

Teorema del viriale per un sistema
invariante per traslazione

funzioni di correlazione per la densità

Sist in variante Traslare

systemi classici

$$H = \sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

inva-trasla $\{ \vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_i + \vec{a} ; H \rightarrow H \}$

In un sistema in va-trasla la distribuzione è!

$$\rho = \frac{e^{\beta H}}{Z} \quad \text{è chiaro che se } H \xrightarrow{T} H \Rightarrow \rho \xrightarrow{T} \rho$$

Consideriamo la distribuzione posizionale per 2
particelle - la distribuzione posizionale per N
particelle è

$$\rho_{CN} = \underbrace{\left[\int \prod_k^N d^3 \vec{r}_k e^{-\beta V} \right]^{-1}}_{Z_P \text{ posizionale}} e^{-\beta V}$$

per 2 particelle posso integrare via N-2 coordinate
in N(N-1) modi distinti

$$\rho^{(2)} = N(N-1) \frac{1}{Z_P} \int \prod_k^N d^3 \vec{r}_k e^{-\beta V}$$

(2)

Tramite queste distribuire un qualsiasi
operatore a 2 particelle distinte si sono

$$O^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} O(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \leftarrow \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} O(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

$$\langle O^{(2)} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{Z_P} \int \prod_{\substack{\vec{r}_k \\ k \neq i \\ k \neq j}} d^3 r_k e^{\beta V} O(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

Le particelle identiche ognuno degli integrali
da lo stesso contributo avendo

$$\langle O^{(2)} \rangle = \frac{1}{2} \cancel{N(N-1)} \int d^3 r_1 d^3 r_2 O(\vec{r}_1, \vec{r}_2) P^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

↑
richiede funzione

in un sistema inva-trasla! la media di un operatore
inva-trasla a 2 particelle

$$\begin{aligned} \langle O^{(2)} \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 O(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) P^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \\ &= \frac{1}{2} \int dr 4\pi r^2 O(r) P^{(2)}(r) \end{aligned}$$

Posso definire la funzione di correlazione
posizionele FUNZIONE di DISTRIBUZIONE Radiale $g(r)$

$$P^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(\frac{N}{V}\right)^2 g(r) \quad \text{Sistema inva-trasla-rot}$$

$$\underbrace{\langle O^{(2)} \rangle}_{\text{estensivo}} = \underbrace{\frac{N^2}{V}}_{\text{estensivo}} \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^\infty dr 4\pi r^2 O(r) g(r)}_{\text{intensivo}}$$

Esempio: contributo potenziale all'energia
interne

(3)

$$U = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle$$

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\langle \hat{V} \rangle = \frac{N^2}{V} \frac{1}{2} \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \sigma(r) g(r)$$

dove $V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \underbrace{V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}_{\text{potenziale di coppia}}$

Esprimiamo le tensioni del viriale con $g(r)$

$$PV = N k_B T + \frac{1}{3} \sum_i \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{(int)} \rangle$$

$$\mathbf{F}_i^{(int)} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sum_{j \neq i} \sigma(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|)$$

ha solo contributi se $j = k \iff r = k = i$

$$\mathbf{F}_i^{(int)} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sum_{j \neq i} \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sum_{j \neq i} \sigma(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|)$$

$$\begin{aligned} \sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i^{(int)} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sigma(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{\partial}{\partial (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \end{aligned}$$

stesso
contributo

in fatti

$$\begin{aligned} \sum_{i \neq j} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{\partial}{\partial (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) &= \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) - \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \\ &= 2 \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \end{aligned}$$

Dunque posso valutare

$$\sum_i \langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{(int)} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \frac{\partial}{\partial (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \sigma(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \rangle =$$

$$= - \frac{N(N-1)}{2} \underbrace{\left(\frac{1}{Z_P} \int \frac{N}{3} d^3 \vec{r}_2 e^{\beta V} \right)}_{\rho^{(2)}} \underbrace{\left((\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \frac{\partial}{\partial (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \sigma(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \right)}_{\text{è una funzione di } (|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2$$

infatti

$$(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)_x \frac{\partial}{\partial (r_1 - r_2)_x} \sigma(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) + (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)_y \frac{\partial}{\partial (r_1 - r_2)_y} \sigma + (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)_z \frac{\partial}{\partial (r_1 - r_2)_z} \sigma =$$

$$= x \frac{\partial}{\partial x} \sigma + y \frac{\partial}{\partial y} \sigma + z \frac{\partial}{\partial z} \sigma = \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{\partial \sigma}{\partial r}$$

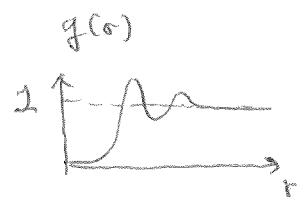
$$\text{ma } \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \quad x \frac{\partial}{\partial x} = \frac{x^2}{r} \text{ e quindi}$$

$$(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \frac{\partial}{\partial (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \sigma(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \frac{r^2}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial r}$$

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{6} \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \frac{\partial}{\partial |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \sigma(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \underbrace{\rho^{(2)}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}_{\text{invariante}}$$

$$PV = Nk_B T - \frac{N^2}{6V} \int_0^\infty dr 4\pi r^3 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} \right) g(r) \quad \text{usualmente}$$

$$\frac{AP}{P} = 1 - \frac{\beta P}{6} \int_0^\infty dr 4\pi r^3 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} \right) g(r)$$



Contributo delle interazioni all'equazione di stato

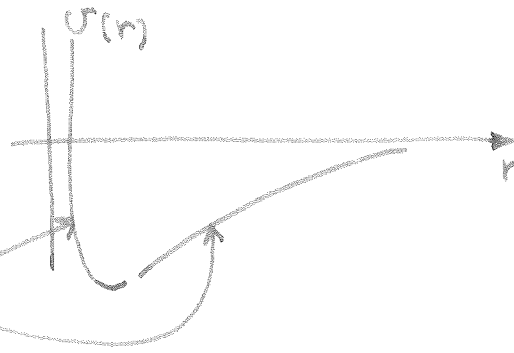
(5)

Forte attrattive

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r} > 0\right)$$

Forte Repulsive

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r} < 0\right)$$



$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \rho \left(\begin{array}{c} \text{ATTRACTIVE} > 0 \\ \text{REPULSIVE} < 0 \end{array} \right)$$

$$PV = NkT - \rho^2 k_B T \left(\begin{array}{c} \text{ATTRACTIVE} > 0 \\ \text{REPULSIVE} < 0 \end{array} \right)$$

Usualmente si pone

$$\begin{aligned} \frac{\beta P}{\rho} &= 1 + \frac{\beta}{3N} \sum_i \langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{\text{(ext)}} \rangle = \\ &= 1 - \frac{\beta \rho}{6} \int_0^\infty dr 4\pi r^3 \frac{\partial U}{\partial r} g(r) = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{B_n(T)}_{\substack{\uparrow \\ \text{Coefficienti espansione del viriale} \\ \text{come funzione della densità}}} \rho^{n-1} \end{aligned}$$

$$B_1(T) = 1$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} B_n(T) \rho^{n-1} = - \frac{\beta P}{6} \int_0^\infty dr 4\pi r^3 \frac{\partial U}{\partial r} g(r)$$

(6)

al 1° ordine non moltiplica densità

$$B_2(T) \rho = - \frac{\beta \rho}{6} \int_0^\infty dr 4\pi r^3 \frac{\partial}{\partial r} \underbrace{g(r)}_{\text{ordine zero}}$$

ordine zero
relativa densità

è una banale

→ calcolo nell'ipotesi grand-canonica

$$g(r) = e^{-\beta \phi(r)} \quad \text{vedi dopo}$$

$B_2 > 0$ domina repulsione

$B_2 < 0$ domina attrazione

per le sfere dure $B_2 = 4V_0$ ^{vol esclus}

indipendente della temperatura dura a
bassa densità

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + B_2 \rho = 1 + 4V_0 \rho$$

$$PV = Nk_B T + 4V_0 \frac{N}{V} Nk_B T = Nk_B T \left(1 + 4 \frac{V_0}{V} \right)$$

$$\text{se } \frac{V_0}{V} \ll 1$$

$$PV \approx \frac{Nk_B T}{1 - 4 \frac{V_0}{V}}$$

$$\rho \approx \frac{Nk_B T}{V - (4V_0)} \quad \text{volume escluso per molecola}$$

Significato fisico della $g(r)$

①

per un sistema invariante-rotazionale

$$P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) = \frac{e^{-\beta V}}{Z_P}$$

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) = N(N-1) \int \frac{1}{V} P^{(N)} = N(N-1) P^{(2)}(r_1, r_2)$$

funzione della sola $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$

$$\rho^{(2)}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \stackrel{\text{def}}{=} \rho^2 g(r)$$

$$r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \quad \rho = \frac{N}{V}$$

densità
Congiunte di
avere 2 particelle
una in $\vec{r}_1$ e l'altra
in $\vec{r}_2$
normalizzate
ad N^2

densità
di probabilità
di trovare una
particella nell'origine
normalizzate ad N

densità di prob
di trovare una
particella in r
data una nell'origine
normalizzate
ad N

dens prob
cond norm a 1

$$\frac{\rho^{(2)}}{N^2} = \frac{\rho}{N} \frac{\rho g(r)}{N}$$

cosicché

dens prob
part in $r=0$

dens prob condizionata
di trovare una particella
in r data una nell'origine

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho^{(2)} \equiv N^2$$

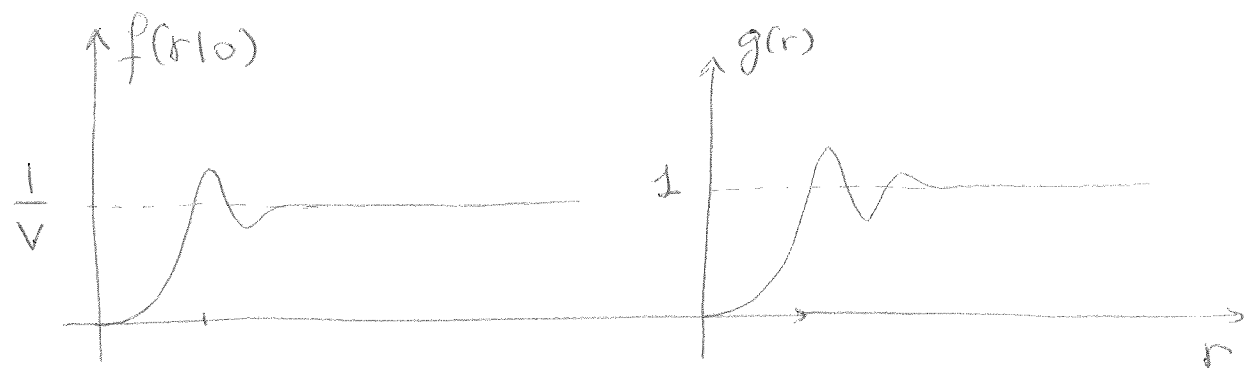
$$\int d\vec{r}_1 \frac{\rho}{N} = \frac{\rho}{N} V = \frac{N}{V} \frac{V}{N} = 1$$

$$\frac{\rho}{N} \int d\vec{r} g(r) = 1$$

$$\boxed{\int d\vec{r} g(r) = \frac{N}{V}}$$

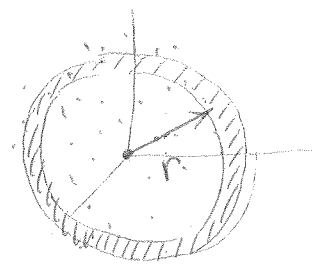
$$f(r|0) = \frac{1}{V} g(r)$$

dens prob
Condensazione
distava le particelle
int 1 area in 0



per un gas perfetto $g(r) = 1 \quad \forall r \geq 0$

$$\frac{p(2)}{N^2} = \frac{1}{V^2} \quad \text{particelle correlate positivamente}$$



contiene # di particelle nella
buccia sferica $= n_r$

$$g(r) \approx (n_r / N) V$$

Una espansione ad alta temperatura o basse
densità per le $g(r)$

$$g(r) \approx e^{-\beta V(r)}$$

dimostriamo --- : bassa densità la probabilità
di trovare 1 particella a distanza r da una data
è $e^{-\beta V(r)}$ questo è vero se trascuriamo le correlazioni
fra particelle e fix una nell'origine