

Dai liquidi semplici ai liquidi complessi

Interazioni efficaci e proprietà di equilibrio

Jader Colombo

Dipartimento di Fisica e Matematica
Università degli Studi dell'Insubria

15 ottobre 2009

Contenuti

Liquidi semplici

Generalità

L'approccio statistico

Un esempio: Argon

Liquidi complessi

Panoramica

Interazioni efficaci

Un'applicazione

Conclusioni

Contenuti

Liquidi semplici

Generalità

L'approccio statistico

Un esempio: Argon

Liquidi complessi

Panoramica

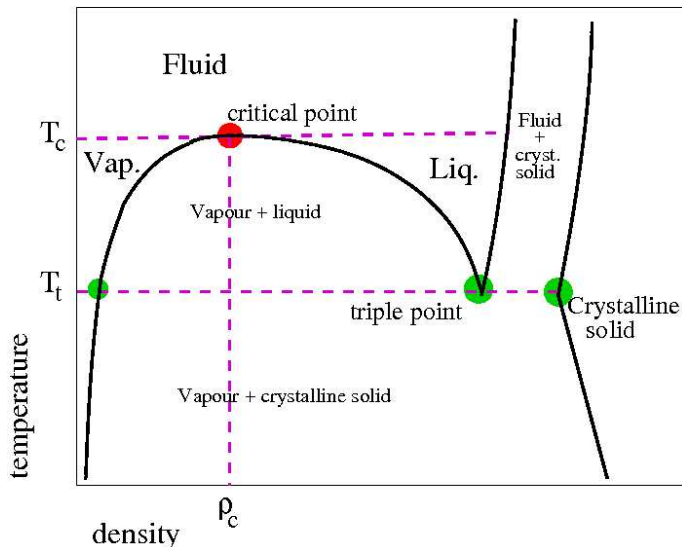
Interazioni efficaci

Un'applicazione

Conclusioni

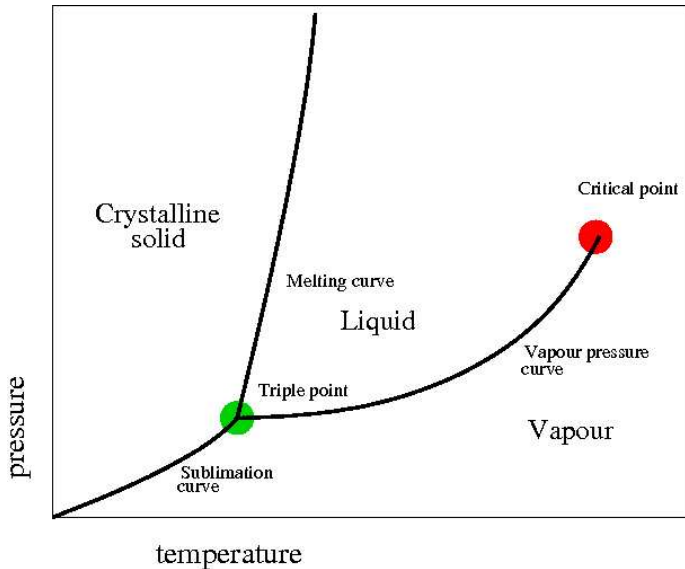
Lo stato liquido

Diagramma di fase di una tipica sostanza monoatomica nel piano (ρ, T)



Lo stato liquido

Diagramma di fase di una tipica sostanza monoatomica nel piano (P , T)



Lo stato liquido

Uno stato difficile da descrivere

- ▶ densità paragonabile a quella di un solido, ma assenza di ordine a lungo raggio
- ▶ rispetto a un gas diluito, importanza dei processi di collisione e della presenza di correlazioni a breve raggio
- ▶ necessità di una teoria dedicata
- ▶ assenza di modelli ideali esattamente risolubili
 - ▶ gas perfetto per lo stato gassoso
 - ▶ solido armonico per lo stato solido
- ▶ storicamente, una teoria microscopica soddisfacente dei liquidi semplici si è avuta a metà del secolo scorso, in ritardo rispetto alle teorie di gas e solidi

Sviluppo storico della teoria

Un esempio



"... packing of rigid spheres can scarcely be applied to actual fluids where attractive forces play a dominant role in determining the form of the distribution function."

(1935)

"... our contention that the principal characteristics of $g(r)$ are determined by repulsive forces seems to be borne out."

(1942)

Sviluppo storico della teoria

Un esempio



J.G. Kirkwood

"... packing of rigid spheres can scarcely be applied to actual fluids where attractive forces play a dominant role in determining the form of the distribution function."

(1935)

"... our contention that the principal characteristics of $g(r)$ are determined by repulsive forces seems to be borne out."

(1942)

Teoria di equilibrio dello stato liquido

Richieste e obiettivi

- ▶ spiegare l'esistenza dello stato liquido
- ▶ predire l'esistenza e la natura delle transizioni di fase liquido-solido e liquido-gas
- ▶ fornire una descrizione quantitativa delle funzioni termodinamiche e della struttura statica del liquido a partire da un **modello microscopico**

Cornice teorica: meccanica statistica di equilibrio (classica)

Test dell'ipotesi classica

- ▶ lunghezza d'onda termica di de Broglie

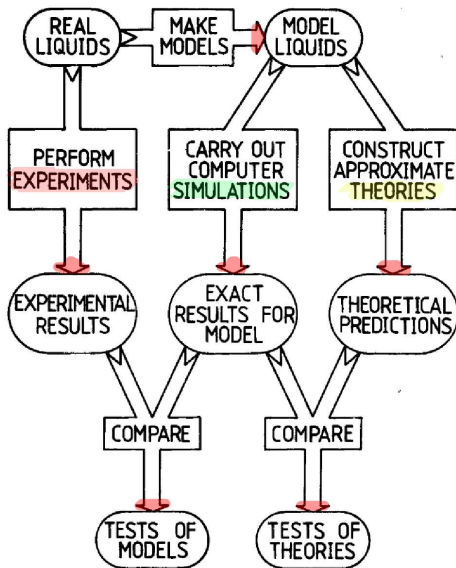
$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi k_B T m} \right)^{1/2} \ll \rho^{-1/3}$$

Liquid	T_t/K	$\Lambda/\text{\AA}$	Λ/a	Θ_{rot}/T_t
H ₂	14.1	3.3	0.97	6.1
Ne	24.5	0.78	0.26	
CH ₄	91	0.46	0.12	0.083
N ₂	63	0.42	0.11	0.046
Li	454	0.31	0.11	
Ar	84	0.30	0.083	
HCl	159	0.23	0.063	0.094
Na	371	0.19	0.054	
Kr	116	0.18	0.046	
CCl ₄	250	0.09	0.017	0.001

Λ is the de Broglie thermal wavelength at $T = T_t$ and $a = (V/N)^{1/3}$.

Esperimento, simulazione, teoria

Connessioni tra le diverse metodologie



Contenuti

Liquidi semplici

Generalità

L'approccio statistico

Un esempio: Argon

Liquidi complessi

Panoramica

Interazioni efficaci

Un'applicazione

Conclusioni

Meccanica statistica di equilibrio

I punti essenziali

1. identificare i costituenti microscopici (atomi, molecole, macromolecole, ...)
2. specificare l'energia di interazione mediante una funzione Hamiltoniana $H(\{\mathbf{p}\}, \{\mathbf{r}\})$
3. scegliere l'*ensemble* statistico rappresentativo del sistema
 - ▶ misura di probabilità nello spazio delle fasi $\mathbb{P}(\{\mathbf{p}\}, \{\mathbf{r}\})$
 - ▶ nell'*ensemble* canonico $\mathbb{P} = e^{-\beta H}/Z$
4. le proprietà osservabili del sistema si ottengono mediante medie statistiche: $\Theta = \langle \theta(\{\mathbf{p}\}, \{\mathbf{r}\}) \rangle_{\mathbb{P}}$
 - ▶ i potenziali termodinamici seguono direttamente dalla somma di partizione
 - ▶ nell'*ensemble* canonico $Z = e^{-\beta A}$

Struttura microscopica del liquido

Gerarchia di funzioni di densità

- ▶ densità di particella singola

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle$$

- ▶ $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$: numero medio di particelle nel volume $d\mathbf{r}$ attorno alla posizione $\mathbf{r}$
- ▶ densità di coppie di particelle:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle$$

- ▶ $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$: numero medio di coppie in cui la prima particella si trova nel volume $d\mathbf{r}$ attorno alla posizione $\mathbf{r}$ e la seconda particella nel volume $d\mathbf{r}'$ attorno alla posizione $\mathbf{r}'$

Funzione di distribuzione radiale

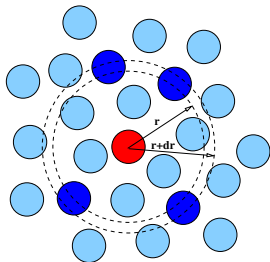
Struttura dei liquidi omogenei e isotropi

- ▶ in assenza di campi esterni, per interazioni isotrope

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho$$

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \rho^{(2)}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) = \rho^2 g(r)$$

- ▶ $g(r)$: funzione di distribuzione radiale
- ▶ significato: variazione rispetto al valor medio della densità locale del liquido attorno a una particella



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

considerata una qualunque particella,
numero medio di particelle che si trovano
a una distanza compresa tra r e $r + dr$
da essa

Centralità della $g(r)$

- ▶ se le particelle interagiscono con un potenziale a due corpi, le proprietà termodinamiche del liquido si possono esprimere in termini di $g(r)$:

$$\frac{U^{\text{ex}}}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 v(r) g(r)$$

- ▶ la funzione di correlazione radiale $h(r) = g(r) - 1$ è legata al fattore di struttura $S(k)$, misurabile sperimentalmente mediante diffusione di raggi X o neutroni:

$$I(k) \propto S(k) = 1 + \rho \hat{h}(k)$$

- ▶ $g(r)$ ha un ruolo centrale nelle teorie di stato liquido basate sulle funzioni di distribuzione

Contenuti

Liquidi semplici

Generalità

L'approccio statistico

Un esempio: Argon

Liquidi complessi

Panoramica

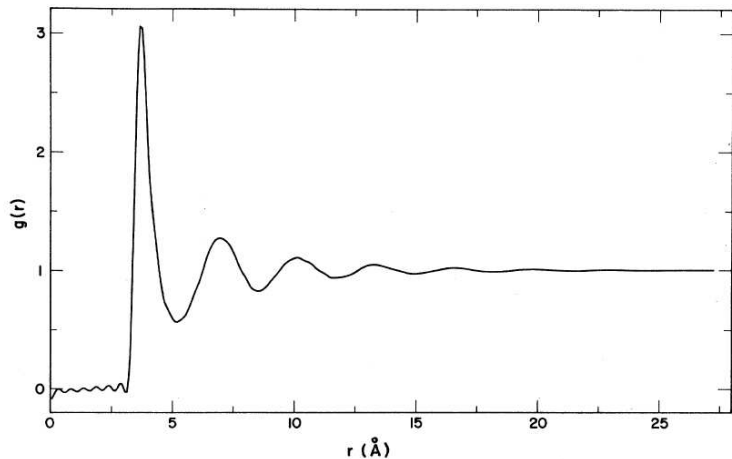
Interazioni efficaci

Un'applicazione

Conclusioni

Misura sperimentale

Diffusione di neutroni, Yarnel et al. (1973)



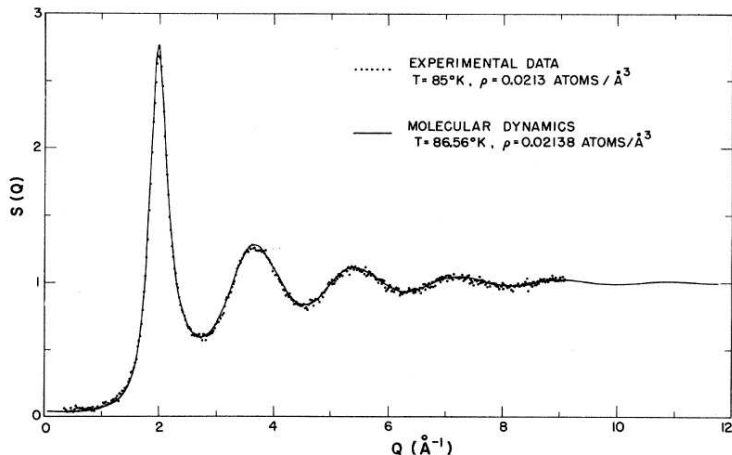
Argon liquido in prossimità del punto triplo ($T = 85 \text{ K}$)

Simulazione

Montecarlo e dinamica molecolare

MC: genera stati in accordo con la misura di probabilità appropriata per un *ensemble*

MD: segue l'evoluzione temporale del sistema



Teoria: equazioni integrali

L'equazione di Ornstein-Zernike

- ▶ OZ: definizione della funzione di correlazione diretta

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

$h(1, 2)$ = [all chain diagrams consisting of two terminal white 1-circles labelled 1 and 2, black $\rho^{(1)}$ -circles and c -bonds]

$$= \begin{array}{c} \bigcirc \quad \bigcirc \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} \bigcirc \quad \bullet \quad \bigcirc \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} \bigcirc \quad \bullet \quad \bullet \quad \bigcirc \\ 1 \quad 2 \end{array} + \dots$$

- ▶ chiusure (approssimate): $f(h, c, v) = 0$
 - ▶ Percus-Yevick
 - ▶ Hypernetted-chain
 - ▶ ...
- ▶ risolvendo (numericamente) l'equazione, si ottiene la struttura del liquido

Teoria: equazioni integrali

Risultati

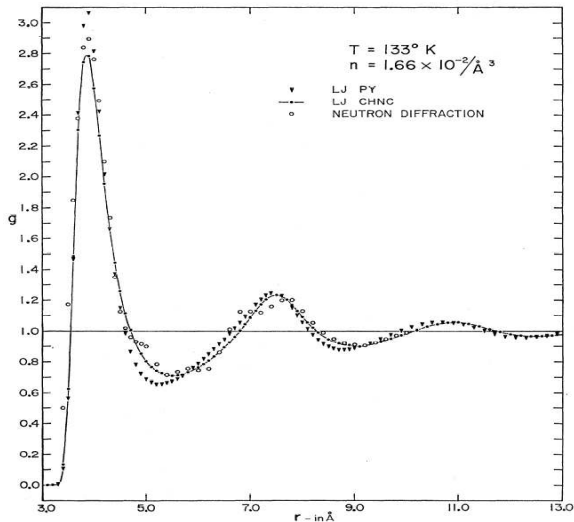


FIG. 2. The computed g 's with the LJ potential and the CHNC and PY equations at 133° K . The neutron diffraction points are due to Clayton and Heaton.

Contenuti

Liquidi semplici

Generalità

L'approccio statistico

Un esempio: Argon

Liquidi complessi

Panoramica

Interazioni efficaci

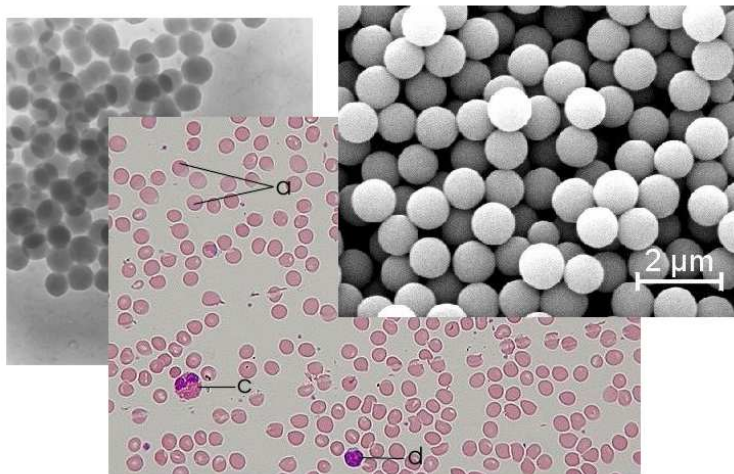
Un'applicazione

Conclusioni

Colloidi

Ultra-divided matter

- ▶ particelle mesoscopiche disperse in un mezzo “continuo”



Colloidi

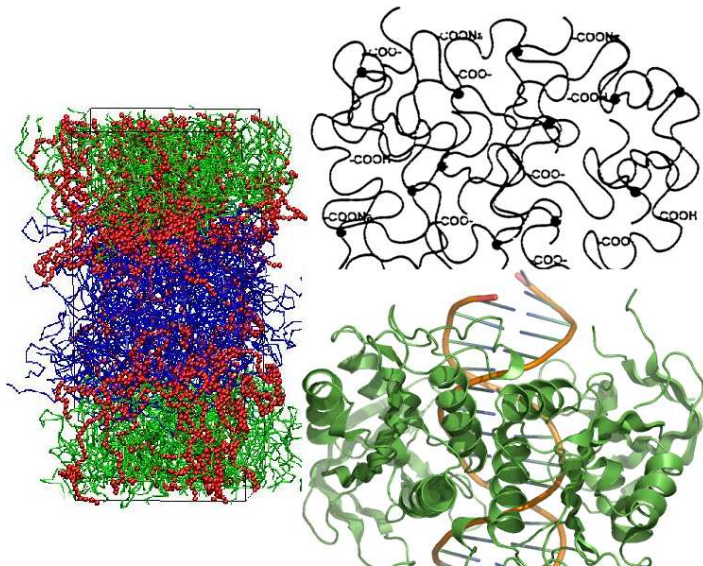
Classificazione

- ▶ numerosi esempi naturali e artificiali

Medium	Dispersed material		
	Solid (S)	Liquid (L)	Gas(G)
Solid (S)	Solid suspension (<i>bone, wood, various composite materials</i>)	Solid emulsion (<i>opals, pearls</i>)	Solid foam (<i>loofah, bread, pumice, styrofoam</i>)
Liquid (L)	Sol, Suspension (<i>blood, polymer latex, paint, ink</i>)	Emulsion (<i>milk, rubber, crude oil, shampoo, mayonnaise</i>)	Foam (<i>detergent foam, beer foam</i>)
Gas (G)	Aerosol (<i>smokes, dust</i>)	Aerosol (<i>fog, sprays</i>)	

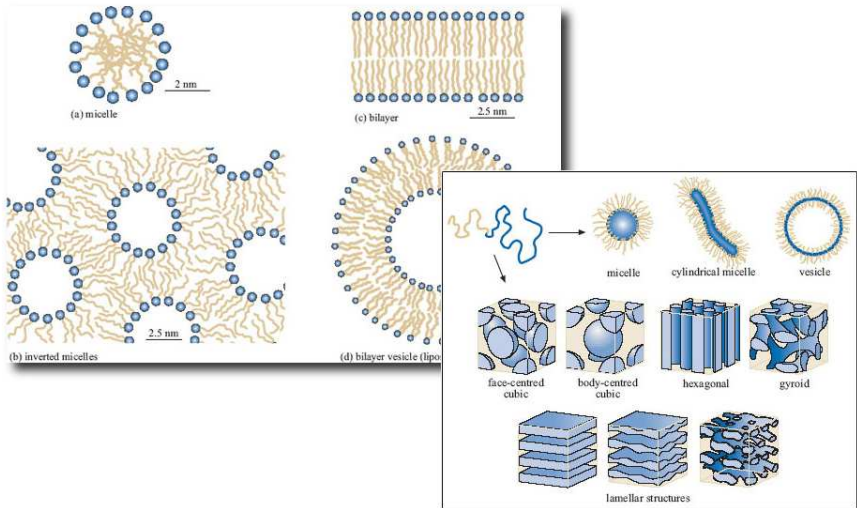
Soluzioni polimeriche

Spaghetti molecolari, proteine



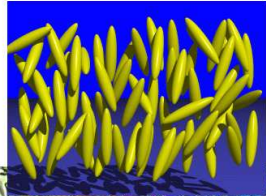
Soluzioni di macromolecole anfifiliche

Tensioattivi, copolimeri a blocchi



Cristalli liquidi

Interazioni anisotrope, correlazione di orientamento



... e molto altro ancora: *Soft Matter*

Una grande varietà

- ▶ emulsioni
- ▶ schiume
- ▶ gel
- ▶ mezzi granulari
- ▶ materiale biologico
- ▶ ...



... e molto altro ancora: *Soft Matter*

Una grande varietà

- ▶ emulsioni
- ▶ schiume
- ▶ gel
- ▶ mezzi granulari
- ▶ materiale biologico
- ▶ ...



P. G. de Gennes

Contenuti

Liquidi semplici

Generalità

L'approccio statistico

Un esempio: Argon

Liquidi complessi

Panoramica

Interazioni efficaci

Un'applicazione

Conclusioni

Miscele complesse

Approccio diretto

- ▶ nei liquidi complessi coesistono strutture le cui dimensioni differiscono anche per ordini di grandezza
- ▶ es: acqua + sale + tensioattivo + colloidi
 - ▶ molecola di H_2O : $\sim \text{\AA}$
 - ▶ ione di NaCl : $\sim \text{\AA}$
 - ▶ micella di tensioattivo: $\sim 1 \div 10 \text{ nm}$
 - ▶ particella colloidale: $\sim 100 \div 1000 \text{ nm}$
- ▶ es: acqua + sale + proteine/acidi nucleici
- ▶ la simulazione diretta del sistema incorre in problemi di ergodicità (MC) o richiede tempi di calcolo troppo elevati perché tutte le scale temporali possano esprimersi (MD)
- ▶ la presenza di strutture su scale diverse rende anche il trattamento analitico/numerico (es. tramite equazioni integrali) problematico

Interazioni efficaci

Una visione ad alto livello

- ▶ idea: porre l'attenzione sugli elementi di interesse, considerando i dettagli trascurati a livello del loro effetto “medio”
- ▶ il sistema viene ridotto a un liquido a una sola componente composto da particelle/pseudoparticelle interagenti mediante opportuni potenziali efficaci
- ▶ es: acqua+sale+tensioattivo+colloidi $\longrightarrow$ colloidi
- ▶ es: solvente + polimeri (catene di monomeri) $\longrightarrow$ sfere compenetrabili
- ▶ es: proteine (catene di amminoacidi) in soluzione $\longrightarrow$ sfere adesive *patchy*
- ▶ i potenziali efficaci hanno la natura di un'energia libera; possono dipendere da T e ρ

Interazioni efficaci

Giustificazione statistica

- ▶ partizione dei gradi di libertà: $(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})$
 - ▶ es: coordinate relative ai colloidi, coordinate delle altre specie
 - ▶ es: centri di massa delle proteine, gradi di libertà relativi alla conformazione
- ▶ energia libera del sistema:

$$e^{-\beta F} = \text{Tr}_{\mathbf{R}, \mathbf{r}} [e^{-\beta H(\mathbf{R}, \mathbf{r})}] = \text{Tr}_{\mathbf{R}} [e^{-\beta H^{\text{eff}}(\mathbf{R})}]$$

- ▶ Hamiltoniana efficace:

$$e^{-\beta H^{\text{eff}}(\mathbf{R})} \doteq \text{Tr}_{\mathbf{r}} [e^{-\beta H(\mathbf{R}, \mathbf{r})}]$$

- ▶ potenziale efficace $\equiv$ contributo all'energia libera dei gdl non interessanti a fissata configurazione dei gdl rilevanti

Contenuti

Liquidi semplici

Generalità

L'approccio statistico

Un esempio: Argon

Liquidi complessi

Panoramica

Interazioni efficaci

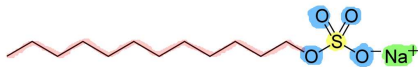
Un'applicazione

Conclusioni

Il sistema

Miscela colloidale carica

- ▶ acqua + sale + tensioattivo + colloid
- ▶ sale: NaCl
 - ▶ si dissocia in ioni monovalenti Na^+ e Cl^-
 - ▶ $I = 10 \div 200 \text{ mM}$
- ▶ tensioattivo: *sodium dodecyl sulfate* (SDS)



- ▶ forma micelle sferiche, carica negativa, diametro 5 nm
- ▶ colloid: PMMA, particelle sferiche, carica negativa, diametro 180 nm

Potenziale efficace tra i colloidi

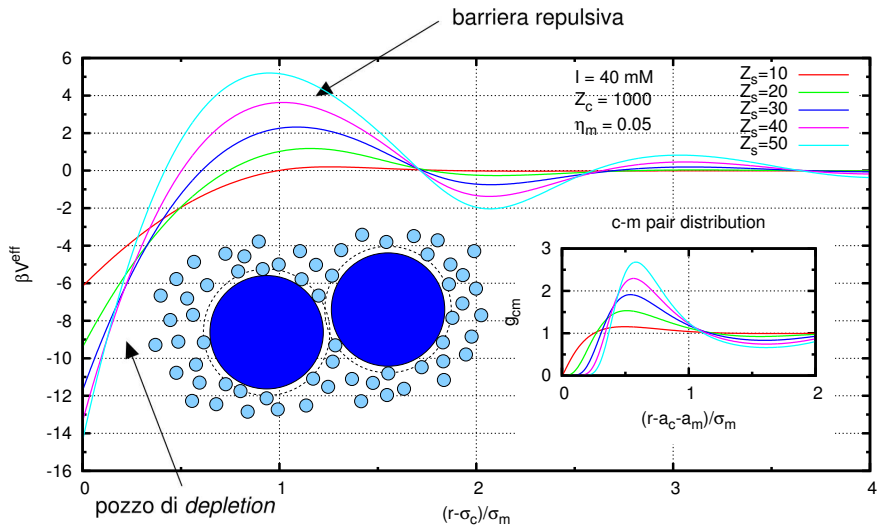
I punti principali

- ▶ il solvente (acqua) influenza le proprietà di equilibrio del sistema solo attraverso le proprietà dielettriche ($\epsilon = 80$)
- ▶ sale + micelle + colloidi $\longrightarrow$ micelle + colloidi
 - ▶ teoria standard delle soluzioni elettrolitiche (Poisson-Boltzmann, Debye-Hückel)
 - ▶ le cariche libere schermano le interazioni coulombiane
 - ▶ potenziale coulombiano $\longrightarrow$ potenziale di Yukawa
- ▶ micelle + colloidi $\longrightarrow$ colloidi
 - ▶ teoria delle equazioni integrali (HNC) per la miscela binaria
 - ▶ funzioni di distribuzione g_{mm} , g_{cm} , g_{cc}
 - ▶ potenziale efficace:

$$\exp[-\beta v^{\text{eff}}(r)] = \lim_{\rho_c \rightarrow 0} g_{cc}(r)$$

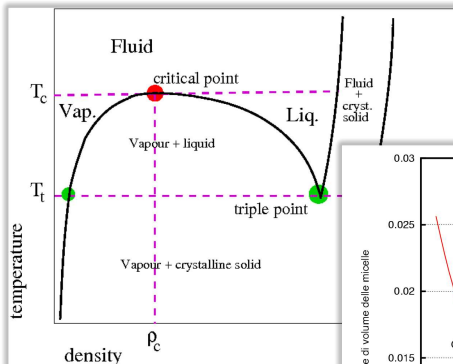
Potenziale efficace tra i colloidi

Risultati



Transizione di fase gas-liquido

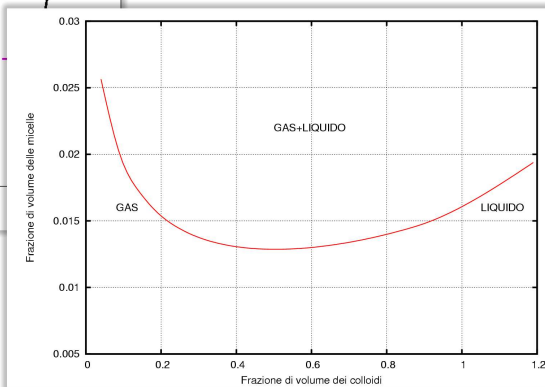
Analogia tra il sistema colloidale e i liquidi atomici



Sostanza monoatomica

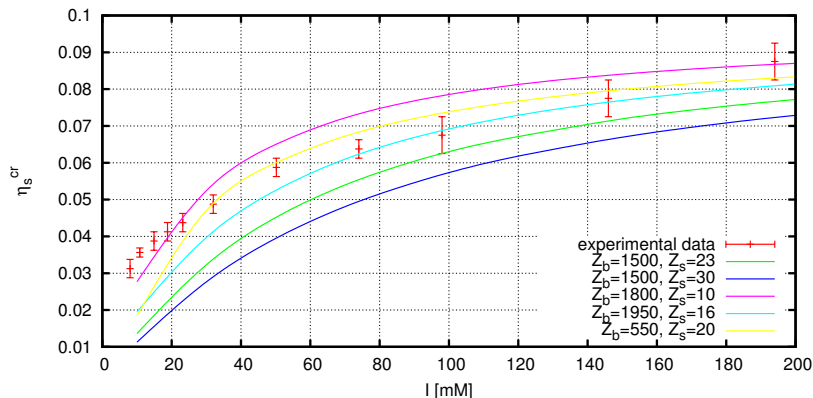


Sistema colloidale



Confronto teoria-esperimento

Dati: Prof. Piazza, Politecnico di Milano, dipartimento di ingegneria chimica



- ▶ accordo soddisfacente
- ▶ sviluppi futuri: effetto Casimir critico

Contenuti

Liquidi semplici

Generalità

L'approccio statistico

Un esempio: Argon

Liquidi complessi

Panoramica

Interazioni efficaci

Un'applicazione

Conclusioni

Sommario

- ▶ liquidi semplici
 - ▶ teoria “matura”
 - ▶ modelli affidabili
 - ▶ accordo tra esperimento, simulazione e teoria per un’ampia classe di sistemi
- ▶ liquidi complessi
 - ▶ comprendono molte sostanze di interesse industriale, ingegneristico, biofisico
 - ▶ sottoclasse della *soft matter*
 - ▶ disparità di scale spaziali e temporali
 - ▶ necessità di una visione ad alto livello (*coarse graining*)
- ▶ direzione di ricerca: effetto Casimir critico in miscele binarie

... a proposito di descrizioni ad alto livello ...

John Gamble Kirkwood

1907 — 1959

Physical Chemist

*B.S.—University of Chicago (1926),
Ph.D.—Massachusetts Institute of Technology
(1929); Sc.D. (Honoris Causa)—University
of Chicago (1954) and Université Libre de
Bruxelles (1959).*

*Served Yale University as Sterling
Professor of Chemistry, Chairman of the
Chemistry Department (1951—1959) and
Director of Division of Sciences (1956—
1959); Leiden University as Lorentz Professor
of Theoretical Physics (1950); California
Institute of Technology as Noyes Professor
of Chemistry (1947—1951); Cornell University
as Todd Professor of Chemistry (1938—1947);
National Academy of Sciences as Foreign
Secretary (1954—1958); The United States
Government as Scientific Consultant (1941—1959).*

*Scientific Honors: American Chemical
Society Award in Pure Chemistry (1936);
Richards Medal (1950); Lewis Medal (1955).*

*B.S.—University of Chicago (1926);
Ph.D.—Massachusetts Institute of Technology
(1929); Sc.D. (Honoris Causa)—University
of Chicago (1954) and Université Libre de
Bruxelles (1959).*

*Served Yale University as Sterling
Professor of Chemistry, Chairman of the
Chemistry Department (1951—1959) and
Director of Division of Sciences (1956—
1959); Leiden University as Lorentz Professor
of Theoretical Physics (1950); California
Institute of Technology as Noyes Professor
of Chemistry (1947—1951); Cornell University
as Todd Professor of Chemistry (1938—1947);
National Academy of Sciences as Foreign
Secretary (1954—1958); The United States
Government as Scientific Consultant (1941—1959).*

*Scientific Honors: American Chemical
Society Award in Pure Chemistry (1936);
Richards Medal (1950); Lewis Medal (1955).*



LARS ONSAGER

1903 — 1976

BORN OSLO, NORWAY

J. WILLARD GIBBS PROFESSOR

NOBEL LAUREATE *

MARGARETHE ONSAGER

1912 — 1991

BORN MARBURG, AUSTRIA

* ETC

Jofin Gamble Kirkwood

1907 — 1959

Physical Chemist

*S.B.—University of Chicago (1926);
Ph.D.—Massachusetts Institute of Technology
(1929); Sc.D. Honoris Causa—University
of Chicago (1954); and Université Libre de
Bruxelles (1959)*

*Served Yale University as Sterling
Professor of Chemistry, Chairman of the
Chemistry Department (1951—1959) and
Director of Division of Sciences (1956—
1959); Leiden University as Lorentz Professor
of Theoretical Physics (1959); California
Institute of Technology as Nixon Professor
of Chemistry (1947—1950); Cornell University
as Todd Professor of Chemistry (1930—1947);
National Academy of Sciences as Foreign
Secretary (1954—1958); The United States
Government as Scientific Consultant (1941—1952)*

*Scientific Honors: American Chemical
Society Award in Pure Chemistry (1936);
Richards Medal (1950); Lewis Medal (1952)*

LARS ONSAGER

1903 — 1976

BORN OSLO, NORWAY

J. WILLARD GIBBS PROFESSOR

NOBEL LAUREATE*

MARGARETHE ONSAGER

1912 — 1991

BORN MARBURG, AUSTRIA

*ETC.