

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): $V_{dip} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \Rightarrow V_{dip} = -\alpha E^2$

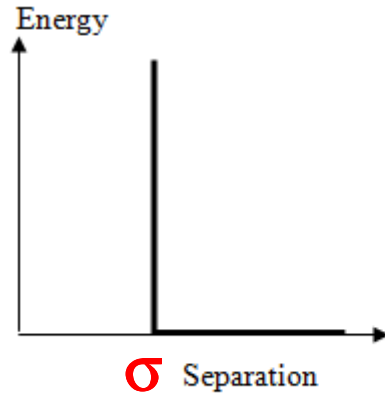
dipolo indotto – dipolo indotto (forze di London) $E_{dip} \sim \frac{1}{r^3} \Rightarrow V_{dip} \sim -\frac{\alpha}{r^6}$

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

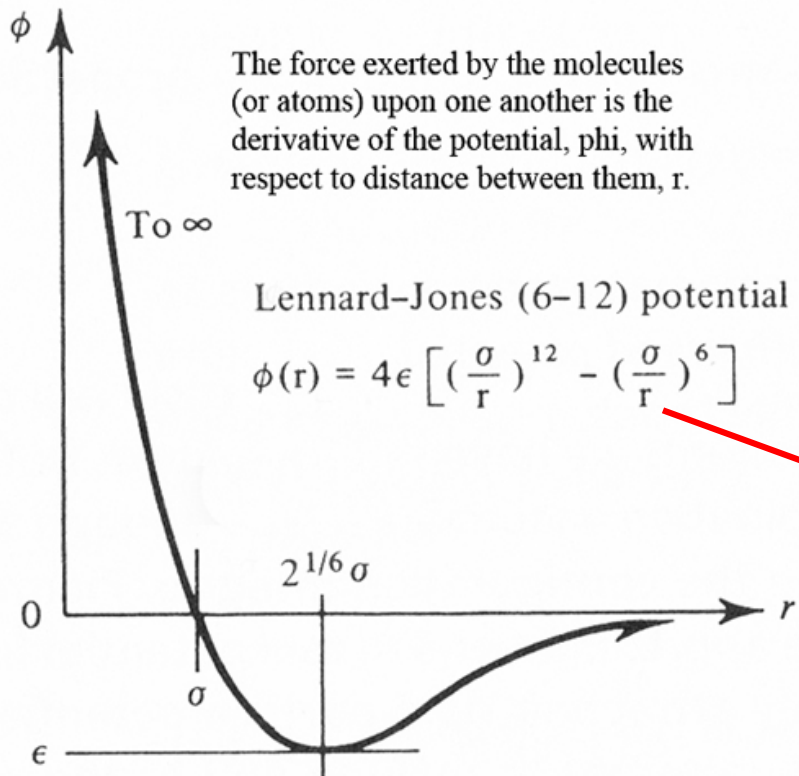
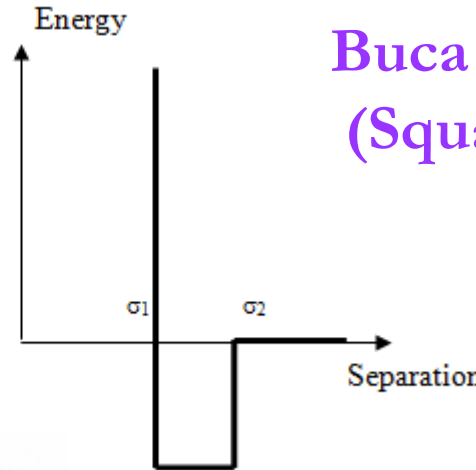
Sfere dure
(Hard Spheres)

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



Buca quadrata
(Square Well)

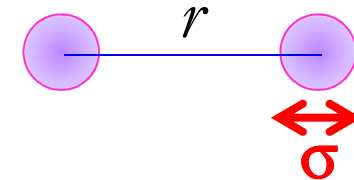
$$\begin{aligned} V_2(r) &= \infty & r < \sigma_1 \\ V_2(r) &= -\epsilon & \sigma_1 < r < \sigma_2 \\ V_2(r) &= 0 & r > \sigma_2 \end{aligned}$$



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

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

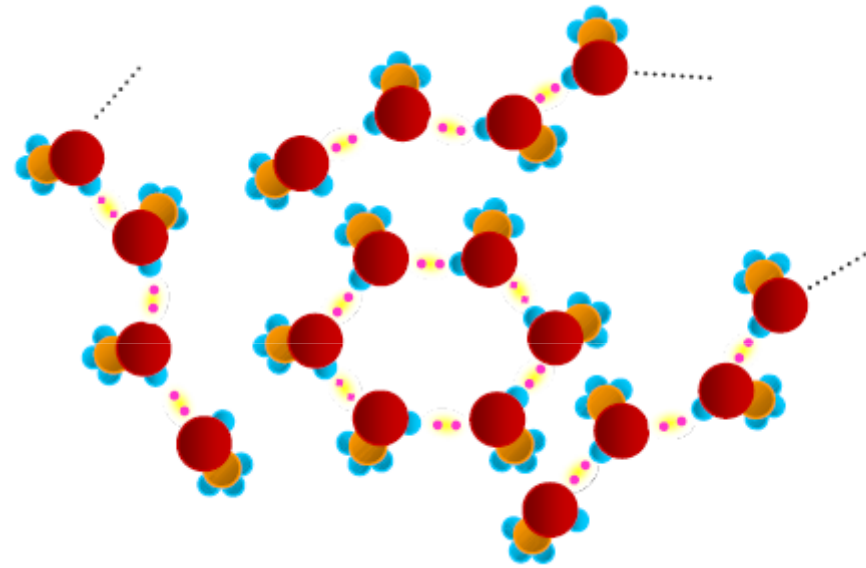
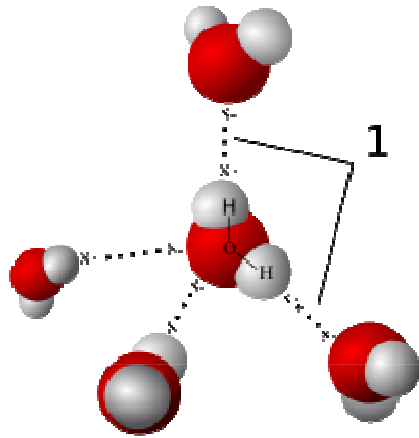
con

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

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

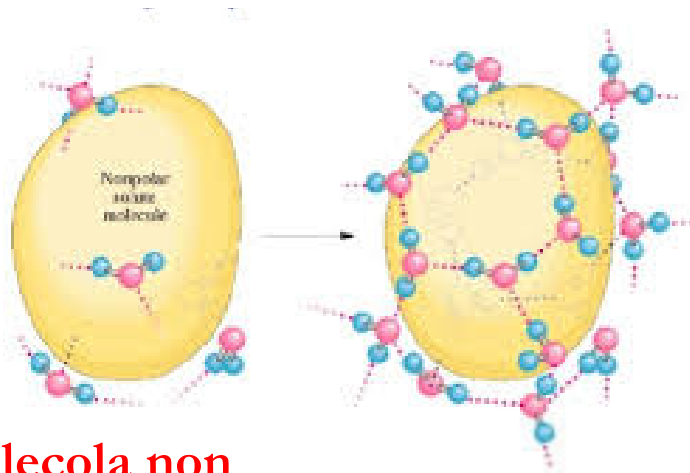
Legame idrogeno (hydrogen bond)



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

Altre interazioni importanti in fisica dei liquidi e soft matter

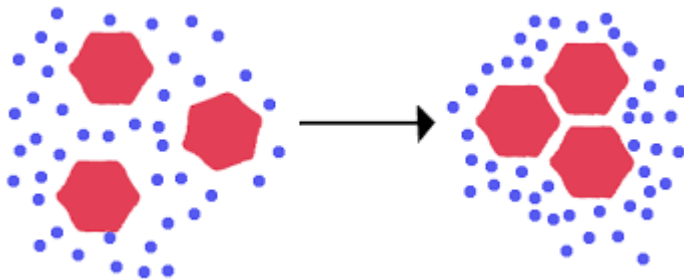
Interazione idrofobica



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