

1 Expansão de Mayer

Vamos utilizar a função de Mayer para obter uma série na densidade para a função de partição do ensemble canônico. O ponto de partida é a integral configuracional $Z(T, V, N)$, definida por

$$Z_N \equiv \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}. \quad (1)$$

Para o caso em que a energia é dada por uma soma de pares de interação entre as partículas,

$$U = \sum_{i < j} u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \equiv \sum_{i < j} u_{ij}$$

obtemos

$$Z_N = \int d\vec{r}^N \Pi_{i < j} e^{-\beta u_{ij}}$$

, onde definimos $\int d\vec{r}^N \equiv \int d\vec{r}_1 \cdots \int d\vec{r}_N$.

O passo fundamental é a introdução da função de Mayer

$$f_{ij} \equiv e^{-\beta u_{ij}} - 1 \quad (2)$$

que permite reescrever a produtória na integral como uma soma. Teremos ¹

$$Z_N = \int d\vec{r}^N \{1 + \sum_{k < j} f_{kj} \sum_{k < l} f_{kl} + \sum \sum \sum \cdots + \cdots\} \quad (3)$$

Observe que aparecem diferentes potências do volume, mas de forma “desorganizada”. Por exemplo, o segundo termo dará contribuições

$$V^{N-2} \int d\vec{r}_i \int d\vec{r}_j f_{ij}$$

, já o terceiro termo dará dois tipos de contribuição

$$V^{N-3} \int d\vec{r}_i \int d\vec{r}_j \int d\vec{r}_k f_{ij} f_{jk}$$

e

$$V^{N-4} \left(\int d\vec{r}_i \int d\vec{r}_j f_{ij} \right) \times \left(\int d\vec{r}_k \int d\vec{r}_l f_{kl} \right)$$

¹Observe que para partículas não-interagentes $f_{ij} = 0$ e recuperamos o resultado para o gás ideal, $Z_N = V^N$.

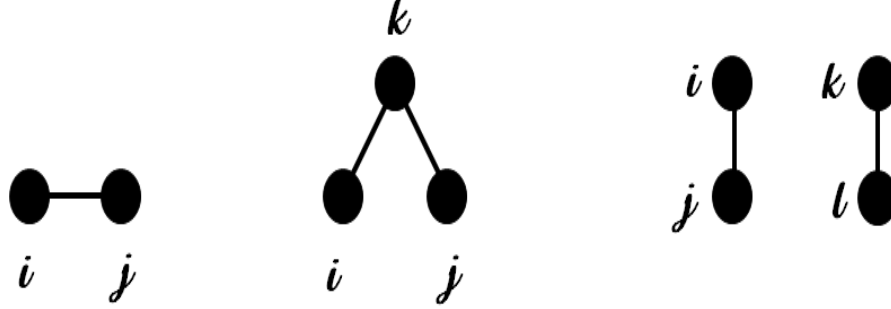


Figure 1: Diagramas de aglomerados para as integrais. Bolinhas representam variáveis de posição e palitos representam fatores de Mayer que conectam estas variáveis.

Os diferentes termos da soma envolvem diferentes potências do volume, além de dois tipos de integrais: integrais fatorizáveis e não fatorizáveis. Para reorganizar os termos da série, vamos representar as integrais por meio de diagramas: as coordenadas espaciais de uma partícula são representadas por “bolinhas”, e as funções de Mayer, por segmentos de reta. As três integrais acima seriam representadas como na Figura 1.

Dessa maneira, as integrais não-fatorizáveis são representadas por um único aglomerado, e as integrais fatorizáveis por conjuntos de aglomerados.

Nessa representação, podemos construir todos os termos da série considerando todas as maneiras de formar todos os tipos de aglomerados de N “bolinhas”. *Exercício Desenhe os diagramas que representam a série para $N = 2$ e $N = 3$. No primeiro caso, você deverá encontrar dois termos para a série, e, no segundo, oito termos.*

Vamos, então, reagrupar os termos da série, escrevendo-a em termos de aglomerados e “produtos” de aglomerados. Para tanto, vamos definir somas $S_{1,...,j}$ tais que

$$S_1 \iff \text{função da partícula isolada} \equiv 1 \equiv 0$$

$$S_{1,2} \iff \text{função do aglomerado de } 2 \equiv f_{ij} \equiv 0 - 0$$

$$S_{1,2,3} \iff \text{função dos aglomerados de } 3 \equiv f_{ij} f_{jk} + f_{ik} f_{kj} + f_{ij} f_{ki} + f_{ij} f_{jk} f_{ki}$$

(veja Figura 2)

(4)

Note que

- a função $S_{1,...,j}$ é uma soma sobre *todos* os aglomerados possíveis de j partículas.



Figure 2: Diagramas de aglomerados de 3 partículas.

- o número de partículas no aglomerado não define o número de fatores f_{ij} que aparecem na integral não fatorizável.

$$\begin{aligned}
Q_4 = & \int d\vec{r}^4 \{ \Omega_{1(4)}(\bullet)^4 \\
& + \Omega_{1(2)-2(1)}(\bullet)^2 \text{ [diagram: two isolated particles]} \\
& + \Omega_{1(1)-3(1)}(\bullet)^1 \text{ [diagram: one isolated particle, one triangle]} \\
& + \Omega_{2(2)}(0)^0 \text{ [diagram: two connected particles]} \\
& + \Omega_{4(1)}(0)^0 \text{ [diagram: four connected particles in a square with diagonals]} \}
\end{aligned}$$

Figure 3: Função de partição para $N = 4$ expressa em termos de soma de aglomerados e conjuntos de aglomerados.

Exemplo Vamos desenhar os diagramas que representam a série para $N = 4$. A série contém 64 termos - já que o número máximo de "ligações" f entre partículas é 6. Uma forma de contabilizar o número de contribuições de cada diagrama é utilizar os coeficientes da série binomial. Veja a Figura 2.

No procedimento que utilizamos para a construção da série Z_4 , há duas etapas:

- 1) define-se o conjunto de aglomerados que contribui para um termo da série.
Exemplo: para as integrais que conectam entre si três partículas, teremos um aglomerado de 3 partículas e 1 partícula isolada, ou seja, 1 "aglomerado" de 1 partícula. Constroem-se, então, todos os aglomerados possíveis de 3 partículas, para 3 partículas escolhidas, isto é, constrói-se a função $S_{1,2,3}$.
- 2) a seguir, verifica-se quantas maneiras há de formar o conjunto de aglomerados que contribui para este termo da série. No exemplo acima, conta-se o número de maneiras de aglomerar três partículas em um sistema de 3 partículas, isto é, calcula-se o fator combinatório $\Omega_{1(1)-3(1)}$.

Agora, vamos reescrever a série da Eq. 3, generalizando o procedimento descrito acima para quatro partículas. Os aglomerados são representados em termos das funções $S_1, \dots, j$, definidas pelas relações 4 :

$$\begin{aligned} Z_N = \int d\vec{r}^N & \{ \Omega_{1(N)} S_1^N + \Omega_{1(N-2)-2} S_1^{N-2} S_{1,2} \\ & + \Omega_{1(N-3)-3} S_1^{N-3} S_{1,2,3} \\ & + \Omega_{1(N-4)-2(2)} S_1^{N-4} (S_{1,2})^2 \\ & + \Omega_{1(N-4)-4} S_1^{N-4} S_{1,2,3,4} \\ & + \Omega_{1(N-5)-5} S_1^{N-5} S_{1,2,3,4,5} \\ & + \Omega_{1(N-5)-2-3} S_1^{N-5} S_{1,2} S_{1,2,3} \\ & + \dots \end{aligned}$$

onde $\Omega_{1(m_1)-2(m_2)-3(m_3)\dots j(m_j)}$ é o número de maneiras de distribuir N moléculas em agregados da seguinte forma

m_1	moléculas isoladas
m_2	aglomerados de 2
m_3	aglomerados de 3
m_j	aglomerados de j

Na expressão de Z_N acima, o índice m_j foi omitido, se igual a 1, e o índice j foi omitido, se $m_j = 0$.

Falta obter uma expressão para o fator combinatório. Este fator é construído da maneira usual. Contamos $N!$ permutações possíveis de N partículas, das quais devemos descontar $j!$ permutações *dentro* de cada aglomerado de j partículas, bem como $m_j!$ permutações *entre* aglomerados idênticos.

Então,

$$\Omega_{j(m_j)} = \frac{N!}{1!1!\dots 1!2!2!\dots 2!\dots j!j!\dots j!m_1!m_2!\dots m_j!}$$

ou

$$\Omega_{j(m_j)} = \frac{N!}{\prod_{j=1}^N (j!)^{m_j} m_j!}. \quad (5)$$

A integral configuracional fica

$$Z_N = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_j} N! \prod_{j=1}^N \frac{(\int d\vec{r}^j) S_{1,\dots,j}^{m_j}}{(j!)^{m_j} m_j!}$$

Note que a soma é restrita, já que deve obedecer à conservação no número de partículas, isto é, $\sum_{j=1}^N j m_j = N$.

Vamos ainda definir integrais b_j por

$$b_j \equiv \frac{1}{j!V} \int d\vec{r}^j S_{1,\dots,j} \quad (6)$$

para escrever

$$Z_N = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_j}^{} N! \Pi_{j=1}^N \frac{V b_j^{m_j}}{m_j} \quad (7)$$

A construção que fizemos até aqui, da função de partição canônica em termos de uma série representada por conjuntos de aglomerados, é a base para o desenvolvimento de uma série na densidade, para a função de distribuição radial $g(r)$. No entanto, teremos que migrar para o ensemble grande-canônico. Neste ensemble, a restrição sobre a somatória, $\sum_{j=1}^N j m_j = N$, desaparece, pois o número de partículas não é fixo.