

1 Expansão em diagramas da função $g(r)$

A função $g(r)$ pode ser expressa em termos de uma série na densidade cujos coeficientes são integrais múltiplas, fatorizáveis ou não, que podem ser representadas por diagramas de aglomerados, como fizemos na expansão de Mayer.

Utilizando a função de Mayer $f_{ij} \equiv e^{-\beta u_{ij}} - 1$ na expressão de $g(r)$, temos

$$g(r_{12})e^{\beta\mu(r_{12})} = \frac{V^2}{Q_N} \prod_{j=3}^N \left[\int d\vec{r}_{j1} \right] \prod'_{i>j, i \neq j} (1 + f_{ij}) \quad (1)$$

A estratégia consiste em

- a) separar nos termos da série os aglomerados em que participam as partículas 1 e 2.
- b) analisar a fatorização possível das integrais neste agregado.

Notando que o cálculo de $g(r)e^{\beta\mu(r)}$ é o cálculo da soma sobre todos os conjuntos de aglomerados de N partículas que deixam o par 1-2 livre, podemos representar esta soma esquematicamente, como na Figura 1:

$$\begin{aligned}
g(r)e^{\beta u(r)} = & \left\{ \begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ \text{soma sobre} \\ \text{configurações} \\ \text{de } N-2 \\ \text{partículas} \end{array} \right\} + \left(\begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ \text{---} \\ \text{S sobre} \\ \text{N-3 partículas} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ \text{---} \\ \text{S sobre} \\ \text{N-4} \end{array} \right) \\
& + \left(\begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ \text{---} \\ \text{S sobre} \\ \text{N-4} \end{array} \right) + \dots + \left(\begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ \text{---} \\ \text{S sobre} \\ \text{N-6} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ \text{---} \\ \text{S sobre} \\ \text{N-6} \end{array} \right) + \dots \left. \right\} \frac{V^2}{Q_N}
\end{aligned}$$

Figure 1: Função de distribuição radial representada como soma sobre diferentes tipos de aglomerados de r partículas que deixam o par 1-2 livre. As $N - r$ partículas que não participam do aglomerado que envolve o par 1-2 contribuem de forma independente e suas posições devem ser somadas sobre todas as configurações destas $N - r$ partículas.

As bolinhas brancas representam as coordenadas das partículas 1 e 2, que **não** vão ser integradas.

Note que o último diagrama representado na série da Figura 1 é fatorizável. Verifique que este diagrama representa a integral

$$\int d\vec{r}_{31} \int d\vec{r}_{41} \int d\vec{r}_{51} \int d\vec{r}_{61} f_{13} f_{34} f_{42} f_{45} f_{56} f_{64} \quad (2)$$

que é fatorizável

$$\left[\int d\vec{r}_{31} \int d\vec{r}_{41} f(r_{31}) f(41-31) f(41-21) \right] \left[\int d\vec{r}_{51} \int d\vec{r}_{61} f(45) f(45-64) f(64) \right]$$

Diagramaticamente, o primeiro fator em colchete é representado pelo esqueleto, e o segundo fator, pelo apêndice, como ilustrado na Figura 2.

Os aglomerados que conectam as partículas 1 e 2 podem, então, ser representados por *esqueletos* e *apêndices*. As integrais associadas ao *apêndice* podem ser escritas em termos das variáveis de aglomerados b_j , definidas para a série de Mayer da função de partição por

$$b_j \equiv \frac{\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \cdots \int d\vec{r}_j S_{1,2,\dots,j}}{V j!}$$

Veja a Figura 2, para identificar a função de aglomerado de 3 partículas, $S_{1,2,3}$ no exemplo discutido acima.

Já para o *esqueleto*, vamos definir uma outra variável, $\delta_k(r_{12})$ que é função da distância r_{12} :

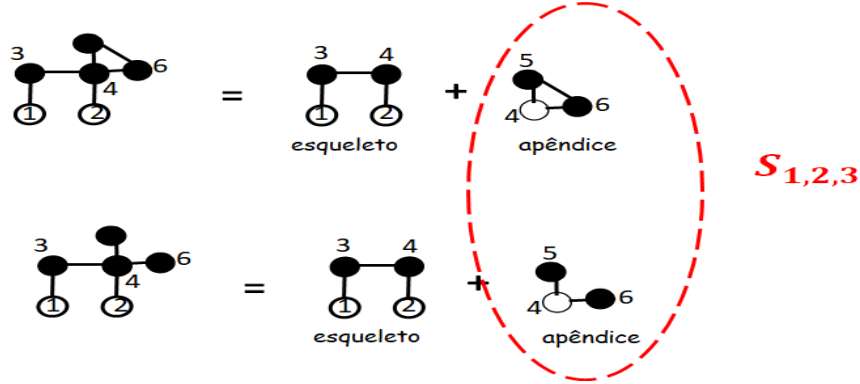


Figure 2: O aglomerado representa a integral da Equação 2. A fatorização da integral em duas integrais, uma que envolve o par 1-2 e outra que é independente do par, pode ser representada por dois diagramas. O primeiro é chamado de *esqueleto*, e o segundo, de *apêndice*

$$\delta_k^{(r_{12})} \equiv \frac{1}{k!} \mathbf{X} \quad (\text{integral do esqueleto}) \quad , \quad (3)$$

Combinando *esqueleto* e *apêndice*, temos, no caso do exemplo da Figura 2,

$$2! \delta_2 3! b_3 \quad ,$$

em que k é o número de partículas do esqueleto, *além* das partículas 1 e 2.

¹Vamos agora retomar a Equação 1, a soma que surge, ao desenvolvermos a produtória, e sua representação na figura 1, para reescrevê-la na forma esquemática

$$g(r)e^{\beta\mu(r)} = \frac{V^2}{Q_N} \sum_{L=0} \Omega(L+2, N) \left(\begin{array}{c} \text{aglomerados de} \\ L+2 \text{ partículas} \\ \text{que incluem} \\ 1 \text{ e } 2 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{soma sobre} \\ \text{configurações de} \\ N-L-2 \text{ partículas} \end{array} \right) \quad (4)$$

Para escrever os vários fatores, vamos considerar um esqueleto genérico de $(k+2)$ partículas e com apêndice de ℓ_k partículas, como na Figura 3.

Cada apêndice contribui com um fator b_{ℓ_k} , como vimos no exemplo acima, isto é, *cada* laço de ℓ_k partículas ligado à partícula k produz um fator

$$(\ell_{k+1})! b_{\ell_{k+1}}$$

¹critério de convergência de séries. Por ex. Se $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n x^n$, há convergência se

$$\frac{A_{n+1}x^{n+1}}{A_n x^n} < 1 \rightarrow x < \frac{A_n}{A_{n+1}} \quad . \text{ Se } A_n \text{ diverge, obviamente a expansão não vale.}$$

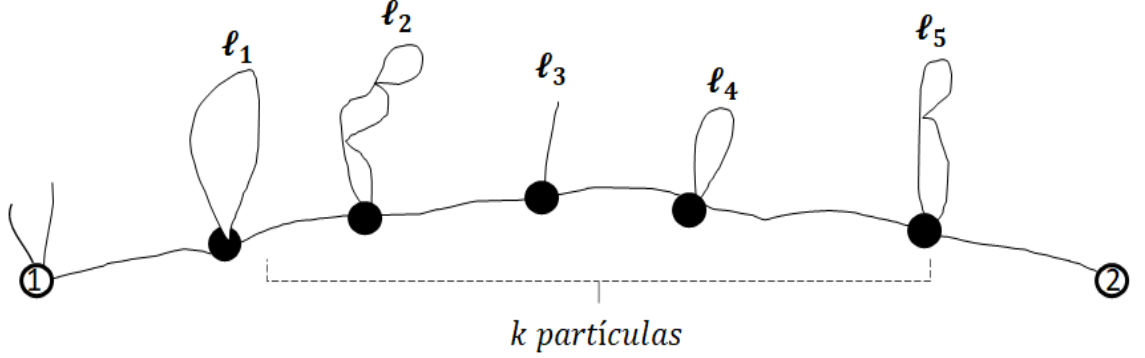


Figure 3: Esqueleto (integral que envolve as posições 1 e 2) composto de $k = 5$ além das 2 partículas 1 e 2, cujas posições não são integradas. Cada uma das k partículas tem associada a ela um apêndice (integral independente de 1 e 2) de ℓ_k partículas.

O esqueleto contribui com um fator

$$k! \delta_k(r_{12})$$

O número total de partículas do aglomerado (esqueleto + apêndices) é

$$L + 2 = k + 2 + \sum_{r=1}^{k+2} \ell_r \quad (5)$$

Devemos ainda somar sobre todas as escolhas possíveis de L partículas para uma particular agregado, entre as $N - 2$:

$$\frac{(N - 2)!}{(N - 2 - L)! k! \ell_1! \ell_2! \dots \ell_k! \ell_{k+1}! \ell_{k+2}!} \quad (6)$$

pois para um agregado específico não devem ser contadas as permutações entre partículas do esqueleto entre si, os dos apêndices. Reunindo todas essas contribuições, temos

$$g(r) e^{\beta \mu(r)} = V^2 \sum_{k=0} \frac{(N - 2)!}{(N - L - 2)! k! \prod_{n=1}^{k+2} \ell_n!}$$

$$k! \delta_k \sum_{\{l_n\}} \prod_{r=1}^{k+2} (l_r + 1)! b_{l_{r+1}} \frac{Z_{N-2-L}}{Z_N}$$

$$= V^2 \sum_{k=0} \delta_k \sum_{\{l_n\}} \prod_{n=1}^{k+2} \frac{(l_n + 1)!}{l_n!} b_{l_{n+1}} \frac{(N-2)!}{(N-2-L)!} \frac{Z_{N-2-L}}{Z_N}$$

em que, na segunda linha, apenas rearranjamos os fatores no produtório.

2 potencial químico e razões de função de partição

Neste ponto, vamos interromper a dedução para relembrar relações entre densidade e potencial químico, vistas na dedução da expansão virial para a pressão (veja a página 3 do texto para a expansão virial).

Para efetuar essa expansão, precisamos de algumas relações entre o potencial químico μ e a densidade n .

- 1) *definição do potencial químico e interações.* Há uma relação útil entre o potencial químico e a razão de funções de partição canônicas de sistemas de N e $(N-1)$ partículas. Dado que

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V},$$

para a energia livre de Helmholtz de um sistema simples, F , podemos escrever, para N grande

$$\begin{aligned} \mu &= F(T, V, N) - F(T, V, N-1) \\ &= -kT \ln \frac{Q_N}{Q_{N-1}} = kT \ln \left[N \Lambda^3 \frac{Z_{N-1}}{Z_N} \right], \end{aligned}$$

pois $Q_N = \frac{Z_N N! \Lambda^{3N}}{N!}$.

Para o gás ideal,

$$\frac{Z_{N-1}}{Z_N} = \frac{1}{V},$$

então é interessante escrever

$$\mu = k_B T \ln [(\Lambda^3 n) \gamma]$$

,
em que

$$\gamma \equiv \frac{V Z_{N-1}}{Z_N}$$

O coeficiente γ é denominado de *coeficiente de atividade*, e contém as informações sobre as interações, ausentes no modelo de gás ideal.

Para a expansão em série de densidades, na qual já vimos que aparece uma razão de funções de partição configuracionais canônicas, vamos precisar de duas definições equivalentes:

$$z \equiv \frac{\exp[\beta\mu]}{\Lambda^3} = \gamma n$$

e

$$z \equiv \frac{\exp[\beta\mu]}{\Lambda^3} = \frac{NZ_{N-1}}{Z_N}.$$

- 2) Das relações do item 1, podemos reescrever a razão de funções de partição que aparece na soma de integrais da função $g(r)$. Primeiro, notamos que, para um número arbitrário $(N - n)$ de partículas, teríamos

$$z(T, V, N - n) = (N - n) \frac{Q_{N-n-1}}{Q_{N-n}},$$

Então, reescrevemos a razão $\frac{Z_{N-2-L}}{Z_{N-2}}$, produto com o fator $\frac{(N-2)!}{(N-2-L)!}$ da seguinte forma:

$$\frac{(N-2)!}{(N-2-L)!} \frac{Z_{N-2-L}}{Z_{N-2}} =$$

$$(N-2)(N-3) \dots (N-2-(L-1)) \frac{Z_{N-2-L}}{Z_{N-2-(L-1)}} \frac{Z_{N-2-(L-1)}}{Z_{N-2-(L-2)}} \dots \frac{Z_{N-3}}{Z_{N-2}} = z^L$$

- 3) Precisamos, também, da expressão da densidade n como série na atividade, que deduzimos no texto sobre expansão virial para a pressão (ver pg 3 do texto):

$$n = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j$$

3 juntamente 1 e 2: $g(r)$ como série na densidade do fluido

A seguir, utilizamos as relações apresentadas acima para simplificar a soma sobre aglomerados em $g(r)$:

$$\frac{(N-2)!}{(N-2-L)!} \frac{Z_{N-2-L}}{Z_{N-2}} = z^L$$

e

$$\frac{Z_{N-2}}{Z_N} = (\gamma/V)^2$$

Levando em conta o tamanho do laço L (ver Equação 5), a soma do produto sobre apêndices pode ser invertida, isto é,

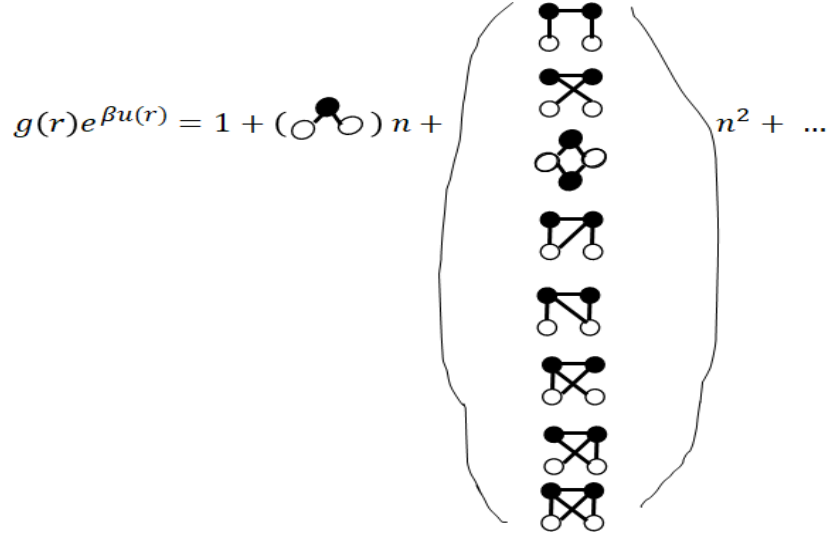


Figure 4: Função de distribuição radial $g(r)$ consitui uma série na densidade numérica de partículas, n , cujos coeficientes são diagramas esqueleto cujo número de partículas k é o mesmo da potência da densidade, na série

$$\sum_{\{l_n\}} \prod_{n=1}^{k+2} \frac{(l_n + 1)!}{l_n!} b_{l_{n+1}} [z^{k+\sum_{n=1}^k l_n} (\gamma/V)^2] = \prod_{n=1}^{k+2} \sum_{l_n=1} [l_n(l_n+1)b_{l_{n+1}} z^{\sum_{n=1}^k l_n}] z^k \gamma^2 V^{-2}$$

Finalmente, a soma sobre apêndices corresponde à série que encontramos para a densidade, na expansão virial, isto é,

$$\sum_{n=1} l_n(l_n + 1)b_{l_{n+1}} z^{\sum_{n=1}^k l_n} = n/z$$

Há um cancelamento das potências do volume V e de z , de forma que obtemos uma forma simples para a série de $g(r)$ na densidade numérica n :

$$g(r)e^{\beta u(r)} = \sum_{k=0} \delta_k(r) n^k \quad (\delta_0 \equiv 1) \quad (7)$$

A série na densidade tem como coeficientes as integrais que formam diagramas de k partículas (diagramas esqueleto) com duas extremidades livres. Os primeiros termos da série estão representados na Figura 4.

Vale a pena observar que a aproximação “virial” que já analisamos para a função $g(r)$, com $g(r) \approx \exp \frac{u(r)}{k_B T}$ corresponde ao limite de densidade nula.

$$\delta_2 = \frac{1}{2!} \iint f_{13} f_{34} f_{24} (2 + 4f_{23} + f_{14} f_{23}) d^3 r_3 d^3 r_4 + \frac{1}{2!} (\delta_1)^2$$

Figure 5: Integrais em δ_2

Sendo esta uma série na densidade, não é ainda um resultado interessante para líquidos, pois estamos interessados em densidades mais altas. Apesar disso, vamos explorar um pouco o significado deste resultado.

4 *Exemplo: esferas duras - 1as. correções*

1) *diagramas e integrais* Para obter uma expressão para $g(r)$ para esferas duras, até 2a ordem na densidade, precisamos, inicialmente, obter o conjunto de integrais que compõem δ_1 e δ_2 .

$$\delta_1(r_{12}) \equiv \int d\vec{r}_{31} f(r_{31}) f(\vec{r}_{31} - \vec{r}_{21})$$

Verifique os diagramas que contribuem para δ_2 na Figura 4. Escreva as integrais correspondentes. Confira a expressão da Figura 5 para δ_2 .

2) *cálculo das integrais para o fluido de esferas duras* Vamos calcular as contribuições em primeira ordem de densidade.

$$f(r) \equiv e^{-\beta\mu(r)} - 1 = \begin{cases} -1 & \text{para } r < \sigma \\ 0 & \text{para } r > \sigma \end{cases}$$

onde σ é o diâmetro da esfera. Assim, a primeira integral só é diferente de zero se f_{31} e f_{32} forem simultaneamente não nulas, o que ocorre se os argumentos das duas funções forem menores que σ . Fazendo a mudança de variáveis $\vec{R}' \equiv \frac{\vec{r}_{31}}{\sigma}$, $\vec{R} \equiv \frac{\vec{r}_{21}}{\sigma}$, temos

$$\delta_1 = \sigma^3 \int_0^1 d\vec{R}' f(\vec{R}') f(\vec{R}' - \vec{R})$$

e a integral corresponde ao volume de intersecção das esferas de raio unitário. Então

$$\int_1^{(r)} = \frac{4\pi\sigma^3}{3} \left[1 - \frac{3R}{4} + \frac{R^3}{16} \right] = \frac{4\pi\sigma^3}{3} \left[1 - \frac{3}{4} \frac{r}{\sigma} + \frac{\sigma^3}{16\sigma^3} \right]$$

Vamos analisar a função $g(r)$ nesta ordem de aproximação. De ().

$$g(r)e^{-\beta\mu(r)} = 1 + \delta_1 n = 1 + \frac{4\pi\sigma^3}{3} n \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r}{\sigma} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{\sigma} \right)^3 \right]$$

Se definirmos $\chi \equiv \frac{N}{V} \left(\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 \right) = \frac{\pi\sigma^3}{6} n$, com a fração de empacotamento, obtemos

$$\begin{aligned} g(r) &= e^{-\beta\mu(r)} \left[1 + 8\chi \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{\sigma} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{\sigma} \right)^3 \right) \right] \\ &= \begin{cases} 0 & , \quad r < \sigma \\ 1 + 8\chi \left[1 - \frac{3}{4} \frac{r}{\sigma} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{\sigma} \right)^3 \right] & , \quad r > \sigma \end{cases} \quad (36) \end{aligned}$$

Represente este resultado em um gráfico e analise o resultado, comparando com $g(r)$ em ordem zero de densidade.

5 Classificação dos diagramas: duas expressões para $g(r)$

Como vimos, o estudo de $g(r)$ para líquidos implica densidades altas e portanto correções do tipo virial não tem interesse. O objetivo é somar a série. Embora isso até hoje não possa ser feita, as tentativas existentes e as teorias aproximadas disponíveis envolvem a classificação dos diagramas-coeficientes da série (E-35b). Os diagramas podem ser classificadas em três tipos:

- a) diagramas *série*, que são diagramas de um único ramo que contém pelo menos um *nó* no esqueleto;
- b) diagramas *ponte*, de um único ramo, que não contém nenhum nó;
- c) diagramas *paralelos*, de mais de um ramo.

Os três tipos de diagrama estão representados na Figura 5.

Representemos esquematicamente a série (E-35) da seguinte forma:

$$g(r) e^{\beta\mu(r)} = 1 + S(r) + P(r) + \pi(r) \quad , \quad (37)$$

onde $S(r)$, $P(r)$ e $\pi(r)$ representam, respectivamente, as séries em densidade cujos coeficientes são diagramas série, ponte, ou paralelo.

Redução dos diagramas paralelos

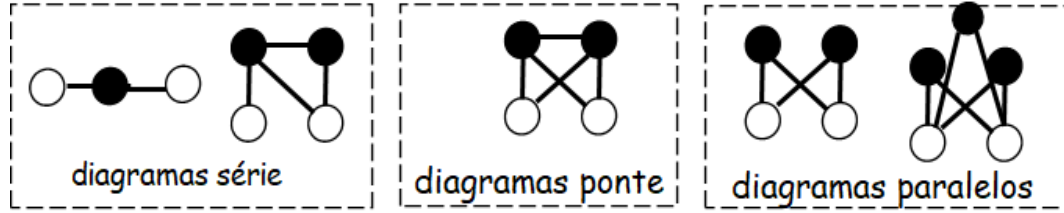


Figure 6: Diagramas em série, em ponte e em paralelo

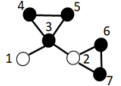
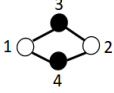
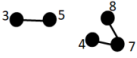
NÃO CONDUTORES não dependem de $ \vec{r}_{12} $	CONDUTORES dependem de $ \vec{r}_{12} $	
	reduzíveis	irreduzíveis
apêndices $\int d\vec{r}_{53} \int d\vec{r}_{43} f_{34} f_{45} f_{53}$  $\int d\vec{r}_{62} \int d\vec{r}_{72} f_{26} f_{67} f_{72}$	paralelos (Π)  $\int d\vec{r}_{31} \int d\vec{r}_{41} f_{13} f_{32} f_{24} f_{41} =$ $\left[\int d\vec{r}_{31} f_{13} f_{32} (\vec{r}_{31} - \vec{r}_{21}) \right] \left[\int d\vec{r}_{41} f_{41} f_{24} (\vec{r}_{41} - \vec{r}_{21}) \right]$ $= \left[\int d\vec{r}_{31} f_{13} f_{32} (\vec{r}_{31} - \vec{r}_{21}) \right]^2$	em série (S) diagramas com nós - toda corrente de $1 \rightarrow 2$ passa pelo nó  $\int d\vec{r}_{31} \int d\vec{r}_{41} f_{13} f_{34} f_{42}$
aglomerados independentes 		em ponte (P) diagramas sem nó 

Figure 7: Diagramas de integrais fatorizáveis e não fatorizáveis

A inspeção dos três tipos de diagrama (ver tabela da Figura 6 adiante) mostra que os diagramas paralelos correspondem a integrais fatorizáveis. Sendo assim, podemos escrevê-los em termos dos diagramas irreduzíveis, isto é, série ou ponte.

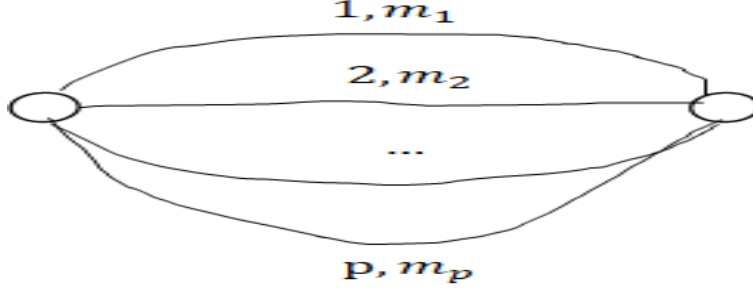


Figure 8: Muitos ramos conectam as partículas 1 e 2

Vamos mostrar que uma expressão alternativa par a expansão de $g(r)$ na densidade é dada por

$$g(r)e^{\beta\mu(r)} = \exp [S(r) + P(r)] \quad (38)$$

Consideremos um diagrama de p ramos e k partículas, como na Figura 7, em que cada ramo j envolve m_j partículas, além das partículas 1 e 2

Um diagrama como este aparece no coeficiente do termo de ordem $\rho \sum_{j=1}^P m_j = \rho^k$. Cada um dos ramos corresponde a um diagrama série ou ponte. Podemos então descrever este particular diagrama pela expressão

$$\delta_k^\pi(r)n^k = \prod_{j=1}^P \delta_{m_j}^{P \text{ ou } S}(r)n^{m_j} \quad .$$

Para computar todos os diagramas possíveis de p ramos entre as partículas 1 e 2 devemos somar sobre todos os valores possíveis de m_j em cada ramos j . Se adotarmos neste ponto o limite termodinâmico, isso é, que cada ramo pode ter qualquer número de partículas entre 1 e ∞ , podemos escrever:

$$\begin{aligned} \frac{1}{p!} \prod_{j=1}^P \sum_{m_j=1}^{\infty} [\delta_{m_j}^{P \text{ ou } S}(r)n^{m_j}] &= \frac{1}{p!} \left[\sum_m (\delta_m^P + \delta_m^S) n^m \right]^p \\ &= \frac{1}{p!} [S(r) + P(r)]^P \quad . \end{aligned}$$

Note que a expressão da esquerda dá conta de todas as combinações possíveis de diagramas ponte ou série nos p ramos. O fator $\frac{1}{p!}$ é necessário pois os ramos são “indistinguíveis” (por exemplo, os diagramas e são idênticos, mas seriam contados duas vezes na produtória).

Analisemos agora a série

$$\sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} [S(r) + P(r)]^p = \exp[S(r) + P(r)] \quad .$$

O primeiro termo corresponde à unidade e o segundo, às séries $S(r)$ e $P(r)$; os termos de ordem $p \geq 2$ correspondem a todos os diagramas paralelos, isso é, $\pi(r)$. Portanto, podemos escrever a série na densidade para $g(r)$ de duas maneiras:

$$g(r)e^{\beta\mu(r)} = \begin{cases} 1 + S(r) + P(r) + \Pi(r) \\ \exp[S(r) + P(r)] \end{cases} \quad .$$

• *função de correlação direta*

Há ainda uma terceira maneira de escrever $g(r)$ que está presente na equação integral que relaciona as quatro séries ($g(r)$, $S(r)$, $P(r)$ e $\Pi(r)$) conhecida como equação de Ornstein-Zernike. Para entender esta expressão alternativa de $g(r)$ deve-se notar que os diagramas envolvidos nas séries S , P e Π acima *não* envolvem a ligação direta entre as partículas 1 e 2. No entanto, se reescrevemos o fator exponencial $e^{\beta u(r)}$ em termos da função de Mayer $f(r)$, obtemos

$$\begin{aligned} g(r) &= [1 + f(r)] \{1 + S(r) + P(r) + \pi(r)\} \\ &= 1 + S(r) + \{f(r) + P(r) + \pi(r) + \\ &\quad + f(r)S(r) + f(r)P(r) + f(r)\pi(r)\} \end{aligned}$$

Esta nova expressão envolve “novos” diagramas, por exemplo, $f(r)S(r)$ ou $f(r)P(r)$. Propositadamente, na segunda linha separamos todos os diagramas que *não* contém nós entre as partículas 1 e 2. Esse conjunto é chamado de *função de correlação direta* (não intermediada por nós), que descrevemos através da função $c(r)$. Assim, a terceira expressão possível para $g(r)$ é dada por

$$g(r) = 1 + S(r) + c(r) \tag{39}$$

com

$$c(r) \equiv P(r) + \pi(r) + f(r)[1 + S(r) + P(r) + \pi(r)] \quad . \tag{40}$$