


# 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)

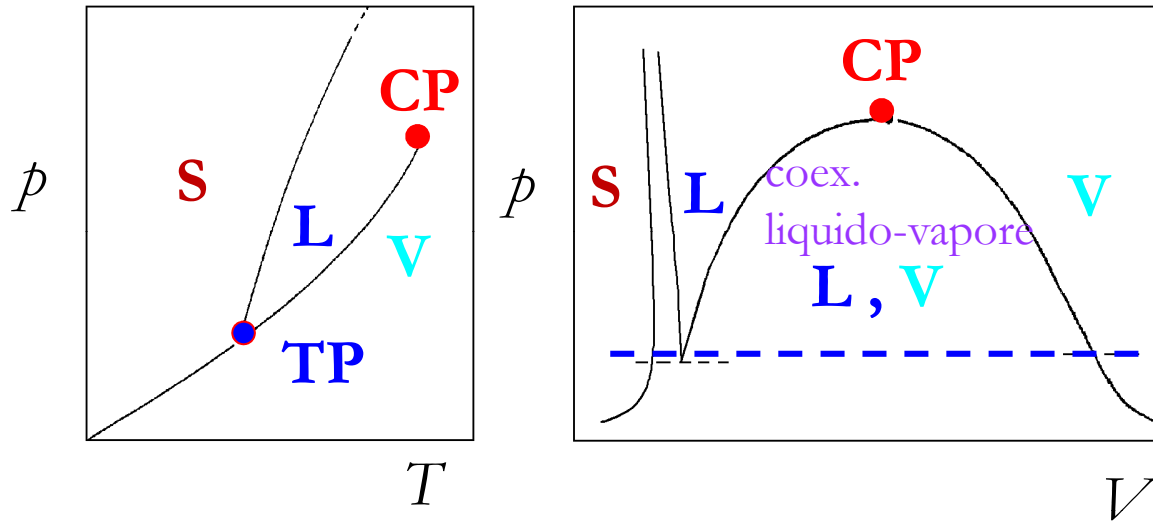
## Liquidi quantici

Sistema	$T_C$ [K]	$T_T$ [K]	$n_C$ [nm <sup>-3</sup> ]	$n_T$ [nm <sup>-3</sup> ]	$(\Lambda/\sigma)_C$	$(\Lambda/\sigma)_T$	$(\Lambda/l)_C$	$(\Lambda/l)_T$
He	5.20	2.18 (*)	10.47	21.99 (*)	1.50	2.31 (*)	0.84	1.66 (*)
H <sub>2</sub>	33.19	13.96	9.00	23.06	0.72	1.11	0.44	0.94
D <sub>2</sub>	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  $\Lambda$ , la dimensione  $\sigma$  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  $\lambda$ , 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

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

(1.5)

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:

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