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

Estrutura de líquidos

g(r) – expansão em “aglomerados” e na densidade

Vera Bohomoletz Henriques

BioLat group

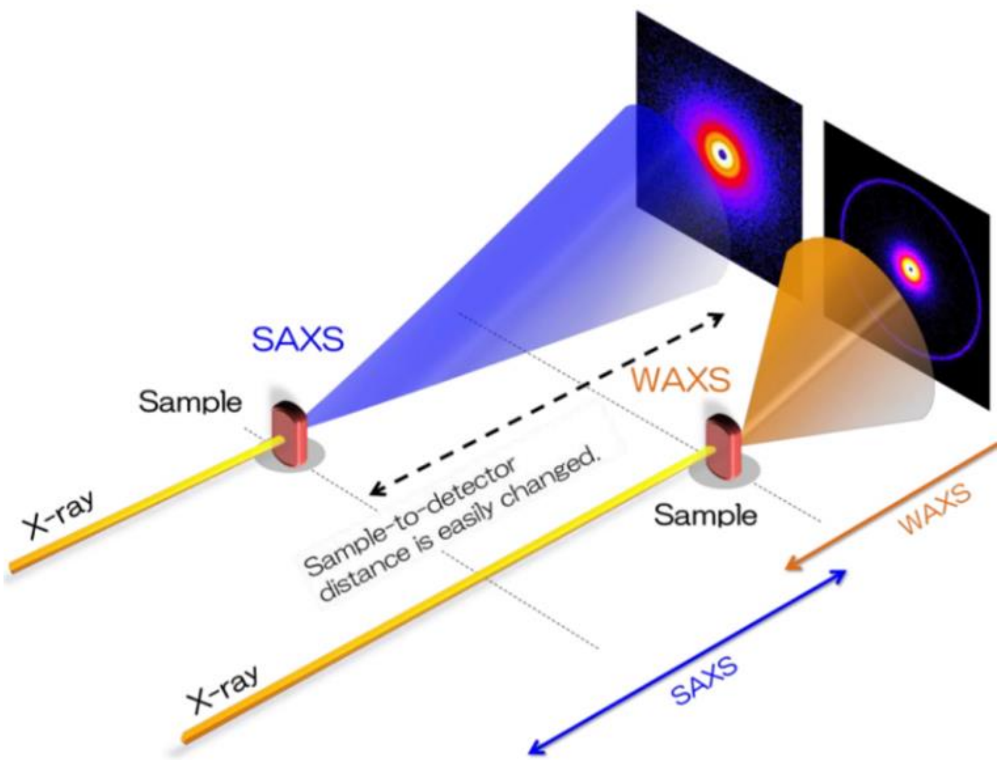
Instituto de Física USP

13 de maio de 2022

Experimento e teoria

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

ESTRUTURA



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

experimento **teoria**

O cálculo de g(r):

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

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

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

Função de Mayer: transforma integral múltipla em soma

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

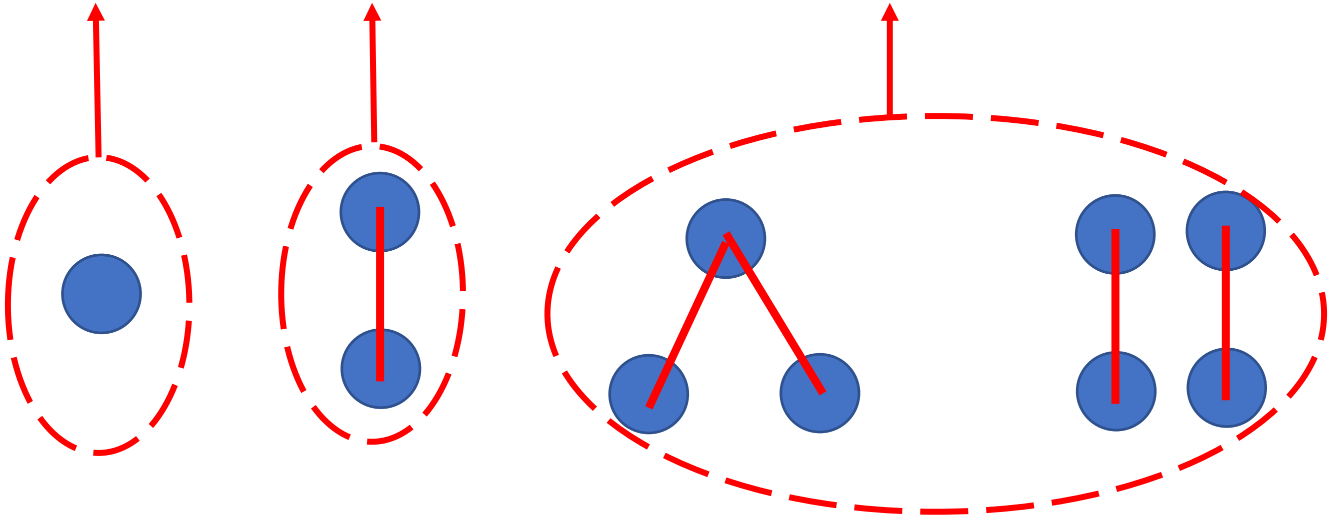
$$e^{-\beta u(r_{ij})} = 1 + f(r_{ij})$$

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

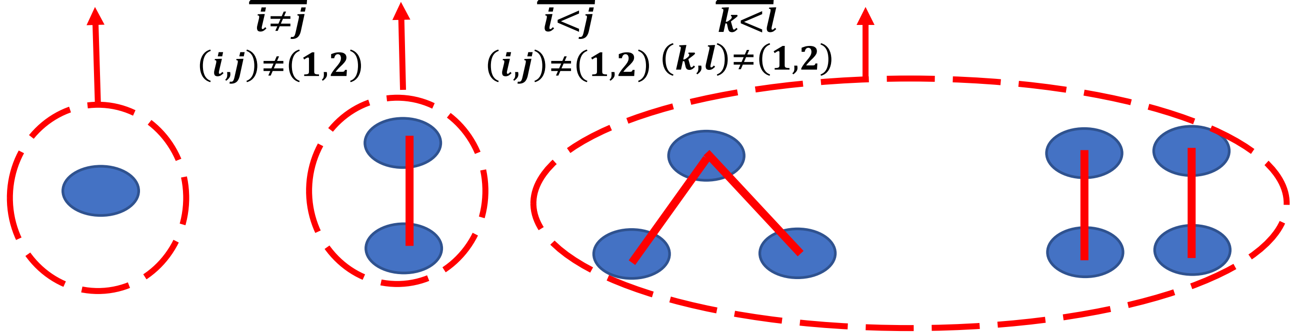
$$g(r) = V^2 e^{-\beta u(r)} \int_V d\vec{R}_{31} \dots \int_V d\vec{R}_{N1} \frac{\prod_{i,j=3}^{N} [1 + f(r_{ij})]}{Z(T,V,N)}$$

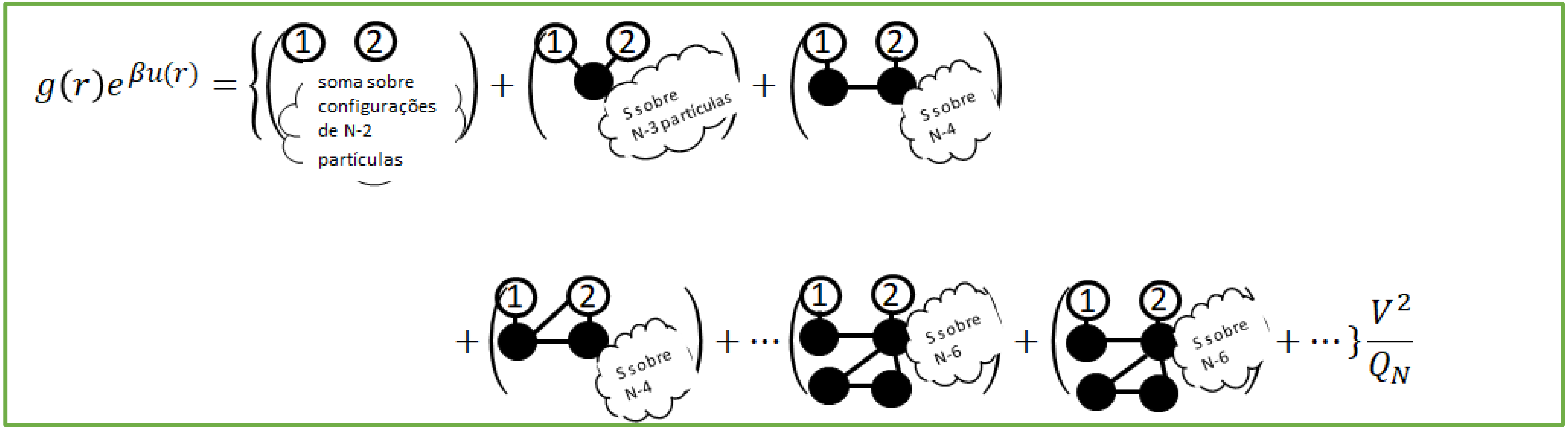
g(r) pode ser expandida em "aglomerados"

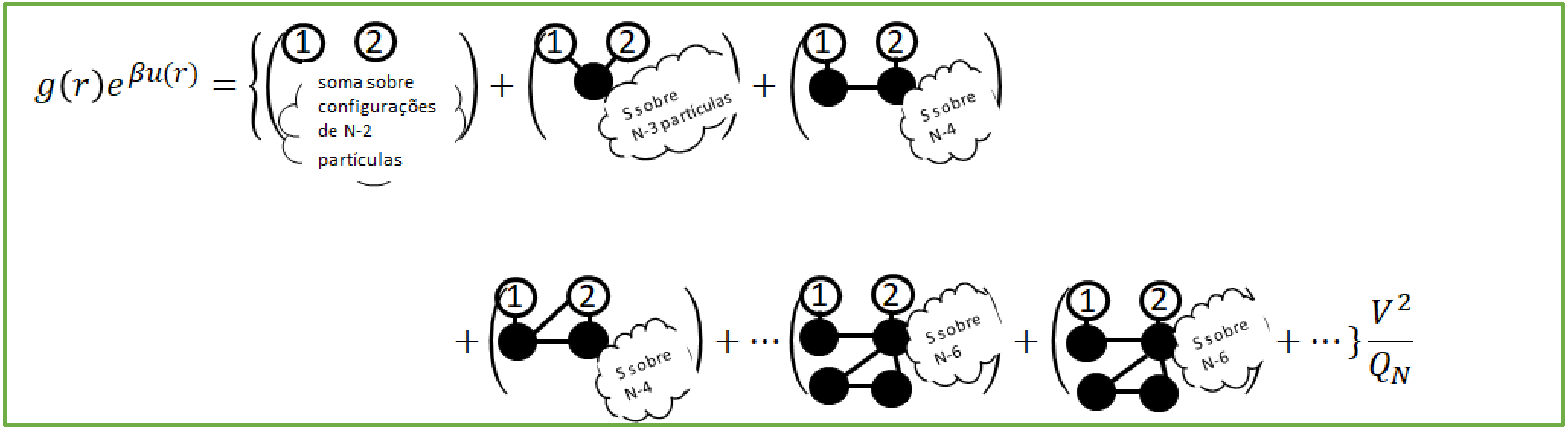
$$g(r)\, e^{\beta u(r)} = V^2 \int_V d\vec{r}_3 \dots \int_V d\vec{r}_N \left\{ 1 + \sum_{\substack{i\neq j \\ (i,j)\neq(1,2)}} f_{ij} + \sum_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(1,2)}} \sum_{\substack{k<l \\ (k,l)\neq(1,2)}} f_{ij} f_{kl} + o(f^3) \right\}$$



$$g(r)\,e^{\beta u(r)} = V^2 \int_V d\vec{r}_3 \,\dots \int_V d\vec{r}_N \left\{1 + \sum_{\substack{i\neq j \\ (i,j)\neq(1,2)}} f_{ij} + \sum_{\substack{i<j \\ (i,j)\neq(1,2)}} \sum_{\substack{k<l \\ (k,l)\neq(1,2)}} f_{ij}\, f_{kl} + o(f^3)\right\}$$

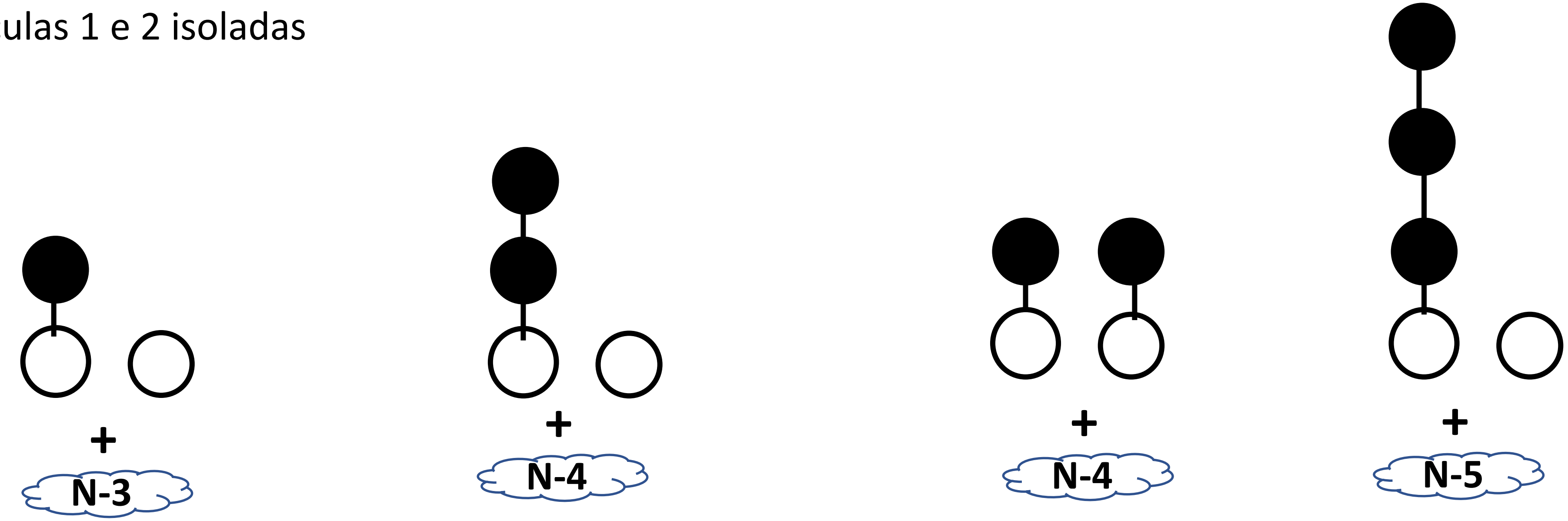


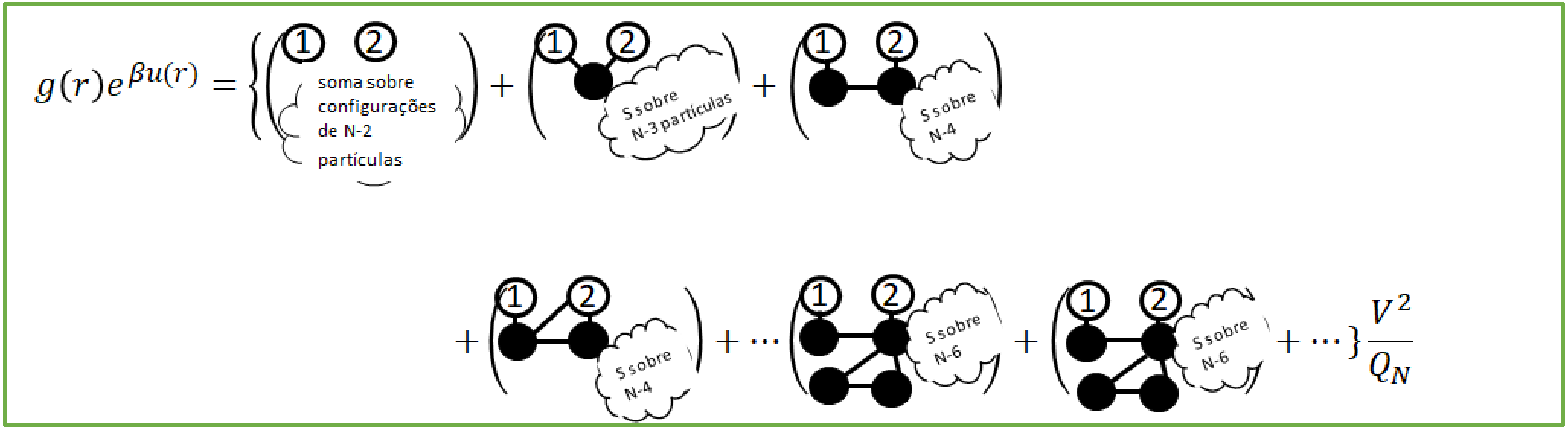




Vamos desenvolver um pouco mais os dois primeiro termos acima, que envolvem

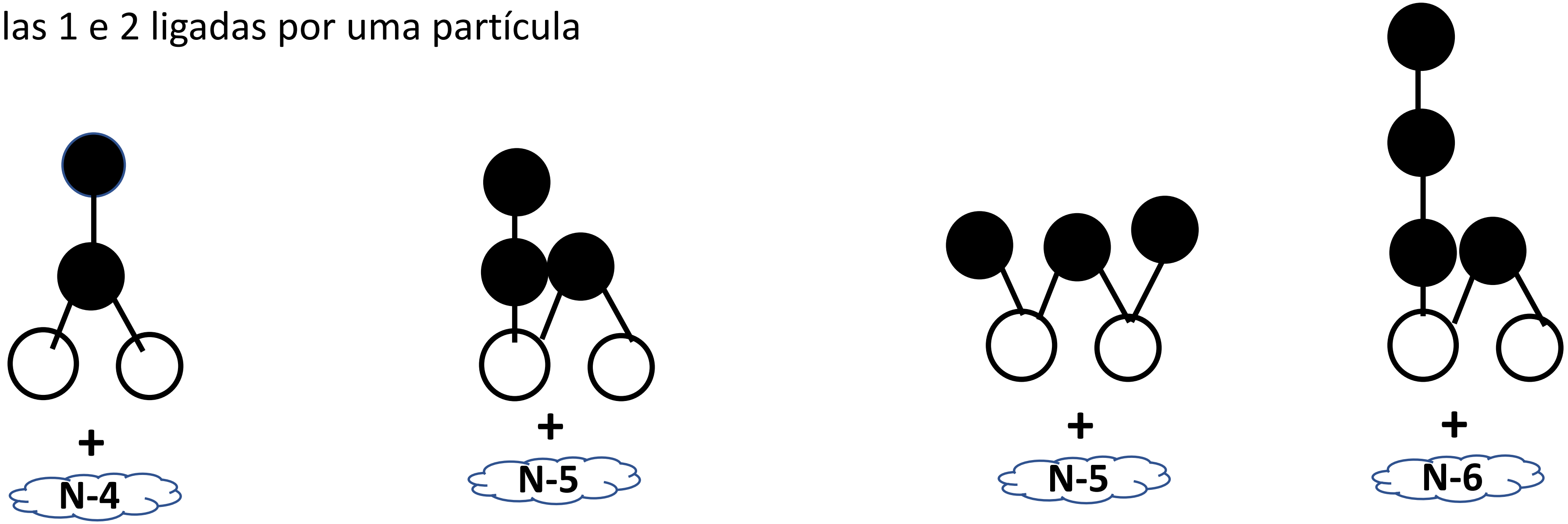
- as partículas 1 e 2 isoladas

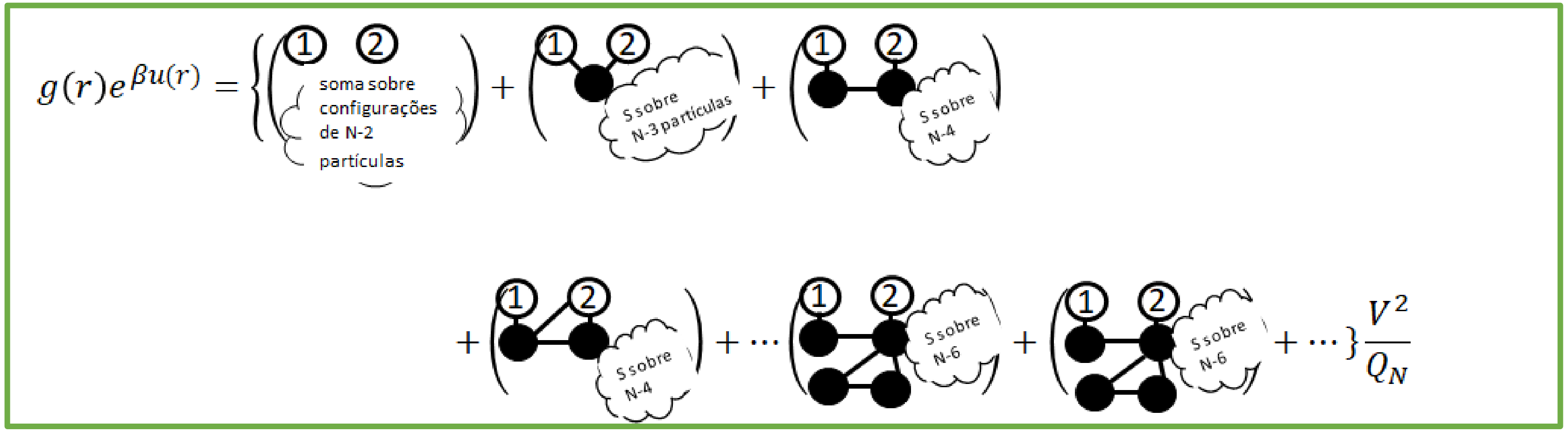




Vamos desenvolver um pouco mais os dois primeiro termos acima, que envolvem

- as partículas 1 e 2 ligadas por uma partícula





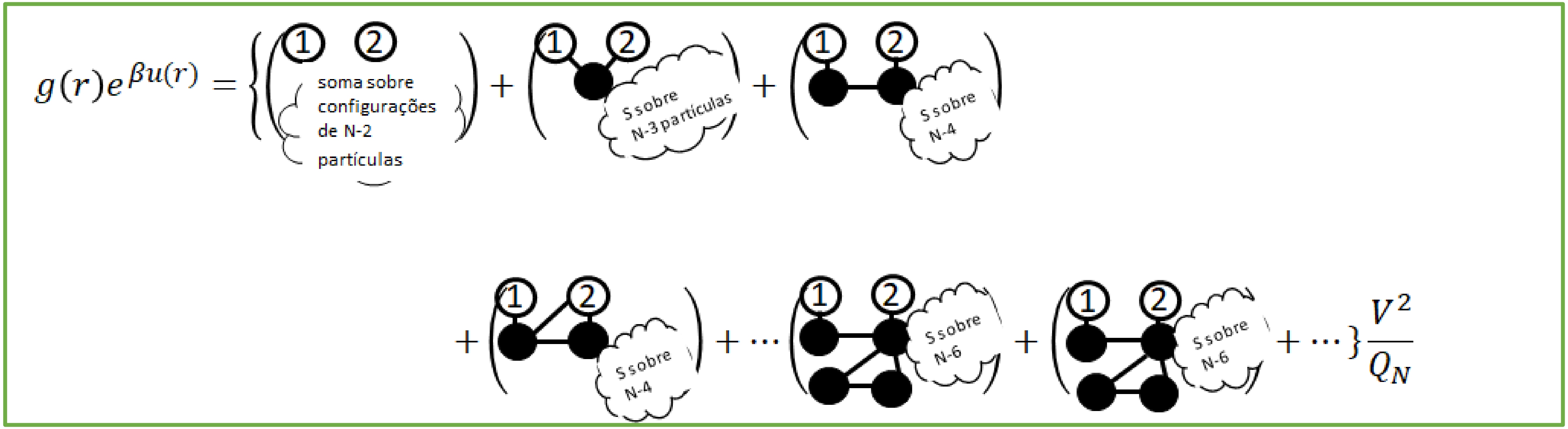
Cada termo de g(r) para um sistema de N partículas envolve:

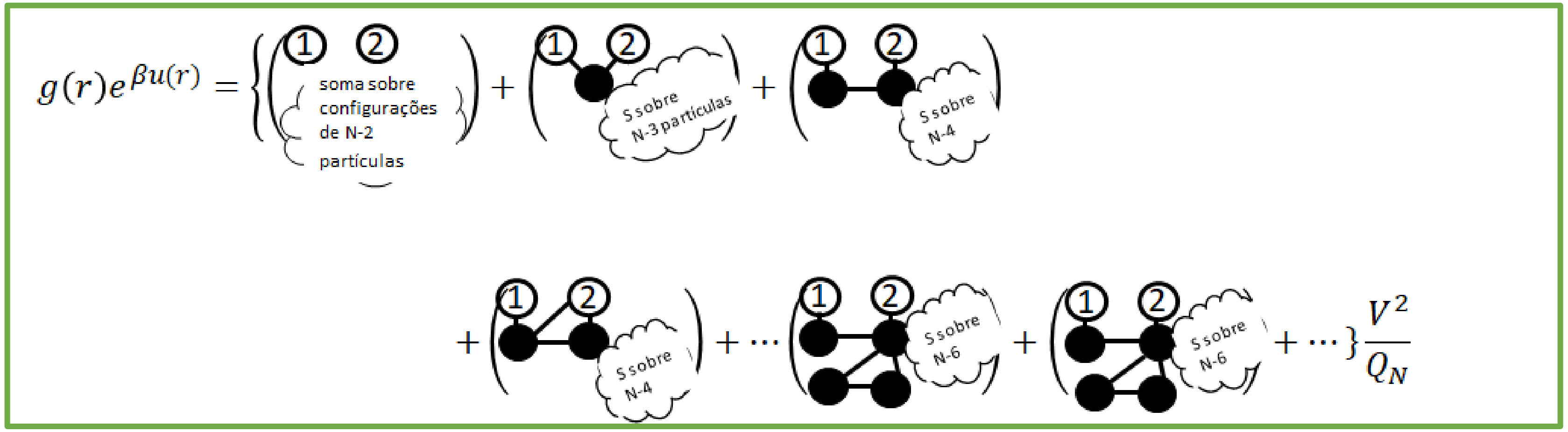
- agregados de $L+2$ partículas que envolvem as 2 partículas 1 e 2
- soma sobre todas as configurações das (N-2-L) partículas -> $Z(T, V, N-2-L) = Z_{N-2-L}$

$$g(r)e^{\beta u(r)} = \sum_{L=0} (agregados\ de\ L + 2\ partículas)\ X\ Z_{N-2-L}$$

Exercício:

-> Construa todos os termos da soma de conjuntos de agregados para N=4



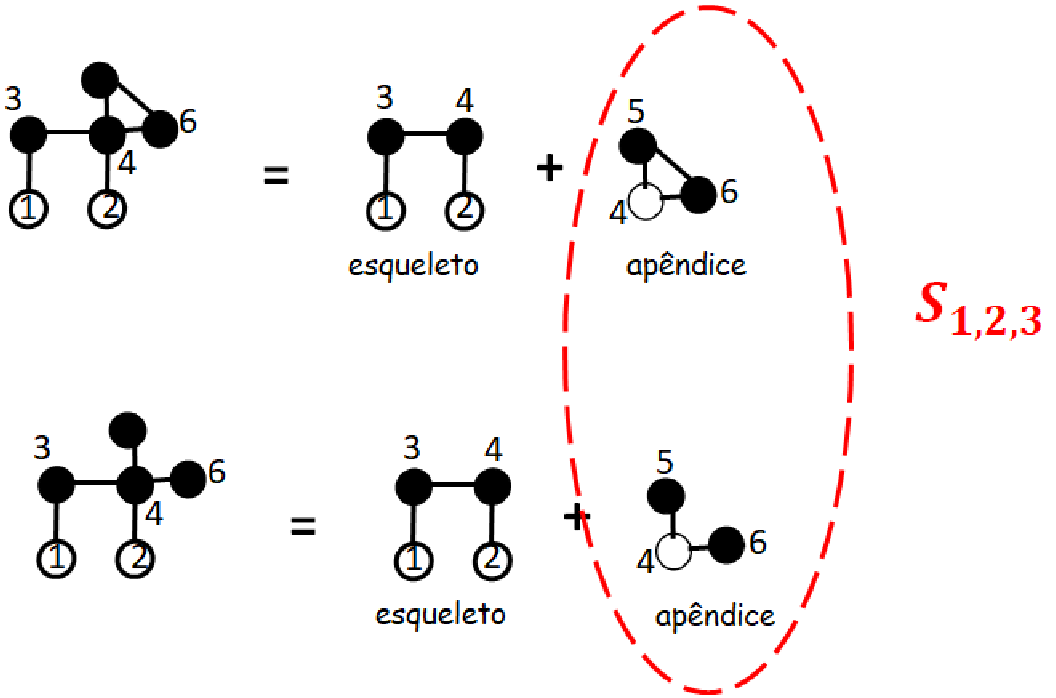


$$g(r)e^{\beta u(r)} = \sum_{L=0} (agregados\ de\ L+2\ partículas)\ X\ Z_{N-2-L}$$

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

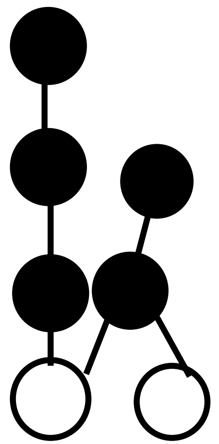
fatorização das integrais: aglomerados que envolvem as partículas 1 e 2 são divididos em

- Esqueletos
- Apêndices

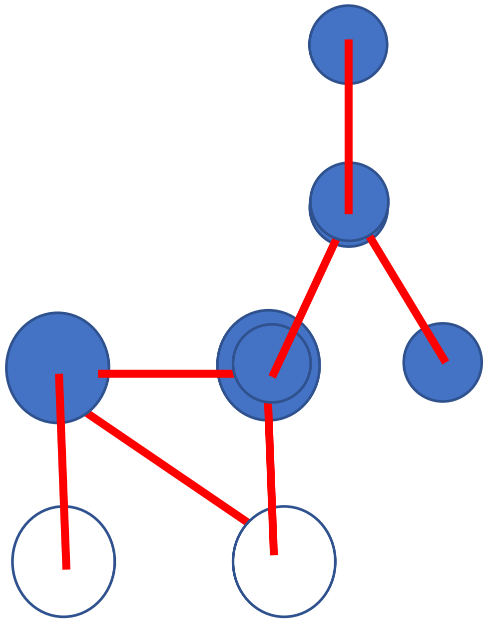


Esqueletos e Apêndices

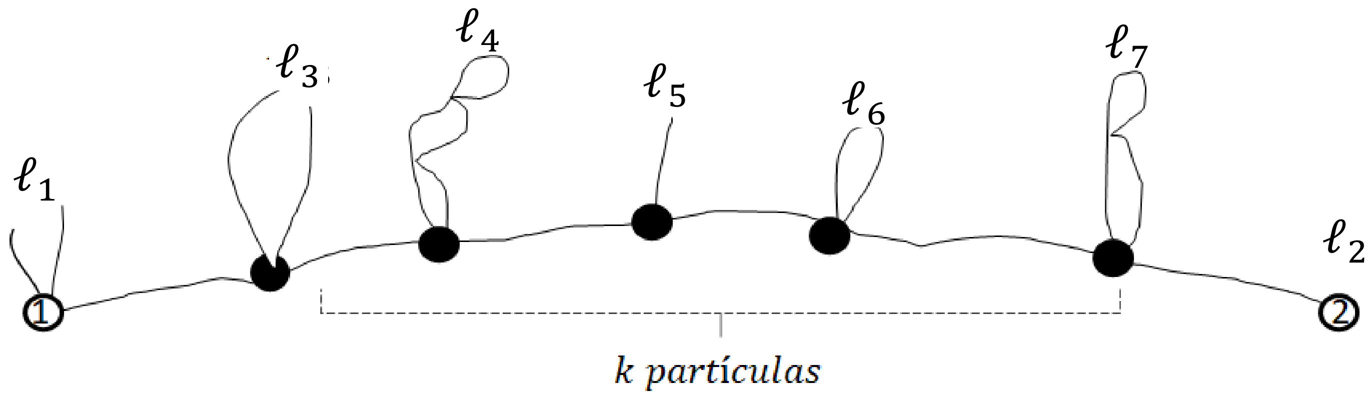
$$\frac{\int_V d\vec{r}_1 \ldots \int_V d\vec{r}_j \, S_{1,2,3,\ldots j}}{j!} \equiv V b_j$$

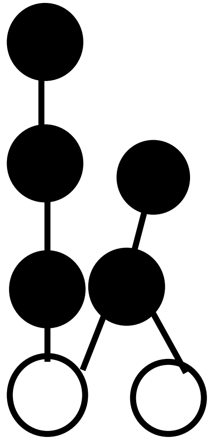


Exercício Escreva as integrais que representam o esqueleto e o apêndice do diagrama abaixo. Escreva as integrais para os apêndices na forma de funções $\boldsymbol{S_j}$ *e* $\boldsymbol{b_j}$



Esqueletos e Apêndices





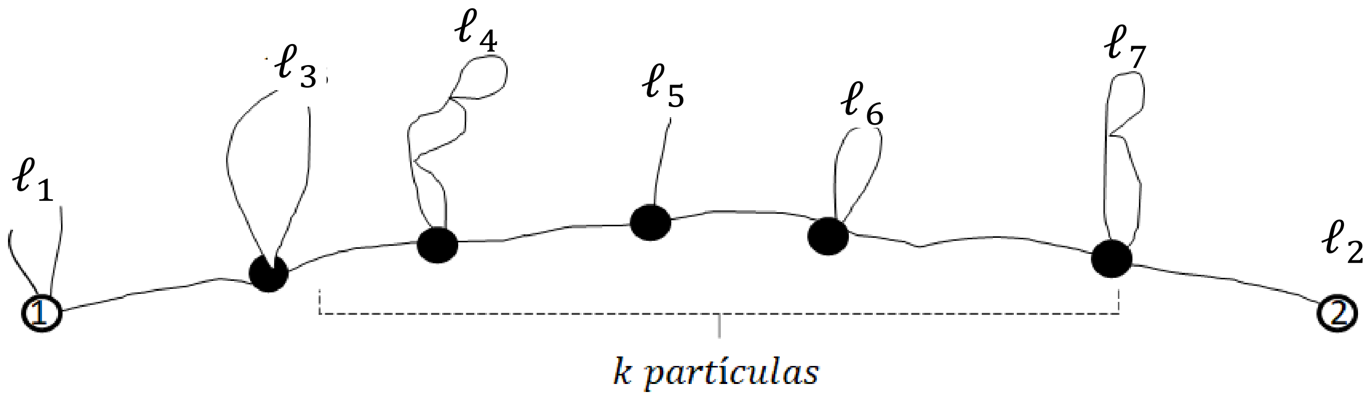
$k = 1$
$\ell_1 = 3$
$\ell_2 = 0$
$\ell_3 = 1$

$$\frac{\int_V d\vec{r}_1 \dots \int_V d\vec{r}_j \, S_{1,2,3,\dots,j}}{j!} \equiv V b_j$$

ℓ_2

Número total de partículas no agregado:$2 + L = 2 + k + \sum_{k=0}^{k+2} \ell_{k+1}$

Esqueletos e Apêndices



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

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

O esqueleto contribui com um fator

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

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

$$L+2=k+2+\sum_{r=1}^{k+2}\ell_n \tag{5}$$

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

$$\frac{(N-2)!}{(N-2-L)!\;k!\;\ell_1!\;\ell_2!\ldots\ell_k!\,\ell_{k+1}!\,\ell_{k+2}!} \tag{6}$$

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

$$
\begin{aligned}
g(r)e^{\beta\mu(r)} \quad &= \quad V^2 \sum_{k=0} \frac{(N-2)!}{(N-L-2)!k! \prod_{n=1}^{k+2} l_n!} \\
&\quad k!\,\delta_k \sum_{\{l_n\}} \prod_{r=1}^{k+2} (l_n+1)! b_{l_{n+1}} \frac{Z_{N-2-L}}{Z_N}
\end{aligned}
$$