

Struttura microscopica

Dato un “insieme di N atomi”, l’obiettivo primario in struttura della materia è :

“...to help answer the question of where atoms are and what atoms do.” (1994 Nobel Prize Committee)

cioè trovare un modo per

Capire/dedurre/descrivere la *configurazione spaziale* (in media) delle particelle del sistema

Individuare la presenza di correlazioni fra le posizioni degli atomi.

Struttura STATICA

Capire/dedurre/descrivere *come si muovono* le particelle del sistema, cioè *l’evoluzione temporale* della configurazione microscopica

Individuare la presenza di correlazioni spazio-temporali fra gli atomi.

Struttura DINAMICA

Correlazioni \Leftrightarrow Struttura \Leftrightarrow Interazione

(*“Ordine”*)

Struttura statica: *definizioni utili* (I)

$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$ densità di probabilità che la α -esima particella sia in \mathbf{r} (o è in \mathbf{r} o è altrove!)
 $\int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = 1$ (probabilità totale... è sicuramente da qualche parte!)

Sommando su tutti gli atomi:

$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$ densità microscopica o locale;

densità di probabilità di avere una particella qualsiasi in \mathbf{r}

 $\int d\mathbf{r} \sum_{\alpha=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = N$

La media di insieme della densità microscopica è la densità macroscopica $\rho = N / V$ del fluido:

$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \sum_{\alpha=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \right\rangle = \frac{N}{V} = \rho$ densità media ad una particella (indip. da \mathbf{r} per un fluido omogeneo)

Ma come mettere in relazione la posizione di una particella con quella delle altre?

Struttura statica: *definizioni utili* (II)

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho'(\mathbf{r}_2) \rangle &= \left\langle \sum_{\alpha=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\alpha) \sum_{\beta \neq \alpha=1}^N \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_\beta) \right\rangle = \\ &= N(N-1) \frac{\int d(N-2) \exp[-\beta V(N)]}{Q} \end{aligned} \quad \text{densità media a due particelle}$$

descrive la probabilità di trovare in media una particella in \mathbf{r}_1 e un'altra *diversa* in \mathbf{r}_2 .

Esattamente come $\int d\mathbf{r} \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = N$, allo stesso modo $\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho'(\mathbf{r}_2) \rangle = N(N-1)$ n° di coppie (non distinte)

Caso particolare: assenza di interazione

$$\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho'(\mathbf{r}_2) \rangle \approx \frac{N(N-1)}{V^N} V^{N-2} = \frac{N^2 - N}{V^2} = \rho^2 - \frac{\rho^2}{N} \underset{N, V \rightarrow \infty}{\approx} \rho^2 = \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rangle \langle \rho'(\mathbf{r}_2) \rangle \quad \text{assenza di correlazione}$$

assenza di struttura

La correlazione delle densità è una costante: si ha una distribuzione uniforme, non strutturata

Struttura statica: la funzione di distribuzione a coppie $g(r)$

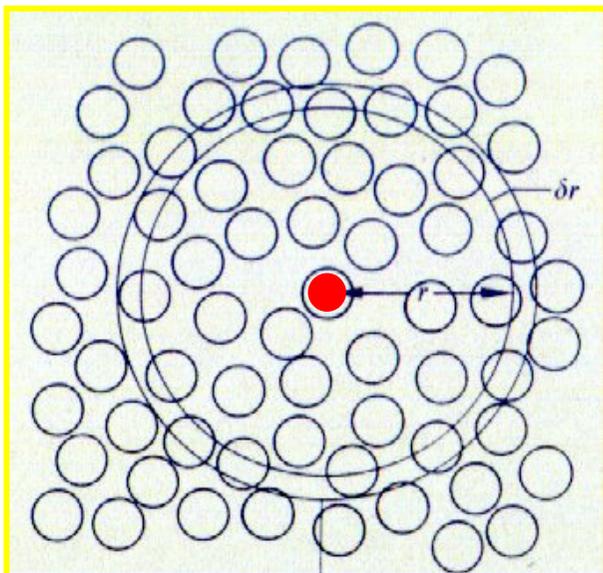
La presenza di correlazioni strutturali dovute all'interazione fra le particelle può essere misurata come *deviazione* della densità a due particelle dal suo limite per particelle non interagenti:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho'(\mathbf{r}_2) \rangle}{\rho^2}$$

Fluido omogeneo $\Rightarrow g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = g(\mathbf{r})$ e isotropo $\Rightarrow g(\mathbf{r}) = g(r)$

$g(r)$ è una misura della densità di probabilità di trovare una particella a distanza r da un'altra.

$\rho g(r)$ è, di fatto, una *densità radiale*:



Numero medio di particelle contenute nel guscio sferico di raggio r e spessore dr intorno alla particella di riferimento:

$$\rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

Numero medio di vicini entro una distanza R :

$$n(R) = 4\pi \rho \int_0^R dr r^2 g(r)$$

Il numero totale delle altre particelle è infatti:

$$N - 1 = \int dr \rho g(r)$$

Struttura statica: importanza di $g(r)$

Gran parte della teoria dei fluidi è sviluppata nell'ipotesi di *interazioni a coppie* di tipo centrale:

$$V(N) \equiv V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i < j < k} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \approx \sum_{i < j} V_2(r_{ij}) \quad \text{con} \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

In questa ipotesi, nota $g(r)$, è possibile risalire a varie *proprietà termodinamiche* del fluido (U, p).

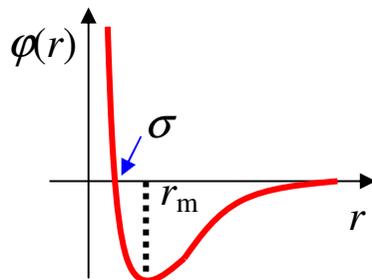
Inoltre $g(r)$ è direttamente connessa al potenziale di coppia nel limite di bassa densità

$$\sum_{i < j} V_2(r_{ij}) \approx V_2(r_{12}) \equiv \varphi(r):$$

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int d(N-2) \exp[-\beta V(N)]}{Q} \xrightarrow{V(N) \approx \varphi(r)} \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\exp[-\beta \varphi(r)] V^{N-2}}{V^N} \stackrel{N \gg 1}{=} \exp[-\beta \varphi(r)]$$

Da "misure" di $g(r)$ per gas diluiti posso in linea di principio risalire al potenziale di coppia!!

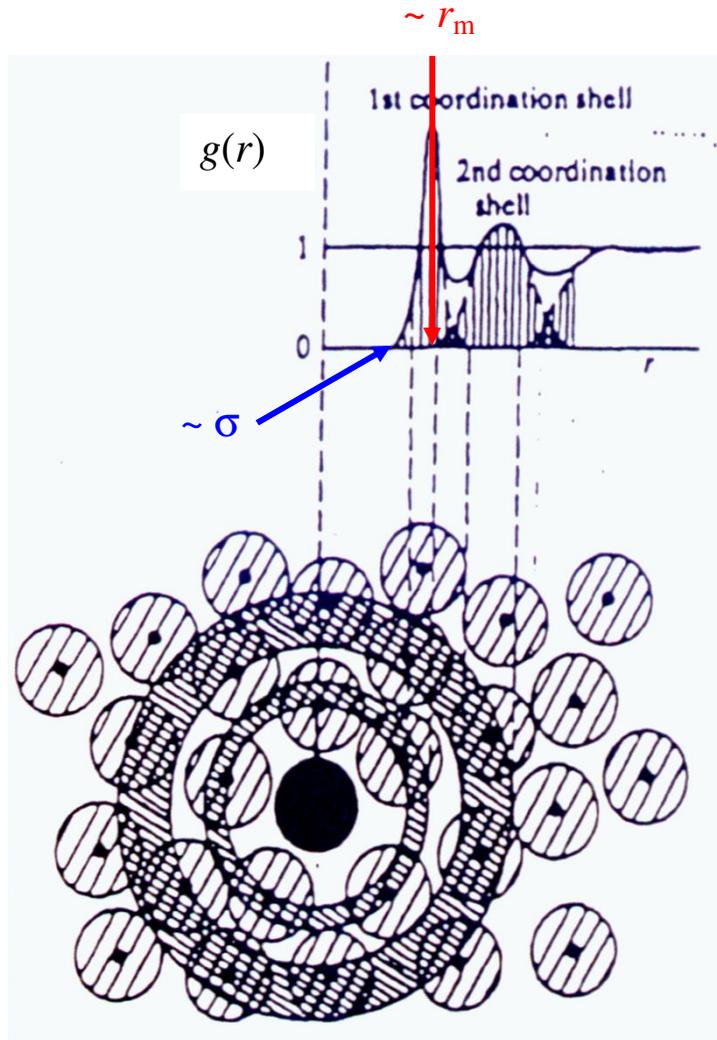
Anche da questo semplice caso limite si deducono immediatamente i due comportamenti asintotici di $g(r)$:



$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0 \quad (\text{repulsione})$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (\text{a grandi distanze è persa qualsiasi correlazione strutturale. Questo è il limite della distribuzione uniforme})$$

Struttura statica: come è fatta $g(r)$ per un liquido?



A bassi r si hanno “effetti di volume escluso”: la presenza della particella di riferimento nell’origine *esclude* tale regione dal volume disponibile per le altre particelle.

L’ordine in un liquido è presente solo a corto range. Per esempio, la sfera dei “secondi” vicini è peggio definita: fatto riflesso dall’abbassarsi e allargarsi del secondo picco in $g(r)$ rispetto al primo.

Altre proprietà di $g(r)$:

Anche se $g(r)$ è “una proprietà di coppia”, essa dipende in generale dal potenziale complessivo del sistema a N particelle (il suo legame esclusivo con il potenziale di coppia vale solo a bassa densità!)

Indipendentemente da qualsiasi ipotesi sul potenziale del sistema

$$\text{vale } \rho \chi_T k_B T = 1 + \rho \int dr [g(r) - 1]$$

Equazione della compressibilità

$g(r)$ è l’obiettivo della maggior parte degli studi sulla struttura statica dei liquidi (esperimenti, teorie, simulazioni)

Struttura statica: come è legata $g(r)$ a quantità misurabili? (II)

$$G(r) = \rho g(r) + \delta(r)$$

Si può anche esprimere $G(r)$ in termini delle fluttuazioni di densità $\Delta\rho(r) = \rho(r) - \langle \rho(r) \rangle = \rho(r) - \rho$

$$G(r) = \frac{1}{N} \int dr_1 \left[\langle \Delta\rho(r_1) \Delta\rho(r_1 + r) \rangle + \rho^2 \right] = \frac{\langle \Delta\rho(0) \Delta\rho(r) \rangle}{\rho} + \rho \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \rho$$

Termine “strutturale” che tende a zero
nel limite di grandi distanze ($r \rightarrow \infty$)

“Fondo” tipico della distribuzione
uniforme di un sistema non
interagente (assenza di struttura)

Il fattore statico di struttura $S(Q)$

è la quantità effettivamente misurabile e è definito come

$$S(Q) = \int dr e^{iQ \cdot r} [G(r) - \rho]$$
$$\Rightarrow S(Q) = \int dr e^{iQ \cdot r} [\rho g(r) + \delta(r) - \rho] = 1 + \rho \int dr e^{iQ \cdot r} [g(r) - 1]$$

Struttura statica: legame fra teoria dei fluidi e teoria dello scattering

$$S(\mathbf{Q}) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \left[\overset{G(r)}{\frac{1}{N} \int \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) \rangle d\mathbf{r}_1} - \rho \right]$$

$$\Rightarrow S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{-\mathbf{Q}} \rho_{\mathbf{Q}} \rangle - \rho \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{N} \langle \rho_{-\mathbf{Q}} \rho_{\mathbf{Q}} \rangle - \rho (2\pi)^3 \delta(\mathbf{Q})$$

con $\rho_{\mathbf{Q}} = \int e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) d\mathbf{r} = \sum_{\alpha} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}}$

componente di Fourier, di vettore d'onda \mathbf{Q} , della densità microscopica

Dalla teoria dei liquidi:

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha, \beta} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\beta}} \right\rangle - \rho (2\pi)^3 \delta(\mathbf{Q})$$

La teoria dello *scattering di neutroni* conduce a un'espressione dell'intensità misurata strettamente legata a questa quantità.

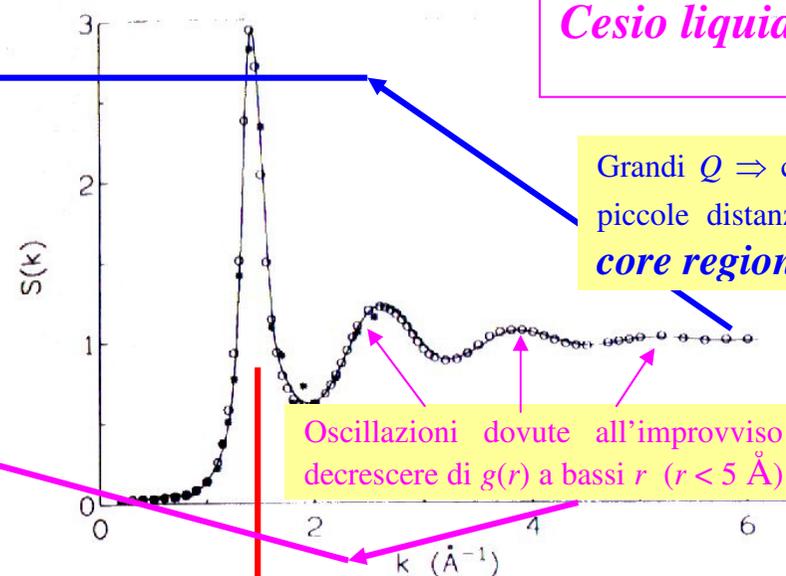
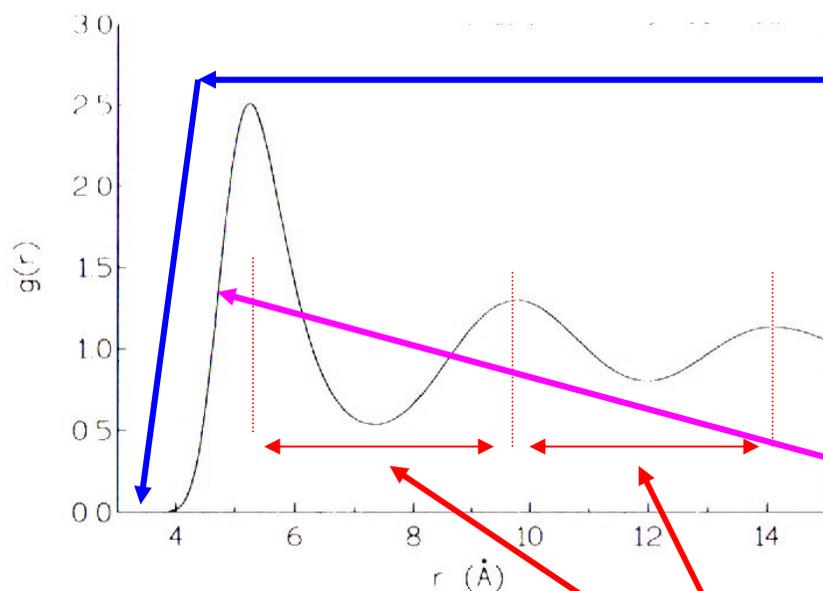
Struttura statica: proprietà di $S(Q)$ e legame con $g(r)$

I due comportamenti asintotici di $S(Q)$:

$$\lim_{Q \rightarrow 0} S(Q) = 1 + \rho \int dr [g(r) - 1] = \rho \chi_T k_B T$$

Compressibilità (stiamo sondando il sistema con un passo \gg delle distanze tipiche su cui si ha struttura \Rightarrow stiamo studiando le proprietà medie del fluido, legate infatti a una proprietà macroscopica)

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} S(Q) = \lim_{Q \rightarrow \infty} 1 + 4\pi \rho \int_0^{+\infty} dr r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} = 1$$



Cesio liquido

Grandi $Q \Rightarrow$ correlazioni a piccole distanze \Rightarrow **hard core region** di $g(r)$

Oscillazioni dovute all'improvviso decrescere di $g(r)$ a bassi r ($r < 5 \text{ \AA}$)

“lattice spacing” $d = 2\pi / Q_m \sim 4.4 \text{ \AA} \sim$ periodo oscillazioni in $g(r)$ ($Q_m = 1.43 \text{ \AA}^{-1}$)

Esistenza di una disposizione DOMINANTE, quasi regolare, delle particelle nello spazio reale

La generalizzazione al caso *dinamico*

Molte delle quantità e concetti introdotti nel caso statico sono facilmente generalizzati a quello dinamico introducendo la dipendenza dal tempo delle coordinate atomiche.

Statica

$$\{ \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N \}$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$$

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) \rangle =$$

$$= \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \left\langle \sum_{\alpha, \beta=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\alpha) \delta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta) \right\rangle$$

$$= \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \left[\langle \Delta\rho(\mathbf{r}_1) \Delta\rho(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) \rangle + \rho^2 \right]$$

$$= \frac{\langle \Delta\rho(\mathbf{0}) \Delta\rho(\mathbf{r}) \rangle}{\rho} + \rho \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} \rho$$

Dinamica

$$\{ \mathbf{R}_1(t), \mathbf{R}_2(t), \dots, \mathbf{R}_N(t) \}$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha(t))$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha(t))$$

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \langle \rho(\mathbf{r}_1, t_1) \rho(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}, t_1 + t) \rangle$$

$$= \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \left\langle \sum_{\alpha, \beta} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\alpha(t_1)) \delta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta(t_1 + t)) \right\rangle$$

$$= \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \left[\langle \Delta\rho(\mathbf{r}_1, t_1) \Delta\rho(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}, t_1 + t) \rangle + \rho^2 \right]$$

$$= \frac{\langle \Delta\rho(\mathbf{0}, 0) \Delta\rho(\mathbf{r}, t) \rangle}{\rho} + \rho \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{r \rightarrow \infty} \rho \quad G(\mathbf{r}, 0) = G(\mathbf{r})$$

Statica

$$\rho_{\mathbf{Q}} = \int e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\alpha} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}}$$

$$\begin{aligned} S(\mathbf{Q}) &= \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} [G(\mathbf{r}) - \rho] \\ &= \frac{1}{N} \langle \rho_{-\mathbf{Q}} \rho_{\mathbf{Q}} \rangle - \rho (2\pi)^3 \delta(\mathbf{Q}) \end{aligned}$$

Dinamica

$$\rho_{\mathbf{Q}} = \int e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \sum_{\alpha} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}(t)}$$

$$\begin{aligned} F(\mathbf{Q}, t) &= \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} [G(\mathbf{r}, t) - \rho] \\ &= \frac{1}{N} \langle \rho_{-\mathbf{Q}}(0) \rho_{\mathbf{Q}}(t) \rangle - \rho (2\pi)^3 \delta(\mathbf{Q}) \end{aligned}$$

$$F(\mathbf{Q}, 0) = S(\mathbf{Q})$$

Il fattore *dinamico* di struttura $S(\mathbf{Q}, \omega)$

è la quantità effettivamente misurabile e è definito come

$$S(\mathbf{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} F(\mathbf{Q}, t)$$

Un valore asintotico ($t \rightarrow \infty$) non nullo di $F(\mathbf{Q}, t)$ darebbe un termine $\delta(\omega)$ in $S(\mathbf{Q}, \omega)$. Ma in un **liquido** $G(\mathbf{r}, t) - \rho$ decade a zero a $t \rightarrow \infty$, e non c'è, strettamente parlando, **scattering elastico** (corrispondente a correlazione "permanente").

Struttura dinamica: proprietà di $G(r,t)$

Come fatto per $G(r)$ nel caso statico, anche nel caso dinamico $G(r,t)$ può essere separata nei due contributi *self* ($\alpha = \beta$) e *distinct* ($\alpha \neq \beta$):

$$G(\mathbf{r}, t) = G_d(\mathbf{r}, t) + G_s(\mathbf{r}, t)$$

$$\left(\begin{aligned} G(\mathbf{r}, 0) &= G_d(\mathbf{r}, 0) + G_s(\mathbf{r}, 0) = \\ &= G(\mathbf{r}) = \rho g(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}) \end{aligned} \right)$$

Valgono le normalizzazioni spaziali:

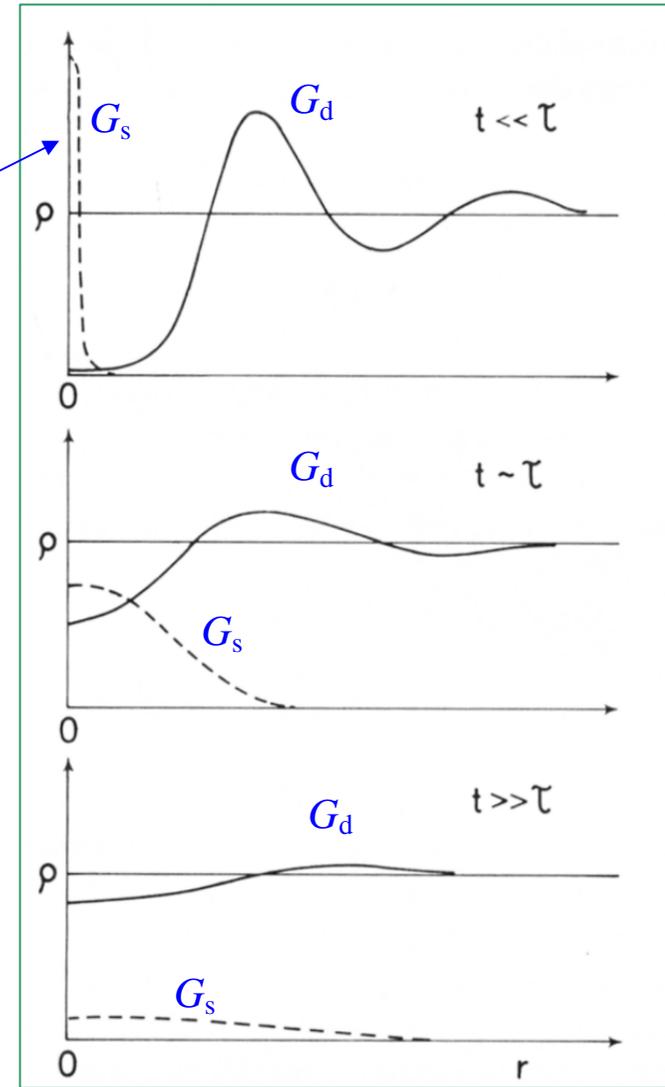
$$\int d\mathbf{r} G_d(\mathbf{r}, t) = N - 1$$

$$\int d\mathbf{r} G_s(\mathbf{r}, t) = 1$$

$$\lim_{\substack{r \rightarrow \infty, \\ t \rightarrow \infty}} G_d(\mathbf{r}, t) = \rho$$

$$\lim_{\substack{r \rightarrow \infty, \\ t \rightarrow \infty}} G_s(\mathbf{r}, t) = 0$$

A causa della diffusione. Quando gli atomi non diffondono la correlazione persiste a tempi indefiniti



Caratterizzazione di un liquido

Un fluido (denso) è un sistema disordinato (a causa della diffusione, non esiste una correlazione permanente fra le posizioni medie degli atomi e manca inoltre una periodicità nelle posizioni) ma **strutturato** (a corto range e a tempi brevi la correlazione fra la posizione di due particelle non è quella della distribuzione uniforme).

Anche un vetro è un sistema disordinato e non periodico, ma i processi diffusivi avvengono su scale temporali ben maggiori e di fatto differiscono dai liquidi per la presenza di correlazioni quasi permanenti fra le posizioni degli atomi.