



INSTITUTO DE FÍSICA  
Universidade Federal Fluminense

# Gases interagentes em uma dimensão

Jürgen F. Stilck

# Resumo

- Cadeias interagentes em uma dimensão

# Resumo

- Cadeias interagentes em uma dimensão
- Versão discreta, ensemble grande canônico

# Resumo

- Cadeias interagentes em uma dimensão
- Versão discreta, ensemble grande canônico
- Versão discreta, ensemble microcanônico

# Resumo

- Cadeias interagentes em uma dimensão
- Versão discreta, ensemble grande canônico
- Versão discreta, ensemble microcanônico
- Versão discreta, ensemble das pressões

# Resumo

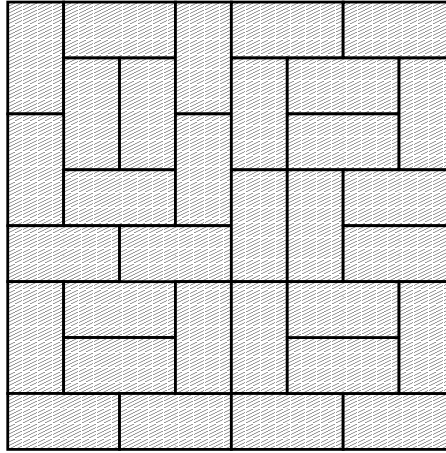
- Cadeias interagentes em uma dimensão
- Versão discreta, ensemble grande canônico
- Versão discreta, ensemble microcanônico
- Versão discreta, ensemble das pressões
- Versão contínua no ensemble das pressões e comparação

# Cadeias interagentes em uma dimensão

Problema clássico de contagem: entropia de dímeros numa rede:

# Cadeias interagentes em uma dimensão

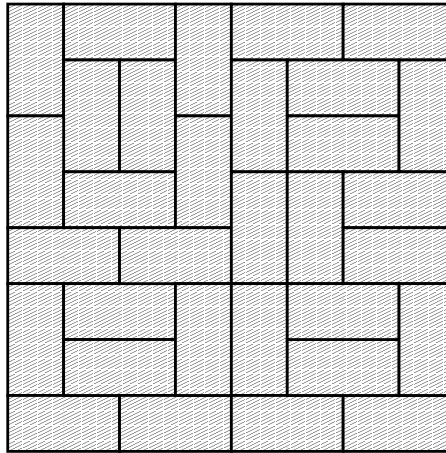
Problema clássico de contagem: entropia de dímeros numa rede:





# Cadeias interagentes em uma dimensão

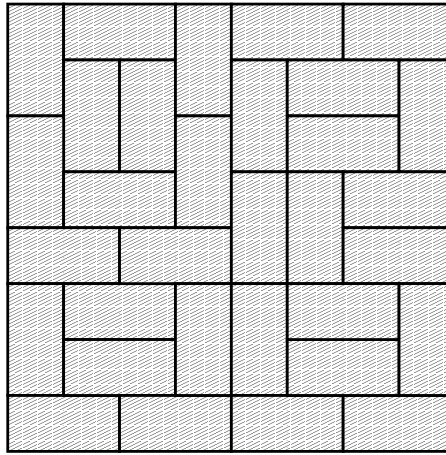
Problema clássico de contagem: entropia de dímeros numa rede:



Resolvido exatamente em redes bidimensionais totalmente preenchidas (P.W. Kasteleyn (1961), H. N. V. Temperley e M. E. Fisher (1961))  $\Gamma(32, 2; 64) = 12.988.816$

# Cadeias interagentes em uma dimensão

Problema clássico de contagem: entropia de dímeros numa rede:



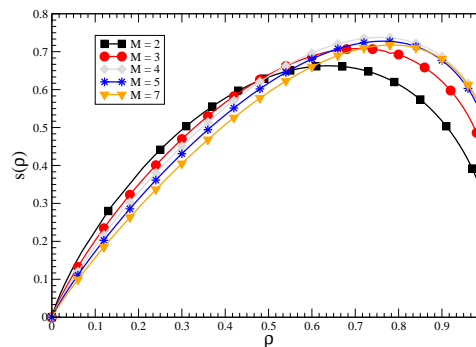
Resolvido exatamente em redes bidimensionais totalmente preenchidas (P.W. Kasteleyn (1961), H. N. V. Temperley e M. E. Fisher (1961))  $\Gamma(32, 2; 64) = 12.988.816$  Duas generalizações: considerar cadeias maiores ( $M > 2$ ) e apenas uma fração  $\rho$  de sitios preenchidos. Calcular  $s_M(\rho)$ .

# Cadeias interagentes em uma dimensão

Problema estudado com expansões em séries de potências, soluções aproximadas (redes de Bethe e de Husimi) e matriz de transferência (rede quadrada).

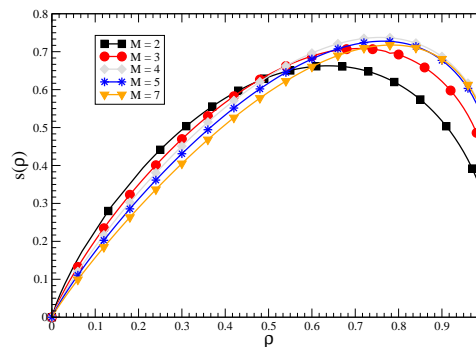
# Cadeias interagentes em uma dimensão

Problema estudado com expansões em séries de potências, soluções aproximadas (redes de Bethe e de Husimi) e matriz de transferência (rede quadrada). W. G. Dantas e J. F. Stilck (2003):



# Cadeias interagentes em uma dimensão

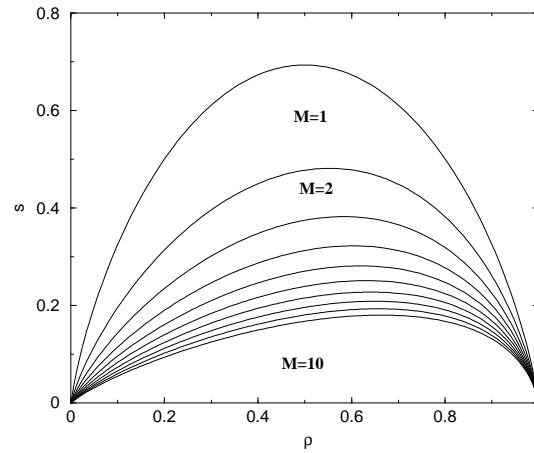
Problema estudado com expansões em séries de potências, soluções aproximadas (redes de Bethe e de Husimi) e matriz de transferência (rede quadrada). W. G. Dantas e J. F. Stilck (2003):



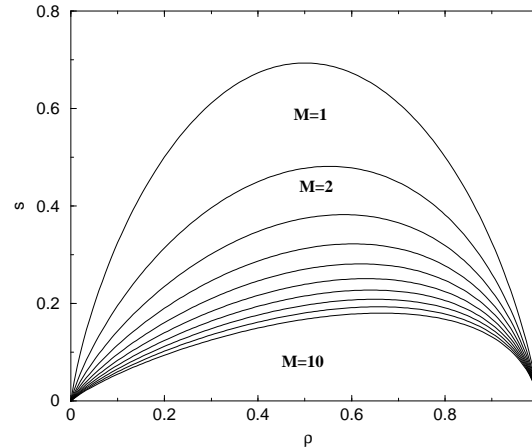
E em uma dimensão? J. F. Stilck e W. G. Dantas (2004):

$$s_M(\rho) = \left(\frac{\rho}{M} + 1 - \rho\right) \ln \left(\frac{\rho}{M} + 1 - \rho\right) - \frac{\rho}{M} \ln \frac{\rho}{M} - (1 - \rho) \ln(1 - \rho).$$

# Cadeias interagentes em uma dimensão

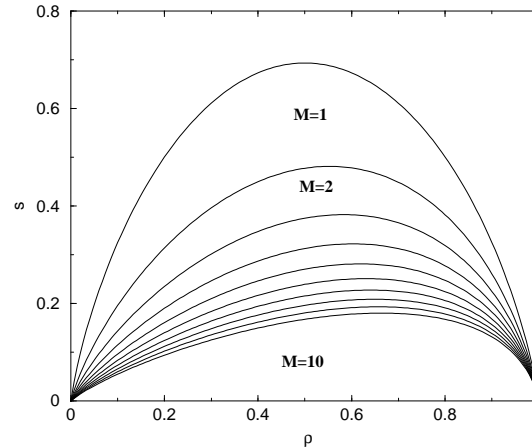


# Cadeias interagentes em uma dimensão

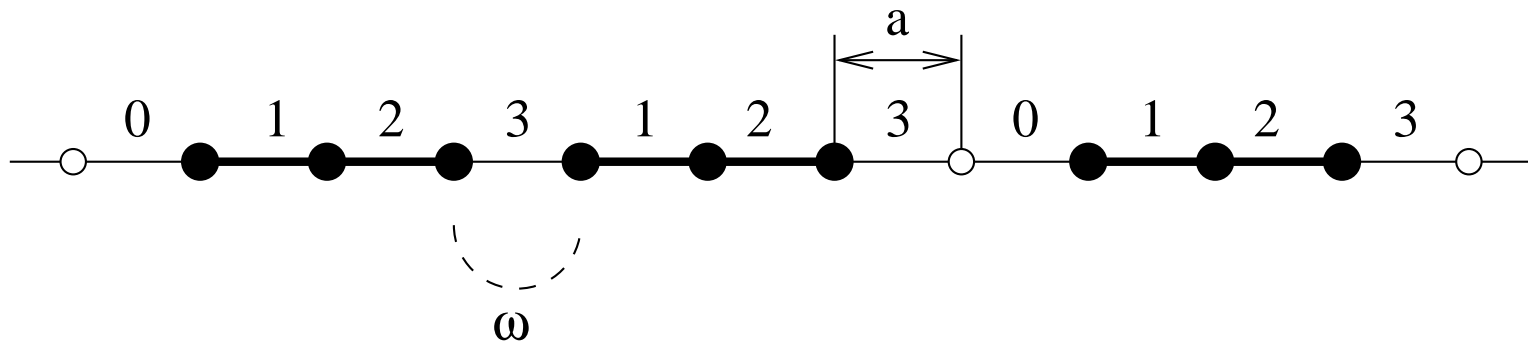


Com Fernando Ananias (IC): Incluir interação atrativa de primeiros vizinhos  $-\epsilon$ , fator de Boltzmann  $\omega = \exp[\epsilon/(k_B T)]$ .

# Cadeias interagentes em uma dimensão



Com Fernando Ananias (IC): Incluir interação atrativa de primeiros vizinhos  $-\epsilon$ , fator de Boltzmann  $\omega = \exp[\epsilon/(k_B T)]$ .



Caso particular  $M = 1$ : gás de rede de Ising.



# Versão discreta, grande canônico

Função de partição grande canônica, cadeias de comprimento  $b$ :

$$\Xi(T, L, \mu_p) = \sum_{N_p=0}^{\infty} \left( \frac{z_p}{\lambda_T} \right)^{N_p} \int \exp(-\beta U) dx_1 dx_2 \dots dx_{N_p},$$

com  $z_p = e^{\beta \mu_p}$  e  $\lambda_T = h / \sqrt{2\pi m k_B T}$ .

# Versão discreta, grande canônico

Função de partição grande canônica, cadeias de comprimento  $b$ :

$$\Xi(T, L, \mu_p) = \sum_{N_p=0}^{\infty} \left( \frac{z_p}{\lambda_T} \right)^{N_p} \int \exp(-\beta U) dx_1 dx_2 \dots dx_{N_p},$$

com  $z_p = e^{\beta \mu_p}$  e  $\lambda_T = h / \sqrt{2\pi m k_B T}$ . Discretizamos o modelo, parâmetro de rede  $a$ ,  $b = Ma$ :

$$\Xi(T, L, \mu_p) = \sum_{N_p=0}^{\infty} \left( \frac{z_p a}{\lambda_T} \right)^{N_p}$$

$$\sum_{j_1} \sum_{j_2} \dots \sum_{j_{N_p}} \exp[-\beta U(j_1, j_2, \dots, j_{N_p})].$$

# Versão discreta, grande canônico

Particularizando para energia  $-\epsilon$  para pares em sitios primeiros vizinhos:

$$\Xi_M(T, N, z) = \sum_{N_p} \zeta^{N_p M} \omega^{N_i} \Gamma(N_p, N_i, N; M),$$

onde  $\zeta = z(a/\lambda_T)^{1/M}$ ,  $z = e^{\beta\mu}$ ,  $\mu = \mu_p/M$ ,  $\omega = e^{\beta\epsilon}$ ,  $N_i$ : número de pares primeiros vizinhos.

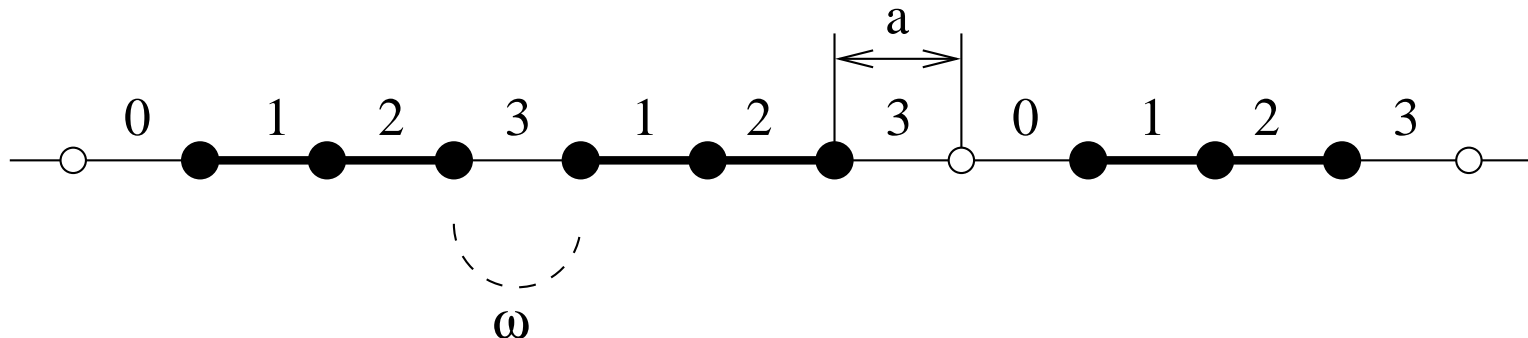
# Versão discreta, grande canônico

Particularizando para energia  $-\epsilon$  para pares em sitios primeiros vizinhos:

$$\Xi_M(T, N, z) = \sum_{N_p} \zeta^{N_p M} \omega^{N_i} \Gamma(N_p, N_i, N; M),$$

onde  $\zeta = z(a/\lambda_T)^{1/M}$ ,  $z = e^{\beta\mu}$ ,  $\mu = \mu_p/M$ ,  $\omega = e^{\beta\epsilon}$ ,  $N_i$ : número de pares primeiros vizinhos.

Solução do problema: matriz de transferência. Estados definidos nas arestas:



# Versão discreta, grande canônico

$$\begin{aligned} T_M(0, 0) &= T_M(M, 0) = 1, T_M(0, 1) = T_M(1, 2) = \dots \\ &= T_M(M - 1, M) = \zeta \text{ e } T_M(M, 1) = \omega\zeta. \end{aligned}$$

# Versão discreta, grande canônico

$T_M(0, 0) = T_M(M, 0) = 1$ ,  $T_M(0, 1) = T_M(1, 2) = \dots$   
 $= T_M(M - 1, M) = \zeta$  e  $T_M(M, 1) = \omega\zeta$ . Exemplo: trímeros  
( $M = 3$ ):

$$T_3 = \begin{pmatrix} 1 & \zeta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \zeta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \zeta \\ 1 & \omega\zeta & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

# Versão discreta, grande canônico

$T_M(0, 0) = T_M(M, 0) = 1$ ,  $T_M(0, 1) = T_M(1, 2) = \dots$   
 $= T_M(M - 1, M) = \zeta$  e  $T_M(M, 1) = \omega\zeta$ . Exemplo: trímeros  
( $M = 3$ ):

$$T_3 = \begin{pmatrix} 1 & \zeta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \zeta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \zeta \\ 1 & \omega\zeta & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Função de partição:

$$\Xi_M(T, N, z) =$$

$$\sum_{i_1} \sum_{i_2} \dots \sum_{i_N} T_M(i_1, i_2) T_M(i_2, i_3) \dots T_M(i_N, i_1) = \text{Tr}(\mathbf{T}_M)^N.$$

# Versão discreta, grande canônico

Equação secular:

$$\lambda^{M+1} - \lambda^M - \omega \zeta^M \lambda + (\omega - 1) \zeta^M = 0.$$



# Versão discreta, grande canônico

Equação secular:

$$\lambda^{M+1} - \lambda^M - \omega \zeta^M \lambda + (\omega - 1) \zeta^M = 0.$$

Autovalor dominante:  $\lambda_1$ . Densidades de monômeros e de interações:

$$\rho_{M,m} = \frac{z}{\lambda_1} \left( \frac{\partial \lambda_1}{\partial z} \right)_\omega$$

e

$$\rho_{M,i} = \frac{\omega}{\lambda_1} \left( \frac{\partial \lambda_1}{\partial \omega} \right)_z.$$

# Versão discreta, grande canônico

Equação secular:

$$\lambda^{M+1} - \lambda^M - \omega \zeta^M \lambda + (\omega - 1) \zeta^M = 0.$$

Autovalor dominante:  $\lambda_1$ . Densidades de monômeros e de interações:

$$\rho_{M,m} = \frac{z}{\lambda_1} \left( \frac{\partial \lambda_1}{\partial z} \right)_\omega$$

e

$$\rho_{M,i} = \frac{\omega}{\lambda_1} \left( \frac{\partial \lambda_1}{\partial \omega} \right)_z.$$

Potencial grande canônico:

$$\varphi_M(T, \mu) = \frac{1}{L} \Phi_M(T, L, \mu) = -\frac{k_B T}{L} \ln \lambda_1^N = -\frac{k_B T}{a} \ln \lambda_1.$$

# Versão discreta, grande canônico

Equações de estado:

$$s(T, \mu) = \frac{S(T, L, \mu)}{L} = -\frac{\partial \varphi}{\partial T},$$

então:

$$\tilde{s}(T, \mu) = \frac{as}{k_B} = \frac{S(T, L, \mu)}{Nk_B} = \ln \lambda_1 + \frac{1}{\tau} (\rho_{M,i} - \tilde{\mu} \rho_{M,m}),$$

com  $\tau = k_B T / \epsilon$  e  $\tilde{\mu} = \mu / \epsilon$ .

# Versão discreta, grande canônico

Equações de estado:

$$s(T, \mu) = \frac{S(T, L, \mu)}{L} = -\frac{\partial \varphi}{\partial T},$$

então:

$$\tilde{s}(T, \mu) = \frac{as}{k_B} = \frac{S(T, L, \mu)}{Nk_B} = \ln \lambda_1 + \frac{1}{\tau} (\rho_{M,i} - \tilde{\mu} \rho_{M,m}),$$

com  $\tau = k_B T / \epsilon$  e  $\tilde{\mu} = \mu / \epsilon$ .

$$f(T, \mu) = -\frac{\partial \Phi}{\partial L} = -\varphi,$$

ou seja:  $\tilde{f}(T, \mu) = \frac{fa}{\epsilon} = \tau \ln \lambda_1$ .

# Versão discreta, grande canônico

Baixas densidades: expansão de virial.

$$\frac{\tilde{f}}{\tau \rho_{M,p}} = 1 + \left( \frac{1}{2} + M - \omega \right) \rho_{M,p} + \dots,$$

com  $\rho_{M,p} = M \rho_{M,m}$ .

# Versão discreta, grande canônico

Baixas densidades: expansão de virial.

$$\frac{\tilde{f}}{\tau \rho_{M,p}} = 1 + \left( \frac{1}{2} + M - \omega \right) \rho_{M,p} + \dots,$$

com  $\rho_{M,p} = M \rho_{M,m}$ .

Equação de van der Waals:

$$(\tilde{f} + \gamma \rho_{M,p}^2) \left( \frac{1}{\rho_{M,p}} - \beta \right) = \tau,$$

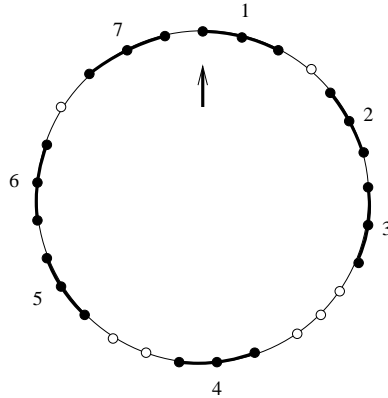
com  $\beta = M - 1/2$  e  $\gamma = 1$ .

# Versão discreta, microcanônico

No microcanônico: calcular a entropia, fixando a energia interna. Vamos desconsiderar, inicialmente, a contribuição dos momentos. Condições de contorno periódicas, primeiro monômero da primeira cadeia no sitio de referência.

# Versão discreta, microcanônico

No microcanônico: calcular a entropia, fixando a energia interna. Vamos desconsiderar, inicialmente, a contribuição dos momentos. Condições de contorno periódicas, primeiro monômero da primeira cadeia no sitio de referência.

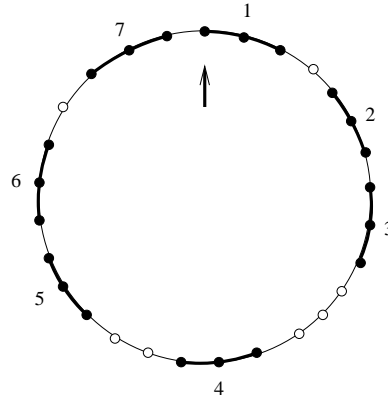


$N_i$  pares de cadeias primeiras vizinhas ( $U = -N_i\epsilon$ ).  
Configuração definida pelo número de sítios vazios entre as cadeias, sendo  $N_i$  interstícios sem sítios vazios.



# Versão discreta, microcanônico

No microcanônico: calcular a entropia, fixando a energia interna. Vamos desconsiderar, inicialmente, a contribuição dos momentos. Condições de contorno periódicas, primeiro monômero da primeira cadeia no sítio de referência.



$N_i$  pares de cadeias primeiras vizinhas ( $U = -N_i\epsilon$ ).  
Configuração definida pelo número de sítios vazios entre as cadeias, sendo  $N_i$  interstícios sem sítios vazios.  
Número de maneiras de escolher os  $N_i$  interstícios sem sítios vazios entre os  $N_p$  possíveis:

# Versão discreta, microcanônico

$$\frac{N_p!}{N_i!(N_p - N_i)!}$$

# Versão discreta, microcanônico

$$\frac{N_p!}{N_i!(N_p - N_i)!}$$

Em cada um dos  $N_p - N_i$  interstícios restantes há no mínimo um sitio vazio. O número de maneiras de distribuir os  $N - (M + 1)N_p + N_i$  sítios vazios restantes nos  $N_p - N_i$  interstícios sem interação é:

$$\frac{(N - MN_p)!}{[N - (M + 1)N_p + N_i]!(N_p - N_i)!}$$

# Versão discreta, microcanônico

$$\frac{N_p!}{N_i!(N_p - N_i)!}$$

Em cada um dos  $N_p - N_i$  interstícios restantes há no mínimo um sitio vazio. O número de maneiras de distribuir os  $N - (M + 1)N_p + N_i$  sítios vazios restantes nos  $N_p - N_i$  interstícios sem interação é:

$$\frac{(N - MN_p)!}{[N - (M + 1)N_p + N_i]!(N_p - N_i)!}$$

Número total de configurações:

$$\Gamma(N_p, N_i, N; M) = \frac{N_p!(N - MN_p)!}{N_i![(N_p - N_i)!]^2[N - (M + 1)N_p + N_i]!}$$

# Versão discreta, microcanônico

Entropia:

$$s_M(\rho_p, \rho_i) = \frac{S}{Nk_B} = \rho_p \ln \rho_p - \rho_i \ln \rho_i - \\ 2(\rho_p - \rho_i) \ln(\rho_p - \rho_i) + (1 - M\rho_p) \ln(1 - M\rho_p) \\ - [1 - (M + 1)\rho_p + \rho_i] \ln[1 - (M + 1)\rho_p + \rho_i].$$

# Versão discreta, microcanônico

Entropia:

$$s_M(\rho_p, \rho_i) = \frac{S}{Nk_B} = \rho_p \ln \rho_p - \rho_i \ln \rho_i -$$

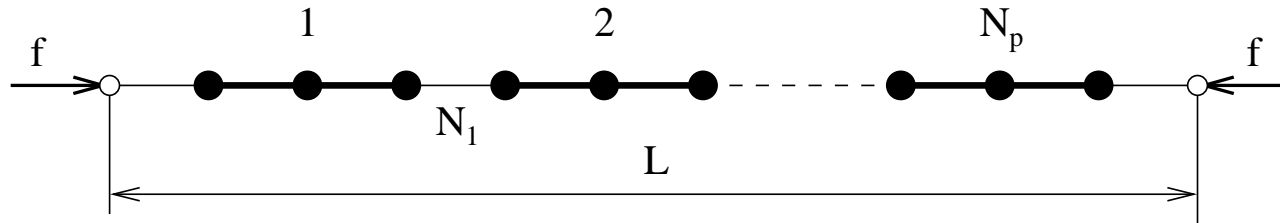
$$2(\rho_p - \rho_i) \ln(\rho_p - \rho_i) + (1 - M\rho_p) \ln(1 - M\rho_p)$$

$$- [1 - (M + 1)\rho_p + \rho_i] \ln[1 - (M + 1)\rho_p + \rho_i].$$

Dois testes para esta entropia: se maximizarmos  $s_M(\rho_p, \rho_i)$  em relação a  $\rho_i$ , obtemos a entropia do caso sem interação  $s'_M(\rho_p)$ ; por outro lado, vemos que  $s_M(\rho_p, \rho_i = 0) = s'_{M+1}$ .

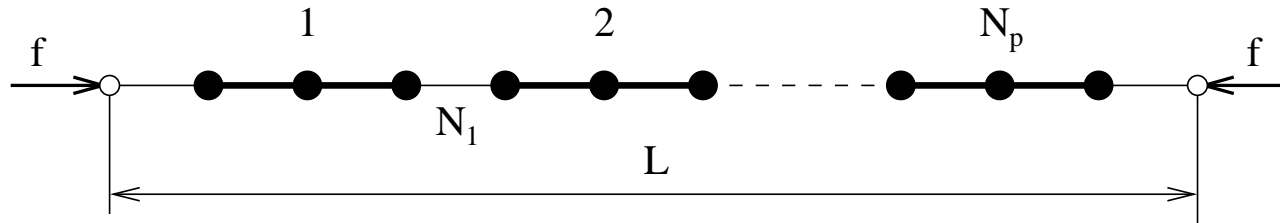
# Versão discreta, pressões

Comprimento  $L$  da rede flutua, condições de contorno periódicas, força  $f$  constante aplicada ao gás.



# Versão discreta, pressões

Comprimento  $L$  da rede flutua, condições de contorno periódicas, força  $f$  constante aplicada ao gás.



Função de partição:

$$Y(T, L, N_p) = \left( \frac{a}{\lambda_T} \right)^{N_p} \sum_j \exp[-\beta(fL_j + U_j)],$$

Configurações microscópicas: distâncias  $N_j$  entre as cadeias  $j$  e  $j + 1$ .



# Versão discreta, pressões

Então  $L = \left( NM + \sum_{j=1}^{N_p} N_j \right) a$  e  $U = \sum_{j=1}^{N_p} u(N_j)$ , com a escolha:  $u(N_j) = -\epsilon \delta_{N_j,1}$

# Versão discreta, pressões

Então  $L = \left( NM + \sum_{j=1}^{N_p} N_j \right) a$  e  $U = \sum_{j=1}^{N_p} u(N_j)$ , com a escolha:  $u(N_j) = -\epsilon \delta_{N_j,1}$  Função de partição:

$$Y = \left( \frac{a}{\lambda_T} \right)^{N_p} \sum_{N_1=1}^{\infty} \sum_{N_2=1}^{\infty} \cdots \sum_{N_{N_p}=1}^{\infty}$$

$$\exp \left\{ -\beta \left[ f a \left( NM + \sum_{j=1}^{N_p} N_j \right) + \sum_{j=1}^{N_p} u(N_j) \right] \right\}.$$

# Versão discreta, pressões

Esta função de partição fatora:

$$Y = \left( \frac{a}{\lambda_T} \right)^{N_p} e^{-\beta f a N_p M} \left\{ \sum_{N_1=1}^{\infty} \exp [-\beta (f a N_1 + u(N_1))] \right\}^{N_p}$$
$$= \left[ \frac{a}{\lambda_T} e^{-\beta f a M} h(\beta, f) \right]^{N_p} .$$

# Versão discreta, pressões

Esta função de partição fatora:

$$Y = \left( \frac{a}{\lambda_T} \right)^{N_p} e^{-\beta f a N_p M} \left\{ \sum_{N_1=1}^{\infty} \exp [-\beta (f a N_1 + u(N_1))] \right\}^{N_p}$$
$$= \left[ \frac{a}{\lambda_T} e^{-\beta f a M} h(\beta, f) \right]^{N_p} .$$

Para interações entre cadeias primeiras vizinhas:

$$h = \omega \phi + \sum_{N_1=2}^{\infty} \phi^{N_1} = \phi \left[ \omega + \frac{\phi}{1 - \phi} \right] ,$$

com  $\phi = e^{-\beta f a}$ .

# Versão discreta, pressões

Energia livre de Gibbs por partícula:

$$g(T, f) = \lim_{N_p \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta N_p} \ln Y$$
$$= f a(M + 1) - k_B T \ln \left[ \frac{a}{\lambda_T} \left( \omega + \frac{\phi}{1 - \phi} \right) \right].$$

# Versão contínua, pressões

Versão contínua (gás de Takahashi(1942)):  $N_p$  cadeias, cada uma com comprimento  $b$  colocadas numa rede de comprimento  $L$ . Condições de contorno periódicas. Interação entre as cadeias:

# Versão contínua, pressões

Versão contínua (gás de Takahashi(1942)):  $N_p$  cadeias, cada uma com comprimento  $b$  colocadas numa rede de comprimento  $L$ . Condições de contorno periódicas. Interação entre as cadeias:

$$\varphi(x) = \begin{cases} \infty & \text{se } x \leq b; \\ u(x - b) & \text{se } b < x < 2b; \\ 0 & \text{se } x > 2b. \end{cases}$$

# Versão contínua, pressões

Versão contínua (gás de Takahashi(1942)):  $N_p$  cadeias, cada uma com comprimento  $b$  colocadas numa rede de comprimento  $L$ . Condições de contorno periódicas. Interação entre as cadeias:

$$\varphi(x) = \begin{cases} \infty & \text{se } x \leq b; \\ u(x - b) & \text{se } b < x < 2b; \\ 0 & \text{se } x > 2b. \end{cases}$$

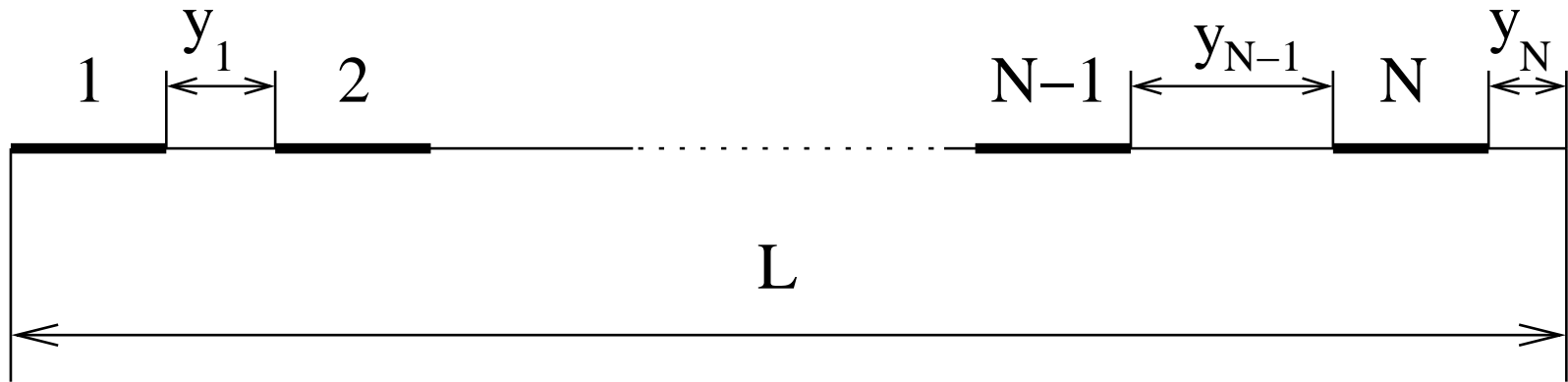
Função de partição no ensemble das pressões:

$$Y_{N_p}(T, f) = \frac{1}{\lambda_T^{N_p}} \int \exp[-\beta(U + fL)] dx_1 dx_2 \dots dx_{N_p},$$

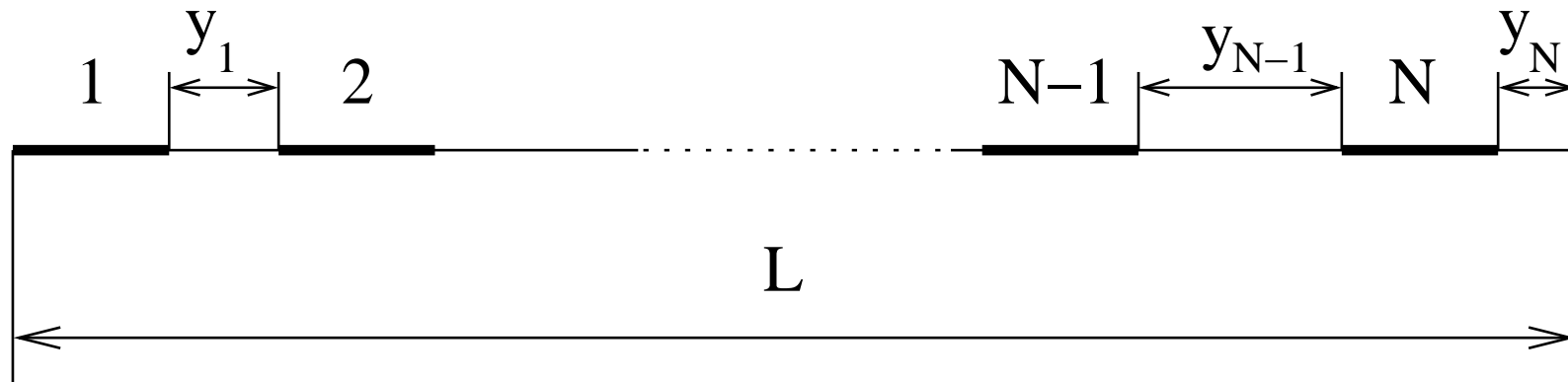
Mudança de variáveis:  $y_i = x_{i+1} - x_i - b$ .



# Versão contínua, pressões



# Versão contínua, pressões



Energia de uma configuração:  $U = \sum_{i=1}^{N_p} u(y_i)$ .

Comprimento da rede:  $L = N_p b + \sum_{i=1}^{N_p} y_i$ . Então:

$$Y_{N_p}(T, f) = \frac{1}{\lambda_T^{N_p}} \int \exp[-\beta(U + fL)] dy_1 dy_2 \dots dy_{N_p}$$
$$= [Y_1(T, f)]^{N_p},$$

# Versão contínua, pressões

Com:

$$Y_1(T, f) = \frac{1}{\lambda_T} e^{-\beta f b} \int_0^{\infty} e^{-\beta[u(y)+fy]} dy,$$

# Versão contínua, pressões

Com:

$$Y_1(T, f) = \frac{1}{\lambda_T} e^{-\beta f b} \int_0^{\infty} e^{-\beta[u(y)+fy]} dy,$$

Comparação com o modelo anterior:  $u(y) = -\epsilon$ , para  $0 < y < a$  e  $u(y) = 0$  no caso contrário. Isso leva a:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} e^{-\beta[u(y)+fy]} dy \\ &= \frac{1}{\beta f} [\omega(1 - e^{-\beta f a}) + e^{-\beta f a}] \end{aligned}$$

# Versão contínua, pressões

Energia livre de Gibbs por cadeia:

$$g(T, f) = -k_B T \ln Y_1 = fb + k_B T \ln(\lambda_T \beta f) \\ -k_B T \ln[\omega(1 - \phi) + \phi].$$

# Versão contínua, pressões

Energia livre de Gibbs por cadeia:

$$g(T, f) = -k_B T \ln Y_1 = fb + k_B T \ln(\lambda_T \beta f) \\ - k_B T \ln[\omega(1 - \phi) + \phi].$$

Para comparar, podemos tomar o limite  $a \rightarrow 0$  e  $M \rightarrow \infty$  no caso discreto, mantendo  $b = (M + 1)a$  e  $c = \omega a$  constantes. Nesse limite, a energia livre do caso discreto é:

$$g(T, f) = fb + k_B T \ln(\lambda_T \beta f) - k_B T \ln[\beta c f + 1],$$

coincidindo com a do caso contínuo.