Física Estatística de Líquidos e Soluções - Teoria, Modelos e Experimento

Estrutura de líquidos

integral configuracional – expansão em “aglomerados”

Vera Bohomoletz Henriques

BioLat group

Instituto de Física USP

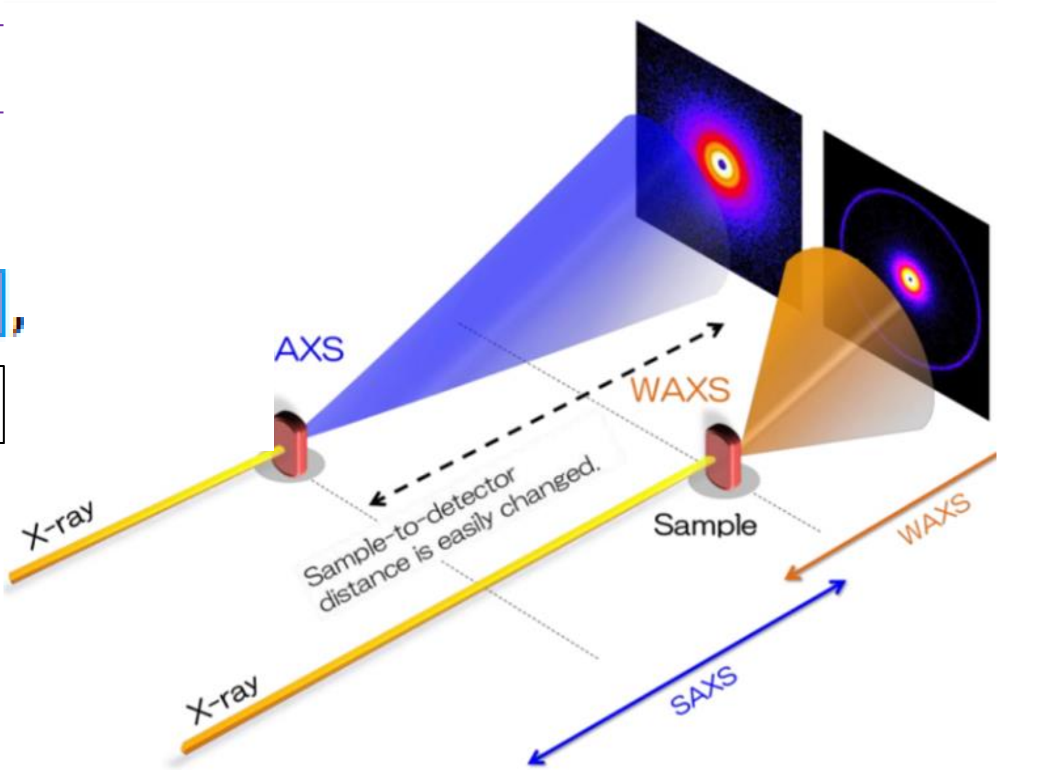
10 de maio de 2022

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)

Experimento e física estatística

Experimento: Fator de **ESTRUTURA**

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

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

N partículas (átomos, moléculas, agregados moleculares)

média sobre configurações ← modelo!

Ensemble estatístico

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

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

experimento **teoria**

O cálculo de g(r):

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

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

$$Z = \int_V d\vec{R}_1 \int_V d\vec{R}_2 \ldots . \int_V d\vec{R}_N \, e^{-\beta \sum_{i<j} u(R_{ij})}$$

Retornamos à questão do cálculo da integral configuracional!

-> Antes de falarmos de modelos, é preciso "tratar" as integrais configuracionais.

Função de Mayer: transforma integral múltipla em soma

$$\boldsymbol{e^{-\beta u(r_{ij})} = 1 + f(r_{ij}),\ f}\ \text{é a função de Mayer}$$

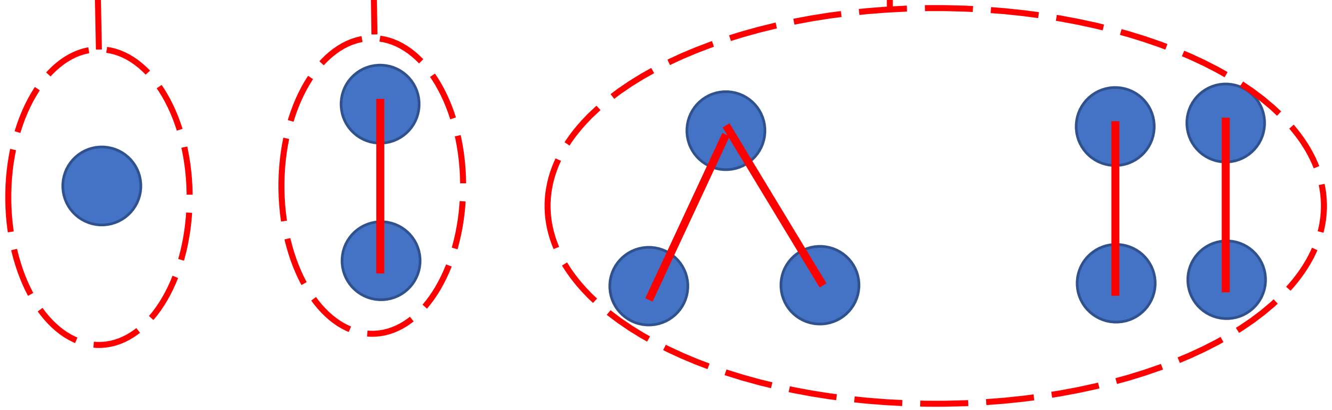
$$\boldsymbol{e^{-\beta \sum_{i<j} u(r_{ij})} = \prod_{i<j} [1 + f(r_{ij})]}$$

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

Séries e "aglomerados": vamos começar com a função de partição, para definir algumas grandezas

$$\boldsymbol{Z(T,V,N)} = \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \int_V d\vec{r}_3 \ldots . \int_V d\vec{r}_N \prod_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(1,2)}} [1 + f_{ij}]$$

$$= \int_V d\vec{r}_1 \ldots . \int_V d\vec{r}_N \left\{1 + \sum_{\substack{i\neq j \\ (i,j)\neq(1,2)}} f_{ij} + \sum_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(1,2)}} \sum_{\substack{k<l \\ (k,l)\neq(1,2)}} f_{ij} f_{kl} + o(f^3)\right\}$$



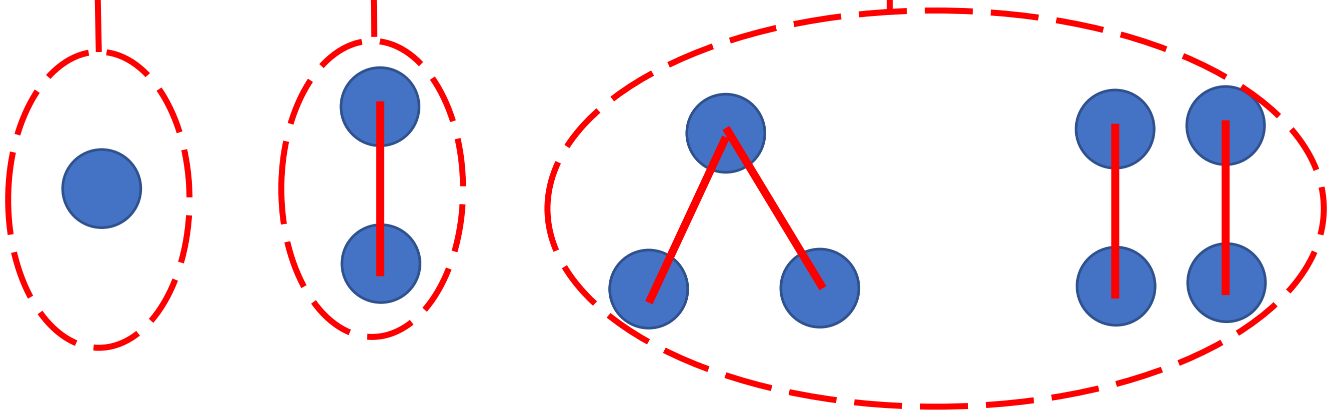
Exercício:

-> "Desenhe" os agregados que comparecem na função de partição de N=2 e N=3.

-> Calcule os coeficientes numéricos.

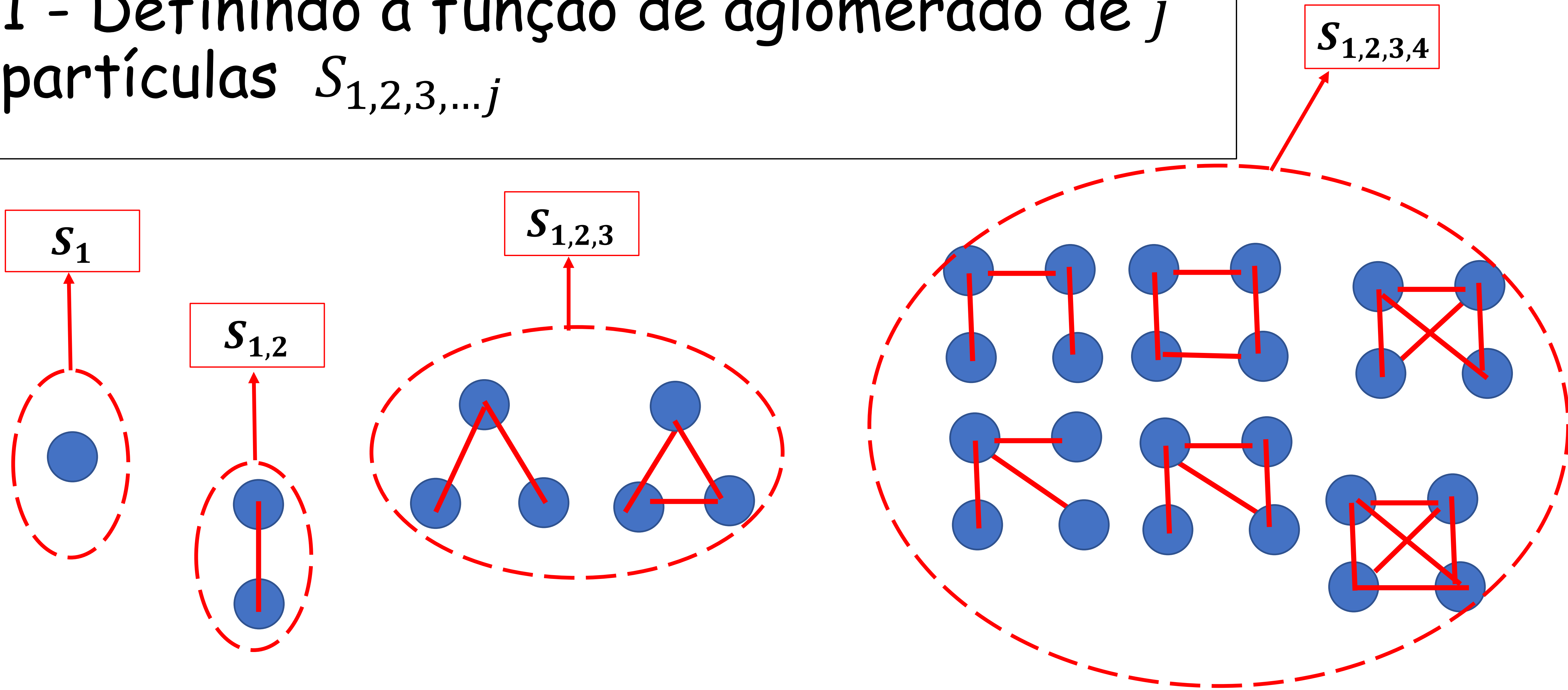
-> Há integrais fatorizáveis?

$$Z(T,V,N) = \int_V d\vec{r}_1 \ldots \int_V d\vec{r}_N \left\{1 + \sum_{\substack{i\neq j \\ (i,j)\neq(1,2)}} f_{ij} + \sum_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(1,2)}} \sum_{\substack{k<l \\ (k,l)\neq(1,2)}} f_{ij} f_{kl} + o(f^3)\right\}$$



Organizando a série:

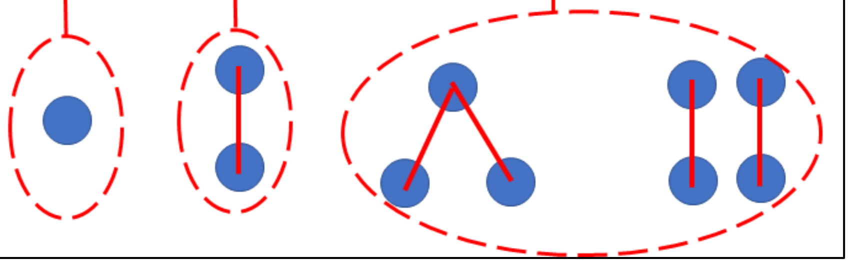
1 - Definindo a função de aglomerado de j partículas $S_{1,2,3,\ldots j}$



Organizando a série:

2 - Colecionando produtos de $S_{1,2,3,\ldots,j}$ nas integrais da série

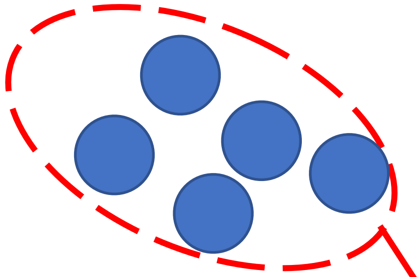
$$Z(T,V,N) = \int_V d\vec{r}_1 \ldots . \int_V d\vec{r}_N \{1 + \sum_{\substack{i\neq j \\ (i,j)\neq(1,2)}} f_{ij} + \sum_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(1,2)}} \sum_{\substack{k<l \\ (k,l)\neq(1,2)}} f_{ij} f_{kl} + o(f^3)\}$$

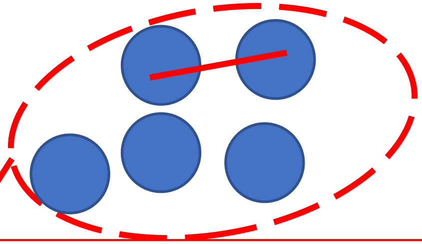


$$\begin{aligned} &Z(T,V,N) \\ &= \int_V d\vec{r}_1 \ldots . \int_V d\vec{r}_N \{\Omega_{1(N)} S_1^N + \Omega_{1(N-2)-2(1)} S_1^{N-2} S_{1,2} + \Omega_{1(N-3)-3(1)} S_1^{N-3} S_{1,2,3} \\ &+ \Omega_{1(N-4)-2(2)} S_1^{N-4} (S_{1,2})^2 + \Omega_{1(N-4)-3(1)} S_1^{N-4} S_{1,2,3,4} + \ \ldots \ldots \ldots\} \end{aligned}$$

Organizando a série:

2 – Colecionando produtos de $S_{1,2,3,\ldots j}$ nas integrais da série

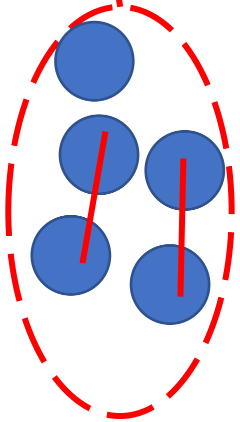


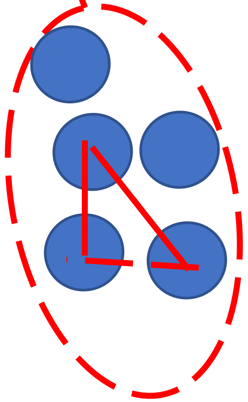


$$\boldsymbol{Z(T,V,N)}$$

$$= \int_{V} d\vec{r}_1 \ldots . \int_{V} d\vec{r}_N \{ \Omega_{1(N)} S_1^N + \Omega_{1(N-2)-2(1)} S_1^{N-2} S_{1,2} + \Omega_{1(N-3)-3(1)} S_1^{N-3} S_{1,2,3}$$

$$+ \Omega_{1(N-4)-2(2)} S_1^{N-4} (S_{1,2})^2 + \Omega_{1(N-4)-3(1)} S_1^{N-4} S_{1,2,3,4} + \ \ldots \ldots \ldots \}$$





Organizando a série:

3 – Calculando os coeficientes das integrais da série

$$\boldsymbol{Z(T,V,N)} = \int_V d\vec{r}_1 \dots \int_V d\vec{r}_N \{\Omega_{1(N)} S_1^N + \Omega_{1(N-2)-2(1)} S_1^{N-2} S_{1,2} + \Omega_{1(N-3)-3(1)} S_1^{N-3} S_{1,2,3} + \Omega_{1(N-4)-2(2)} S_1^{N-4} (S_{1,2})^2 + \Omega_{1(N-4)-3(1)} S_1^{N-4} S_{1,2,3,4} + \dots\dots\dots\}$$

$$\Omega_{\{j(m_j)\}} = \frac{N!}{\prod_{j=1}^{N} [(j!)^{m_j}\, m_j!]}$$

Vamos verificar para $N = 2$ e $N = 3$, cujas funções de partição já construímos anteriormente.

Organizando a série com 1, 2 e 3:

$$
\begin{aligned}
&Z(T,V,N)\\
&= \int_V d\vec{r}_1 \ldots . \int_V d\vec{r}_N \{\Omega_{1(N)} S_1^N + \Omega_{1(N-2)-2(1)} S_1^{N-2} S_{1,2} + \Omega_{1(N-3)-3(1)} S_1^{N-3} S_{1,2,3}\\
&+ \Omega_{1(N-4)-2(2)} S_1^{N-4} (S_{1,2})^2 + \Omega_{1(N-4)-3(1)} S_1^{N-4} S_{1,2,3,4} + \ \ldots \ldots \ldots \}
\end{aligned}
$$

$$\equiv V b_j$$

$$
\begin{aligned}
&Z(T,V,N)\\
&= \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3, \ldots \\ \sum_{j=1}^N j m_j = N}} N! \prod_{j=1}^{N} \left[\frac{\left(\int_V d\vec{r}_1 \ldots \int_V d\vec{r}_j \, S_{1,2,3,\ldots j} \right)^{m_j}}{(j!)^{m_j} \, m_j!} \right]
\end{aligned}
$$

Exercício:

-> modelo de esferas duras

-> obtenha a série com termos que incluem até aglomerados de 3 partículas

-> calcule os coeficientes correspondentes

-> obtenha as funções $\boldsymbol{S_{1,2}}$ e $\boldsymbol{S_{1,2,3}}$ para o modelo