

1 Teoria da função de distribuição

Queremos descrever a estrutura local do líquido, isto é, a distribuição de partículas no espaço, em torno de uma dada partícula qualquer. Experimentalmente, essa estrutura pode ser estudada por espalhamento, analogamente ao caso de sólidos. A escolha da partícula a ser espalhada - fótons, nêutrons, elétrons - pode depender do sistema ou das características do mesmo que se quer estudar.

Estudar a estrutura significa estudar a densidade local em função da distância $|\vec{r}|$ de uma dada partícula qualquer. Esta densidade (condicional, ou de dois pontos) esta relacionada com a probabilidade (condicional) de encontrarmos uma partícula a uma dada distância \vec{r} de uma partícula qualquer.

2 Função de distribuição radial

Vamos a algumas definições de probabilidade e densidade:

2.1 Funções de um ponto

A) A probabilidade de encontrarmos as partículas $1, 2, \dots, N$ nas posições $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ é dado por

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \exp\{\beta u(\{\vec{r}_i, \}\}) / Z_N \quad , \quad (1)$$

e é independente da parte cinética (ver Eq. 2.15 do texto FisEstLiq_{ula3} – revisão).

B) A probabilidade de encontrarmos a partícula 1 no elemento de volume central na posição \vec{r} é dada por

$$P(\text{part. 1 em } \vec{r}) d^3 r = \int d\vec{r}_2 \int \dots \int d\vec{r}_N P(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3 r \quad ,$$

, em que integramos sobre as posições das outras partículas (2, 3, ...N, uma vez que não importa a posição das outras (N - 1) partículas. Note que esta probabilidade pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} P(1 \text{ em } \vec{r}) d^3 r &= \left[\int d\vec{r}_1 \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}) \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right] d^3 r \\ &= \langle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}) \rangle d^3 r \quad . \end{aligned} \quad (2)$$

E, ainda, utilizando o fato de que a energia de interação de pares pode ser escrita em função das posições relativas, podemos fazer a seguinte mudança de variáveis.

$$\vec{r}_{j1} \equiv \vec{r}_j - \vec{r}_1 \quad , \quad \vec{r}_i - \vec{r}_j = \vec{r}_{i1} - \vec{r}_{j1} \quad , \quad (3)$$

com

$$\begin{aligned} U(\{\vec{r}_i\}) = \sum_{i \neq j} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) &= u(r_{21}) + u(r_{31}) + \dots + u(r_{N1}) \\ &+ u(|\vec{r}_{31} - \vec{r}_{21}|) + \dots \quad . \end{aligned}$$

Então a função de partição configuracional pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned}
Z_N &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_N e^{-\beta u(\{\vec{r}_1\})} \\
&= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_{21} \int d\vec{r}_{31} \int d\vec{r}_{N1} e^{-\beta u(\{\vec{r}_{i1}\})} \\
&= V \int d\vec{r}_{21} \int d\vec{r}_{31} \int d\vec{r}_{N1} e^{-\beta u(\{\vec{r}_{i1}\})} \quad , \quad (4)
\end{aligned}$$

pois o integrando tornou-se independente de \vec{r}_1 . Utilizando a mesma transformação de variáveis para o cálculo da média definida na expressão (E-2) acima, verificamos que

$$P(1 \text{ em } \vec{r})d^3r = \langle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}) \rangle d^3r = d^3r/V \quad . \quad (5)$$

Se o sistema em estudo está em um única fase macroscópica (é homogêneo), essa expressão é a mesma para qualquer que seja a partícula i , uma vez que a energia é simétrica em relação a todas as partículas. Portanto, podemos escrever que a probabilidade de encontrar a partícula i no elemento de volume d^3r é dada por

$$P(i \text{ em } \vec{r})d^3r = \langle \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \rangle d^3r = d^3r/V \quad (6)$$

- C) Agora podemos escrever uma expressão para a densidade de partículas no elemento de volume em \vec{r} . O número médio de partículas no elemento de volume é

$$\langle N(\vec{r}) \rangle = \sum_{i=1}^N 1 P(i \text{ em } \vec{r})d^3r = \sum_{i=1}^N \langle \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \rangle d^3r = N \langle \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \rangle d^3r \quad .$$

Portanto, a densidade média do elemento de volume é

$$\langle n(\vec{r}) \rangle \equiv \frac{\langle N(\vec{r}) \rangle}{d^3r} = \sum_{i=1}^N \langle \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \rangle = \frac{N}{V} \quad . \quad (7)$$

Este último resultado permite definir a densidade em \vec{r} para **uma particular configuração especial** $\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$, do sistema

$$n(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad . \quad (8)$$

Por outro lado, verificamos que para um sistema com interações simétricas entre as partículas, a densidade local é uma constante, igual à densidade macroscópica.

5.2 Funções de dois pontos

- D) Podemos escrever a probabilidade de encontrar a partícula 1 em \vec{R} e a partícula 2 em $(\vec{R} + \vec{r})$ analogamente ao que fizemos no item B):

$$P(1 \text{ em } \vec{R}, 2 \text{ em } \vec{R} + \vec{r}) = \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N P(\vec{R}, \vec{R} + \vec{r}, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad . \quad (9)$$

Também podemos reescrever esta função em termos de funções delta:

$$\begin{aligned} P(1 \text{ em } \vec{R}, 2 \text{ em } \vec{R} + \vec{r}) &= \int d\vec{r}_1 \delta(\vec{r}_1 - \vec{R}) \int d\vec{r}_2 \delta(\vec{r}_2 - \vec{R} - \vec{r}) P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_N) \\ &= \langle \delta(\vec{r}_1 - \vec{R}) \delta(\vec{r}_2 - \vec{R} - \vec{r}) \rangle \quad . \end{aligned}$$

Novamente, em um sistema homogêneo, devido à simetria da energia potencial, esta expressão vale para quaisquer duas partículas i e j :

$$P(1 \text{ em } \vec{R}, j \text{ em } \vec{R} + \vec{r}) d^3 R d^3 r = \langle \delta(\vec{r}_i - \vec{R}) \delta(\vec{r}_j - \vec{R} - \vec{r}) \rangle d^3 R d^3 r \quad (\text{E} - 9)$$

- E) A probabilidade de que encontremos qualquer um dos $N(N - 1)/2$ pares de partículas nos elementos de volume $d\vec{R}$ e $d(\vec{R} + \vec{r})$ é

$$\sum_{i \neq j} \langle \delta(\vec{r}_i, \vec{R}) \delta(\vec{r}_j - \vec{R} - \vec{r}) \rangle dR dr \quad .$$

Finalmente, somamos sobre todo o volume para encontrar a probabilidade de encontrar pares deslocados de um vetor \vec{r} :

$$P(\text{pares deslocados de } \vec{r}) = \int d^3 R \sum_{i \neq j} \langle \delta(\vec{r}_i - \vec{R}) \delta(\vec{r}_j - \vec{R} - \vec{r}) \rangle \quad (10)$$

e, efetuando a integral em \vec{R} , obtemos

$$P(\text{pares deslocados de } \vec{r}) = \sum_{i \neq j} \langle \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_i - \vec{r}) \rangle \quad (11)$$

- F) A *função de distribuição radial* é definida como uma função proporcional à distribuição de pares, mas normalizada de maneira que seja igual à unidade para o gas ideal:

$$g(r) \equiv C P_{\text{pares}}(r) \xrightarrow{\text{gas ideal}} 1 \quad .$$

Então, de (E-11),

$$\begin{aligned} g(r) &\equiv C P_{\text{pares}}(r) \\ &= C N(N - 1) \int d\vec{r}_1 \cdot \int d\vec{r}_N \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1 - \vec{r}) e^{-\beta u(\{\vec{r}_i\})} / Z_N \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= C N(N-1)V \prod_{j=2}^N \left(\int d\vec{r}_{j1} \right) \delta(\vec{r}_{21} - \vec{r}) e^{-\beta u(\{\vec{r}_i\})} / Z_N^{-1} \quad , \text{ de (E-3)} \\
&= C N(N-1)V \frac{e^{-\beta u(r)}}{Z_N} \prod_{j=3}^N \left(\int d\vec{r}_{j1} \right) \exp \left\{ -\beta \sum_{\substack{i>j \\ i,j \neq 1,2}} u(\{\vec{r}_{j1}, \vec{r}\}) \right\}
\end{aligned}$$

Para o gás ideal $u(\{\vec{r}_i\}) = 0$ (não há energia potencial), $Z_N = V^N$ e o fator a partir da produtória acima é V^{N-2} . Então, para o gás ideal

$$g(r) = C N(N-1)V^{-1} \quad , \quad \text{portanto} \quad C \equiv \frac{V}{N(N-1)} \quad .$$

Finalmente, a função de distribuição radial pode ser definida

$$g(r) \equiv \frac{V}{N(N-1)} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_i - \vec{r}) \right\rangle \quad (12)$$

É interessante, para nossos cálculos futuros, escrever explicitamente a média térmica.

$$\begin{aligned}
g(r) &= \frac{V}{N(N-1)} \int d\vec{r} \dots \int d\vec{r}_N \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_i - \vec{r}) e^{-\beta u(\{\vec{r}_i\})} Z_N^{-1} \\
&= V \int d\vec{r}_1 \prod_{j=2}^N \int d\vec{r}_{j1} \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1 - \vec{r}) e^{-\beta u(\{\vec{r}_i\})} Z_N^{-1} \quad ,
\end{aligned}$$

portanto

$$g(r) = \frac{V^2}{Z_N} e^{-\beta u(r)} \prod_{j=3}^N \left(\int d\vec{r}_{j1} \right) \exp \left\{ -\beta \sum_{\substack{i>j \\ i,j \neq 1,2}} u(\{\vec{r}_{j1}, \vec{r}\}) \right\} \quad . \quad (13)$$

Vale a pena fazer algumas observações a respeito da função $g(r)$ que acabamos de definir

1. A última expressão mostra que o cálculo de $g(r)$ exija que efetueemos uma soma sobre todas as configurações do sistema de N partículas em que duas das partículas estão a uma distância fixa r , isto é, o cálculo é semelhante ao da função de partição, apenas devemos excluir do mesmo algumas configurações.
2. A função $g(r)$ esta diretamente relacionada a flutuações e correlações de densidade. A função de distribuição radial é diretamente proporcional à função de correlação de densidade, conforme mostramos no apêndice (A-6) e as flutuações da densidade macroscópica (para um sistema aberto em equilíbrio) são diretamente proporcionais à integral no volume do sistema, da função de distribuição radial (A-5).

6 Função de distribuição radial e funções termodinâmicas

As equações de estado termodinâmicas podem ser escritas em função de $g(r)$. Escrevendo-as, estaremos descrevendo relações entre propriedades macroscópicas e propriedades locais.

Energia potencial média

A energia potencial média $\langle U \rangle$ é definida por

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \frac{1}{Z(T, V, N)} \prod_{i=1}^N \left[\int d\vec{r}_i \right] U e^{-\beta U(\{\vec{r}_i\})} \\ &= \frac{1}{Z_N} \prod_{i=1}^N \left(\int d\vec{r}_i \right) \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}) e^{-\beta u(\{\vec{r}_i\})} \quad , \end{aligned}$$

onde utilizamos o fato de que estamos adotando um modelo para as interações em que a energia potencial é uma soma de energia de pares. Utilizando a simetria dessas interações e utilizando variáveis relativas (E-3), podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \frac{N(N-1)}{2 Z_N} V \int d\vec{r}_{21} u(r_{21}) \\ &\quad \frac{\int d\vec{r}_{31} \dots \int d\vec{r}_{N1} e^{-\beta U(r_{i2}, \dots, |\vec{r}_{31} - \vec{r}_{21}|, \dots)}}{\int d\vec{r}_{31} \dots \int d\vec{r}_{N1} e^{-\beta U(r_{i2}, \dots, |\vec{r}_{31} - \vec{r}_{21}|, \dots)}} \quad , \end{aligned}$$

portanto

$$\langle U \rangle = \frac{N(N-1)}{2V} \int d\vec{r} u(r) g(r) \quad (14)$$

Pressão

A pressão pode ser obtida como derivada da energia livre de Helmholtz em relação ao volume (ver ME-8).

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad , \quad \text{onde} \quad F = -kT \ln Z = -kT \ln \frac{Z_N}{N \cdot \Lambda^{3N}} \quad .$$

Apenas a parte configuracional contribui para a pressão, isto é,

$$P = kT \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N \right)_{T, N} \quad (15)$$

Vamos definir $Z_N \equiv V^N I_N$ para separar a contribuição independente das interações

$$p = \frac{k_B T N}{V} + \frac{\partial \ln I_N}{\partial V} k_B T \quad , \quad (16)$$

e podemos reconhecer o primeiro termo como o de gás ideal e o segundo termo, como decorrentes das interações.

Para reescrever o 2o. termo, vamos efetuar a mudança de variáveis

$$\vec{r}' \equiv V^{-1/3} \vec{r} \quad , \quad (17)$$

então

$$I_N = \int_0^1 d\vec{r}'_1 \dots \int_0^1 d\vec{r}'_N \exp \left\{ -\beta u \left(V^{1/3} \vec{r}'_1, \dots \right) \right\} \quad ,$$

e o fator V^{-N} foi absorvido na mudança de variáveis. Apenas a energia torna-se função do volume e podemos escrever

$$\frac{\partial I_N}{\partial V} = \prod_{j=1}^N \left(\int_0^1 d\vec{r}'_j \right) \left[-\frac{1}{2k_B T} \sum_{i \neq j} \frac{\partial u_{ij}}{\partial V} \right] e^{-\beta u(\{\vec{r}'_i\} V^{1/3})} \quad (18)$$

As derivadas dos termos de interação de fases podem ser reescritas na forma,

$$\frac{\partial u_{ij}}{\partial V} = \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial V} = \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{1}{3} V^{-2/3} r'_{ij} \quad ,$$

onde utilizamos (E-17). Substituindo esta expressão na integral (E-18), utilizando a homogeneidade do sistema para escrever a soma sobre pares, voltando às variáveis originais \vec{r} e integrando sobre \vec{r}_1 , obtemos

$$\frac{1}{I_N} \frac{\partial I_N}{\partial V} = -\frac{N(N-1)}{6k_B T} \int d\vec{r}_{12} r_{12} \frac{\partial u_{12}}{\partial r_{12}} \frac{1}{Z_N} \prod_{j=3}^N (d\vec{r}'_{j1}) e^{-\beta U(\{\vec{r}_{ij}\})} \quad .$$

A produtória de integrais é proporcional à função de distribuição radial $g(r)$ ver (E-13). Este último resultado permite-nos identificar a pressão (E-16) com a expressão

$$\frac{P}{k_B T} = n + \int_0^\infty dr r \frac{\partial U}{\partial r} 4\pi r^2 \quad , \quad (19)$$

6.1 $g(r)$ na 1a. aproximação virial

Na primeira aproximação da série para a pressão, isto é, considerando apenas a contribuição em ordem n , vimos que

$$\frac{p}{k_B T} = \rho - b_2 \rho^2 + o(\rho) \quad (21)$$

onde, de (M-7),

$$b_2 \equiv \frac{1}{2V} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 f_{12} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} f(r) \quad ,$$

com $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$. Comparando as equações (E-19) e (M-21) até ordem ρ^2 vemos que devemos ter

$$b_2 = \frac{1}{6k_\beta T} \int d\vec{r} \frac{\partial u}{\partial r} r g(r) \quad ,$$

ou

$$\int d\vec{r} (e^{-\beta u} - 1) = \frac{1}{3k_\beta T} \int d\vec{r} r \frac{\partial u}{\partial r} g(r) \quad .$$

A integral da esquerda pode ser reescrita, fora $V \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} \int d\vec{r} (e^{-\beta u(r)} - 1) &= 4\pi \int_0^\infty (e^{-\beta u} - 1) r^2 dr \\ &= 4\pi (e^{-\beta u(r)} - 1) \frac{r^3}{3} \Big|_0^\infty - 4\pi \int \frac{r^3}{3} d(e^{-\beta u}) \\ &= -\frac{4\pi}{3} \int r^3 \left(-\frac{1}{k_\beta T} \frac{\partial u}{\partial r} \right) e^{-\beta u(r)} dr \\ &= \frac{1}{3k_\beta T} \int d\vec{r} r \frac{\partial u}{\partial r} e^{-\beta u(r)} \quad . \end{aligned}$$

Segue que, nesta aproximação,

$$g(r) \approx e^{-u(r)/k_\beta T} \quad . \quad (23)$$

Esta resposta implica em que há um único pico em $g(r)$, associado ao mínimo do potencial entre as duas partículas do aglomerado. Para ver os picos seguintes precisamos ir além na expansão de aglomerados.

O que pode prever esta 1ª aproximação? Vamos analisar o caso das esferas duras e o poço quadrado.

(i) **esferas duras**

Para esferas duras, a probabilidade de encontrar duas esferas a menos de um diâmetro de distância é nula, mas para distâncias maiores a probabilidade é constante, isto é, não há estrutura e o comportamento é o do gás ideal. É o que deve ocorrer num sistema extremamente diluído. No entanto, a consideração da primeira correção a este cálculo de $g(r)$ já introduz um primeiro pico de estrutura, como veremos adiante. Esferas duras, apesar de ausente a interação atrativa, apresentam estrutura.

$$\begin{cases} g(r > \sigma) = 0 \\ g(r < \sigma) = \infty \end{cases}$$

Figura 1

$$\begin{cases} u(r > \sigma) = 0 \\ u(r < \sigma) = \infty \end{cases} \quad .$$

(ii) **poço quadrado**

Para um potencial de tipo poço quadrado encontraremos um pico na região do poço, cuja altura depende da temperatura.

Qual o significado desta aproximação? É importante notar que tornamos a primeira correção à pressão do gás ideal corresponde a considerar *baixas* densidades, o que é diferente de considerar $b_j (j > 2) = 0$, o que significaria desprezar a contribuição de configurações em que há mais de duas partículas dentro da região de alcance do potencial.

Por outro lado, podemos verificar que a primeira aproximação virial corresponde a desprezar a contribuição para $g(r)$ das $(N-2)$ partículas. De (E-13) podemos escrever

$$g(r_{12}) = e^{-\beta u(r_{12})} \cdot I \quad , \quad (\text{E} - 24\text{a})$$

onde

$$I \equiv \frac{V^2}{Z_N} \int d\vec{r}_{31} \dots \int d\vec{r}_{N1} \exp \{ -\beta [u(r_{31})] + \dots n (|\vec{r}_{31} - \vec{r}_{21}|) + \dots \} \quad . \quad (\text{E} - 24\text{b})$$

Portanto

$$\ln[g(r_{12})] = -\beta u(r_{12}) + \ln I(r_{12}) \quad ,$$

onde podemos reconhecer no primeiro termo a contribuição da interação entre as partículas 1 e 2 e, no segundo, a contribuição de outras partículas.

Não há um cálculo exato da integral I . Existem basicamente dois esquemas aproximativos para calcular esta integral,

- escrever uma equação diferencial para $g(r)$, eliminando o cálculo de Q_N , e utilizar uma aproximação em alguma ordem para o cálculo da função de distribuição de n -partículas ($n \geq 3$). Esta é a aproximação conhecida como BGY.
- fazer uma expansão em “aglomerados” e retomar a série em densidades, desprezando contribuição difíceis de calcular (aproximações PY e HNC).

Neste texto, analisaremos o segundo tipo de abordagem, que, embora seja menos justificado física ou matematicamente, produz resultados melhores que o primeiro, e por isso tem sido adotado na literatura das últimas décadas.

Duas dificuldades importantes devem ser apontadas em relação a estes esquemas aproximativos:

- $g(r)$ é bastante “robusto” em relação a diferentes potenciais, enquanto a pressão, por exemplo, é muito sensível aos mesmos ($\langle u \rangle$ depende de $\int u(r) g(r)$, a pressão de $\int r \frac{\partial u}{\partial r} g(r)$).
- como $g(r)$ é calculado de forma aproximada, as diferentes funções termodinâmicas calculadas são frequentemente inconsistentes.