Ornstein-Zernike e PY

Liquidi

April 11, 2019

1 Ornstein-Zernike

Una delle equazioni fondamentali della fisica dei liquidi e' la cosidetta 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,

$$h(1,2) = c(1,2) + \int d3\rho(3)c(1,3)h(3,2) \tag{1}$$

scompone 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

$$h(1,2) = c(1,2) + \int d3\rho(3)c(1,3)c(3,2) + \int\int d3d4\rho(4)\rho(3)c(1,3)c(3,4)c(4,2) + ... \tag{2}$$

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

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

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

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

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,

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

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

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

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,

$$h(r) \approx c(r) \tag{6}$$

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 potenziali "morbidi" ($v(r)$ non infinita !) e per bassa densita' e'

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

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

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

o equivalentemente

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

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

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

da cui

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

e

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

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

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

e

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

o

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

che prende il nome di chiusura HNC.