1223
Universidade de São Paulo
Instituto de Física

SBI-IFUSP

305M810T1223

ALGUNS ASPECTOS DE SISTEMAS FINITOS EM MECÂNICA
ESTATÍSTICA

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Instituto
de Física da Universidade
de São Paulo

*Manoel José de Oliveira
Fumant. Luz.
Walker F. J.C.*

Roberto Henrique Schonmann

AGRADECIMENTOS

- A José Fernando Perez pela orientação e pelo seu papel na minha formação em Mecânica Estatística e em outros campos da Física. Agradeço-lhe também por ter fracassado em seus esforços por me dissuadir de apresentar este trabalho como Dissertação de Mestrado.
- A Antônio F. R. T. Piza pela orientação durante um ano de Iniciação Científica.
- A inúmeras pessoas por discussões úteis e estímulo.
- À F.A.P.E.S.P. pelo apoio financeiro.

Resumo

Estudamos alguns aspectos da Mecânica Estatística de sistemas com número finito de partículas. Com exceção do capítulo 1 este número de partículas é da ordem $N = 10^{8\nu}$, onde ν é a dimensão do sistema. Não calculamos apenas funções termodinâmicas mas procuramos determinar conjuntos de configurações cuja probabilidade de ocorrência no Ensemble Canônico a dada temperatura seja próxima de 1. A partir daí algumas funções termodinâmicas como calor específico e pressão são calculadas. Desenvolvemos técnicas para determinar estes conjuntos de configurações de grande probabilidade e tratamos em maior detalhe os seguintes modelos: a) gás de rede com potencial atrativo de primeiros vizinhos em 1 dimensão e baixa densidade ($N \ll V$, N = número de partículas, V = número de sítios na rede). b) Um modelo semelhante ao "Modelo da Gota" de Fisher, em que partículas numa caixa podem se unir em aglomerados que se movem livremente na caixa sem graus internos de liberdade. Consideramos o modelo em 1 dimensão. c) O mesmo modelo (b) modificando o critério de distinguibilidade. d) O modelo (b) com graus de liberdade internos aos aglomerados. e) O modelo (b) num campo gravitacional uniforme. f) O modelo ferromagnético de Ising em qualquer dimensão com campo magnético externo e condições periódicas ou livres de contorno e em 1 dimensão sem campo externo e com um spin fixo em um extremo da rede.

Estudamos ainda o modelo (b) no Ensemble Grã-Canônico e comparamos os resultados neste ensemble fixando o número médio de partículas com os resultados no Ensemble Canônico.

Abstract

We study some aspects of the Statistical Mechanics of systems with finite number of particles. With exception of chapter 1 this number of particles is of the order $N=10^8$ where ν is the dimension of the system. We don't restrict ourselves to the calculation of thermodynamical functions, instead we look for sets of configurations whose probability of occurrence in the Canonical Ensemble at given temperature is near to 1. This permits us to calculate some thermodynamical functions like the specific heat and the pressure. Techniques to determine these sets of configurations of great probability are developed and we treat in greater detail of the following models: a) A lattice gas with attractive nearest neighbor potential in 1 dimension and low density ($N^3 \ll V$, N =number of particles, V =number of sites). b) A model similar to Fisher's "Droplet Model" in which particles inside a box can form clusters which move freely in the box without internal degrees of freedom. We consider the model in 1 dimension. c) The same model (b) with the distinguishability criterium modified. d) The model (b) with internal to the clusters degrees of freedom. e) The model (b) in a uniform gravitational field. f) The ferromagnetic Ising model in any dimension with external field and periodic or free boundary conditions, and in 1 dimension without external field and with one spin fixed in the value ± 1 in one extreme of the lattice.

We study also the model (b) in the Grand-Canonical Ensemble and compare the results in this ensemble fixed the mean number of particles with the results in the Canonical Ensemble.

ÍNDICE

Introdução	1
Capítulo 1 - Gás de Rede com Poucas Partículas	5
Capítulo 2 - Gás de Rede com Muitas Partículas.....	11
Capítulo 3 - Modelo de Aglomerados	19
Capítulo 4 - Modelo de Aglomerados com Grãos Internos de Liberdade .	32
Capítulo 5 - Modelo de Aglomerados em Campo Gravitacional Uniforme .	38
Capítulo 6 - Aspectos do Modelo Ferromagnético de Ising Finito	42
Apêndices	54
Referências	63

Introdução

No presente trabalho estudamos certos aspectos do comportamento de alguns modelos em Mecânica Estatística para números de partículas finitos (sem tomar limite termodinâmico) . A minha motivação para isto e para a escolha dos modelos bem como dos aspectos estudados será explicada mais adiante nesta introdução.

Nos capítulos 1 e 2 tratamos do gás de rede com potencial atrativo de primeiros vizinhos ,correspondente ao modelo de Ising ferromagnético ,quando tratado no Ensemble Grã-Canônico (ref 1,2). Nosso interesse é considerá-lo em contato com um reservatório de calor através de paredes impermeáveis, de modo que devemos utilizar o Ensemble Canônico. O fato dos sistemas serem finitos nos restringe no uso de equivalência de ensembles. Para o tipo de pergunta que faremos não esperamos nem sequer equivalência aproximada de ensembles em geral, para qualquer número finito de partículas, por maior que seja. Estamos interessados não apenas em funções termodinâmicas (caso em que para número grande de partículas há equivalência bem aproximada de ensembles para este modelo, que nos permite fazer cálculos com o Ensemble Grã-Canônico) mas em procurar conjuntos de configurações cuja probabilidade de ocorrência no Ensemble Canônico em dado intervalo de temperaturas seja próxima de 1; dizemos que este conjunto de configurações domina no Ensemble Canônico naquele intervalo de temperaturas. Construímos estes conjuntos de configurações a partir do conceito de aglomerados : aglomerado de 1 partícula é uma partícula sem primeiros vizinhos na rede , aglomerado de 2 partículas é formado por 2 partículas primeiras vizinhas sem outras primeiras vizinhas, etc. Procuramos determinar as condições (temperatura = T , número de partículas = N , número de sítios na rede = V , potencial atrativo = J) para que o Ensemble Canônico seja dominado por configurações com 1 só grande aglomerado ou no outro extremo, por configurações com apenas aglomerados de uma partícula, ou ainda por configurações intermediárias a estas. Procuramos também verificar em que condições as passagens de uma situação de dominação para outra com mudanças de temperatura ocorrem em pequenos intervalos em torno de temperaturas bem definidas. No capítulo 1 tratamos casos com poucas partículas: $N=2e3$, isolando alguns aspectos do comportamento do modelo nestes casos. No capítulo 2 tratamos casos com $N=10^{23}$ em ν dimensões (em $\nu=3$ isto é da ordem do número de Avogadro). As diferenças importantes entre este caso e o com poucas partículas são estudadas e desenvolvemos métodos para analisar as dominações que serão utilizados também nos capítulos seguintes. O caso $\nu=1$, $N \ll V$ (baixa densidade) é tratado em maior detalhe.

No capítulo 3 tratamos modelos que têm semelhança com o "Modelo da Gota" de Fisher (ref 3). Nestes modelos o conceito de aglomerado é inclusive ingrediente de sua definição. Os modelos são constituídos por partículas no interior de uma caixa em ν dimensões que podem se agrupar em aglomerados (quais os aglomerados depende do modelo) que se movem livremente no interior da caixa. Cada aglomerado tem massa igual à soma das massas das partículas que o constituem. Uma configuração é especificada dizendo o número de aglomerados de cada tipo permitido presente bem como como se distribuem suas posições e momentos (desprezaremos sempre o volume excluído pelos aglomerados para a distribuição de outros aglomerados, o que equivale a considerar os aglomerados como pontuais). A formação de aglomerados é acompanhada de diminuição de energia (energia de ligação) de modo que a energia de cada configuração é a soma das energias cinéticas com as energias de ligação dos aglomerados. A especificação do modelo depende dizermos quais são os aglomerados possíveis e quais suas energias de ligação. Consideraremos apenas o caso de aglomerados análogos aos do gás de rede em 1 dimensão tratado no capítulo 2, ie, os aglomerados podem ser de qualquer quantidade de partículas e a energia dos aglomerados de α partículas é proporcional a α^{-1} .

Além de tratarmos questões análogas às que tratamos com respeito ao gás de rede, é possível tratar este modelo exatamente no Ensemble Grã-Canônico e fazer as mesmas perguntas (sobre dominações) fixando o número médio de partículas. As respostas para baixas temperaturas são bastante diferentes, mostrando a não equivalência sequer aproximada destes ensembles, para estas perguntas, neste caso. Modificando a forma de contar os aglomerados (critério de distinguibilidade), obtivemos um resultado qualitativamente diferente para a passagem de uma dominação para outra com variação na temperatura, embora não seja totalmente claro o significado físico desta modificação no modelo.

No capítulo 4 modificamos o modelo do capítulo 3 introduzindo graus de liberdade internos nos aglomerados. Verificamos como os aspectos estudados no capítulo 3 se modificam. Estes graus de liberdade são introduzidos ao modo de Einstein (ref 13) correspondendo a oscilações harmônicas independentes nos aglomerados. O fato destas oscilações harmônicas corresponderem a estados ligados exige que as truncemos não permitindo que ocorram com energia acima de um máximo. Fazemos a análise com e sem este truncamento, obtendo resultados muito diferentes a altas temperaturas.

No capítulo 5 colocamos o modelo do capítulo 3 num campo gravitacional uniforme, verificando as modificações no comportamento. O resultado mais interessante é que mesmo que a parede superior (aquela onde o potencial gravitacional é maior) for levada ao infinito, há, a temperaturas suficientemente baixas, dominação por configurações com um único aglomerado.

No capítulo 6 estudamos alguns aspectos do comportamento do modelo de Ising ferromagnético com interação de primeiros vizinhos (ref 5) no espírito de procurar dominações. Para o modelo em 1 dimensão comparamos os resultados com os resultados exatos.

Minha motivação inicial para estudar estes problemas foi a esperança de poder caracterizar na forma tratada nos capítulos 1 a 5 a passagem de substâncias pelos 3 estados clássicos da matéria: sólido, líquido, gasoso. Considerei modelos em que estivessem idealizadas as possibilidades das moléculas formarem redes ou se moverem independentemente com pouca interação. Tratei casos com número finito de partículas pois é o que temos na Natureza. Como argumentado no capítulo 2, localizei para estes modelos 3 regiões de temperatura (fixos N, V, J) : a baixas temperaturas (abaixo de uma temperatura T^*) dominam configurações com 1 grande aglomerado constituído pela grande maioria das N partículas. A altas temperaturas (acima de uma temperatura T^{**}) dominam configurações com a grande maioria das N partículas formando aglomerado de uma partícula. Relacionei a primeira situação com o estado sólido e a segunda com o estado gasoso. Entre estas temperaturas T^* e T^{**} o estudo é mais delicado e exceto para o modelo do final do capítulo 3 não obtive muita informação (obtive algumas informações rigorosas tão pobres que não as apresento neste trabalho). Pensei num líquido como caracterizado por dominação de configurações com vários aglomerados de várias partículas, lembrando uma ordem de curto alcance (a respeito de fatos e teorias sobre líquidos pode-se consultar, por exemplo, as ref 6,7,8). Apenas para o modelo do final do capítulo 3 está claro que isto acontece para temperaturas entre T^* e T^{**} , embora haja indícios de que também ocorre para os demais modelos.

Além destas dificuldades, outro grande problema que enfrentei e não foi possível resolver se refere à constância das temperaturas T^* e T^{**} quando mudamos a escala dos modelos, ie, fazemos uma transformação do tipo

$$N \rightarrow \lambda N \quad V \rightarrow \lambda V \quad J \rightarrow J$$

Para que houvesse consistência com a interpretação buscada estas temperaturas deveriam ser constantes ou variarem apenas desprezivelmente para mudanças bastante grandes de escala (abrangendo as escalas em que os resultados experimentais mostram constância). Uma vez que apenas obtive limitações superiores e inferiores para as temperaturas T^* e T^{**} como funções de N, V e J e não seus valores, não consegui verificar se isto ocorre ou não.

Esta dissertação não é uma defesa destas idéias motivadoras, e sim a apresentação de resultados concretos que foram obtidos e que podem ter interesse independente (em particular para teorias de disso-

ciação de moléculas e especialmente no caso de polímeros, nos quais um mesmo agrupamento básico se repete muitas vezes numa cadeia). Menciono minha motivação inicial para que fique mais claro ao leitor o porquê de tratar as questões que tratei e também porque desejo discutir estas idéias.

Nosso principal objetivo em fazê-lo é preparar a discussão de casos com muitas partículas, isolando aspectos do comportamento e verificando como estes se modificam quando aumentamos progressivamente o número de partículas. Estes problemas com poucas partículas têm um interesse próprio ligado a reações químicas (em particular dissociação térmica). Problemas de equilíbrio químico usando Mecânica Estatística podem ser encontrados, por exemplo, em (ref 9,10).

Começaremos com o caso de duas partículas. Consideremos as duas probabilidades dependentes da temperatura:

p_0 = probabilidade de que as partículas não sejam primeiras vizinhas

p_1 = probabilidade de que as partículas sejam primeiras vizinhas

obviamente, $p_0 + p_1 = 1$

No Ensemble Canônico

$$p_0 = \frac{g_0}{Z} \quad p_1 = \frac{g_1 e^{\beta J}}{Z} \quad Z = g_0 + g_1 e^{\beta J}$$

onde

g_0 = número de configurações em que as partículas não são primeiras vizinhas

g_1 = número de configurações em que as partículas são primeiras vizinhas

Sendo a rede periódica em cada uma das ν direções, temos

$$g_1 = \frac{V \cdot 2\nu}{2!} = V \nu \quad g_0 = \binom{V}{2} - g_1 = \frac{V^2}{2} - \frac{V(2\nu+1)}{2}$$

Se a rede for grande ($V \gg 1$), g_0 será de ordem de V^2 e g_1 da ordem de V . Isto é facilmente compreensível: uma partícula está em algum dos V sítios e para g_1 contribuem as configurações em que a outra está nuns poucos sítios primeiros vizinhos enquanto para g_0 contribuem as configurações em que a outra partícula tem quase V sítios para se

CAPÍTULO 1 - GÁS DE REDE COM POUCAS PARTÍCULAS

Neste e no capítulo seguinte trataremos o gás de rede com interação atrativa de primeiros vizinhos em redes cúbicas.

Seja uma rede cúbica em ν dimensões, finita (com V sítios). N ($N \leq V$) partículas indistinguíveis podem ocupar cada um dos sítios sem que mais de uma partícula ocupe o mesmo sítio. Uma configuração do sistema é portanto uma distribuição das N partículas pelos V sítios. Isto equivale a atribuir o número 1 a N sítios (ocupados) e 0 aos restantes $V-N$ sítios (vazios). A hamiltoniana do sistema é

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \eta_i \eta_j$$

onde J é constante positiva (potencial atrativo), i e j designam sítios e η_k é 0 ou 1 conforme o sítio k esteja, respectivamente, vazio ou ocupado. A somatória como grafada significa soma sobre todos os pares i e j de sítios primeiros vizinhos. Usaremos sempre condições periódicas de contorno, o que significa fechar a rede num toro.

Este modelo, que corresponde ao modelo ferromagnético de Ising após mudança de ensemble e variáveis, tornou-se mais considerado após a publicação de (ref 1), em que se enfatizou o seu papel como aproximação para a parte espacial (após integração nos momentos) no cálculo da função de partição de um gás clássico de partículas com hard core e interação atrativa de curto alcance e se apontou sua ligação com o modelo de Ising (para um apanhado histórico ver ref 2)

Consideraremos o modelo em contato com um reservatório térmico através de paredes impermeáveis, de modo que devemos utilizar o Ensemble Canônico.

Neste capítulo trataremos casos com poucas partículas: $N=2e3$.

alojar (consideramos sempre ν pequeno).

A baixas temperaturas o fator $e^{\beta J}$ é grande e resulta

$$p_1 \approx 1 \quad p_0 \ll 1$$

A altas temperaturas $e^{\beta J} \approx 1$ de modo que todas configurações têm probabilidades próximas e

$$p_0 \approx \frac{g_0}{g_0 + g_1} \quad p_1 \approx \frac{g_1}{g_0 + g_1}$$

p_0 e p_1 são funções monótonas de T

Há uma competição entre baixa energia e alta degenerescência (entropia): a baixas temperaturas é mais importante a energia, a altas temperaturas a degenerescência; por outro lado, a energia é menor quando as partículas estão próximas, mas a degenerescência é maior quando elas são independentes. É isto que está por traz de tudo que faremos até o capítulo 5.

Vamos agora procurar ajustar os parâmetros V e J para que haja duas regiões de dominação (uma com $p_1 \approx 1$ e outra com $p_0 \approx 1$) e uma pequena faixa de temperatura em que se dá a passagem de uma dominação para outra.

Como p_0 é crescente e p_1 decrescente há apenas uma temperatura T^* na qual

$$p_0(T^*) = p_1(T^*) \quad T^* = \frac{J}{k} \frac{1}{\ln\left(\frac{g_0}{g_1}\right)}$$

Para caracterizar uma rápida variação de p_0 e p_1 em torno de T^* poderíamos calcular $\frac{dp_0}{dT}$ ou $\frac{dp_1}{dT}$, mas com vistas às aplicações futuras é mais interessante calcular

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{p_1}{p_0} \right) = \frac{d}{dT} \left(\frac{g_1}{g_0} e^{\beta J} \right) = \frac{g_1}{g_0} e^{\beta J} \frac{J}{k} \left(-\frac{1}{T^2} \right) = -\frac{p_1}{p_0} \frac{\ln(g_0/g_1)}{T^*} \left(\frac{T^*}{T} \right)$$

É possível ajustar J e $\frac{g_0}{g_1}$ de forma que T^* tenha um dado valor qualquer e $\frac{\ln(g_0/g_1)}{T^*}$ seja tão grande quanto se queira. Então o comportamento de p_0 e p_1 será como ilustrado abaixo, com uma mudança brusca em torno de T^*

Nestes casos $\frac{g_0}{g_1}$ é grande, o que ocorre para V grande e então vale a aproximação

$$\frac{g_0}{g_1} \approx \frac{V}{2v}$$

Um aspecto pouco atraente destas condições para que haja variação brusca é a ordem de grandeza que devemos atribuir a V . Por exemplo, para valores típicos em interações moleculares:

$$v = 3$$

$$J = 10 \text{ eV}$$

conseguimos ajustar valores como

$$T^* = 10^\circ \text{K} \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{p_1}{p_0} \right) = 10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

às custas de

$$V = e^{10^4} \sim 10^{4300}$$

se a distância entre sítios vizinhos for considerada com um tamanho típico das distâncias interatômicas, como $1\text{\AA}$, este volume será

$$V = 10^{4300} \text{ \AA}^3 = 10^{4270} \text{ m}^3$$

fugindo a qualquer escala conhecida no mundo físico. Veremos nos capítulos seguintes como isto se modifica quando consideramos sistemas com muitas partículas.

Consideremos agora o sistema com 3 partículas. Há 3 níveis energéticos: 0, $-J$, $-2J$ e consideraremos 3 probabilidades correspondentes

p_0 = probabilidade de não haver 2 partículas primeiras vizinhas

p_1 = probabilidade de 2 partículas serem primeiras vizinhas e a outra não interagir com estas

p_2 = probabilidade de as 3 interagirem

Este último caso corresponde às 3 partículas alinhadas ou em ângulo reto (caso $V \gg 1$)

Para sistemas com mais algumas partículas as várias possibilidades das partículas se disporem traz problemas combinatórios complicados. Com 3 partículas ainda podemos explicitar estes números de configurações com cada disposição, mas propositadamente evitaremos fazê-lo enquanto for possível para verificar o que é independente destes números. Definindo g_0 , g_1 e g_2 de forma análoga ao que fizemos para 2 partículas, no caso $V \gg 1$ temos

$$g_0 \cong a_0 V^3 \quad g_1 \cong a_1 V^2 \quad g_2 \cong a_2 V$$

a_0 , a_1 , a_2 constantes dependentes de V

A justificativa para estas aproximações é a mesma dada no caso de 2 partículas.

Temos

$$p_0 = \frac{g_0}{Z} \quad p_1 = \frac{g_1 e^{\beta J}}{Z} \quad p_2 = \frac{g_2 e^{2\beta J}}{Z}$$

Nos limites de temperatura

$$T \rightarrow 0$$

$$p_2 \rightarrow 1$$

$$T \rightarrow \infty$$

$$p_0 \rightarrow 1 - \epsilon \quad (\epsilon \ll 1)$$

Há uma dependência da temperatura do tipo

Se fosse $a_0 = a_1 = a_2$, ocorreria algo muito interessante. Teríamos

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{e^{\beta J}}{V}$$

Ajustando V e J como fizemos para duas partículas teríamos comportamento abrupto de $\frac{p_1}{p_0}$ e $\frac{p_2}{p_1}$ em torno da mesma temperatura T^*

$$T^* = \frac{J}{k} \frac{1}{\ln V}$$

O comportamento de p_0 , p_1 , p_2 seria da forma

No entanto,

$$a_0 = \frac{1}{3!} \quad a_1 = \frac{2V}{3!} \quad a_2 = \frac{2V \cdot 2(2V-1)}{3!}$$

resulta

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{a_1}{a_0} \frac{e^{\beta J}}{V} \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{a_2}{a_1} \frac{e^{\beta J}}{V}$$

que dá margem a duas temperaturas

$$p_0 = p_1 \rightarrow T_{01}^* = \frac{J}{k} \frac{1}{\ln V + \ln \frac{a_0}{a_1}} \quad p_1 = p_2 \rightarrow T_{12}^* = \frac{J}{k} \frac{1}{\ln V + \ln \frac{a_1}{a_2}}$$

Contudo, para valores de V que são necessários para haver mudança brusca, como o que obtivemos, podemos desprezar $\ln \frac{a_0}{a_1}$ e $\ln \frac{a_1}{a_2}$ em face de $\ln V$ e as duas temperaturas são praticamente iguais, havendo, de fato um comportamento como esboçado no gráfico acima.

CAPÍTULO 2 - GÁS DE REDE COM MUITAS PARTÍCULAS

Neste capítulo consideraremos o mesmo modelo do capítulo anterior mas com $N \gg 1$. Esta é a única condição para os raciocínios que faremos, porém sempre que necessário explicitar o valor de N , nós o tomaremos da ordem de 10^{23} que em $\nu = 3$ é da ordem do número de Avogadro.

A discussão que faremos no início deste capítulo independe inclusive de o sistema ser um gás de rede. Consideremos um modelo com níveis de energia $E_0=0$, $E_1=-J$, $E_2=-2J$, ..., $E_L=-LJ$ com degenerências respectivas g_0 , g_1 , g_2 , ..., g_L . A função de partição canônica é

$$Z = \sum_{l=0}^L g_l e^{\beta J l}$$

Estamos interessados em procurar dominações no Ensemble Canônico, mas para tanto não é preciso explicitar as probabilidades de cada nível energético (apenas o fizemos no capítulo 1 por razões de clareza), basta procurar termos de Z que superem em muito a soma dos demais. Por exemplo, se para uma temperatura

$$g_{\bar{l}} e^{\beta J \bar{l}} \gg \sum_{l \neq \bar{l}} g_l e^{\beta J l}$$

para algum $\bar{l} \neq 0$ que equivale a

$$Z \cong g_{\bar{l}} e^{\beta J \bar{l}}$$

temos dominação pelas configurações deste nível energético. Em geral isto é muito forte, embora aconteça para temperaturas suficientemente baixas e eventualmente também para temperaturas suficientemente altas. É mais comum a situação em que a função de l

$$Z_l = g_l e^{\beta J l} \quad (l = 0, 1, \dots, L)$$

tem um comportamento como esboçado no gráfico abaixo, com um máximo pronunciado num $\bar{l}$. Em geral não podemos desprezar todos demais níveis energéticos com relação a apenas este, mas se considerarmos níveis

num entorno de $\bar{l}$ muito menor do que o conjunto todo de 0 a L , bastará para contruirmos um conjunto de configurações que domine no Ensemble. Quão grande deve ser o intervalo em torno de $\bar{l}$ depende da precisão que se deseja ter ao desprezar os demais níveis. Em particular, ao calcularmos funções termodinâmicas cuja contribuição devida a níveis próximos de $\bar{l}$ num entorno suficiente para dominar o Ensemble é próxima da contribuição devida ao nível $\bar{l}$, basta considerar o próprio nível $\bar{l}$, sendo inclusive desnecessário explicitar o seu entorno. Iremos nos referir a este caso de dominação como dominação em torno de $\bar{l}$.

Ainda independentemente de explicitação do modelo podemos discutir o caso de baixas temperaturas. A função Z_l apresenta, para temperaturas suficientemente baixas, dominação em torno de $\bar{l} = L$, qualquer que seja a função g_l . Para temperaturas altas $e^{\beta J} \approx 1$ e $Z_l \approx g_l$. Desenhemos a seguir os gráficos de Z_l a partir de um g_l genérico nestes casos extremos

Para toda função g existe uma temperatura T^* (eventualmente ∞) definida por

$$T^* = \sup \{ T \in [0, \infty] : z_{l+1}(T) \geq z_l(T) \quad l = 0, \dots, L-1 \}$$

para uma temperatura um pouco inferior a T^*

$$T = T^* - \varepsilon \quad (\varepsilon > 0) \quad \longrightarrow \quad \beta = \frac{1}{kT^*} + \delta \quad (\delta > 0)$$

$$\frac{z_L(T^* + \varepsilon)}{z_l(T^* + \varepsilon)} \geq (e^{J\delta})^{L-l}$$

Mesmo para ε (e portanto também δ) pequeno, para $L - l$ grande poderemos ter

$$(e^{J\delta})^{L-l} \gg 1$$

e portanto há dominação em torno de $\bar{l} = L$ para temperaturas pouco abaixo de T^* .

Dependendo da função g_l pode existir uma temperatura T^{**} definida por

$$T^{**} = \inf \{ T \in [0, \infty] : z_{l+1}(T) \leq z_l(T) \quad l = 0, \dots, L-1 \}$$

Raciocínio análogo mostra que pouco acima de T^{**} há dominação em torno de $\bar{l} = 0$.

Vamos agora considerar o gás de rede em 1 dimensão. Em maior dimensão g_l se torna difícil de estimar devido aos muitos tipos de aglomerados de partículas que se podem formar na rede. Calculemos g_l , o número de configurações com energia $-Jl$. Recordando a definição de aglomerados dada na introdução : aglomerado de 1 partícula é constituído por uma partícula sem primeiros vizinhos, aglomerado de duas partículas por duas partículas primeiras vizinhas sem outros primeiros vizinhos na rede, etc. Escrevendo n_0 = número de aglomerados de uma partícula, n_1 = número de aglomerados de duas partículas, etc, temos

$$(V1) \quad n_0 + 2n_1 + 3n_2 + \dots + N n_{N-1} = N$$

$$(V2) \quad n_1 + 2n_2 + \dots + (N-1) n_{N-1} = L$$

Qualquer N-upla de números que obedeça estes dois vínculos corresponde a configurações que contribuem para g_1 . Mas para cada uma destas N-uplas há várias configurações, correspondendo a posições diferentes dos aglomerados na rede. Se N for da ordem de V será muito difícil calcular em quantas posições diferentes na rede pode-se distribuir um conjunto dado de aglomerados, mas se $V \gg N$ a colocação de vários aglomerados na rede pouco modifica o número de possibilidades para a colocação do próximo. Vamos agora tornar este raciocínio rigoroso.

Dada a N-upla $n = (n_0, n_1, \dots, n_{N-1})$ devemos distribuir na rede n_0 partículas sem que tenham primeiros vizinhos, n_1 pares de partículas primeiras vizinhas sem que tenham outras primeiras vizinhas, etc. Para colocar a primeira partícula livre há V lugares, para a segunda V-3, mas para a terceira o número pode ser V-5 ou V-6, de acordo com a disposição das primeiras duas

V-6 possibilidades para a 3ª

V-5 possibilidades para a 3ª

Estas ambiguidade dificultam o cálculo exato do número de distribuições mas há possibilidade de obter limitações superior e inferior:

Limitação superior: consiste em desprezar os aglomerados anteriormente distribuídos ao colocar o seguinte

$$n^{\circ} \text{ de distribuições} \leq \frac{V^{n_0+n_1+\dots+n_{N-1}}}{n_0! n_1! \dots n_{N-1}!} = \frac{V^{N-L}}{n_0! n_1! \dots n_{N-1}!}$$

obs: os fatoriais correspondem a trocas de dois aglomerados idênticos.

$n_0 + n_1 + \dots + n_{N-1} = N-L$ decorre dos vínculos V1 e V2.

Limitação inferior: consiste em supor uma situação pior que a pior que pode ocorrer. O máximo de lugares proibidos ao colocarmos um aglomerado não pode ser maior que na suposição de este ser de N partículas e já haver na rede N aglomerados, todos de N partículas, colocados a distâncias de $N+1$ sítios entre si, de modo que há $N(2N+1)$ lugares proibidos.

$$\begin{aligned} \text{nº de distribuições} &\geq \frac{(V - N(2N+1))^{n_0 + n_1 + \dots + n_{N-1}}}{n_0! n_1! \dots n_{N-1}!} = \frac{V^{N-l} \left(1 - \frac{N(2N+1)}{V}\right)^{N-l}}{n_0! n_1! \dots n_{N-1}!} \\ &\geq \frac{V^{N-l} \left(1 - \frac{N(2N+1)}{V}\right)^N}{n_0! n_1! \dots n_{N-1}!} \quad (*) \geq \frac{V^{N-l} \left(1 - \frac{N^2(2N+1)}{V}\right)}{n_0! n_1! \dots n_{N-1}!} \end{aligned}$$

(*)-isto decorre da desigualdade $(1-\varepsilon)^A \geq 1-A\varepsilon$ ($0 \leq \varepsilon \leq 1$) que deduzimos no apêndice 1.

Reunindo as limitações e somando sobre todas N -uplas compatíveis com os vínculos V_1 e V_2 , vem

$$V^{N-l} \left(1 - \frac{N^2(2N+1)}{V}\right) h_1(l, N) \leq g_l \leq V^{N-l} h_1(l, N)$$

$$h_1(l, N) = \sum_{(n)_{l,N}} \frac{1}{n_0! n_1! \dots n_{N-1}!}$$

obs- Somatórias como esta indicam soma sobre todas N -uplas compatíveis com os vínculos V_1 e V_2 .

O índice 1 em $h_1(l, N)$ visa distinguir esta função de outras que desempenharão um papel análogo para outros modelos. Para considerações gerais omitiremos o índice.

Caso $N \gg 1$, $V \gg N^3$, as duas limitações para g se aproximam e podemos concluir

$$g_l \approx V^{N-l} h_1(l, N)$$

$$Z \approx V^N \sum_{l=0}^{N-1} \left(\frac{e^{\beta J}}{V}\right)^l h_1(l, N)$$

O termo V^N é constante e não tem importância para ocorrência de dominação. Devemos examinar o comportamento da função de l

$$\tilde{z}_l = \frac{z_l}{V^N} = \left(\frac{e^{\beta J}}{V} \right)^l h_1(l, N)$$

Este é um problema semelhante ao que enfrentamos com relação a z_l e parece à primeira vista que avançamos pouco no problema, no entanto, enquanto a base da exponencial de l que aparecia em z_l era $e^{\beta J}$, que varia entre 1 e ∞ , a base da exponencial de l que aparece em $\tilde{z}_l$ varia entre V^{-1} e ∞ . Como h_1 não depende de V e a condição $N^3 \ll V$ é satisfeita justamente para V grande, fixo N , é possível tomar V grande o suficiente para que exista a temperatura T^{**} como definida a pouco. Existe então, a altas temperaturas, dominação em torno de $\bar{l} = 0$. Basta que V satisfassa

$$V \gg \frac{h_1(l, N)}{h_1(l+1, N)} \quad l = 0, 1, \dots, N-2$$

Esboçamos abaixo o comportamento da função $\tilde{z}_l$ a partir de uma função $h(l, N)$ genérica que estivesse no lugar de $h_1(l, N)$.

Chamamos o intervalo de temperaturas em que há dominação em torno de $\bar{l} = L$ de "região de um aglomerado" e o intervalo de temperaturas em que há dominação em torno de $\bar{l} = 0$ de "região de partículas livres".

O próximo passo é procurar tirar informação da expressão que temos para $h_1(l, N)$. Esta é a parte difícil do problema. A dificuldade se origina no grande número de soluções para os vínculos V_1 e V_2 , exceto nos casos extremos de l próximo a 0 ou L . No apêndice 2 estudamos um pouco estes vínculos e suas soluções. Cálculos com computador também têm pouca utilidade a menos que se reduza a quantidade de cálculos por meio de artifícios; os tempos estimados para calcular, por exemplo, termos como $h_1(50, 100)$, mesmo usando os computadores mais velozes, são proibitivos. Obtivemos, no entanto, alguma informação, comparando $h_1(l, N)$ à função

$$h_2(l, N) = \frac{1}{(N-l)!}$$

Os vínculos V_1 e V_2 implicam a relação que já utilizamos

$$n_0 + n_1 + \dots + n_{N-1} = N-l$$

No apêndice 3 provamos que $n_0! n_1! \dots n_{N-1}!$ com este vínculo é no máximo igual a $(N-l)!$. Daí

$$\frac{1}{n_0! n_1! \dots n_{N-1}!} \geq \frac{1}{(N-l)!}$$

E, portanto

$$h_1(l, N) \geq \frac{1}{(N-l)!}$$

enquanto nos extremos

$$h_1(0, N) = \frac{1}{N!} \quad h_1(N-1, N) = \frac{1}{1!}$$

valendo a igualdade.

Quanto a h_2 temos

$$\frac{h_2(l+1, N)}{h_2(l, N)} = N-l$$

vemos que $h_2(l, N)$ é uma função crescente de l que cresce cada vez mais lentamente à medida que l cresce. Daí decorre o comportamento exposto nos gráficos a seguir. Em linhas interrompidas está o comportamento com h_2 no lugar de h_1 , e em linhas cheias o comportamento que se pode inferir para h_1 (com h_1).

de A para E a
temperatura cresce.

Valem as desigualdades

$$T_1^* \leq T_2^* = \frac{T}{k} \frac{1}{\ln T}$$

$$T_1^{**} \geq T_2^{**} = \frac{T}{k} \frac{1}{\ln (T/N)}$$

É possível também encontrar limitação inferior para T_1^* e superior para T_1^{**} fazendo estimativas para $h_1(lN)/h_1(l+1)$ uniformes em l . Como isto será feito no próximo capítulo para um modelo em que me parece mais interessante estimar T^* e T^{**} , e o método é totalmente análogo, não o faremos aqui.

CAPÍTULO 3 - MODELO DE AGLOMERADOS

Neste capítulo estudamos no mesmo espírito do capítulo anterior um modelo semelhante ao "Modelo da Gota (droplet)" ou "Modelo de Aglomerados (cluster)" de Fisher (ref 3).

Consideremos a seguinte classe de modelos. N partículas clássicas indistinguíveis de massa m podem se agrupar em aglomerados de massa igual à soma das massas das partículas que o constituem e que se movem livremente no interior de uma caixa cúbica em ν dimensões, sem apresentarem graus internos de liberdade. Uma configuração é especificada dizendo o número de aglomerados de cada tipo permitido presente e como se distribuem suas posições e momentos (desprezaremos sempre o volume excluído pelos aglomerados para a distribuição de outros aglomerado, o que equivale a considerar os aglomerados como pontuais). A formação de aglomerados é acompanhada de diminuição de energia (energia de ligação) de modo que a energia de cada configuração é a soma das energias cinéticas com as energias de ligação dos aglomerados. Especificar um modelo nesta classe é dizer quais os aglomerados possíveis e quais suas energias de ligação.

Consideraremos o caso em que os aglomerados são análogos aos do gás de rede em 1 dimensão, i.e., os aglomerados podem ser de qualquer quantidade de partículas e a energia dos aglomerados de N partículas é $-J(N-1)$. O problema pode ser tratado para qualquer dimensão ν da caixa com mesmo grau de dificuldade; tomaremos $\nu=1$, pois nada se ganha considerando outro caso.

Comparando o que fazemos com o que Fisher (ref 3) faz, podemos dizer:

a) Fisher parte de um modelo de esferas duras com interação de curto alcance atrativa e aproxima este modelo

pelo modelo de clusters no caso de baixa densidade. Enquanto o modelo original apresenta estabilidade (ref 11) , Fisher verifica que o modelo de clusters deixa de apresentá-la a alta densidade e baixa temperatura e acredita que isto se relacione com condensação no modelo original. Os cálculos são feitos no Ensemble Grã-Canônico.

Nós analisamos um modelo de aglomerados sem relacioná-lo a outro como aproximação. Trabalhamos no caso finito, buscando detectar dominações no Ensemble Canônico. Fizemos também cálculos com o modelo no Ensemble Grã-Canônico, verificando diretamente que não há equivalência de ensemble (nem aproximada) a baixas temperaturas, para o tipo de perguntas que fizemos e para qualquer número finito de partículas.

b) Ao contrário do modelo tratado por Fisher, não consideramos, na definição do modelo, os momentos atribuídos às partículas individuais, mas aos aglomerados.

Nos capítulos seguintes também introduziremos aperfeiçoamentos no modelo: graus de liberdade internos nos aglomerados e campo gravitacional ao longo da caixa.

E agora, ao modelo.

Uma configuração é especificada fornecendo:

a) Os números $n_0, n_1, \dots, n_{N-1}$ de aglomerados com cada número de partículas (mesma convenção que para o gás de rede).

O único vínculo necessariamente obedecido é V_1 .

b) As posições na caixa e momentos das n_0 partículas livres , dos n_1 aglomerados de duas partículas, etc.

A energia de ligação total é $-J (n_1 + 2n_2 + \dots (N-1)n_{N-1})$, que escreveremos $-lJ$. A esta se soma a energia cinética das n_0 partículas de massa m , dos n_1 aglomerados de massa $2m$, etc.

A função de partição canônica é

$$Z = \int_{\text{config.}} e^{-\beta H(\text{configuração})} =$$

$$= \sum_{(n)_N} \frac{1}{n_0!} \int \frac{dx_0}{h^{n_0}} \frac{1}{n_1!} \int \frac{dx_1}{h^{n_1}} \dots \frac{1}{n_{N-1}!} \int \frac{dx_{N-1}}{h^{n_{N-1}}} e^{\beta J l - \beta K_0(x_0) \dots - \beta K_{N-1}(x_{N-1})}$$

onde a somatória é feita sobre todas N-uplas que respeitam ao único vínculo VI, x_α são coordenadas no espaço de fase dos aglomerados de $\alpha+1$ partículas e $K_\alpha(x_\alpha)$ são as energias cinéticas. Podemos escrever

$$Z = \sum_{(n)_N} \frac{e^{\beta J l}}{n_0! n_1! \dots n_{N-1}!} [Z'(M)]^{n_0} [Z'(2M)]^{n_1} \dots [Z'((N-1)M)]^{n_{N-1}}$$

onde $Z'(M)$ é a função de partição de uma partícula de massa M numa caixa de volume V em 1 dimensão

$$Z'(M) = \frac{1}{h} \int_V dq \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{h} (2\pi m k_T)^{1/2}$$

Então

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{(n)_{2N}} \frac{e^{\beta J l}}{n_0! n_1! \dots n_{N-1}!} \left[\frac{V}{h} (2\pi m k_T)^{1/2} \right]^{n_0 + n_1 + \dots + n_{N-1}} \sqrt{2}^{n_1} \sqrt{3}^{n_2} \dots \sqrt{N}^{n_{N-1}} =$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{(n)_{2N}} e^{\beta J l} \left[\frac{V}{h} (2\pi m k_T)^{1/2} \right]^{N-l} \frac{1}{n_0!} \frac{\sqrt{2}^{n_1}}{n_1!} \frac{\sqrt{3}^{n_2}}{n_2!} \dots \frac{\sqrt{N}^{n_{N-1}}}{n_{N-1}!} =$$

$$= \left[\frac{V}{h} (2\pi m k_T)^{1/2} \right]^N \sum_{l=0}^{N-1} \left[\frac{e^{\beta J}}{\frac{V}{h} (2\pi m k_T)^{1/2}} \right]^l h_3(l, N) =$$

Enquanto nos extremos

$$h_3(0, N) = \frac{1}{N!} \quad h_3(N-1, N) = \sqrt{N}$$

valendo a igualdade. Quanto a $h_4(l, N)$, vale

$$\frac{h_4(l+1, N)}{h_4(l, N)} = \sqrt{\frac{l+2}{l+1}} \quad (N-l)$$

Podemos fazer a mesma análise que fizemos com o gás de rede. Resulta

$$T_3^* \leq T_4^* \quad T_4^* \rightarrow \frac{f(\beta J)}{\frac{V}{k} (2\pi m J)^{1/2}} = 1 \quad \Rightarrow \quad T_4^* = \frac{J}{k} \frac{1}{f'(\frac{V}{k} (2\pi m J)^{1/2})}$$

$$T_3^{**} \geq T_4^{**} \quad T_4^{**} \rightarrow \frac{f(\beta J)}{\frac{V}{k} (2\pi m J)^{1/2}} \sqrt{2N} = 1 \quad \Rightarrow \quad T_4^{**} = \frac{J}{k} \frac{1}{f'(\frac{V}{k} \frac{(\pi m J)^{1/2}}{N})}$$

Para dar uma idéia das ordens de grandezas, consideramos um exemplo numérico :

para : $J = 10 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-18} \text{ j}$
 $m = 1,0 \times 10^{-25} \text{ Kg}$ ($\approx 60 \times$ massa do Proton)
 $N = 10^8$
 $V = 1,0 \text{ m}$

resultam : $T_4^* = 4,4 \times 10^3 \text{ K}$
 $T_4^{**} = 1,4 \times 10^4 \text{ K}$

Podemos obter uma limitação inferior para T_4^* a partir de uma limitação superior para $h_3(l, N)/h_3(l+1, N)$ uniforme em l . Esta última, por sua vez, pode ser obtida da seguinte forma: $h_3(l+1, N)$ corresponde a uma soma sobre distribuições das N partículas em aglomerados com um total de $l+1$ ligações. Podemos a partir destas distribuições construir todas aquelas que contribuem para $h_3(l, N)$; fazemos isto quebrando uma ligação em um dos aglomerados, transformando-o em dois aglomerados. Desta forma obtemos a mesma contribuição para $h_3(l, N)$ várias vezes, o que está coerente com o sentido da desigualdade abaixo. Quanto ao fator que é somado,

$$\frac{1}{m_0!} \frac{\sqrt{2}^{m_1}}{m_1!} \frac{\sqrt{3}^{m_2}}{m_2!} \cdots \frac{\sqrt{N}^{m_{N-1}}}{m_{N-1}!}$$

, ao quebrarmos um aglomerado, perdemos um fator que nunca é menor que $1/N$ e ganhamos dois fatores (correspondentes aos dois novos aglomerados) que nunca são maiores que $\sqrt{N}$. Então

$$\frac{h_3(l, N)}{h_3(l+1, N)} \leq (l+1) \left(\frac{1}{N}\right)^{-1} \sqrt{N} \sqrt{N} \leq N^3$$

Procuramos dominação olhando a função de l

$$Z_l = \left[\frac{f(\beta J)}{\frac{V}{h} (2\pi m J)^{1/2}} \right]^l \cdot h_3(l, N)$$

Temos

$$\frac{Z_l}{Z_{l+1}} \leq \frac{\frac{V}{h} (2\pi m J)^{1/2}}{f(\beta J)} N^3$$

Portanto há dominação em torno de $\bar{l} = N-1$ caso o segundo membro na desigualdade acima seja $\ll 1$. Como um exemplo numérico podemos tomar

$$\frac{\frac{V}{h} (2\pi m J)^{1/2}}{f(\beta J)} N^3 = 10^{-5}$$

que conduz a

$$T = 1,3 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Esta temperatura está, claramente, abaixo de T_3^* . Reunindo com a estimativa anterior

$$1,3 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{K} \leq T_3^* \leq 4,4 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Quanto a T_3^{**} , uma estimativa análoga conduziu a uma limitação superior que no entanto é muito grande e portanto de pouco interesse.

Podemos traçar um "diagrama de regiões de dominação" para o sistema. No plano TV, as linhas onde a base da exponencial de l em Z

$$\frac{f(\beta J)}{\frac{V}{k} (2\pi m J)^{1/2}}$$

é constante, correspondem a um valor de $\bar{l}$ (valor de l onde z_l é máximo) constante e, mais do que isto, a valores constantes para cada l da relação z_l/z_{l+1} . Então é possível localizar neste plano a região de um aglomerado e a região de partículas livres. A primeira ocorre a baixas temperaturas e/ou altas densidades, a segunda nos casos opostos. (ver gráfico na página seguinte)

Temos boas aproximações para as funções termodinâmicas calor específico e pressão nas regiões de um aglomerado e de partículas livres, pois para elas vale a discussão feita no início do capítulo 2: as contribuições devidas a configurações com l próximo a 0 ou $N-1$ são próximas às contribuições devidas, respectivamente a cada um destes casos extremos de l . Basta então considerar a contribuição devida a $\bar{l} = 0$ ou $\bar{l} = N-1$. Ao invés de Z usamos então

$$\left[\frac{V}{k} (2\pi m kT)^{1/2} \right]^N \cdot \left[\frac{f(\beta J)}{\frac{V}{k} (2\pi m J)^{1/2}} \right]^{\bar{l}} \cdot h_3(\bar{l}, N)$$

Daí :

Energia Interna :

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \approx - J \bar{l} + \frac{kT}{2} (N - \bar{l}) \begin{matrix} \nearrow \bar{l}=0 \quad \frac{NkT}{2} \\ \searrow \bar{l}=N-1 \quad -J(N-1) + \frac{kT}{2} \end{matrix}$$

Calor Específico por partícula :

$$C = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} \approx \frac{1}{N} \frac{k}{2} (N - \bar{l}) \begin{matrix} \nearrow \bar{l}=0 \quad \frac{k}{2} \\ \searrow \bar{l}=N-1 \quad \frac{k}{2N} \end{matrix}$$

Pressão :

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \approx \frac{kT (N - \bar{l})}{V} \begin{matrix} \nearrow \bar{l}=0 \quad \frac{NkT}{V} \\ \searrow \bar{l}=N-1 \quad \frac{kT}{V} \end{matrix}$$

O calor específico e a pressão na região de um aglomerado são

desprezíveis comparados aos da região de partículas livres. Isto não mais ocorrerá para o calor específico quando introduzirmos graus internos de liberdade nos aglomerados, no capítulo seguinte.

as curvas de $\bar{l}$ constante obedecem equações

$$V = \frac{e^{\frac{\bar{l}}{2T}}}{T^{1/2}} \cdot Cte(\bar{l})$$

Tratamento com Ensemble Grã-Canônico :

Consideraremos agora o mesmo modelo, mas no Ensemble Grã-Canônico. Podemos fixar o potencial químico a partir do número médio de partículas e fazer perguntas análogas às que fizemos no Ensemble Canônico. Veremos que a baixas temperaturas ou altas densidades a resposta é bastante diferente.

É conveniente partir da expressão

$$Z(T, V, N) = \sum_{(n)_N} e^{\beta J (n_1 + 2n_2 + \dots + (N-1)n_{N-1})} \frac{(Z'(n))^{n_0}}{n_0!} \frac{(Z'(2n))^{n_1}}{n_1!} \dots \frac{(Z'(Nn))^{n_{N-1}}}{n_{N-1}!}$$

Temos

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, V, N) =$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(n)_N} e^{\beta \mu (n_0 + 2n_1 + \dots + Nn_{N-1})} e^{\beta J (n_1 + 2n_2 + \dots + (N-1)n_{N-1})} \cdot \frac{(Z'(n))^{n_0}}{n_0!} \frac{(Z'(2n))^{n_1}}{n_1!} \dots \frac{(Z'(Nn))^{n_{N-1}}}{n_{N-1}!}$$

Considerando n como sequência infinita que se anula para o sistema com N partículas a partir do ponto n_N e lembrando que estamos somando grandezas positivas, podemos fazer um rearranjo

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(M)_N} \longrightarrow \sum_M \longrightarrow \sum_{M_0=0}^{\infty} \sum_{M_1=0}^{\infty} \sum_{M_2=0}^{\infty} \dots$$

Dai

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{M_0=0}^{\infty} \frac{1}{M_0!} \left(e^{\beta\mu} Z'(M) \right)^{M_0} \sum_{M_1=0}^{\infty} \frac{1}{M_1!} \left(e^{2\beta\mu + \beta J} Z'(2M) \right)^{M_1} \dots =$$

$$= \prod_{\alpha=0}^{\infty} \exp \left\{ e^{\beta\mu(\alpha+1) + \beta J\alpha} Z'((\alpha+1)M) \right\}$$

$$\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{\prod_{\delta \neq \alpha} \left\{ \sum_{n_{\delta}=0}^{\infty} \frac{1}{n_{\delta}!} \left[e^{\beta\mu(\delta+1) + \beta J\delta} Z'((\delta+1)M) \right]^{n_{\delta}} \right\} \sum_{n_{\alpha}=0}^{\infty} \frac{n_{\alpha}}{n_{\alpha}!} \left[e^{\beta\mu(\alpha+1) + \beta J\alpha} Z'((\alpha+1)M) \right]^{n_{\alpha}}}{\prod_{\delta=0}^{\infty} \sum_{n_{\delta}=0}^{\infty} \frac{1}{n_{\delta}!} \left[e^{\beta\mu(\delta+1) + \beta J\delta} Z'((\delta+1)M) \right]^{n_{\delta}}}$$

mudando variável : $n_{\alpha} \rightarrow n_{\alpha}-1$ na última somatória no numerador, é fácil ver que resulta

$$\langle n_{\alpha} \rangle = e^{\beta\mu(\alpha+1) + \beta J\alpha} Z'((\alpha+1)M) = e^{\beta\mu(\alpha+1) + \beta J\alpha} \frac{V}{h} (2\pi m kT)^{1/2} (\alpha+1)^{1/2}$$

$\langle N \rangle$ pode ser calculado de $\langle N \rangle = \sum_{\alpha=0}^{\infty} (\alpha+1) \langle n_{\alpha} \rangle$ ou de $\langle N \rangle = \beta^{-1} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$, resultando

$$\langle N \rangle = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{V}{h} (2\pi m kT)^{1/2} (\alpha+1)^{3/2} e^{\beta\mu(\alpha+1) + \beta J\alpha}$$

Veremos agora ^{como} $\langle n_{\alpha} \rangle$ se comporta em função da temperatura, fixo $\langle N \rangle$ e V . Definindo

$$A = -\beta(\mu + J)$$

vem

$$\langle N \rangle = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{\frac{V}{h} (2\pi m kT)^{1/2}}{f(\beta J)} (\alpha+1)^{3/2} e^{-A(\alpha+1)}$$

Sendo $\langle N \rangle$ finito, é necessário $A > 0$. Ajustar μ em função de $\langle N \rangle$ equivale

a ajustar A em função de $\langle N \rangle$. Aumentando a temperatura, $f(\beta J)$ diminui e a única forma de manter $\langle N \rangle$ constante é diminuir $e^{-A(\alpha+1)}$ ao menos para alguns α . Portanto

T cresce $\longrightarrow A$ cresce

Analogamente se conclui (para T fixo)

V cresce $\longrightarrow A$ cresce

Quanto a $\langle n_\alpha \rangle$

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{\frac{V}{h} (2\pi m J)^{1/2}}{f(\beta J)} (\alpha+1)^{1/2} e^{-A(\alpha+1)}$$

O máximo de $x^{1/2} e^{-Ax}$ ocorre para $x = \frac{1}{2A}$, de modo que resulta o comportamento abaixo para V fixo (o caso T fixo é análogo)

$$T_3 < T_2 < T_1$$

Quando o máximo está em $\alpha = N-1$ a dispersão é grande, pois neste caso

$$N-1 = \frac{1}{2A} \implies A = \frac{1}{2(N-1)} \cong \frac{1}{2N}$$

$$\frac{\langle n_{N-1+\delta} \rangle}{\langle n_{N-1} \rangle} = \left(\frac{N+\delta}{N} \right)^{1/2} e^{-A\delta} \cong e^{-\frac{\delta}{2N}}$$

Daí vem $\langle n_{N-1} \rangle \ll 1$, $\langle n_\alpha \rangle \cong \langle n_{N-1} \rangle$ para $\alpha \cong N-1$ e mesmo $\alpha > N-1$.

Isto, obviamente, não ocorre no Ensemble Canônico com N partículas, em que $\langle n_\alpha \rangle = 0 \quad \forall \alpha > N-1$. Não há equivalência de ensemble sequer aproximada neste caso. Isto valoriza a análise feita no Ensemble Canônico

Uma modificação no modelo :

Os fatores $n_i!$ aparecem em Z devido à indistinguibilidade dos aglomerados de mesmo número de partículas. Se estes aglomerados fossem supostos distinguíveis, a função de partição do modelo teria h_3 substituído por

$$h_5(l, N) = \sum_{(n)_{Nl}} \sqrt{2}^{n_1} \sqrt{3}^{n_2} \dots \sqrt{N}^{n_{N-1}}$$

Esta distinguibilidade dos aglomerados não corresponde a uma distinguibilidade das partículas que os constituem, pois continuamos considerando apenas quantos aglomerados de cada número de partículas há e não quais as partículas que os constituem. Uma possível interpretação física para adotar a indistinguibilidade ao nível dos aglomerados mas não ao nível das partículas é a seguinte: podemos seguir individualmente um aglomerado, mas não podemos marcar as partículas de modo a saber, após um choque de aglomerados, quais das partículas emergentes pertenciam a cada aglomerado incidente. Coloco esta possível interpretação aqui por completeza e não por estar convencido que faça sentido. A razão principal de apresentar este modelo modificado está no fato de termos para ele conseguido verificar um comportamento bastante interessante.

Obtivemos informação sobre $h_5(l, N)$ no caso $1 \ll l \leq N/2$. Para $l \leq N/2$ o vínculo V1 é satisfeito com algum $n_i > 0$ sempre que V2 for satisfeito e só precisamos nos preocupar com este último (ver apêndice 2). Para todas N -uplas vale

$$\sqrt{2}^{n_1} \sqrt{3}^{n_2} \sqrt{4}^{n_3} \dots \sqrt{N}^{n_{N-1}} = \sqrt{2}^l \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \right)^{n_2} \left(\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}} \right)^{n_3} \dots \left(\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2}} \right)^{n_{N-1}}$$

e o vínculo V2 pode ser substituído por

$$2n_2 + 3n_3 + \dots + (N-1)n_{N-1} \leq l$$

A idéia agora, falando informalmente, é a seguinte. Como os termos $\sqrt{3}/\sqrt{2}^2$, $\sqrt{4}/\sqrt{2}^3$, etc são todos menores que 1, os termos que mais contribuirão para $h_5(l, N)$ serão aqueles com n_2, n_3 , etc pequenos. Mas o vínculo acima é irrelevante nestes casos, o que sugere desprezá-lo totalmente (na esperança de assim estarmos introduzindo termos desprezíveis). Esquecendo o vínculo temos somas independente sobre n_2, n_3 , etc, variando cada um de 0 a ∞ . O problema se reduz a somas de P.G., que nem sequer precisamos fazer, uma vez que a dependência em l está toda no termo $\sqrt{2}^l$. No apêndice 4 exploramos rigorosamente esta idéia, demonstrando desigualdades que conduzem no caso

$$10^5 \leq l \leq \frac{N}{2} = \frac{10^8}{2}$$

à boa aproximação

$$h_5(l, N) \cong \sqrt{2}^l S\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}^2}\right) S\left(\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}^3}\right) \dots S\left(\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2}^{N-1}}\right)$$

$$\text{onde } S(a) = 1 + a + a^2 + \dots = \frac{1}{1-a} \quad (0 \leq a < 1)$$

Basta-nos a forma $h_5(l, N) \cong C \sqrt{2}^l$ (C constante) no que segue.

Para $l > N/2$ o vínculo $V1$ passa a ter importância e diminui a velocidade com que $h_5(l, N)$ cresce com l , atingindo um máximo e decrescendo. O comportamento está esboçado abaixo, mas não temos informação quantitativa na região $l > N/2$.

Este trecho exponencial de $h_5(l, N)$ provoca uma variação de $\bar{l}$ de $N/2$ para um valor bem menor, quando a temperatura cresce num pequeno intervalo em torno de T_5^{**} , dado por

$$T_5^{**} = \frac{1}{k \beta_5^{**}} \frac{f(\beta_5^{**} J)}{\frac{V}{k} (2\pi m J)^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Durante esta pequena variação de temperatura, a energia interna sofre variação da ordem de

$$\Delta U \approx \left\{ \frac{kT_5^{**}}{2} (N - \bar{l}) - \bar{l} J \right\} - \left\{ \frac{kT_5^{**}}{2} \frac{N}{2} - \frac{N}{2} J \right\} = \left(\frac{N}{2} - \bar{l} \right) \left(\frac{kT_5^{**}}{2} + J \right)$$

onde $\bar{l} \ll N$ e portanto

$$\Delta U \approx \frac{N}{2} \left(\frac{kT_5^{**}}{2} + J \right)$$

Os mesmos argumentos que utilizamos para calcular de forma aproximada $h_5(l, N)$ mostram que em temperatura um pouco inferior a T_5^{**} , quando há dominação em torno de $\bar{l} = N/2$, entre todas configurações que apresentam $l \approx N/2$, há dominação por aquelas que apresentam muitos aglomerados de duas partículas ($n_1 \approx N/2$).

CAPÍTULO 4 - MODELO DE AGLOMERADOS COM GRÁUS INTERNOS DE LIBERDADE

Neste capítulo enriquecemos um pouco o modelo tratado no capítulo anterior, admitindo gráus internos de liberdade nos aglomerados, correspondendo a vibrações das partículas que os constituem. Introduzir vibrações coletivas ao modo de Debye (ref 12) é uma tarefa muito difícil, inclusive porque há aglomerados de vários tamanhos. Fizemos a suposição de vibrações independentes das partículas, ao modo de Einstein (ref 13), introduzindo níveis discretos de energia distanciados por $\hbar\omega$. Poderíamos ter considerado vibrações clássicas, mas o uso da teoria de Einstein permite comparar as temperaturas em que a aproximação clássica passa a ser boa e em que deixa de haver dominação em torno de $\bar{l} = N-1$.

Os aglomerados de 1 partícula não apresentam gráus internos de liberdade, os de duas partículas apresentam 1 gráu de liberdade, etc. Em geral, os aglomerados de α partículas apresentam α gráus internos de liberdade. Suporemos que todos estes gráus internos de liberdade são oscilações harmônicas quantizadas de mesma frequência ω . Admitimos ainda não haver interação entre os gráus internos de liberdade e os translacionais. No cálculo da função de partição basta então fazer a substituição

$$Z'((\alpha+1)m) e^{\beta J\alpha} \longrightarrow Z'((\alpha+1)m) Z_{\text{interno}}(\alpha)$$

$Z_{\text{interno}}(\alpha)$ deve ser calculado dos níveis de energia vibracionais. $-J\alpha$ é a energia do nível fundamental (energia de ponto zero) e os níveis são

$$E_{\eta_1 \eta_2 \dots \eta_\alpha} = -J\alpha + \hbar\omega (\eta_1 + \eta_2 + \dots + \eta_\alpha) \quad \eta_i$$

Na teoria do calor específico dos sólidos de Einstein estes níveis são admitidos ilimitados superiormente e não decorre daí nenhum problema

Na verdade isto não faz sentido, pois eles são estados ligados, não podendo ter energias positivas. Para energias de vibração maiores que a energia de ligação o aglomerado se desfaz em aglomerados menores, computados em Z de outra forma (somando sobre todos possíveis aglomerados). Faremos inicialmente os cálculos sem limitação superior para estes níveis e veremos o curioso resultado a que isto conduz. Depois poremos limites superiores nos η_i e obteremos resultados bastante diferentes a altas temperaturas. Ficará também claro porque na teoria do calor específico dos sólidos de Einstein a não limitação não altera praticamente os resultados.

Sem limitação

$$Z_{\text{interno}}(\alpha) = \sum_{\eta_1=0}^{\infty} \sum_{\eta_2=0}^{\infty} \dots \sum_{\eta_\alpha=0}^{\infty} e^{-\beta E_{\eta_1 \eta_2 \dots \eta_\alpha}} = \left(e^{\beta J} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)^\alpha$$

Daí, para o modelo

$$Z = \left(\frac{V}{h} (2\pi m kT)^{1/2} \right)^N \sum_{\ell=0}^{N-1} \left(\frac{e^{\beta J} (\beta J)^{1/2}}{\frac{V}{h} (2\pi m J)^{1/2} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})} \right)^\ell h_3(\ell, N)$$

Apenas no lugar de $f(\beta J)$ temos $f(\beta J)/(1 - e^{-\beta \hbar \omega})$. O comportamento desta nova função é

A divergência para ∞ desta função quando $T \rightarrow \infty$ conduz a um resultado curioso: a altas temperaturas aparece dominação em torno de $\bar{\ell} = N-1$.

Vamos introduzir o truncamento nas energias vibracionais, limitando os η_i entre zero e $J/\hbar\omega$. Resulta

$$Z_{\text{interna}}^{(\alpha)} = \sum_{n_1=0}^{\frac{J}{\hbar\omega}} \sum_{n_2=0}^{\frac{J}{\hbar\omega}} \dots \sum_{n_\alpha=0}^{\frac{J}{\hbar\omega}} e^{-\beta E_{n_1 n_2 \dots n_\alpha}} = \left(e^{\beta J} \frac{1 - e^{-\beta J}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \right)^\alpha$$

e para o modelo

$$Z = \left(\frac{V}{h} (2\pi m kT)^{1/2} \right)^N \sum_{l=0}^{N-1} \left(\frac{f(\beta J) (1 - e^{-\beta J})}{\frac{V}{h} (2\pi m J)^{1/2} (1 - e^{-\beta \hbar\omega})} \right)^l h_3(l, N)$$

O comportamento da nova base da exponencial de l é

O comportamento qualitativo é o mesmo de $f(\beta J)$. A nova função é sempre maior que a do modelo sem graus internos de liberdade. Em particular, note que a relação tende a $J/\hbar\omega$ quando $T \rightarrow \infty$, que é a totalidade dos níveis vibracionais para cada grau interno de liberdade. Há um favorecimento de configurações com muitos aglomerados, i.e. l grande, pois o "volume" no espaço de fase é mais aumentado quanto maior l . A temperatura correspondente a um dado $\bar{l}$ é aumentada, como pode ser visto no gráfico seguinte (sendo h_3 o mesmo, a base da exponencial de l deve ser a mesma para que tenhamos um mesmo $\bar{l}$)

Como um caso numérico, no que segue, tomaremos

$$\hbar\omega = 4,1 \times 10^{-21} \text{ J}$$

que corresponde à temperatura de Einstein

$$\Theta_E = \hbar \omega / k = 300 \text{ }^\circ\text{K}$$

Para o mesmo J ($= 1,6 \times 10^{-18} \text{ j}$) que usamos no capítulo anterior

$$J / \hbar \omega = 3,9 \times 10^2$$

A ordem de grandeza deste valor será importante no que segue.

Vejamos agora como a introdução dos graus internos de liberdade altera o calor específico do modelo, o que teremos que fazer com algum detalhe devido à introdução dos truncamentos. A altas temperaturas, na região de partículas livres, claramente não há alteração. Na região de um aglomerado os cálculos são feitos a partir da substituição de Z por

$$\left(\frac{V}{h} (2\pi m k T)^{1/2} \right)^N \left(\frac{f(\beta J) (1 - e^{-\beta J})}{\frac{V}{h} (2\pi m J)^{1/2} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})} \right)^{N-1} h_3(N-1, N)$$

Daí

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \cong -J(N-1) + \frac{kT}{2} - (N-1) \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1 - e^{-\beta J}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)$$

os dois primeiros termos são os mesmos que encontramos no capítulo anterior, o último é a energia interna dos $N-1$ osciladores harmônicos truncados, que vamos estudar separadamente. Temos

$$- \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1 - e^{-\beta J}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right) = \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \frac{J}{e^{\beta J} - 1}$$

Este resultado corresponde à diferença entre dois osciladores harmônicos. Daí vem, para o calor específico de um oscilador harmônico truncado

$$C = k(\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} - k(\beta J)^2 \frac{e^{\beta J}}{(e^{\beta J} - 1)^2}$$

Cada um destes termos é o calor específico de um oscilador harmônico, tendo um comportamento bem conhecido (ref 13). Como $\hbar \omega \ll J$, há três regiões distintas de temperatura

Para o calor específico por partícula do modelo temos

$$C = \frac{k}{2N} + k(\beta k\omega)^2 \frac{e^{\beta k\omega}}{(e^{\beta k\omega} - 1)^2} - k(\beta J)^2 \frac{e^{\beta J}}{(e^{\beta J} - 1)^2}$$

A menos que a temperatura seja muito baixa, o primeiro termo pode ser desprezado.

Para valores numéricos dos parâmetros como os que estamos usando, a região de um aglomerado deixa de existir para temperaturas bem inferiores a J/k , pois nesta temperatura ($\beta J = 1$), lembrando que $\beta k\omega \ll 1$

$$\frac{f(\beta J) (1 - e^{-\beta J})}{\frac{V}{k} (2\pi m J)^{1/2} (1 - e^{-\beta k\omega})} \approx \frac{e(1 - \frac{1}{e})}{\frac{V}{k} (2\pi m J)^{1/2} \beta k\omega} \sim \frac{\frac{J}{k\omega}}{\frac{V}{k} (2\pi m J)^{1/2}}$$

Para os valores que usamos esta expressão vale

$$\sim 10^{-12} \times 10^3 = 10^{-9}$$

A região de um aglomerado ocorre no caso oposto, deste valor ser $\gg 1$. Neste caso é possível até que estejamos na região de partículas livres. Então, para o calor específico na região de um aglomerado podemos desprezar o último termo na expressão acima, pois ele só passaria a ser relevante para $T \sim J/k$. O calor específico nesta região toda é, portanto, o calor específico de Einstein para um sólido. Eventualmente ocorre algo curioso, se para temperaturas da ordem de J/k estivermos na região de partículas livres, então jamais o

truncamento terá influência significativa nos valores de calor específico, mesmo na região entre T^* e T^{**} . Mas, como vimos, é vital colocar os truncamentos para impedir que apareça região de um aglomerado a altas temperaturas. Fica claro também porque na teoria de calor específico de sólidos a não colocação de truncamento não traz problemas, nas temperaturas em que há sólidos a correção devida a truncamento no calor específico deve ser desprezível.

É fácil se convencer de que a pressão não é alterada pela introdução dos graus internos de liberdade nos aglomerados. Temos então os mesmos resultados do capítulo 3. Esboçamos abaixo as curvas de calor específico e pressão em função da temperatura para V fixo

CAPÍTULO 5 - MODELO DE AGLOMERADOS EM CAMPO GRAVITACIONAL UNIFORME

Neste capítulo enriquecemos o modelo do capítulo 3 em outro sentido. Admitimos um campo gravitacional uniforme g ao longo de uma direção da caixa cúbica em ν dimensões onde estão as partículas. Continuaremos a considerar $\nu = 1$ e o campo será ao longo da única direção da caixa. Ao contrário da introdução dos graus internos de liberdade, que modificaram a base da exponencial de l , deixando $h_3(l, N)$ inalterado, agora a base da exponencial ficará inalterada e $h_3(l, N)$ será substituída por outra função $h_6(l, N, T)$, dependente inclusive da temperatura. Esta dependência impede uma análise tão simples como a dos capítulos anteriores. Limitar-nos-emos a considerar casos extremos de T e/ou V grandes ou pequenos, em que esta dependência com a temperatura desaparece ou se fatora. O caso mais interessante será o de $V = \infty$ em que a tampa da caixa (parede onde o potencial gravitacional é maior) é removida, mantendo o fundo fixo.

A modificação no cálculo da função de partição está em

$$Z'(M) = \frac{1}{h} \int_0^V dq \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2M}} \longrightarrow Z''(M, g) = \frac{1}{h} \int_0^V dq \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\beta (\frac{p^2}{2M} + Mgq)}$$

de onde

$$Z''(M, g) = \frac{(2\pi M kT)^{1/2}}{h} \frac{1 - e^{-\beta MgV}}{\beta Mg} = Z'(M) \frac{1 - e^{-\beta MgV}}{\beta MgV}$$

Este fator que multiplica $Z'(M)$ tem comportamento

$$\beta MgV \rightarrow 0 : \frac{1 - e^{-\beta MgV}}{\beta MgV} \approx 1$$

$$\beta MgV \rightarrow \infty : \frac{1 - e^{-\beta MgV}}{\beta MgV} \approx \frac{1}{\beta MgV} \rightarrow 0$$

A altas temperaturas e/ou volumes pequenos o efeito do campo gravitacional é desprezível.

Para o modelo temos

$$Z = \left(\frac{V}{h} (2\pi m k T)^{1/2} \right)^N \sum_{l=0}^{N-1} \left(\frac{f(\beta J)}{\frac{V}{h} (2\pi m J)^{1/2}} \right)^l h_6(l, N, T)$$

$$h_6(l, N, T) = \sum_{(n)_{Nl}} \prod_{\alpha=0}^{N-1} \frac{1}{n_{\alpha}!} \left[\frac{1 - e^{-(\alpha+1)\beta m g V}}{(\alpha+1)^{1/2} \beta m g V} \right]^{n_{\alpha}}$$

Os termos em colchetes na definição de h_6 acima têm o comportamento que acabamos de ver, com os limites

$$\frac{V}{T} \rightarrow 0 : \frac{1 - e^{-(\alpha+1)\beta m g}}{(\alpha+1)^{1/2} \beta m g} \cong \sqrt{\alpha+1}$$

$$\frac{V}{T} \rightarrow \infty : \frac{1 - e^{-(\alpha+1)\beta m g}}{(\alpha+1)^{1/2} \beta m g} \cong \frac{1}{(\alpha+1)^{1/2} \beta m g} \rightarrow 0$$

A condição T grande e/ou V pequeno, que torna o campo gravitacional desprezível pode ser explicitada como

$$(\alpha+1) \beta m g V \ll 1 \quad \text{para} \quad \alpha = 0, 1, \dots, N-1$$

que equivale a

$$N \beta m g V \ll 1 \quad \text{ou seja} \quad \frac{V}{T} \ll \frac{h}{N m g}$$

E, então, vale

$$h_6(l, N, T) \cong h_3(l, T)$$

No outro extremo

$$(\alpha+1) \beta m g V \gg 1 \quad \text{para} \quad \alpha = 0, 1, \dots, N-1$$

que equivale a

$$\beta m g V \gg 1 \quad \text{ou seja} \quad \frac{V}{T} \gg \frac{k}{mg}$$

conduz a

$$h_6(l, N, T) \cong \left(\frac{1}{\beta m g V} \right)^{N-l} h_7(l, N)$$

$$h_7(l, N) = \sum_{(M)_{Nl}} \frac{1}{M_0!} \frac{1}{\sqrt{2}^{M_1} M_1!} \frac{1}{\sqrt{3}^{M_2} M_2!} \dots \frac{1}{\sqrt{N}^{M_{N-1}} M_{N-1}!}$$

Para T/V intermediário a estes extremos, temos para α pequeno a segunda aproximação e para α grande a primeira; resulta

$$h_6(l, N, T) \cong \sum_{(M)_{Nl}} \frac{1}{M_0!} \frac{\sqrt{2}}{M_1!} \frac{\sqrt{3}}{M_2!} \dots \frac{(\beta m g V \sqrt{N-1})^{-M_{N-2}}}{M_{N-2}!} \frac{(\beta m g V \sqrt{N})^{-M_{N-1}}}{M_{N-1}!}$$

ocorrendo a mudança em torno de α tal que

$$(\alpha+1) \beta m g V = 1 \quad \text{ou seja} \quad \alpha = \frac{1}{\beta m g V} - 1$$

O caso mais interessante é o segundo. Se a caixa não tem tampa, na ausência de campo gravitacional só haveria região de partículas livres ($T^{**} = 0$). A presença do campo gravitacional uniforme é no entanto, suficiente para que, a baixas temperaturas, haja região de um aglomerado. Isto é imediato a partir da expressão de Z neste caso

$$Z = \left(\frac{(2\pi)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h m^{1/2} g} \right)^N \sum_{l=0}^{N-1} \left(\frac{e^{\beta J} \beta^{3/2} g m^{1/2} h}{(2\pi)^{1/2}} \right)^l h_7(l, N)$$

Recaímos no tipo de problema com que já estamos acostumados. A base da

exponencial de l tem comportamento análogo ao do modelo do capítulo 3

contínua crescente

$$(e^{\beta J} \beta^{3/2})_{\beta=0} = 0$$

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} (e^{\beta J} \beta^{3/2}) = +\infty$$

Podemos fazer o mesmo tipo de estimativas que fizemos no capítulo 3. Podemos também considerar um modelo com graus de liberdade internos aos aglomerados e colocado num campo gravitacional, sem que haja dificuldades adicionais na análise além das que enfrentamos no capítulo anterior e neste.

CAPÍTULO 6 - ASPECTOS DO MODELO FERROMAGNÉTICO DE ISING FINITO

Neste capítulo trataremos de alguns aspectos do comportamento do modelo ferromagnético de Ising no caso finito, usando as técnicas desenvolvidas nos capítulos anteriores. Para o modelo em 1 dimensão usaremos também as técnicas usuais (ref 14, 15, 16) que fornecem resultados exatos a fim de comparar os resultados.

O modelo (ref 5, 14, 15, 16, 17, para histórico ver ref 2) é constituído por uma rede cúbica em ν dimensões, com V sítios. Em cada sítio há uma variável (spin) que pode assumir os dois valores -1 e $+1$. A energia de cada configuração é dada por

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad J > 0$$

com as mesmas convenções do capítulo 1, sendo σ_i o spin no sítio i . h faz papel de um campo magnético externo.

Os segmentos unindo sítios vizinhos serão chamados de "elos". a quantidade de elos depende das condições de contorno e será chamada de V' .

Como nos capítulos anteriores, consideraremos o modelo em contato com um reservatório térmico, de modo que usaremos o Ensemble Canônico.

Em primeiro lugar vamos mostrar que, para condições de fronteira periódicas, livres, ou mistas periódicas-livres, para baixas temperaturas, o conjunto formado pelas duas configurações com todos spins iguais domina o conjunto das demais ($2^V - 2$) configurações.

Para tanto vamos agrupar as configurações duas a duas, cada uma com aquela que tem todos spins opostos. As contribuições para Z

$$Z = \sum_{\text{config.}} e^{-\beta H(\text{config.})}$$

destes pares serão da forma

$$(e^{\beta R h} + e^{-\beta R h}) e^{\beta J S} = 2 \cosh(\beta R h) e^{\beta J S}$$

onde $R = |(n^{\circ} \text{ de spins } +1) - (n^{\circ} \text{ de spins } -1)|$ para qualquer elemento do par

$S = (n^{\circ} \text{ de elos unindo spins iguais}) - (n^{\circ} \text{ de elos unindo spins diferentes})$ para qualquer elemento do par

vale $0 \leq R \leq V$ $-V' \leq S \leq V'$

Em particular, para as configurações com spins todos iguais $R = V$
 $S = V'$.

Os pares de configurações podem ser identificados pelo conjunto de elos unindo spins trocados (ref 17). Chamaremos estes elos de "elos de troca". Em mais de 1 dimensão não é possível haver toda distribuição de elos de troca, pois num caminho fechado de elos deve haver um número par destes. Isto não é empecílio para considerarmos todas distribuições de elos de troca, abaixo, pois estaremos sobreestimando as configurações que queremos mostrar serem desprezíveis. Distribuir κ elos num total de V' lugares pode ser feito de

$$\binom{V'}{\kappa} = \frac{V'!}{\kappa! (V' - \kappa)!}$$

maneiras. Lembrando que $\cosh$ é crescente para argumento positivo, o fator $\cosh(\beta R h)$ é máximo para as configurações com spins todos iguais. Então, escrevendo

$$Z_0 = (e^{\beta v h} + e^{-\beta v h}) e^{\beta v' J} = 2 \cosh(\beta h v) e^{\beta v' J}$$

temos

$$Z_0 < Z < Z_0 [1 + \binom{v'}{1} e^{-2\beta J} + \binom{v'}{2} e^{-4\beta J} + \dots + \binom{v'}{v'} e^{-2v'\beta J}] < Z_0 [1 + v' e^{-2\beta J} + (v' e^{-2\beta J})^2 + \dots] \stackrel{(*)}{=} \frac{Z_0}{1 - v' e^{-2\beta J}}$$

(*) desde que $v' e^{-2\beta J} < 1$

Caso

$$v' e^{-2\beta J} \ll 1 \quad \text{ou seja} \quad v' \ll e^{2\beta J}$$

temos

$$Z \approx Z_0$$

Podemos a partir daí obter para a magnetização

$$m = \langle \sum_i \sigma_i \rangle = \frac{1}{v\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z \approx \frac{1}{v\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z_0 = \tanh(\beta h)$$

Na verdade este modo de obter m não é rigoroso, pois sendo Z_0 dominante em Z , ele poderia não ter derivada dominante. Podemos contornar este problema partindo da expressão exata de m

$$\begin{aligned} m &= Z^{-1} \left[\sum_{\text{pares de config.}} (e^{\beta h R} - e^{-\beta h R}) e^{\beta S J} \right] = \\ &= Z^{-1} \left[\sum_{\text{pares de config.}} 2 \sinh(\beta h R) e^{\beta S J} \right] \end{aligned}$$

De forma análoga ao que fizemos para Z , chamando de Y o termo dentro

do colchete e

$$Y_0 = 2 \sinh(\beta h V) e^{\beta V' J}$$

lembrando que os termos $2\sinh(\beta h R)$ e $e^{\beta \delta J}$ são sempre positivos e que $\sinh$ é função crescente, vem

$$Y_0 < Y < Y_0 \frac{1}{1 - V' e^{-2\beta J}} \quad \text{se} \quad V' e^{-2\beta J} < 1$$

Daí, para a magnetização $m = Y/Z$

$$\tanh(\beta h V) (1 - V' e^{-2\beta J}) < m(h) < \tanh(\beta h V) \frac{1}{1 - V' e^{-2\beta J}}$$

E, de fato, é válida a aproximação

$$m(h) \cong \tanh(\beta h V)$$

no caso $e^{2\beta J} \gg V'$.

Para V fixo, V' é máximo para condições periódicas de contorno, valendo $\gg V$. Então a condição acima fica

$$e^{2\beta J} \gg \gg V$$

Como um exemplo numérico consideremos

$$T = \frac{J}{k} \frac{2}{\ln(\gg V) + 7} \quad \text{de onde} \quad e^{2\beta J} \cong 10^3 \gg V$$

Daí

$$0,999 \tanh(\beta h V) < m(h) < 1,001 \tanh(\beta h V)$$

No caso $\gg = 1$, $V = 10^8$ esta temperatura é

$$T = \frac{1}{12,7} \frac{J}{k}$$

O notável nestas considerações está nos valores de temperatura, como neste exemplo, para os quais as duas configurações com todos spins iguais dominam o conjunto de todas as demais configurações, mesmo para número de sítios da ordem de 10^8 , caso em que o número de configurações dominadas é

$$2^{10^8} - 2$$

É claro que, como sempre ocorre no Ensemble Canônico, a temperaturas suficientemente baixas, há dominação pelas configurações de mais baixa energia. Porém as ordens de grandeza das temperaturas que verificamos serem baixas o suficiente para isto são apenas um pouco inferiores à ordem de grandeza de J/k .

Para o modelo em 1 dimensão existe solução exata, por exemplo, pelo método da matriz de transferência (ref 14, 15, 16). No limite termodinâmico resulta

$$m(h) = \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}}$$

Este é um resultado muito diferente do que obtivemos acima no caso finito com a condição $e^{2\beta J} \gg V$, no que concerne à região $h \ll J$. Podemos percebê-lo calculando as derivadas

$$m(h) = \tanh(\beta h V) \rightarrow \frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\beta V}{\cosh^2(\beta V)} , \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_{h=0} = \beta V$$

$$m(h) = \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}} \rightarrow \frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\beta e^{-4\beta J}}{(\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J})^{3/2}} , \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_{h=0} = \beta e^{2\beta J}$$

Podemos também verificar que o modelo finito está distante do limite termodinâmico nesta região diretamente a partir da solução com matriz de transferência. Para volume finito devemos considerar os dois autovalores

$$Z = \lambda_1^V + \lambda_2^V = \lambda_1^V \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^V \right]$$

$$\lambda_1 = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta h) + \left(\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J} \right)^{1/2} \right]$$

$$\lambda_2 = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta h) - \left(\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J} \right)^{1/2} \right]$$

Para h suficientemente pequeno

$$\lambda_1 \cong e^{\beta J} \left[1 + e^{-2\beta J} \right]$$

$$\lambda_2 \cong e^{\beta J} \left[1 - e^{-2\beta J} \right]$$

E sendo $e^{2\beta J} \gg 1$

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \cong 1 - 2e^{-2\beta J}$$

Embora no limite termodinâmico ($V \rightarrow \infty$) $\lambda_2/\lambda_1 \rightarrow 0$ e possamos tomar

$$Z = \lambda_1^V$$

sabemos do apêndice 1 que é boa a aproximação $\lambda_2/\lambda_1 \ll 1$ apenas se $V \gg \frac{1}{2} e^{2\beta J}$, enquanto no caso $V \ll \frac{1}{2} e^{2\beta J}$ vale $\lambda_2/\lambda_1 \cong 1$ e precisamos considerar os dois autovalores.

Vamos agora estudar o modelo de Ising em outra situação. É bem sabido que se tomarmos condições de fronteira com spins todos +1 e fizermos limite termodinâmico, a magnetização será zero no caso de

$h = 0$, em 1 dimensão, para qualquer temperatura não nula. Mas em dimensões maiores, também com $h = 0$, será diferente de zero desde que a temperatura seja suficientemente baixa (magnetização espontânea). Gostaríamos de saber o que acontece se não tomarmos limite termodinâmico, mas trabalharmos com uma rede finita com spins todos $+1$ na fronteira e $h = 0$. Em particular estamos interessados na magnetização e no calor específico com funções da temperatura. Mostraremos que o problema pode, em princípio, ser analisado pelas mesmas técnicas usadas nos capítulos anteriores. Trataremos com mais detalhe o caso em 1 dimensão (mas com spin $+1$ apenas em uma fronteira) e compararemos os resultados com os resultados exatos obtidos pelos métodos convencionais, confirmando os aspectos qualitativos verificados.

O problema, para qualquer dimensão, se encaixa na forma geral discutida no início do capítulo 2

$$Z = \sum_{\lambda} g_{\lambda} (e^{\beta J \lambda})$$

onde g_{λ} é o número de configurações com energia $-J \lambda$.

Os extremos de energia ocorrem para :

mínimo : todos spins $+1$

máximo : spins vizinhos de sinais opostos na maior quantidade possível dada a situação na fronteira.

Chamaremos o primeiro destes casos de disposição ferromagnética e o segundo de disposição antiferromagnética. Pensando em termos de elos de troca é fácil perceber que g_{λ} é pequeno nestes extremos e cresce para as energias intermediárias do modelo, pois nestes extremos ou não há elos de troca, ou a grande maioria dos elos é de troca, enquanto nas energias intermediárias muito elos são de troca e muitos não o são, havendo muitas disposições alternativas com mesma energia. As configurações com energias intermediárias serão chamadas de " disposições mistas " , justamente devido aos grandes números tanto de elos de troca como de elos que não são de troca. g_{λ} em função de λ tem aspecto qualitativo

Lembrando da discussão feita nas páginas 11, 12 e 13, vemos que a baixas temperaturas há dominação pelas configurações com disposição ferromagnética e a altas temperaturas há dominação pelas configurações com disposição mista. Procuraremos em seguida obter condições quantitativas para que cada caso se verifique, para o modelo em 1 dimensão, onde podemos comparar os resultados com resultados exatos, e também motivados pelo fato de no limite termodinâmico a sua magnetização ser zero para toda temperatura (queremos comparar este aspecto com a magnetização no caso finito). A fim de simplificar os cálculos exatos que serão feitos em seguida, vamos considerar uma condição de fronteira ainda menos tendente a dispor o sistema ferromagneticamente: apenas 1 spin $+1$ em uma fronteira da rede e a outra fronteira livre.

$$+ \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \dots \quad \cdot \quad \cdot$$

$$1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad \quad \quad V-1 \quad V$$

As energias possíveis são $-VJ$, $(-V+2)J$, $(-V+4)J$, ..., VJ i.e. $l = V, V-2, V-4, \dots, -V$.

A energia $(-V+2r)J$ ocorre quando há r elos de troca. Como na rede unidimensional estes elos podem estar em qualquer posição, vem

$$g_{V-2r} = \binom{V}{r} = \frac{V!}{(V-r)! r!}$$

$$g_{V-2r} = \binom{V}{r} = \frac{V!}{(V-r)! r!}$$

E

$$\frac{g_{V-2(r+1)}}{g_{V-2r}} = \frac{V-r}{r+1}$$

Esta razão é decrescente com r crescente. Para $r = 0$ atinge seu valor máximo V . Obtemos então T^* de

$$e^{2\beta^* J} = V \quad \text{ou seja} \quad T^* = \frac{2J}{k} \frac{1}{\ln V}$$

Há dominação em torno da configuração com disposição ferromagnética para $T < T^*$. Quando T cresce a partir de T^* , $\bar{l}$ decresce progressivamente, passando por todos valores até 0 e tendendo a este último quando $T \rightarrow \infty$.

Abaixo de T^* a magnetização deve ser próxima a 1. A partir desta temperatura para cima a magnetização deve cair rapidamente, pois basta que sejam bastante prováveis alguns elos de troca (o que ocorre para temperaturas pouco acima de T^*) para que esperemos magnetização bem menor que um. Quanto ao calor específico, a situação é diferente, ele será grande em temperaturas em que começa a ser muito provável um grande número de elos de troca, devendo atingir um máximo numa temperatura superior à temperatura em torno da qual a magnetização mais rapidamente cai.

Calcularemos agora estas funções termodinâmicas de forma exata,

confirmando estes fatos.

Podemos calcular Z da seguinte forma (ref 16)

$$Z = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} e^{\beta J \sigma_1} \sum_{\sigma_2 = \pm 1} e^{\beta J \sigma_1 \sigma_2} \sum_{\sigma_3 = \pm 1} e^{\beta J \sigma_2 \sigma_3} \dots \sum_{\sigma_V = \pm 1} e^{\beta J \sigma_{V-1} \sigma_V} = 2^V \cosh(\beta J)$$

vem

$$U = \langle H \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -V J \tanh(\beta J)$$

$$C = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{k \beta J}{\cosh^2(\beta J)}$$

o calor específico por sítio independe do número de sítios.

A magnetização não pode ser obtida desta função de partição Z . Podemos obtê-la usando um método que, em essência, se baseia nas funções de correlação de dois pontos quando as condições de fronteira são livres. Admitindo acoplamentos diferentes entre os spins: J_1 entre o spin $+1$ da fronteira e o 1° spin da rede, ..., J_i entre o i° e o $(i-1)^\circ$ spins da rede, vem

$$Z = 2^V \cosh(\beta J_1) \cosh(\beta J_2) \dots \cosh(\beta J_V)$$

$$\langle \sigma_1 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(\beta J_1)} Z = \tanh(\beta J_1)$$

$$\langle \sigma_2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(\beta J_1)} \frac{\partial}{\partial(\beta J_2)} Z = \tanh(\beta J_1) \tanh(\beta J_2)$$

⋮

$$\begin{aligned}\langle \sigma_r \rangle &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(\beta J_1)} \frac{\partial}{\partial(\beta J_2)} \cdots \frac{\partial}{\partial(\beta J_r)} Z = \\ &= \tanh(\beta J_1) \tanh(\beta J_2) \cdots \tanh(\beta J_r)\end{aligned}$$

Como temos $J_1 = J_2 = \cdots = J_V = J$

$$\langle \sigma_r \rangle = \tanh^r(\beta J)$$

A magnetização do sistema é

$$\begin{aligned}m(T) &= \frac{1}{V} \langle \sigma_1 + \sigma_2 + \cdots + \sigma_V \rangle = \frac{1}{V} [\langle \sigma_1 \rangle + \langle \sigma_2 \rangle + \cdots + \langle \sigma_V \rangle] = \\ &= \frac{1}{V} [\tanh(\beta J) + \tanh^2(\beta J) + \cdots + \tanh^V(\beta J)] = \frac{\tanh(\beta J) - \tanh^{V+1}(\beta J)}{V(1 - \tanh(\beta J))}\end{aligned}$$

Olhando a penúltima expressão, em termos de uma soma de potências, vemos que m será próximo de 1 caso

$$\tanh^V(\beta J) \approx 1$$

que pode ser posto na forma

$$\left(\frac{1 - e^{-2\beta J}}{1 + e^{-2\beta J}} \right)^V \approx 1$$

que só ocorre se $V e^{-2\beta J} \ll 1$ (ver apêndice 2)

A magnetização varia de valores próximos a 1 para valores muito inferiores em torno de T^* .

Confirmamos os aspectos qualitativos e quantitativos obtidos com base na análise de g_l e obtivemos alguma informação a mais.

Quando $V \rightarrow \infty$ (limite termodinâmico)

$T^* \rightarrow 0$

T' fica constante

APÊNDICE 1 - Comportamento de $(1 + \varepsilon)^A$ e $(1 - \varepsilon)^A$,
 $0 < \varepsilon < 1$, A inteiro positivo

Inicialmente notemos que no caso em que mais estamos interessados,
 $\varepsilon \ll 1$ e $A \gg 1$, há uma interessante aproximação:

$$(1 + \varepsilon)^A = \left[\left(1 + \frac{1}{\varepsilon^{-1}} \right)^{\varepsilon^{-1}} \right]^{A\varepsilon}$$

lembrando que $\left(1 + \frac{1}{n} \right)^n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} e$, e que $\varepsilon \ll 1$,
 podemos escrever

$$(1 + \varepsilon)^A \cong e^{A\varepsilon}$$

Analogamente

$$(1 - \varepsilon)^A = \left[\left(1 - \frac{1}{\varepsilon^{-1}} \right)^{\varepsilon^{-1}} \right]^{A\varepsilon} \cong (e^{-1})^{A\varepsilon} = e^{-A\varepsilon}$$

Para várias aplicações, no entanto, é mais conveniente ter controle
 através de desigualdades. Para $(1 + \varepsilon)^A$:

$$(1 + \varepsilon)^A = 1 + \binom{A}{1} \varepsilon + \binom{A}{2} \varepsilon^2 + \dots + \varepsilon^A = 1 + A\varepsilon + \frac{A(A-1)}{2} \varepsilon^2 + \dots + \varepsilon^A$$

Daí

$$1 + A\varepsilon < (1 + \varepsilon)^A < 1 + A\varepsilon + \frac{A(A-1)}{2} \varepsilon^2 + \frac{A(A-1)(A-2)}{6} \varepsilon^3 + \dots$$

caso $A\varepsilon < 1$ podemos concluir

$$1 + A\varepsilon < (1 + \varepsilon)^A < \frac{1}{1 - A\varepsilon}$$

Para $(1 - \varepsilon)^A$

$$(1 - \varepsilon)^A = 1 - \binom{A}{1} \varepsilon + \binom{A}{2} \varepsilon^2 - \binom{A}{3} \varepsilon^3 + \dots + (-\varepsilon)^A$$

agrupando os termos em pares, temos, caso $A\varepsilon < 1$

$$\binom{A}{2} \varepsilon^2 - \binom{A}{3} \varepsilon^3 = \binom{A}{2} \varepsilon^2 \left[1 - \frac{A-2}{3} \varepsilon \right] > \binom{A}{2} \varepsilon^2 [1 - A\varepsilon] > 0$$

...

$$\binom{A}{p} \varepsilon^p - \binom{A}{p+1} \varepsilon^{p+1} = \binom{A}{p} \left[1 - \frac{A-p}{p+1} \varepsilon \right] > \binom{A}{p} \varepsilon^p [1 - A\varepsilon] > 0$$

se A for ímpar todos termos poderão ser assim agrupados, se A for par restará o termo $(-\varepsilon)^A > 0$. Em ambos os casos

$$\binom{A}{2} \varepsilon^2 - \binom{A}{3} \varepsilon^3 + \dots + (-\varepsilon)^A > 0$$

Daí

$$1 - A\varepsilon < (1 - \varepsilon)^A < 1$$

APÊNDICE 2 - Aspectos das N-uplas $n = (n_0, n_1, n_2, \dots, n_{N-1})$
com os vínculos (V1) e (V2) :

$$(V1) \quad n_0 + 2n_1 + 3n_2 + \dots + N n_{N-1} = N$$

$$(V2) \quad n_1 + 2n_2 + \dots + (N-1)n_{N-1} = \ell$$

É imediata a importante relação

$$n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_{N-1} = N - \ell$$

Apresentamos a seguir as N-uplas para alguns valores de ℓ pequenos e grandes (próximos de N), casos em que há poucas N-uplas. Para cada N-upla escrevemos apenas os n_α que forem não nulos.

$$\ell = 0 \rightarrow 1 \text{ N-upla} : n_0 = N$$

$$\ell = 1 \rightarrow 1 \text{ N-upla} : n_0 = N-2 \quad n_1 = 1$$

$$\ell = 2 \rightarrow 2 \text{ N-uplas} : \begin{array}{ll} n_0 = N-4 & n_1 = 2 \\ n_0 = N-3 & n_2 = 1 \end{array}$$

·
·
·

$$\ell = N-2 \rightarrow \sim \frac{N}{2} \text{ N-uplas} : n_0 = 1 \dots\dots\dots n_{N-2} = 1$$

$$n_1 = 1 \dots\dots\dots n_{N-3} = 1$$

·
·
·

$$\ell = N-1 \rightarrow 1 \text{ N-upla} : \dots\dots\dots n_{N-1} = 1$$

Para valores de l intermediários a estes extremos temos quantidades de N -uplas muito maiores.

Um aspecto importante dos vínculos (V1) e (V2) é a não presença de n_0 em (V2). Dados $n_1, n_2, \dots, n_{N-1}$ satisfazendo (V2), (V1) fornece um valor de n_0 para que seja satisfeito; só há uma restrição: que este n_0 seja não negativo. (V1) e (V2) é então condição equivalente a (V2) e (V3)

$$(V3) \quad 2n_1 + 3n_2 + \dots + Nn_{N-1} \leq N$$

Há então uma simplificação no caso $l \leq N/2$, pois $(V2) \Rightarrow (V3)$ neste caso:

$$(V2) \rightarrow n_1 + 2n_2 + \dots + (N-1)n_{N-1} = l \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2n_1 + 4n_2 + \dots + 2(N-1)n_{N-1} = 2l$$

$$\begin{aligned} \text{então} \quad 2n_1 + 3n_2 + \dots + Nn_{N-1} &\leq 2n_1 + 4n_2 + \dots + 2(N-1)n_{N-1} \\ &= 2l \leq N \end{aligned}$$

Portanto, para $l \leq N/2$ só é preciso considerar o vínculo (V2). Caso $l \geq N/2$, (V3) passa a desempenhar papel e isto provoca a diminuição do número de N -uplas com l crescente.

APÊNDICE 3 - Comportamento de $n_0! n_1! n_2! \dots n_L!$ sob o vínculo
 $n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_L = C$ (constante)

A essência do comportamento, falando informalmente, é que o produto dos fatoriais é tanto maior quanto mais o valor C , que deve ser distribuído entre os n_α estiver acumulado em poucos.

Para mostrar isto consideremos o caso de duas variáveis

$$X = a! b! \quad a + b = C$$

Temos

$$X = a(a+1)(a+2)\dots 1 \cdot b(b+1)(b+2)\dots 1$$

A transformação $a \rightarrow a + 1$ $b \rightarrow b - 1$ promove a transformação

$$X \rightarrow \frac{a+1}{b} X$$

caso $a \geq b$ vem $(a+1)/b > 1$ e a transformação acima aumenta X .

Conclusão: aumentando o maior dentre a, b aumenta-se X .

É fácil estender este resultado para o caso de vários n_α . Em particular, o máximo de $n_0! n_1! n_2! \dots n_L!$ é $C!$.

APÊNDICE 4 - Estudo rigoroso da aproximação de $h_5(l, N) =$

$$= \sum_{(n)_{lN}} \sqrt{2}^{n_1} \sqrt{3}^{n_2} \dots \sqrt{N}^{n_{N-1}} \quad \text{por } C \sqrt{2}^l, \text{ caso } 1 \ll l \leq N/2$$

Usaremos a técnica muitas vezes usadas neste trabalho, estabelecendo limitações superior e inferior para $h_5(l, N)$ e verificando em que condições o intervalo resultante é estreito.

Na página 29 verificamos ser possível escrever

$$h_5(l, N) = \sqrt{2}^l \sum_{(n)_*} \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}^2} \right)^{n_2} \left(\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}^3} \right)^{n_3} \left(\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}^4} \right)^{n_4} \dots \left(\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2}^{N-1}} \right)^{n_{N-1}} \quad (\text{se } l \leq \frac{N}{2})$$

* significa o vínculo $2n_2 + 3n_3 + \dots + (N-1)n_{N-1} \leq l$

A limitação superior segue de:

Definimos

$$\begin{aligned} h_5^{(\infty)}(l, N) &= \sqrt{2}^l \sum_{\substack{n_2=0,1,2,\dots \\ n_3=0,1,2,\dots \\ \dots \dots \dots \\ n_{N-1}=0,1,2,\dots}} \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}^2} \right)^{n_2} \left(\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}^3} \right)^{n_3} \dots \left(\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2}^{N-1}} \right)^{n_{N-1}} = \\ &= \sqrt{2}^l S\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}^2}\right) S\left(\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}^3}\right) \dots S\left(\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2}^{N-1}}\right) = C \sqrt{2}^l \end{aligned}$$

$h_5^{(\infty)}(l, N)$ tem os termos de $h_5(l, N)$ e outros, logo

$$h_5(l, N) < h_5^{(\infty)}(l, N)$$

Para estabelecer a limitação inferior, fixemos um número $\varepsilon > 0$, que depois explicitaremos e que será $\ll 1$. Consideremos agora números $a_2(\varepsilon)$, $a_3(\varepsilon)$, $\dots$, $a_{N-1}(\varepsilon)$ tais que

$$\left[\frac{\sqrt{\alpha+1}}{\sqrt{2}^\alpha} \right]^{a_\alpha(\varepsilon)} \leq \varepsilon N^{-1}$$

Seja

$$l'(\varepsilon) = 2(a_2(\varepsilon) - 1) + 3(a_3(\varepsilon) - 1) + \dots + (N-1)(a_{N-1}(\varepsilon) - 1)$$

Definimos

$$h'_5(l, N, \varepsilon) = \sqrt{2}^l \sum_{\substack{n_2=0,1,2,\dots,(a_2(\varepsilon)-1) \\ n_3=0,1,2,\dots,(a_3(\varepsilon)-1) \\ \dots \\ n_{N-1}=0,1,2,\dots,(a_{N-1}(\varepsilon)-1)}} \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}^2} \right)^{n_2} \left(\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}^3} \right)^{n_3} \dots \left(\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2}^{N-1}} \right)^{n_{N-1}}$$

Vem

$$h'_5(l, N, \varepsilon) = \sqrt{2}^l \left\{ S\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}^2}\right) \left[1 - \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}^2}\right)^{a_2(\varepsilon)} \right] \right\} \cdot \left\{ S\left(\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}^3}\right) \left[1 - \left(\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}^3}\right)^{a_3(\varepsilon)} \right] \right\} \dots \left\{ S\left(\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2}^{N-1}}\right) \left[1 - \left(\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2}^{N-1}}\right)^{a_{N-1}(\varepsilon)} \right] \right\} \geq$$

$$\geq h_5^{(\infty)}(l, N) \left(1 - \frac{\varepsilon}{N}\right)^{N-2} \stackrel{(*)}{\geq} h_5^{(\infty)}(l, N) (1 - \varepsilon)$$

(*) ver apêndice 1

Caso $l \geq l'(\varepsilon)$, os termos que aparecem em $h'_5(l, N, \varepsilon)$ aparecem todos em $h_5(l, N)$, mas este último tem outros termos. Então

$$h_5(l, N) \geq h'_5(l, N, \varepsilon) \geq h_5^{(\infty)}(l, N) (1 - \varepsilon)$$

Em resumo, no caso $l'(\varepsilon) \leq l \leq \frac{N}{2}$ vale

$$(1-\varepsilon) h_5^{(\infty)}(l, N) \leq h_5(l, N) \leq h_5^{(\infty)}(l, N)$$

ou seja

$$(1-\varepsilon) C \sqrt{2}^l \leq h_5(l, N) \leq C \sqrt{2}^l$$

Resta verificar se para $\varepsilon \ll 1$ é possível obter $l'(\varepsilon)$ pequeno o suficiente para que a faixa $[l'(\varepsilon), \frac{N}{2}]$ seja significativa. Para $N = 10^8$, $\varepsilon = 10^{-4}$, os menores $a_\alpha(\varepsilon)$ que se pode tomar são

$$\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}^2}\right)^{a_2(\varepsilon)} \leq 10^{-12} \longrightarrow a_2(\varepsilon) = 193$$

$$\left(\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}^3}\right)^{a_3(\varepsilon)} \leq 10^{-12} \longrightarrow a_3(\varepsilon) = 80$$

$$\left(\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}^4}\right)^{a_4(\varepsilon)} \leq 10^{-12} \longrightarrow a_4(\varepsilon) = 48$$

⋮

$$\left(\frac{\sqrt{11}}{\sqrt{2}^{10}}\right)^{a_{10}(\varepsilon)} \leq 10^{-12} \longrightarrow a_{10}(\varepsilon) = 13$$

⋮

$$\left(\frac{\sqrt{101}}{\sqrt{2}^{100}}\right)^{a_{100}(\varepsilon)} \leq 10^{-12} \longrightarrow a_{100}(\varepsilon) = 1 \quad \left(\frac{\sqrt{101}}{\sqrt{2}^{100}} = 99 \times 10^{-14}\right)$$

daí em diante $\alpha > 100 \longrightarrow a_\alpha(\varepsilon) = 1$

Este estacionamento dos $a_\alpha(\varepsilon)$ em 1 é vital para que $\ell(\varepsilon)$ não seja grande demais. Dos valores calculados acima, sobreestimando os não calculados temos

$$\begin{aligned}\ell(\varepsilon) &= 2 \times 192 + 3 \times 79 + 4 \times 47 + \dots + 10 \times 12 + \dots 100 \times 0 + \dots \\ &< (2+3+4+\dots+9) \times 192 + (10+11+\dots+100) \times 12 < 10^5\end{aligned}$$

Esta estimativa pode, sem dúvida, ser melhorada, mas isto que temos já é suficiente. Para $10^5 \leq l \leq 10^8/2$ podemos utilizar a aproximação

$$h_5(l, N) \cong C \sqrt{2}^l$$

$$C = S\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}^2}\right) S\left(\frac{\sqrt{4}}{\sqrt{2}^3}\right) \dots S\left(\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2}^{N-1}}\right)$$

Note que este intervalo $[10^5, 10^8/2]$ corresponde a 99,8% do intervalo $[0, 10^8/2]$.

REFERÊNCIAS

- 1) C. N. Yang , T. D. Lee , Phys. Rev. 87 , 404 , 410 (1952)
- 2) S. G. Brush , Rev. Mod. Phys. 39 , 883 , (1967)
- 3) M. E. Fisher , Physics 3 , 255 (1967)
- 5) E. Ising , Zeits. für Physik 31 , 253 (1925)
- 6) J. A. Barker , D. Henderson , Rev. Mod. Phys. 48 , 587 (1976)
- 7) Physics of Simple Liquids , editado por H. N. V. Temperley , J. S. Rowlinson , G. S. Rushbrooke (North-Holland Publishing Company , 1968)
- 8) The Molecular Theory of Fluids , H. S. Green (Dover , 1952)
- 9) Physique Statistique , L. Landau , E. Lifchitz (Mir , 1967)
- 10) Fundamentals of Statistical and Thermal Physics , F. Reif (McGraw Hill Kogakusha , 1965)
- 11) Statistical Mechanics , Rigorous Results , D. Ruelle (Benjamin , 1969)
- 12) P. Debye , Ann. Physik , 39 , 789 (1912)
- 13) A. Einstein , Ann. Physik 22 , 186 (1907)
- 14) Mathematical Statistical Mechanics , C. J. Thompson (Macmillan , 1972)

- 15) Statistical Mechanics , K. Huang (John Wiley & Sons , 1963)
- 16) Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena , H. E. Stanley (Claredon Press , 1971)
- 17) G. Gallavotti , Rivista del Nuovo Cimento 2 , 133 (1972)