

Energia Libera, Integrazioni termodinamiche e Teoria delle perturbazioni

March 26, 2015

1 Calcolo della energia libera

Come facciamo a calcolare l'energia libera di un fluido a fissata ρ e T ? La strada più comune è quella di trovare un percorso continuo nel piano $T - \rho$ o $T - P$ che collega lo stato termodinamico voluto ad uno stato di cui si conosce l'energia libera analiticamente. Tipicamente si scelgono il limite per densità nulle (gas ideale) ed il limite di temperature infinite (gas ideale o sfere dure). Infatti poiché

$$F(T, V) = U - TS \quad dF = dU - TdS - SdT$$

e utilizzando la prima legge della termodinamica $dU = dQ - PdV = TdS - PdV$

$$dF = -PdV - SdT$$

1.1 Dal gas ideale

Lungo una isoterma, $dF = -PdV$ e dunque

$$F(V, T) = F(T, V = \infty) - \int_{\infty}^V PdV$$

separando P nella sua parte ideale e nella sua parte in eccesso,

$$F(V, T) = F_{idealgas}(T, V) - \int_{\infty}^V P^{ex} dV = F_{idealgas}(T, \rho) + N \int_0^{\rho} \frac{P_{ex}(\rho, T)}{\rho^2} d\rho$$

o

$$\frac{\beta F(V, T)}{N} = \frac{\beta F_{idealgas}(T, V)}{N} + \frac{1}{k_B T} \int_0^{\rho} \frac{P_{ex}(\rho, T)}{\rho^2} d\rho$$

1.2 Da temperature infinita

Lungo una isocora $dQ = dU$ e si puo' utilizzare il fatto che

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dQ}{dT} \frac{dT}{T} = C_V \frac{dT}{T}$$

per cui

$$F(V, T) = U(V, T) - TS(V, T) = U(V, T) - T \left[S(V, T = \infty) + \int_{\infty}^T C_V(V, T) \frac{dT}{T} \right] =$$

passando a $d\beta = -\frac{1}{k_B} \frac{dT}{T^2}$

$$U(V, T) - T \left[S(V, T = \infty) + \int_{\infty}^T \frac{dU}{dT} \frac{dT}{T} \right] = F(V, \infty) + U(V, T) - U(V, \infty) - k_B T \int_0^{\beta} \beta' \frac{dU}{d\beta'} d\beta'$$

Se integriamo per parti l' ultimo integrale

$$F(V, T) = F(V, \infty) - U(V, \infty) + k_B T \int_0^{\beta} U(\beta') d\beta' = F^{idealgas}(V, T) + k_B T \int_0^{\beta} U(\beta') d\beta' \quad (1)$$

1.3 Lungo il potenziale

Una tecnica molto potente e' quella di calcolare le variazioni di energia libera attraverso una modifica progressiva del potenziale che porti il sistema da uno stato noto allo stato voluto.

Supponiamo di avere un liquido di particelle interagenti con un potenziale $v(r)$, di cui conosciamo l'energia libera e di essere interessati alla energia libera di un liquido con potenziale $v(r) + w(r)$. In questi casi e' possibile utilizzare tecniche di integrazione termodinamica che trasformano il sistema $v(r)$ nel sistema $v(r) + w(r)$. Scriviamo infatti un potenziale generico $v_{\lambda}(r) \equiv v(r) + \lambda w(r)$ che per $\lambda = 0$ coincide con il potenziale originale e con $\lambda = 1$ con in potenziale finale. Scrivendo

$$V_{\lambda} = \sum_{i < j} v_{\lambda}(i, j) = \sum_{i < j} v(i, j) + \lambda w(i, j) = V_0 + \lambda W$$

,

l' energia libera βF_{λ} e' scrivibile come

$$-\beta F_{\lambda} = \ln Z_{\lambda} = \ln \int e^{-\beta \sum_{i < j} v_{\lambda}(i, j)} d1 \dots dN \quad (2)$$

Da qui

$$-\frac{\partial \beta F_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{1}{Z_\lambda} \frac{\partial Z_\lambda}{\partial \lambda} = -\frac{1}{Z_\lambda} \int \beta \sum_{l < m} w(l, m) e^{-\beta \sum_{i < j} v_\lambda(i, j)} d1 \dots dN = - \langle \beta W \rangle_\lambda \quad (3)$$

dove $\langle W \rangle_\lambda$ indica il valore medio della perturbazione sul sistema λ . La differenza di energia libera si puo' dunque ottenere come

$$\beta F_1 = \beta F_0 + \int_0^1 \langle \beta W \rangle_\lambda d\lambda \quad (4)$$

Questa relazione consente di calcolare βF_1 a partire da βF_0 per via numerica, effettuando simulazioni al variare di λ e integrando il valore medio di $\langle W \rangle_\lambda$.

1.4 Un esempio: la buca quadrata

Il potenziale di buca quadrata puo' essere collegato in tanti modi con il potenziale di sfera dura.

1.4.1 Square-Well (SW) come perturbazione

Per esempio, considerando il potenziale di SW come una somma di un potenziale di sfera dura ed un potenziale di buca (cio' pari a $\epsilon < 0$ per $\sigma \leq r \leq \sigma + \Delta$)

$$V(\lambda) = V_{HS} + \lambda V_{Well}$$

per cui

$$\beta F_{SW} = \beta F_{HS} + \beta \int_0^1 \langle V_{Well} \rangle_\lambda d\lambda \quad (5)$$

1.4.2 Variando la profondita'

Un altro modo possibile e' quello di considerare il potenziale di buca quadrata di profondita' u_0 come un potenziale di buca quadrata di profondita' λu_0 con λ che varia da 0 (HS) a 1

In questo caso

$$\beta F_{SW} = \beta F_{HS} + \beta \int_0^1 \langle U \rangle_\lambda d\lambda \quad (6)$$

definendo come variabile $\beta' = \beta \lambda$ possiamo riscrivere

$$\beta F_{SW} = \beta F_{HS} + \int_0^\beta \langle U \rangle_{\beta'} d\beta'$$

che coincide con Eq. 1, identificando l'energia libera a temperature infinita come l'energia libera delle sfere dure con aggiunto un contributo energetico che nasce dall' energia proveniente dalla buca quadrata.

2 L'energia libera di un cristallo

Le tecniche perturbative non sono limitate allo stato liquido, e possono essere utilizzate anche per calcolare l'energia libera di fasi cristalline di struttura nota, se l'energia e la struttura del cristallo sono note. Nel caso di sfere dure, accurate espressioni della energia libera sono disponibili, così come il valore assoluto della energia libera in eccesso in un preciso punto (a $\eta = 50.544993$, $S^{ex}/Nk_B = -5.91889$). Per quel che riguarda la $g(r)$, una buona espressione e' fornita da Kincaid and Weis per il range $0.52 < \eta < 0.56518$.

Una delle tecniche piu' diffuse per calcolare l'energia libera di un solido cristallino connette il solido di N atomi con un sistema di N oscillatori armonici tridimensionali, centrati nella posizione del reticolo. Questo metodo, che prende il nome di Frenkel-Ladd, e' un tipico esempio di integrazione termodinamica lungo il potenziale, a partire da una Hamiltoniana del tipo

$$H(\mathbf{r}_i) = \lambda \sum_i \frac{1}{2} k |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0|^2 + H_{finale}(\mathbf{r}_i)$$

dove k e' una costante elastica molto grande, così grande che per $\lambda = 1$ le particelle sono vincolate ad oscillare su una distanza diversi ordini di grandezza minore della distanza tra i primi vicini. Quando $\lambda = 1$, l'energia libera e' quella di un sistema di oscillatori armonici (HO) non interagenti, tutti con costante elastica k . Dunque

$$\begin{aligned} Z(\lambda = 1) &= e^{-\beta H_{finale}(\mathbf{r}_i^0)} \left(\frac{1}{\lambda^3} \int d\mathbf{r} e^{-\frac{k\mathbf{r}^2}{2k_B T}} \right)^N = e^{-\beta H_{finale}(\mathbf{r}_i^0)} \left(\frac{1}{\lambda^3} \int dx dy dz e^{-\frac{k(x^2+y^2+z^2)}{2k_B T}} \right)^N \\ &= e^{-\beta H_{finale}(\mathbf{r}_i^0)} \left(\frac{2\pi k_B T}{k\lambda^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \end{aligned}$$

La lunghezza d'onda di De Broglie e' $\lambda = \sqrt{2\pi\beta\hbar^2/m}$ e $k = m\omega^2$ per cui

$$\frac{2\pi k_B T}{k\lambda^2} = \frac{2\pi(k_B T)^2 m}{m\omega^2 2\pi\hbar^2} = \frac{1}{\omega^2 \hbar^2 \beta^2}$$

e dunque possiamo anche scrivere

$$Z(\lambda = 1) = e^{-\beta H_{finale}(\mathbf{r}_i^0)} (\beta\hbar\omega)^{3N}$$

e

$$\beta F_{HO} = H_{finale}(\mathbf{r}_i^0) - 3N \ln(\beta\hbar\omega)$$

$$\beta F_{HO} = \beta F + \int_0^1 \left\langle \beta \sum_i \frac{1}{2} k |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0|^2 \right\rangle_\lambda d\lambda \quad (7)$$

3 energie libere dei solidi per potenziali continui

Nel caso di potenziali continui, l'energia libera puo' essere calcolata numericamente anche connettendo lo stato di cui si cerca l'energia libera con il solido armonico a bassa temperatura, con distribuzione di frequenze calcolata per il potenziali di interesse. Abbiamo visto che la energia libera di un oscillatore armonico e' scrivibile come $-kT \ln(\beta \hbar \omega)$. Sommando sui $3N$ oscillatori

$$-\beta F_{armonica} = \ln Z = - \sum_{i=1}^{3N} \ln(\beta \hbar \omega_i) \quad (8)$$

dove ω_i sono le autofrequenze del solido. Numericamente tali quantita' possono essere facilmente calcolate diagonalizzando l' Hessiano H , i cui elementi sono definiti come

$$H_{i,\alpha,j,\beta} = \frac{\partial^2 V(\vec{r}^{2N})}{\partial r_i^\alpha \partial r_j^\beta} \quad (9)$$

dove r_i^α e' la coordinata α della posizione dell'atomo i nella struttura di equilibrio. Le correzioni anarmoniche possono essere inserite facilmente tramite integrazione termodinamica lungo una isocora tramite $F(V, T) = F_{armonica}(V, T) + U(V, T) - 3k_B T - T \int_0^T (C_V(T, V) - 3k_B) dT$, dove C_V e' il calore specifico a volume costante calcolato numericamente.

4 Espansione di alta temperatura

Dal punto di vista teorico, progressi possono essere compiuti espandendo in serie di Taylor $\langle \beta W \rangle_\lambda$, dando vita a quella che prende il nome di espansione di alta temperatura. Infatti,

$$\langle \beta W \rangle_\lambda \approx \langle \beta W \rangle_0 + \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \beta W \rangle_\lambda \right)_{\lambda=0} \quad (10)$$

e

$$\frac{\partial \langle \beta W \rangle_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\frac{1}{Z_\lambda} \int \beta \sum_{l < m} w(l, m) e^{-\beta \sum_{i < j} v_\lambda(i, j)} d1 \dots dN \right] = \quad (11)$$

$$\frac{-Z_\lambda \int (\beta \sum_{l < m} w(l, m))^2 e^{-\beta \sum_{i < j} v_\lambda(i, j)} - \int \beta \sum_{l < m} w(l, m) e^{-\beta \sum_{i < j} v_\lambda(i, j)} d1 \dots dN \frac{\partial Z_\lambda}{\partial \lambda}}{Z_\lambda^2} \quad (12)$$

$$= - (\langle (\beta W)^2 \rangle_0 - \langle \beta W \rangle_0^2) \quad (13)$$

Integrando $\lambda d\lambda$ (che da un fattore $\frac{1}{2}$) otteniamo

$$\beta F_1 \approx \beta F_0 + \langle \beta W \rangle_0 - \frac{1}{2} (\langle (\beta W)^2 \rangle_0 - \langle \beta W \rangle_0^2) \quad (14)$$

La serie puo' essere estesa a termini successivi e mostra che in linea di principio la variazione di energia libera puo' essere scritta come serie infinita di contributi calcolati sul sistema imperturbato. Nel caso in cui il sistema di riferimento e' l'HS, le medie delle varie potenze di W sono solo funzioni della densita' e la serie e' propriamente una espansione in potenze di β^{-1} . Da qui il nome di espansione di alta temperatura.

In effetti, termini superiori al primo sono gia' molto difficili da calcolare, poiche' richiedono la conoscenza di correlazioni a piu' punti, che di solito non sono note anche per potenziali di coppia. Infatti, e' facile convincersi che il termine W^2 contiene termini del tipo $v(1,2)v(1,3)$ e $v(1,2)v(3,4)$, la cui media termodinamica richiede rispettivamente la g^3 e la g^4 . Il secondo contributo non viene solitamente considerato, oppure viene incluso in modo approssimato. (Vedi Barker e Handerson, Foffi et al. PRE 65 031407). Il motivo per cui questa approssimazione forte funziona ad alte densita' e' dovuta al fatto che il packing delle sfere dure descrive gia' la corretta struttura del liquido e le fluttuazioni spaziali in aggiunta a quelle del liquido HS sono trascurabili.

Il termine $\langle \beta W \rangle_0$ puo' essere calcolato a partire da proprieta' a due corpi del sistema imperturbato come (ricordandosi che il numero di particelle contenute in un guscio dr a distanza r da una particella fissata nell'origine e' $4\pi\rho r^2 g(r) dr$ e evitando il doppio conteggio con $N/2$)

$$\langle \beta W \rangle_0 = \frac{1}{2} N \int 4\pi r^2 dr \rho g(r) \beta w(r) = 2\pi N \beta \rho \int r^2 g(r) w(r) dr \quad (15)$$

Per un potenziale integrabile e il cui range del potenziale e' molto maggiore della distanza caratteristica di $g(r)$ si ha $\langle \beta W \rangle_0 = -\beta\rho a$, con $a > 0$ costante, che consente di rileggere la teoria di VdW in termini perturbativi come espansione rispetto alle sfere dure

$$\frac{\beta F}{N} = \frac{\beta F_{HS}}{N} - \beta\rho a \quad (16)$$

Naturalmente vdW non ha usato le energia libera CS, ma una espressione approssimata che da correttamente solo il primo coefficiente del viriale

5 Metodi variazionali

Una relazione particolarmente utile per il calcolo delle energie libere di sistemi perturbati (non molto dissimili da un sistema noto), e' offerta dalla relazione di Gibbs-Bogoliubov, che ora deriveremo.

Iniziamo dall'assumere di conoscere due funzioni *non negative* ed *integrabili*, F e G , il cui integrale sullo spazio delle fasi e' uguale, cioe'

$$\int G(\vec{r}^N) d\vec{r}^N = \int F(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \quad (17)$$

Nel caso specifico, le funzioni che useremo sono le distribuzioni di probabilita', il cui integrale e' unitario. E' possibile scrivere una disuguaglianza tra le due funzioni del tipo

$$\int F(\vec{r}^N) \ln[F(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N \geq \int F(\vec{r}^N) \ln[G(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N \quad (18)$$

Infatti, sommando e sottraendo lo stesso numero ($\int G(\vec{r}^N) d\vec{r}^N = \int F(\vec{r}^N) d\vec{r}^N$) possiamo scrivere

$$\int F(\vec{r}^N) \ln[F(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N - \int F(\vec{r}^N) \ln[G(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N + \int G(\vec{r}^N) d\vec{r}^N - \int F(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \geq 0 \quad (19)$$

e riordinando i termini

$$\int d\vec{r}^N G(\vec{r}^N) \left[\frac{F(\vec{r}^N)}{G(\vec{r}^N)} \ln \left[\frac{F(\vec{r}^N)}{G(\vec{r}^N)} \right] + 1 - \frac{F(\vec{r}^N)}{G(\vec{r}^N)} \right] \geq 0 \quad (20)$$

e poiche' G e' non negativa per ipotesi e il termine in parentesi e' sempre positivo (essendo $x \log x + 1 - x$), la disuguaglianza e' verificata.

Se ora scegliamo $F = \frac{e^{-\beta V^0}}{Z_0}$ e $G = \frac{e^{-\beta V^1}}{Z_1}$ (che possono anche essere scritti come $F = e^{\beta F_0 - \beta V^0}$ e $G = e^{\beta F_1 - \beta V^1}$) e sostituiamo nella disuguaglianza troviamo

$$\begin{aligned} \int e^{\beta F_0 - \beta V^0} \ln[e^{\beta F_0 - \beta V^0}] d\vec{r}^N &\geq \int e^{\beta F_0 - \beta V^0} \ln[e^{\beta F_1 - \beta V^1}] d\vec{r}^N \\ e^{\beta F_0} \int e^{-\beta V^0} (\beta F_0 - \beta V^0) d\vec{r}^N &\geq e^{\beta F_0} \int -e^{-\beta V^0} (\beta F_1 - \beta V^1) d\vec{r}^N \\ \beta F_0 - \beta < V^0 >_0 &\geq \beta F_1 - \beta < V^1 >_0 \end{aligned} \quad (21)$$

$$F_1 \leq F_0 + < W >_0 \quad (22)$$

che ci mostra come il primo ordine nello sviluppo perturbativo fornisce un limite superiore alla energia libera del sistema perturbato. Questa espressione e' particolarmente utile nei casi in cui il sistema di riferimento puo' essere scelto parametricamente, lasciando cioe' uno o piu' parametri liberi per essere minimizzati. In questo modo, con una adeguata scelta del sistema di riferimento, si ottengono ottime stime della energia libera del sistema cercata.

6 WAC

Negli anni 70, Week, Andersen e Chandler proposero di guardare come cambia l'energia libera di un sistema se il potenziale di coppia cambia da v a $v + \delta v$ o equivalentemente se $e(1, 2) \equiv e^{-\beta v(1,2)}$ cambia in $e(1, 2) + \delta e(1, 2)$. La nuova funzione di partizione sara'

$$Z'_N = \int d1dN \prod_{i < j}^N [e(i, j) + \delta e(i, j)] \quad (23)$$

che per piccole variazioni possiamo espandere come

$$Z'_N \approx \int d1dN \left\{ \prod_{i < j}^N [e(i, j)] + \sum_{l < m} \delta e(l, m) \prod_{i < j, (i,j) \neq (l,m)} e(i, j) \right\} \quad (24)$$

dove la somma su $l < m$ include $N(N - 1)/2$ contributi identici. Possiamo dunque scrivere, ricordando che, passando a variabili relative, la integrazione su 1 da un volume e che la integrazione su $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$ e' equivalente alla integrazione su 2

$$\delta Z_N \approx V \frac{N(N - 1)}{2} \int d2\delta e(1, 2) \int \prod_{i < j, (i,j) \neq (1,2)} e(i, j) d3...dN \quad (25)$$

Moltiplicando e dividendo per $e(1, 2)/Z_N$ abbiamo

$$\delta Z_N \approx \frac{V}{2} \int d2\delta e(1, 2) \frac{Z_N}{e(1, 2)} \rho^2(1, 2) \quad (26)$$

o ancora

$$\delta \ln(Z_N) \approx V \frac{\rho^2}{2} \int d2\delta e(1, 2) \frac{g(1, 2)}{e(1, 2)} \quad (27)$$

dove l'integrazione su 2 puo' essere trasformata in integrazione su \vec{r} e $\ln(Z)$ puo' essere identificato con $-\beta A$

$$-\beta \delta A \approx V \frac{\rho^2}{2} \int d\vec{r} \delta e(r) \frac{g(r)}{e(r)} = V \frac{\rho^2}{2} \int d\vec{r} \delta e(r) y(r) \quad (28)$$

Andersen, Week e Chandler (spesso appreviati come AWC o WAC), negli anni 70, sulla base delle idee sviluppate negli anni precedenti (Bernal, Barker, Henderson) suggerirono di utilizzare la precedente relazione per calcolare l'energia libera di un potenziale repulsivo, a partire dalla energia libera nota delle sfere dure. Piu' precisamente, suggerirono di uguagliare l'energia libera del liquido perturbato con l'energia libera delle sfere dure di opportuno diametro σ , con σ funzione dello stato termodinamico (cioe' sia di n che di T). L'idea di lavorare in δe e' particolarmente vantaggiosa, poiche' e' facile vedere che la perturbazione e' limitata nello spazio in un piccolo intervallo intorno ad una σ effettiva

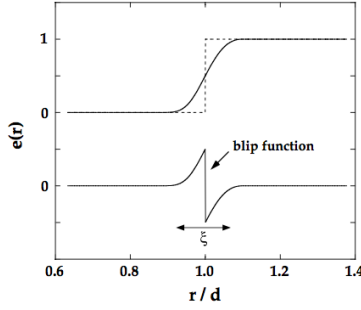


FIG. 5.2. The blip function. The upper part of the figure shows the Boltzmann factors $e_0(r)$ and $e_d(r)$ for soft-core (full curve) and hard-sphere (dashes) potentials, respectively; the lower part shows the blip function, $\Delta e(r) = e_0(r) - e_d(r)$.

La scelta di σ viene fatta imponendo che

$$\delta A = 0 \quad (29)$$

cioe' trovando il valore di σ_{AWC} al variare di T e n in modo tale che

$$\int d\vec{r} \delta e(r) y_{HS}(r, \sigma_{AWC}) = 0 \quad (30)$$

dove $y(r) \equiv \frac{g(r)}{e(r)}$. Riscrivendo questa espressione come

$$\int 4\pi r^2 dr [e(r) - e_{HS}(r, \sigma_{AWC})] y_{HS}(r, \sigma_{AWC}) = 0 \quad (31)$$

$$\int 4\pi r^2 dr e(r) y_{HS}(r, \sigma_{AWC}) = \int 4\pi r^2 dr e_{HS}(r, \sigma_{AWC}) y_{HS}(r, \sigma_{AWC}) \quad (32)$$

$$S(0) = S_{HS}(0, \sigma_{AWC}) \quad (33)$$

avendo identificato in $e(r) y_{HS}(r, \sigma_{AWC})$ la $g(r)$ del liquido e in $e_{HS}(r, \sigma_{AWC}) y_{\sigma_{AWC}}(r)$ la $g(r)$ delle sfere dure di diametro σ_{AWC} e $S(0)$ il fattore di struttura nell'origine. Quest'ultima osservazione mostra che la teoria di AWC trasforma il liquido repulsivo di cui e' necessario calcolare la energia libera nel sistema di sfere dure con la stessa compressibilita'.

Si puo' determinare in modo approssimato il valore di σ_{AWC} , soluzione della Eq. 30.

Poiche' la funzione blip e' diversa da zero in un piccolo range e poiche' la funzione y e' continua alla discontinuita' del potenziale, possiamo espandere in serie di Taylor $r^2 y_{HS}(r, \sigma_{AWC})$ intorno a σ_{AWC} e scrivere

$$r^2 y_{HS}(r, \sigma_{AWC}) = \sigma_0 + \sigma_1 \left(\frac{r}{\sigma_{AWC}} - 1 \right) + \dots$$

dove

$$\sigma_0 = \sigma_{AWC}^2 y_{HS}(\sigma_{AWC}, \sigma_{AWC})$$

e

$$\sigma_1 = \left. \frac{dr^2 y_{HS}(r, \sigma_{AWC})}{dr} \right|_{r=\sigma_{AWC}}$$

Se ci fermiamo all' ordine zero, cioe' se $r^2 y_{HS, \sigma_{AWC}}(r) \approx \sigma_0$ allora

$$4\pi\sigma_{AWC}^2 y_{HS}(\sigma_{AWC}, \sigma_{AWC}) \int_0^\infty dr [e(r) - e_{HS}(r)] = 0$$

$$4\pi\sigma_{AWC}^2 y_{HS}(\sigma_{AWC}, \sigma_{AWC}) \int_0^\infty dr [e(r) - \theta(r - \sigma_{AWC})] = 0$$

$$4\pi\sigma_{AWC}^2 y_{HS}(\sigma_{AWC}, \sigma_{AWC}) \left(\int_0^\infty dr e(r) - \int_{\sigma_{AWC}}^\infty dr \right) = 0$$

o, sommando e sottraendo un integrale $\int_0^{\sigma_{AWC}} dr$

$$\left(\int_0^\infty dr e(r) - \int_0^\infty dr + \int_0^{\sigma_{AWC}} dr \right) = 0$$

$$\int_0^\infty dr [1 - e(r)] = \sigma_{AWC}$$

che coincide con la "ricetta" precedentemente proposta da Barker e Henderson. Questa definizione non include pero' la dipendenza dalla densita', che e' invece presente nella definizione di diametro equivalente non approssimata (Eq. 30)

La qualita' della teoria AWC e' molto buona per potenziali steep. La tabella seguente mostra alcuni confronti riportati nell'articolo originale.

Table 1: Proprieta' del potenziale r^{-12} : confronto per $\beta F/N$ tra Monte Carlo (MC) e la teoria AWC per varie ρ^* .

ρ^*	MC	AWC
0.1414	0.40	0.40
0.2828	0.91	0.91
0.4243	1.53	1.54
0.5657	2.33	2.33
0.7071	3.34	3.34
0.8485	4.61	4.65

6.1 Adding the attraction: How to split the potential?

Per liquidi con un potenziale attrattivo, e' necessario separare la parte repulsiva e la parte attrattiva e trattare la prima con WAC e la seconda con la teoria delle perturbazioni al primo o al secondo ordine. Come separare la parte attrattiva da quella repulsiva e' stato studiato in dettaglio negli anni '60. La soluzione ottimale e' stata quella trovata da WAC ancora una volta, in cui il potenziale viene separato al minimo e *shiftato* come mostrato in figura.

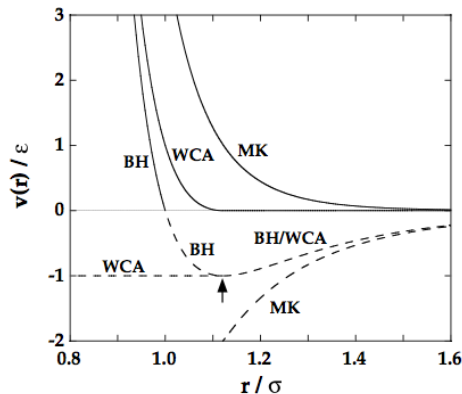


FIG. 5.5. Three separations of the Lennard-Jones potential that have been used in perturbation-theory calculations: MK, by McQuarrie and Katz;¹⁷ BH, by Barker and Henderson;¹³ WCA, by Weeks, Chandler and Andersen.¹⁹ Full curves: the reference-system potential; dashes: the perturbation. The arrow marks the position of the minimum in the full pair potential; at larger values of r the Barker-Henderson and WCA choices of perturbation are the same.

7 curve di coesistenza

Dalla conoscenza delle energie libere del solido e del fluido, e' possibile calcolare le curve di coesistenza imponendo le condizioni

$$P_{faseI} = P_{faseII} \quad (34)$$

$$T_{faseI} = T_{faseII} \quad (35)$$

$$\mu_{faseI}(P, T) = \mu_{faseII}(P, T) \quad (36)$$

dove $\mu \equiv G/N$ e' l'energia libera di Gibbs per particella. L' ultima relazione e' quella che ci consente di selezionare, tra le varie possibili rette a pressione costante che uniscono i due rami del loop di van der Waals quella che corrisponde alla coesistenza. Questa ultima relazione esprime il fatto che a pressione costante, l' energia libera di Gibbs e' minima e quindi qualsiasi variazione δG e' nulla. Se pensiamo di trasferire dN particelle dalla fase gas alla fase liquida (o viceversa) δG e' scrivibile come

$$\delta G = \mu_{faseI}(P, T)dN - \mu_{faseII}(P, T)dN = 0$$

che coincide con l' imposizione dell' uguaglianza dei potenziali chimici.

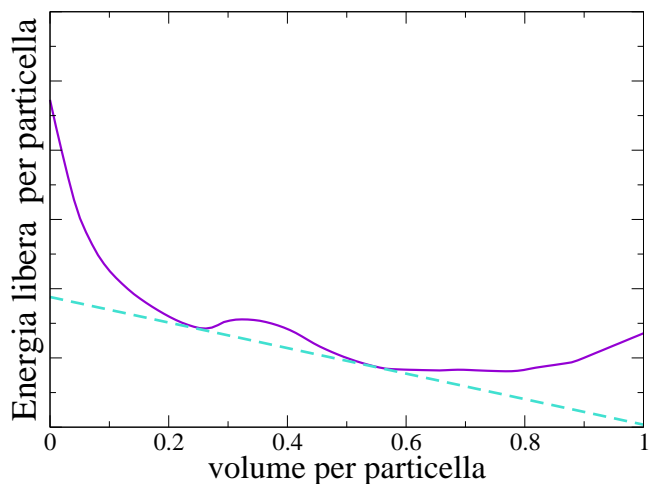
Per individuare graficamente le fasi coesistenti a partire da $F(V, T)$ occorre disegnare la dipendenza dal volume per particella V/N di F/N lungo una isoterma e vedere se sussistono le condizioni per tracciare una tangente comune, cioè una retta simultaneamente tangente in due diverse densità. Infatti, se tale retta esiste i due punti di tangenza godono dell' avere la stessa T , la stessa P (visto che $P = -\frac{\partial F}{\partial V}|_T = -\frac{\partial f}{\partial v}|_T$) e lo stesso potenziale chimico. Infatti

$$\mu = \frac{G}{N} = \frac{F + PV}{N} = f + Pv = h - Ts$$

dove $f = F/N$ e $v = V/N$, $h = H/N$ e $s = S/N$. La condizione $\mu_I = \mu_{II}$ richiede

$$f_I + Pv_I = f_{II} + Pv_{II} \quad \frac{f_{II} - f_I}{v_{II} - v_I} = -P$$

e la tangente comune è propria la retta per cui la pendenza è $\frac{f_{II} - f_I}{v_{II} - v_I}$.



Alla coesistenza $\Delta\mu \equiv \mu_{faseI}(P, T) - \mu_{faseII}(P, T) = 0$ e dunque (mantenendo il signi-

ficato di Δ come differenza tra le due fasi coesistenti)

$$\Delta\mu = \frac{\Delta(F + PV)}{N} = \frac{\Delta U - T\Delta S + P\Delta V}{N} = 0$$

per cui alla coesistenza

$$\Delta h \equiv \frac{\Delta U + P\Delta V}{N} = T\Delta s \equiv T \frac{\Delta S}{N}$$

Ricordiamo anche che

$$Nd\mu = dF + PdV + VdP = dU - TdS - SdT + PdV + VdP = \cancel{TdS} - \cancel{PdV} - TdS - SdT + \cancel{PdV} + VdP$$

per cui

$$\left. \frac{\partial\mu}{\partial T} \right|_V = -\frac{S}{N}$$

e

$$\left. \frac{\partial\mu}{\partial P} \right|_T = \frac{V}{N}$$

Dal punto di vista numerico, e' conveniente trovare in modo accurato un punto sulla curva di coesistenza e poi utilizzare la relazione di Gibbs-Duhem per propagare la curva nel piano P, T . Infatti, l'uguaglianza di μ nelle due fasi implica che, muovendosi di dP e dT lungo la coesistenza

$$\mu_{faseI}(P + dP, T + dT) = \mu_{faseII}(P + dP, T + dT) \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \mu_{faseI}(P, T) + \frac{\partial\mu_{faseI}}{\partial P}dP + \frac{\partial\mu_{faseI}}{\partial T}dT &= \\ \mu_{faseII}(P, T) + \frac{\partial\mu_{faseII}}{\partial P}dP + \frac{\partial\mu_{faseII}}{\partial T}dT &= \\ \left(\frac{dP}{dT} \right)_{coex} &= \frac{s_{faseII} - s_{faseI}}{v_{faseII} - v_{faseI}} \end{aligned} \quad (38)$$

e alla coesistenza $\Delta h = T\Delta s$ per cui

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{coex} = \frac{h_{faseII} - h_{faseI}}{T(v_{faseII} - v_{faseI})} \quad (39)$$

dove s , v e h sono rispettivamente l'entropia, il volume e l'entalpia per particella. La differenza di h e v tra le due fasi e' facilmente calcolabile in simulazioni, offrendo un metodo

per il calcolo della curva di coesistenza. L'equazione 39 prende il nome di equazione di Clausius-Clapeyron.

La Eq. 38 ha un importante significato fisico. Dice che nei liquidi normali, dove alla coesistenza liquido-solido $(\frac{dP}{dT})_{coex} > 0$, l'entropia della fase piu' densa (tipicamente il cristallo) e' minore. Nel caso dell'acqua, la fase piu' densa e' il liquido, e la pendenza $(\frac{dP}{dT})_{coex} < 0$.

8 Metastabilita' ed instabilita'

All'interno della regione di coesistenza uno stato omogeneo ha energia libera maggiore di un sistema composto dalle due fasi coesistenti. Se abbiamo un sistema di N atomi in un volume V_0 , con V_0/N interno alla coesistenza allora possiamo immaginare di separare il sistema in due parti con N_1 e N_2 atomi in un volume rispettivamente V_1 e V_2 tali che $V_1/N_1 = v_1^{coex}$ e $V_2/N_2 = v_2^{coex}$. Dalle conservazione delle particelle e del volume possiamo scrivere

$$V_1 + V_2 = V \quad N_1 + N_2 = N$$

e definendo $x_1 = N_1/N$

$$v_1^{coex} x_1 + v_2^{coex} (1 - x_1) = v \quad x_1 + (1 - x_1) = 1$$

da cui

$$x_1 = \frac{v - v_2^{coex}}{v_1^{coex} - v_2^{coex}}$$

L'energia libera, trascurando l'interfaccia, del sistema separato sara'

$$\frac{F^{sep}(V, T)}{N} = f_1 \frac{N_1}{N} + f_2 \frac{N_2}{N} = f_1 x_1 + f_2 (1 - x_1) = (f_1 - f_2) x_1 + f_2$$

dunque

$$\frac{F^{sep}(V, T)}{N} = (f_1 - f_2) \frac{v - v_2^{coex}}{v_1^{coex} - v_2^{coex}} + f_2 = \frac{f_1 - f_2}{v_1^{coex} - v_2^{coex}} (v - v_2^{coex}) + f_2$$

che e' proprio la retta tangente. Dunque qualsiasi sistema separato ha una energia libera minore del sistema omogeneo, confermando che lo stato stabile e' lo stato separato

Possiamo a questo punto discutere dei meccanismi di separazione di fase. Il calcolo che abbiamo fatto puo' essere ripetuto per due punti v_1 e v_2 che includono il volume v del sistema omogeneo. Si vede dunque che la concavita' della curva determina due casi diversi. Sebbene lo stato separato ha sempre energia libera minore, nella zona metastabile (concavita' positiva) iniziare a separare richiede il passaggio per stati con energia libera piu' alta. Nella zona instabile (concavita' negativa), qualsiasi infinitesima variazione del volume determina una diminuzione della energia libera.

9 Decomposizione spinodale

Per modellizzare l'evoluzione temporale di un sistema portato istantaneamente con un *quench* da T maggiori a T minori di quella critica si utilizza l'equazione di Cahn-Hilliard, proposta inizialmente per leghe metalliche ma di ambito piú generale. L'equazione descrive l'evoluzione della densità in un sistema inomogeneo, in cui la densità e' funzione della posizione spaziale, $\rho(\mathbf{r})$.

In un sistema in cui la densità non e' costante, e' presente un gradiente del potenziale chimico, che origina un flusso di corrente di densità che tende a ristabilire l' omogeneità spaziale del sistema. Il flusso J e' scrivibile come

$$\mathbf{J} = -M\nabla\mu(\mathbf{r})$$

dove M e' un coefficiente di trasporto (positivo) che assumiamo indipendente da ρ .

A sua volta, il flusso determina una variazione temporale della densità, secondo l' equazione di continuitá

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\nabla\mathbf{J}$$

Possiamo scrivere l' energia libera del sistema inomogeneo, per piccole variazioni spaziali della densit', come

$$F(V, T) = \int d\mathbf{r} \left[f_0(\rho) + k (\nabla\rho)^2 \right]$$

e in cui la densità $\rho(\mathbf{r})$ e' funzione dello spazio. Il termine con il gradiente modella il costo energetico associato alla creazione di una interfaccia.

Il potenziale chimico e' legato all' energia libera dalla relazione

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N}|_T = \frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \rho}|_T$$

Per semplicitá guardiamo il processo in una dimensione, ma risultati simili si ottengono anche in tre dimensioni. In una dimensione

$$F = \int dx \left[f_0(\rho) + k \left(\frac{d\rho}{dx} \right)^2 \right]$$

Il potenziale chimico e' dunque la derivata funzionale di F rispetto a ρ . Per calcolarla, vediamo come varia δF

$$\delta F = \int dx \left[f_0(\rho + \delta\rho) + k \left(\frac{d(\rho + \delta\rho)}{dx} \right)^2 - f_0(\rho) - k \left(\frac{d\rho}{dx} \right)^2 \right]$$

da cui

$$\delta F = \int dx \left[f_0(\rho) + f'_0(\rho)\delta\rho + k \left(\frac{d\rho}{dx} \right)^2 + k \left(\frac{d(\delta\rho)}{dx} \right)^2 + 2k \left(\frac{d\rho}{dx} \frac{d\delta\rho}{dx} \right) - f_0(\rho) - k \left(\frac{d\rho}{dx} \right)^2 \right]$$

e al primo ordine in $\delta\rho$

$$\delta F = \int dx \left[f'_0(\rho)\delta\rho + 2k \left(\frac{d\rho}{dx} \frac{d\delta\rho}{dx} \right) \right]$$

Integrando per parti il secondo integrale

$$\delta F = \int dx \left[f'_0(\rho)\delta\rho - 2k \frac{d^2\rho}{dx^2} \delta\rho \right] - 2k \frac{d\rho}{dx} \delta\rho \Big|_{-\infty}^{\infty}$$

per cui

$$\mu(x) = \frac{\delta F}{\delta\rho} = f'_0(\rho) - 2k \frac{d^2\rho}{dx^2}$$

Il flusso associato e' dunque

$$J = -M \frac{d\mu}{dx} = -M \left(f''_0(\rho) \frac{d\rho}{dx} - 2k \frac{d^3\rho}{dx^3} \right)$$

Dalla equazione di continuita' (che in una dimensione assume la forma)

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

otteniamo (nella approssimazione di piccole variazioni di densita', cosı da trascurare la dipendenza dalla densita' di $f''_0(\rho)$)

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = M \left(f''_0 \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} - 2k \frac{\partial^4\rho}{\partial x^4} \right)$$

Se k fosse nullo e se il sistema fosse stabile ($f''_0 > 0$), questa equazione descriverebbe il processo diffusivo standard, che porta ad una uniformizzazione della densita' in presenza di disomogeneita' iniziali, con un coefficiente di diffusione D pari a $M f''_0$.

La trasformata spaziale di Fourier ci consente di scrivere

$$\frac{\partial\rho_q}{\partial t} = -M f''_0 \rho_q q^2 - 2k M \rho_q q^4$$

da cui

$$\rho_q(t) = \rho_q(0) e^{M f''_0 q^2 t \left(-1 - \frac{2k}{f''_0} q^2 \right)}$$

Questa equazione mostra che, poichè dentro la zona spinodale $f_0'' = -|f_0''| < 0$,

$$\rho_q(t) = \rho_q(0)e^{-M|f_0''|q^2 t \left(-1 + \frac{2k}{|f_0''|}q^2\right)}$$

e le fluttuazioni di densità presenti al tempo zero decadono quando

$$\left(-1 + \frac{2k}{|f_0''|}q^2\right) > 0$$

cioè solo per

$$q^2 > \frac{|f_0''|}{2k}$$

Inoltre, c'è un vettore d'onda specifico al quale le fluttuazioni hanno massima rapidità di crescita. Derivando l'argomento dell'esponenziale ed uguagliandolo a zero per trovare gli estremi abbiamo

$$\frac{d \left[q^2 \left(-1 + \frac{k}{|f_0''|} q^2 \right) \right]}{dq} = -2q + 4 \frac{2k}{|f_0''|} q^3 = 2q \left[-1 + 2 \frac{2k}{|f_0''|} q^2 \right] = 0$$

che ha come soluzione $q = 0$ e

$$q_{max} = \left[\frac{|f_0''|}{4k} \right]^{\frac{1}{2}}$$

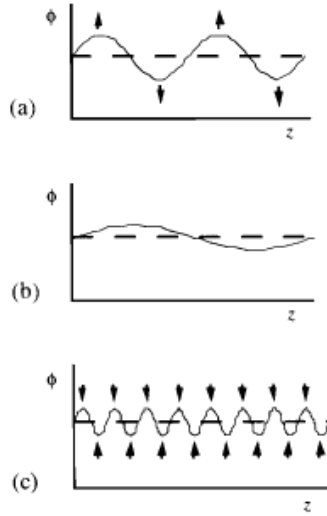


Fig. 3.7 Why concentration fluctuations of one particular intermediate length scale grow fastest in spinodal decomposition. In (b), a long-wavelength fluctuation grows relatively slowly, as the distances material has to diffuse from troughs to peaks are relatively large. In (c), too much new interface is created, with a correspondingly large free energy penalty; these fluctuations do not grow at all. An intermediate length scale (a) grows the fastest and dominates the pattern of phase separation.

Dunque c'è un vettore d'onda q_{max} al quale la rapidità di crescita delle fluttuazioni di densità è massima. Nella regione lineare dunque il fattore di struttura mostrerà un picco a q_{max} che cresce in maniera esponenziale nel tempo.

$$S(q, t) = |\rho_q(t)|^2 = S(q, 0) e^{-2M|f_0''|q^2 t \left(-1 + \frac{2k}{|f_0''|} q^2\right)}$$

Facciamo anche notare che durante il processo di decomposizione spinodale la diffusione procede da zone meno concentrante verso zone più concentrante. Si parla in questi casi di diffusione negativa.

Superata la regione lineare, il valore assoluto della densità continua a crescere (fino al raggiungimento del valore di coesistenza) per poi mantenersi costante. Nel frattempo inizia il cosiddetto processo di *coarsening* in cui il q_{max} progressivamente diminuisce nel tempo. Questo processo è ora guidato dalla diminuzione delle interfacce e procede fino a che il sistema non si è macroscopicamente separato in due fasi. Questo processo, in assenza di gravità, può avere tempi estremamente lunghi.

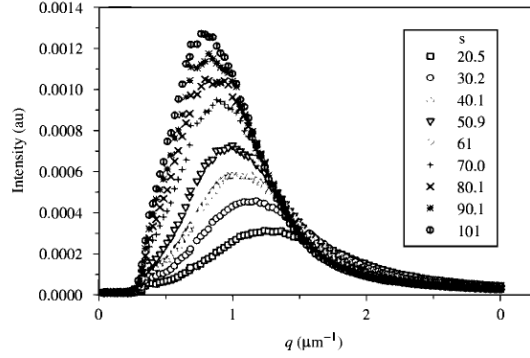


Fig. 3.10 Light-scattering curves from a polymer mixture quenched into the unstable region of the phase diagram, showing the maximum in intensity at q_{\max} characteristic of spinodal decomposition. q_{\max} moves to smaller values at longer annealing times, owing to non-linear coarsening effects. Graph courtesy of B. Jung.

10 Late stages

A tempi lunghi il sistema si trova composto da aggregati della fase maggioritaria che diffondono nella fase minoritaria. Diversi meccanismi di coarsening avvengono. Nel meccanismo di evaporazione-condensazione si ipotizza che monomeri evaporino dai cluster e diffondano nella fase minoritaria per depositarsi su altri aggregati. In questo modo i cluster più piccoli tendono a scomparire ed i cluster più grandi a crescere.

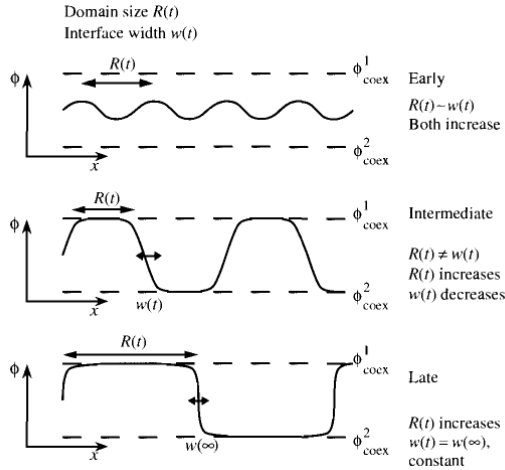


Fig. 3.11 Sketches of composition profiles in a phase-separating system, illustrating how the length scales characterising the average domain size $R(t)$ and interfacial width $w(t)$ change with time.

Per quench profondi il meccanismo di diffusione e coalescenza dei clusters diviene predominante. Esaminiamo le leggi di scala risultante da tale meccanismo.

Consideriamo il sistema composto da clusters monodispersi con concentrazione in massa $c(r, 0)$ e poniamo il nostro sistema di riferimento su uno di questi clusters. La evoluzione della concentrazione nel tempo soddisfa

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c(r, t)$$

D e' il coefficiente di diffusione di un cluster di massa M che assumiamo scali con la massa $D = 2D_0M^{-\gamma}$ (il 2 viene dal fatto che abbiamo posto il punto di osservazione su un cluster). Per diffusion Stoke-Einstein $\gamma = 1/d$ La concentrazione $c(2R(t), t) = 0$ per ipotesi di aggregazione irreversibile. La crescita della massa e' rappresentata dal flusso incidente di clusters

$$\frac{dM}{dt} = D \left((4\pi r^2) \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right)_{r=2R(t)}$$

Raggio e massa sono legati tra loro da

$$\frac{R(t)^3}{R(0)^3} = \frac{M(t)}{M(0)}$$

Come condizioni iniziali scegliamo $c(r, 0) = c_0$ per $r > 2R(0)$ e $c(\infty, t) = c_0$

Per definizione, $c(r, t) = n(r, t)M(t)$, cio' la densita' in massa coincide con il prodotto della densita' in numero per la massa media della particella. In termini di $n(r, t)$ le due equazioni diventano

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= D\nabla^2 n(r, t) - \frac{n(t)}{M(t)} \frac{dM}{dt} \\ \frac{dM}{dt} &= DM(t) \left((4\pi r^2) \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right)_{r=2R(t)} \end{aligned}$$

con condizioni al contorno $n(r, 0) = 0$ per $r > 2R(0)$ e $n(\infty, t) = n(t=0)M(0)/M(t)$

Se effettuiamo un cambio di variabile $s = D_0 t^{2/(2+\gamma d)}$, corrispondente a $ds = D(M)dt$ le equazioni diventano analoghe al cosidetto problema di Stefan associato a condizioni al contorno mobili, che ammette come soluzione

$$n(r, s) = n_0 \frac{M(0)}{M(s)} \left[1 - \frac{F\left(\frac{r}{2s^{1/2}}\right)}{F(\lambda)} \right]$$

dove

$$F(\lambda) = \frac{e^{-\lambda^2}}{\lambda} - \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\lambda)$$

e λ e' soluzione di

$$2\lambda^2 e^{\lambda^2} [e^{-\lambda^2} - \lambda\sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\lambda)] = \Phi$$

dove ϕ e' il rapporto tra la densita' iniziale della soluzione e la densita' del cluster.

La soluzione per il raggio del cluster e'

$$R(s) = \lambda s^{1/2} \quad R(t) = \lambda D_0 t^{\frac{1}{2+\gamma d}}$$

Nel caso di diffusione normale, $\gamma = 1/d$ e

$$R(t) = \lambda D_0 t^{\frac{1}{3}}$$

che da la stessa legge di potenza dei processi di evaporazione e condensazione.

11 Nucleazione

Lo stesso argomento presentato per mostrare che non ci sono barriere per il processo di decomposizione spinodale mostra chiaramente che invece nella zona metastabile occorre superare una barriera per nucleare la fase stabile.

La venerabile teoria CNT (*classical nucleation theory*) parte dal presupposto che la formazione di un nucleo della fase stabile abbia un costo energetico (in termini di energia libera) costituito da due contributi. Un contributo di volume, associato alla formazione di un nucleo della fase stabile, ed un contributo di superficie associato alla formazione dell'interfaccia tra la fase stabile ed la fase metastabile originaria.

A pressione costante il costo energetico associato alla formazione di un nucleo di raggio r e'

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{bulk} + 4\pi r^2 \gamma$$

dove ΔG_{bulk} e' la differenza di energia libera tra la fase metastabile e la fase stabile (alla stessa pressione) e $\gamma > 0$ e' la tensione superficiale associata alla interfaccia. Poiche' ΔG_{bulk} e' negativa, la dipendenza da r e' formata da due parti. Per piccoli r domina la crescita controllata da γ ma per grandi r domina il termine negativo di volume. Dunque esiste un massimo,

$$\frac{\Delta G(r)}{dr} = 0 \quad \rightarrow \quad 4\pi r^2 \Delta G_{bulk} + 8\pi r \gamma = 0 \quad \rightarrow \quad r = -\frac{2\gamma}{\Delta G_{bulk}}$$

che e' associato ad una barriera di altezza

$$\Delta G(r_{max}) = 4\pi \left(\frac{2\gamma}{\Delta G_{bulk}} \right)^2 \left(-\frac{1}{3} \frac{2\gamma}{\Delta G_{bulk}} \Delta G_{bulk} + \gamma \right) = \frac{1}{3} 4\pi \gamma \left(\frac{2\gamma}{\Delta G_{bulk}} \right)^2 = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{\Delta G_{bulk}^2}$$

Notiamo che $\Delta G(r_{max}) = \infty$ alla coesistenza ($\Delta G_{bulk} = 0$). La probabilità che si generi una fluttuazione spontanea che sia capace di superare la barriera e poi dunque crescere indisturbata e' proporzionale al fattore di Boltzmann,

$$P \sim e^{-\beta\Delta G(r_{max})}$$

che mostra come la nucleazione spontanea richiede la presenza di sottoraffreddamento per poter avvenire. In natura, tipicamente ha il sopravvento la nucleazione eterogenea, cioè indotta dalla presenza di impurezze o superfici.

Oggi tecniche numeriche sono state sviluppate per il calcolo di ΔG al variare della size del nucleo. Nel caso di una transizione liquido-cristallo, questi calcoli richiedono preliminarmente una individuazione delle strutture cristalline, operazione che avviene tramite la individuazione di opportuni parametri d'ordine orientazioni che consentono di discriminare tra particelle in configurazioni disordinate e particelle cristalline. Occorre poi, attraverso una simulazione a pressione costante, di N_P particelle calcolare l'istogramma $N(n)$ di quante volte e' presente un cluster cristallino di dimensione n , il cui logaritmo fornisce

$$-\beta\Delta G(n) = \ln \frac{N(n)}{N_P}$$

12 esercizi

- Calcolare l'energia libera di un sistema di particelle interagenti con potenziale SW al variare della temperatura, utilizzando la teoria delle perturbazioni, a $\eta = 0.45$.
- Calcolare l'energia libera di un cristallo fcc per un sistema di particelle interagenti con potenziale SW al variare della temperatura, utilizzando la teoria delle perturbazioni, a $\eta = 0.55$.