Estrutura de líquidos

espalhamento de radiação - física estatística da organização molecular

Vera Bohomoletz Henriques

BioLat group

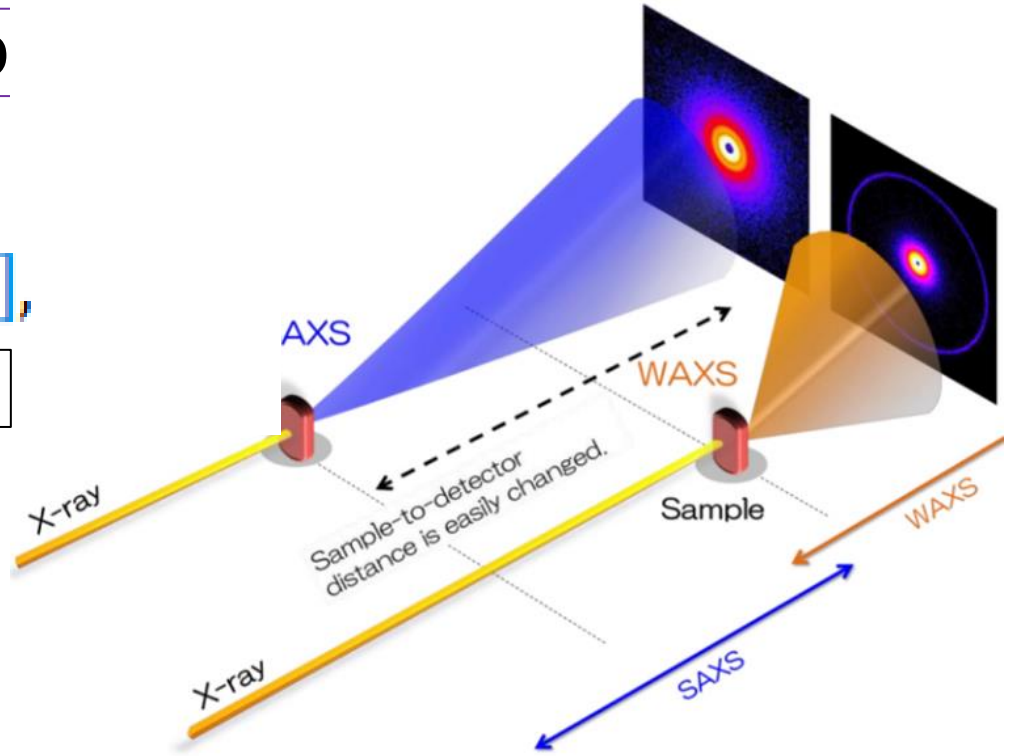
Instituto de Física USP

3 de maio de 2022

Experimento e interpretação

$$I(\theta, R, t;\ \omega) = \varepsilon_0 c \frac{\overline{A^2}(\theta, \omega)}{R^2} [F(q)F^*(q)][P(q)P^*(q)],$$

FORMA **ESTRUTURA**



Fator de **ESTRUTURA**

$$S(q) \equiv \frac{1}{N} < \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{j=1}^{j=N} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} >,$$

N partículas (átomos, moléculs, agregados moleculares)

Algumas definições e alguns "truques"

Fator de **ESTRUTURA**

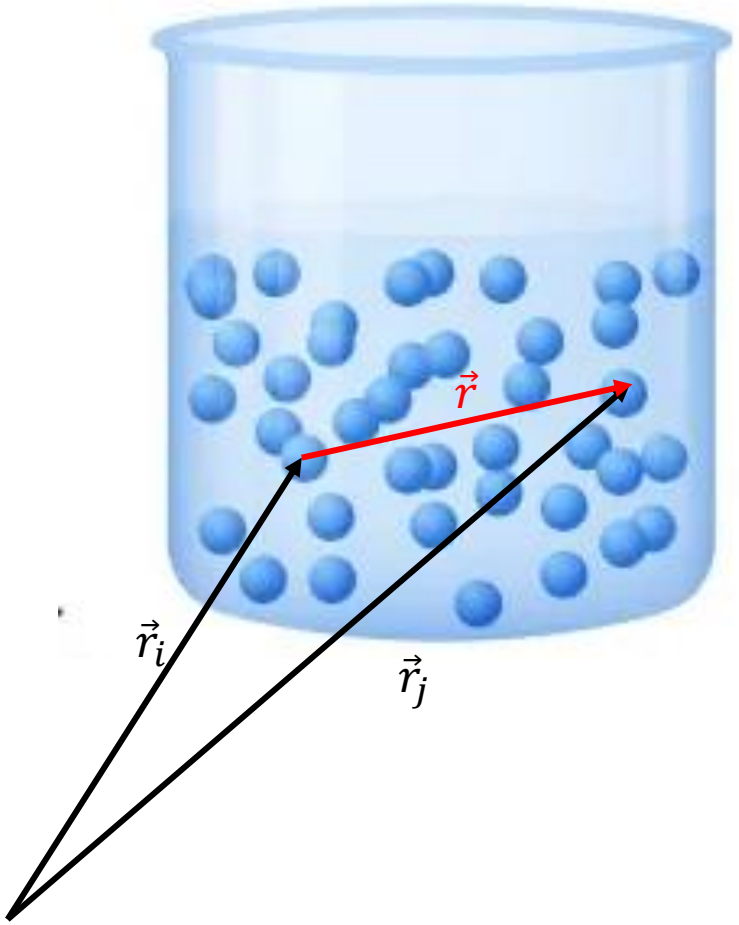
$$S(q) \equiv \frac{1}{N} < \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{j=1}^{j=N} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} >,$$

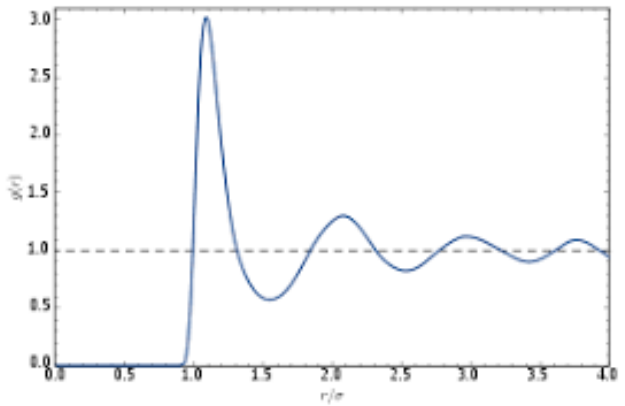
N partículas (átomos, moléculas, agregados moleculares)

$$S(q) \equiv \frac{1}{N} \left\{ < \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{\substack{j=1 \\ j=i}}^{j=N} 1 + \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{j=N} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} > \right\}$$

$$= 1 + \frac{1}{N} \sum_{i\neq j} \int_V d\vec{r} < \delta(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{R}_j) > e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}},$$

Função $g(r)$ descreve a probabilidade de encontrarmos duas partículas i e j a uma distância r



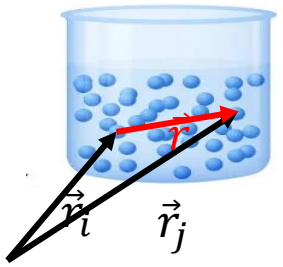


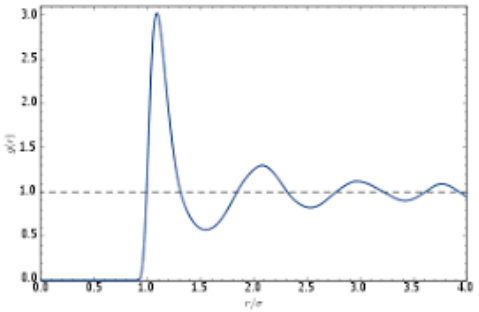
média sobre configurações

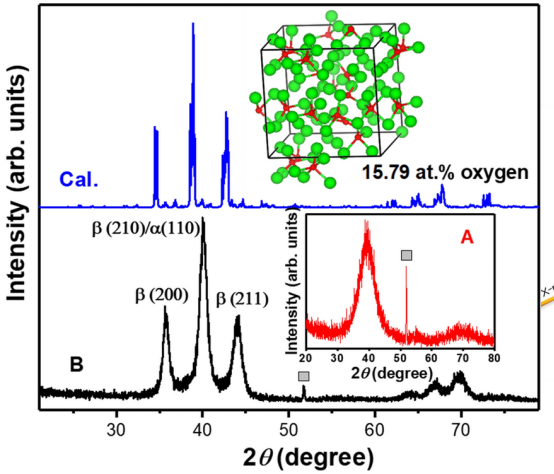
$$g(r) = \frac{V}{N(N-1)} < \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_i - \vec{r}) >$$

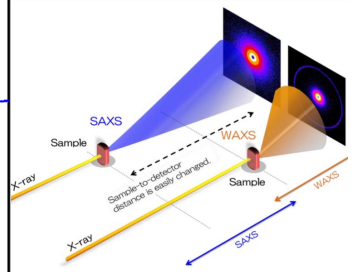
modelo!

Experimento mede interferência de ondas espalhadas, com dados de $S(q)$ por partículas que possuem posições médias descritas por $g(r)$









$$\boldsymbol{g(r) = \frac{V}{N(N-1)} < \sum_{i \neq j} \delta(\vec{R}_i - \vec{R}_i - \vec{r}) >}$$

$$S(q) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \int_V d\vec{r} < \delta(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{R}_j) > e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$\boldsymbol{S(q) = 1 + \frac{N-1}{V} \sum_{i \neq j} \int_V d\vec{r}\, g(r)\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = 1 + \frac{N}{V} \int_V d\vec{r}\, g(r)\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}}$$

experimento **teoria**

Exercício

$$\boldsymbol{g(r) = \frac{V}{N(N-1)} < \sum_{i \neq j} \delta(\vec{R}_i - \vec{R}_i - \vec{r}) >}$$

- Considere o modelo de gás de rede, com 4 células e 2 partículas. Obtenha $g(1)$ e $g(\sqrt{2})$

- Represente em um gráfico $g(r)$ para $T \to 0$, $T \to \infty$ e para alguma temperatura intermediária.

Mais definições e "truques"

$$g(r) = \frac{V}{N(N-1)} < \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_i - \vec{r}) >$$

Médias sobre configurações

definição $$< X >= \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \ldots \int_V d\vec{r}_N \; X \; \frac{e^{-\beta \sum_{i<j} u(r_{ij})}}{Z(T,V,N)}$$

truque

$$< X >= \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_{21} \, X \, e^{-\beta u(r_{12})} \int_V d\vec{r}_{31} \ldots \int_V d\vec{r}_{N1} \; X \; \frac{e^{-\beta \sum_{i<j,(i,j)\neq(1,2)} u(r_{ij})}}{Z(T,V,N)}$$

V

Algumas definições e alguns "truques"

$$g(r) = \frac{V}{N(N-1)} < \sum_{i<j} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_i - \vec{r}) >$$

sistema homogêneo

$$< \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{r}) >$$

$$= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i \neq j} < \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j - \vec{r}) > = < \delta(\vec{r}_3 - \vec{r}_2 - \vec{r}) > = \cdots ..$$

$$g(r) = V < \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{r}) >$$

juntando

$$g(r) = \frac{V}{N(N-1)} < \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_i - \vec{r}) >$$

- sistema homogêneo $\quad g(r) = V < \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{r}) >$

- média sobre configurações de X qualquer

$$< X >= V \int_V d\vec{r}_{21}\, X\, e^{-\beta u(r_{12})} \int_V d\vec{r}_{31} \ldots . \int_V d\vec{r}_{N1}\; X\; \frac{e^{-\beta \sum_{i<j,(i,j)\neq(1,2)} u(r_{ij})}}{Z(T,V,N)}$$

$$g(r) = V^2 e^{-\beta u(r)} \int_V d\vec{r}_{31} \ldots . \int_V d\vec{r}_{N1}\; \frac{e^{-\beta \sum_{i<j,(i,j)\neq(1,2)} u(r_{ij})}}{Z(T,V,N)}$$

o problema teórico:

$$g(r) = V^2 e^{-\beta u(r_{12})} \int_V d\vec{r}_{31} \dots \int_V d\vec{r}_{N1} \; \frac{e^{-\beta \sum_{i<j,(i,j)\neq(1,2)} u(r_{ij})}}{Z(T,V,N)}$$

- Propor $u(r_{ij})$
- Calcular $g(r)$

uma aproximação para $g(r)$:

$$g(r) = V^2 e^{-\beta u(r)} \int_V d\vec{r}_{31} \ldots \int_V d\vec{r}_{N1} \; \frac{e^{-\beta \sum_{i<j,(i,j)\neq(1,2)} u(r_{ij})}}{Z(T,V,N)}$$

Mais um "truque!" $e^{-\beta u(r_{ij})} = 1 + f(r_{ij})$, f é a função de Mayer

Em que situações podemos desprezar f?

$$e^{-\beta \sum_{i<j} u(r_{ij})} = \prod_{i<j} [1 + f(r_{ij})]$$

$$Z(T,V,N) = \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \ldots \int_V d\vec{r}_N \, e^{-\beta \sum_{i<j} u(r_{ij})} = \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \ldots \int_V d\vec{r}_N \prod_{i<j} [1 + f(r_{ij})]$$

Exercício:

$$g(r) = V^2 e^{-\beta u(r)} \int_V d\vec{r}_{31} \ldots . \int_V d\vec{r}_{N1} \; \frac{e^{-\beta \sum_{i<j,(i,j)\neq(1,2)} u(r_{ij})}}{Z(T,V,N)}$$

aproximação com uso da função de Mayer $f_{ij} \neq e^{-\beta u_{ij}} - 1,$

- Use a aproximação de Mayer em ordem mais baixa para o cálculo do integrando – tanto para a exponencial, quanto para a função de partição
- Desenhe gráficos do potencial e de $g(r)$ para o potencial de esferas duras (parâmetro σ) e para o potencial de poço quadrado (parâmetros σ, $\alpha\sigma$ e ε)

Séries e “aglomerados” para cálculo de $g(r)$

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \left\{ \frac{V^2}{Z(T,V,N)} \int_V d\vec{r}_{31} \ldots . \int_V d\vec{r}_{N1}\, e^{-\beta \sum_{i<j,(i,j)\neq(1,2)} u(r_{ij})} \right\}$$

$$I$$

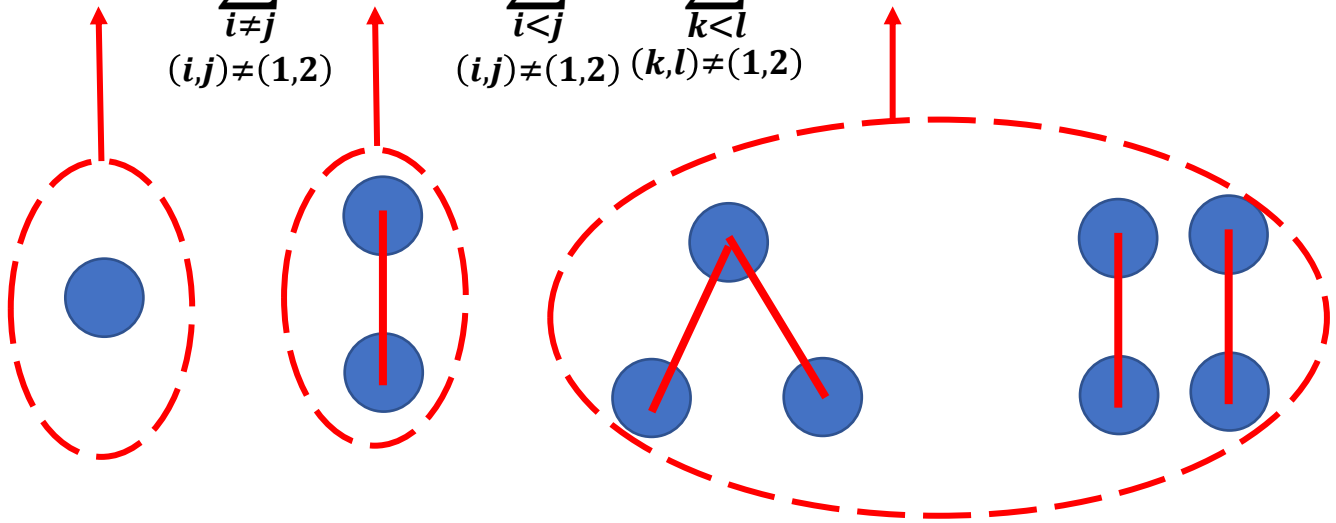
$$g(r) = e^{-\beta u(r)}\, I$$

Desenvolvendo a série em aglomerados....

$$I = \frac{V^2}{Z(T,V,N)} \int_V d\vec{r}_{31} \ldots \int_V d\vec{r}_{N1} \prod_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(1,2)}} [1 + f_{ij}]$$

$$\int_V d\vec{r}_{31} \ldots \int_V d\vec{r}_{N1} \prod_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(1,2)}} [1 + f_{ij}]$$

$$= \int_V d\vec{r}_{31} \ldots \int_V d\vec{r}_{N1} \{1 + \sum_{\substack{i\neq j \\ (i,j)\neq(1,2)}} f_{ij} + \sum_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(1,2)}} \sum_{\substack{k<l \\ (k,l)\neq(1,2)}} f_{ij} f_{kl} + o(f^3)\}$$



Vamos colocar índices nas partículas dos agregados?