

Ornstein-Zernike e PY

Liquidi

March 17, 2015

1 Ornstein-Zernike

Una delle equazioni fondamentali della fisica dei liquidi e' la cosiddetta equazione di Ornstein-Zernike (OZ). Questa equazione definisce in modo implicito la funzione $c(r)$, chiamata funzione di correlazione diretta, attraverso la sua relazione con la funzione $h(r) \equiv g(r) - 1$. L'equazione OZ,

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \int d^3\rho(3)c(1, 3)h(3, 2) \quad (1)$$

scompono la correlazione spaziale totale tra i punti 1 e 2 come somma di un contributo diretto ($c(1, 2)$) e di un contributo indiretto, che pero' e' leggibile come somma di catene di contributi diretti. Infatti, iterando (cioe' sostituendo nella Eq.1 $h(3, 2)$ con la medesima espressione) si ottiene

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \int d^3\rho(3)c(1, 3)c(3, 2) + \int \int d^3d^4\rho(4)\rho(3)c(1, 3)c(3, 4)c(4, 2) + \dots \quad (2)$$

Per sistemi isotropici, l'Eq. 1 si semplifica in

$$\boxed{h(r) = c(r) + \int d\vec{r}' \rho c(|\vec{r} - \vec{r}'|)h(\vec{r}')} \quad (3)$$

o in trasformata di Fourier, identificando l'integrale come una convoluzione

$$\hat{h}(k) = \hat{c}(k) + \rho \hat{h}(k) \hat{c}(k) \quad (4)$$

da cui appare evidente come la conoscenza di una delle due funzioni determini completamente l'altra.

Si trova dunque

$$\hat{h}(k) = \frac{\hat{c}(k)}{1 - \rho \hat{c}(k)}$$

oppure

$$\hat{c}(k) = \frac{\hat{h}(k)}{1 + \rho\hat{h}(k)}$$

La differenza notevole tra h e c e' che la funzione c ha range finito sempre (anche vicino al punto critico). Infatti a k nullo,

$$\hat{c}(0) = \frac{\hat{h}(0)}{1 + \rho\hat{h}(0)} \quad (5)$$

che mostra come se anche $\hat{h}(0)$ diverge, $\hat{c}(0)$ e' una quantita' finita e dunque $\int c(\vec{r})d\vec{r}$ e' finito.

Ricordiamo inoltre che abbiamo precedentemente mostrato che

$$1 + \rho \int [g(\mathbf{r} - 1)]d\mathbf{r} = \rho k_B T \chi_T = \frac{\chi_T}{\chi_T^{ig}}$$

e che

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

In $\vec{k} = 0$,

$$S(0) = 1 + \rho\hat{h}(0) = 1 + \rho \int h(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{\chi_T}{\chi_T^{ig}}$$

per cui

$$\frac{\chi_T}{\chi_T^{ig}} = 1 + \rho\hat{h}(\vec{k}) = 1 + \rho \frac{\hat{c}(k)}{1 - \rho\hat{c}(k)} = \frac{1}{1 - \rho\hat{c}(k)}$$

Come abbiamo discusso precedentemente, la determinazione della struttura di un liquido richiede la possibilita' di predire $g(r)$ a partire dal potenziale di interazione $v(r)$. In questo rispetto, l' equazione di OZ sposta il problema nella direzione di trovare la relazione che lega $c(r)$ a $v(r)$ (in gergo dette chiusure). La ricerca di questa relazione (anche approssimata) e' alla base della teoria integrale dei liquidi.

2 interpretazioni hand-waiving

Prima di formalizzare queste relazioni, cerchiamo pero' di avere una idea di come tali relazioni possono essere spiegate qualitativamente.

Iniziamo con il guardare il caso in cui ρ sia piccola, per cui,

$$h(r) \approx c(r) \quad (6)$$

Nel caso di bassa densita' $h(r) = g(r) - 1 = e^{-\beta v(r)} - 1 \approx -\beta v(r)$. Da qui si deduce che una possibile approssimazione, che probabilmente sara' buona per potenziale "morbidi" ($v(r)$ non infinita !) e per bassa densita' e'

$$\boxed{c(r) \approx -\beta v(r)} \quad (7)$$

Un'altra approssimazione utile si ottiene ricordando che $c(r)$ e' la correlazione diretta e puo' essere pensata come, riscrivendo la OZ

$$c(r) = h(r) - \int d\vec{r}' \rho c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(\vec{r}') \equiv h(r) - h_{indiretta}(r) \quad (8)$$

o equivalentemente

$$c(r) = g(r) - g_{indiretta}(r) \quad (9)$$

Una approssimazione possibile per $g(r)$, basata sul significato di $g(r)$ come potenziale efficace e'

$$g_{indiretta}(r) = e^{-\beta[\Phi(r) - v(r)]} \quad (10)$$

da cui

$$g_{indiretta}(r) = e^{+\beta v(r)} g(r) \quad (11)$$

e

$$\boxed{c(r) = g(r) - e^{+\beta v(r)} g(r) = g(r)(1 - e^{+\beta v(r)})} \quad (12)$$

che prende il nome di chiusura PY. Naturalmente avremmo anche potuto espandere l'esponenziale in Eq. 13, ottenendo

$$g_{indiretta}(r) = 1 - \beta[\Phi(r) - v(r)] \quad (13)$$

e

$$c(r) = g(r) - 1 + \beta v(r) - \beta \Phi(r) = g(r) - 1 + \ln e^{\beta v(r)} + \ln g(r) \quad (14)$$

o

$$\boxed{c(r) = g(r) - 1 + \ln[g(r)e^{\beta v(r)}] = h(r) + \ln y(r)} \quad (15)$$

che prende il nome di chiusura HNC

3 PY per HS

Nel caso del modello di sfere dure, PY prende una forma molto semplice. Infatti, per $r < \sigma$, $g(r) = 0$, $h(r) = -1$ e

$$c(r) = -e^{+\beta v(r)} g(r) = -y(r) \quad (16)$$

Per $r > \sigma$

$$c(r) = g(r) - g(r) = 0 \quad (17)$$

quindi la funzione $c(r)$ e' limitata soltanto alla regione $r < \sigma$. In questo limite, come mostreremo piu' avanti, l'equazione di OZ e' risolvibile analiticamente e si trova

$$c(x) = -y(x) = \begin{cases} -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2x - \frac{1}{2}\eta\lambda_1x^3 & x < 1 \\ 0 & x > 1 \end{cases} \quad (18)$$

dove $x = r/\sigma$ e

$$\lambda_1 = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (19)$$

$$\lambda_2 = -\frac{(1 + \eta/2)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (20)$$

Un esempio di come la teoria descrive il modello HS e' offerto nella figura seguente

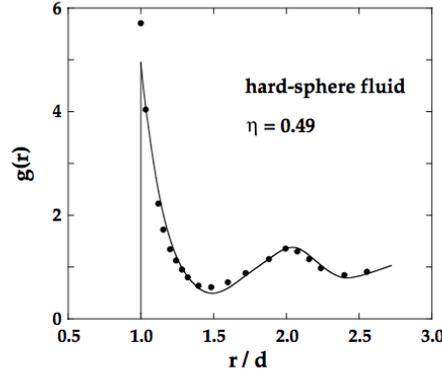


FIG. 4.3. Radial distribution function of the hard-sphere fluid at a density close to the fluid–solid transition. The curve shows the PY solution and the points are the results of Monte Carlo calculations.

4 Compressibility route per PY-HS

Dalla relazione di Ornstein-Zernike, ricordando che $1 + \rho\tilde{h}(k) = S(k)$,

$$S(k)^{-1} = \frac{1}{1 + \rho\tilde{h}(k)} = 1 - \rho\tilde{c}(k)$$

e in $k = 0$

$$\frac{\chi_T^{ig}}{\chi_T} = 1 - \rho \tilde{c}(0)$$

Possiamo quindi, sapendo $\tilde{c}(0)$ trovare la compressibilita'. La trasformata di Fourier di $c(r)$ e'

$$\tilde{c}(k) = \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} c(r) d\vec{r}$$

ed in zero coincide con l'integrale sul volume della $c(r)$. Quindi

$$\tilde{c}(0) = 4\pi \int_0^\sigma c(r) r^2 dr = 4\pi \left[-\lambda_1 \frac{\sigma^3}{3} - 6\eta\lambda_2 \frac{\sigma^4}{4\sigma} - \frac{1}{2}\eta\lambda_1 \frac{\sigma^6}{6\sigma^3} \right] =$$

$$\rho \tilde{c}(0) = 4\pi \rho \sigma^3 \left[-\lambda_1 \frac{1}{3} - 6\eta\lambda_2 \frac{1}{4} - \frac{1}{2}\eta\lambda_1 \frac{1}{6} \right] = 24\eta \left[-\lambda_1 \frac{1}{3} - 6\eta\lambda_2 \frac{1}{4} - \frac{1}{2}\eta\lambda_1 \frac{1}{6} \right]$$

$$1 - \rho \tilde{c}(0) = 1 - 24\eta \left[-\left(\frac{1}{3} + \frac{\eta}{12}\right) \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} + \frac{3\eta}{2} \frac{(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4} \right]$$

moltiplicando per $(1-\eta)^4$

$$(1-\eta)^4 [1 - \rho \tilde{c}(0)] = (1-\eta)^4 - 24\eta \left[-\left(\frac{1}{3} + \frac{\eta}{12}\right) (1+2\eta)^2 + \frac{3\eta}{2} \frac{(2+\eta)^2}{4} \right] =$$

$$(1-\eta)^4 - \eta [-(8+2\eta)(1+2\eta)^2 + 9\eta(2+\eta)^2] =$$

$$1 - 4\eta + 6\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4 - \eta [-(8+2\eta)(1+4\eta^2+4\eta+9\eta(4+\eta^2+4\eta))] =$$

$$1 - 4\eta + 6\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4 - \eta [-8 - 32\eta^2 - 32\eta - 2\eta - 8\eta^3 - 8\eta^2 + 36\eta + 9\eta^3 + 36\eta^2] =$$

$$1 - 4\eta + 6\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4 - \eta [\eta^3 - 4\eta^2 + 2\eta - 8] = 4\eta^2 + 4\eta + 1 = (1+2\eta)^2$$

per cui

$$1 - \rho \tilde{c}(0) = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

Ora, possiamo integrare questa espressione e' ricavare la equazione di stato. Il risultato e'

$$\frac{\beta P^c}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1-\eta)^3} \equiv f(\eta) \quad (21)$$

dove l' apice ^c ci ricorda che e' la pressione calcolata con la compressibility route.

Mostriamo che se calcoliamo la compressibilita' inversa ritroviamo proprio $1 - \rho \tilde{c}(0)$

$$\chi_T^{-1} = -V \frac{\partial P^c}{\partial V} = -V \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{\rho}{\beta} f(\eta) \right] = -V k_B T \left[\frac{\partial \rho}{\partial V} f(\eta) + \rho \frac{\partial f(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial V} \right]$$

Ricordando che $\frac{\partial \rho}{\partial V} = -\rho/V$ e che $\frac{\partial \eta}{\partial V} = \frac{\pi}{6} \sigma^3 \frac{\partial \rho}{\partial V} = -\eta/V$

$$\chi_T^{-1} = k_B T \rho \left[f(\eta) + \eta \frac{\partial f(\eta)}{\partial \eta} \right]$$

$$\frac{\chi_T^{ig}}{\chi_T} = \left[f(\eta) + \eta \frac{\partial f(\eta)}{\partial \eta} \right] = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} + \eta \frac{(1 + \eta + \eta^2)3(1 - \eta)^2 + (1 - \eta)^3(1 + 2\eta)}{(1 - \eta)^6} =$$

$$\frac{(1 + \eta + \eta^2)(1 - \eta) + 3\eta(1 + \eta + \eta^2) + \eta(1 - \eta)(1 + 2\eta)}{(1 - \eta)^4} =$$

$$\frac{(1 + \eta + \eta^2)(1 + 2\eta) + \eta(1 - \eta)(1 + 2\eta)}{(1 - \eta)^4} = \frac{(1 + 2\eta)(1 + \eta + \eta^2 + \eta - \eta^2)}{(1 - \eta)^4} = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}$$

che coincide con $1 - \rho \tilde{c}(0)$ PY.

5 Virial route

Nonostante il potenziale sia discontinuo, la funzione $y(r) \equiv g(r)e^{\beta V(r)}$ è sempre continua. Quindi possiamo riscrivere la condizione di PY come

$$c(r) = g(r)(1 - e^{\beta V(r)}) = g(r)e^{\beta V(r)}[e^{-\beta V(r)} - 1] = y(r)[e^{-\beta V(r)} - 1] \quad (22)$$

Quindi, in σ^- ,

$$c(\sigma^-) = -y(\sigma)$$

e poiche'

$$\frac{\beta P^v}{\rho} = 1 + 4\eta g(\sigma^+) = 1 + 4\eta y(\sigma) = 1 - 4\eta c(\sigma^-) = 1 - 4\eta(-\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 - \frac{1}{2}\eta\lambda_1) = 1 - 4\eta \left[-(1 + \frac{\eta}{2})\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 \right] = \quad (23)$$

$$1 - 4\eta \left[-(1 + \frac{\eta}{2}) \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} + 6\eta \frac{(1 + \eta/2)^2}{(1 - \eta)^4} \right] = 1 - 2\eta \frac{[-(2 + \eta)(1 + 2\eta)^2 + 3\eta(2 + \eta)^2]}{(1 - \eta)^4} =$$

$$1 - 2\eta \frac{[-(2 + \eta)(1 + 4\eta^2 + 4\eta) + 3\eta(4 + \eta^4 + 4\eta)]}{(1 - \eta)^4} = 1 - 2\eta \frac{-2 - 8\eta^2 - 8\eta - \eta - 4\eta^3 - 4\eta^2 + 12\eta + 3\eta^3 + 12\eta^2}{(1 - \eta)^4}$$

e poiche' $-\eta^3 + 3\eta - 2 = -(1 - \eta)^2(2 + \eta)$

$$= 1 - 2\eta \frac{-\eta^3 + 3\eta - 2}{(1 - \eta)^4} = 1 - 2\eta \frac{-(1 - \eta)^2(2 + \eta)}{(1 - \eta)^4} = 1 - 2\eta \frac{-(2 + \eta)}{(1 - \eta)^2} = \frac{1 + \eta^2 - 2\eta + 4\eta + 2\eta^2}{(1 - \eta)^2}$$

arrivando cosi all' equazione di stato del viriale

$$\frac{\beta P^v}{\rho} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}. \quad (24)$$

Entrambe le espressioni (Eq. 24 e 21) forniscono i corretti coefficienti del secondo e terzo coefficiente del viriale (cioé della espansione della pressione in potenze della densità) $B_2 = 2\pi\sigma^3/3$ e $B_3 = 5B_2^2/8$. Falliscono però per gli altri, e la loro differenza aumenta con la densità.

Teoricamente, e' possibile calcolare infatti che l' espansione della pressione per HS e' data da

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18.365\eta^3 + 28.24\eta^4 + 39.5\eta^5 + 56.5\eta^6 + \dots = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \mathcal{B}_i \eta^i$$

È interessante notare come i risultati numerici si trovano in mezzo a questi due. Risultati numerici per la HNC sono invertiti rispetto a quelli PY e anch'essi contengono in mezzo il risultato esatto. Vedremo poi come usare queste informazioni per migliorare eventualmente le approssimazioni di chiusura.

Intanto citiamo che l'equazione di stato delle sfere dure è ad oggi nota in forma analitica mediante una descrizione fenomenologica data da Carnahan e Starling, che è di fatto indistinguibile dai dati numerici esatti. Questa si basa sull'uso dell' espansione del viriale, fino al sesto grado, l'ultimo fino a cui sono noti esattamente i coefficienti. Carnahan e Starling notarono che i primi due termini dell' espansione in potenze di η sono interi. Approssimando anche il terzo ad un intero (18) proposero di scrivere

$$\mathcal{B}_i = a_1 i^2 + a_2 i + a_3$$

e usando i valori noti per $\mathcal{B}_1 = 4, \mathcal{B}_2 = 10, \mathcal{B}_3 = 18$, si trovano i valori $a_1 = 1, a_2 = 3, a_3 = 0$ in grado di fornire valori quasi esatti per i coefficienti successivi. La formula prevede $\mathcal{B}_4 = 28, \mathcal{B}_5 = 40, \mathcal{B}_6 = 54$, che ben approssimano i valori noti. La serie a questo punto puo' essere sommata fino ad infinito. Usando questa approssimazione si ha la famosa equazione di stato di Carnahan-Starling (CSE)

$$\frac{\beta P^{CS}}{\rho} = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} (i^2 + 3i)\eta^i = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (25)$$

che serve come equazione fondamentale di riferimento ad esempio per applicare la teoria delle perturbazioni.

È infine interessante notare che la CSE si ritrova come combinazione lineare delle espressioni del viriale e della compressibilità ottenute tramite PY:

$$\frac{\beta P^{CS}}{\rho} = \frac{\beta}{\rho} \left(\frac{2}{3} P^v + \frac{1}{3} P^c \right) = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (26)$$

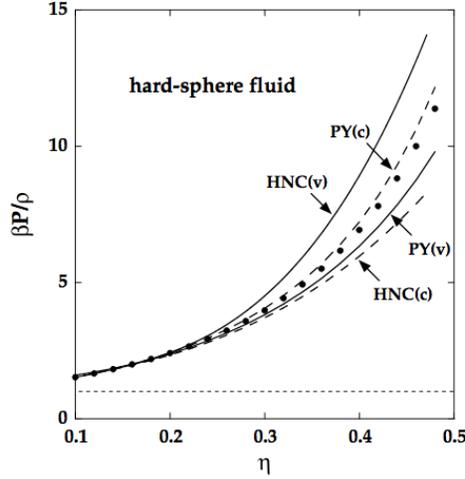


FIG. 4.2. Equation of state of the hard-sphere fluid in the PY and HNC approximations. The full curves and dashes show results from the virial and compressibility equations, respectively, and the points are calculated from the Carnahan–Starling equation (3.9.17).

5.1 PY Free Energy

Integrando l'equazione di stato e' possibile trovare l'energia libera del modello di sfere dure nella approssimazione voluta. Per la CS,

$$\frac{\beta F^{ex}}{N} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}$$

Dimostriamo ancora una volta, la proprieta' inversa, cioe' che

$$-\frac{\partial \beta F}{\partial V} = \beta P^{ex}$$

$$\beta P^{ex} = -\frac{\partial \beta F}{\partial V} = -N \frac{\partial}{\partial V} \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} = \frac{N}{V} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}$$

dove abbiamo fatto uso di $\partial \eta / \partial V = -\eta / V$

$$\frac{\beta P^{ex}}{\rho} = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} = \eta \frac{(4-6\eta)(1-\eta)^2 + 2(1-\eta)(4\eta - 3\eta^2)}{(1-\eta)^4} =$$

$$\eta \frac{(4-6\eta)(1-\eta) + 2(4\eta - 3\eta^2)}{(1-\eta)^3} = \eta \frac{4 - 4\eta - 6\eta + 6\eta^2 + 8\eta - 6\eta^2}{(1-\eta)^3} = \eta \frac{4 - 2\eta}{(1-\eta)^3}$$

per cui

$$\frac{\beta P^{ex}}{\rho} = \eta \frac{4 - 2\eta}{(1-\eta)^3}$$

sommando il contributo di gas ideale

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \eta \frac{4 - 2\eta}{(1-\eta)^3} = \frac{1 - 3\eta + 3\eta^2 - \eta^3 + 4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3}$$

che coincide con la espressione di CS.