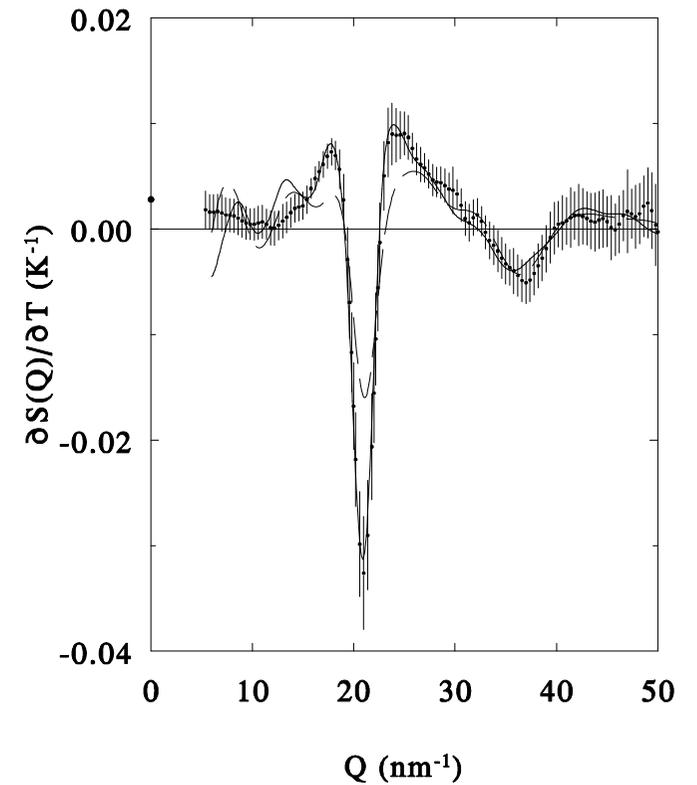
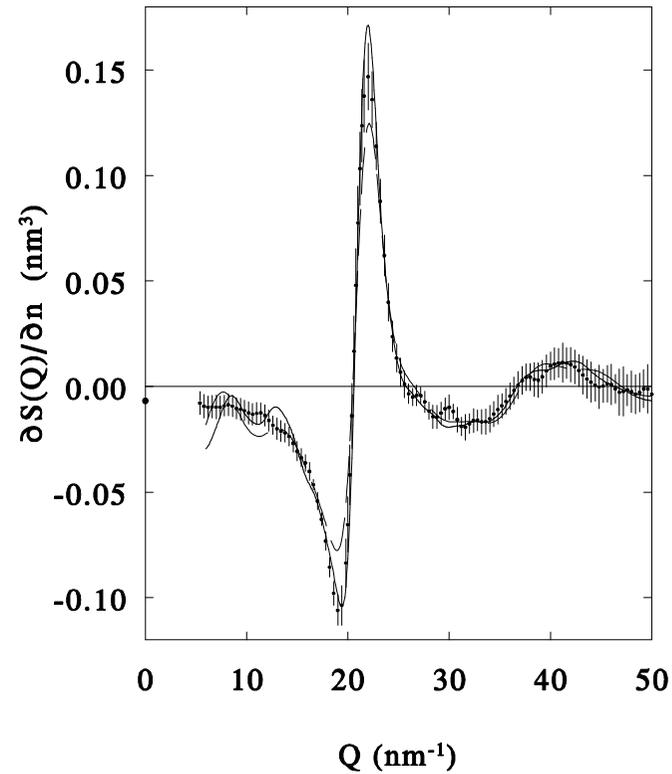
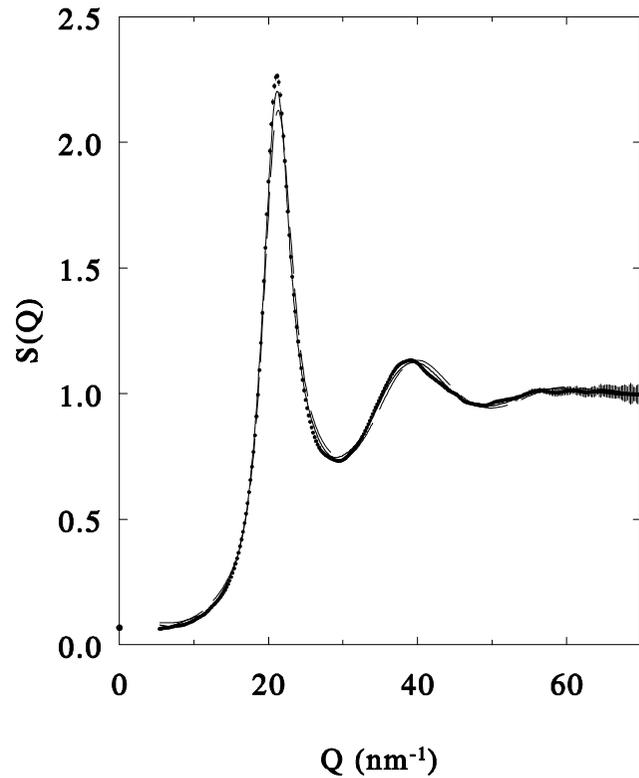


Applicazioni della diffrazione di neutroni su fluidi: esempi

Studi sui potenziali di interazione

a) *Discriminazione fra modelli di potenziale: es. $S(Q)$ del D_2 liquido (20.7 K, 25.4 nm^{-3}) e derivate*



b) Sviluppi in densità e interazioni a coppie e triplette (molte proprietà dei fluidi non possono essere descritte in approssimazione a coppie!)

FUNZIONI DI CORRELAZIONE DIRETTA E TOTALE
Relazione di Ornstein-Zernike:

$$h(r) = g(r) - 1 = c(r) + n \int d\mathbf{r}' c(r') h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

Trasformate di Fourier:

$$H(Q) = \frac{S(Q) - 1}{n} = c(Q) + n H(Q) c(Q), \quad c(Q) = \frac{S(Q) - 1}{n S(Q)}$$

SVILUPPI IN DENSITÀ

A basse densità vale per $g(r)$ uno sviluppo viriale del tipo:

$$g(r) = g_0(r) + n g_1(r) + O(n^2)$$

$$g_0(r_{12}) = \exp[-\beta V_2(r_{12})], \quad g_1(r_{12}) = g_1^{(2)}(r_{12}) + g_1^{(3)}(r_{12})$$

$$g_1^{(2)}(r_{12}) = g_0(r_{12}) \int f(r_{13}) f(r_{23}) d\mathbf{r}_3; \quad f(r) = g_0(r) - 1$$

$$g_1^{(3)}(r_{12}) = g_0(r_{12}) \int g_0(r_{13}) g_0(r_{23}) \left\{ \exp[-\beta V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)] - 1 \right\} d\mathbf{r}_3$$

Analogo sviluppo vale per $c(q)$:

$$V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = v \frac{1 + 3 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\theta_3}{(r_{12} r_{23} r_{13})^3}$$

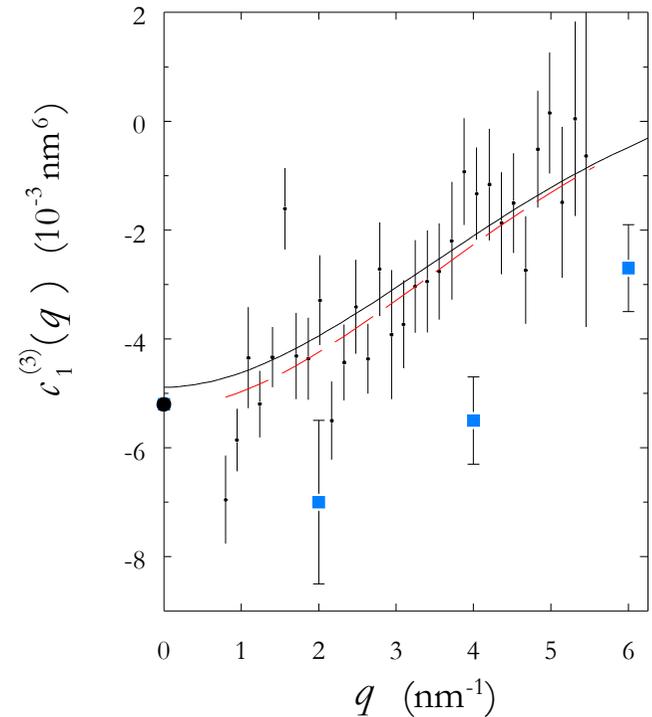
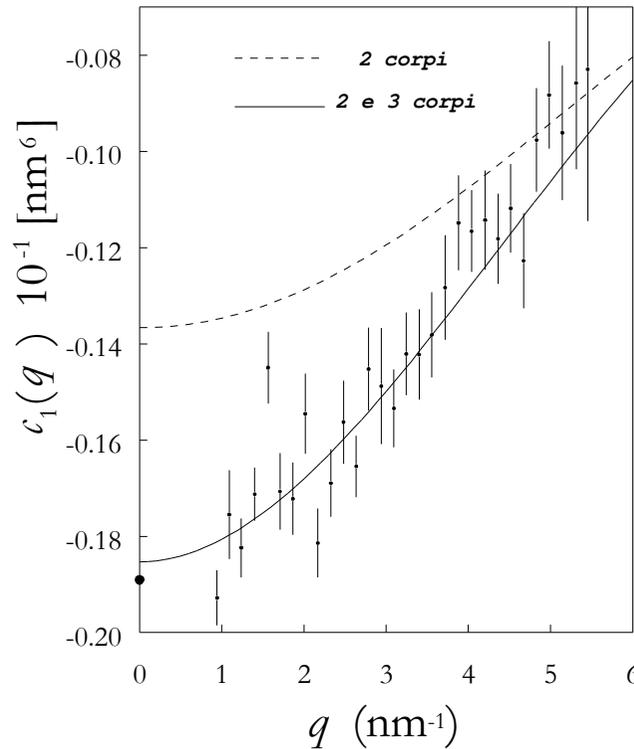
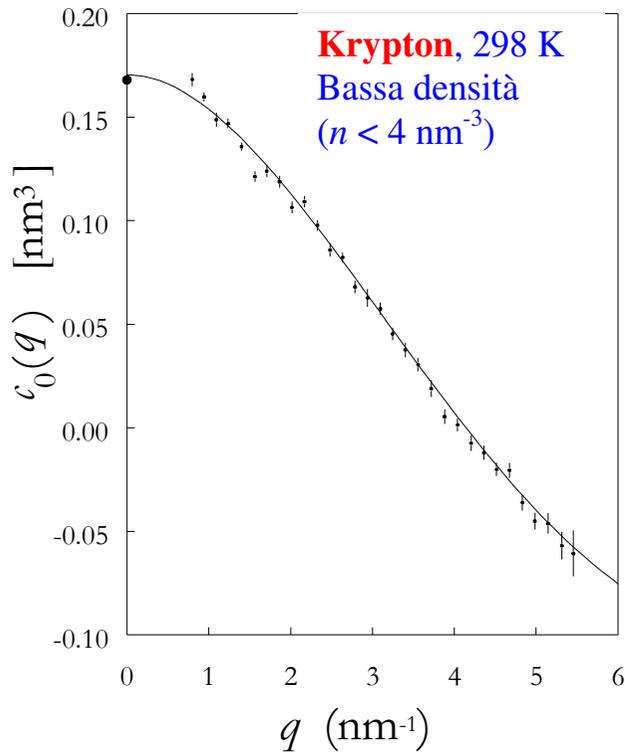
Potenziale di triplo dipolo
(Axilrod-Teller, 1943)

$$c(q) = c_0(q) + n c_1(q) + O(n^2)$$

\uparrow \uparrow
 solo potenziale a potenziale a 2 e
 2 corpi 3 corpi

$$c_0(q) = FT[g_0(r) - 1], \quad c_1(q) = FT[g_1(r)] - [c_0(q)]^2$$

L'uso di modelli per V_2 e V_3 permette di calcolare $c_0(q)$ e $c_1(q)$. L'interazione reale nel fluido può essere studiata tramite il confronto con le analoghe quantità sperimentali, ricavabili da misure a bassa densità.



c) Struttura a bassi Q e potenziali a lungo range

$$V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \sum_{i < j} V_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$$

La funzione di correlazione diretta a grandi distanze :

$$c(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -\beta V_2(r) + D(r)$$

$$D(r) = n \int d\mathbf{r}_3 g(r_{13}) g(r_{23}) \left\{ \exp\left[-\beta V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)\right] - 1 \right\}$$

Comportamento a lungo range del potenziale a coppie :

$$V_2(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -C_6 r^{-6}$$

Interazione irriducibile a tre corpi di Axilrod e Teller :

$$V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \nu \frac{1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3}{r_{12}^3 r_{23}^3 r_{13}^3}$$

Per i contributi a tre corpi di tipo dipolare vale l'andamento asintotico:

[G. Casanova *et al.*, *Mol. Phys.* **18**, 589 (1970)

L. Reatto e M. Tau, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 1 (1992)]

$$D(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{8\pi}{3} \beta n \nu r^{-6} \Rightarrow c(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \beta \left(C_6 - \frac{8\pi}{3} n \nu \right) r^{-6}$$

Segue per lo sviluppo a bassi q di $c(q)$:

$$c(q) = c(0) + \gamma_2 q^2 + \gamma_3 q^3 + \gamma_4 q^4 + \dots, \quad q \rightarrow 0$$

dove

$$\gamma_3 = \underbrace{\frac{\pi^2}{12} \beta C_6}_A + \underbrace{\frac{-2\pi^3}{9} \beta \nu}_B n$$

Sample: gaseous and liquid Kr

Laboratory: *LLB* (Saclay, France)

Instrument: *Small-Angle Diffractometer PAXE*

Thermodynamic states:

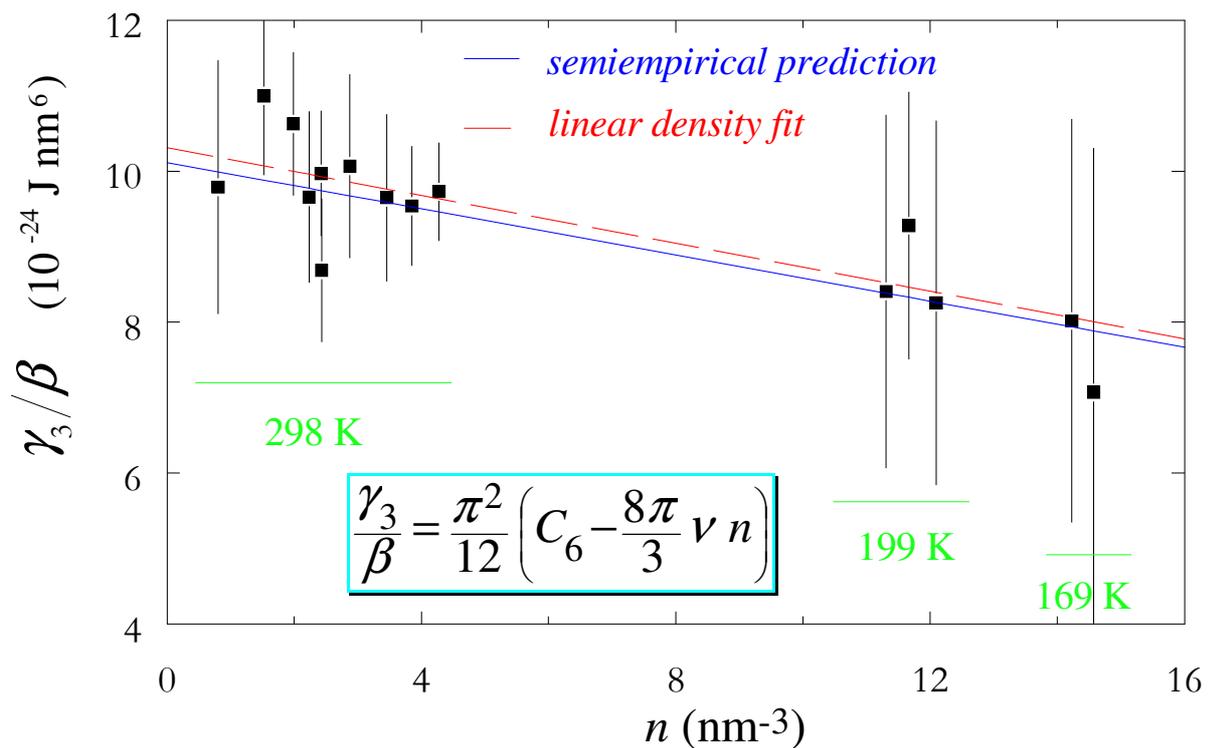
- ◆ 10 gas densities in the range $0.8 < n \text{ (nm}^{-3}\text{)} < 4.3$, $T = 298 \text{ K}$
- ◆ 3 liquid densities in the range $11.3 < n \text{ (nm}^{-3}\text{)} < 12.1$, $T = 199 \text{ K}$
- ◆ 2 liquid densities, $n = 14.23 \text{ nm}^{-3}$ and $n = 14.57 \text{ nm}^{-3}$, $T = 169 \text{ K}$

Experimental results:

$$C_6 = (12.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-24} \text{ J nm}^6 \quad \nu = (2.3 \pm 1.6) \cdot 10^{-26} \text{ J nm}^9$$

Literature values (semiempirical calculations):

$$C_6 = (12.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-24} \text{ J nm}^6 \quad \nu = (2.22 \pm 0.04) \cdot 10^{-26} \text{ J nm}^9$$



L'accuratezza raggiungibile con le misure neutroniche non è eccelsa (soprattutto per l'ampiezza del potenziale di Axilrod Teller)... MA il metodo rappresenta l'unico accesso *veramente sperimentale* (e indipendente da ipotesi sul potenziale di coppia) a tali quantità.

Fluidi quantici

La delocalizzazione di una particella è approssimativamente misurata da

$$\Lambda_{DB} \approx \frac{h}{\Delta p} = \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}}$$

Lunghezza d'onda termica di De Broglie
(nota: cresce al diminuire di M e T ...)

$$\left(\begin{array}{l} Q_{gasperferetto} = V^N \Rightarrow \Delta x(\text{per particella}) = \sqrt[3]{V} = Q^{1/3N} \\ Z_{kin} = \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \exp\left(-\beta \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2M}\right) = (\sqrt{2\pi M k_B T})^{3N} \Rightarrow \Delta p(\text{per particella}) = Z_{kin}^{-1/3N} = \sqrt{2\pi M k_B T} \end{array} \right)$$

Effetti sulle proprietà strutturali (e conseguentemente sui profili di diffrazione) dovute alla natura quantistica del fluido cominciano ad aver luogo quando

$$\Lambda_{DB} \sim \sigma \quad \text{Effetti di "diffrazione quantistica"}$$

Diametro delle particelle del fluido

Lo scattering è influenzato dal fatto che c'è una certa *delocalizzazione* delle particelle ma, essendo questa limitata, le particelle possono essere descritte ancora come *distinguibili* in trattazioni teoriche o simulazioni (seppur generalizzate tramite l'uso di funzioni d'onda o funzioni di partizione quantistiche)

Se poi, addirittura, si raggiunge

$$\Lambda_{DB} \sim l \quad \text{Effetti di scambio}$$

Interdistanza media delle particelle

La sovrapposizione delle funzioni d'onda rende le particelle indistinguibili: la statistica non è più quella di Boltzmann, "*tutto si complica*", e raramente sono riportati approcci teorici per la descrizione di tali condizioni.

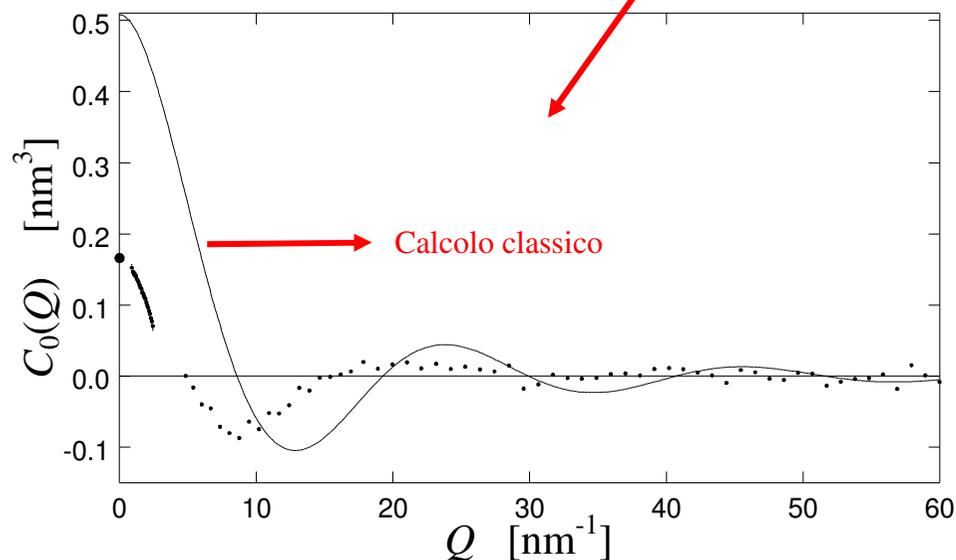
TABLE I. Evaluation of quantum effects for common quantum liquids. The subscript CP and TP refer to the critical point and to the triple point, respectively. For helium, TP indicates the λ point. Λ_{DB} is the DeBroglie wavelength defined in Sec. I. The parameters σ and l represent the hard core diameter of the particle and the average interparticle distance, respectively.

System	T_{CP} (K)	T_{TP} (K)	n_{CP} (nm ⁻³)	n_{TP} (nm ⁻³)	$(\Lambda_{DB}/\sigma)_{CP}$	$(\Lambda_{DB}/\sigma)_{TP}$	$(\Lambda_{DB}/l)_{CP}$	$(\Lambda_{DB}/l)_{TP}$
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

Sono prevalentemente stati studiati sistemi per cui $\Lambda_{DB} < l$ anche nel liquido vicino al punto triplo (Deuterio, Neon), oppure anche He, ma a temperatura ‘relativamente’ alta ($> T_{crit} = 5.19$ K)

Un esempio, per dare un’idea degli effetti... ⁴He a 6K e bassa densità

Effetti di diffrazione quantistica possono essere rozzamente interpretati “come se” il fluido fosse più disordinato



Appl. Phys. A **74**, S418 (2002)

