

Le chiusure tramite derivazione funzionale

Liquidi

March 26, 2018

1 Richiami di derivate funzionali

Un funzionale, a differenza di una funzione, e' un mapping tra tutti i valori di una funzione in un intervallo generico $a < x < b$ ed un numero (reale o complesso). Il valore del funzionale dipende quindi da una funzione definita su un intervallo. Un esempio che ci sara' utile e' la funzione di partizione di un sistema, che dipende dal potenziale di interazione a coppia $v(r)$. In alcuni casi, e' interessante chiedersi come cambia la funzione di partizione se il potenziale cambia in $v(r) + \delta v(r)$.

Un integrali definito di una funzione e' un tipico esempio di funzionale \mathcal{F} . La variazione del funzionale $\delta\mathcal{F} \equiv \mathcal{F}[u + \delta u] - \mathcal{F}[u]$, (per δu piccola nell'intero intervallo) puo' essere formalmente scritta come

$$\delta\mathcal{F} = \int dx \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta u(x)} \delta u(x) \quad (1)$$

e al funzione di $x \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta u(x)}$ prende il nome di derivata funzionale.

Esaminiamo alcuni esempi (in una dimensione).

- $\mathcal{F}[u] = \int u(x) dx$. In questo caso $\delta\mathcal{F} = \int [u(x) + \delta u(x)] dx - \int u(x) dx$, da cui $\delta\mathcal{F} = \int \delta u(x) dx$ e $\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta u(x)} = 1$.
- $\mathcal{F}[u] = \int k(x)u(x) dx$. In questo caso $\delta\mathcal{F} = \int k(x)[u(x) + \delta u(x)] dx - \int k(x)u(x) dx$, da cui $\delta\mathcal{F} = \int k(x)\delta u(x) dx$ e $\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta u(x)} = k(x)$. In questo e nel precedente caso, la derivata funzionale non e' funzione di u .
- $\mathcal{F}[u] = \int \ln [1 + u(x)] dx$. In questo caso $\delta\mathcal{F} = \int \ln [1 + u(x) + \delta u(x)] dx - \int \ln [1 + u(x)] dx$ da cui $\delta\mathcal{F} = \int \frac{\delta u(x)}{1+u(x)} dx$ e $\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta u(x)} = \frac{1}{1+u(x)}$
- $\mathcal{F}[u] = u(x_o)$. In questo caso, $\mathcal{F}[u]$ non e' strettamente un funzionale. Possiamo pero' scrivere $\mathcal{F}[u]$ come $\int u(x)\delta(x - x_o) dx$, da cui appare evidente che $\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta u(x)} = \delta(x - x_o)$

Se u e' funzione di due variabili, $u(x_1, x_2)$ la generalizzazione di derivata funzionale e'

$$\delta\mathcal{F} = \int dx_1 dx_2 \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta u(x_1, x_2)} \delta u(x_1, x_2) \quad (2)$$

Un caso che ci sara' utile riguarda un funzionale del tipo

$$\mathcal{F} = \int dx_1 dx_2 dx_3 k(x_1, x_2, x_3) u(x_1, x_2) u(x_2, x_3) u(x_3, x_1) \quad (3)$$

E' da notare che il numero di variabili della funzione u e' due, ma che l'integrale puo' coinvolgere un numero diverso di variabili. In questo caso, troviamo che

$$\mathcal{F}[u+\delta u] = \int dx_1 dx_2 dx_3 k(x_1, x_2, x_3) [u(x_1, x_2) + \delta u(x_1, x_2)] [u(x_2, x_3) + \delta u(x_2, x_3)] [u(x_3, x_1) + \delta u(x_3, x_1)] \quad (4)$$

Se la funzione $k(x_1, x_2, x_3)$ e' simmetrica, allora

$$\delta\mathcal{F}[u + \delta u] = 3 \int dx_1 dx_2 dx_3 k(x_1, x_2, x_3) u(x_2, x_3) u(x_3, x_1) \delta u(x_1, x_2) \quad (5)$$

da cui

$$\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta u(x_1, x_2)} = 3 \int dx_3 k(x_1, x_2, x_3) u(x_2, x_3) u(x_3, x_1) \quad (6)$$

1.1 Cambio variabili

Esaminiamo ora un caso di cambio di variabile, cioe' di un funzionale \mathcal{F} funzione di $u(x')$, con $u(x')$ a sua volta funzione di x' e funzionale di $v(x)$. Un esempio di questo caso e'

$$\mathcal{F} = \int dx' \ln[1 + u(x')] \quad (7)$$

$$u(x') = \int dx k(x, x') v(x) \quad (8)$$

Da quanto abbiamo imparato,

$$\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta u(x')} = \frac{1}{1 + u(x')}$$

e

$$\frac{\delta u(x')}{\delta v(x)} = k(x, x')$$

Supponiamo di voler calcolare $\delta\mathcal{F}/\delta v(x)$. Se sostituiamo la definizione di u abbiamo

$$\mathcal{F} = \int dx' \ln[1 + \int dx k(x, x') v(x)] \quad (9)$$

e

$$\mathcal{F}[v+\delta v] = \int dx' \ln[1 + \int dx k(x, x') \{v(x) + \delta v(x)\}] = \int dx' \ln[1 + u(x') + \int dx k(x, x') \delta v(x)] \quad (10)$$

L'ultimo termine e' riconoscibile come $\int dx \frac{\delta u(x')}{\delta v(x)} \delta v(x)$. Espandendo il logaritmo, si ottiene

$$\delta \mathcal{F}[v] = \int dx' \frac{1}{1 + u(x')} \int dx k(x, x') \delta v(x) \quad (11)$$

in cui riconosciamo in $\frac{1}{1+u(x')}$ la derivata funzionale $\delta \mathcal{F} / \delta u(x')$. Da qui

$$\delta \mathcal{F} = \int \int dx' dx \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta u(x')} \frac{\delta u(x')}{\delta v(x)} \delta v(x) \quad (12)$$

Poiche' la definizione di

$$\delta \mathcal{F} = \int dx \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta v(x)} \delta v(x)$$

possiamo concludere che i cambi di variabile si ottengono tramite

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta v(x)} = \int dx' \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta u(x')} \frac{\delta u(x')}{\delta v(x)} \quad (13)$$

Notate che, se $u(x')$ fosse una semplice funzione di $v(x')$ (i.e. $u(x') = v(x')^2$), la formula precedente sarebbe ancora corretta. Infatti avremmo

$$u(x') = \int dx \delta(x - x') v(x)^2 \quad (14)$$

$$\delta u(x') = 2 \int dx \delta(x - x') v(x) \delta v(x) \quad (15)$$

e

$$\frac{\delta u(x')}{\delta v(x)} = 2\delta(x - x')v(x) \quad (16)$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta v(x)} = \int dx' \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta u(x')} 2\delta(x - x')v(x) = 2v(x) \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta u(x)} \quad (17)$$

1.2 $\rho^1(1)$ come derivata funzionale

La funzione di partizione nel sistema gran canonico e' scrivibile come

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int d1...dN e^{-\beta V_N} e^{-\beta \sum_i \phi(i)} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N z^*(i) e^{-\beta V_N} d1...dN = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N z^*(i) \prod_{i<j} e(i, j) d1... \quad (18)$$

Effettuiamo ora una variazione di z^* in $z^* + \delta z^*$. La funzione Ξ si trasforma in

$$\Xi(z^* + \delta z^*) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N [z^*(i) + \delta z^*(i)] \prod_{i<j} e(i, j) d1...dN = \quad (19)$$

$$\Xi(z^* + \delta z^*) = \Xi(z^*) + \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \sum_k \delta z^*(k) \prod_{i \neq k} z^*(i) \prod_{i<j} e(i, j) d1...dN \quad (20)$$

o moltiplicando e dividendo per $z^*(k)$

$$\Xi(z^* + \delta z^*) = \Xi(z^*) + \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \sum_k \frac{\delta z^*(k)}{z^*(k)} \prod_{i \neq k} z^*(i) \prod_{i<j} e(i, j) d1...dN \quad (21)$$

Per simmetria, gli integrali sono tutti uguali e otteniamo N termini

$$\Xi(z^* + \delta z^*) = \Xi(z^*) + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{(N-1)!} \int \frac{\delta z^*(1)}{z^*(1)} \prod_{i \neq 1} z^*(i) \prod_{i<j} e(i, j) d1...dN \quad (22)$$

Notiamo anche che se moltiplichiamo e dividiamo per Ξ , possiamo riscrivere

$$\delta \Xi(z^*) = \Xi \int d1 \frac{\delta z^*(1)}{z^*(1)} \rho^1(1) \quad (23)$$

avendo utilizzato la definizione di densita' nel gran canonico

$$\rho^1(1) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{(N-1)!} \int \prod_{i \neq 1} z^*(i) \prod_{i<j} e(i, j) d2...dN \quad (24)$$

da cui possiamo concludere che

$$\frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} = \frac{\Xi}{z^*(1)} \rho^1(1) \quad (25)$$

o in una forma piu' compatta

$$\rho^1(1) = \frac{\delta \ln \Xi}{\delta \ln z^*(1)} \quad (26)$$

1.3 $\rho^2(1, 2)$ come derivata funzionale

Possiamo effettuare una derivazione analoga per la densita' a due punti. Partendo dalla espressione

$$\frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{(N-1)!} \int \prod_{i=2}^N z^*(i) \prod_{i<j} e(i, j) d2...dN \quad (27)$$

possiamo nuovamente derivare funzionalmente rispetto a z^* e questa volta generare $N - 1$ termini equivalenti

$$\delta \left[\frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} \right] = \sum_{N=2}^{\infty} \frac{1}{(N-2)!} \int \delta z^*(2) \prod_{i=3}^N z^*(i) \prod_{i<j} e(i, j) d2 \dots dN \quad (28)$$

da cui

$$\frac{\delta^2 \Xi}{\delta z^*(1) \delta z^*(2)} = \frac{1}{z^*(1) z^*(2)} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{1}{(N-2)!} \int \prod_{i=1}^N z^*(i) \prod_{i<j} e(i, j) d3 \dots dN \quad (29)$$

e dividendo e moltiplicando per Ξ , e considerando la definizione di $\rho^2(1, 2)$,

$$\rho^2(1, 2) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{1}{(N-2)!} \int \prod_{i=1}^N z^*(i) \prod_{i<j} e(i, j) d3 \dots dN \quad (30)$$

otteniamo

$$\frac{\delta^2 \Xi}{\delta z^*(1) \delta z^*(2)} = \frac{\Xi}{z^*(1) z^*(2)} \rho^2(1, 2) \quad (31)$$

da cui

$$\rho^2(1, 2) = \frac{1}{\Xi} z^*(1) z^*(2) \frac{\delta^2 \Xi}{\delta z^*(1) \delta z^*(2)} \quad (32)$$

1.4 $\rho^n(1, 2, n)$ come derivata funzionale

Generalizzando l'espressione precedente otteniamo

$$\rho^n(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\Xi} z^*(1) \dots z^*(n) \frac{\delta^n \Xi}{\delta z^*(1) \dots \delta z^*(n)} \quad (33)$$

2 definizione di $c(r)$ consistente con la equazione di OZ

Iniziamo a derivare/ricordare le relazioni che ci servono per definire c .

- La derivata funzionale di una funzione di \vec{r}' (funzione di \vec{r} , non ad esempio integrale di funzione di \vec{r}) e' la funzione δ , cioe'

$$\frac{\delta f(\vec{r}')}{\delta f(\vec{r})} = \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \quad (34)$$

Se applichiamo questa definizione alla funzione $\ln(z^*(1))$ possiamo scrivere

$$\frac{\delta \ln(z^*(1))}{\delta \ln(z^*(2))} = \delta(1, 2) \quad (35)$$

oppure

$$\frac{\delta z^*(1)}{\delta z^*(2)} = \delta(1, 2) \quad (36)$$

- I cambi di variabile sono scrivibili come

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta f(\vec{r})} = \int d\vec{r}' \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta g(\vec{r}')} \frac{\delta g(\vec{r}')}{\delta f(\vec{r})} \quad (37)$$

che per esempio consente di scrivere

$$\delta(1, 2) = \int d3 \frac{\delta \ln(z^*(1))}{\delta \ln(\rho^1(3))} \frac{\delta \ln(\rho^1(3))}{\delta \ln(z^*(2))} = \int d3 \frac{\delta \ln(z^*(1))}{\delta \rho^1(3)} \frac{\delta \rho^1(3)}{\delta \ln(z^*(2))} \quad (38)$$

- La derivata funzionale

$$\frac{\delta \rho^1(1)}{\delta \ln(z^*(2))} = \rho^1(1)\delta(1, 2) + \rho^1(1)\rho^1(2)h(1, 2) \quad (39)$$

Per mostrare questa identita' occorre ricordare che

$$\rho^1(1) = \frac{z^*(1)}{\Xi} \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} \quad (40)$$

e

$$\rho^2(1, 2) = \frac{z^*(1)z^*(2)}{\Xi} \frac{\delta^2 \Xi}{\delta z^*(1)\delta z^*(2)} \quad (41)$$

da cui

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho^1(1)}{\delta \ln(z^*(2))} &= z^*(2) \frac{\delta \frac{z^*(1)}{\Xi} \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)}}{\delta z^*(2)} = z^*(2) \left[\frac{z^*(1)}{\Xi} \frac{\delta^2 \Xi}{\delta z^*(1)z^*(2)} + \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} \frac{\delta \frac{z^*(1)}{\Xi}}{\delta z^*(2)} \right] \\ &= z^*(2) \left[\frac{z^*(1)}{\Xi} \frac{\delta^2 \Xi}{\delta z^*(1)z^*(2)} + \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} \frac{1}{\Xi^2} \left[\frac{\delta z^*(1)}{\delta z^*(2)} \Xi - z^*(1) \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(2)} \right] \right] \\ &= \rho^2(1, 2) + \frac{z^*(2)}{\Xi} \frac{\delta \Xi}{\delta z^*(1)} \delta(1, 2) - \rho^1(1)\rho^1(2) \\ &= \rho^1(1)\rho^1(2) [g(r) - 1] + \rho^1(1)\delta(1, 2) \\ &= \rho^1(1)\rho^1(2)h(1, 2) + \rho^1(1)\delta(1, 2) \end{aligned} \quad (42)$$

2.1 Definizione di $c(1, 2)$

A questo punto possiamo dare una definizione (che ci sara' utile in futuro) di $c(1, 2)$ come derivata funzionale

$$c(1, 2) \equiv \frac{\delta \ln[\rho^1(1)/z^*(1)]}{\delta \rho^1(2)} \quad (43)$$

o equivalentemente

$$c(1, 2) \equiv \frac{\delta \ln[\rho^1(1)]}{\delta \rho^1(2)} - \frac{\delta \ln[z^*(1)]}{\delta \rho^1(2)} = \frac{1}{\rho^1(1)} \frac{\delta \rho^1(1)}{\delta \rho^1(2)} - \frac{\delta \ln[z^*(1)]}{\delta \rho^1(2)} = \frac{\delta(1, 2)}{\rho^1(1)} - \frac{\delta \ln[z^*(1)]}{\delta \rho^1(2)} \quad (44)$$

dove abbiamo fatto uso della definizione di δ precedentemente richiamata. Risolvendo per $\frac{\delta \ln[z^*(1)]}{\delta \rho^1(2)}$ troviamo

$$\frac{\delta \ln[z^*(1)]}{\delta \rho^1(2)} = \frac{\delta(1, 2)}{\rho^1(1)} - c(1, 2)$$

Prendiamo ora la Eq.38 e sostituiamo in essa il precedente risultato ed il risultato dell'Eq.39

$$\delta(1, 2) = \int d3 \frac{\delta \ln[z^*(1)]}{\delta \rho^1(3)} \frac{\delta \rho^1(3)}{\delta \ln[z^*(2)]} \quad (45)$$

$$\delta(1, 2) = \int d3 \left[\frac{\delta(1, 3)}{\rho^1(1)} - c(1, 3) \right] [\rho^1(3)\delta(3, 2) + \rho^1(3)\rho^1(2)h(3, 2)] \quad (46)$$

Svolgendo i prodotti,

$$\delta(1, 2) = \int d3 (47)$$

$$\left[\frac{\delta(1, 3)}{\rho^1(1)} \rho^1(3)\delta(3, 2) + \frac{\delta(1, 3)}{\rho^1(1)} \rho^1(3)\rho^1(2)h(3, 2) - c(1, 3)\rho^1(3)\delta(3, 2) - c(1, 3)\rho^1(3)\rho^1(2)h(3, 2) \right]$$

ed integrando facendo uso delle proprieta' della funzione $\delta(3, 2)$ si ottiene

$$\cancel{\delta(1, 2)} = \cancel{\delta(1, 2)} + \cancel{\rho^1(2)}h(1, 2) - c(1, 2)\cancel{\rho^1(2)} - \int d3 c(1, 3)\rho^1(3)\cancel{\rho^1(2)}h(3, 2) \quad (48)$$

che coincide con la equazione di OZ, confermando che la definizione funzionale di $c(r)$ data dalla Eq.43 e' quella corretta.

2.2 Un by-product: La relazione di Yvon (Fluttuazione-Dissipazione)

Nel paragrafo precedente abbiamo discusso la Eq. 39,

$$\frac{\delta\rho^1(1)}{\delta\ln(z^*(2))} = \rho^1(1)\delta(1,2) + \rho^1(1)\rho^1(2)h(1,2) \quad (49)$$

Dalla definizione di derivata funzionale, possiamo scrivere

$$\delta\rho^1(1) = \int \frac{\delta\rho^1(1)}{\delta\ln(z^*(2))} \delta\ln(z^*(2)) d2 \quad (50)$$

e poiche' $z^*(2) = ze^{-\beta\phi(2)}$

$$\delta\ln(z^*(2)) = -\beta\delta\phi(2) \quad (51)$$

Sostituendo nella Eq. 50 e utilizzando la Eq. 38 troviamo

$$\delta\rho^1(1) = \int [\rho^1(1)\delta(1,2) + \rho^1(1)\rho^1(2)h(1,2)] [-\beta\delta\phi(2)] d2 = \quad (52)$$

$$= -\beta\rho(1)\delta\phi(1) - \beta \int \rho^1(1)\rho^1(2)h(1,2)\delta\phi(2)d2 \quad (53)$$

Se assumiamo che la perturbazione e' piccola, allora possiamo trasformare le varie quantita' nei loro valori all'equilibrio ottenendo la cosiddetta equazione di Yvon

$$\delta\rho^1(1) = -\beta\rho\delta\phi(1) - \beta\rho^2 \int h(1,2)\delta\phi(2)d2 \quad (54)$$

In trasformata di Fourier, riconoscendo l'integrale come una convoluzione, la equazione precedente si trasforma in

$$\delta\hat{\rho}(\vec{k}) = -\beta\rho\delta\hat{\phi}(\vec{k}) - \beta\rho^2\hat{h}(\vec{k})\delta\hat{\phi}(\vec{k}) \quad (55)$$

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

$$\delta\hat{\rho}(\vec{k}) = -\beta\rho\delta\hat{\phi}(\vec{k})S(\vec{k}) \quad (56)$$

La equazione di Yvon mostra come, in risposta lineare, la fluttuazione di densita' generata da una perturbazione e' proporzionale a $S(\vec{k})$, ed e' un caso del teorema piu' generale di fluttuazione e dissipazione che studieremo piu' in la.

3 Chiusure come espansioni funzionali

3.1 Introduzione

Percus, negli anni '60, mostro' come fosse possibile stabilire relazioni approssimate tra $c(r)$ e $v(r)$ facendo uso di espansioni funzionali. Alla base c'e' la considerazione che $\rho g(r)$ e' la densita' locale a distanza r dalla origine, condizionata dal fatto che all'origine e' presente una particella.

Percus suggerì di guardare al cambio di densita' indotta nel sistema di N particelle connesso alla "accensione" di una particella nell'origine, o equivalentemente, nell'aggiunta di un potenziale esterno $\phi(i) = v(0, i)$, dove $v(0, i)$ e' il potenziale tra la particella aggiunta nell'origine e la particella i -esima. In questa maniera, il sistema in presenza di campo e' equivalente ad un sistema di $N + 1$ particelle, essendo $V_{N+1} = V_N + \sum_i^N \phi(i)$ [dove V e' $\sum_{i<j} v(i, j)$]. Scriviamo la funzione di partizione nell'insieme gran canonico in presenza della perturbazione scelta

$$\Xi(\phi) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int d1...dN e^{-\beta V_N} e^{-\beta \sum_i^N \phi(i)} \quad (57)$$

Come sappiamo la funzione di partizione in un sistema isotropico e' invariante per traslazione, e dunque possiamo moltiplicare e dividere per $\int d0/V$, e poi sostituire $M = N + 1$, ottenendo cosi'

$$\begin{aligned} \Xi(\phi) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int d1...dN e^{-\beta V_{N+1}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{V N!} \int d0 d1...dN e^{-\beta V_M} \\ &= \sum_{M=1}^{\infty} \frac{M z^M}{z V (N+1)!} \int d1 d2...dM e^{-\beta V_M} = \end{aligned} \quad (58)$$

moltiplicando e dividendo per $\Xi(0)$ e utilizzando la definizione di $\langle N \rangle$

$$\Xi(\phi) = \Xi(0) \frac{\rho}{z}$$

Una analoga relazione tra la densita' in un punto in presenza ed in assenza della perturbazione si puo' ottenere confrontando

$$\rho^2(0, 1|0) = \frac{1}{\Xi(0)} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{z^N}{(N-2)!} \int d3...dN e^{-\beta V_N}$$

con

$$\rho^1(1|\phi) = \frac{1}{\Xi(\phi)} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^N}{(N-1)!} \int d2\dots dN e^{-\beta V_N} e^{-\beta \sum_i^N \phi(i)}$$

Quest'ultima relazione puo' essere riscritta, sostituendo $M = N+1$ e utilizzando $\Xi(\phi) = \Xi(0) \frac{z}{\rho}$ come

$$\rho^1(1|\phi) = \frac{1}{\Xi(\phi)} \sum_{M=2}^{\infty} \frac{z^M}{z(M-2)!} \int d3\dots dM e^{-\beta V_M} = \frac{z}{\Xi(0)\rho} \sum_{M=2}^{\infty} \frac{z^M}{z(M-2)!} \int d3\dots dM e^{-\beta V_M}$$

da cui

$$\boxed{\rho^1(1|\phi) = \frac{1}{\rho} \rho^2(0, 1|0)} \quad (59)$$

o, per sistemi che quando non perturbati sono isotropici

$$\boxed{\rho^1(1|\phi) = \rho g(0, 1)} \quad (60)$$

Questa relazione, la formulazione matematica della idea di Percus, ci dice che la *variazione* di densita' $\Delta\rho^1$ che si genera in un punto accendendo una perturbazione nella origine e' $\rho^1(1|\phi) - \rho^1(1|0) = \rho g(0, 1) - \rho^1(1|0)$, o, utilizzando il fatto che per sistemi isotropici $\rho^1(1|0) = \rho$,

$$\Delta\rho^1 = \rho h(0, 1) \quad (61)$$

che ci offre una nuova interpretazione della funzione $h(r)$.

La Eq.61 suggerisce anche la possibilita' di utilizzare espansioni funzionale per derivare relazioni approssimate che coinvolgano h . Nel seguito ne elenchiamo alcune

3.2 Di nuovo Yvon

La Equazione di Yvon puo' essere ottenuta come espansione di $\Delta\rho^1$ in potenze di $\Delta\phi$

Se ripartiamo dalla relazione esatta

$$\delta\rho^1(1) = -\beta\rho(1)\delta\phi(1) - \beta \int \rho^1(1)\rho^1(2)h(1, 2)\delta\phi(2)d2 \quad (62)$$

che avevamo precedentemente ricavato (Eq. 53), e identifichiamo $\delta\rho^1(1)$ con $\Delta\rho^1$ e $\delta\phi(1)$ con $v(0, 1)$ troviamo

$$h(0, 1) = -\beta v(0, 1) - \beta\rho \int h(1, 2)v(0, 2)d2 \quad (63)$$

che coincide con la equazione di OZ identificando

$$c(0, 1) = -\beta v(0, 1) \quad (64)$$

Questa chiusura funziona per potenziali morbidi, per i quali l'espansione in $v(0, 1)$ troncata al primo ordine e' ragionevole. Per potenziali discontinui, o con un significativo volume escluso, e' improbabile che una espansione in una funzione singolare converga al primo ordine.

3.3 La chiusura PY

La chiusura PY nasce dall'espansione di $\frac{\rho^1(1|\phi)}{z^*(1)}$ in potenze di $\Delta\rho^1$ e utilizzando la definizione di $c(1, 2)$ come derivata funzionale.

Infatti,

$$\frac{\rho^1(1|\phi)}{z^*(1)} = \frac{\rho^1(1|0)}{z} + \int_{\phi=0} \left(\frac{\delta}{\delta\rho^1(2|\phi)} \frac{\rho^1(1|\phi)}{z^*(1)} \right) \Delta\rho^1 d2 \quad (65)$$

Moltiplicando e dividendo per $\frac{\rho^1(1|\phi)}{z^*(1)}$ dentro l'integrale si ottiene

$$\frac{\rho^1(1|\phi)}{z^*(1)} = \frac{\rho^1(1|0)}{z} + \int_{\phi=0} \left(\frac{\rho^1(1|\phi)}{z^*(1)} \frac{\delta}{\delta\rho^1(2|\phi)} \log \left[\frac{\rho^1(1|\phi)}{z^*(1)} \right] \right) \Delta\rho^1 d2 \quad (66)$$

e riconoscendo la definizione di c si ottiene

$$\frac{\rho g(0, 1)}{ze^{-\beta v(0, 1)}} = \frac{\rho^1(1|0)}{z} + \int \left(\frac{\rho^1(1|0)}{z} c(1, 2) \right) \rho h(2, 0) d2 \quad (67)$$

$$g(0, 1)e^{\beta v(0, 1)} = 1 + \int c(1, 2)\rho h(2, 0)d2$$

dove abbiamo anche fatto uso del fatto che $z^* = ze^{-\beta v(0, 1)}$ e della relazione in Eq.60.

La equazione precedente fornisce una relazione tra c e v e g , con l'aiuto dell' equazione di OZ.

$$g(0, 1)e^{\beta v(0, 1)} = g(0, 1) - c(0, 1) \quad (68)$$

$$c(0, 1) = \left(1 - e^{\beta v(0, 1)} \right) g(0, 1)$$

$$\boxed{c(\vec{r}) = \left(1 - e^{\beta v(\vec{r})} \right) g(\vec{r})}$$

Questa chiusura prende il nome di chiusura di Percus-Yevick ed e' particolarmente indicata per potenziali a corto range. E' interessante notare come anche nella chiusura PY, $c(r)$ e' nulla quando il potenziale e' nullo. Nel caso del potenziale di sfere dure, questo vuol dire che $c(r) = 0$ per $r > \sigma$, una condizione complementare a $g(r) = 0$ per $r < \sigma$.

3.4 La chiusura HNC

La chiusura HNC (hyper-netted chain) si ottiene sviluppando il logaritmo di $\frac{\rho^1(1|\phi)}{z^*(1)}$, in modo tale che la derivata funzionale, valutata in assenza di perturbazione, sia proprio $c(1, 2)$. In modo del tutto analogo alla derivazione PY abbiamo

$$\ln \left[\frac{\rho^1(1|\phi)}{z^*(1)} \right] = \ln \left[\frac{\rho^1(1|0)}{z} \right] + \int \left(\frac{\delta}{\delta \rho^1(2|\phi)} \log \left[\frac{\rho^1(1|\phi)}{z^*(1)} \right] \right)_{\phi=0} \Delta \rho^1 d2 \quad (69)$$

che possiamo riscrivere come

$$\ln \left[\frac{\rho g(0, 1)}{z e^{-\beta v(0,1)}} \right] = \ln \left[\frac{\rho^1(1|0)}{z} \right] + \int c(1, 2) \rho h(2, 0) d2 \quad (70)$$

per cui

$$\ln[g(0, 1)] = -\beta v(0, 1) + \int (c(1, 2)) \rho h(2, 0) d2 \quad (71)$$

o, facendo uso della equazioni di OZ

$$\ln[g(0, 1)] = -\beta v(0, 1) + h(0, 1) - c(0, 1) \quad (72)$$

che fornisce come relazione per c

$$c(0, 1) = -\beta v(0, 1) + h(0, 1) - \ln[h(0, 1) + 1] \quad (73)$$

$$\boxed{c(\vec{r}) = -\beta v(\vec{r}) + h(\vec{r}) - \ln[h(\vec{r}) + 1]}$$

E' interessante notare che quando $h(0, 1)$ e' piccolo rispetto ad uno, la chiusura di HNC coincide con la chiusura $c(r) = -\beta v(r)$.