

$$g(r)$$

Liquidi

March 8, 2019

## 1 Tutto quello che vi serve per "conoscere" i liquidi semplici: la $g(r)$

La funzione di distribuzione radiale a coppie e' centrale nello studio dei liquidi semplici (potenziali sferici, interazioni a coppie). Per questo motivo, e' utile esaminare i suoi molteplici aspetti e significati in dettaglio partendo dai piu' semplici.

### 1.1 definizione intuitiva

Iniziamo con il definire una funzione  $n(r)$  tale che  $n(r)dr$  individui il numero di particelle trovate tra  $r$  ed  $r+dr$ , avendo posto l'origine in una particella a caso. Con questa definizione, il numero totale di particelle contenute in una sfera di raggio  $R$  centrata su una particella a caso e'  $N(R) = \int_0^R n(r)dr$ .

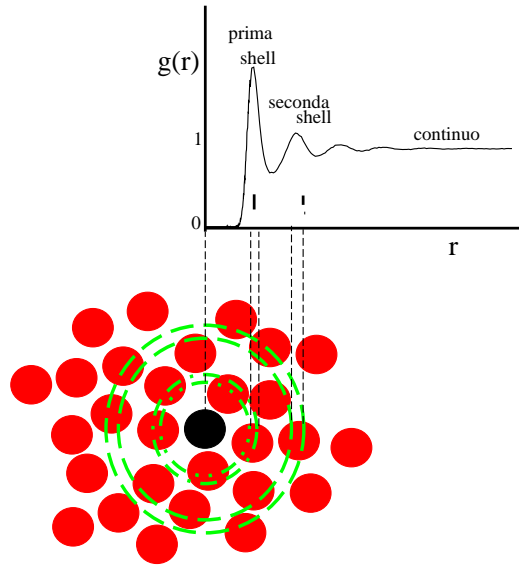
Nel caso di una struttura cristallina,  $n(r)$  e' diversa da zero per distanze  $r$  coincidenti con le distanze reticolari. Nel caso di un gas ideale  $n(r) = 4\pi r^2 \rho$ , dove  $\rho$  e' la densità di numero  $N/V$ .

La funzione  $g(r)$  e' definita come

$$g(r) \equiv \frac{n(r)}{4\pi r^2 \rho} \quad (1)$$

ed indica quanto piu' denso e' il sistema a distanza  $r$  rispetto al caso di gas ideale. La funzione  $g(r)$  e' sempre positiva e per grandi valori di  $r$ ,  $g(r) \rightarrow 1$ .

La figura mostra una tipica forma di  $g(r)$ . Vicino all'origine,  $g(r) = 0$ , a causa del volume escluso. Questo e' sempre osservato in liquidi semplici ed in generale in sistemi con repulsione a short-range. Per potenziali soffici (o ultrasoffici), generalmente efficaci,  $g(r)$  puo' essere non nulla anche all'origine. La figura mostra anche un secondo messaggio. Il packing di oggetti con volume escluso genera inevitabilmente oscillazioni nella funzione  $g(r)$ , con periodicità controllata dal diametro delle particelle medesime.



## 1.2 definizione formale: Canonico

Da un punto di vista piu' formale, la funzione di distribuzione di coppia e' definita a partire dalla funzione densita' di coppia  $\rho^2(1,2)$ , dove usiamo il simbolo  $i$  per  $\mathbf{r}_i$ . Nel canonico, la densita' di probabilita' che il sistema sia nella configurazione  $1,2,\dots,N$ , in cui la particella numero 1 e' in  $r_1$ , etc, e' scrivibile come

$$f(1, \dots, N) = \frac{e^{-\beta V(1, \dots, N)}}{\lambda^{3N} N!} = \frac{e^{-\beta V(1, \dots, N)}}{\lambda^{3N} N!} = \frac{e^{-\beta V(1, \dots, N)}}{Z_N}$$

dove abbiamo usato la definizione di *configuration integral* (che ha la dimensione di  $V^N$ )

$$Z_N = \int e^{-\beta V(1, \dots, N)} d1 \dots dN$$

La parte sui momenti ( $\lambda$ ) e' scomparsa come deve.

Se voglio calcolare la probabilita' che una particella arbitraria sia in 1, basta sommare  $N$  volte la probabilita' che la particella 1 sia in 1 e dunque integrare la  $f(1, \dots, N)$  su tutte le altre particelle. Troviamo cosi'

$$\rho^1(1) = N \frac{\int e^{-\beta V(1, \dots, N)} d2 \dots dN}{Z_N} \quad (2)$$

Analogamente, la probabilita' di trovare una particella in 1 ed una in 2 sara' data da

$$\rho^2(1, 2) = N(N-1) \frac{\int e^{-\beta V(1\dots N)} d3\dots dN}{Z_N} \quad (3)$$

Notiamo anche che l' integrale

$$\int \rho^1(1) d1 = N \frac{\int e^{-\beta V(1\dots N)} d1 d2 \dots dN}{Z} = N$$

e

$$\int \rho^2(1, 2) d1 d2 = N(N-1) \frac{\int e^{-\beta V(1\dots N)} d1 d2 d3 \dots dN}{Z} = N^2 - N$$

La definizione formale di  $g^2(1, 2)$  e'

$$g^2(1, 2) = \frac{\rho^2(1, 2)}{\rho^1(1)\rho^1(2)} \quad (4)$$

Per un sistema isotropico, la densita' in ogni punto dello spazio deve essere identica e dunque  $\rho^1(1) = \rho$  e  $g^2(1, 2)$  diviene funzione solo della distanza  $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ . In questo caso

$$g(r) = g(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) = \frac{\rho^{(2)}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)}{\rho^2} \quad (5)$$

### 1.3 definizione formale: Gran Canonico

Analoghe relazioni possono essere definite nell'insieme gran canonico. In questo insieme dobbiamo mediare su tutti i possibili valori di  $N$ .

$$f(N : 1, \dots, N) = e^{N\beta\mu} \frac{e^{-\beta V(1\dots N)}}{\lambda^{3N} N!} = \frac{z^N e^{-\beta V(1\dots N)}}{N! \Xi}$$

dove ricordiamo che  $z = e^{\beta\mu} / \lambda^3$  e

$$\Xi = \sum_N (e^{\beta\mu})^N Q_N = \sum_N e^{N\beta\mu} \frac{Z_N}{N! \lambda^{3N}} = \sum_N z^N \frac{Z_N}{N!}$$

La probabilita' di trovare  $N$  particelle in questo insieme si ottiene integrando su tutte le coordinate

$$p(N) = \frac{1}{\Xi} e^{N\beta\mu} \frac{Z_N}{\lambda^{3N} N!} = \frac{1}{\Xi} z^N \frac{Z_N}{N!}$$

La probabilita' di trovare una particella in 1 la trovo sommando su tutti gli  $N$  e per ciascun  $N$  integrando su  $N-1$  particelle. Da qui si ha

$$\rho^1(1) = \frac{1}{\Xi} \sum_N N \frac{z^N}{N!} \int e^{-\beta V(1, \dots, N)} d2 \dots dN \quad (6)$$

Analogamente per la probabilita' di coppia

$$\rho^2(1, 2) = \frac{1}{\Xi} \sum_N N(N-1) \frac{z^N}{N!} \int e^{-\beta V(1, \dots, N)} d3 \dots dN \quad (7)$$

Questa volta

$$\int \rho^1(1) d1 = \frac{1}{\Xi} \sum_N N \frac{z^N}{N!} \int e^{-\beta V(1, \dots, N)} d1 d2 \dots dN = \frac{1}{\Xi} \sum_N N \frac{z^N Z_N}{N!} = \langle N \rangle$$

e

$$\int \rho^2(1, 2) d1 d2 = \frac{1}{\Xi} \sum_N N(N-1) \frac{Z_N z^N}{N!} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle$$

#### 1.4 $g(r)$ e il potenziale di forza media

Supponiamo di fissare in 1 e 2 (a distanza fissata !) due particelle e di chiederci quale e' la forza netta che agisce su una di esse. Se ne avessimo fissata solo una, la forza netta sarebbe per simmetria zero. Per calcolare la forza media sulla particella 1, occorre calcolare la forza subita dalla 1 in ogni possibile configurazione, e mediare su tutte le configurazioni. La probabilita' di ogni configurazione delle restanti  $N-2$  particelle e' proporzionale a  $e^{-\beta V(1, \dots, N)}$  e va integrata su  $d3 \dots dN$ . Possiamo dunque scriverla la forza media come

$$\langle F_1 \rangle = \frac{\int -\nabla_1 V(1, \dots, N) e^{-\beta V(1, \dots, N)} d3 \dots dN}{\int e^{-\beta V(1, \dots, N)} d3 \dots dN} \quad (8)$$

che possiamo anche scrivere

$$\langle F_1 \rangle = \frac{\int \frac{1}{\beta} [\nabla_1 e^{-\beta V(1, \dots, N)}] d3 \dots dN}{\int e^{-\beta V(1, \dots, N)} d3 \dots dN} = \frac{\frac{1}{\beta} \nabla_1 \int e^{-\beta V(1, \dots, N)} d3 \dots dN}{\int e^{-\beta V(1, \dots, N)} d3 \dots dN} = \frac{1}{\beta} \nabla_1 \ln \left[ \int e^{-\beta V(1, \dots, N)} d3 \dots dN \right] \quad (9)$$

dove abbiamo utilizzato il fatto che le variabili di integrazione non coinvolgono la particella 1. Confrontando con l'Eq.3, vediamo che

$$\beta \langle F_1 \rangle = \nabla_1 \ln \left[ n^2(1, 2) \frac{Z_N}{N(N-1)} \right] = \nabla_1 \ln [n^2(1, 2)] \quad (10)$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che  $N$  e  $Z_N$  non sono funzioni di  $\vec{r}_1$ . In modo equivalente possiamo scrivere

$$\beta\langle F_1 \rangle = \nabla_1 \ln[g(1, 2)] \quad (11)$$

Da qui abbiamo, che se definiamo  $\Phi$  come il potenziale di forza medio, la cui derivata e' proprio la forza sulla particella, (cioe' se definiamo  $\langle F_1 \rangle = -\nabla_1 \Phi$ ) possiamo scrivere

$$-\beta\Phi = \ln[g(1, 2)] \quad (12)$$

$$g(r) = e^{-\beta\Phi(r)} \quad (13)$$

Quindi... il logaritmo della funzione  $g(r)$  da informazioni sul potenziale efficace che agisce tra due particelle a distanza  $r$  nel fluido. Naturalmente questo potenziale include un termine diretto  $v(1, 2)$  ed un termine "indiretto" mediato dal solvente.

E' da notare che il calcolo del potenziale efficace puo' essere utilizzato in strategie di coarse-graining in sistemi a piu' componenti. Per chi fosse interessato, Likos Progress in Physics.

## 1.5 $g(r)$ e densita'

Una ulteriore equivalente definizione di  $g(r)$  e' data dalla media termodinamica di  $\sum_{i,j,i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j)/N$ . Infatti

$$\frac{\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) \rangle}{N} = \frac{1}{NZ} \int d1...dN \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) e^{-\beta V(1...N)} = \quad (14)$$

$$\frac{N(N-1)}{NZ} \int d1...dN \delta(\vec{r} + \vec{r}_1 - \vec{r}_2) e^{-\beta V(1...N)} = \frac{N(N-1)}{NZ} \int d1d3...dN e^{-\beta V(\vec{r}, \vec{r} - \vec{r}_1, 3...N)} = \quad (15)$$

$$\frac{VN(N-1)}{NZ} \int d3...dN e^{-\beta V(0, \vec{r}, 3...N)} = \frac{\rho^2(\vec{r})}{\rho} = \rho g(\vec{r}) \quad (16)$$

Questa ulteriore definizione, ci consente di vedere la  $g(r)$  anche come una funzione di correlazione della densita'. Infatti,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (17)$$

Il valore medio di  $\rho(\vec{r})$  e' naturalmente  $\rho$ . Se ora calcoliamo la media termodinamica delle fluttuazioni di densita'  $\langle (\rho(\vec{r} + \vec{r}') - \rho)(\rho(\vec{r}) - \rho) \rangle / N$  tra due punti  $\vec{r} + \vec{r}'$  e  $\vec{r}$  troviamo

$$\langle (\rho(\vec{r} + \vec{r}') - \rho)(\rho(\vec{r}') - \rho) \rangle / N = \frac{1}{N} \langle \sum_i^N \delta(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{r}_i) \sum_j^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \rangle - \rho^2 / N \quad (18)$$

Integrando su  $\vec{r}'$  otteniamo

$$\int d\vec{r}' \langle (\rho(\vec{r} + \vec{r}') - \rho)(\rho(\vec{r}') - \rho) \rangle / N = \int d\vec{r}' \frac{1}{N} \langle \sum_i^N \delta(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{r}_i) \sum_j^N \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \rangle - \rho = \quad (19)$$

$$\frac{1}{N} \langle \sum_i^N \sum_j^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_j - \vec{r}_i) \rangle - \rho = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j,i \neq j}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_j - \vec{r}_i) \rangle + \frac{N}{N} \delta(\vec{r}) - \rho \quad (20)$$

da cui

$$\int d\vec{r}' \langle (\rho(\vec{r} + \vec{r}') - \rho)(\rho(\vec{r}') - \rho) \rangle / N = \rho(g(\vec{r}) - 1) + \delta(\vec{r}) = \rho h(\vec{r}) + \delta(\vec{r}) \quad (21)$$

dove abbiamo introdotto la funzione di correlazione a coppia  $h(r) \equiv g(r) - 1$ .

Un'ultima relazione da considerare riguarda  $g(r)$  e la sua trasformata di Fourier, che come vedrete avanti e' un osservabile sperimentale.

La trasformata di Fourier della densita' e'  $\rho_{\vec{k}} = \sum_i^N e^{-i\vec{k}\vec{r}_i}$ . Le  $\rho_{\vec{k}}$  hanno media nulla, eccetto che in  $k = 0$ . La funzione di correlazione della  $\rho_{\vec{k}}$  e' definita come

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{k}} \rho_{-\vec{k}} \rangle \quad (22)$$

da cui

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle \sum_i^N e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \sum_j^N e^{i\vec{k}\vec{r}_j} \rangle \quad (23)$$

$$= \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j}^N e^{-i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle = 1 + \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j,i \neq j}^N e^{-i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle \quad (24)$$

$$= 1 + \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j,i \neq j}^N \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{r}_j) \rangle = 1 + \rho \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\vec{r}} g(\vec{r}) = 1 + \rho \tilde{g}(\vec{k}) \quad (25)$$

Notate che, per  $k \neq 0$ , la relazione tra trasformate vale anche per  $h(\vec{k})$ , cioe'

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \tilde{h}(\vec{k}) \quad (26)$$

Questa equazione mostra che  $g(r)$  e' la trasformata di Fourier di  $S(k) - 1$ , o piu' precisamente

$$\rho g(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(\vec{k}) - 1] e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{k} \quad (27)$$

che per le proprieta' di isotropia (e considerando che  $\vec{k}\vec{r} = rk\cos\theta$  e  $d\vec{k} = 2\pi\sin\theta d\theta k^2 dk$ )

$$\rho g(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty [S(k) - 1] \frac{\sin kr}{kr} 4\pi k^2 dk \quad (28)$$

## 1.6 Esercizio: make your own g(r)

Numerose configurazioni di particelle estratte da simulazioni di dinamica molecolare o monte carlo sono disponibili. Si suggerisce di scrivere il proprio programma per calcolare la  $g(r)$  e la  $S(q)$ .

## 1.7 Il ruolo di $g(r)$ per potenziali a coppie

Nel caso in cui l'energia potenziale del sistema origini da interazioni di coppia (cioe' nel caso in cui  $V(1\dots N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N v(i,j)$ ) molti osservabili possono essere espressi come integrali mediati dalla  $g(r)$ .

### 1.7.1 Energia

Se scegliamo una particella a caso, questa particella avra'  $4\pi r^2 dr \rho g(r)$  vicini tra  $r$  ed  $r + dr$ . Con ciascuno di essi interagira' con il potenziale  $v(r)$ . Dunque, l'energia potenziale della singola particella e' scrivibile come

$$U_1 = \int_0^\infty v(r) 4\pi r^2 dr \rho g(r)$$

Se vogliamo scrivere l'energia potenziale del sistema, possiamo moltiplicare questo numero per  $N/2$  ( $N$  particelle, diviso 2 per evitare overcounting della stessa interazione due volte) trovando cosi'

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

In modo piu' formale, la energia potenziale media per particella e' scrivibile come

$$\frac{U^{ex}}{N} = \frac{1}{NZ} \int d1\dots dN e^{-\beta V(1\dots N)} V(1\dots N) = \frac{1}{NZ} \int d1\dots dN \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N v(i,j) e^{-\beta V(1\dots N)} \quad (29)$$

L'integrale e' costituito da  $N(N-1)$  integrali uguali, per cui

$$\frac{U^{ex}}{N} = \frac{N(N-1)}{2NZ} \int d1\dots dN v(1,2) e^{-\beta V(1\dots N)} = \quad (30)$$

$$\frac{1}{2N} \int v(1,2) d1 d2 \frac{N(N-1)}{Z} e^{-\beta V(1\dots N)} d3\dots dN = \frac{1}{2N} \int d1 d2 v(1,2) \rho^2 g^2(1,2) \quad (31)$$

e come al solito per sistemi isotropici, l'integrazione su 1 genera un  $V \dots$

$$\frac{U^{ex}}{N} = \frac{\rho^2 V}{2N} \int d\vec{r} v(r) g^2(r) = 2\pi\rho \int_0^\infty r^2 v(r) g(r) dr \quad (32)$$

### 1.7.2 Pressione

La pressione (in eccesso)  $P^{ex}(1\dots N)$  di una data configurazione di particelle e' legata a come l'energia della configurazione cambia con una variazione infinitesima del volume. La pressione media e' la media termodinamica dei vari  $P^{ex}(1\dots N)$ .

Per calcolare la pressione di una configurazione pensiamo di effettuare una dilatazione o compressione isotropica del sistema. Per ogni coppia di particelle a distanza  $\vec{r}_{12}$ , la variazione dell'energia e' data

$$\frac{dv(\vec{r}_{12})}{dV} = \frac{dv(\vec{r}_{12})}{dx_{12}} \frac{dx_{12}}{dV} + \frac{dv(\vec{r}_{12})}{dy_{12}} \frac{dy_{12}}{dV} + \frac{dv(\vec{r}_{12})}{dz_{12}} \frac{dz_{12}}{dV} = -F_x \frac{dx_{12}}{dV} - F_y \frac{dy_{12}}{dV} - F_z \frac{dz_{12}}{dV}$$

Se scriviamo  $x_{12} = \xi_{12} V^{\frac{1}{3}}$ , passando cioe' a variabili scalate dal volume, troviamo che

$$\frac{dx_{12}}{dV} = \frac{1}{3} \xi_{12} V^{-\frac{2}{3}} = \frac{1}{3} \xi_{12} V^{\frac{1}{3}} V^{-1} = \frac{x_{12}}{3V}$$

da cui

$$\frac{dv(\vec{r}_{12})}{dV} = -\frac{\vec{F}_{12} \cdot \vec{r}_{12}}{3V}$$

Dunque, la pressione di una singola configurazione e' data dalla derivata rispetto al volume di  $\sum_{i<j} v_{ij}(\vec{r}_{ij})$

$$P^{ex}(1\dots N) = \sum_{i<j} \frac{\vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}}{3V}$$

e mediando su tutte le configurazioni

$$P^{ex} = \frac{1}{3V} \langle \sum_{i<j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \rangle = \frac{1}{6V} \langle \sum_{i,j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \rangle \quad (33)$$



che costituisce la espressione microscopica di  $P$

Calcoli analoghi a quelli fatti per la energia potenziale consentono di scrivere una espressione per  $P$  in termini della  $g(r)$ .

Se scegliamo una particella a caso, tra  $r$  ed  $r + dr$  saranno presenti  $4\pi\rho r^2 dr g(r)$  altre particelle, che contribuiranno con  $-r \frac{dv(r)}{dr}$ . Integrando troviamo cosi

$$P^{ex} = -\frac{1}{6V} N \int_0^\infty 4\pi\rho r^2 dr g(r) \frac{dv}{dr} = -\frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty r^3 g(r) \frac{dv}{dr} dr$$

In un modo piu' formale troviamo

$$P^{ex} = \frac{1}{3V} \frac{1}{Z} \int d1\dots dN e^{-\beta V(1\dots N)} \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} = \quad (34)$$

$$P^{ex} = \frac{1}{6V} \int d1 d2 \vec{F}_{12} \cdot \vec{r}_{12} n^2(1,2) = \frac{4\pi\rho^2}{6} \int_0^\infty F(r) r^3 g(r) dr = -\frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^\infty \frac{dv(r)}{dr} r^3 g(r) dr \quad (35)$$

## 1.8 Relazione tra $g^2$ e $g^3$

Una interessante relazione tra funzioni di correlazione a piu' punti si trova calcolando la derivata di  $g^2$ .

Infatti

$$\nabla_1 \rho^2(1,2) = \frac{N(N-1)}{Z} \nabla_1 \int e^{-\beta V(1\dots N)} d3\dots dN = \frac{N(N-1)}{Z} \int [-\beta \nabla_1 V(1\dots N)] e^{-\beta V(1\dots N)} d3\dots dN \quad (36)$$

e poiche'

$$\nabla_1 V(1\dots N) = \nabla v(1,2) + \sum_{k=3}^N \nabla v(1,k) \quad (37)$$

$$\nabla_1 \rho^2(1,2) = -\beta \nabla_1 v(1,2) \frac{N(N-1)}{Z} \int e^{-\beta V(1\dots N)} d3\dots dN + \frac{N(N-1)(N-2)}{Z} \int [-\beta \nabla_1 v(1,3)] e^{-\beta V(1\dots N)} d3\dots dN \quad (38)$$

$$\nabla_1 \rho^2(1, 2) = -\beta \nabla_1 v(1, 2) \rho^2(1, 2) + \int [-\beta \nabla_1 v(1, 3)] \rho^3(1, 2, 3) d3 \quad (39)$$

$$-kT \nabla_1 g^2(1, 2) = \nabla_1 v(1, 2) g^2(1, 2) + \rho \int [\nabla_1 v(1, 3)] g^3(1, 2, 3) d3 \quad (40)$$

che costituisce una equazione che lega  $g^2$  a  $g^3$ .

Se fosse possibile scrivere  $g^3$  come funzione di  $g^2$  avremmo ottenuto una equazione chiusa che consentirebbe di ottenere, a partire dal potenziale di coppia  $v(1, 2)$  e dalla densità la struttura del liquido (cioè la  $g^2(1, 2)$ ).

Una delle più antiche approssimazioni per  $g^3$  è la cosiddetta *superposition approximation* definita da

$$g^3(1, 2, 3) = g^2(1, 2) g^2(2, 3) g^2(3, 1) \quad (41)$$

Questa approssimazione essenzialmente dice che la probabilità di trovare i 3 atomi in 1, 2 e 3 è il prodotto delle probabilità di trovare le tre coppie in (1,2), (1,3), (2,3).

Con questa approssimazione

$$-kT \frac{\nabla_1 g^2(1, 2)}{g^2(1, 2)} = \nabla_1 v(1, 2) + \rho \int [\nabla_1 v(1, 3)] g^2(2, 3) g^2(3, 1) d3 \quad (42)$$

o equivalentemente

$$-kT \nabla_1 [\ln g^2(1, 2) + \beta v(1, 2)] = \rho \int [\nabla_1 v(1, 3)] g^2(2, 3) g^2(3, 1) d3 \quad (43)$$

Questa equazione la trovate spesso anche espressa come

$$-kT \nabla_1 [\ln g^2(1, 2) + v(1, 2)] = \rho \int [\nabla_1 v(1, 3)] [g^2(2, 3) - 1] g^2(3, 1) d3 \quad (44)$$

poiché,  $\int [\nabla_1 v(1, 3)] g^2(3, 1) d3 = 0$ , per isotropia dello spazio (essendo la forza totale media sull'atomo 1) e prende il nome di Equazione di Born-Green. Questa equazione offre una possibile maniera di calcolare la  $g(r)$  a partire dal potenziale di interazione a coppia.

È anche interessante leggere l'Eq. 39 come maniera per definire il potenziale efficace. Infatti, ricordando che  $-\beta \Phi = \ln g(r)$ , abbiamo

$$-kT \nabla_1 \ln g^2(1, 2) = \nabla_1 v(1, 2) + \frac{\rho}{g^2(1, 2)} \int [\nabla_1 v(1, 3)] g^3(1, 2, 3) d3 \quad (45)$$

$$\nabla_1[\Phi(1, 2) - v(1, 2)] = +\frac{\rho}{g^2(1, 2)} \int [\nabla_1 v(1, 3)] g^3(1, 2, 3) d3 \quad (46)$$

$$\Phi(1, 2) - v(1, 2) = \rho \int_1^\infty d1' \int [\nabla_1 v(1', 3)] \frac{g^3(1', 2, 3)}{g^2(1', 2)} d3 \quad (47)$$

o tornando indietro, scrivendo in termini di forza

$$\nabla_1 \Phi(1, 2) = \nabla_1 v(1, 2) + \rho \int [\nabla_1 v(1, 3)] \frac{g^3(1, 2, 3)}{g^2(1, 2)} d3 \quad (48)$$

che ha una chiara interpretazione, poiche'  $\frac{g^3(1,2,3)}{g^2(1,2)}$  e' la probabilita' che la particella sia in 3 condizionata alla probabilita' di avere particelle in 1 e 2.

## 1.9 La compressibility route

Nel gran canonico, abbiamo mostrato che

$$\int \rho^1(1) d1 = \frac{1}{\Xi} \sum_N N \frac{z^N}{N!} \int e^{-\beta V(1\dots N)} d1 d2 \dots dN = \frac{1}{\Xi} \sum_N N \frac{z^N Z_N}{N!} = \langle N \rangle$$

e

$$\int \rho^2(1, 2) d1 d2 = \frac{1}{\Xi} \sum_N N(N-1) \frac{Z z^N}{N!} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle$$

Dunque

$$\int [\rho^2(1, 2) - \rho^1(1)\rho^1(2)] d1 d2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2$$

e dividendo per  $\rho^2$  in un sistema isotropico

$$\rho^2 \int [g(1, 2) - 1] d1 d2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2$$

o

$$\rho \langle N \rangle \int [g(r) - 1] d\mathbf{r} + \langle N \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad \rightarrow 1 + \rho \int [g(r) - 1] d\mathbf{r} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

che dimostreremo essere  $\rho k_B T \chi_T$

### 1.9.1 Dimostrazione

Partiamo dal gran potenziale  $\Omega$ , definito come  $U - TS - N\mu = U - TS - G = U - TS - (U - TS + PV) = -PV$  Il differenziale di  $\Omega$  e'

$$-PdV - VdP = dU - TdS - SdT - Nd\mu - \mu dN$$

e poiche'

$$dU = TdS - PdV - \mu dN$$

lungo una isoterma

$$-VdP = -Nd\mu$$

dividendo per  $dN$

$$V \frac{\partial P}{\partial N} |_{T,V} = N \frac{\partial \mu}{\partial N} |_{T,V}$$

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} |_{T,V} = N \frac{\partial \mu}{\partial N} |_{T,V}$$

e moltiplicando e dividendo per  $\rho$  (e ricordandosi che  $d\rho/\rho = -dV/V$ )

$$\frac{1}{\rho k_T} = N \frac{\partial \mu}{\partial N} |_{T,V} \quad \rightarrow \quad \rho k_T = \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial \mu} |_{T,V}$$

Per valutare  $\frac{\partial N}{\partial \mu} |_{T,V}$  partiamo dalla definizione di  $\langle N \rangle$  nell' insieme gran canonico, la cui funzione di partizione  $\Xi$  e'

$$\Xi = \sum_N \frac{z^N}{N!} Z_N$$

$$\langle N \rangle = \sum_N P(N)N = \frac{\sum_N N \frac{z^N}{N!} Z_N}{\Xi} = \frac{z}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z}$$

Analogamente

$$\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial (\ln z)^2} = \frac{\partial}{\partial \ln z} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln z} = z \frac{\partial}{\partial z} \frac{\sum_N N \frac{z^N}{N!} Z_N}{\Xi} = z \frac{\sum_N N^2 \frac{z^{N-1}}{N!} Z_N \Xi - \sum_N N \frac{z^N}{N!} Z_N \frac{\partial \Xi}{\partial z}}{\Xi^2}$$

$$\frac{\sum_N N^2 \frac{z^N}{N!} Z_N}{\Xi} - z \langle N \rangle \frac{\partial \Xi}{\partial z} \frac{1}{\Xi} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

cosi' che

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln z} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

per cui, identificando nel limite termodinamico  $N$  con  $\langle N \rangle$ ,

$$\rho k_T = \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{T,V} \rightarrow k_B T \rho k_T = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

Notiamo che la compressibilita', essendo una varianza, deve essere sempre positiva.

La compressibilita' nel modello di gas ideale e' data da

$$k_T^{-1} = -V \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T = -V \left( -\frac{N k_B T}{V^2} \right) = \rho k_B T$$

per cui

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = 1 \rightarrow \langle \Delta N^2 \rangle = \langle N \rangle$$

Questo vuol dire che in un volume arbitrario, la probabilita'  $P(N)$  di trovare  $N$  particelle e' descritta da una distribuzione di Poisson (che ricordiamo e' caratterizzata da avere sempre media uguale a varianza)

$$P(N) = e^{-\lambda} \frac{\lambda^N}{N!} = e^{-\langle N \rangle} \frac{\langle N \rangle^N}{N!} = e^{-\rho V} \frac{(\rho V)^N}{N!}$$

## 2 Un' altra relazione tra risposta e fluttuazioni (nel canonico)

Esaminiamo il calore specifico a volume costante, definito come la variazione della energia (cinetica + potenziale) con la temperatura

$$C_v \equiv \frac{d \langle H \rangle}{dT} \Big|_V$$

$$\langle H \rangle = \frac{\int d1 \dots dN H e^{-\beta H}}{Q} = -\frac{1}{Q} \frac{dQ}{d\beta}$$

Ricordando che  $dT = -k_B T^2 d\beta$

$$C_v = \frac{1}{-k_B T^2} \frac{dU}{d\beta} \Big|_V = \frac{1}{-k_B T^2} \frac{-\frac{dQ}{d\beta} \int d1 \dots dN H e^{-\beta H} + Q \int d1 \dots dN H (-H) e^{-\beta H}}{Q^2}$$

$$C_v = \frac{\langle H \rangle^2 - \langle H^2 \rangle}{-k_B T^2} = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{k_B T^2}$$

$C_v$  e' dunque legato alle fluttuazioni dell' energia, cinetica e potenziale. Anche  $C_v$  e' sempre positivo.

Analoghe relazioni si possono ricavare per tutte le risposte termodinamiche. In particolar modo, ricordiamo che il calore specifico a pressione costante e'

$$C_p = \frac{\langle (H + PV)^2 \rangle - \langle H + PV \rangle^2}{k_B T^2}$$

mentre il coefficiente di espansione termica

$$\alpha \sim \langle \Delta S \Delta V \rangle$$