della barriera.  $D(n)$  e' definito da un processo diffusivo in una dimensione

$$\langle |n(t) - n(0)|^2 \rangle = 2D(n)t$$

Se il cluster al tempo  $t = 0$  e' in  $n^*$ , la probabilita' di aumentare o diminuire  $n$  e' scrivibile in termini di probabilita' di attaccamento o di evaporazione per unita' di tempo

$$\langle |n(t) - n(0)|^2 \rangle = f^+t + f^-t = (f^+ + f^-)t$$

per cui

$$D(n) = \frac{f^+ + f^-}{2}$$

Per il bilancio dettagliato

$$f^+ e^{-\beta\Delta F(n)} = f^- e^{-\beta\Delta F(n+1)}$$

ma poiche' nella cima della barriera  $\Delta F$  e' piatta

$$f^+ = f^- \quad \text{e dunque} \quad D(n^*) = f^+$$

Per trovare una stima di  $f^+$  consideriamo che le particelle che possono attaccare sono quelle incluse in un guscio sferico intorno al nucleo di spessore  $l$ .  $l$  lo possiamo stimare da  $\pi/6l^3 = V/N$ , per cui  $l = (6/\pi\rho)^{1/3}$ . Se  $n^*$  e' la size in  $n$  del nucleo critico, il suo raggio  $R$  e'

$$R = \left( \frac{3n^*}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$$

e dunque il numero di particelle contenute tra  $4\pi R^2$  e  $4\pi(R+l)^2$  e'

$$n_l = 4\pi \left( \frac{3n^*}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \left( \frac{6}{\pi\rho} \right)^{1/3} \rho = 6(n^*)^{2/3}$$

Il tempo per diffondere e divenire parte del cristallo, indicando con  $\lambda$  una distanza caratteristica e' (considerando che la diffusione avviene in 2 dimensioni, la superficie del cristallo

$$\tau = \frac{\lambda^2}{4D}$$

Concludendo

$$f^+ = \frac{n_l}{\tau} = \frac{24D(n^*)^{2/3}}{\lambda^2}$$

che fornisce l' ultimo pezzo dell' espressione CNT per il rate di nucleazione.

### 1.3 Identificazione delle particelle cristalline

Non esiste un metodo unico per la definizione di particella cristallina. La scelta si conferma a posteriori verificando che il parametro d' ordine scelto consente di discriminare tra liquido e i vari possibili cristalli.

Tipicamente si inizia con una definizione di "primo vicino", che puo' essere determinato da un cut-off in distanza e/o in distanza ed energia o attraverso indicatori piu' sofisticati. Il minimo della  $g(r)$  e' spesso un buon indicatore anche se la sua posizione varia con lo stato termodinamico. I diagrammi di Voronoi sono una possibile alternativa che non richiede un cut-off, anche se pure loro soffrono di fluttuazioni legate alla nascita/scomparsa di vertici. Quando la struttura ha un numero fissato di primi vicini  $m$ , un criterio robusto e' quello di identificare le  $m$  particelle piu' vicine.

Trovati gli  $N_b(i)$  vicini della particella  $i$  si calcola

$$\bar{q}_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{ij})$$

Si definisce poi un prodotto scalare tra due particelle legate come

$$\mathbf{q}_l(i) \cdot \mathbf{q}_l(j) = \sum_{m=-l}^l \frac{\bar{q}_{lm}(i)\bar{q}_{lm}(j)^*}{\sqrt{\sum_{m=-l}^l |\bar{q}_{lm}(i)|^2} \sqrt{\sum_{m=-l}^l |\bar{q}_{lm}(j)|^2}}$$

che costituisce un numero reale compreso tra -1 ed 1. Si calcola quindi la distribuzione di questo valore da configurazioni estratte da simulazioni nelle varie fasi (liquido, cristallo fcc, bcc, etc). Se queste distribuzioni sono abbastanza separate, un valore di cut-off puo' essere usato per definire un legame cristallino. Tipicamente, per LJ, si usa  $l = 6$  e  $\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j) > 0.5$

A questo punto si puo' definire una particella come cristallina se ha un certo numero di legami cristallini. Tipicamente per LJ, piu' di sette. Le rimanenti particelle sono considerate liquide. Un calcolo delle connessioni cristalline trovate nelle varie fasi offre una verifica della scelta del cut-off.

A questo punto occorre scegliere il parametro d'ordine che si utilizzerà per ricostruire la barriera di energia libera. Una scelta spesso fatta è la size del cluster cristallino più grande  $n_{max}$ . In questo caso occorre calcolare  $P(n_{max})$  da cui

$$\Delta G(n_{max}) = -k_B T \ln P(n_{max})$$

Quando  $P(n_{max})$  è piccolo (clusters molto rari), può essere molto ben approssimato da  $N(n)/N(0)$  ( $N(0)$  sono gli atomi non cristallini). Infatti è trascurabile la probabilità che simultaneamente ci sia più di un cluster grande nella simulazione.

#### 1.4 Osservazione diretta

Quando la barriera non è particolarmente alta (deep supercooling) il sistema cristallizzerà facilmente durante una simulazione. In questo caso è possibile stimare  $J$  direttamente.

In questo caso informazioni importanti possono essere ricavate utilizzando l'approccio del *mean first passage time*. Ritornando alla teoria di Kramers vista precedentemente sostituendo il punto  $b$  con un generico  $q$

$$\tau(q_0, q) = \int_{q_0}^q dy \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} \int_a^y dz e^{-\beta U(z)}$$

Anche qui, per  $q$  vicino al massimo, possiamo semplificare

$$\tau(q_0) = \int_{\cap} dy \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} \int_{\cup} dz e^{-\beta U(z)}$$

dove però questa volta gli estremi di integrazione del primo integrale vanno da  $-\infty$  a  $q$ , originando una funzione erf. Infatti

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

e con il cambio di variabile  $t = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi k_B T}}(y - q^*) = c(y - q^*)$

$$\begin{aligned} \int_{\cap} dy \frac{e^{\beta U(y)}}{D(y)} &= \frac{e^{\beta U(q^*)}}{D(q^*)} \int_{-\infty}^q dy e^{-\beta \omega^2 (y - q^*)^2 / 2} = \frac{e^{\beta U(q^*)}}{D(q^*)} \left[ \int_{-\infty}^0 e^{-t^2} dt + \int_0^{c(q - q^*)} e^{-t^2} dt \right] \frac{\sqrt{2\pi k_B T}}{\omega} \\ &= \frac{e^{\beta U(q^*)}}{D(q^*)} \frac{\sqrt{2\pi k_B T}}{\omega} [1 + \text{erf}[c(q - q^*)]] \frac{\sqrt{\pi}}{2} \end{aligned}$$

Quando  $q = q^*$  abbiamo il tempo  $\tau_J$  per arrivare alla cima della barriera e possiamo quindi scrivere in forma compatta

$$\tau(q_0, q) = \frac{\tau_J}{2} [1 + \text{erf}[c(q - q^*)]]$$

che riscritta in termini di  $n$  ci dice che il tempo medio a cui per la prima volta è presente nel sistema un cluster di size  $n_{max}$  è

$$\tau(n_{max}) = \frac{1 + \text{erf}[c(n_{max} - n^*)]}{2JV}$$



Un fit con questa forma funzionale di  $\tau(n_{max})$  vs  $n_{max}$  consente di determinare sia la size del nucleo critico  $n^*$ , sia il rate di nucleazione  $J$ . Infine  $c$  caratterizza la curvatura della barriera di potenziale nel punto di massimo attraverso

$$c = \sqrt{\beta \Delta G''(n^*)} = Z\sqrt{\pi}$$

Una verifica del  $n^*$  trovato si puo' fare facendo partire un certo numero di simulazioni dalla configurazioni trovate con  $n^*$  dopo aver randomizzato le velocita' e verificando che solo circa meta' continuano a cristallizzare.

## 1.5 Umbrella sampling

Quando la barriera e' talmente alta che il sistema non cristallizza mai durante una simulazione occorre utilizzare un metodo che forzi il sistema a campionare  $n_{max}$ . In questi casi si puo' aggiungere alla hamiltoniana in termine

$$V_{us} = \frac{1}{2}K(n_{max} - n_0)^2$$

che facilitera' il campionamento della zona con  $n_{max} \approx n_0$ . I dati poi dovranno essere combinati insieme per diverse finestre di  $n_0$  per ricostruire la  $P(n)$ .

## 1.6 Una referenza per LJ

Sarah E. M. Lundrigan and Ivan Saika-Voivod, Test of classical nucleation theory and mean first-passage time formalism on crystallization in the Lennard-Jones liquid, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 131, 104503 (2009).

## 1.7 Una referenza per il metodo

Da leggere se si vuole lavorare in questo campo. Spiega molti dei possibili errori che si fanno nella scelta della coordinata di reazione.

S. Jungblut and C. Dellago Pathways to self-organization: Crystallization via nucleation and growth, EPJE 39, 77, (2016).