

# MECCANICA STATISTICA DI UN FLUIDO SEMPLICE ALL'EQUILIBRIO

## Contents

<b>1</b>	<b>Energia libera</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Funzione di partizione configurazionale</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Equazione di stato</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Fluttuazione dell'energia nell'insieme canonico</b>	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>La distribuzione di Maxwell-Boltzmann</b>	<b>9</b>
<b>6</b>	<b>Insieme isoterma-isobarico</b>	<b>10</b>
<b>7</b>	<b>Insieme gran canonico</b>	<b>12</b>

<b>8</b>	<b>Densità locale di particelle in un campo esterno</b>	<b>16</b>
<b>9</b>	<b>Formula barometrica</b>	<b>20</b>
<b>10</b>	<b>Funzione di correlazione</b>	<b>22</b>
<b>11</b>	<b>Funzione di distribuzione (radiale) di coppia</b>	<b>27</b>
<b>12</b>	<b>Espansione del viriale</b>	<b>31</b>
<b>1</b>	<b>Energia libera</b>	

$$F = -kT \log Z(\beta) \quad (1)$$

## 2 Funzione di partizione configurazionale

Consideriamo un sistema di particelle con una hamiltoniane del tipo

$$H = K(p) + U(q), \quad (2)$$

dove

$$K(p) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (3)$$

e

$$U(q) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (4)$$

sono rispettivamente l'energia cinetica e l'energia potenziale. Nell'equazione precedente  $\phi(r)$  è il potenziale di interazione tra coppie di particelle. In questo caso, la funzione di partizione canonica fattorizza

$$Z = \left( \int e^{-\beta K(p)} dp \right) \left( \int e^{-\beta U(q)} dq \right)$$

Per un sistema di  $N$  particelle identiche, conviene assorbire  $N!$  nel secondo termine ponendo  $dq = d^{3N}q/N!$ , mentre il primo termine è lo stesso del gas ideale. Allora si ha

$$Z = Z_K Z_C \quad (5)$$

dove

$$Z_K = (2\pi mkT)^{3N/2} \quad (6)$$

e

$$Z_C = \int e^{-\beta U(q)} dq \quad (7)$$

è detta *funzione di partizione configurazionale*.

Per il gas ideale in un recipiente di volume  $V$

$$Z_C = \frac{V^N}{N!} \quad (\text{gas ideale}) \quad (8)$$

### 3 Equazione di stato

Dalla relazione termodinamica

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (9)$$

si ottiene

$$\beta P = \frac{\partial \log Z}{\partial V} = \frac{\partial \log Z_C}{\partial V}. \quad (10)$$

Questa è l'equazione di stato del sistema. Per un gas ideale, riotteniamo l'equazione usuale

$$\beta P = \rho, \quad \rho = \frac{N}{V}. \quad (11)$$

## 4 Fluttuazione dell'energia nell'insieme canonico

La caratteristica più importante della distribuzione canonica è che essa è concentrata nell'intorno del valor medio di energia

$$U = \langle H \rangle = \frac{1}{Z} \int H(x) e^{-\beta H(x)} dx, \quad (12)$$

come illustrato in figura 1. Per mostrare questo, incominciamo con l'osservare che da

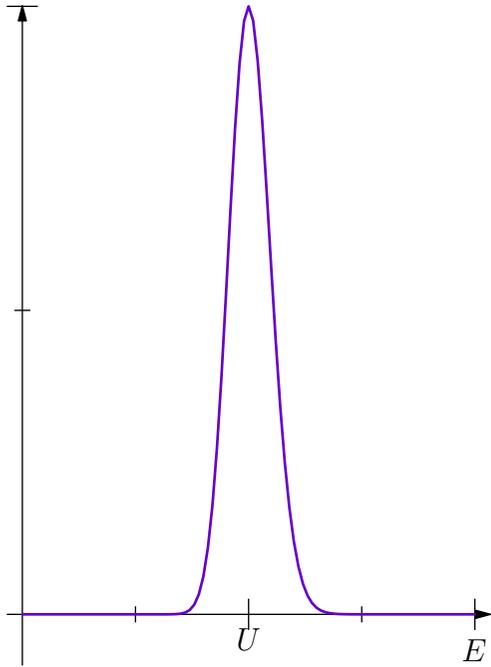
$$Z(\beta) = \int e^{-\beta H(x)} dx$$

si ottiene

$$\frac{dZ}{d\beta} = - \int H(x) e^{-\beta H(x)} dx = -Z \langle H \rangle,$$

da cui

$$\langle H \rangle = - \frac{d \log Z}{d\beta}. \quad (13)$$



*Figure 1: Grafico della densità canonica  $\rho_\beta(E)$ .*

Se deriviamo ancora una volta otteniamo

$$\begin{aligned}
 -\frac{d}{d\beta} \langle H \rangle &= -\frac{d}{d\beta} \left[ \frac{1}{Z} \int H(x) e^{-\beta H(x)} dx \right] \\
 &= \frac{1}{Z^2} \frac{dZ}{d\beta} Z \langle H \rangle - \frac{1}{Z} (-Z \langle H^2 \rangle) \\
 &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \equiv \langle (\delta H)^2 \rangle,
 \end{aligned}$$

che è la varianza dell'energia. Essendo  $\langle H \rangle = U$ , l'energia interna termodinamica, il calcolo della varianza dell'energia è ricondotto alla derivata dell'energia interna rispetto a  $\beta$ :

$$\begin{aligned}\langle (\delta H)^2 \rangle &= -\frac{d}{d\beta} \langle H \rangle = -\frac{\partial U}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial U}{\partial T} \frac{dT}{d\beta} = -C_v \frac{d}{d\beta} \frac{1}{k\beta} \\ &= C_v \frac{1}{k\beta^2} = kT^2 N c_v.\end{aligned}$$

Riassumendo,

$$U = \langle H \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \tag{14}$$

$$\langle (\delta H)^2 \rangle = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} = kT^2 C_v \tag{15}$$

La dispersione (fluttuazione) media dell'energia è

$$\overline{\delta H} \equiv \sqrt{\langle (\delta H)^2 \rangle} = \sqrt{kT^2 C_v}. \tag{16}$$

ed è dunque di ordine  $N^{1/2}$ . Quindi la dispersione relativa è

$$\frac{\overline{\delta H}}{\langle H \rangle} = \sqrt{\frac{kT^2 C_v}{U^2}}. \quad (17)$$

Ad esempio, per un gas perfetto  $C_v \approx Nk$ ,  $U \approx NkT$  e perciò

$$\frac{\overline{\delta H}}{\langle H \rangle} = \sqrt{\frac{kT^2 Nk}{N^2 k^2 T^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Dunque nel limite termodinamico, le fluttuazioni dell'energia vanno a zero.

## 5 La distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Mediante la distribuzione canonica si possono calcolare i valori medi di quantità fisiche arbitrarie (non necessariamente funzioni dell'energia). Una quantità molto importante è la distribuzione empirica delle velocità

in un gas

$$f(\mathbf{v}) = \sum_{i=1}^N \delta\left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} - \mathbf{v}\right)$$

Per un gas ideale

$$\begin{aligned}\langle f(\mathbf{v}) \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N \int_{\Gamma} \delta\left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} - \mathbf{v}\right) e^{-\beta \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N!} \\ &= N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}\right\}\end{aligned}$$

## 6 Insieme isoterma-isobarico

Consideriamo il caso in cui nel microcanonico si vincoli il volume  $V$  con variabile coniugata la  $\beta p$ , dove  $p$  è la pressione. Allora la funzione di partizione di questo insieme è

$$Z_G = \int dV \int e^{-\beta[H(x)+pV]} dx \quad (18)$$

e

$$\log Z_G = -\frac{U - TS + pV}{kT} = -\frac{G}{kT} \quad (19)$$

dove  $G = G(T, p, N)$  è l'energia libera di Gibbs.

Possiamo facilmente ottenere le relazioni

$$V = \langle \mathbf{V} \rangle = -\frac{\partial \log Z_G}{\partial(\beta p)} \quad (20)$$

$$\langle (\delta \mathbf{V})^2 \rangle \equiv \langle \mathbf{V}^2 \rangle - \langle \mathbf{V} \rangle^2 = \frac{\partial^2 \log Z_G}{\partial(\beta p)^2} = kT^2 V \kappa_T, \quad (21)$$

dove

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$$

è la compressibilità isoterma.

## 7 Insieme gran canonico

$$\int dx \rightarrow \sum_{N=1}^{\infty} \int dx,$$

da cui,

$$Z_{GC} = \sum_{n=1}^{\infty} \int e^{-\beta[H_n(x) - \mu n]} dx = \sum_{K=1}^{\infty} e^{\beta\mu K} \int e^{-\beta H_K(x)} dx \quad (22)$$

(dove abbiamo messo in evidenza la dipendenza dell'energia dal numero di particelle e, per comodità, cambiato nome all'indice di somma). Nel limite termodinamico

$$\log Z_{GC} = -\beta(U - TS - \mu N) = -\beta\Omega, \quad (23)$$

dove  $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$  è il potenziale gran-canonico e

$$N = \langle n \rangle = \frac{\partial \log Z_{GC}}{\partial(\beta\mu)} \quad (24)$$

è il numero medio di particelle. Ricordando che  $\Omega = -pV$ , la (23) può essere riscritta come

$$\beta PV = \log Z_{GC}. \quad (25)$$

Inoltre, introducendo la *fugacità*

$$z = e^{\beta\mu}, \quad (26)$$

si ha

$$N = z \frac{\partial \log Z_{GC}}{\partial z} \quad (27)$$

per il numero medio di particelle e

$$Z_{GC} = \sum_{K=1}^{\infty} Z_K z^K, \quad (28)$$

per il potenziale gran-canonical, dove  $Z_K$  è la funzione di partizione canonica per  $K$  particelle.

Con la tecnica già collaudata per energia e volume, si può verificare facilmente che la formula per la fluttuazione del numero di particelle è

$$\langle (\delta N)^2 \rangle \equiv \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial (\beta \mu)} = kT \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T. \quad (29)$$

Si lascia come esercizio mostrare che

$$\langle (\delta N)^2 \rangle = \frac{N^2}{V} kT \kappa_T \quad (30)$$

dove  $\kappa_T$  è la compressibilità isoterma.

**Gas ideale** Come esercizio, calcoliamo la funzione di partizione gran canonica del gas ideale. Sulla base di un calcolo già fatto che riportiamo per completezza,

$$\begin{aligned} Z &= \int_{\Gamma} e^{-\beta H(x)} dx = \int_{\Gamma} e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N!} \\ &= \frac{V^N}{N!} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p^2 / (2m)} dp \right)^{3N} = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}. \end{aligned} \quad (31)$$

abbiamo

$$Z_{GC} = \sum_{K=1}^{\infty} Z_K z^K = \sum_{K=1}^{\infty} \frac{V^K}{K!} \left[ \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^K z^K = \exp \left[ \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} V z \right]$$

Prendendone il logaritmo, la (23) diventa

$$\log Z_{GC} = \frac{pV}{kT} = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} V z$$

Per poter esprimere il risultato in termini delle variabili usuali, calcoliamo il valor medio di particelle come funzione della fugacità:

$$N = z \frac{\partial \log Z_{GC}}{\partial z} = z \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} V.$$

Da questa equazione, otteniamo  $z$  come funzione di  $N$  e la sostituiamo nell'equazione precedente, ottenendo così l'usuale equazione di stato di un gas ideale

$$pV = NkT.$$

## 8 Densità locale di particelle in un campo esterno

Consideriamo un sistema di  $N$  particelle immerso in un campo di forze esterne con energia potenziale

$$U_{\text{ext}} = - \sum_i \phi(\mathbf{q}_i)$$

(il segno meno a secondo membro è scelto solo per ragioni di convenienza). Allora l'energia potenziale  $U$  del sistema deve essere aumentata di questo termine,

$$U \rightarrow U + U_{\text{ext}}$$

e quindi l'hamiltoniana del sistema risulta

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(q) - \sum_i \phi(\mathbf{q}_i),$$

dove  $q = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ .

la densità locale di particelle è

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{Q}_i). \quad (32)$$

e il numero di particelle  $n_\Delta$  in una qualunque regione spaziale  $\Delta$  è ottenuto dalla densità locale per integrazione:

$$N_\Delta = \int_{\Delta} n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \sum_i \mathbb{1}_\Delta(\mathbf{q}_i)$$

(essendo  $\mathbb{1}_\Delta(\mathbf{r})$  la funzione caratteristica dell'insieme  $\Delta$ , cioè la funzione che vale 1 se  $\mathbf{r} \in \Delta$  e 0 altrimenti). Il valor medio di  $n(\mathbf{r})$  nell'insieme canonico è

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle n(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{Z} \int n(\mathbf{r}) e^{-\beta H} dx. \quad (33)$$

Vogliamo trovare una formula che permetta di calcolare  $\rho(\mathbf{r})$ .

In primo luogo, riscriviamo l'energia come

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(q) - \int n(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}'$$

e usiamo la (5) nella (33):

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \frac{1}{Z_K Z_C} Z_K \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) e^{-\beta[U(q) - \int \mathbf{n}(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}']} dq \\ &= \frac{1}{Z_C} \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) e^{-\beta U(q)} e^{\int \mathbf{n}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} dq,\end{aligned}\tag{34}$$

dove abbiamo assorbito la costante  $\beta$  nel campo  $u(\mathbf{r})$  (cioè abbiamo definito  $u(\mathbf{r}) \equiv \beta \phi(\mathbf{r})$ ) e  $Z_C$  è la funzione di partizione configurazionale

$$Z_C = \int e^{-\beta U(q)} e^{\int \mathbf{n}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} dq\tag{35}$$

Adesso mostriamo che la formula (34) si può ottenere per opportuna derivazione della funzione di partizione, generalizzando un trucco che abbiamo già usato.

Calcoliamo la derivata funzionale di  $Z_C$  rispetto a  $u(\mathbf{r})$ :

$$\frac{\delta Z_C}{\delta u(\mathbf{r})} = \int e^{-\beta U(q)} \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{r})} e^{\int \mathbf{n}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} dq$$

Applicando la regola della derivata della funzione composta e tenendo conto della (sola) regola (rilevante) del calcolo funzionale,

$$\frac{\delta u(\mathbf{r}')}{\delta u(\mathbf{r})} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (36)$$

otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{r})} e^{\int n(\mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'} &= e^{\int n(\mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'} \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{r})} \int n(\mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}' \\ &= e^{\int n(\mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'} \int n(\mathbf{r}') \frac{\delta u(\mathbf{r}')}{\delta u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}' \\ &= e^{\int n(\mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'} n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Dunque,

$$\frac{\delta Z_C}{\delta u(\mathbf{r})} = \int n(\mathbf{r}) e^{-\beta U(q)} e^{\int n(\mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'} d\mathbf{q} \quad (37)$$

Il confronto con la (34) fornisce la seguente formula per il valor medio della densità del gas:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{Z_C} \frac{\delta Z_C}{\delta u(\mathbf{r})} = \frac{\delta \log Z_C}{\delta u(\mathbf{r})} = -\beta \frac{\delta F}{\delta u(\mathbf{r})}. \quad (38)$$

Questo è proprio quello che cercavamo.

## 9 Formula barometrica

Per un gas ideale  $Z_C$  può essere facilmente calcolata:

$$Z_C = \int e^{\int n(\mathbf{r})u(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}} d\mathbf{q} = \frac{1}{N!} \int e^{\sum_i u(\mathbf{q}_i)} d^{3N}\mathbf{q} = \frac{1}{N!} \left( \int e^{u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \right)^N .$$

Passando al logaritmo

$$\log Z_C = N \log \left( \int e^{u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \right) - \log N!$$

e quindi alla sua derivata

$$\frac{\delta \log Z_C}{\delta u(\mathbf{r})} = N \frac{\beta e^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}},$$

otteniamo

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \rho(\mathbf{r}) = \frac{N e^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}}, \quad (39)$$

che, combinata con la (11), porta all'equazione di stato

$$\beta p = \rho(\mathbf{r}).$$

Per esempio, per un recipiente cilindrico di area  $A$  e di altezza verticale infinita in un campo gravitazionale costante diretto verso l'alto il campo  $u$  è  $-\beta mgz$ . Quindi,

$$\int e^{u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} = A \int_0^\infty e^{-\beta mgz} dz = \frac{A}{\beta mg}.$$

Allora

$$\rho(z) = \beta mg \frac{N}{A} e^{-\beta mgz} \quad \text{e} \quad p = mg \frac{N}{A} e^{-\beta mgz}.$$

Questa è la cosiddetta formula barometrica.

## 10 Funzione di correlazione

Il metodo esposto in 8 è molto utile per determinare le caratteristiche statistiche della variabile  $n(\mathbf{r})$  anche in assenza di un campo esterno reale. Si introduce un campo esterno  $u$  come un artificio per creare un'inomogeneità nel sistema e sondare la sua risposta e poi lo si pone uguale a zero.

Con questo trucco possiamo calcolare la funzione di correlazione della densità

$$R(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \equiv \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{s}) \rangle = \frac{1}{Z_C} \int n(\mathbf{r})n(\mathbf{s})e^{-\beta U(q)} dq. \quad (40)$$

Basta infatti considerare

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_C} \frac{\delta^2 Z_C[u]}{\delta u(\mathbf{s})\delta u(\mathbf{r})} &= \frac{1}{Z_C} \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{s})} \int n(\mathbf{r})e^{-\beta U(q)} e^{\int n(\mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'} dq \\ &= \frac{1}{Z_C} \int n(\mathbf{r})n(\mathbf{s})e^{-\beta U(q)} e^{\int n(\mathbf{r}')u(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'} dq \end{aligned}$$

Vediamo allora che

$$R(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \frac{1}{Z_C} \frac{\delta^2 Z_C[u]}{\delta u(\mathbf{s}) \delta u(\mathbf{r})} \Big|_{u=0} \quad (41)$$

Quindi, se sappiamo calcolare la funzione di partizione in campo esterno, possiamo ottenere da essa la funzione di correlazione della densità.

Un altro estimatore del grado di correlazione delle particelle è la cosiddetta funzione di correlazione “sottratta” (o covarianza)

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \equiv \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{s}) \rangle - \langle n(\mathbf{r}) \rangle \langle n(\mathbf{s}) \rangle \quad (42)$$

Poiché

$$\begin{aligned} \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{s}) \rangle - \langle n(\mathbf{r}) \rangle \langle n(\mathbf{s}) \rangle &= \langle (n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle) (n(\mathbf{s}) - \langle n(\mathbf{s}) \rangle) \rangle \\ &\equiv \langle \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{s}) \rangle, \end{aligned}$$

$C(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  è un estimatore delle correlazioni tra le fluttuazioni  $\delta n$  della densità in due punti dello spazio  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{s}$ .

Questa funzione può essere determinata dalla funzione di correlazione  $C(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  e dal valor medio della densità (38) a campo nullo

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \rho(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta \log Z_C}{\delta u(\mathbf{r})} \right|_{u=0} \quad (43)$$

A campo nullo,  $\rho(\mathbf{r})$  non è altro che la densità costante del gas  $n = N/V$ , come si vede immediatamente dalla (39) per il gas ideale

$$\rho(\mathbf{r}) = \left. \frac{N e^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})} d^3 \mathbf{r}} \right|_{u=0} = \frac{N}{V},$$

essendo  $\int d^3 \mathbf{r} = V$ .

Un modo diretto per la calcolare  $C(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  emerge dalla seguente osservazione. Si consideri la derivata seconda

$$\frac{\delta^2 \log Z_C}{\delta u(\mathbf{s}) \delta u(\mathbf{r})} = -\frac{1}{Z_C^2} \frac{\delta Z_C}{\delta u(\mathbf{s})} \frac{\delta Z_C}{\delta u(\mathbf{r})} + \frac{1}{Z_C} \frac{\delta^2 Z_C}{\delta u(\mathbf{s}) \delta u(\mathbf{r})} \quad (44)$$

Il primo termine è

$$-\frac{1}{Z_C^2} \frac{\delta Z_C}{\delta u(\mathbf{s})} \frac{\delta Z_C}{\delta u(\mathbf{r})} = -\langle n(\mathbf{r}) \rangle \langle n(\mathbf{s}) \rangle$$

mentre per il secondo si ha

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Z_C} \frac{\delta^2 Z_C}{\delta u(\mathbf{s}) \delta u(\mathbf{r})} &= \frac{1}{Z_C} \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{s})} \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) e^{-\beta U(q)} e^{\int \mathbf{n}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} d q \\
 &= \frac{1}{Z_C} \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{s}) e^{-\beta U(q)} e^{\int \mathbf{n}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} d q \\
 &= \langle \mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{s}) \rangle
 \end{aligned}$$

Allora (44) è proprio la funzione di correlazione sottratta. Tenuto conto della (38), vediamo che  $C(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  è anche la derivata del valor medio della densità. In conclusione,

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \left. \frac{\delta^2 \log Z_C[u]}{\delta u(\mathbf{s}) \delta u(\mathbf{r})} \right|_{u=0} = \left. \frac{\delta \rho(\mathbf{r})[u]}{\delta u(\mathbf{s})} \right|_{u=0}. \quad (45)$$

Come esercizio, calcoliamo la funzione di correlazione sottratta per il

gas ideale. Abbiamo

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta\rho(\mathbf{r})[u]}{\delta u(\mathbf{s})} &= \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{s})} \frac{Ne^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})}d^3\mathbf{r}} \\
 &= \frac{Ne^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})}d^3\mathbf{r}}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}) + Ne^{u(\mathbf{r})} \left[ -\frac{1}{\left(\int e^{u(\mathbf{r})}d^3\mathbf{r}\right)^2} \right] \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{s})} \int e^{u(\mathbf{r})}d^3\mathbf{r} \\
 &= \frac{Ne^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})}d^3\mathbf{r}}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}) + Ne^{u(\mathbf{r})} \left[ -\frac{1}{\left(\int e^{u(\mathbf{r})}d^3\mathbf{r}\right)^2} \right] e^{u(\mathbf{s})}.
 \end{aligned}$$

Quindi

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \left. \frac{\delta\rho(\mathbf{r})[u]}{\delta u(\mathbf{s})} \right|_{u=0} = \frac{N}{V}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}) - \frac{N}{V^2} = n\delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}) - \frac{1}{N}n^2 \quad (46)$$

essendo  $\rho = N/V$  la densità costante di equilibrio. Nel limite termodinamico  $N \rightarrow \infty$ ,  $n = N/V = cost.$ ,

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = n\delta(\mathbf{r} - \mathbf{s})$$

Dunque, in assenza di interazione tra le particelle (o trascurabile), non ci sono correlazioni tra le fluttuazioni del gas in punti diversi dello spazio. L'interazione tra le particelle comporta un "allargamento" della delta di Dirac, ma comunque ad una funzione che è praticamente nulla al di fuori di un certo intervallo di  $\mathbf{r} - \mathbf{s}$ .

## 11 Funzione di distribuzione (radiale) di coppia

Dal momento che il supporto spaziale di  $C(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  è (essenzialmente) finito, la sua trasformata di Fourier,

$$\hat{C}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{s})} S(\mathbf{r}, \mathbf{s}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{s} \quad (47)$$

definita come integrale doppio sullo spazio moltiplicato una potenza inversa del volume  $\int d^3\mathbf{r} = V$ , è una quantità intensiva che diventa indipendente da  $V$  nel limite di volume grande. Per un gas ideale

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \rho\delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}) - \frac{1}{N}\rho^2,$$

da cui

$$\widehat{C}(\mathbf{k}) = \rho + \rho^2 (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}).$$

(nel limite di  $V$  molto grande). Per un fluido isotropo e omogeneo,  $S$  dipende solo dalla distanza tra le particelle, cioè  $S(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = s(\mathbf{r} - \mathbf{s})$ . Allora la sua trasformata di Fourier diventa

$$\widehat{C}(\mathbf{k}) = \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (48)$$

Si definisce la *funzione di distribuzione di coppia*  $g(\mathbf{r})$  come quella funzione tale che

$$\widehat{C}(\mathbf{k}) = \rho + \rho^2 \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} g(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (49)$$

Per un gas ideale  $g(\mathbf{r}) = 1$ . per un fluido isotropo  $g$  dipende solo dal modulo  $r = |\mathbf{r}|$ . In questo caso,  $g(r)$  è detta *funzione di distribuzione radiale*.

Una definizione equivalente di  $g(\mathbf{r})$  è la seguente.

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{n} \left\langle \sum_{i \neq 0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{Q}_i + \mathbf{Q}_0) \right\rangle \quad (50)$$

dove  $Q_0$  è la posizione di una *qualunque* particella del sistema (particella “ $i = 0$ ”). Si lascia come esercizio mostrare l’equivalenza delle due definizioni.

Un metodo diretto e intuitivo di determinare  $g(\mathbf{r})$  segue dalla (50). Si scelga una configurazione di posizioni delle particelle (come rappresentata in fig. 2) nell’insieme delle configurazioni possibili, e si scelga un sistema di coordinate in modo che una particella, che etichettiamo con 0, è nell’origine. Allora l’integrale di  $ng(\mathbf{r})$  su un elemento di volume di dimensioni  $dr$  in  $\mathbf{r}$  è semplicemente il numero di particelle in tale elemento di volume. Quindi  $g(\mathbf{r})$  può essere determinata contando il numero di particelle in un piccolo volume  $dr$  a distanza  $r$  dall’origine. La media di tale numero su tutte le realizzazioni di particelle poste nell’origine diviso per  $n \times dr$  è  $g(\mathbf{r})$ . In un sistema non correlato, come ad esempio un gas ideale, la probabilità di trovare una particella in qualsiasi posizione è uniforme ed è indipendente dalle posizioni di altre particelle. Quando le interazioni interparticellari non sono non più trascurabili, si formano correlazioni spaziali che portano ad una struttura non banale di  $g(\mathbf{r})$ .

In figura 3 è riportata la funzione radiale per un potenziale interparti-

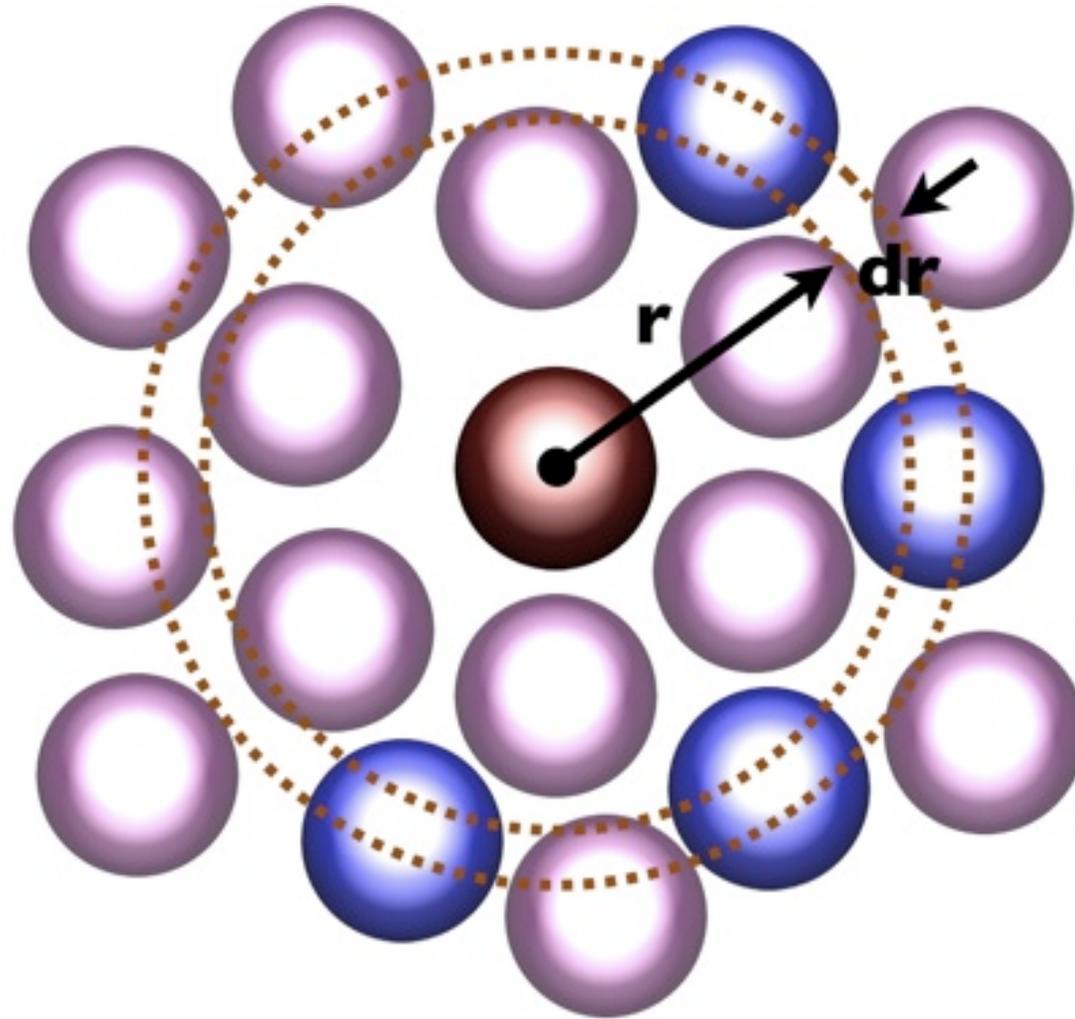


Figure 2: *Determinazione della distribuzione radiale.*

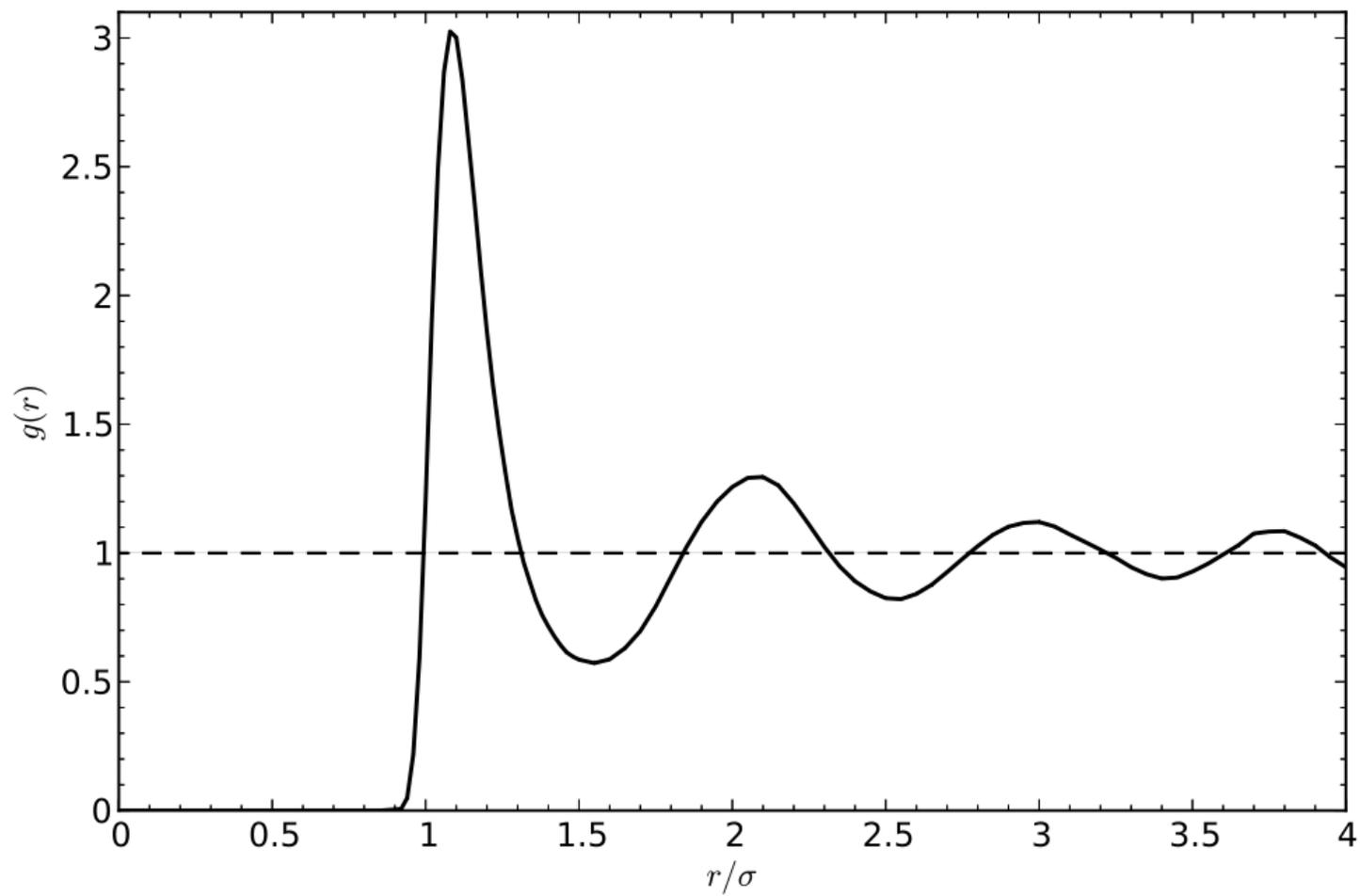
cellare di tipo Lennard-Jones

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] = \epsilon \left[ \left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right],$$

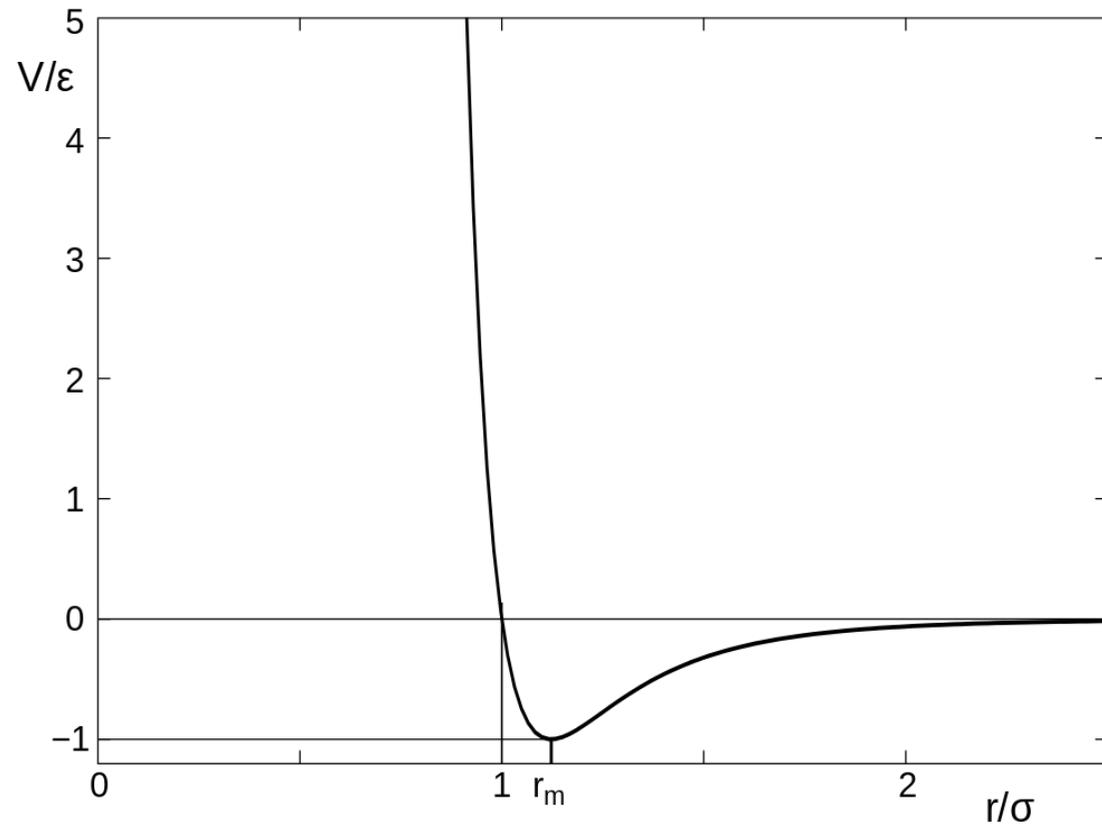
dove  $\epsilon$  è la profondità della buca di potenziale,  $\sigma$  è la distanza finita in cui il potenziale fra le particelle è zero,  $r$  è la distanza tra le particelle, e  $r_m$  è la distanza alla quale il potenziale raggiunge il suo minimo. A  $r_m$ , la funzione potenziale ha il valore  $-\epsilon$  (si veda la fig. 4).

## 12 Espansione del viriale

/TO BE WRITTEN/



*Figure 3: Distribuzione radiale per un potenziale di Lennard-Jones.*



*Figure 4: Potenziale di Lennard-Jones.*