

# PY per Sfere dure

Liquidi

April 11, 2019

## 1 Metodo di Baxter di fattorizzazione della OZ

Discutiamo ora il metodo proposto da Baxter per risolvere la Ornstein-Zernike, che fornisce anch'essa una soluzione analitica per le sfere dure con PY, ma che è in grado di trovare una soluzione analitica anche per il cosiddetto potenziale di Baxter o delle sfere adesive, che vedremo nel paragrafo successivo. Inoltre essa può essere usata come metodo di risoluzione della OZ anche per altri potenziali, sotto l'unica condizione che la  $c(r)$  sia zero entro un certo range finito, che chiamiamo per semplicità  $d$  (nel caso delle sfere dure coincide con  $\sigma$ ).

Si basa su alcune proprietà delle trasformate di Fourier e in particolare su quella che è nota come fattorizzazione di Wiener-Hopf, una tecnica che viene largamente usata per risolvere equazioni differenziali con derivate parziali con condizioni al contorno [Noble, 1958].

Consideriamo intanto una funzione generica  $f(r)$  sferica. La sua FT in 3 dimensioni è:

$$\tilde{f}(k) = \int d^3r \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) f(r) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty r \sin(kr) f(r) dr \quad (1)$$

Ora introduciamo la funzione  $F(r)$  definita come,

$$F(r) = \int_r^\infty s f(s) ds \quad (2)$$

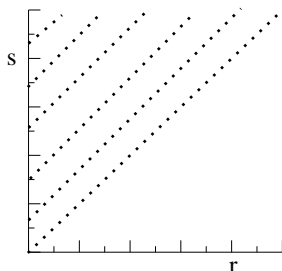
Se  $f(s)$  è pari,  $F(r) = F(-r)$ , poiché  $\int_{-r}^r s f(s) ds = 0$  e dunque

$$F(-r) = \int_{-r}^\infty s f(s) ds = \int_{-r}^r s f(s) ds + F(r)$$

e consideriamo l'espressione,

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^\infty \cos(kr) F(r) dr &= 4\pi \int_0^\infty dr \cos(kr) \int_r^\infty s f(s) ds = \\ 4\pi \int_0^\infty ds s f(s) \int_0^s dr \cos(kr) &= 4\frac{\pi}{k} \int_0^\infty ds s f(s) \sin(ks) \end{aligned} \quad (3)$$

dove abbiamo usato lo scambio dei cammini di integrazione fra  $r$  e  $s$ , come mostrato in figure



Allo stesso modo, sfruttando la parita' di  $F(r)$ ,

$$2\pi \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikr} F(r) dr = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \cos(kr) F(r) dr + 2\pi i \int_{-\infty}^{\infty} \sin(kr) F(r) dr = 4\pi \int_0^{\infty} \cos(kr) F(r) dr$$

Quindi abbiamo questi modi equivalenti di esprimere la trasformata di Fourier:

$$\begin{aligned} \tilde{f}(k) &= \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} r \sin(kr) f(r) dr \\ &= 4\pi \int_0^{\infty} \cos(kr) F(r) dr \end{aligned} \tag{4}$$

$$= 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikr} F(r) dr \tag{5}$$

Tornando all'equazione OZ, introduciamo la funzione  $A(k)$ ,

$$A(k) \equiv 1/S(k) = 1 - \rho \tilde{c}(k). \tag{6}$$

Dalla relazione tra  $g(r)$  e  $S(k)$ , si ha inoltre

$$1 + \rho h(k) = \{A(k)\}^{-1}. \tag{7}$$

Definiamo adesso una funzione  $S(r)$ , (equivalente alla  $F(r)$ ) come

$$S(r) = \int_r^d dt t c(t). \quad (8)$$

Il limite superiore dell' integrale e' il range massimo di  $c(r)$ ,  $d$ . Questo fa si che  $S(r > d) = 0$ . Utilizzando Eq. 4, riscriviamo  $\tilde{c}(k)$  come

$$\tilde{c}(k) = 4\pi \int_0^d dr \cos(kr) S(r)$$

per cui la Eq. 6 diventa:

$$A(k) = 1 - 4\pi\rho \int_0^d dr \cos(kr) S(r) \quad (9)$$

dove abbiamo usato il fatto che la  $c(r)$  va a zero oltre un certo cutoff  $d$ .

Notiamo anche, e ci sara' utile dopo, che per grandi  $k$ ,  $A(k) \approx 1 + O(\frac{1}{k})$ . Infatti, visto che la funzione  $S(r)$  e' limitata

$$\begin{aligned} A(k) &= 1 - 4\pi\rho \int_0^d dr \cos(kr) S(r) = 1 - 4\pi\rho \int_0^d \frac{dkr}{k} \cos(kr) S(r) \approx \\ &1 - 4\pi\rho |S(r)|_{max} \frac{1}{k} \int_0^{kd} dk r \cos(kr) \end{aligned}$$

A questo punto usiamo la tecnica di Wiener-Hopf, studiando il comportamento della  $A(k)$  nel piano complesso, quindi  $k = x + iy$ .

Per fare questo ci serve di ricordare alcune proprietà della funzioni di variabile complessa.

Il *teorema di Cauchy* ci dice che l'integrale su una curva chiusa  $C$  di una funzione analitica ovunque, entro e lungo la curva, è zero. Da questo discende la *formula integrale di Cauchy*, ovvero, data una funzione analitica  $f(k)$ , con  $k = x + iy$ , regolare entro una curva chiusa  $C$ , il valore della funzione in un punto  $k$  all'interno della curva è dato da

$$f(k) = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{f(q)}{k - q} dq \quad (10)$$

Ora consideriamo di avere una funzione  $f(k)$  regolare entro una striscia finita  $y_- < y < y_+$  e tale che, per  $|x| \rightarrow \infty$  la  $f(k)$  va a zero, abbiamo la seguente proprietà generale. Esistono  $c$  e  $d$  tali che  $y_- < c < y < d < y_+$ , per cui possiamo scomporre la  $f(k)$  nella seguente forma:

$$f(k) = f_+(k) + f_-(k) \quad (11)$$

con

$$f_+(k) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty+ic}^{\infty+ic} \frac{f(q)}{k-q} dq \quad (12)$$

e

$$f_-(k) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty+id}^{\infty+id} \frac{f(q)}{k-q} dq \quad (13)$$

Infatti, se applichiamo la formula integrale di Cauchy nel rettangolo di vertici  $\pm\infty+ic$  e  $\pm\infty+id$  e scomponiamo il percorso nei vari contributi abbiamo quattro pezzi. Chiamando  $A \equiv (-\infty, c)$ ,  $B \equiv (\infty, c)$ ,  $C \equiv (\infty, d)$  e  $D \equiv (-\infty, d)$

$$\oint = \int_A^B + \int_B^C + \int_C^D + \int_D^A$$

I pezzi  $\int_B^C$  e  $\int_D^A$  si annullano perché  $f(\pm\infty) = 0$ , il pezzo  $\int_C^D$  lo possiamo riscrivere come  $-\int_D^C$  ed identificare  $f_+(k) = \int_A^B$  e  $f_-(k) = -\int_D^C$ .

Per costruzione dalle ipotesi, abbiamo che la  $f_+(k)$  è regolare per  $y > c$  [non è regolare per costruzione lungo la retta  $k = (x, ic)$ ] e la  $f_-(k)$  è regolare per  $y < d$  [non regolare lungo  $k = (x, id)$ ].

Ora consideriamo

$$F(k) = F_+(k)F_-(k). \quad (14)$$

Se  $f(k) = \ln F(k)$  di cui sopra, allora vale lo stesso teorema per la  $F(k)$  con la fattorizzazione 14. La condizione di convergenza necessaria è quindi  $F(k) \rightarrow 1$  per  $x \rightarrow \infty$ , e che  $F(k)$  sia regolare in una striscia finita. Si ha allora  $\ln F_+(k) = f_+(k)$  e  $\ln F_-(k) = f_-(k)$ .

Ora applichiamo la fattorizzazione alla funzione  $A(k)$ .

Usiamo l'espressione Eq. 4 per  $A(k)$ . Nel piano complesso  $k = x + iy$ , la  $A(k) \rightarrow 1$  per  $x \rightarrow \infty$  in qualsiasi striscia arbitraria finita, poichè come abbiamo visto la  $S(r)$  è una funzione limitata nell'intervallo  $(0, d)$  e quindi la  $A(k) \sim 1 + O(k^{-1})$ . Possiamo considerare quindi una striscia arbitrariamente piccola, che contenga l'asse reale  $|y| < \epsilon$ , dove  $A(k)$  non ha zeri per definizione (vedi Eq. 7). Quindi possiamo applicare la fattorizzazione sopra discussa. Abbiamo in particolare,

$$\log A(k) = \log Q(k) + \log P(k) \quad (15)$$

dove

$$\log Q(k) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\epsilon-\infty}^{-i\epsilon+\infty} dk' \frac{\log A(k')}{k' - k} \quad (16)$$

$$\log P(k) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{i\epsilon-\infty}^{i\epsilon+\infty} dk' \frac{\log A(k')}{k' - k} \quad (17)$$

da cui, trasformando  $k'$  in  $-k'$ , poichè  $A(k)$  è per definizione una funzione pari, si ha che  $\log P(k) = \log Q(-k)$ .

Infatti

$$\log P(-k) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{i\epsilon-\infty}^{i\epsilon+\infty} dk' \frac{\log A(k')}{k' + k} = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-i\epsilon+\infty}^{-i\epsilon-\infty} -dk'' \frac{\log A(-k'')}{-(k'' - k)} =$$

e invertendo i limiti di integrazione

$$\log P(-k) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\epsilon-\infty}^{-i\epsilon+\infty} dk'' \frac{\log A(k'')}{(k'' - k)} = \log Q(k)$$

Inoltre

$$\log Q^*(k) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{i\epsilon-\infty}^{i\epsilon+\infty} dk' \frac{\log A(k')}{k' - k} = \log P(k) = \log Q(-k)$$

e quindi la funzione la trasformata di Fourier di  $Q(k)$  è reale.

Dunque, abbiamo che

$$A(k) = Q(k)Q(-k) \tag{18}$$

in una striscia  $|y| < \epsilon$  che racchiude l'asse reale. Ora dobbiamo trovare un'espressione per la  $Q(k)$ . Abbiamo visto che la  $Q(k)$  è regolare per  $y > -\epsilon$ , e quindi in tutto il semipiano superiore, e che la  $Q(-k)$  lo è per  $y < \epsilon$ . Dalla Eq. 16, per costruzione,  $\log Q(k) \sim k^{-1}$ , quindi  $Q(k) \sim 1 + O(k^{-1})$ . Dunque la funzione  $1 - Q(k)$  è FT lungo l'asse reale. Definiamo,

$$2\pi\rho Q(r) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikr} [1 - Q(k)] \tag{19}$$

da cui si vede che  $Q(r)$  è reale, poichè per  $k$  reale  $Q(-k) = Q^*(k)$ .

Ora consideriamo  $r < 0$ . L'integrazione nella Eq. 19 si può effettuare chiudendo sopra. Infatti  $e^{ikr} = e^{ikx - yr}$  e se  $y > 0$  e  $r < 0$  la funzione decade all'infinito. Sapevamo che la funzione  $\log Q(k)$  è regolare per  $y > -\epsilon$ , quindi lo è anche la  $Q(k)$ . Dunque l'integrale nella Eq. 19 è zero per  $r < 0$ , da cui

$$Q(r) = 0 \quad r < 0 \tag{20}$$

Ora però per guardare cosa succede a  $r > 0$  dobbiamo stare attenti. Per calcolare la  $Q(r)$  nel semipiano  $y < 0$ , dobbiamo usare non la Eq. 16, ma sfruttare la relazione  $Q(k) = A(k)/Q(-k)$ , perchè la funzione cambia se  $y < -\epsilon$ . Ricordiamoci che  $A(k)$  è sempre regolare, mentre la  $Q(-k)$  non ha zeri sull'asse reale ed è regolare per  $y < \epsilon$ . Inoltre per  $y \rightarrow -\infty$   $A(k)$  e  $Q(k)$  crescono come  $e^{ikd}$  (vedi Eq. 5) Se vogliamo fare l'integrale nella Eq. 19, si vede che per  $r > d$  possiamo chiudere sotto dove la  $Q(-k)$  è regolare, quindi troviamo immediatamente

$$Q(r) = 0 \quad r > d \tag{21}$$

Invertendo la Eq. 19, e facendo uso nei limiti di integrazione del range in cui  $Q(r) \neq 0$ ,

$$Q(k) = 1 - 2\pi\rho \int_{-\infty}^{\infty} Q(r)e^{ikr} dr = 1 - 2\pi\rho \int_0^d Q(r)e^{ikr} dr. \quad (22)$$

Perchè è importante tutta questa trattazione? Perchè ci permette di riscrivere la OZ in una forma più semplice da risolvere per potenziali a corto range.

Ripartiamo dalla Eq. 18. Sostituiamo a sinistra la Eq. 9 e a destra la Eq. 22. Otteniamo,

$$1 - 4\pi\rho \int_0^d dr' \cos(kr')S(r') = \left(1 - 2\pi\rho \int_0^d ds Q(s)e^{iks}\right) Q(-k) \quad (23)$$

che per semplicità riscriviamo:

$$1 - Q(-k) = \int_0^d dr' b(r') \cos(kr') - \int_0^d ds e(s) e^{iks} Q(-k) \quad (24)$$

dove  $b(r) = 4\pi\rho S(r)$  e  $e(r) = 2\pi\rho Q(r)$ .

Ora trasformiamo  $k$  in  $-k$ . Abbiamo che

$$1 - Q(k) = \int_0^d dr' b(r') \cos(kr') - \int_0^d ds e(s) e^{-iks} Q(k) \quad (25)$$

Moltiplichiamo adesso l'espressione precedente per  $e^{-ikr}$  ambo i membri e integriamo in  $dk$  fra  $-\infty, \infty$ .

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikr} [1 - Q(k)] dk = \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_0^d dr' b(r') \cos(kr') e^{-ikr} - \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_0^d ds e(s) e^{-iks} Q(k) e^{-ikr}$$

A sinistra abbiamo, usando la Eq. 19,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikr} (1 - Q(k)) = 4\pi^2 \rho Q(r) \quad (26)$$

Il primo termine a destra diventa,

$$\begin{aligned} \int_0^d dr' b(r') \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikr} \frac{e^{ikr'} + e^{-ikr'}}{2} &= \int_0^d dr' \frac{b(r')}{2} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ik(r-r')} + \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ik(r+r')} \right] = \\ &= \int_0^d dr' \frac{b(r')}{2} [2\pi\delta(r-r') + 2\pi\delta(r+r')] = \pi b(r) \end{aligned} \quad (27)$$

(la seconda delta non contribuisce perchè fuori dal limite di integrazione). Infine, riscrivendo la Eq. 19 come,

$$2\pi\rho Q(r) = \delta(r) - \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dke^{-ikr} Q(k) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dke^{-ikr} Q(k) = -4\pi^2\rho Q(r) - 2\pi\delta(r)$$

il secondo termine diventa,

$$- \int_0^d dse(s) \int_{-\infty}^{\infty} dke^{-ik(r+s)} Q(k) = \int_0^d dse(s) (4\pi^2\rho Q(r+s) - 2\pi\delta(r+s)) = 4\pi^2\rho \int_0^d dse(s) Q(r+s) \quad (28)$$

perchè il secondo integrale fa zero, essendo  $-s$  fuori dai limiti di integrazione. Rimettiamo tutto insieme, usando anche le espressioni di  $b(r)$ ,  $e(r)$  e abbiamo,

$$4\pi^2\rho Q(r) = 4\pi^2\rho S(r) + 8\pi^3\rho^2 \int_0^d ds Q(s) Q(r+s) \quad (29)$$

da cui infine,

$$S(r) = Q(r) - 2\pi\rho \int_0^d ds Q(s) Q(r+s) \quad (30)$$

Allo stesso modo, partiamo dalla Eq. 7 e usiamo la Eq. 5 per la  $h(k)$ , cioè

$$h(k) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dr e^{ikr} J(r) \quad (31)$$

con  $J(r) = \int_r^{\infty} dt t h(t)$ .

Dalla relazione che lega  $A(k)$  a  $h(k)$

$$Q(k)(1 + \rho h(k)) = \{Q(-k)\}^{-1} \quad (32)$$

e andando a sostituire,

$$Q(k) \left[ 1 + 2\pi\rho \int_{-\infty}^{\infty} dr' e^{ikr'} J(r') \right] = \{Q(-k)\}^{-1} \quad (33)$$

Moltiplichiamo come prima per  $e^{-ikr}$  ambo i membri e integriamo in  $dk$  fra  $-\infty, \infty$ , e troviamo

$$\int_{-\infty}^{\infty} dke^{-ikr} Q(k) + 2\pi\rho \int_{-\infty}^{\infty} dr' J(r') \int_{-\infty}^{\infty} dke^{-ik(r-r')} Q(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dke^{-ikr} \{Q(-k)\}^{-1} \quad (34)$$

Il termine a destra è zero perchè posso applicare il teorema di Cauchy chiudendo sotto, per  $r > 0$ , dove la  $Q(-k)$  è regolare. Facendo esattamente come prima per gli altri due termini, ricordandosi cioè che

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikr} Q(k) = 2\pi\delta(r) - 4\pi^2\rho Q(r)$$

e che

$$\begin{aligned} 2\pi\rho \int_{-\infty}^{\infty} dr' J(r') \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ik(r-r')} Q(k) &= 2\pi\rho \int_{-\infty}^{\infty} dr' J(r') [2\pi\delta(r-r') - 4\pi^2\rho Q(r-r')] = \\ &= 2\pi\rho J(r) - 8\pi^3\rho^2 \int_{-\infty}^{\infty} dr' J(r') Q(r-r') \end{aligned}$$

troviamo

$$-4\pi^2\rho Q(r) + 4\pi^2\rho J(r) - 8\pi^3\rho^2 \int_{-\infty}^{\infty} dr' J(r') Q(r-r') = 0$$

che possiamo riscrivere come

$$-Q(r) + J(r) - 2\pi\rho \int_{-\infty}^{\infty} ds J(|r-s|) Q(s) = 0 \quad (35)$$

Le due equazioni Eq. 30 e Eq. 35 rappresentano una riscrittura del tutto generale della OZ, per  $r > 0$ . L'unica condizione necessaria per applicarla è che il range della  $c(r)$  sia finito entro un certo  $d$ . Riscriviamole ora, eliminando le funzione ausiliarie  $S(r)$  e  $J(r)$ . A tal fine, deriviamole rispetto a  $r$ , ricordandoci la formula di Leibniz:

$$\frac{d}{dx} \int_{u(x)}^{v(x)} f(x, t) dt = v'(x) f(x, v(x)) - u'(x) f(x, u(x)) + \int_{u(x)}^{v(x)} \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} dt \quad (36)$$

oppure calcolando esplicitamente le derivate

$$\frac{d}{dr} S(r) = \frac{d}{dr} \int_r^d dt t c(t) = \lim_{dr \rightarrow 0} \frac{\int_{r+dr}^d dt t c(t) - \int_r^d dt t c(t)}{dr} = \frac{\int_{r+dr}^r dt t c(t)}{dr} = -r c(r)$$

$$\frac{d}{dr} Q(r) = Q'(r)$$

e

$$\frac{d}{dr} \int_0^d Q(s) Q(r+s) ds = \int_0^d Q(s) Q'(r+s) ds = \int_0^d Q(r) Q'(t-r) dt$$

dove abbiamo cambiato variabile di integrazione da  $s$  a  $t = r + s$



Otteniamo così

$$rc(r) = -Q'(r) + 2\pi\rho \int_r^d dt Q'(t)Q(t-r) \quad 0 < r < d \quad (37)$$

$$rh(r) = -Q'(r) + 2\pi\rho \int_0^d dt (r-t)h(|r-t|)Q(t) \quad r > 0 \quad (38)$$

La prima vale solo per  $0 < r < d$  perchè per  $r > d$ ,  $c(r)$  è identicamente zero. Questo è il risultato importante del metodo di Baxter, poichè esprime in funzione di  $Q(r)$  entrambe le funzioni  $c(r)$  e  $h(r)$ .

## 2 PY per HS

L'aspetto più interessante della chiusura PY è che nel caso di sfere dure permette di arrivare a una soluzione analitica dell'equazione di OZ. Questa fu trovata in maniera indipendente da Thiele e Wertheim nel 1963/1964.

Inoltre, più recentemente, Baxter ha introdotto il potenziale omonimo, che con una fattorizzazione opportuna dell'eq. OZ, ammette anche una soluzione analitica in PY.

L'unico altro caso di soluzione analitica per la OZ si ha per il Restricted Primitive Model per soluzioni ioniche, nell'approssimazione Mean Spherical (MSA).

### 2.1 Soluzione di Baxter

Applichiamo il metodo di Baxter al caso delle sfere dure, in approssimazione PY. Questa permette di usare le due equazioni 37 e 38, poichè  $c(r) = g(r)[1 - e^{\beta v(r)}]$  è tale che  $c(r) = 0$  per  $r > \sigma$ .

Sappiamo che  $h(r) = -1$  per  $0 < r < \sigma$ . Sostituendo questa condizione nella Eq. 38, si trova:

$$Q'(r) = r - 2\pi\rho \int_0^\sigma dt (r-t)Q(t) = r \left[ 1 - 2\pi\rho \int_0^\sigma dt Q(t) \right] - 2\pi\rho \int_0^\sigma t dt Q(t) \quad (39)$$

quindi della forma  $Q'(r) = ar + \sigma b$ , con

$$a = 1 - 2\pi\rho \int_0^\sigma Q(t) dt \quad (40)$$

$$\sigma b = 2\pi\rho \int_0^\sigma t Q(t) dt \quad (41)$$

Integrando  $Q'(r)$  troviamo dunque

$$Q(r) = a \frac{r^2}{2} + \sigma br + c$$

ed imponendo la condizione al contorno che  $Q(r) = 0$  per  $r = \sigma$  possiamo determinare la costante di integrazione  $c = -a\sigma^2/2 - b\sigma$ ,

$$Q(r) = a \frac{r^2 - \sigma^2}{2} + \sigma b(r - \sigma)$$

Inserendo  $Q(r)$  nella definizione di  $a$  e  $\sigma b$  troviamo

$$\begin{aligned} a &= 1 - 2\pi\rho \int_0^\sigma \left[ \frac{a}{2} (t^2 - \sigma^2) + b\sigma(t - \sigma) \right] dt = 1 - 2\pi\rho \left[ \frac{a}{2} \frac{\sigma^3}{3} - \frac{a}{2} \sigma^3 + b \frac{\sigma^3}{2} - b\sigma^3 \right] = \\ &= 1 - 2\pi\rho\sigma^3 \left[ \frac{a}{2} \left( \frac{1}{3} - 1 \right) - \frac{b}{2} \right] = 1 - 12\eta \left[ -\frac{a}{3} - \frac{b}{2} \right] \end{aligned}$$

Analogamente, per  $\sigma b$ ,

$$\begin{aligned} \sigma b &= 2\pi\rho \int_0^\sigma \left[ \frac{a}{2} (t^2 - \sigma^2) + b\sigma(t - \sigma) \right] t dt = 2\pi\rho \left[ \frac{a}{2} \frac{\sigma^4}{4} - a \frac{\sigma^4}{4} + b \frac{\sigma^4}{3} - b \frac{\sigma^4}{2} \right] \\ b &= 2\pi\rho\sigma^3 \left[ \frac{a}{8} - \frac{a}{4} + \frac{b}{3} + b - \frac{b}{2} \right] = 12\eta \left[ -\frac{a}{8} - \frac{b}{6} \right] \end{aligned}$$

Risolvendo il sistema di  $a$  e  $b$  abbiamo

$$\begin{aligned} b \left( 1 + \frac{12\eta}{6} \right) &= -\frac{12}{8} \eta a & b &= -\frac{3}{2} \frac{\eta}{1 + 2\eta} a \\ a &= 1 - 12\eta \left[ -\frac{a}{3} + \frac{3}{4} \frac{\eta}{1 + 2\eta} a \right] & &= 1 - 12\eta a \left[ \frac{-(4 + 8\eta) + 9\eta}{12(1 + 2\eta)} \right] = 1 - a\eta \left[ \frac{\eta - 4}{1 + 2\eta} \right] \\ & a \left[ 1 + \eta \frac{\eta - 4}{1 + 2\eta} \right] & &= 1 \\ & a \left[ \frac{1 + 2\eta + \eta^2 - 4\eta}{1 + 2\eta} \right] & &= 1 \end{aligned}$$

ed infine

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

e

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

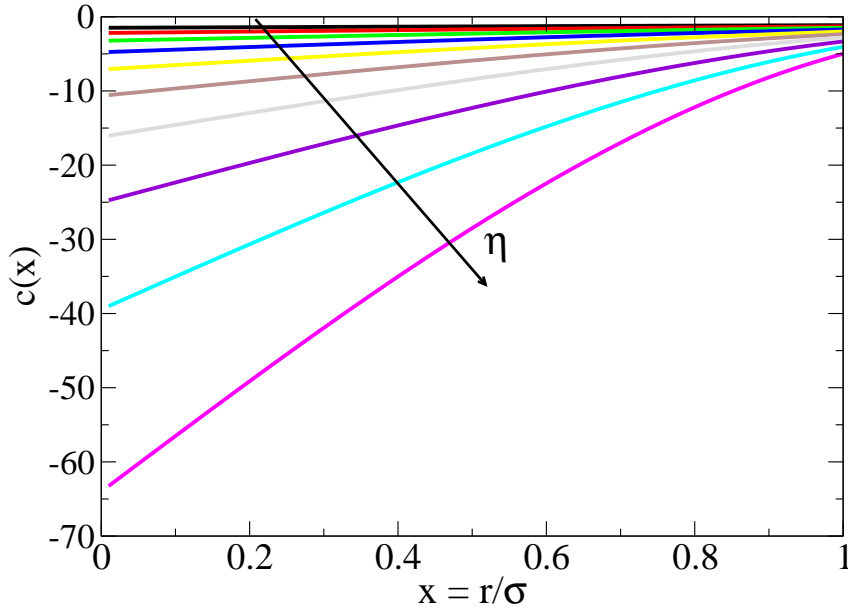
Se ora sostituiamo nella equazione per la  $c(r)$  (che scriviamo per la variabile scalata  $x \equiv r/\sigma$ ) la nostra soluzione troviamo

$$c(x) = -\frac{ax+b}{x} + \frac{12\eta}{x} \int_x^1 dy(ay+b) \left[ \frac{a(y^2-x^2)}{2} + b(y-x) + (-a/2-b) \right] = (\text{secondoMathematica})$$

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

e raggruppando i termini con lo stesso  $x$

$$c(x) = -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} + \frac{6\eta(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4} - \frac{1}{2}\eta \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} x^3 \quad (42)$$



## 2.2 Soluzione Wertheim

Ricordiamo anche il metodo di Wertheim. Dato il potenziale,

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (43)$$

la funzione di Mayer  $f(r) \equiv e^{-\beta V(r)} - 1$  diventa

$$f(r) = \begin{cases} -1 & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (44)$$

Ci ricordiamo che 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

$$c(r) = g(r)(1 - e^{\beta V(r)}) = g(r)e^{\beta V(r)}[e^{-\beta V(r)} - 1] = y(r)f(r) \quad (45)$$

E di conseguenza abbiamo che,

$$c(r) = \begin{cases} -y(r) & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (46)$$

e infine,

$$h(r) = \begin{cases} -1 & r < \sigma \\ y(r) - 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (47)$$

dove nell'ultima equazione abbiamo usato la definizione di  $h(r) = g(r) - 1$  e il fatto che la  $g(r)$  è zero dentro l'hard-core, poichè  $g(r) \sim e^{-\beta V(r)}$  per  $\rho \rightarrow 0$ .

Quindi ora possiamo riscrivere l'equazione di OZ in termini della sola funzione  $y(r)$ , abbiamo dunque un'unica incognita. Si vede subito che l'integrale a secondo membro e' sempre limitato entro la sfera  $r' < \sigma$ .

Consideriamo innanzitutto il caso  $r < \sigma$ . Abbiamo

$$-1 = -y(r) + \rho \int_{r' < \sigma} (-1)(-y(r'))dr'. \quad (48)$$

Nel caso invece  $r > \sigma$  si ha:

$$y(r) - 1 = \rho \left[ \int_{r' < \sigma, |\vec{r} - \vec{r}'| > \sigma} (-y(r'))(y(r - r') - 1)dr' + \int_{r' < \sigma, |\vec{r} - \vec{r}'| < \sigma} (-y(r'))(-1)dr' \right]. \quad (49)$$

Unendo le due equazioni, si vede che l'integrale  $\int_{r' < \sigma} y(r')dr'$  si ha sempre, indipendentemente da  $r$  e da  $|\vec{r} - \vec{r}'|$ , quindi possiamo riscrivere le due equazioni in una sola, che diventa

$$y(r) = 1 + \rho \int_{r' < \sigma} y(r')dr' - \rho \int_{r' < \sigma, |\vec{r} - \vec{r}'| > \sigma} y(r')y(r - r')dr' \quad (50)$$

Questa equazione si risolve mediante trasformata di Laplace (metodo di Wertheim, Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963)).

Si trova che la soluzione è per  $r < \sigma$ :

$$c(x) = -y(x) = \begin{cases} -\lambda_1 - 6\phi\lambda_2x - \frac{1}{2}\phi\lambda_1x^3 & x < 1 \\ 0 & x > 1 \end{cases} \quad (51)$$

dove  $x = r/\sigma$  e

$$\lambda_1 = (1 + 2\phi)^2 / (1 - \phi)^4 \quad (52)$$

$$\lambda_2 = -(1 + \phi/2)^2 / (1 - \phi)^4 \quad (53)$$

da cui si vede immediatamente che la  $c(r)$  è discontinua per  $r = \sigma$ .

Per quanto riguarda la soluzione per  $y(r)$  e quindi  $g(r)$  per  $r > \sigma$ , Wertheim ha mostrato che non si può scrivere in forma chiusa, ma come sequenza di funzioni analitiche nelle varie shells  $n < r/\sigma < n + 1$ , dove  $n > 0$ . La formula analitica della  $g(r)$  è stata scritta esplicitamente per  $1 < n < 5$  da Smith e Henderson.

### 3 Soluzione 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

$$c(r) = -e^{+\beta v(r)} g(r) = -y(r) \quad (54)$$

Per  $r > \sigma$

$$c(r) = g(r) - g(r) = 0 \quad (55)$$

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

$$c(x) = -y(x) = \begin{cases} -\lambda_1 - 6\phi\lambda_2 x - \frac{1}{2}\phi\lambda_1 x^3 & x < 1 \\ 0 & x > 1 \end{cases} \quad (56)$$

dove  $x = r/\sigma$  e

$$\lambda_1 = \frac{(1 + 2\phi)^2}{(1 - \phi)^4} \quad (57)$$

$$\lambda_2 = -\frac{(1 + \phi/2)^2}{(1 - \phi)^4} \quad (58)$$

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

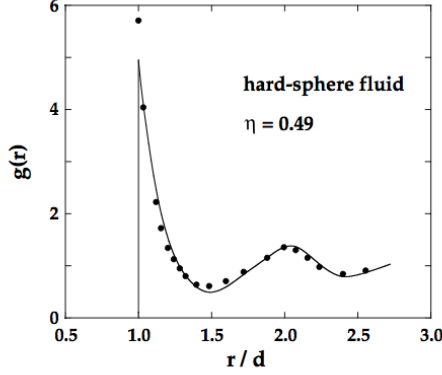


FIG. 4.3. Radial distribution function of the hard-sphere fluid at a density close to the fluid–solid transition. The curve shows the PY solution and the points are the results of Monte Carlo calculations.

## 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 compressibilità. 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

$$\begin{aligned} \tilde{c}(0) &= 4\pi \int_0^\sigma c(r) r^2 dr = 4\pi \left[ -\lambda_1 \frac{\sigma^3}{3} - 6\phi\lambda_2 \frac{\sigma^4}{4\sigma} - \frac{1}{2}\phi\lambda_1 \frac{\sigma^6}{6\sigma^3} \right] = \\ \rho\tilde{c}(0) &= 4\pi\rho\sigma^3 \left[ -\lambda_1 \frac{1}{3} - 6\phi\lambda_2 \frac{1}{4} - \frac{1}{2}\phi\lambda_1 \frac{1}{6} \right] = 24\phi \left[ -\lambda_1 \frac{1}{3} - 6\phi\lambda_2 \frac{1}{4} - \frac{1}{2}\phi\lambda_1 \frac{1}{6} \right] \\ 1 - \rho\tilde{c}(0) &= 1 - 24\phi \left[ -\left(\frac{1}{3} + \frac{\phi}{12}\right) \frac{(1+2\phi)^2}{(1-\phi)^4} + \frac{3\phi}{2} \frac{(1+\phi/2)^2}{(1-\phi)^4} \right] \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
(1 - \phi)^4[1 - \rho\tilde{c}(0)] &= (1 - \phi)^4 - 24\phi \left[ -\left(\frac{1}{3} + \frac{\phi}{12}\right)(1 + 2\phi)^2 + \frac{3\phi(2 + \phi)^2}{2 \cdot 4} \right] = \\
&= (1 - \phi)^4 - \phi \left[ -(8 + 2\phi)(1 + 2\phi)^2 + 9\phi(2 + \phi)^2 \right] = \\
&= 1 - 4\phi + 6\phi^2 - 4\phi^3 + \phi^4 - \phi \left[ -(8 + 2\phi)(1 + 4\phi^2 + 4\phi + 9\phi(4 + \phi^2 + 4\phi)) \right] = \\
1 - 4\phi + 6\phi^2 - 4\phi^3 + \phi^4 - \phi \left[ -8 - 32\phi^2 - 32\phi - 2\phi - 8\phi^3 - 8\phi^2 + 36\phi + 9\phi^3 + 36\phi^2 \right] &= \\
1 - 4\phi + 6\phi^2 - 4\phi^3 + \phi^4 - \phi \left[ \phi^3 - 4\phi^2 + 2\phi - 8 \right] &= 4\phi^2 + 4\phi + 1 = (1 + 2\phi)^2
\end{aligned}$$

per cui

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

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

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

dove l' apice <sup>c</sup> ci ricorda che e' la pressione calcolata con la compressibility route.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$c(r) = g(r)(1 - e^{\beta V(r)}) = g(r)e^{\beta V(r)}[e^{-\beta V(r)} - 1] = y(r)[e^{-\beta V(r)} - 1] \quad (59)$$

Quindi, in  $\sigma^-$ ,

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

e poiche'

$$\frac{\beta P^v}{\rho} = 1 + 4\phi g(\sigma^+) = 1 + 4\phi y(\sigma) = 1 - 4\phi c(\sigma^-) = 1 - 4\phi(-\lambda_1 - 6\phi\lambda_2 - \frac{1}{2}\phi\lambda_1) = 1 - 4\phi \left[ -\left(1 + \frac{\phi}{2}\right)\lambda_1 - 6\phi\lambda_2 \right] = \quad (60)$$

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

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

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

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

arrivando così all' equazione di stato del viriale

$$\frac{\beta P^v}{\rho} = \frac{1 + 2\phi + 3\phi^2}{(1 - \phi)^2}. \quad (61)$$

Entrambe le espressioni ??,?? forniscono i corretti coefficienti del secondo e terzo coefficiente del viriale  $B_2 = 2\pi\sigma^3/3$  e  $B_3 = 5B_2^2/8$ . Falliscono però per gli altri, e la loro differenza aumenta con la densità. 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 (CS), 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. Attraverso l'ipotesi che i coefficienti ridotti  $\mathcal{B}_i = (6/\pi\sigma)^i B_i + 1$  sono polinomi di secondo grado:

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

e usando i valori noti per  $\mathcal{B}_1, 2, 3$ , si trovano i valori  $a_1 = 1, a_2 = 3, a_3 = 0$  in grado di fornire valori quasi esatti per i coefficienti successivi. Usando questa approssimazione si ha la famosa equazione di stato di Carnahan-Starling (CSE)

$$\frac{\beta P^{CS}}{\rho} = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} (i^2 + 3i)\phi^i = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (62)$$

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

È infine interessante notare che l'equazione di CS si ritrova come combinazione lineare delle espressioni del viriale e della compressibilità ottenute tramite PY:

$$\frac{\beta P^{CS}}{\rho} = \frac{\beta}{\rho} \left( \frac{2}{3} P^v + \frac{1}{3} P^c \right) = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (63)$$

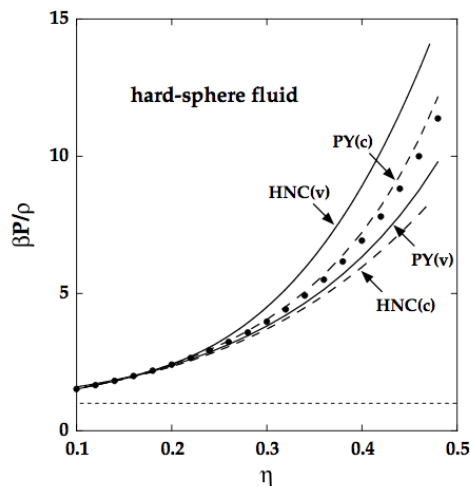


FIG. 4.2. Equation of state of the hard-sphere fluid in the PY and HNC approximations. The full curves and dashes show results from the virial and compressibility equations, respectively, and the points are calculated from the Carnahan-Starling equation (3.9.17).

## 5.1 Carnahan-Starling Free Energy

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \frac{\beta P^{ex}}{\rho} &= \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{4\phi - 3\phi^2}{(1 - \phi)^2} = \phi \frac{(4 - 6\phi)(1 - \phi)^2 + 2(1 - \phi)(4\phi - 3\phi^2)}{(1 - \phi)^4} = \\ &= \phi \frac{(4 - 6\phi)(1 - \phi) + 2(4\phi - 3\phi^2)}{(1 - \phi)^3} = \phi \frac{4 - 6\phi + 6\phi^2 + 8\phi - 6\phi^2}{(1 - \phi)^3} = \phi \frac{4 - 2\phi}{(1 - \phi)^3} \end{aligned}$$

per cui

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

sommando il contributo di gas ideale

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

che coincide con la espressione di CS.

## 5.2 Mean Spherical Approximation (MSA)

Questa approssimazione in genere di usa per i potenziali del tipo

$$v(r) = \infty \quad r < \sigma; \quad v_1(r) \quad r > \sigma$$

for which  $g(r) = 0$  for  $r < \sigma$  (exact condition) and the approximation consists in assuming

$$c(r) = -\beta v_1(r) \quad r > \sigma.$$

Vediamo ora il legame fra PY e MSA.

La condizione PY  $c(r) = g(r)(1 - \exp(\beta v(r)))$  può essere riscritta usando la funzione di Mayer  $f(r)$ , cioè

$$c(r) = f(r) + f(r)[h(r) - c(r)].$$

Per  $\rho \rightarrow 0$ ,  $g(r) \sim \exp(-\beta v(r))$  e  $h(r) \sim c(r)$ , quindi la PY per la  $c(r)$  per densità piccole ( $c_0(r)$ ) ci dà:

$$c_0(r) = f(r).$$

Adesso quindi riscriviamo la PY come:

$$c(r) = c_0(r) + f(r)[h(r) - c(r)]$$

ma scegliamo una  $c_0$  diversa, avremo quindi una chiusura diversa:

$$c_0(r) = \exp -\beta v(r) - 1 = \exp -\beta(v_{HS}(r) + v_1(r)) - 1 = (1 + f_{HS}(r)) \exp -\beta v_1(r) - 1$$

dove  $f_{HS} = \exp -\beta v_{HS}(r) - 1$ .

Per trovare MSA dobbiamo linearizzare l'eq. qui sopra come:

$$c_0(r) = (1 + f_{HS}(r))(1 - \beta v_1(r)) - 1 = f_{HS}(r) - \beta v_1(r)(1 + f_{HS}(r)) = c_0^{MSA}(r)$$

A questo punto la MSA per la  $c(r)$  si ricava dalla PY come:

$$c_{MSA}(r) = c_0^{MSA}(r) + f_{HS}(r)[h(r) - c(r)].$$

Questa si può anche generalizzare per potenziali soft in cui invece di  $v_{HS}$  ci sia un soft core di qualsiasi tipo ( $v_0(r)$ ). In questo caso si può riarrangiare la MSA ottenendo la seguente equazione:

$$g(r) = \exp -\beta v_0(r)[1 + h(r) - c(r) - \beta v_1(r)]$$

che viene usata per ottenere la chiusura termodinamicamente consistente HMSA che funziona bene ad esempio per un Lennard-Jones.

## 6 Soluzione Numerica dell'equazione di Ornstein-Zernike

L'equazione di OZ abbiamo visto è un'equazione con due incognite  $h(r)$  e  $c(r)$ . Per risolverla numericamente, mediante una qualsiasi chiusura, si usa di solito il metodo seguente.

Consideriamo genericamente la trasformata di Fourier di una funzione sferica generica  $f(r)$ :

$$\tilde{f}(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty r \sin(kr) f(r) dr \quad (64)$$

e la sua trasformata inversa:

$$f(r) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty k \sin(kr) \tilde{f}(k) dk \quad (65)$$

L'equazione di OZ diventa in Fourier space:

$$\tilde{h}(k) = \tilde{c}(k) + \rho \tilde{h}(k) \tilde{c}(k) \quad (66)$$

Si introduce la funzione ausiliaria  $\chi(r) \equiv h(r) - c(r)$ , e quindi  $\tilde{\chi}(k) = \tilde{h}(k) - \tilde{c}(k)$ . Per semplicità, e perché il codice sia adattabile a qualsiasi chiusura, preferisce lavorare con le funzioni  $c(r)$  e  $\chi(r)$ . La OZ si riscrive come

$$\tilde{\chi}(k) = \frac{\rho \tilde{c}^2(k)}{1 - \rho \tilde{c}(k)}. \quad (67)$$

La chiusura PY si scrive:

$$c(r) = (e^{-\beta V(r)} - 1)(1 + \chi(r)) \quad (68)$$

mentre la HNC diventa:

$$c(r) = (e^{-\beta V(r)} + \chi(r)) - (1 + \chi(r)) \quad (69)$$

Scegliamo quindi un certo valore della densità  $\rho$  e procediamo in maniera iterativa:

- Scegliamo una guess iniziale per la  $c(r)$  e introduciamo un indice di iterazione  $i$ . A questo punto  $i = 0$ , ma chiamiamo la  $c(r)$  a una certa iterazione  $c_i(r)$ . Per  $i = 0$  si può prendere come guess ad esempio la funzione  $c_0(r) = \exp(\beta V(r))$ , oppure se si procede ad esempio aumentando la densità a piccoli passi, si può usare la soluzione ottenuta al passo precedente.
- Trasformiamo  $c(r)$  per ottenere  $\tilde{c}(k)$ .
- Usiamo la (57) per ottenere la  $\tilde{\chi}(k)$ .
- Trasformiamo all'inverso la  $\tilde{\chi}(k)$  per ottenere la  $\chi(r)$ .
- Usiamo la chiusura scelta, e.g. (58), per calcolare la nuova  $c(r)$ . Attenzione però! Se scegliamo la  $c(r)$  direttamente abbiamo un'instabilità dell'algoritmo. Chiamiamo la  $c(r)$  ottenuta dalla chiusura  $c^{new}_i(r)$ .
- Combiniamo linearmente il vecchio e il nuovo risultato tramite un coefficiente di peso  $0 < \alpha < 1$ :

$$c_{i+1}(r) = \alpha c_i^{new}(r) + (1 - \alpha)c_i(r).$$

- Adottiamo un criterio di convergenza, ad esempio:

$$|c_{i+1}(r) - c_i(r)| < \epsilon$$

con  $\epsilon$  una certa tolleranza. Se la disuguaglianza è verificata, abbiamo trovato la  $c(r)$  soluzione. Altrimenti, dobbiamo tornare allo step 2 e ricominciamo.

## 7 Il potenziale di Baxter e sua soluzione analitica

Definiamo ora il potenziale di sfere dure adesive (sticky hard spheres) introdotto da Baxter:

$$\beta V(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ \log[12\tau \frac{d-\sigma}{d}] & \sigma < r < d \\ 0 & r > d \end{cases} \quad (70)$$

nel quale si effettua il limite  $\Delta = (d - \sigma) \rightarrow 0$ , in modo tale che

$$\lim_{d \rightarrow \sigma} \int_{\sigma}^d e^{-\beta V(r)} 4\pi r^2 dr = \lim_{d \rightarrow \sigma} \int_{\sigma}^d \frac{d}{12\tau} 4\pi (d^2 + \sigma d + \sigma^2) = \frac{\sigma}{12\tau} 4\pi \sigma^2. \quad (71)$$

In questo modo possiamo scrivere che,

$$e^{-\beta V(r)} = \theta(r - \sigma) + \frac{\sigma}{12\tau} \delta(r - \sigma) \quad (72)$$

Nel limite  $\tau \rightarrow \infty$ , il potenziale di Baxter si riduce al potenziale di sfere dure. Quindi  $\tau^{-1}$  rappresenta il parametro di adesività, e quindi  $\tau$  possiamo pensarlo come una temperatura efficace che misura il valore dell'attrazione.

Troviamo quindi che,

$$h(r) = \begin{cases} -1 & r < \sigma \\ -1 + \frac{\lambda\sigma}{12} \delta(r - \sigma) & r > \sigma \end{cases} \quad (73)$$

dove  $\lambda$  è un parametro adimensionale che tiene conto dell'effetto della densità e tale che  $\lambda \rightarrow \tau^{-1}$  per  $\phi \rightarrow 0$ . Possiamo risolvere allora l'equazione 38 nello stesso modo che per le sfere dure semplicemente notando che

$$Q'(r) = ar + b + \frac{\lambda\sigma}{12} \delta(r - \sigma) \quad (74)$$

e  $a$  e  $b$  coincidono con quelli calcolati per le sfere dure.

Come si determina il parametro  $\lambda$ ? Sfruttando la relazione di Percus-Yevick:

Si trova la seguente relazione:

$$\lambda\tau = \frac{1 + \phi/2}{(1 - \phi)^2} - \frac{\phi\lambda}{(1 - \phi)} + \frac{\phi\lambda^2}{12} \quad (75)$$

le cui soluzioni sono

$$\lambda_{\pm} = 6 \left[ \frac{\tau}{\phi} + \frac{1}{1 - \phi} \right] \pm \left[ 36 \left( \frac{\tau}{\phi} + \frac{1}{1 - \phi} \right)^2 - 6 \left( \frac{2}{\phi} + 1 \right) \left( \frac{1}{1 - \phi} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (76)$$

La condizione di esistenza delle soluzioni implica,

$$\phi^2(6\tau^2 - 12\tau + 5) - 2\phi(6\tau^2 - 6\tau + 1) + 6\tau^2 \geq 0 \quad (77)$$

da cui si trova la coppia di parametri critici:

$$\tau_c = (2 - \sqrt{2})/6 \simeq 0.0976 \quad (78)$$

$$\phi_c = (3\sqrt{2} - 4)/2 \simeq 0.1213 \quad (79)$$

Infatti l'equazione ?? ammette soluzioni reali e distinte in tutto il range di  $\phi$  se  $\tau > \tau_c$ . Per  $\tau = \tau_c$  si ha  $\phi = \phi_c$  e le soluzioni per  $\lambda$  sono reali e coincidenti. Infine per  $\tau < \tau_c$ , le soluzioni sono complesse coniugate in un certo range  $(\phi_1, \phi_2)$ , sono reali e distinte al di fuori di esso, tranne nei due casi  $\phi = \phi_1$ ,  $\phi = \phi_2$  in cui sono reali e coincidenti. Ciò permette di concludere che la soluzione di Percus-Yevick del potenziale di Baxter prevede una transizione di fase del primo ordine, tra stati a diversa densità, con il punto critico localizzato in  $(\phi_c, \tau_c)$ .

Infine, per disegnare il diagramma di fase osserviamo che: solo le soluzioni  $\lambda_-$  sono accettabili nel limite  $\phi \rightarrow 0$ .

La curva luogo dei punti per cui le due soluzioni di  $\lambda$  sono reali e coincidenti,

$$\lambda_0(\phi) = \frac{6}{\phi} \left[ \frac{\phi(1 + \phi/2)}{3(1 - \phi)^2} \right]^2 \quad (80)$$

rappresenta dunque la curva di coesistenza. Inoltre in base alla relazione della compressibilità isoterma,

$$\frac{1}{\kappa_T} = \frac{\beta A(0)}{\rho} = \frac{\beta [Q(0)]^2}{\rho} \quad (81)$$

si trova

$$\lambda_s(\phi) = \frac{1 + 2\phi}{\phi(1 - \phi)} \quad (82)$$

corrispondente alla curva spinodale che delimita la zona di instabilità termodinamica.