

# 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 ↔ Struttura ↔ Interazione**

(*“Ordine”*)




## Struttura statica: *definizioni utili* (I)

$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$  densità di probabilità che la  $\alpha$ -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)

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

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

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

**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 $g(r)$

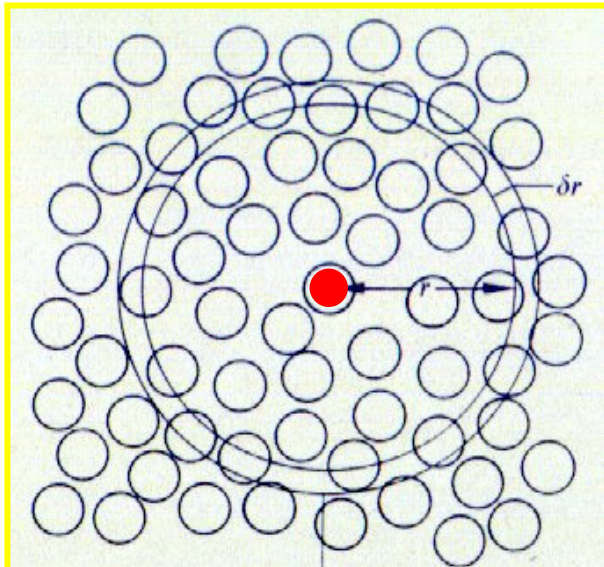
La presenza di correlazioni strutturali dovute all'interazione fra le particelle può essere misurata come *deviazione* della densità a due particelle dal suo limite per particelle non interagenti:

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

Fluido omogeneo  $\Rightarrow g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = g(r)$  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 ( $U, p$ ).

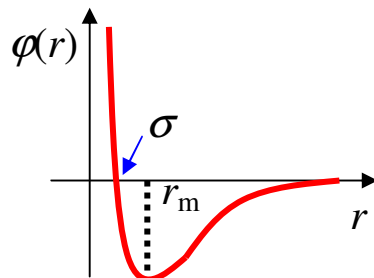
Inoltre  $g(r)$  è direttamente connessa al potenziale di coppia nel limite di bassa densità

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

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

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

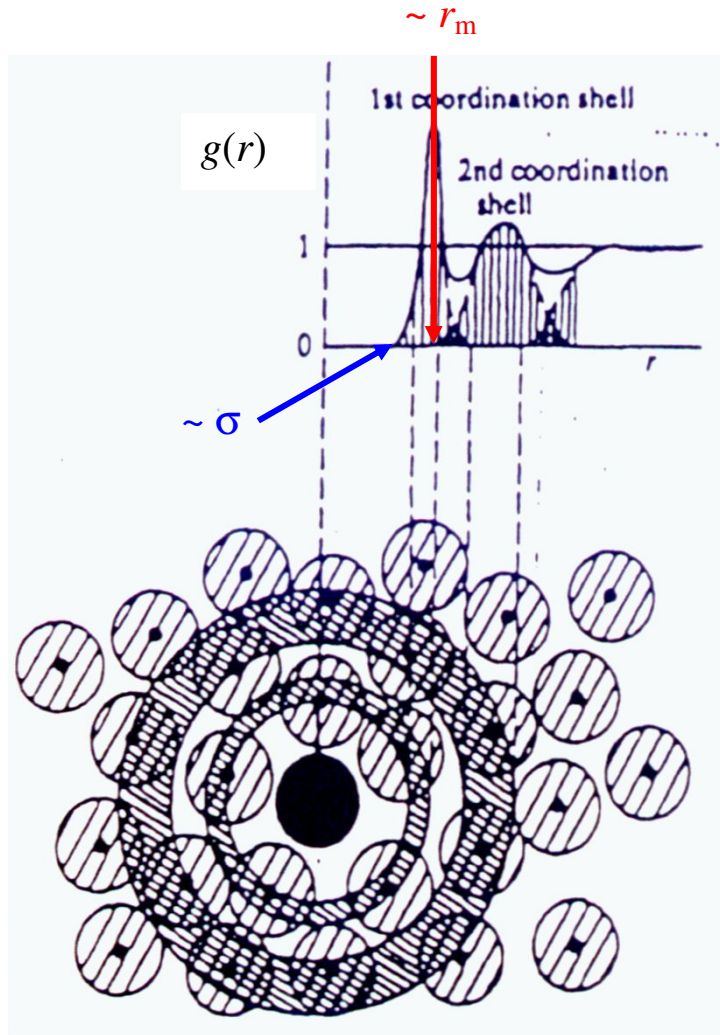
Anche da questo semplice caso limite si deducono immediatamente i due comportamenti asintotici di  $g(r)$ :



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

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

## 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)

