

Introduzione

Le proprietà della materia, nelle sue varie forme di aggregazione, sono determinate dall'interazione fra gli atomi e le molecole.

Di gran lunga dominante è **l'interazione coulombiana** fra tutte le cariche del sistema (nuclei e elettroni). Trascurando interazioni magnetiche e spin-orbita, il problema della struttura della materia è quello di risolvere l'equazione di Schrödinger a molti corpi:

$$\left[\sum_i \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right] \Psi = E \Psi$$

Un problema così complesso può essere affrontato solo facendo delle approssimazioni:

- separazione di Born-Oppenheimer (ipotesi adiabatica)  equazione per i nuclei in cui lo stato elettronico gioca il ruolo di potenziale efficace per una data configurazione nucleare
- in sistemi non monoatomici, si trascurano gli effetti di rotazioni e vibrazioni
- si considerano sistemi classici (ipotesi verificata in genere per i liquidi, ma non per tutti)

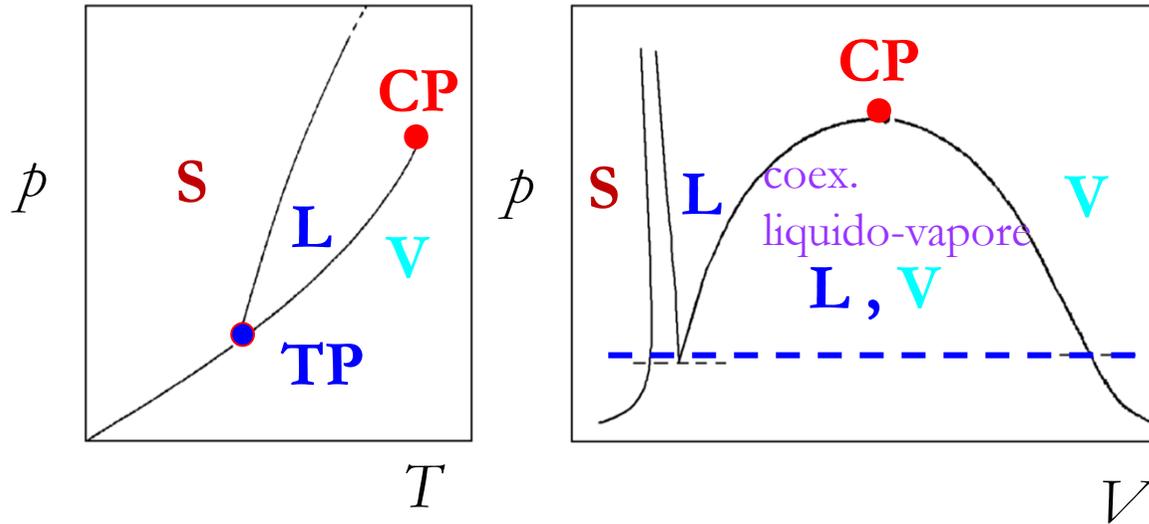
Liquidi quantici

Sistema	T_C [K]	T_T [K]	n_C [nm ⁻³]	n_T [nm ⁻³]	$(\Lambda/\sigma)_C$	$(\Lambda/\sigma)_T$	$(\Lambda/l)_C$	$(\Lambda/l)_T$
He	5.20	2.18 (*)	10.47	21.99 (*)	1.50	2.31 (*)	0.84	1.66 (*)
H ₂	33.19	13.96	9.00	23.06	0.72	1.11	0.44	0.94
D ₂	38.34	18.71	10.44	25.99	0.47	0.68	0.31	0.60
Ne	44.4	24.55	14.31	37.2	0.21	0.29	0.14	0.26

Confronto fra la lunghezza d'onda termica di de Broglie Λ , la dimensione σ di una particella e l'interdistanza media l delle particelle per alcuni liquidi leggeri. I pedici C e T si riferiscono al punto critico e triplo rispettivamente, n è la densità numerica. Con il simbolo () si sono indicati per l'elio i dati relativi al punto λ , ovvero al punto termodinamico in cui ha luogo la transizione da fluido a superfluido (si ricorda che per l'elio non esiste un punto triplo).*

$$\Lambda = h / (2\pi M k_B T)^{1/2}$$

Lo stato liquido



Nelle ipotesi menzionate, l'Hamiltoniana del sistema dei nuclei può essere separata in un termine cinetico e uno di energia potenziale:

$$H = \sum_{i=1, N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V_N(\mathbf{r}^N) = K + V$$

$$\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$$

contiene l'effetto degli stati elettronici

$K / |V| \gg 1$ **gas diluiti (disordinati, assenza di struttura)**

$K / |V| \cong 1$ **liquido (strutturati, ma assenza di ordine a lungo raggio)**

$K / |V| \ll 1$ **solido (ordine a lungo raggio)**

Dinamica microscopica di un sistema a molti corpi

E' impossibile pensare di scrivere l'equazione di moto per ciascuna particella quando N è dell'ordine di 10^{22} , almeno. Si rende necessario un

approccio statistico:

il comportamento statico e dinamico di un insieme di atomi è descritto in termini di *medie* su tutte le possibili configurazioni microscopiche compatibili con un dato stato macroscopico di equilibrio, definito da poche variabili termodinamiche (cioè macroscopiche), come *temperatura, densità, etc.*

Richiami di meccanica statistica classica

$$f_{eq}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{\exp^{-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}{Z_N}$$

peso statistico di un certo microstato nell'insieme canonico (ensemble NVT)
È omessa la dipendenza da t delle coordinate e degli impulsi per brevità di notazione

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \iint d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}$$

Funzione di partizione canonica

Valor medio statistico (di equilibrio) di A :

$A(t) \stackrel{\text{def}}{\equiv} A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = A(r_1(t), \dots, r_N(t); p_1(t), \dots, p_N(t))$ variabile dinamica microscopica

$$\langle A \rangle = \iint A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) f_{eq}(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$$

Anche detta **media di insieme**

Se si assume che l'energia potenziale sia dovuta solo a forze interne al sistema dipendenti solamente dalle coordinate delle N particelle

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} Q_N(V, T) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-\beta}{2M} p_{1x}^2\right) dp_{1x} \right]^{3N} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Q_N(V, T)$$

dove $Q_N(V, T)$ è il cosiddetto *integrale configurazionale* definito da:

$$Q_N(V, T) = \int d\mathbf{r}^N \exp\left[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)\right]$$

Densità di probabilità configurazionale ad N particelle

$$P_N^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{\exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)]}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)]} = \frac{\exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)]}{Q_N(V, T)}$$

peso statistico
di una certa
configurazione

Quindi $P_N^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_N$ rappresenta la probabilità di trovare il sistema nella configurazione in cui la particella 1 è in \mathbf{r}_1 , la particella 2 è in \mathbf{r}_2 , ..., la particella N è in \mathbf{r}_N , indipendentemente dai valori degli impulsi $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$. Essa permette di ottenere il valor medio statistico di una funzione generica delle sole coordinate di posizione $\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ come:

$$\langle \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N P_N^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$$

Il potenziale di interazione ad N particelle

Ovviamente non è noto e si assume sia valido uno sviluppo del tipo

$$V_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{\substack{i,j,k \\ i < j < k}} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots$$

In generale una buona descrizione dei liquidi si ottiene limitandosi alle interazioni a coppie

Pair approximation

$$V_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \cong \sum_{\substack{i,j=1 \\ (j > i)}}^N V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (j \neq i)}}^N V_2(r_{ij})$$

dove si è assunta, per le proprietà di isotropia ed omogeneità del fluido, un'interazione del tipo:

$$V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = V_2\left(\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\right|\right) = V_2(r_{ij})$$

Ci si aspetta poi che $V_2(r_{ij})$ contenga una **parte attrattiva a lungo raggio** che fornisca l'energia di coesione necessaria per la stabilità del liquido (senza però influire pesantemente sulla struttura), e anche una **parte repulsiva a corto raggio** che impedisca il collasso del sistema e che spieghi la bassissima comprimibilità dei liquidi.

Potenziali di interazione a coppie

Limitandosi all'interazione in sistemi monoatomici o all'interazione dei centri di massa in sistemi molecolari, la parte attrattiva a lungo raggio nel potenziale dipende dalla **polarizzabilità** delle molecole o atomi.

Quella a corto raggio (in assenza di legame chimico) dalla **sovrapposizione delle funzioni d'onda** e dal principio di esclusione di Pauli che impedisce agli elettroni di occupare la regione di sovrapposizione, lasciando così i nuclei non schermati (da cui la repulsione coulombiana).

Parte attrattiva (forze di van der Waals) (dominante è l'interazione dipolare)

Forze di induzione (almeno una delle molecole è polare):

dipolo-dipolo (forze di Keesom) oppure dipolo-dipolo indotto (forze di Debye)

Forze di dispersione (presenti anche per gas nobili): $V_{dip} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \Rightarrow V_{dip} = -\alpha E^2$

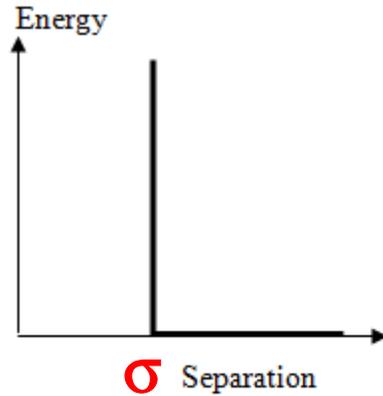
dipolo indotto – dipolo indotto (forze di London) $E_{dip} \sim \frac{1}{r^3} \Rightarrow V_{dip} \sim -\frac{\alpha}{r^6}$

Più in generale: $V_{disp}^{(2)} = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots$

Potenziali fenomenologici a coppie

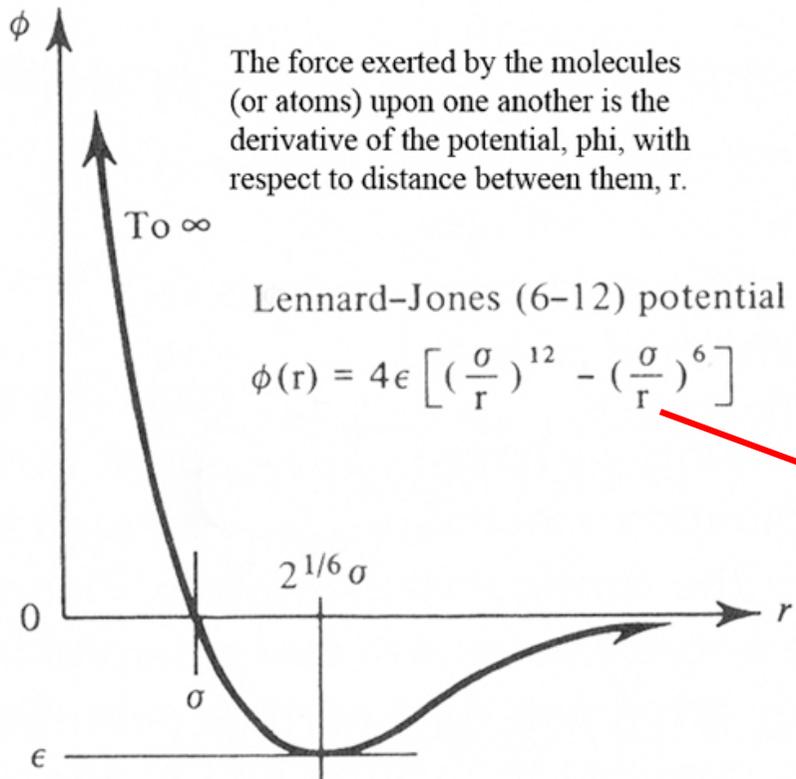
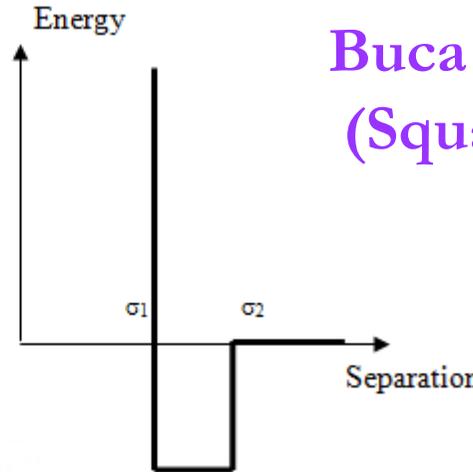
Sfere dure
(Hard Spheres)

$$V_2(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \quad n \rightarrow \infty$$



Buca quadrata
(Square Well)

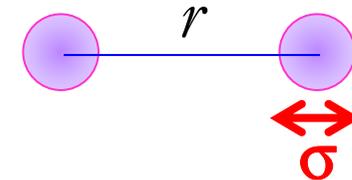
$$\begin{aligned} V_2(r) &= \infty & r < \sigma_1 \\ V_2(r) &= -\epsilon & \sigma_1 < r < \sigma_2 \\ V_2(r) &= 0 & r > \sigma_2 \end{aligned}$$



The force exerted by the molecules (or atoms) upon one another is the derivative of the potential, phi, with respect to distance between them, r.

Lennard-Jones (6-12) potential

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



Lennard-Jones

termine dipolare a lungo range

Potenziali più realistici

Uno dei potenziali realistici attualmente più affidabili per fluidi nobili sembra essere quello fornito da Aziz e Slaman [R. A. Aziz, M. J. Slaman, *Mol. Phys.* **58**, 679 (1986)]. Esso è un potenziale di tipo HFD (Hartree-Fock Dispersion), ovvero ha origine dalla famiglia di potenziali ottenuta da G. Scoles *et al.* studiando il raccordo tra il potenziale repulsivo (calcolato in approssimazione di Hartree-Fock) e il potenziale delle forze di dispersione a lungo range. La forma proposta da Aziz è

$$V_2(r) = \epsilon \left[A \exp(-\alpha r + \beta r^2) - F(r) \sum_{i=0}^2 \frac{C_{6+2i}}{r^{6+2i}} \right]$$

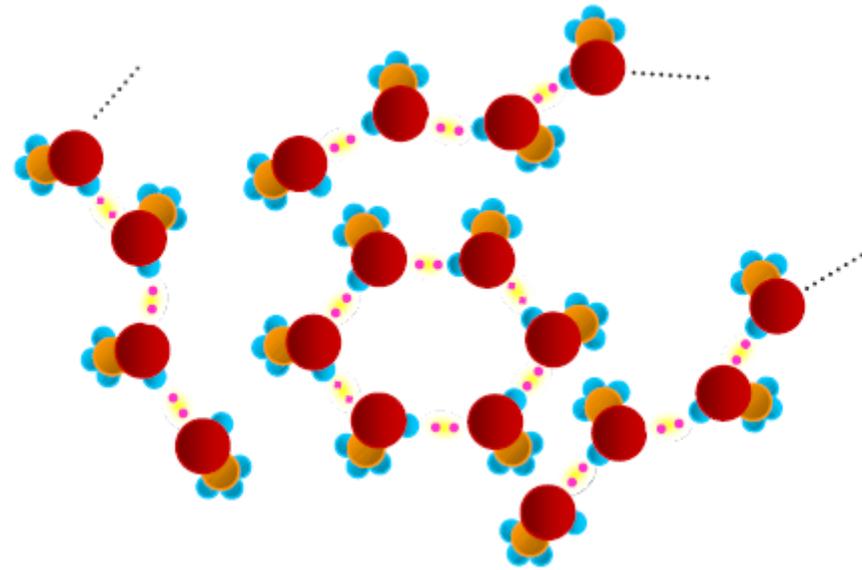
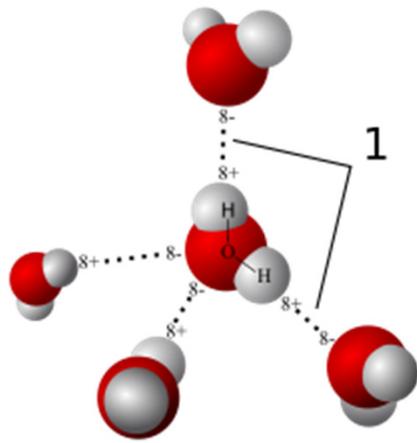
con

$$F(r) = \begin{cases} \exp\left[-\left(\frac{D}{r} - 1\right)^2\right] & r \leq D \\ 1 & r > D \end{cases}$$

dove poi i parametri vengono opportunamente aggiustati in modo da riprodurre al meglio set di dati sperimentali di riferimento (fra cui dati termodinamici).

Altre interazioni importanti in fisica dei liquidi e soft matter

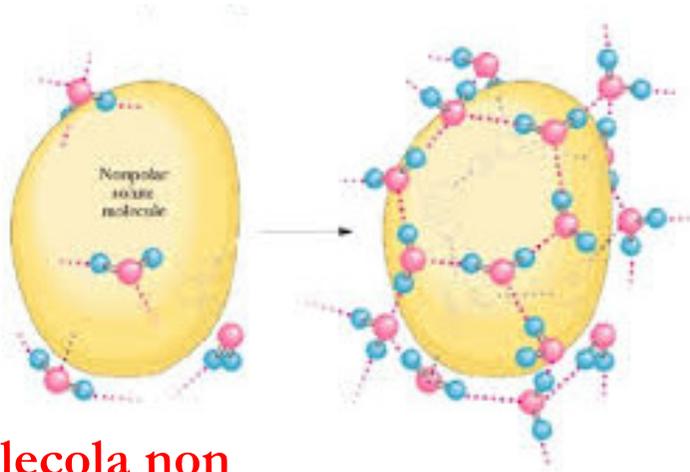
Legame idrogeno (hydrogen bond)



Interazione importantissima per molti liquidi fondamentali nella scienza, nelle applicazioni e nella vita.

Altre interazioni importanti in fisica dei liquidi e soft matter

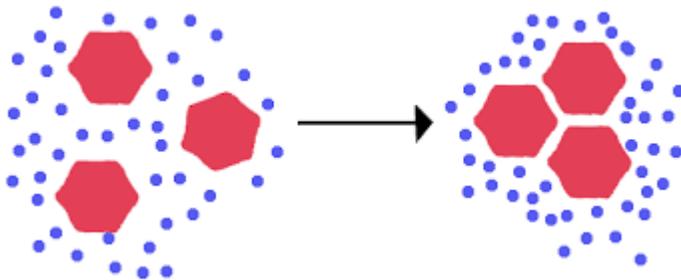
Interazione idrofobica



Molecola non polare rompe HB dell'acqua

Acqua si ri-orienta per formare nuovi legami idrogeno, creando struttura ordinata (gabbia, clatrato)

Entropia diminuisce, energia libera aumenta (non favorito). L'effetto è minore se due molecole apolari si uniscono diminuendo la superficie disponibile per le gabbie, riducendo l'ordine e aumentando l'entropia.



Molecole apolari tendono dunque ad aggregarsi in acqua