



Renzo Vallauri

Department of Physics, University of Trento

“Distribution functions and their properties”

Distribution Functions

In a canonical ensemble (N, V, T) the probability that molecule 1 is in the volume element $d\mathbf{r}_1$ at the position defined by \mathbf{r}_1 , molecule 2 in the volume element $d\mathbf{r}_2$ around \mathbf{r}_2 , e on so on for the other N molecules is written as:

$$P^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N(V, T)}$$

$U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$: N body interaction potential of the molecules

$Z_N(V, T)$: $Z_N(V, T) = \int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ configuration integral.

Atoms or molecules?

n -body Reduced Density

by performing the integral over the coordinates of $N-n$ atoms the resulting distribution gives the probability that n atoms are around $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$ *independently* of the position of the other $N-n$ atoms.

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N}$$

The definition implies that *just* molecule 1 is in $d\mathbf{r}_1$ at \mathbf{r}_1 , e and so on for the other molecules $2, 3 \dots$ (atoms “distinguishables”).

Indistinguishability

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$$

The n -body distribution function represents the following statistical average:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \cdots \sum_{k \neq i, j, \dots} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \cdots \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_k) \right\rangle$$

where $\langle \cdots \rangle$ indicates an average in the canonical ensemble.

($n=1$)

In a **homogeneous and isotropic** system such a distribution is independent of the position \mathbf{r}_i and equals its average value; by the definition (3):

$$\langle \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rangle = \frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \frac{N}{V} = \rho$$

i.e. the average density of the system.

For independent particles

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{V^n} \quad \text{e} \quad \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^n \frac{N!}{N^n (N-n)!} = \rho^n (1 + O(1/N))$$

Let us define $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$$

[= 1 no correlation (i.e. independent particles)].

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = V^n (1 + O(1/N)) \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N}$$

In the physics of liquids the pair distribution function $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ plays an essential role since it:

- i) can be measured,
- ii) determines the thermodynamic properties of the system when one can assume a pairwise additive interaction potential between the molecules.
- iii) In a **homogeneous and isotropic** system (pair interaction potential + spherical symmetry) $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ depends on $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = r_{12} = r$ (i.e. on the modulus of the relative distance between two molecules).

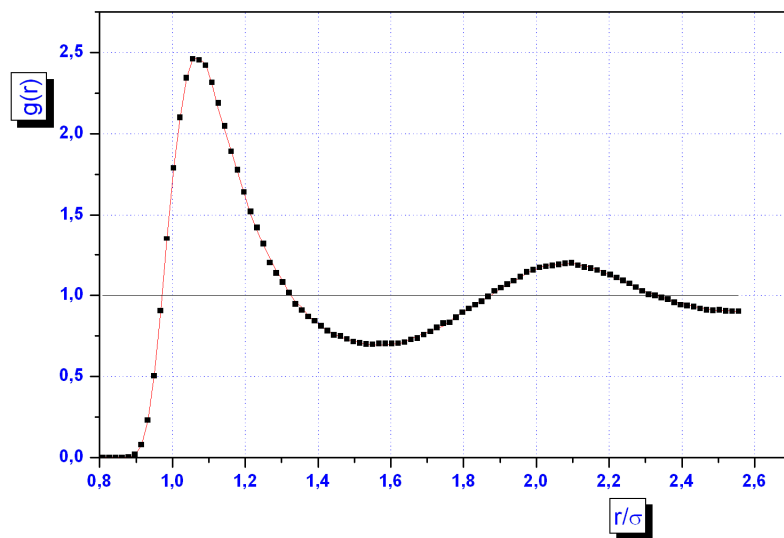
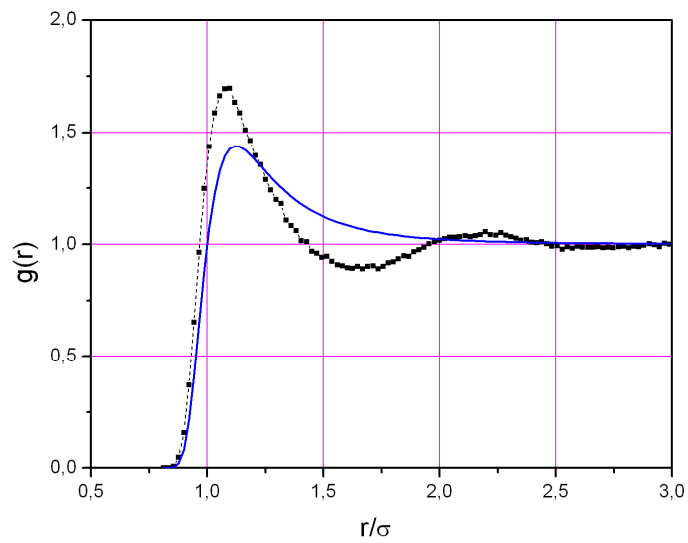
$g(r)$ is known as **radial distribution function**.

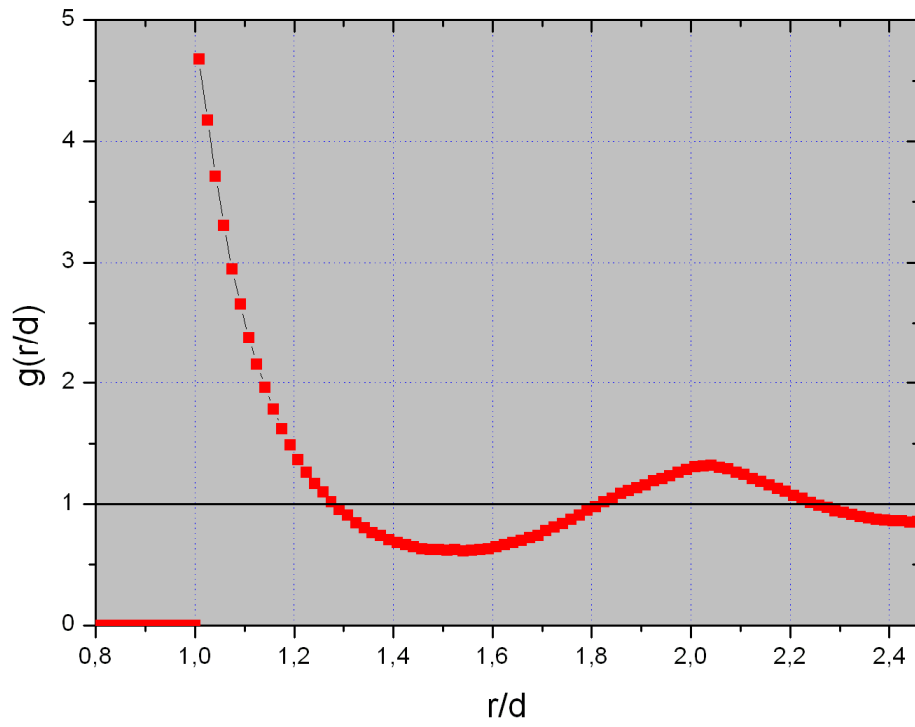
$$\rho g(r) dr$$

Probability that a second molecule is in dr at a distance r from a molecule in the origin.

$$\int \rho g(r) dr = \int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N$$

Figure 1: Typical behavior of the pair distribution function in a liquid.

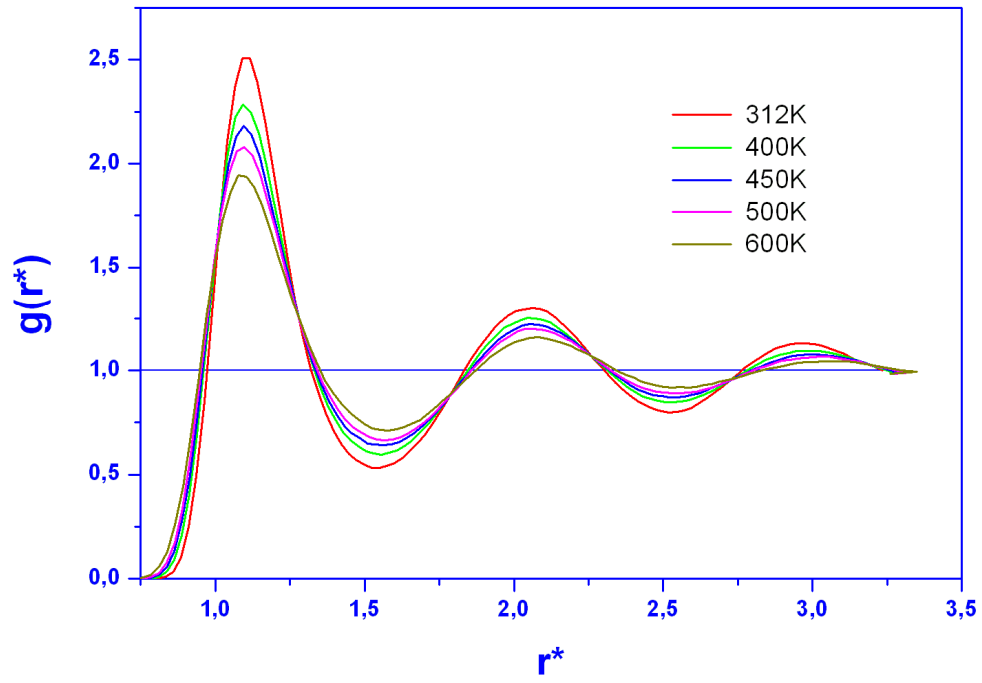




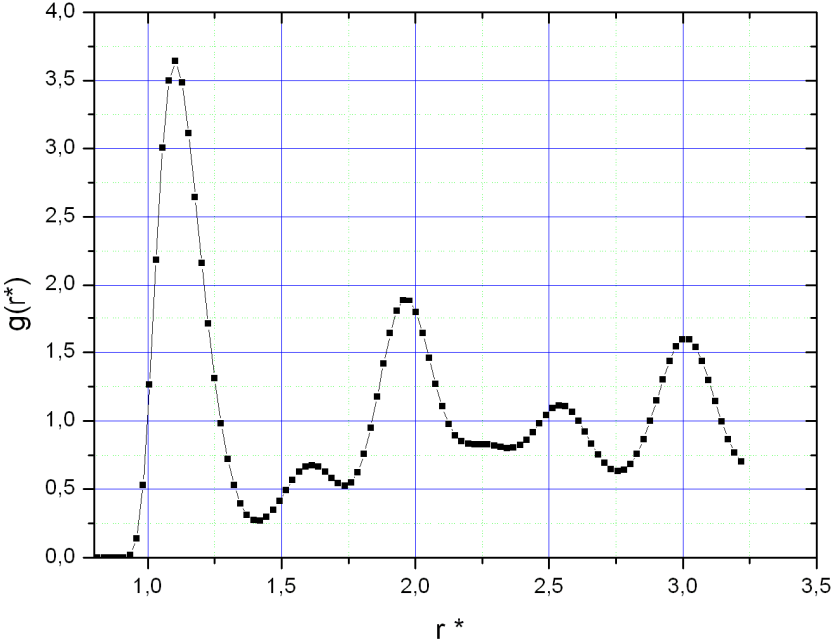
Radial distribution function of a "Hard Sphere" fluid.

Figure 2.

Distribution function of a liquid metal (Rb).



Pair Distribution Function of Rubidium near the melting point. Rubidium, like all alkali metals Rb crystallizes in the body centred cubic frame (BCC).



DISTRIBUTION FUNCTIONS OF MOLECULAR SYSTEMS.

By considering the orientational variables

Rigid System

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2, \Omega_1, \Omega_2) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_1 - r_i) \delta(r_2 - r_j) \delta(\Omega_1 - \Omega_i) \delta(\Omega_2 - \Omega_j) \right\rangle$$

For linear molecules $\Omega_i \equiv (\theta_i \phi_i)$ represent the polar angles otherwise $\Omega_i \equiv (\theta_i \phi_i \chi_i)$ are the Euler angles.

The pair distribution function is :

$$g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \left(\frac{\Omega}{\rho} \right)^2 \rho^{(2)}(r_1, r_2, \Omega_1, \Omega_2)$$

where the solid angle $\Omega = 4\pi$ for linear molecules and $\Omega = 8\pi^2$ otherwise.

Centre of mass distribution function $g_c(r)$, (average over the orientational variables)

i.e.

$$g_c(r) = \left(\frac{1}{\Omega} \right)^2 \iint g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 = \langle g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2}$$

Expansion of the distribution functions

Generalized spherical harmonics for molecules with arbitrary symmetry.

For linear molecules expansion in spherical harmonics $Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

In an inter-molecular reference frame where the z axis is along the vector $r_{12} = r_2 - r_1$ the pair distribution function reads :

$$g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = 4\pi \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m g_{l_1 l_2 m}(r) Y_{l_1 m}(\Omega_1) Y_{l_2 m}(\Omega_2)$$

$$\int Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{l'm'}(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

The coefficients $g_{l_1 l_2 m}(r)$ (**projection of the pair distribution function over the corresponding angular functions**) read:

$$g_{l_1 l_2 m}(r) = \frac{1}{4\pi} \iint g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) Y_{l_1 m}(\Omega_1) Y_{l_2 m}(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2$$

and can be calculated in a simulation run.

Angular Correlation Parameters

$$G_l = \rho \int \langle g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) P_l(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2} d\mathbf{r}_{12} = \langle (N-1) P_l(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) \rangle$$

$P_l(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)$: Legendre polynomial of order l

\mathbf{u}_1 ed \mathbf{u}_2 : unitary vectors along a symmetry axis of molecules 1 and 2

In particular: G_1 determines the dielectric constant of a polar liquid
 G_2 determines the depolarized light scattering intensity of a molecular system.

Atom-Atom distribution functions.

(correlation of distances between atoms belonging to different molecules)

The interaction potential energy of molecular systems is modelled by “*site-site*” interactions, and quite often the interaction sites are located over the atoms of the molecule. If $\mathbf{r}_{i\alpha}$ represents the coordinate of atom i on molecule α and $\mathbf{r}_{j\beta}$ that of atom j on molecule β the distribution function $g_{\alpha\beta}(r)$ is defined as

$$\rho^2 g_{\alpha\beta}(r) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_{i\alpha}) \delta(\mathbf{r}_{j\beta} - \mathbf{r}) \right\rangle = \frac{1}{V} N(N-1) \langle \delta(\mathbf{r}_{2\beta} - \mathbf{r}_{1\alpha} - \mathbf{r}) \rangle$$

It can be measured by several scattering techniques

Figures 3, 4 and 5 show the results of *neutron scattering experiments*, for the *atom-atom* distribution function of water.

Figure 3
oxygen-oxygen distribution function.

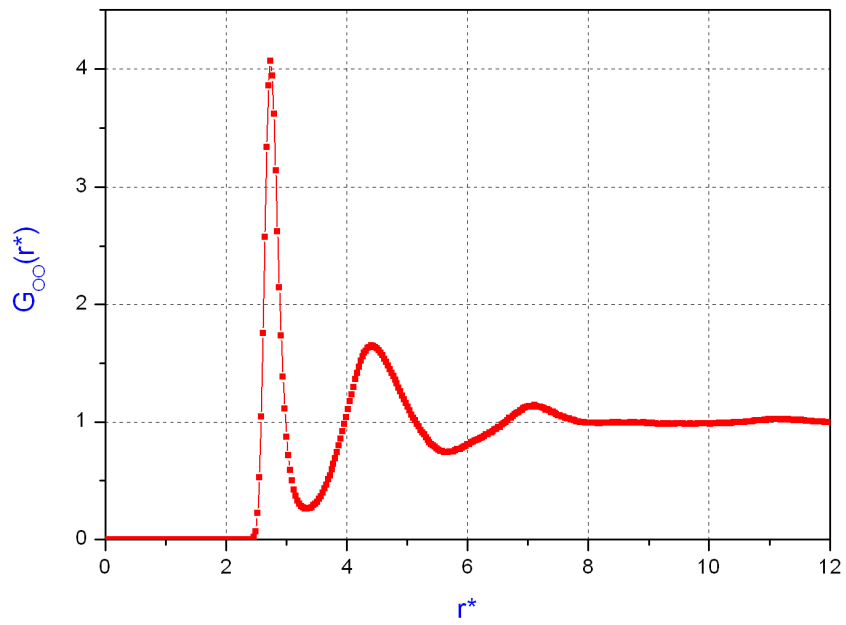


Figure 4
oxygen-hydrogen distribution function

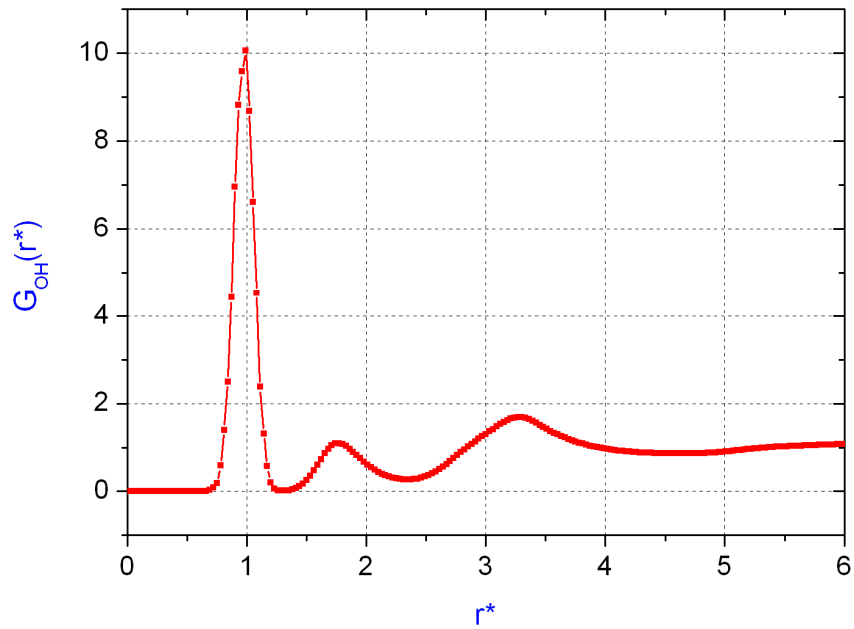
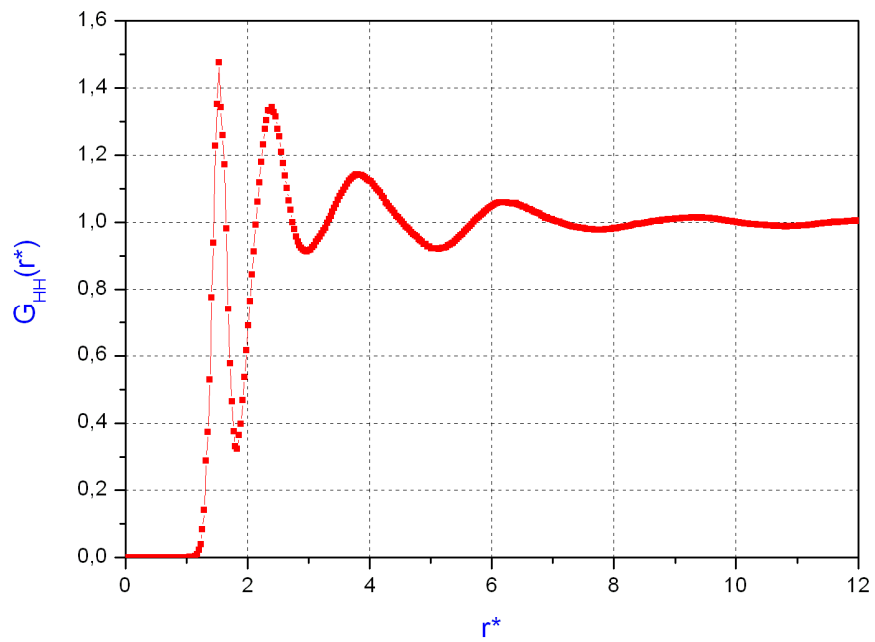


Figure 5
hydrogen-hydrogen distribution function.



THERMODYNAMIC RELATIONS

(monatomic system + pair potential).

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u(\mathbf{r}_{ij})$$

The total energy (canonical ensemble) is:

$$E = \frac{3}{2} NkT + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} NkT + \bar{U}$$

where:

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \frac{\int \dots \int U e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} = \frac{N(N-1)}{2} \iint u(\mathbf{r}_{12}) \left\{ \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \right\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr = \frac{N}{2} \rho \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

Energy per particle:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT + \frac{\rho}{2} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr$$

With angular variables :

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{3}{2} kT + \frac{\rho}{2} \frac{1}{\Omega^2} \iiint g(1,2) u(1,2) d\mathbf{r}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 = \\ &= \frac{3}{2} kT + 2\pi\rho \int_0^\infty \langle u(1,2) g(1,2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2} r^2 dr \end{aligned}$$

For the pressure one starts from:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T}$$

Change variables so that the integrals do not depend on the VOLUME

$U(r_1, \dots, r_N)$ depends explicitly on V .

a-dimensional variables:

$$\tilde{x} = V^{-1/3} \cdot x$$

$$\left(\frac{\partial Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} = NV^{N-1} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U} d\tilde{x}_1 \dots d\tilde{z}_N - \frac{V^N}{kT} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) d\tilde{x}_1 \dots d\tilde{z}_N$$

with

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \sum_{i,j>i} \left(\frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) \frac{dr_{ij}}{dV} = \sum_{i,j>i} \frac{r_{ij}}{3V} \left(\frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right)$$

Virial pressure equation

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{\beta \rho}{6} \int_0^\infty r \frac{du(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr$$

con $\beta = 1/kT$.

With orientational degrees of freedom:

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{2\pi\beta\rho}{3} \int_0^\infty \left\langle \frac{du(1,2)}{dr_{12}} g(1,2) \right\rangle_{\Omega_1, \Omega_2} r^3 dr$$

Virial equation of state: link between thermodynamic variables (pressure, volume and temperature) and the interaction forces between the molecules of the fluid.

A density expansion of the equation of state reveals the expression of the distribution function $g(r)$ when the density goes to zero:

$$g_0(r) = e^{-\beta u(r)} \quad \beta = 1/kT \quad \text{quando} \quad \rho \rightarrow 0$$

Compressibility Equation

$$1 + \rho \int_0^\infty [g(r) - 1] 4\pi r^2 dr = \rho kT \chi_T = kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{N,T}$$

χ_T : isothermal compressibility.

When $g(r)$ is known an integration in the thermodynamic plane allows the evaluation of the pressure as a function of the temperature. The comparison between the results obtained, from the **virial and compressibility** equations, with different approximation for $g(r)$, gives a measure of the accuracy of the approximation.

(Thermodynamic consistency).

INTEGRAL EQUATIONS

Potential of mean force

Let us define $w^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$ as:

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \equiv e^{-\beta w^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)}$$

since

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = V^n \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N}$$

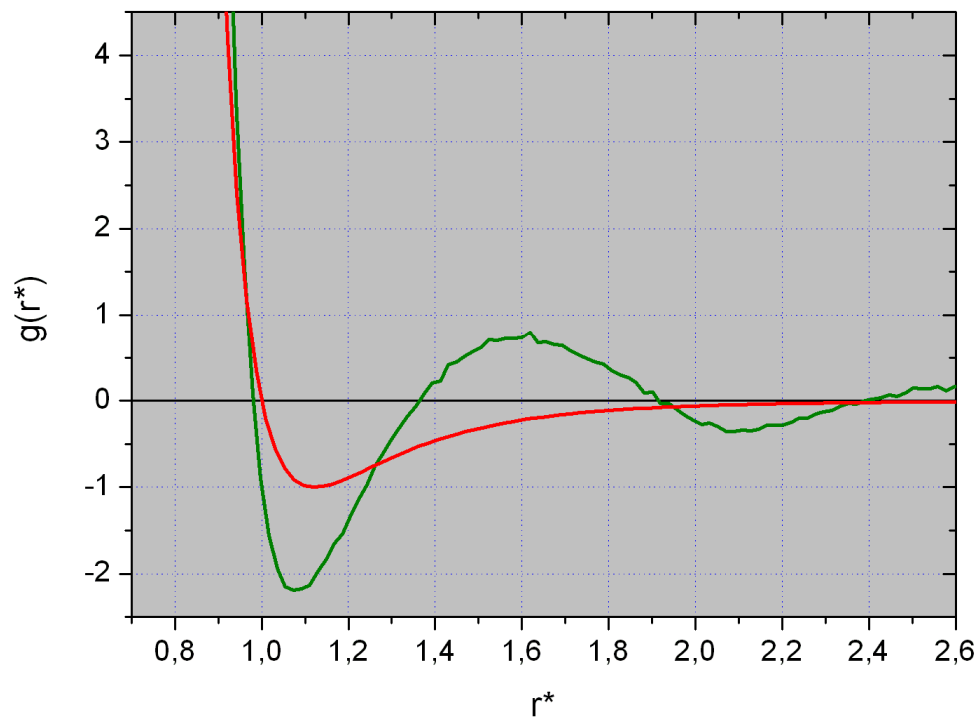
➤ logarithm

➤ take the gradient with respect to the coordinate of a particle j of the n .

$$-\nabla_j w^{(n)} = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} (-\nabla_j U_N) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}$$

Since $-\nabla_j U$ represents the force acting on molecule j the right hand side gives the mean force on molecule j when an average over the position of n particles is performed.

$w^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$ is the *potential of mean force*. Some observations on $w^{(2)}(r_1, r_2) = w(r)$ in connection with the results for $g(r)$.



Hierarchy Equation.

Taking the derivative of the n body distribution function with respect to the coordinate of particle l (in the pairwise additive assumption for the potential energy).

$$-kT\nabla_1 g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{j=2}^n [\nabla_1 u(r_{1j})] g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) + \rho \int [\nabla_1 u(r_{1,n+1})] g^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n+1}) d\mathbf{r}_{n+1}$$

One can close the hierarchy if $g^{(n+1)}$ is known as a function of $g^{(n)}$.

When $n=2$ one has

$$\begin{aligned} -kT\nabla_1 g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \\ &= [\nabla_1 u(r_{12})] g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho \int [\nabla_1 u(r_{13})] g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3 \end{aligned}$$

being

$$\int [\nabla_1 u(r_{13})] g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3 = 0$$

one gets the integro-differential equation:

$$\begin{aligned} -kT\nabla_1 \ln g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \\ &= [\nabla_1 u(r_{12})] + \rho \int [\nabla_1 u(r_{13})] \left[\frac{g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} - g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \right] d\mathbf{r}_3 \end{aligned}$$

Kirkwood Approximation

(i.e. $g^{(3)}$ product of three $g^{(2)}$)

$$g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)g^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$$

one gets the *Born-Green equation*:

$$-kT\nabla_1 \left[\ln g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \beta u(r_{12}) \right] = \rho \int [\nabla_1 u(r_{13})] g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) [g^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - 1] d\mathbf{r}_3$$

decent results only at low density

ORNSTEIN-ZERNICKE EQUATION

- ✓ $h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$ is a measure of the total correlation between particle 1 and 2
- ✓ $c(r_{12})$ direct correlation defined through the integral equation :

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{23})dr_3$$

$h(r_{12})$ is the sum of a *direct part* and an *indirect part* which is written as the sum of contribution of the *direct terms* weighted by the total distribution function.

- ✓ $c(r_{12})$ is different from zero in a range much shorter than $h(r_{12})$,
- ✓ wiggles in the tail of $g(r)$ are mostly due to the indirect contribution.
- ✓ Simple relation between the Fourier transform of $h(r_{12})$ and $c(r)$.

$$\hat{h}(\mathbf{k}) = \hat{c}(\mathbf{k}) + \rho \hat{h}(\mathbf{k})\hat{c}(\mathbf{k})$$

Percus-Yevick (PY) integral equation.

The approximation introduced by Percus and Yevick considers the “*direct potential*” as the difference between the “*effective potential*” and the “*bare potential*”.

$$c(r) = g(r) - g_{\text{indirect}}(r) = e^{-\beta w(r)} - e^{-\beta[w(r)-u(r)]}$$

Let us define

$$y(r) = e^{\beta u(r)} g(r)$$

one gets:

$$\begin{aligned} c(r) &= g(r) - y(r) = \\ &= e^{-\beta u(r)} y(r) - y(r) = f(r) y(r) \end{aligned}$$

$$\text{Mayer function : } f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1.$$

The corresponding integral equation reads:

$$\begin{aligned} y(r_{12}) &= 1 + \rho \int f(r_{13}) y(r_{13}) h(r_{23}) dr_3 = \\ &= 1 + \rho \int f(r_{13}) y(r_{13}) [e^{-\beta u(r_{23})} y(r_{23}) - 1] dr_3 \end{aligned}$$

The Percus-Yevick approximation gives good results for short range interaction potentials, since in this case the direct function $c(r)$ becomes zero over the same range of distances.

The *numerical* solution is obtained by an iterative procedure; one starts with the zero approximation:

$$y^{(0)}(r) = e^{\beta u(r)} g^{(0)}(r) = e^{\beta u(r)} e^{-\beta u(r)} = 1$$

i.e. $g^{(0)}(r) = e^{-\beta u(r)}$: low density approximation for the pair distribution function

Starting from $y^{(0)}(r)$ one gets $y^{(1)}(r)$ by a numerical solution of the integral. This is again feed into the integral and the process terminate when two successive functions differ of a pre-determined quantity.

To speed up the convergence it is useful to use in the $(i+1)$ -th iteration not the result of the i -th but *more slowly* for example changing $y(r)$ as:

$$y^{(i+1)}(r) = \alpha y^{(i)}(r) + (1 - \alpha) y^{(i-1)}(r)$$

the parameter α is chosen between 0 and 1.

The Percus-Yevick approximation plays an essential role in the theory of simple liquids since the corresponding integral equation can be solved analytically for

“Hard Sphere Potential”

If d is the diameter of the hard sphere in the PY approximation one has:

$$\begin{aligned} c(r) &= -y(r) & r < d \\ &= 0 & r > d \end{aligned}$$

$c(r)$ is discontinuous at $r=d$ contrary to $y(r)$.

The analytical solution of the Ornstein-Zernicke equation leads to

$$\begin{aligned} c(r^*) &= -A_1 - 6\eta A_2 (r/d) - \frac{1}{2} \eta A_1 (r/d)^3 & r < d \\ &= 0 & r > d \end{aligned}$$

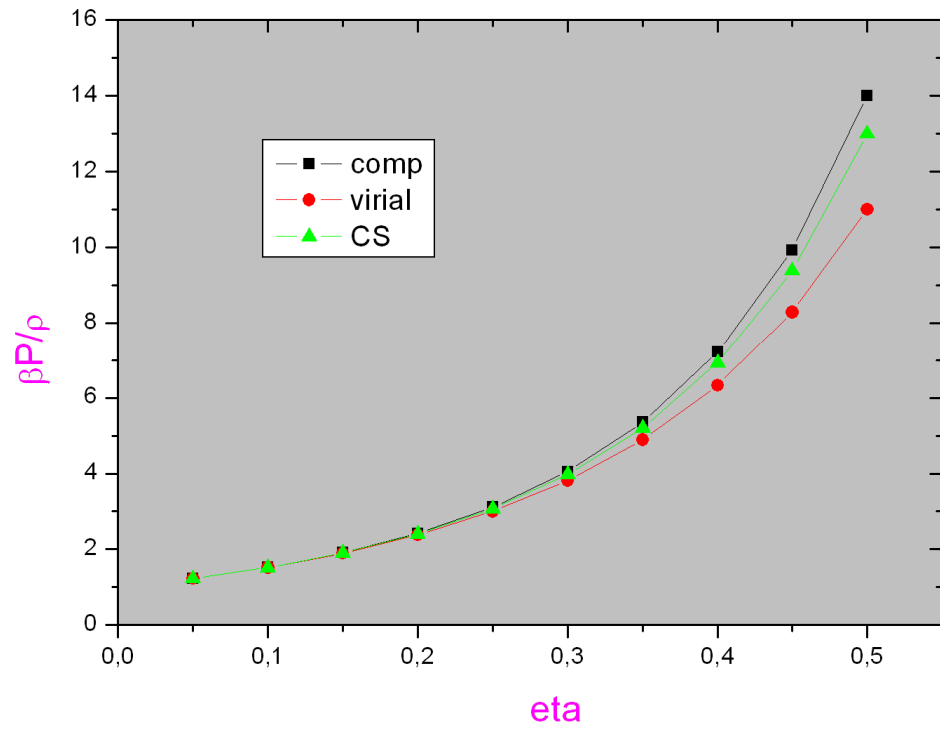
where $\eta = (1/6)\pi\rho d^3$ (packing parameter) and A_1 and A_2 given by :

$$A_1 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad A_2 = -\frac{(1+\frac{1}{2}\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

One can evaluate $g(r)$ and from this and then the equation of state.
Virial and *compressibility* equations lead to different results
(thermodynamic inconsistency).

$$\frac{\beta P^c}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$$

$$\frac{\beta P^v}{\rho} = \frac{1 + 3\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}$$



Hypernetted Chain (HNC) integral equation.

The Hypernetted chain approximation takes the first term of the expansion of the indirect distribution of the Percus-Yevick approximation.

$$\begin{aligned} c(r) &= e^{-\beta w(r)} - 1 + \beta[w(r) - u(r)] = \\ &= g(r) - 1 - \ln[y(r)] = f(r)y(r) + [y(r) - 1 - \ln(y(r))] \end{aligned}$$

$$\ln[y(r_{12})] = \rho \int \left[h(r_{13}) - \ln g(r_{13}) - \frac{u(r_{13})}{kT} \right] h(r_{23}) dr_3$$

Numerical calculations show that the PY and HNC approximations give good results at low density, when compared with computer simulation data.

- PY is better for short range interaction potential even at intermediate density
- HNC is better for long range interaction potential.

$$\text{At } T^* = kT/\varepsilon \geq 2.5,$$

(where ε is the interaction energy of a pair of atoms)

the P-Y approximation gives excellent results up to reduced density ~ 0.8

(the reduced density refers to the size σ of the particle $\rho^ = \rho\sigma^3$).*

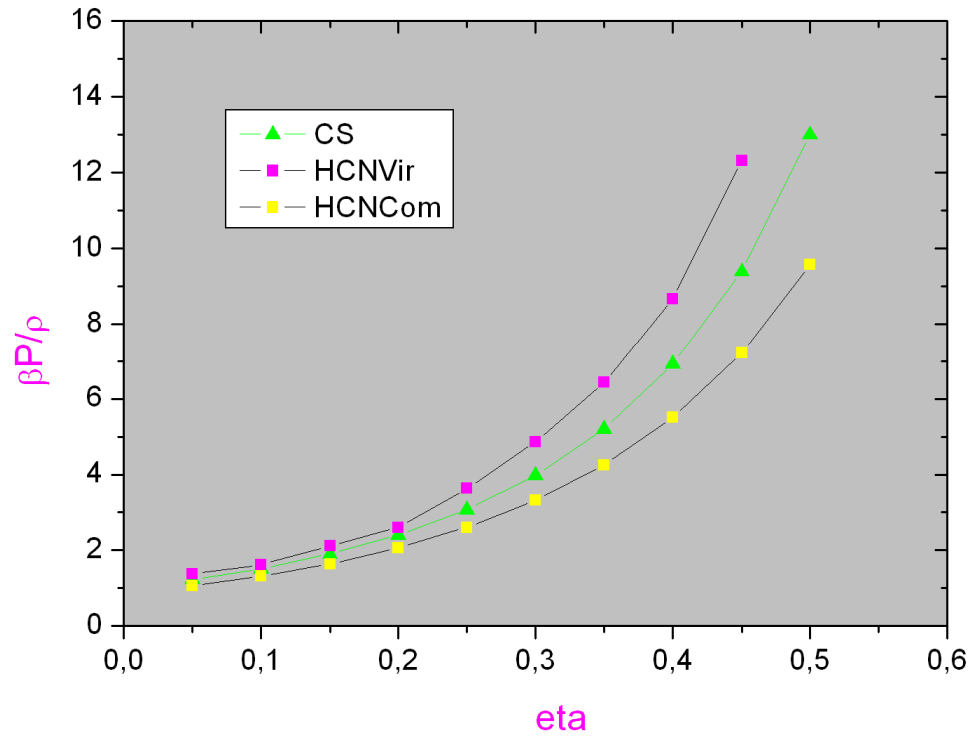
$$\text{at } T^* \sim 1.35$$

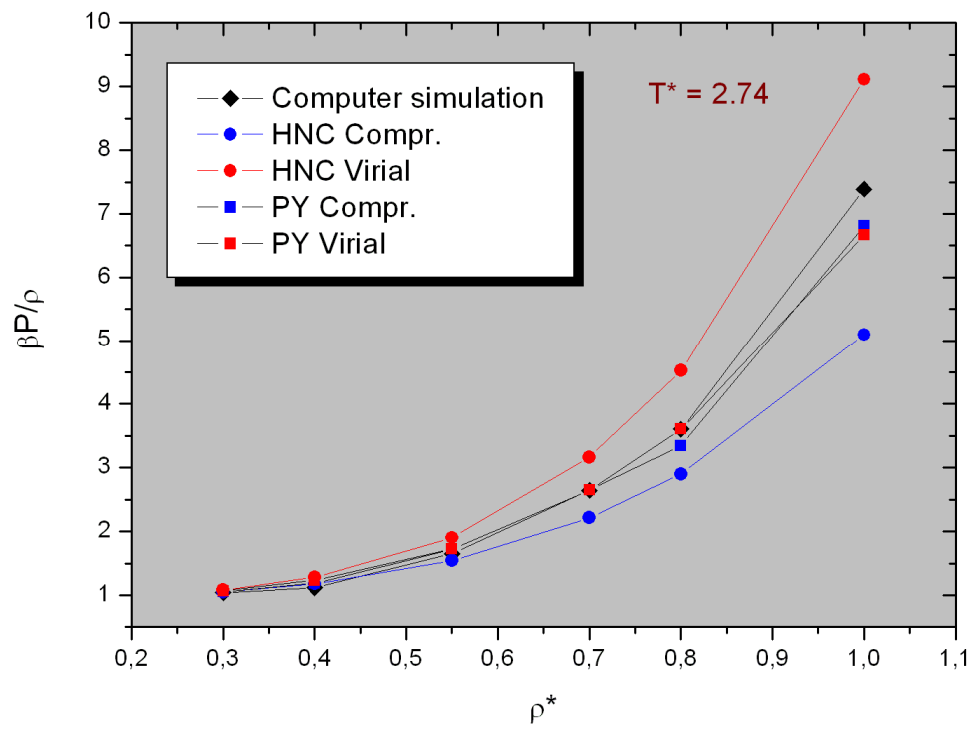
(temperature close to the critical temperature)

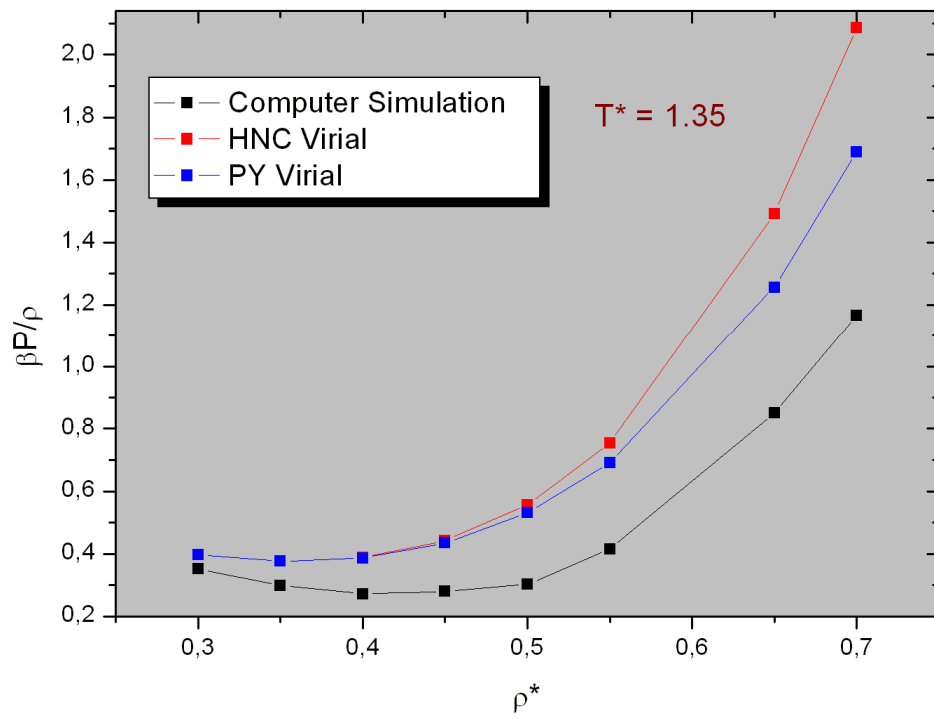
The PY gives worst results.

Worth noting that even the thermodynamic consistence is rapidly lost with both the approximations.

Figure 6 Comparison between the equations of state with the HNC approximation for *hard sphere*.







Funzioni di distribuzione

In un insieme canonico (N, V, T) la probabilità che la molecola *I* sia nell'elemento di volume dr_I intorno alla posizione definita da r_I , la molecola *2* nell'elemento di volume dr_2 intorno ad r_2 , e così via per le altre N molecole è espressa da :

$$P^{(N)}(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = \frac{e^{-\beta U_N} dr_1 dr_2 \dots dr_N}{Z_N(V, T)} \quad (1)$$

dove $U_N(r_1, r_2, \dots, r_N)$ rappresenta il potenziale di interazione ad N corpi fra le molecole e $Z_N(V, T)$ l'integrale di configurazione. Parlando di molecole si deve specificare che r_I rappresenta la coordinata del suo centro di massa. In quello che segue si suppone quindi che il potenziale d'interazione dipenda solo dalla posizione dei centri di massa e non anche dall'orientazione delle molecole. Nel prossimo capitolo si estenderà questa notazione per tenere conto che in generale l'interazione delle molecole si può realisticamente rappresentare come somma di potenziali a coppie fra gli atomi che costituiscono la molecola e quindi intrinsecamente dall'orientazione relativa di due molecole. In linea di principio le definizioni di questo paragrafo introduttivo sono congruenti con l'analisi del comportamento di un sistema di *atomi* ovvero di particelle la identificazione spaziale delle quali è esaurita dalle tre coordinate del centro di massa. Si noti che nella definizione si richiede che sia proprio la molecola *I* ad essere nell'elemento di volume dr_I intorno ad r_I , e così per le altre molecole 2, 3 ... (cioè si considerano le particelle distinguibili). Da questa definizione si può passare ad una *densità ridotta* ad *n* corpi integrando la distribuzione (1) sulle coordinate di *N-n* particelle; la risultante distribuzione esprime la probabilità che *n* particelle siano intorno alle posizioni r_1, r_2, \dots, r_n indipendentemente dalle posizioni delle altre *N-n* particelle. Quindi

$$P^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (2)$$

tenendo conto della proprietà di indistinguibilità delle particelle si arriva a definire la probabilità che una qualunque particella sia in dr_I attorno a r_I e così per le altre *n* particelle come :

$$\rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (3)$$

In altro modo si può scrivere che la funzione di distribuzione ad *n* corpi è rappresentata dalla seguente media statistica:

¹ Il contenuto delle dispense è principalmente tratto da: J.P.Hansen, I.R. McDonald “Theory of Simple Liquids” Academic Press.

$$\rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \dots \sum_{k \neq i, j, \dots} \delta(r_1 - r_i) \delta(r_2 - r_j) \dots \delta(r_n - r_k) \right\rangle \quad (4)$$

dove $\langle \dots \rangle$ indica una media di insieme nel canonico.

La distribuzione d'ordine più basso ($n=1$) esprime la probabilità che una qualunque molecola sia nell'elemento di volume dr_1 . In un sistema *omogeneo ed isotropo* tale distribuzione è indipendente dalla posizione r_1 ed uguale al suo valore medio; con la definizione (3):

$$\langle \rho^{(1)}(r_1) \rangle = \frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(r_1) dr_1 = \frac{N}{V} = \rho \quad (5)$$

cioè la densità media del sistema.

In assenza di potenziale di interazione la $P^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{V^n}$ e

$\rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \rho^n \frac{N!}{N^n(N-n)!} = \rho^n (1 + O(1/N))$ cioè il prodotto di n funzioni di

correlazione ad un corpo segno dell'indipendenza della posizione reciproca delle molecole. E' quindi chiaro che la definizione di una funzione di distribuzione ad n corpi:

$$\rho^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \rho^n g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (6)$$

introduce una grandezza $g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$ che risulta essere = 1 in assenza di correlazione di posizione (i.e. per particelle indipendenti). Pertanto:

$$g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = V^n (1 + O(1/N)) \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (7)$$

Di particolare importanza, nello studio della fisica dei liquidi, è la funzione di distribuzione a coppie $g^{(2)}(r_1, r_2)$ perchè : *i*) si può misurare sperimentalmente, *ii*) per sistemi che vengono descritti con sufficiente accuratezza con un potenziale di interazione somma di contributi a coppie, la funzione determina tutte le proprietà termodinamiche del sistema. In un sistema omogeneo e isotropo (liquido descritto da un potenziale di interazione a coppie con simmetria sferica) la $g^{(2)}(r_1, r_2)$ dipende solo da $|r_1 - r_2| = r_{12} = r$ (ovvero dal modulo della distanza relativa di due molecole). Per convenzione $g(r)$ è detta anche funzione di distribuzione radiale. $\rho g(r) dr$ rappresenta la *probabilità* di osservare una seconda molecola in dr dato che c'è una molecola nell'origine. Non probabilità nello stretto senso in quanto non è normalizzata ad uno. Con la definizione data essendo il sistema considerato con un numero fissato di molecole risulta che:

$$\int \rho g(r) dr = \int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N \quad (8)$$

$\rho(r) = \rho g(r)$ rappresenta la densità locale intorno ad una particella. Data la forte repulsione degli atomi o molecole quando sono a corta distanza, $g(r)$ diventa diversa da zero ad una distanza dell'ordine del diametro molecolare, mentre per distanze molto grandi la densità locale coincide con la densità media del sistema, così che $g(r)$ diventa uguale ad 1. L'andamento tipico presenta delle oscillazioni nel sistema denso (gas compresso o liquido). In figura 1 e 2 gli andamenti tipici per un sistema semplice (Argon Lennard-Jones) e metallo (Rubidio), in funzione della densità e temperatura.

Figura 1: Tipico andamento della funzione di distribuzione a coppie d'un liquido.

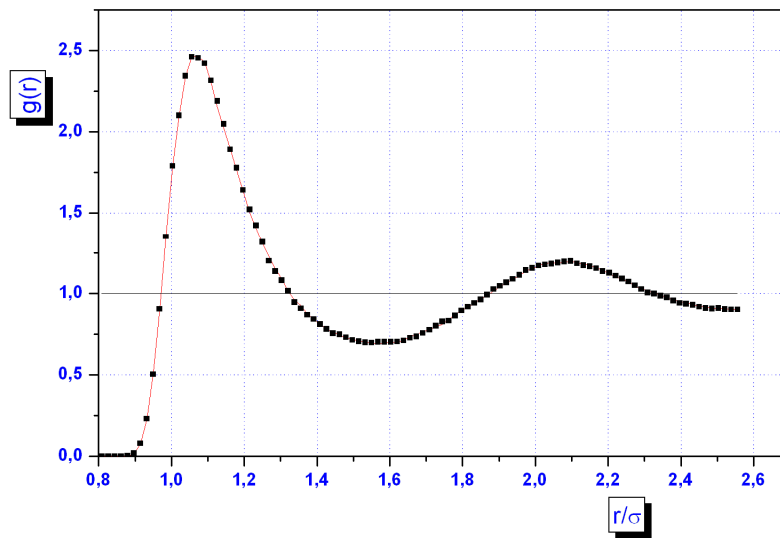
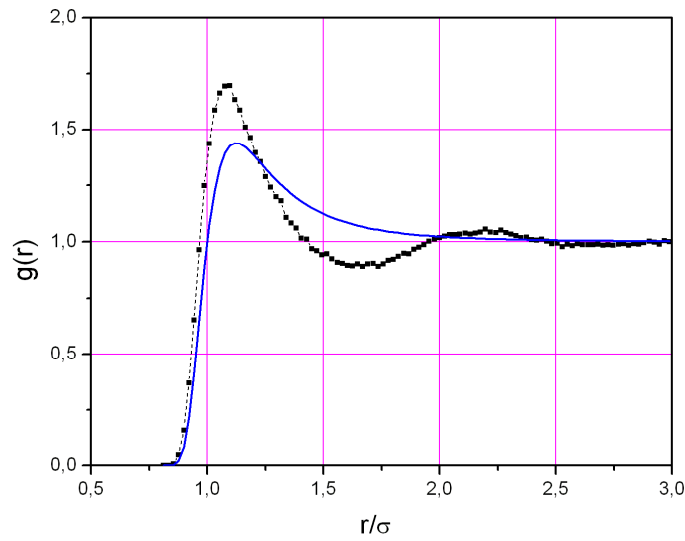
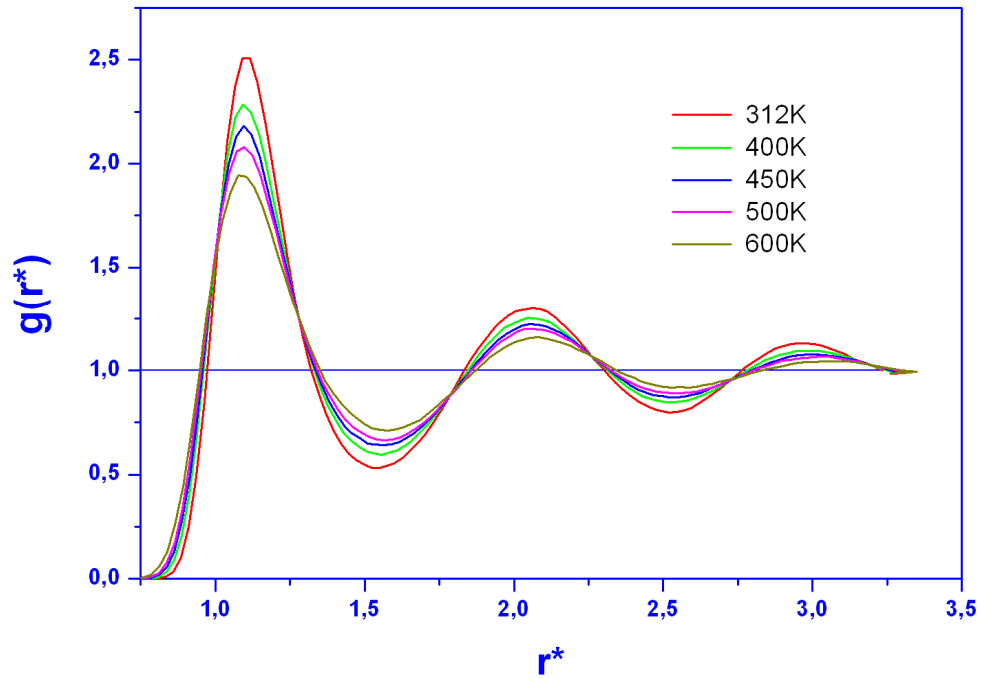


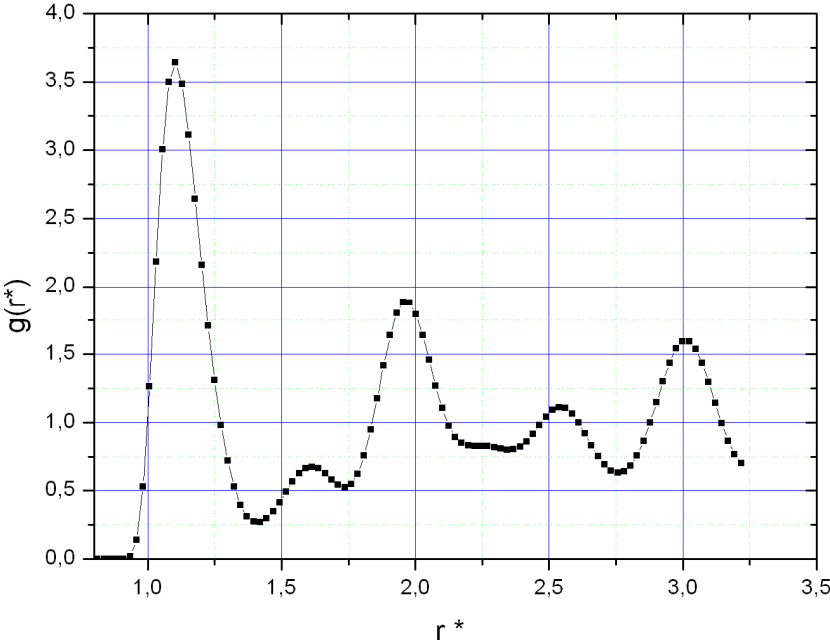
Figura 2.

Funzione di distribuzione di un metallo liquido (Rb).



Si noti che la funzione di distribuzione a coppie dipende oltre che dalla coordinata interna (distanza fra due atomi nel fluido) anche dai parametri termodinamici che fissano le condizioni fisiche del sistema (e.g. densità e temperatura).

Per confronto riportiamo la funzione di distribuzione a coppie per un sistema come il Rubidio vicino al punto di melting (quando cioè il sistema è ancora ordinato). Il Rubidio, come gli altri metalli alcalini, cristallizza nel sistema cubico a corpo centrato (FCC).



FUNZIONI DI DISTRIBUZIONE DI SISTEMI MOLECOLARI.

Limitandoci allo studio delle funzioni di distribuzione a coppie, per sistemi molecolari si generalizza l'equazione (4) che definisce la funzione di distribuzione, introducendo le variabili che individuano l'orientazione della molecola. Questo è fattibile nel caso in cui sia realistico descrivere la molecola come un sistema *rigido*, altrimenti è necessario passare direttamente ad una descrizione della funzione di distribuzione *atomo-atomo*, come sarà illustrato brevemente in seguito. Definiamo quindi

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2, \Omega_1, \Omega_2) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_1 - r_i) \delta(r_2 - r_j) \delta(\Omega_1 - \Omega_i) \delta(\Omega_2 - \Omega_j) \right\rangle \quad (9)$$

Per molecole lineari $\Omega_i \equiv (\theta_i \varphi_i)$ sono gli angoli polari mentre per molecole qualunque $\Omega_i \equiv (\theta_i \varphi_i \chi_i)$ gli angoli d'Eulero. La funzione di distribuzione a coppie risulta quindi :

$$g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \left(\frac{\Omega}{\rho} \right)^2 \rho^{(2)}(r_1, r_2, \Omega_1, \Omega_2) \quad (10)$$

dove l'angolo solido $\Omega = 4\pi$ per molecole lineari ed $\Omega = 8\pi^2$ per molecole qualunque. Di rilievo è la funzione di distribuzione dei centri di massa della molecola $g_c(r)$, ottenuta facendo una media sulle orientazioni delle due molecole, i.e.

$$g_c(r) = \left(\frac{1}{\Omega} \right)^2 \iint g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 = \langle g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \rangle_{\Omega_1 \Omega_2} \quad (11)$$

Sviluppo delle funzioni di distribuzione

Lo sviluppo si fa in termini di armoniche sferiche generalizzate per molecole con simmetria arbitraria. Per molecole lineari si sviluppa in armoniche sferiche $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. In un sistema di riferimento in cui l'asse z giace lungo il vettore $r_{12} = r_2 - r_1$ la funzione di distribuzione a coppie si scrive :

$$g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = 4\pi \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m g_{l_1 l_2 m}(r) Y_{l_1 m}(\Omega_1) Y_{l_2 m}(\Omega_2) \quad (11a)$$

$$\int Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{l'm'}(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

I coefficienti $g_{l_1 l_2 m}(r)$ (proiezioni della funzione di distribuzione a coppie sulle rispettive funzioni angolari) si scrivono quindi come:

$$g_{l_1 l_2 m}(r) = \frac{1}{4\pi} \iint g(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) Y_{l_1 m}(\Omega_1) Y_{l_2 m}(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2$$

e si possono calcolare in una simulazione del sistema in oggetto.

Sia da un punto di vista sperimentale che teorico sono anche di rilievo i parametri di correlazione angolare definiti in generale da

$$G_l = \rho \int \langle g(\mathbf{r}_{12}, \Omega_1, \Omega_2) P_l(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) \rangle_{\Omega_1 \Omega_2} d\mathbf{r}_{12} = \langle (N-1) P_l(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) \rangle \quad (12)$$

dove $P_l(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ rappresenta il polinomio di Legendre di ordine l ed \mathbf{u}_1 ed \mathbf{u}_2 i vettori unitari lungo un asse di simmetria delle molecole 1 e 2 rispettivamente. In particolare G_1 determina la costante dielettrica di un liquido polare, mentre G_2 è collegato all'intensità di luce depolarizzata diffusa da un sistema molecolare.

Per un confronto con dati sperimentali (principalmente diffusione di neutroni e raggi X) è utile introdurre delle funzioni di distribuzione atomo-atomo, che misurano le correlazioni di distanza fra gli atomi che costituiscono la molecola del liquido. Tale descrizione è naturalmente conseguente nel caso che l'energia potenziale sia scritta come somma di contributi atomo-atomo, cosa generalmente seguita nella modellizzazione di sistemi molecolari. Se $\mathbf{r}_{i\alpha}$ rappresenta la coordinata di posizione dell'atomo i sulla molecola α ed $\mathbf{r}_{j\beta}$ quella dell'atomo β sulla molecola j la funzione di distribuzione $g_{\alpha\beta}(r)$ in analogia con la (3a) è definita da

$$\rho^2 g_{\alpha\beta}(r) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_{i\alpha}) \delta(\mathbf{r}_{j\beta} - \mathbf{r}) \right\rangle = \frac{1}{V} N(N-1) \langle \delta(\mathbf{r}_{2\beta} - \mathbf{r}_{1\alpha} - \mathbf{r}) \rangle \quad (13)$$

Le figure 3, 4 e 5 mostrano i risultati sperimentali, ottenuti con scattering di neutroni, per le funzioni di distribuzione *atomo-atomo* dell'acqua.

Figura 3
La funzione di distribuzione *ossigeno-ossigeno*.

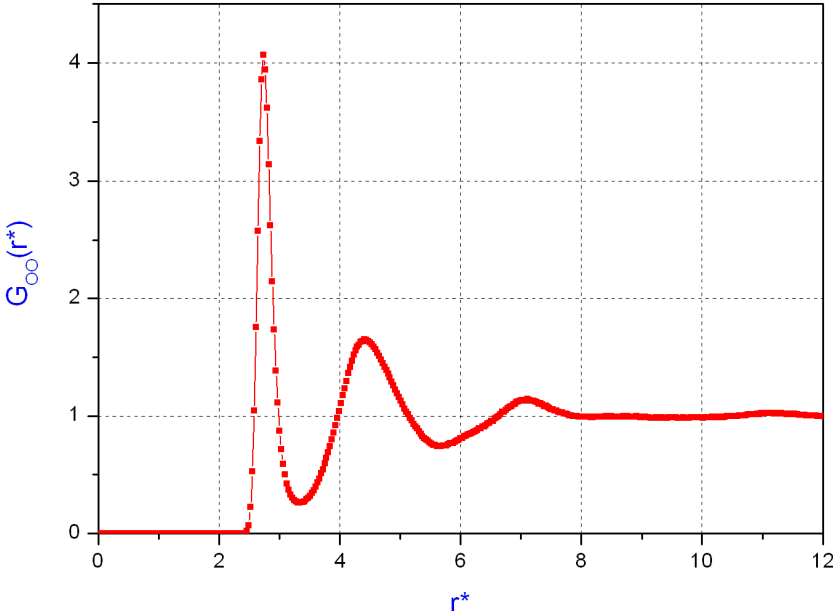


Figura 4
La funzione di distribuzione *ossigeno-idrogeno*.

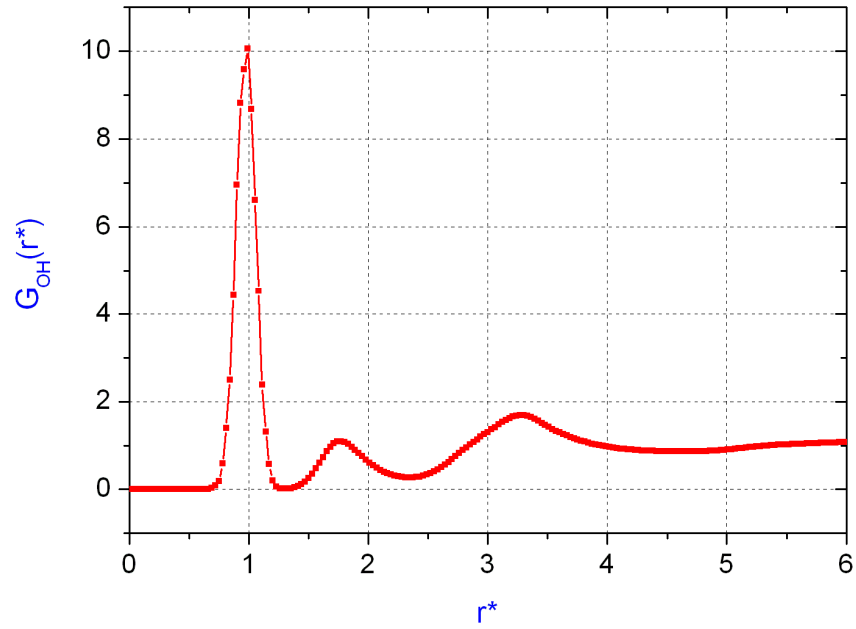
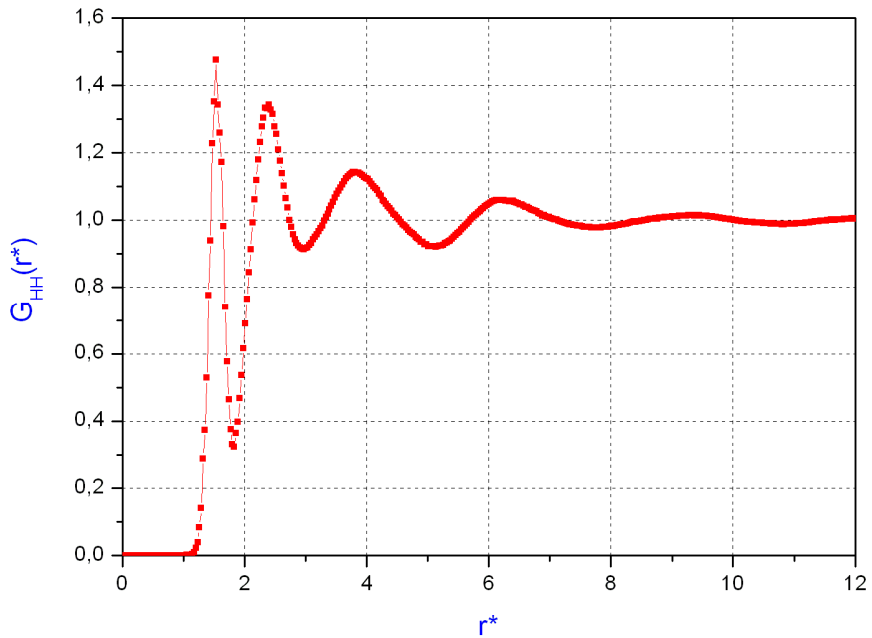


Figura 5
La funzione di distribuzione *idrogeno-idrogeno*.



RELAZIONI TERMODINAMICHE

Riferendoci adesso ad un sistema monoatomico e supponendo che l'energia potenziale dell'intero sistema si possa scrivere come somma di contributi a coppie, i.e.

$$U(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij}) \quad (14)$$

l'energia totale del fluido (insieme canonico) è espressa da:

$$E = \frac{3}{2} NkT + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} NkT + \bar{U} \quad (15)$$

con:

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \frac{\int \dots \int U e^{-\beta U_N} dr_1 dr_2 \dots dr_N}{Z_N} = \frac{N(N-1)}{2} \iint u(r_{12}) \left\{ \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_3 \dots dr_N}{Z_N} \right\} dr_1 dr_2 = \\ &= \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (16)$$

così che l'energia per particella si scrive come:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT + \frac{\rho}{2} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (17)$$

cioè somma del contributo cinetico e potenziale facilmente interpretabile fisicamente. Per sistemi con gradi di libertà orientazionali la (11) si scrive come:

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{3}{2} kT + \frac{\rho}{2} \frac{1}{\Omega^2} \iiint g(1,2) u(1,2) dr_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 = \\ &= \frac{3}{2} kT + 2\pi\rho \int_0^\infty \langle u(1,2) g(1,2) \rangle_{\Omega_1, \Omega_2} r^2 dr \end{aligned} \quad (18)$$

Il calcolo della pressione procede dall'espressione:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (19)$$

Prima di fare la derivata rispetto a V si fa un cambiamento di variabili in modo che i limiti di integrazione di Z_N diventino costanti ed $U(r_1, \dots, r_N)$ una funzione esplicita di V . Le variabili adimensionali che si introducono sono:

$$\tilde{x} = V^{-1/3} \cdot x \quad (20)$$

Si possono fare allora le derivate rispetto al volume:

$$\left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)_{N,T} = NV^{N-1} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U} d\tilde{x}_1 \dots d\tilde{z}_N - \frac{V^N}{kT} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) d\tilde{x}_1 \dots d\tilde{z}_N \quad (21)$$

con

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \sum_{i,j>i} \left(\frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}}\right) \frac{dr_{ij}}{dV} = \sum_{i,j>i} \frac{r_{ij}}{3V} \left(\frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}}\right) \quad (22)$$

da cui si ottiene l'equazione della pressione (del viriale)

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{\beta \rho}{6} \int_0^\infty r \frac{du(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (23)$$

con $\beta = 1/kT$. Per sistemi con gradi di libertà orientazionali si scrive:

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{2\pi\beta\rho}{3} \int_0^\infty \left\langle \frac{du(1,2)}{dr_{12}} g(1,2) \right\rangle_{\Omega_1, \Omega_2} r^3 dr \quad (24)$$

L'equazione così ottenuta è una forma della più generale *equazione del viriale* che lega pressione, volume e temperatura (ovvero le variabili termodinamiche) alle forze d'interazione fra le molecole del fluido. Invero l'equazione (23) è valida per un liquido così come per un gas (compressso ovvero non ideale, dove cioè contano le forze d'interazione fra particelle). Il confronto con l'equazione di stato ottenuta con uno sviluppo in serie della densità ci mostra quale sia il limite della funzione di distribuzione a coppie $g(r)$ quando la densità tenda a zero:

$$g_0(r) = e^{-\beta u(r)} \quad \beta = 1/kT \quad \text{quando} \quad \rho \rightarrow 0 \quad (25)$$

E' utile ricordare un'alternativa espressione dell'equazione di stato (nota come *equazione della comprimibilità*) che coinvolge la funzione di distribuzione a due corpi, valida anche quando il potenziale d'interazione non è scrivibile come somma di contributi a coppie. Essa si legge:

$$1 + \rho \int_0^\infty [g(r) - 1] 4\pi r^2 dr = \rho kT \chi_T = kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{N,T} \quad (26)$$

χ_T rappresenta la comprimibilità isoterma. Una integrazione nel piano termodinamico consente di ricavare la pressione in funzione della temperatura quando sia nota la $g(r)$. Il confronto dei risultati ottenuti dall'equazione del viriale e quella della comprimibilità quando si faccia uso di schemi di approssimazione per il calcolo di $g(r)$ è un indice della bontà dell'approssimazione usata (*consistenza termodinamica*).

EQUAZIONI INTEGRALI

Equazione gerarchica. Partendo dalle definizioni (2), (3) e (5), scritte per $n=2$, e operando con l'operatore gradiente rispetto alla coordinata della particella l , si giunge ad un'equazione integro differenziale che esprime la $g^{(2)}(r_1, r_2)$ in funzione della $g^{(3)}(r_1, r_2, r_3)$. Iterando il procedimento si arriva a sua volta ad esprimere la $g^{(3)}(r_1, r_2, r_3)$ in termini di una funzione di distribuzione a quattro particelle e così via. L'utilità è limitata perchè non si sa spezzare la gerarchia di equazioni. La prima approssimazione scrive la $g^{(3)}(r_1, r_2, r_3)$ come prodotto di tre funzioni a coppie $g^{(2)}(r_1, r_2)$. E' utile introdurre anche il concetto di *potenziale di forza medio* facendo riferimento alla definizione di funzione di distribuzione ad n corpi (6). Si definisca la quantità $w^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$ da:

$$g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) \equiv e^{-\beta w^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)} \quad (27)$$

Sostituire questa nella (7), prendere il logaritmo d'ambo i lati e fare il gradiente rispetto alla coordinata di una particella j fra le n fissate. Si ottiene la seguente eguaglianza:

$$-\nabla_j w^{(n)} = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} (-\nabla_j U) dr_{n+1} \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N} \quad (28)$$

Poiché $-\nabla_j U$ rappresenta la forza che agisce sulla molecola j la parte a destra dell'equazione (28) rappresenta la forza media che agisce sulla molecola j ottenuta mediando sulle configurazioni di n particelle. $w^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n)$ esprime quindi il *potenziale di forza medio* perchè dal suo gradiente si ottiene proprio la forza media su una particella. Si possono fare alcune considerazioni su $w^{(2)}(r_1, r_2) = w(r)$ anche in relazione ai risultati per la $g(r)$.

Differenziando rispetto alle coordinate della particella l la funzione di distribuzione ad n corpi, ovvero dall'equazione (7) e nell'approssimazione di potenziale a coppie, si arriva alla seguente equazione:

$$\begin{aligned} -kT \nabla_1 g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \\ \sum_{j=2}^n [\nabla_1 u(r_{1j})] g^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) + \rho \int [\nabla_1 u(r_{1,n+1})] g^{(n+1)}(r_1, r_2, \dots, r_{n+1}) dr_{n+1} \end{aligned} \quad (29)$$

La chiusura si può fare se si conosce $g^{(n+1)}$ in termini di $g^{(n)}$. Per $n=2$ si ha

$$\begin{aligned} -kT \nabla_1 g^{(2)}(r_1, r_2) = \\ = [\nabla_1 u(r_{12})] g^{(2)}(r_1, r_2) + \rho \int [\nabla_1 u(r_{13})] g^{(3)}(r_1, r_2, r_3) dr_3 \end{aligned} \quad (30)$$

ed essendo

$$\int [\nabla_1 u(r_{13})] g^{(2)}(r_1, r_3) dr_3 = 0$$

si trova la seguente equazione integro-differenziale:

$$\begin{aligned}
& -kT\nabla_1 \ln g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \\
& [\nabla_1 u(r_{12})] + \rho \int [\nabla_1 u(r_{13})] \left[\frac{g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} - g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \right] d\mathbf{r}_3
\end{aligned} \tag{31}$$

Nell'approssimazione di Kirkwood (i.e. $g^{(3)}$ prodotto di tre $g^{(2)}$) si arriva all'equazione denominata di *Born-Green*:

$$\begin{aligned}
& -kT\nabla_1 [\ln g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \beta u(r_{12})] = \\
& \rho \int [\nabla_1 u(r_{13})] g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) [g^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - 1] d\mathbf{r}_3
\end{aligned} \tag{32}$$

che dà risultati accettabili solo a bassa densità

EQUAZIONE DI ORNSTEIN-ZERNICKE

Se $h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$ è una misura della correlazione totale fra la particella 1 e 2 O-Z introdussero una parte (correlazione diretta) attraverso l'equazione integrale :

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{23}) d\mathbf{r}_3 \tag{33}$$

La $h(r_{12})$ è quindi la somma di una parte *diretta* e di una parte *indiretta* rappresentata dal contributo scritto come somma di tutti i termini che tengono conto delle parti *dirette* pesate con la funzione di distribuzione totale.

$c(r_{12})$ è importante perchè risulta a range molto più corto di $h(r_{12})$, la cui coda *oscillante* si dimostra essere dovuta in massima parte al contributo *indiretto*. La forma integrale che lega le due funzioni conduce ad una relazione semplice fra le trasformate di Fourier utile per un uso dei dati sperimentali che forniscono proprio la trasformata di $h(r_{12})$. Si scrive infatti:

$$\hat{h}(\mathbf{k}) = \hat{c}(\mathbf{k}) + \rho \hat{h}(\mathbf{k}) \hat{c}(\mathbf{k}) \tag{34}$$

L'equazione integrale di Percus-Yevick (PY)

L'approssimazione introdotta da Percus ed Yevick consiste nel considerare la parte indiretta a livello di potenziale che introduce il "potenziale diretto" come differenza fra il potenziale efficace e quello "nudo" cioè l'interazione a coppie in assenza di altre particelle. Corrispondentemente si scrive che:

$$\begin{aligned}
c(r) &= g(r) - g_{indiretta}(r) = \\
&= e^{-\beta w(r)} - e^{-\beta[w(r)-u(r)]}
\end{aligned} \tag{35}$$

Definendo quindi

$$y(r) = e^{\beta u(r)} g(r) \quad (36)$$

si ottiene che:

$$\begin{aligned} c(r) &= g(r) - y(r) = \\ &= e^{-\beta u(r)} y(r) - y(r) = f(r) y(r) \end{aligned} \quad (37)$$

con $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$ funzione di Mayer. La corrispondente equazione integrale si legge:

$$\begin{aligned} y(r_{12}) &= 1 + \rho \int f(r_{13}) y(r_{13}) h(r_{23}) dr_3 = \\ &= 1 + \rho \int f(r_{13}) y(r_{13}) [e^{-\beta u(r_{23})} y(r_{23}) - 1] dr_3 \end{aligned} \quad (38)$$

L'approssimazione di Percus-Yevick dà buoni risultati quando il potenziale d'interazione è a corto range, perchè in questo caso la funzione diretta $c(r)$ diventa uguale a zero sulla stessa scala di distanze del potenziale. La soluzione si ottiene per via iterativa; si parte con approssimazione zero ponendo :

$$y^{(0)}(r) = e^{\beta u(r)} g^{(0)}(r) = e^{\beta u(r)} e^{-\beta u(r)} = 1 \quad (39)$$

in quanto $g^{(0)}(r) = e^{-\beta u(r)}$ rappresenta l'approssimazione zero (di bassa densità) per la funzione di distribuzione a coppie. Si calcola numericamente l'integrale e si trova $y^{(1)}(r)$ che viene sostituita di nuovo nell'integrale per il calcolo della prossima iterazione. Il processo termina quando due successive $y(r)$ differiscono di una quantità piccola a piacere. In pratica per favorire la convergenza è utile sostituire nella $(i+1)$ -ma iterazione non il risultato della i -ma ma procedere per gradi modificando la $y(r)$ per esempio come:

$$y^{(i+1)}(r) = \alpha y^{(i)}(r) + (1 - \alpha) y^{(i-1)}(r) \quad (40)$$

con il parametro α compreso fra 0 ed 1.

L'equazione di Percus-Yevick riveste un'importanza particolare nella teoria dei liquidi semplici in quanto si può risolvere analiticamente nel caso in cui il potenziale d'interazione è di tipo "sfere dure".

Se d è il diametro delle sfere dure con l'approssimazione di Percus-Yevick si ha che :

$$\begin{aligned} c(r) &= -y(r) & r < d \\ &= 0 & r > d \end{aligned}$$

$c(r)$ è discontinua ad $r=d$ contrariamente ad $y(r)$. La soluzione analitica dell'equazione di Ornstein-Zernicke conduce a

$$c(r^*) = -A_1 - 6\eta A_2 (r/d) - \frac{1}{2}\eta A_1 (r/d)^3 \quad r < d$$

$$= 0 \quad r > d$$

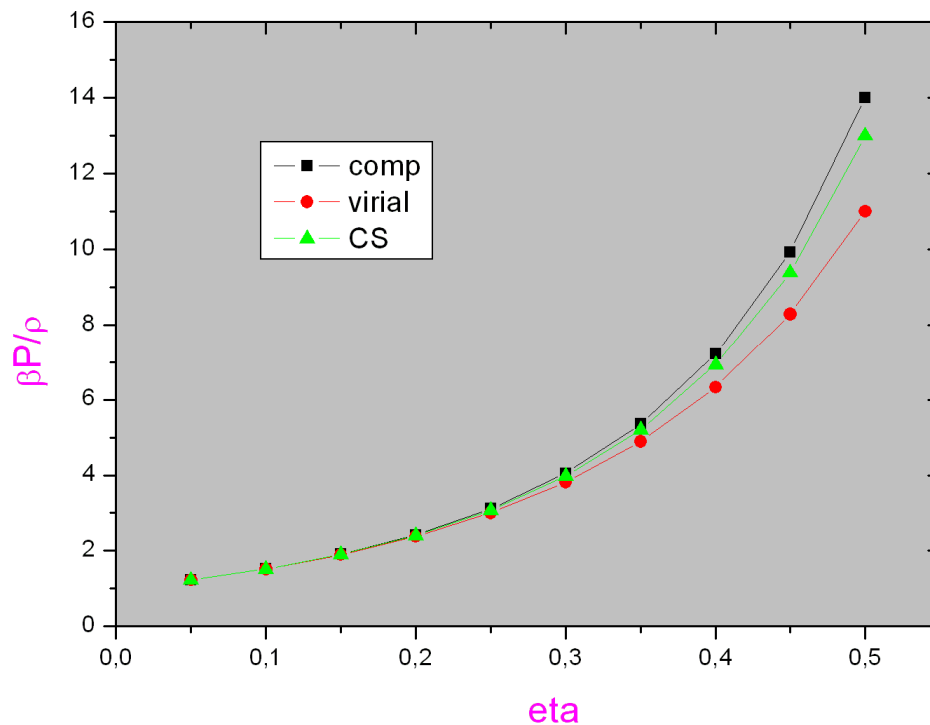
con $\eta = (1/6)\pi\rho d^3$ (parametro di impacchettamento) e le costanti A_1 ed A_2 date da :

$$A_1 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad A_2 = -\frac{(1+\frac{1}{2}\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

Utilizzando l'equazione (34) è quindi possibile trovare la $g(r)$ e da questa l'equazione di stato. La strada del *viriale* e quella della *compressibilità* conducono a due risultati differenti (*incosistenza termodinamica*). Si trova

$$\frac{\beta P^c}{\rho} = \frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3}$$

$$\frac{\beta P^v}{\rho} = \frac{1+3\eta+3\eta^2}{(1-\eta)^2}$$



L'equazione integrale Hypernetted Chain (HNC)

L'equazione Hypernetted Chain è ottenuta prendendo il primo termine dello sviluppo del potenziale efficace indiretto nell'equazione che definisce l'approssimazione di Perus-Yevick. Si ottiene:

$$\begin{aligned} c(r) &= e^{-\beta w(r)} - 1 + \beta[w(r) - u(r)] = \\ &= g(r) - 1 - \ln[y(r)] = f(r)y(r) + [y(r) - 1 - \ln(y(r))] \end{aligned} \quad (41)$$

$$\ln[y(r_{12})] = \rho \int \left[h(r_{13}) - \ln g(r_{13}) - \frac{u(r_{13})}{kT} \right] h(r_{23}) dr_3 \quad (42)$$

Come detto prima anche in questo caso si procede con un'integrazione numerica con un metodo iterativo.

Risultati numerici confrontati con quelli “*esatti*” ottenuti con metodi di simulazione mostrano che le approssimazioni PY ed HNC danno un buon accordo per densità basse. La PY si dimostra migliore per potenziali a corto range anche a densità intermedie, al contrario della HNC che riproduce meglio i dati di simulazione quando il potenziale ha un contributo a lunghe distanze. A temperatura alta ($T^* = kT/\epsilon \geq 2.5$, dove ϵ è un ordine di grandezza dell'energia di interazione fra una coppia di atomi) l'approssimazione P-Y dà risultati eccellenti fino a densità ridotte di circa 0.8 (la densità ridotta si riferisce al volume di una particella o meglio al suo diametro σ con $\rho^* = \rho\sigma^3$). Sotto $T^* \sim 1.35$ (temperatura vicina a quella del punto critico) la PY dà risultati sempre peggiori. Si noti anche che la consistenza termodinamica è persa rapidamente in ambedue le approssimazioni.

Nella figura 6 è riportato il confronto fra l'equazione di stato calcolata con l'approssimazione HNC per un sistema di sfere dure.

Nelle figura 7 e 8 sono riportati i confronti dell'equazione di stato calcolata con le due approssimazioni (tramite l'equazione del viriale o della comprimibilità) per un sistema Lennard-Jones a $T^*=2.74$ e $T^* = 1.35$ rispettivamente, in funzione della densità.

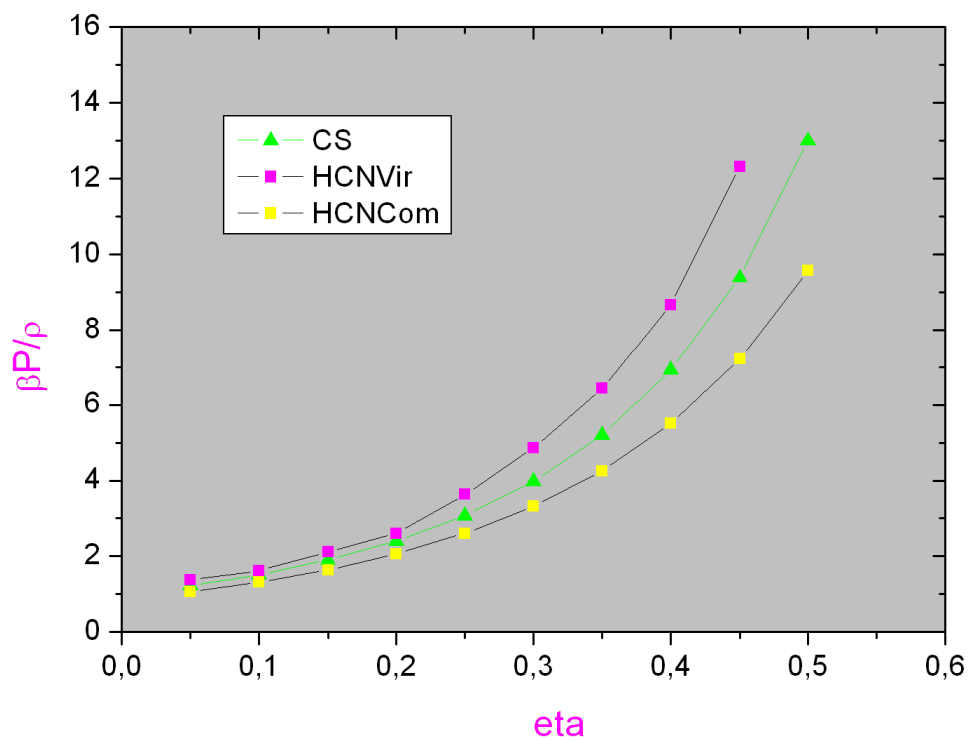


Figura 6

Confronto delle equazioni di stato ottenute con l'approssimazione Hypernetted Chain dall'equazioni del viriale e della comprimibilità, per un sistema di sfere dure.

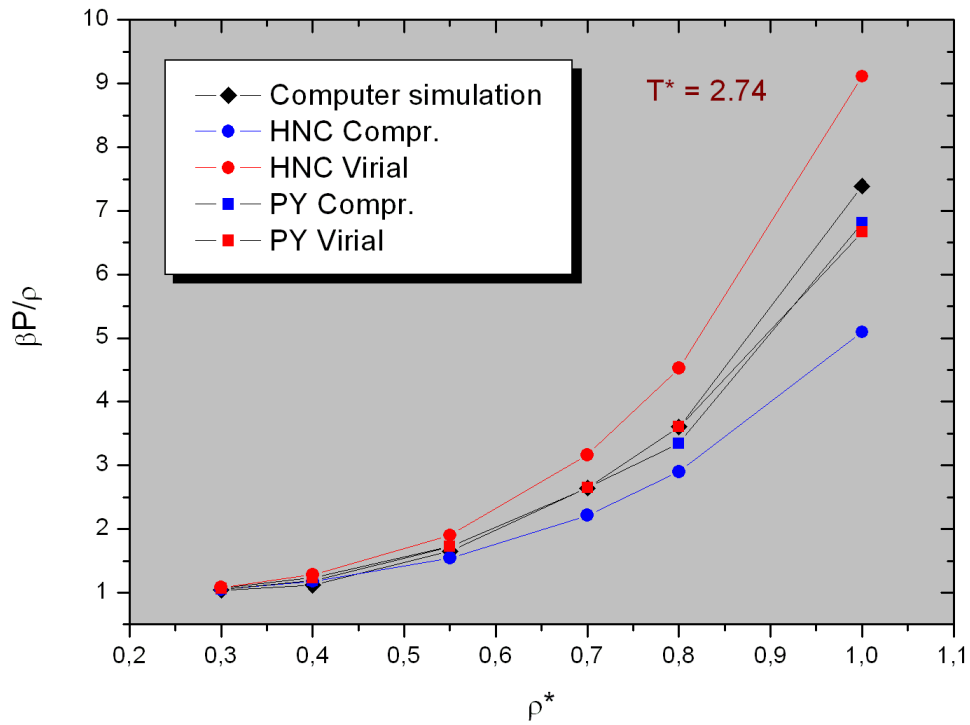


Figura 7

Confronto delle equazioni di stato ottenute con l'approssimazione Hypernetted Chain e Percus-Yevick, dall'equazioni del viriale e della comprimibilità, per un sistema con potenziale di Lennard-Jones.

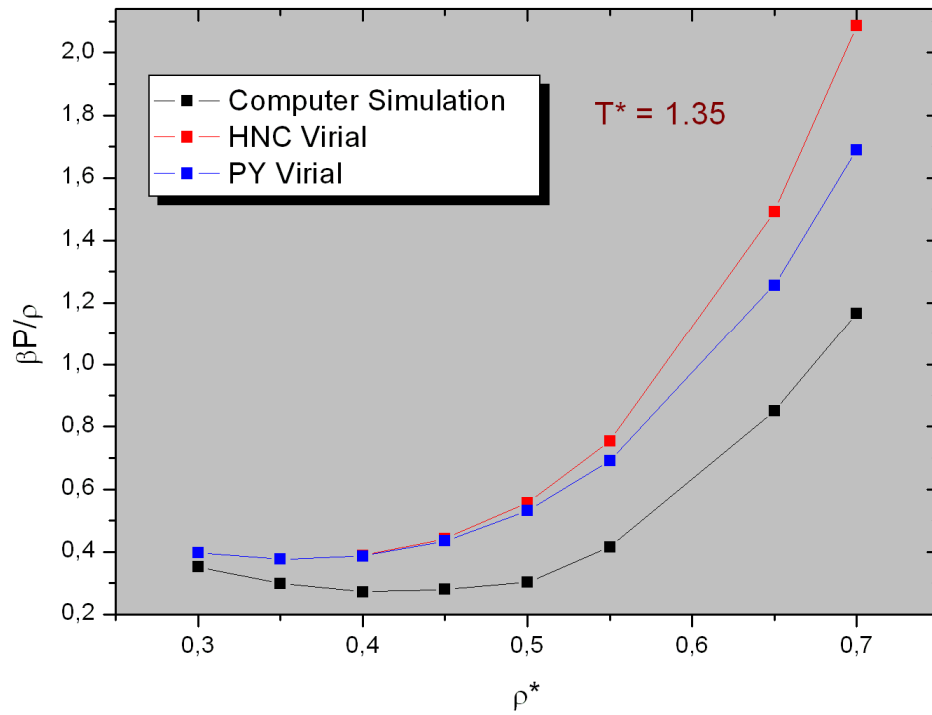


Figura 8

Confronto delle equazioni di stato ottenute con l'approssimazione Hypernetted Chain e Percus-Yevick, dall'equazioni del viriale, per un sistema con potenziale di Lennard-Jones.

Tavola I

T* = 2.74								
MC		HNC			PY			
ρ^*	$\beta P/\rho$	U/N ϵ	$\beta P^{(c)}/\rho$	$\beta P^{(v)}/\rho$	U/N ϵ	$\beta P^{(c)}/\rho$	$\beta P^{(v)}/\rho$	U/N ϵ
0,30	1,040	-1,783	1,050	1,083	-1,787	1,056	1,070	-1,791
0,40	1,119	-2,371	1,177	1,279	-2,351	1,186	1,234	-2,368
0,55	1,653	3,207	1,542	1,901	3,127	1,722	1,722	3,238
0,70	2,641	-3,902	2,213	3,160	-3,693	2,646	2,646	-3,931
0,80	3,604	-4,281	2,895	4,528	-3,852	3,345	3,603	
1,00	7,388	-4,180	5,095	9,113	-3,261	6,808	6,670	-4,576

Tavola II

T* = 1.35						
MC		HNC		PY		
ρ^*	$\beta P/\rho$	U/N ϵ	$\beta P^{(v)}/\rho$	U/N ϵ	$\beta P^{(v)}/\rho$	U/N ϵ
0,30	0,352	-2,090			0,396	-2,180
0,35	0,298	-2,405			0,376	-2,480
0,40	0,272	-2,747	0,388	-2,790	0,386	-2,770
0,45	0,280	-3,030	0,442	-3,080	0,434	-3,070
0,50	0,303	-3,372	0,557	-3,370	0,532	-3,380
0,55	0,415	-3,704	0,755	-3,680	0,692	-3,690
0,65	0,850	-4,343	1,492	-4,260	1,256	-4,320
0,70	1,166	-4,684	2,086	-4,520	1,689	-4,650