

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

Anomalia na Densidade em um Gás de Rede com Interações Competitivas¹

Alan Barros de Oliveira

Dissertação realizada sob orientação da Dra. Marcia C. B. Barbosa e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

Janeiro - 2004

¹No período deste projeto, recebi do CNPq o equivalente a US\$ 240,00 por mês para sobreviver, proibido de adquirir qualquer tipo de vínculo empregatício.

*À minha mãe, que faz
chover se assim o quiser...*

Agradecimentos

- À minha orientadora, Marcia Barbosa, não só por ter me mostrado o caminho das pedras, mas por tê-lo feito com maestria.
- Aos ogros que moram comigo: Eduardo Dudu, Thiago Garoto Zaffari, Eduardo Grandão Leonhadt e, principalmente, Cássio Titico, pelas calorosas discussões noite adentro sobre a vida, Magic, vídeo game, e tudo mais que pudesse atrapalhar o meu trabalho... A todos pela convivência que, apesar de nem sempre pacífica, foi rica e empolgante.
- Aos colegas Evy e Henrique, pela eterna boa vontade computacional e por terem me apresentado o sagrado mundo do Quake; André, sempre pronto a debater e ajudar; Daniela, Arlei, Guilherme e Samuel pelo harmonioso ambiente de trabalho.
- Por terem feito parte da minha vida, aos meus eternos amigos do IF-UFBA Sandro Fraga, Angelo Almeida, Raimundo Lopes e Micael Tele Tubbies.
- Pela infinita amizade, lágrimas, sorrisos, às vezes vinho, às vezes música e uma história no mínimo engraçada, aos meus BlackBrothers Manoel, Pedro e Tiago.
- Aos meus pais, Ademir e Sônia, que não pouparam esforços em me preparar para a guerra aqui fora e à melhor irmã do mundo, Vanessa, pela constante troca de idéias e amizade sincera.
- À minha noiva, Michele, por cuidar tão bem do meu coração.

Muito Obrigado

“SOMENTE O GRAU DE SUCESSO
SEPARA A LOUCURA DA GENIALIDADE.”

—Sidar Jabari

Resumo

Apesar de ser um líquido comum na natureza, muitas dúvidas ainda pairam sobre várias características da água. A existência de uma relação comum entre o tipo de potencial intermolecular, criticalidade e as várias formas de anomalia existentes nessa substância ainda é uma questão em aberto, apesar da intensa pesquisa que têm-se feito ao longo dos anos sobre esse assunto .

Nesta dissertação, propomos a hipótese de que a anomalia na densidade esta correlacionada à presença de multicriticalidade e que ambos os fenômenos surgem de um potencial de duas escalas. Para dar suporte a esta hipótese, além de trabalhos anteriores, usamos e estudamos um gás de rede com interações que competem (primeiros vizinhos V_1 atrativos e segundos vizinhos V_2 repulsivos). Construímos para este sistema um diagrama de fases μ vs. T usando dois métodos: aproximação de campo médio e simulações. Encontramos na aproximação de campo médio duas linhas críticas, uma das quais encontra a linha de 1^a ordem separando duas fases líquidas, e um ponto tricrítico, dado que $V_2/V_1 < -0.5$. Se $V_2/V_1 > -0.5$, a transição líquido-líquido desaparece, dando lugar a apenas duas fases, uma líquido e uma gás, separadas por uma linha de coexistência terminada em um ponto crítico. Com a aproximação de campo médio não encontramos anomalia na densidade.

Os resultados obtidos com as simulações alteram qualitativamente o diagrama de fases. Tanto as linhas críticas quanto os pontos tricríticos tem suas posições modificadas com relação ao campo médio. Neste caso encontramos um comportamento anômalo na densidade se $V_2/V_1 < -0.5$.

Concluimos que o potencial de duas escalas competitivas é um ingrediente necessário ao aparecimento de anomalia na densidade e coexistência entre duas fases líquidas. Ainda, mostramos que essa anomalia pode estar associada não apenas a dois pontos críticos, como se espera para a água, mas a uma multicriticalidade em geral, tal como linhas críticas.

Abstract

Although water is ubiquitous in nature, its characteristics are not well understood. The existence of a common relation between the shape of the intermolecular potential, the existence of multicriticality and the anomalies in this substance is still an open question.

In this work, we propose the hypothesis that the density anomaly is correlated with multicriticality and that both phenomena can be described by a two scale potential. To give support to our hypothesis, besides a set of complex models developed by other authors, we used and study a lattice gas model with competing interactions (nearest neighbors attraction V_1 and next nearest neighbors repulsion V_2). We build up a μ vs. T phase diagram based on two methods: mean field approximation and simulations. In the mean field approximation, we find two critical lines. One of them meets a liquid-liquid first order phase transition at a tricritical point, given $V_2/V_1 < -0.5$. If $V_2/V_1 > -0.5$ the liquid-liquid transition disappears. In this case, instead of having a diluted liquid phase between the liquid and the gas phases, there is a liquid-gas coexistence line that terminates at a critical point. In the mean field approximation no density anomaly is found.

The simulations modify the phase diagram qualitatively. Both the critical lines and the tricritical points have their positions changed when compared with the mean field results. In this case, we find density anomaly if $V_2/V_1 < -0.5$.

We conclude that a two scale potential is an important ingredient to the development of the density anomaly and to the appearance of a coexistence between two liquid phases. We also show that the presence of the density anomaly is not only associated with two critical points, as expected for water, but to multicriticality in general, such as critical lines.

Sumário

1	Introdução	9
2	O Modelo e a Aproximação de Campo Médio	22
2.1	O modelo	22
2.1.1	O Hamiltoniano	22
2.1.2	As fases	25
2.1.3	As sub-redes	27
2.2	O Campo Médio	31
2.2.1	As densidades das sub-redes na aproximação de campo médio	31
2.2.2	Propriedades do estado fundamental	35
2.2.3	Diagrama de fases	40
2.3	Resumo do capítulo	49
3	Simulações	53
3.1	Conceitos básicos de mecânica estatística	54
3.1.1	A equação mestra	55
3.1.2	Valor esperado de uma grandeza no estado de equilíbrio	56
3.2	Monte Carlo - Simulação no equilíbrio	57
3.2.1	O estimador e a amostragem por importância	57
3.2.2	Processos Markovianos e Ergodicidade	60
3.2.3	Balanço Detalhado e o algoritmo de Metropolis	61

3.3	Algoritmo de Metropolis no gás de rede	65
3.3.1	O programa - uma visão geral	65
3.3.2	O programa aplicado ao gás de rede - como funciona cada parte	66
3.3.3	Transição de fase	83
3.4	Diagrama de fases e anomalia na densidade	95
3.4.1	Anomalia na densidade	95
3.4.2	Diagrama de fases	97
3.5	Resumo do capítulo	100
4	Conclusões	104
A	Obtenção do grande potencial em Campo Médio	108
B	Equação da densidade de cada sub-rede	113
C	Energia em $T = 0$	115
D	Outros casos do Estado Fundamental	119
E	Probabilidade Condicionada - Regra de Bayes	125

Capítulo 1

Introdução

“A melhor previsão é aquela que se faz sabendo de antemão o que vai acontecer.”

—Imperatriz Llawan

Poucas substâncias no mundo são tão importantes para a vida quanto a água e, por isso mesmo, muitos cientistas se dedicam a estudá-la. Contudo, grande parte das suas propriedades não são bem entendidas dando abertura ao surgimento de uma infinidade de modelos na tentativa de responder a muitas das questões em aberto acerca dessa substância [9, 10, 11, 12, 19, 20].

A molécula de água possui dois átomos de hidrogênio ligados em um de oxigênio (ver figura 1.1) através de uma ligação covalente. Para uma molécula isolada, a distância entre o átomo de oxigênio e os hidrogênios é de 0.9584Å formando um ângulo de 104.45° entre as ligações covalentes [7]. São conhecidos atualmente quarenta tipos de comportamentos anômalos da água [7], sendo a vida possível justamente por causa deles. Uma dessas anomalias, a da densidade, é bastante presente no nosso dia-a-dia. Quem nunca encontrou estourada uma garrafa de água, suco ou cerveja colocada no congelador após ter seu líquido solidificado? Isso acontece pois a água, diferentemente dos outros fluidos, diminui sua densidade e, consequentemen-

te, aumenta o seu volume quando resfriada a temperaturas abaixo de $4^{\circ}C$. Nesta temperatura se encontra seu máximo na densidade. Dessa forma, sendo o gelo menos denso do que a água, ele flutua sobre esta, o que não permite que se congele as partes mais profundas dos rios, lagos e mares, possibilitando a vida aquática em regiões muito frias. Outro fenômeno igualmente interessante é a anomalia na difusão. À baixas temperaturas e sob tensão de estiramento, a água apresenta um coeficiente de difusão que aumenta com o aumento da densidade. Isto permite o fluxo de líquidos ao longo de canais das plantas.

Outras anomalias bastante estudadas são as da compressibilidade a temperatura fixa, K_T , e o calor específico a pressão constante, c_P . À medida que diminuimos a temperatura a maioria dos fluidos tende a diminuir o seu volume, ficando mais compactos, fazendo com que seja mais difícil comprimi-los. Uma exceção é a água onde a partir de $45.6^{\circ}C$ a compressibilidade aumenta quando se diminui a temperatura. Neste sentido, é mais fácil nadar em água abaixo de $45.6^{\circ}C$. Obviamente este fato está ligado a sua anomalia na densidade (volume), mas este não é o único fator, pois, se fosse, o mínimo da compressibilidade seria a $4^{\circ}C$ e não em $46.5^{\circ}C$. A compressibilidade na verdade é a medida da flutuação da densidade do sistema e é tanto maior quanto mais flutuar o volume, o que ocorre a temperaturas mais altas do que o máximo da densidade. O calor específico, por sua vez, mede a flutuação da energia do sistema, que está ligada à flutuação da entropia. Ao contrário do que ocorre com outros líquidos, ao diminuirmos a temperatura, o calor específico da água aumenta a partir de $T = 36^{\circ}C$, onde possui um mínimo. Isso pode ser explicado pelo fato de que quando se diminui a temperatura da água, blocos de moléculas passam a formar pontes de hidrogênio, agregando-se em estruturas mais abertas e organizadas, havendo uma mistura de dois tipos de aglomerados nessas condições, uns mais densos e outros menos densos, gerando uma entropia adicional de mistura. Como o sistema passa de uma a outra forma, este aumento na flutuação da energia aumenta o calor específico. Diminuindo ainda mais a temperatura, ao passar pelos

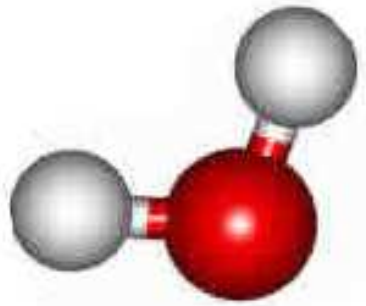


Figura 1.1: Molécula de água

A bola escura representa o oxigênio e as mais claras, átomos de hidrogênio.

4°C , o calor específico experimenta um aumento muito grande do seu valor. Isso pode ser entendido pela sua expressão, que é

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (1.1)$$

onde H é a entalpia de formação das moléculas de água, dada por

$$H = U + PV, \quad (1.2)$$

e T a temperatura. U refere-se à energia interna do sistema, P a pressão externa e V seu volume. Das eqs. (1.1) e (1.2) vemos que c_P sofre influência direta do comportamento anômalo da densidade (logo, do volume) abaixo de 4°C explicando o grande aumento do seu valor abaixo dessa temperatura.

Grande parte das anomalias da água, inclusive a da densidade, é creditada à sua estrutura, que está intimamente relacionada com a formação ou não de pontes de hidrogênio. Uma ponte de hidrogênio é formada quando um átomo de hidrogênio se dispõe entre dois átomos de oxigênio como mostrado na figura (1.2). Assim, ao invés de apenas um átomo de oxigênio atraí-lo, dois o fazem, de tal forma que pode

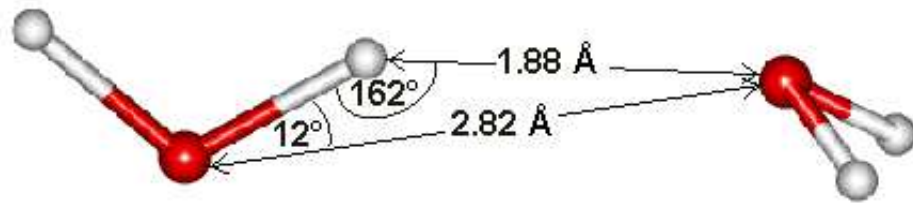


Figura 1.2: Pontes de hidrogênio - ângulos e distâncias
A distância entre um hidrogênio e um oxigênio tendo formado um ponte entre eles é de 1.88Å, enquanto que a distância entre os oxigênios envolvidos é de 2.82Å.

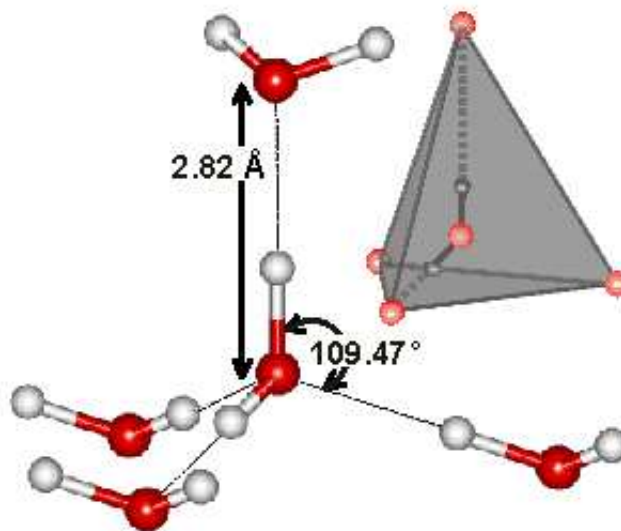


Figura 1.3: Pontes de hidrogênio - ângulos e distâncias no espaço
Aqui vemos uma configuração tetraédrica das moléculas de água no espaço com as pontes de hidrogênio.

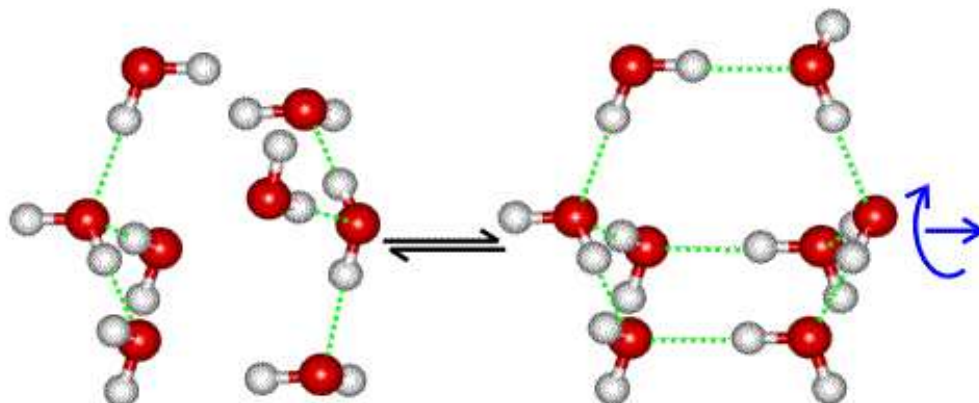


Figura 1.4: Octâmeros bicíclicos

Grupos de quatro moléculas de água podem juntar-se para formar octâmeros bicíclicos. As linhas entre os oxigênios e hidrogênios são as pontes de hidrogênio que, dependendo da quantidade e disposição destas, induzem a formação de estruturas mais ou menos densas.

ser considerado como uma ponte entre eles. Uma ponte de hidrogênio possui 90% da sua força de natureza iônica e o resto, covalente. É necessário que se entenda que as pontes de hidrogênio não são formadoras de moléculas de água, e sim uma energia de ligação **a mais**. A energia que une dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio para formar a molécula de água é algo em torno de 492 KJ/mol , com um acréscimo de 23.3 KJ/mol quando se forma uma ponte de hidrogênio, contra apenas 5.5 KJ/mol das forças de Van der Waals, que é um acréscimo de energia de ligação apenas covalente, devido a influência das outras moléculas.

Devido às pontes de hidrogênio, pequenos grupos de quatro moléculas de água, os tetrameros, podem juntar-se para formar **octâmeros bicíclicos**, como mostrado na figura (1.4). As pontes de hidrogênio são como ilustrado nas figs. (1.2) e (1.3), direcionais, e podem formar arranjos específicos entre as moléculas. Neste sentido, duas disposições são possíveis para os octâmeros de acordo com a distância entre os

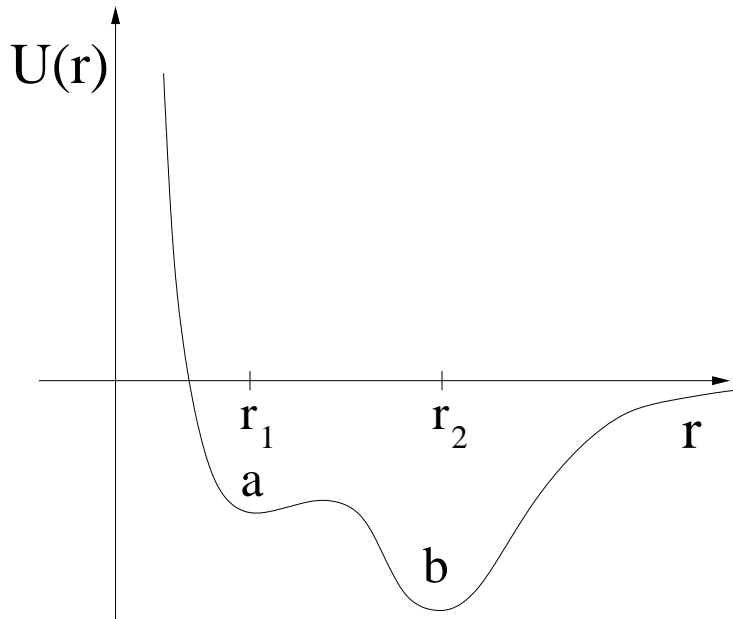


Figura 1.5: Potencial entre os tetrâmeros

*A energia em **a** é devido às interações **sem** pontes de hidrogênio e o mínimo mais profundo, em **b**, é advindo das interações **com** pontes de hidrogênio. A água possui, assim, um estado meta-estável de alta densidade em **a**.*

tetrâmeros. Podemos modelar este sistema de dois tetrâmeros como um potencial de duas escalas mostrado na figura (1.5), onde r é a distância entre eles. O mínimo local, em **a**, é devido a interações sem as pontes de hidrogênio. Estas configurações possuem densidade maior do que o estado com energia em **b**, pois $r_1 < r_2$ e, conseqüentemente, $\rho_1 > \rho_2$. Em **b**, estão contabilizadas as contribuições das pontes de hidrogênio. O sistema com energia no mínimo local **a** apresenta-se em um estado metaestável de alta densidade, podendo passar para o mínimo absoluto, de baixa densidade, desde que se ceda energia para ele. Vemos isso acontecer quando encontramos a água no estado líquido abaixo de $0^\circ C$ que rapidamente se solidifica quando sacudimos o recipiente onde ela se encontra, cedendo a energia suficiente à transição para o estado de gelo, menos denso.



Figura 1.6: Estruturas formadas pelas moléculas de água
Os aglomerados de moléculas com estruturas icosaédricas podem ser formados por pentâmeros cíclicos, octâmeros bicíclicos e, ainda, decâmeros tricíclicos.

Esses octâmeros bicíclicos ainda podem formar grupos mais complexos que geram uma estrutura **icosaédrica** capaz de interligar-se com outras através do espaço. Esses agrupamentos icosaédricos podem ser formados também por uma mistura de **pentâmeros cíclicos** e **decâmeros tricíclicos**, mostrados na figura (1.6). Esses grandes aglomerados podem dinamicamente formar estruturas abertas que tanto podem ser condensadas como de baixa densidade, mostradas na figura (1.7). Notem que a formação de estruturas abertas e compactas está associada à competição entre as duas escalas do potencial ilustrado na fig. (1.5) .

Apesar da simplicidade e do pequeno tamanho da molécula de água, seu diagrama de fases é bastante complexo como podemos ver na figura (1.8). O ponto marcado com um 'x' refere-se à temperatura e pressão ambientes típicos, estando aqui a água na sua forma líquida, podendo transicionar para sólido (gelo) se sua temperatura for baixada a menos de 273 K e gás (vapor) se aumentada além dos 373 K. As linhas indicam coexistência de fases, havendo uma transição abrupta se for variada a pressão ou temperatura. Esse tipo de transição é de 1ª ordem, onde o sistema utiliza a energia recebida ou perdida durante a transição para mudar a sua configuração,

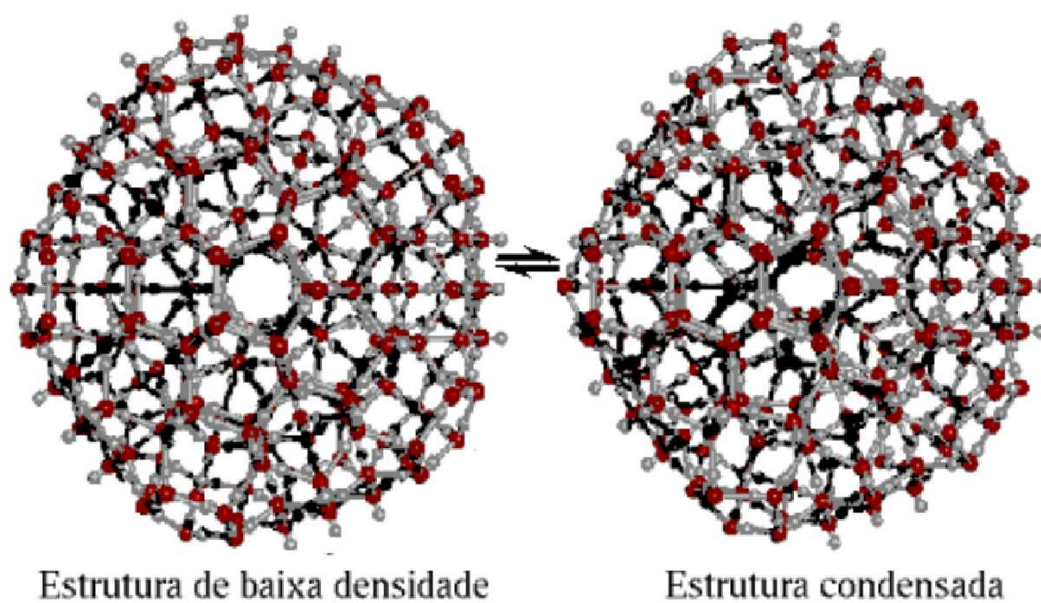


Figura 1.7: Agrupamentos icosaédricos
Ao formar essas estruturas, dependendo da disposição e quantidade de pontes de hidrogênio, os aglomerados icosaédricos podem ser de alta ou baixa densidade.

ao invés de variar a temperatura. Essa quantidade de energia é chamada de **calor latente de transição**.

Os pontos onde três linhas se juntam é chamado ponto triplo e vemos que a água possui alguns deles. As fases marcadas com algarismos romanos, de I à XI, referem-se a estruturas diferentes da fase gelo, chamadas de gelo-I, gelo-II e assim por diante. Na fase sólida temos ainda o gelo cúbico (Ic, do inglês, *cubic ice*) e gelo hexagonal (Ih, *hexagonal ice*, também do inglês), com o gelo cúbico sendo metaestável com respeito ao hexagonal. A existência de diversas configurações de gelo ilustra a competição entre interações que formam e que não formam pontes.

No diagrama de fases da água encontramos ainda um ponto crítico no final da linha de coexistência entre as fases líquido e vapor. Acredita-se que haja outro, mostrado na figura (1.8) como um ponto preto na fase sólido, que separa duas fases líquidas super-resfriadas, de alta e baixa densidades, metaestáveis. O que levou a acreditar-se que exista um segundo ponto crítico para a água é o fato de haver naquela região anomalias como, por exemplo, a da compressibilidade e do calor específico. É sabido que, no ponto crítico, tanto a compressibilidade como o calor específico devem divergir. Ao nos aproximarmos de um ponto crítico, ou de uma região crítica, ao longo da continuação analítica da linha de coexistência, as funções resposta crescem. Assim, é natural associar-se à existência de anomalias em c_P e K_T a presença de criticalidade [22]. Um ponto crítico é onde as características de duas fases se tornam indistinguíveis, havendo uma transição contínua com a variação da pressão ou temperatura. Esse tipo de transição é chamada de transição de 2^a ordem e, diferentemente da de 1^a ordem, **não há calor latente envolvido**.

A discussão a respeito da ligação entre criticalidade, anomalia na densidade e a forma de potencial intermolecular ainda está bastante confusa na literatura. A presença de dois pontos críticos em um sistema simples implica na existência de anomalia na densidade? Anomalia na densidade implica em criticalidade? Todo potencial de duas escalas apresenta anomalia na densidade? Estas e outras questões,

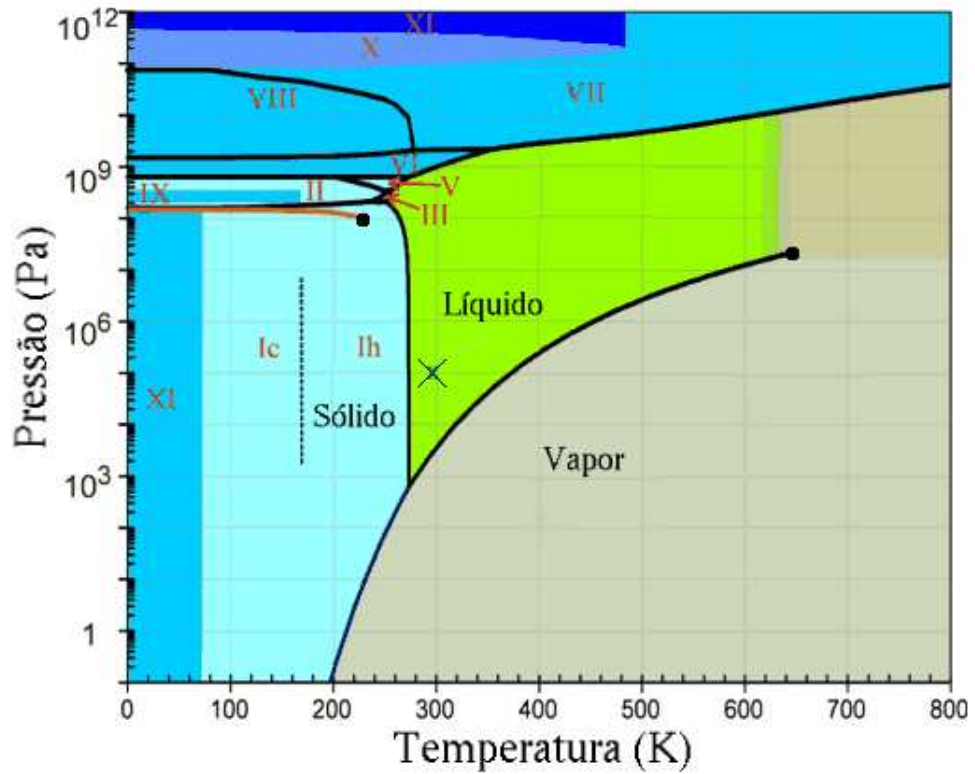


Figura 1.8: Diagrama de fases da água

As linhas indicam coexistência entre fases com uma transição abrupta quando se varia a pressão ou temperatura, sendo que a linha entre as fases de líquido e vapor termina em um ponto crítico. Acredita-se que haja um segundo ponto crítico para a água na região de sólido, denotado por um ponto preto, por causa da existência de anomalia na densidade naquela região. O \times indica a temperatura e pressão ambientes e os algarismos romanos indicam as diferentes conformações de gelo. Finalmente, Ic indica gelo cúbico, meta-estável com relação ao Ih, gelo hexagonal.

embora tenham sido amplamente exploradas, ainda continuam sem resposta. Stell [23] propôs um modelo de potencial contínuo de duas escalas sem parte atrativa. Este modelo, resolvido exatamente em uma dimensão não apresenta os dois pontos críticos, mas sim anomalia na densidade. Inspirados no trabalho de Stell, Jagla [19] e Cho [20] propuseram combinações diversas de potenciais contínuos de duas escalas, mas com uma parte atrativa, que, dentro de certas condições de balanço entre a partes atrativa e repulsiva do potencial apresentam dois pontos e anomalia na densidade. Ainda no espírito dos modelos contínuos, mas usando um potencial em forma de duplo poço, G. Franzese *et al.* [9] propuseram um modelo contínuo com duas escalas no potencial. Encontraram transições líquido-líquido com dois pontos críticos, mas não obtiveram anomalia na densidade. S. S. Borick, P. G. Debenedetti e S. Sastry [10] usaram um modelo de rede tridimensional bastante complexo onde as pontes de hidrogênio surgem como ligações direcionais cujo potencial apresenta duas escalas e encontraram anomalia na densidade, mas não obtiveram o segundo ponto crítico. Esta questão tem sido discutida através do uso de modelos na rede. Um modelo de um gás de rede muito simples, proposto por S. Sastry, F. Sciortino e H. E. Stanley [12] apresenta duas escalas. As pontes de hidrogênio são representadas por variáveis de Potts nas ligações entre os vizinhos. Cada vez que dois vizinhos apresentam a sua variável de Potts no mesmo estado, forma-se uma ponte de hidrogênio e o modelo impõe um aumento no volume. Este modelo, na aproximação de campo médio, apresenta uma anomalia na densidade mas só um ponto crítico. A ausência de um segundo ponto crítico está relacionada ao fato deste modelo não apresentar correlação entre as ligações. Procurando remediar este defeito do modelo de Sastry *et al.*, G. Franzese e H. E. Stanley [11] elaboraram um modelo onde as variáveis de Potts relacionadas às pontes têm correlação. Esse modelo tem anomalia na densidade e dois pontos críticos. No entanto, a maneira como surge essa anomalia, através da introdução de uma dilatação cada vez que uma ponte de hidrogênio se forma, é artificial e não elucidada a relação entre a forma do potencial e a presença

de anomalia.

Os modelos aqui enumerados não esgota a lista de propostas para o tema. No entanto, nenhuma delas chegou a ser conclusiva no que se refere à relação entre criticalidade, anomalia e forma do potencial intermolecular.

Analisando os trabalhos desses e de diversos pesquisadores, propusemos as seguintes perguntas: 1) Qual o mínimo necessário para que haja anomalia na densidade? 2) Havendo anomalia na densidade, quais efeitos aparecem por conta disso? Suspeitamos que a anomalia na densidade é devido basicamente à influência de um potencial com duas escalas competitivas.

Com o objetivo de esclarecer esse tema, recentemente Netz *et al.*¹ mostraram que sistemas interagindo através de um potencial com duas escalas apresentam anomalias dinâmicas. Embora neste caso as anomalias estejam presentes na região metaestável do diagrama de fases para a maioria dos parâmetros, o modelo de duplo poço de Netz¹ e Cho [20] e o modelo de ombro de Jagla [19] mostraram que a existência de duas escalas é um ingrediente importante para o surgimento de anomalias. De forma similar, V. Henriques *et al.*² introduziram um modelo de rede triangular com até quatro ligações que se assemelham a pontes de hidrogênio. Neste modelo as duas escalas igualmente se encontram presentes e a anomalia na densidade aparece.

Com o objetivo de testar a hipótese de que há uma associação direta entre duas escalas e anomalia em um modelo ainda mais simples e amplamente estudado na literatura para análise do comportamento de microemulsões e micelas [13, 14], neste trabalho iremos investigar o diagrama de fases de um gás de rede com interações que competem: atrativa nos primeiros vizinhos e repulsiva nos segundos. Analisamos esse problema de duas maneiras diferentes. No capítulo 2, usando uma aproximação de campo médio, encontramos o diagrama de fases. Análises do estado fundamental

¹NETZ, P. A.; RAYMUNDI, J. F.; CAMERA, A. S.; BARBOSA, M. C. Dynamic anomalies of fluids with isotropic double - ranged potencial. *Physica A*. (Aceito), 2004.

²HENRIQUES, V. B.; GUISONI, N.; THIELO, M. ; BARBOSA, M. C. Thermodynamics of a statistical model for associating fluid. *Phys. Rev. E*. (Submetido).

são igualmente apresentadas neste capítulo. No capítulo 3 realizamos simulações Monte Carlo para este sistema através das quais obtemos o diagrama de fases. Um resumo do trabalho com os resultados e conclusões encerram esta dissertação no capítulo 4.

Capítulo 2

O Modelo e a Aproximação de Campo Médio

2.1 O modelo

O potencial que representa a interação entre moléculas simples em um fluido usualmente apresenta um termo de exclusão para $r < a$ e uma interação atrativa. Este tipo de potencial possibilita que o sistema apresente uma fase sólida, uma líquida e gás. Sistemas mais complexos tais como, por exemplo, misturas entre diferentes tipos de partículas, podem ser representados por potenciais como o ilustrado na figura (2.1) com interações atrativas de curto alcance e repulsiva de médio alcance. Neste capítulo iremos estudar uma solução de campo médio para sistemas que apresentam este tipo de interação.

2.1.1 O Hamiltoniano

Consideremos uma rede bidimensional quadrada, ilustrada esquematicamente na figura (2.2), com $N = L^2$ sítios que podem estar ocupados por uma molécula (pontos

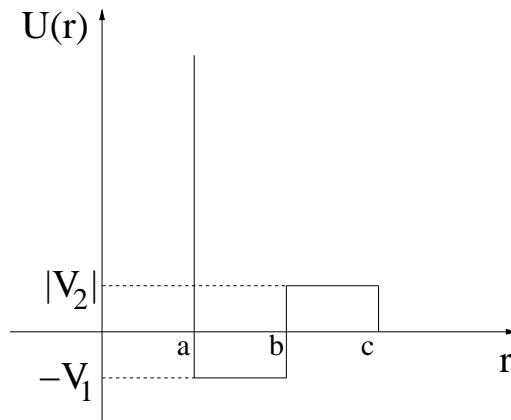


Figura 2.1: O potencial

O potencial entre pares de moléculas é do tipo “caroço duro” para $r < a$, sendo representado pela própria estrutura de rede do modelo, atrativo na região $a < r < b$ com o valor $U(r) = -V_1$, repulsivo quando $b < r < c$ sendo $U(r) = |V_2|$, e nulo para $r > c$.

pretos) ou não (pontos vazios). O eixo j corresponde ao eixo das colunas e o eixo i , das linhas.

Tomemos agora um sítio arbitrário qualquer (i, j) conforme ilustrado na figura (2.3). Os sítios adjacentes a este são:

- $(i+1, j)$, $(i-1, j)$, $(i, j+1)$, $(i, j-1)$, chamados *primeiros vizinhos* e ainda
- $(i+1, j+1)$, $(i+1, j-1)$, $(i-1, j+1)$, $(i-1, j-1)$, chamados *segundos vizinhos*.

Usamos condições de contorno periódicas, onde o sítio (i, L) é vizinho do sítio $(i, 1)$ e o sítio (L, j) é vizinho do sítio $(1, j)$.

Em uma rede, o termo de exclusão, ilustrado na figura (2.1) decorre da própria estrutura da mesma. As partes atrativa e repulsiva podem ser representadas através do Hamiltoniano:

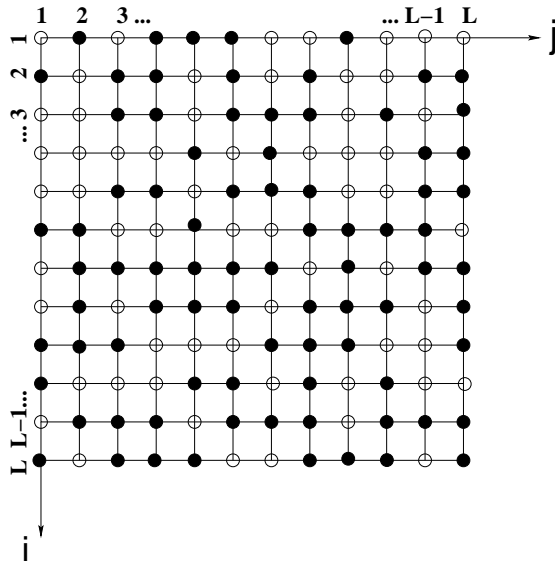


Figura 2.2: A rede
Rede quadrada com $N = L^2$ sítios onde os sítios ocupados por moléculas são representados por pontos pretos e os desocupados, pontos vazios.

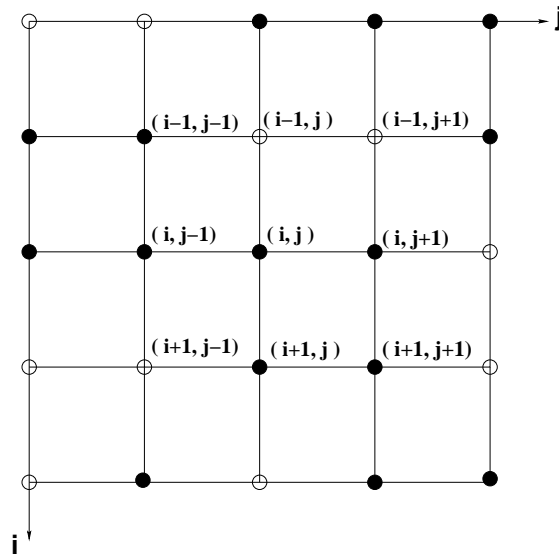


Figura 2.3: Os vizinhos
Sítio (i, j) com seus primeiros e segundos vizinhos. Pelas condições de contorno periódicas o sítio (i, L) é vizinho de $(i, 1)$ e o sítio (L, j) é vizinho de $(1, j)$.

$$\mathcal{H} = -V_1 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - V_2 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_i \sigma_i, \quad (2.1)$$

onde o símbolo $\langle ij \rangle$ no termo em $-V_1$ indica uma soma sobre todos os primeiros vizinhos, em $-V_2$ sobre todos os segundos vizinhos e μ é o potencial químico. A variável σ_i , que representa o estado de cada sítio, assume o valor 1 ou 0, correspondendo à sítio ocupado por molécula ou desocupado, respectivamente. Devemos aqui chamar a atenção para um detalhe conceitual a respeito da equação (2.1). Apesar de na literatura essa equação ser usada como Hamiltoniano, apenas os dois primeiros termos se referem à energia interna do sistema. A adição de um termo linear no potencial químico se faz necessária para que se possa estudar sistemas onde o número de partículas é variável. A função termodinâmica relevante neste caso é o grande potencial,

$$\Phi = U - TS - \mu\mathcal{N}, \quad (2.2)$$

com U sendo a energia interna do sistema, T a temperatura, S entropia e \mathcal{N} o número de partículas da rede.

Como nosso objetivo se resumirá ao estudo do caso em que a interação entre as moléculas e seus primeiros vizinhos é *atractiva* e com os segundos vizinhos *repulsiva*, conforme ilustrado na figura (2.4), segue que:

$$\begin{aligned} V_1 &> 0 \\ V_2 &< 0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

o que corresponde ao potencial ilustrado na figura (2.1).

2.1.2 As fases

No nosso modelo de gás de rede podemos identificar cinco fases possíveis:

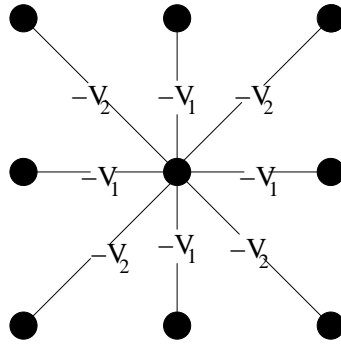


Figura 2.4: As interações

A interação de primeiros vizinhos é atrativa, dada por $-V_1$. A de segundos vizinhos é repulsiva, e seu valor é $-V_2$.

- Fase de Líquido Denso - Todos os sítios são ocupados por moléculas.
- Fase Fluido AF Denso - Colunas totalmente ocupadas são intercaladas com outras onde os sítios são ocupados alternadamente por moléculas. Cabe aqui uma explicação acerca do nome AF, que vem de Anti-Ferro. É comum encontrar-se em sistemas magnéticos fases onde colunas são ocupadas alternadamente por “spins up” e “spins down”, chamadas fases Anti-Ferromagnéticas. Numa alusão a estas, usamos a mesma terminologia AF, ficando claro que no nosso caso não estamos lidando com sistemas magnéticos.
- Fase Fluido AF - Composta por colunas onde sítios vazios são intercalados por sítios ocupados.
- Fase de Líquido Diluto - Colunas completamente ocupadas alternadas por outras totalmente vazias.
- Fase de Gás - Todos os sítios desocupados.

Existe ainda, além das fases citadas acima, uma outra configuração chamada Fluido, caracterizada por não haver nenhum padrão na ocupação dos sítios da rede. Um

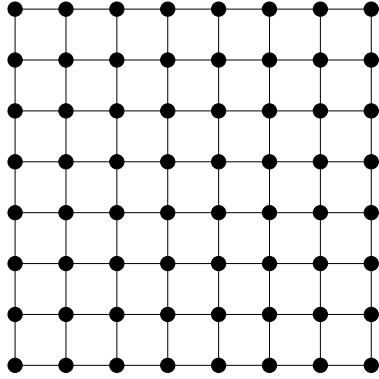


Figura 2.5: Líquido Denso
A fase de Líquido Denso caracteriza-se por ter todos os sítios da rede ocupados.

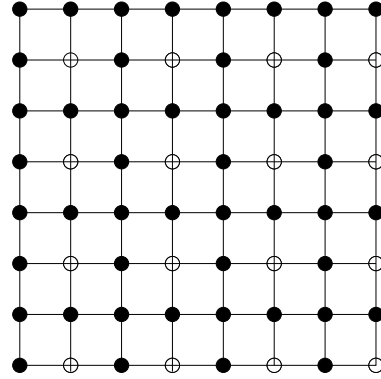


Figura 2.6: Fluido AF Denso
A fase Fluido AF Denso possui colunas ocupadas completamente por moléculas separadas por outras em que os sítios são preenchidos alternadamente por partículas.

exemplo desta pode ser visto na figura (2.2) - as outras são mostradas nas figuras (2.5) - (2.8).

2.1.3 As sub-redes

Com o intuito de identificar em qual fase se encontra nosso sistema, dividimos a rede em quatro sub-redes entrelaçadas. Tomando um sítio qualquer e atribuindo-lhe o número 1, percorremos um quadrado no sentido horário marcando os vértices desse quadrado com os números 2, 3 e 4. Repetindo com os quadrados adjacentes, por toda a rede. O resultado é mostrado na figura (2.10), onde todos os sítios marcados com o número 1 pertencem à sub-rede 1 e assim por diante. Dessa forma, podemos definir as densidades de cada sub-rede β como sendo

$$\rho_\beta = \frac{\nu}{N} \sum_{j \in \beta} \sigma_j, \quad \beta = 1, \dots, \nu, \quad (2.4)$$

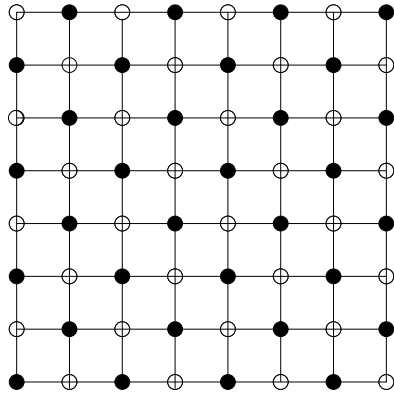


Figura 2.7: Fluido AF
Temos, na fase Fluido AF, todas as colunas ocupadas alternadamente por moléculas.

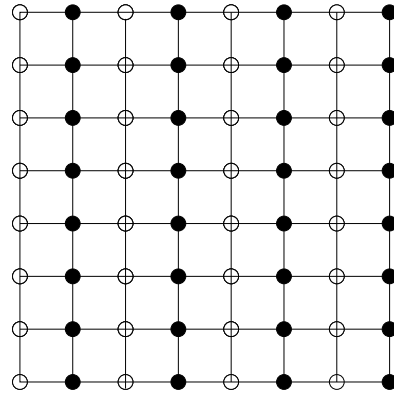


Figura 2.8: Líquido Diluto
Colunas completamente vazias separadas por outras totalmente ocupadas caracterizam a fase Líquido Diluto .

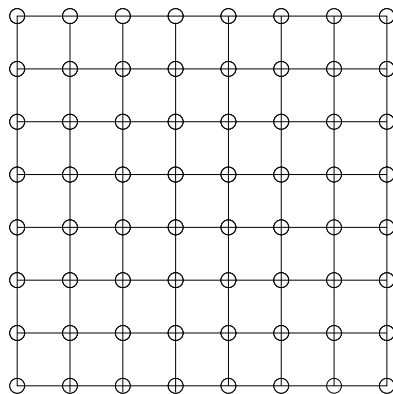


Figura 2.9: Gás

Na fase Gás, todos os sítios da rede são desocupados.

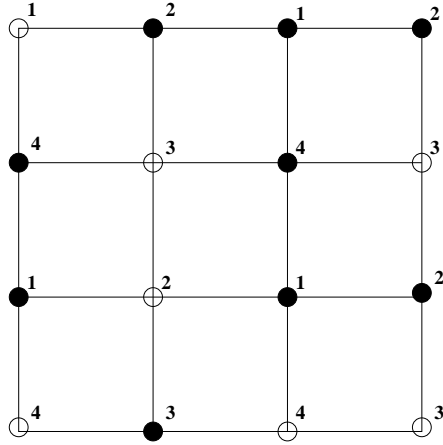


Figura 2.10: As sub-redes
As quatro sub-redes entrelaçadas. A sub-rede 1 está marcada com o número 1, e assim por diante.

onde ν é o número de sub-redes e N o número total de sítios (cuidado, número de sítios e não de moléculas!). O somatório em $j \in \beta$ indica uma soma sobre todos os sítios j pertencentes à sub-rede β . O termo ν/N que multiplica o somatório é apenas para que as densidades ρ_β das sub-redes β estejam compreendidas entre 0 e 1.

Para saber em qual fase o sistema se encontra à $T = 0$, deve-se analisar as densidades de cada sub-rede. Se, por exemplo, *todos* os sítios das sub-redes 1, 2 e 4 estiverem ocupados e os da sub-rede 3 estiverem, *todos*, desocupados, teremos, pela equação (2.4), $\rho_1 = \rho_2 = \rho_4 = 1$ e $\rho_3 = 0$. Vemos que, com este exemplo, recaímos no caso mostrado na figura (2.6) e que podemos determinar em qual fase se encontra o sistema apenas analisando as densidades das sub-redes, uma vez que o padrão $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet \\ \bullet & \circ \end{pmatrix}$, ou o análogo $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, se repete por toda a rede. Na tabela (2.1) mostramos as fases, as respectivas densidades das sub-redes relacionadas a cada uma delas e os padrões que se repetem.

$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = 1$	Líquido Denso	$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet \end{pmatrix}$
$\rho_1 = \rho_2 = \rho_4 = 1, \rho_3 = 0$	AF Denso	$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet \\ \bullet & \circ \end{pmatrix}$
$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = 1, \rho_4 = 0$		$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet \\ \circ & \bullet \end{pmatrix}$
$\rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = 1, \rho_1 = 0$		$\begin{pmatrix} \circ & \bullet \\ \bullet & \bullet \end{pmatrix}$
$\rho_1 = \rho_3 = \rho_4 = 1, \rho_2 = 0$		$\begin{pmatrix} \bullet & \circ \\ \bullet & \bullet \end{pmatrix}$
$\rho_1 = \rho_3 = 1, \rho_2 = \rho_4 = 0$	AF	$\begin{pmatrix} \bullet & \circ \\ \circ & \bullet \end{pmatrix}$
$\rho_2 = \rho_4 = 1, \rho_1 = \rho_3 = 0$		$\begin{pmatrix} \circ & \bullet \\ \bullet & \circ \end{pmatrix}$
$\rho_1 = \rho_4 = 1, \rho_2 = \rho_3 = 0$	Líquido Diluto	$\begin{pmatrix} \bullet & \circ \\ \bullet & \circ \end{pmatrix}$
$\rho_2 = \rho_3 = 1, \rho_1 = \rho_4 = 0$		$\begin{pmatrix} \circ & \bullet \\ \circ & \bullet \end{pmatrix}$
$\rho_1 = \rho_2 = 1, \rho_3 = \rho_4 = 0$		$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet \\ \circ & \circ \end{pmatrix}$
$\rho_3 = \rho_4 = 1, \rho_1 = \rho_2 = 0$		$\begin{pmatrix} \circ & \circ \\ \bullet & \bullet \end{pmatrix}$
$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = 0$	Gás	$\begin{pmatrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{pmatrix}$

Tabela 2.1: Densidade das sub-redes, fases e configurações
Todas as configurações possíveis e suas respectivas densidades de cada sub-rede para o nosso modelo de rede, com quatro sub-redes.

2.2 O Campo Médio

É natural que moléculas próximas tenham interação mais forte do que aquelas que estejam afastadas. Contudo, como o cálculo exato da função de partição para este tipo de sistema é complexo, são necessárias aproximações para que cálculos analíticos tornem-se viáveis. Uma dessas aproximações consiste em substituir o potencial de pares por um outro que leva em conta a média das interações de toda a rede. De uma maneira geral, essa é a filosofia da *aproximação de campo médio*. Existem várias maneiras de se fazer esta aproximação e iremos ilustrar uma delas.

2.2.1 As densidades das sub-redes na aproximação de campo médio

Antes de mais nada, tentaremos deixar claro o objetivo desta seção. Nosso foco é construir o diagrama de fases de um gás de rede com interações competitivas. Para isso, precisamos saber em qual fase se encontra nosso sistema, dados a *temperatura* e o *potencial químico*. Como vimos na seção anterior, se soubermos as densidades de cada sub-rede, seremos capazes de determinar a fase do sistema. Portanto, deduziremos uma equação que relacione as densidades das sub-redes com a temperatura e o potencial químico, via uma aproximação de campo médio.

O potencial químico pode ser escrito como uma soma de ν potenciais que atuam diferentemente em cada uma das sub-redes:

$$\mu = \frac{1}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mu_{\alpha}. \quad (2.5)$$

O uso de potenciais químicos independentes (o que não é o nosso caso) pode ser necessário num caso mais geral, onde cada sub-rede seja composta por um tipo

diferente de molécula. Para o nosso problema teremos

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4, \quad (2.6)$$

que juntamente com a eq. (2.5) leva a

$$\mu = \mu_\alpha, \quad \alpha = 1, \dots, \nu. \quad (2.7)$$

Reescrevendo a eq. (2.1), obtemos que cada sítio de uma dada sub-rede α sofre a ação de um campo efetivo H_α^{eff} proveniente da interação com toda a rede, ou seja,

$$\mathcal{H} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i \in \alpha} H_\alpha^{eff}(\{\sigma_j\}) \sigma_i, \quad (2.8)$$

onde

$$H_\alpha^{eff}(\{\sigma_j\}) = \mu_\alpha + \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{j \in \beta} J_{ij} \sigma_j, \quad i \in \alpha, \quad (2.9)$$

é a contribuição energética efetiva devido às interações de primeiros e segundos vizinhos e, ainda, ao potencial químico de cada sub-rede α . Abaixo são mostradas as relações entre J_{ij} , V_1 e V_2 :

$$\begin{aligned} J_{12} = J_{21} = J_{23} = J_{32} = J_{34} = J_{43} = J_{14} = J_{41} = V_1 \\ J_{13} = J_{31} = J_{24} = J_{42} = V_2. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Uma primeira aproximação é feita substituindo H_α^{eff} pelo seu valor médio, dado por

$$\langle H_\alpha^{eff} \rangle = \mu_\alpha + \sum_{\beta=1}^{\nu} \sum_{j \in \beta} J_{ij} \langle \sigma_j \rangle, \quad i \in \alpha. \quad (2.11)$$

A equação (2.11) é a aproximação de campo médio. Ela tem um significado físico importante pois, ao substituírmos a eq. (2.9) pela (2.11), impomos que *todos*

os sítios de *cada* sub-rede β terão o mesmo valor médio de ocupação $\langle \sigma_j \rangle$, que pode estar entre 0 e 1. Conseqüentemente, o número médio de sítios ocupados em cada sub-rede β é $\sum_{j \in \beta} \langle \sigma_j \rangle$ e a equação (2.4) assume a forma:

$$\rho_\beta = \frac{\nu}{N} \sum_{j \in \beta} \langle \sigma_j \rangle, \quad (2.12)$$

que é a densidade de cada sub-rede na aproximação de campo médio.

Uma vez que o valor médio não depende de j , a eq. (2.12) pode ser simplificada e obtemos

$$\rho_\beta = \frac{\nu}{N} \langle \sigma_j \rangle \sum_{j \in \beta} 1. \quad (2.13)$$

Como $\sum_{j \in \beta}$ significa soma sobre todos os sítios de uma determinada sub-rede, vem

$$\sum_{j \in \beta} 1 = \frac{N}{\nu},$$

reduzindo a eq. (2.13) à forma

$$\rho_\beta = \langle \sigma_j \rangle. \quad (2.14)$$

Definindo

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sum_{i(\neq j)} J_{ij}, \quad i \in \alpha, \quad j \in \beta, \quad (2.15)$$

como o parâmetro de interação e com auxílio da eq. (2.14), reescrevemos a eq. (2.11) da seguinte maneira:

$$\langle H_\alpha^{eff} \rangle = \mu_\alpha + \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_\beta, \quad i \in \alpha, \quad j \in \beta. \quad (2.16)$$

Substituindo a eq. (2.16) na (2.8) chegamos à expressão

$$\mathcal{H} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i \in \alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i, \quad (2.17)$$

que é quase o nosso Hamiltoniano de campo médio. Dizemos quase porque precisamos levar em consideração que, da forma como a eq. (2.17) está escrita, as interações $\epsilon_{\alpha\beta}$ estão sendo contadas duas vezes. É fácil ver isso se tomarmos $\alpha = 1$ e $\beta = 2$, por exemplo. Contabilizaremos, dessa forma, as interações entre as moléculas das sub-redes 1 e 2. Se tornarmos, agora, $\alpha = 2$ e $\beta = 1$ somaremos as interações entre os sítios 2 e 1. Mas são as mesmas que as do anterior! Dessa maneira, precisamos subtrair da eq. (2.17) *metade* das contribuições das interações, que é o termo

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha}. \quad (2.18)$$

Assim, a equação

$$\mathcal{H}^{TCM} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i \in \alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha}, \quad (2.19)$$

é o nosso Hamiltoniano na Teoria de Campo Médio. De posse da eq. (2.19) fazemos a soma sobre as possíveis configurações, obtemos o grande potencial na Teoria de Campo Médio, dado por

$$\begin{aligned} \phi^{TCM} &= -k_B T \ln 2 \\ &\quad - \frac{k_B T}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \ln \cosh \left[\frac{1}{2k_B T} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) + \frac{1}{2\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura e $\phi = \Phi/N$ o grande po-

tencial por sítio do sistema. Os detalhes dessa passagem podem ser encontrados no Apêndice A.

As densidades das sub-redes são relacionadas ao grande potencial por meio da expressão

$$\rho_\alpha = -\nu \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu_\alpha} \right)_{T, \mu_{\alpha \neq \beta}}, \quad \alpha = 1, \dots, \nu, \quad (2.21)$$

que, quando aplicada à eq. (2.20) fornece a expressão para a densidade média da subrede α dada por

$$\rho_\alpha = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{2k_B T} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_\beta + \mu_\alpha \right) \right], \quad \alpha = 1, \dots, \nu, \quad (2.22)$$

ou explicitamente, usando as relações (2.10) e (2.15):

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{k_B T} (V_1 \rho_2 + 2V_2 \rho_3 + V_1 \rho_4 + \mu_1) \right] \\ \rho_2 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{k_B T} (V_1 \rho_1 + 2V_2 \rho_4 + V_1 \rho_3 + \mu_2) \right] \\ \rho_3 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{k_B T} (V_1 \rho_2 + 2V_2 \rho_1 + V_1 \rho_4 + \mu_3) \right] \\ \rho_4 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{k_B T} (V_1 \rho_1 + 2V_2 \rho_2 + V_1 \rho_3 + \mu_4) \right] \end{aligned} \quad (2.23)$$

A dedução da eq. (2.21) é encontrada no Apêndice B.

2.2.2 Propriedades do estado fundamental

Apesar de $T = 0$ não ser uma região acessível, o conhecimento do comportamento físico do sistema nesta temperatura nos permite inferir as possíveis fases presentes no sistema em $T \neq 0$.

Quando $T = 0$, temos que o grande potencial, equação (2.2), reduz-se à

$$\Phi(T = 0) = U - \mu\mathcal{N} \quad (2.24)$$

que é a equação (2.1), escrita noutra forma. O grande potencial *por sítio* de cada uma das fases ilustradas na tabela (2.1) é, então, dado por

$$\begin{aligned} \phi_{LD} &= -2V_1 - 2V_2 - \mu \\ \phi_{AFD} &= -V_1 - V_2 - \frac{3}{4}\mu \\ \phi_{AF} &= -V_2 - \frac{1}{2}\mu \\ \phi_{Ldil} &= -\frac{1}{2}V_1 - \frac{1}{2}\mu \\ \phi_G &= 0 \end{aligned} \quad (2.25)$$

Uma maneira simples de se obter as eqs. (2.25) é mostrada no Apêndice C.

À seguir, analisaremos as condições para que ocorram transições de fase à $T = 0$ para o caso $V_1 > 0$ e $V_2 < 0$. No Apêndice D encontramos as fases em $T = 0$ para outros sinais de V_1 e V_2 .

Nosso problema: $V_1 > 0, V_2 < 0$

Se o potencial químico for muito grande, $\mu \rightarrow +\infty$, é evidente que o grande potencial da fase líquido denso é o menor, não só para este caso, mas sim para quaisquer valores de V_1 e V_2 , uma vez que estes se tornam irrelevantes nesse limite. Consequentemente, essa é a fase mais estável. Mas, o que acontece se diminuirmos gradativamente o potencial químico? Os outros termos do Hamiltoniano passam a ter relevância e este pode não ser mais o menor grande potencial do sistema. Neste caso ocorre uma *transição de fase* da líquido denso para alguma outra fase que passe a ter menor grande potencial.

Caso haja uma transição da fase líquido denso para a fluido AF denso é porque

$$\phi_{LD} > \phi_{AFD} \quad (2.26)$$

para algum valor de μ . Substituindo as eqs. (2.25) na condição (2.26) chegamos a

$$\mu < -4V_1 - 4V_2, \quad (2.27)$$

que é condição para o potencial químico que define a existência da fase fluido AF denso com a transição de fase *líquido denso* \rightarrow *fluido AF denso* quando

$$\mu_{LD/AFD} = -4V_1 - 4V_2. \quad (2.28)$$

Outras possibilidades de transição a partir da líquido denso, ao diminuirmos o potencial químico, ocorrem se

$$\phi_{LD} > \phi_{AF} \Rightarrow \mu < -4V_1 - 2V_2 \quad (2.29)$$

$$\phi_{LD} > \phi_{Ldil} \Rightarrow \mu < -3V_1 - 4V_2 \quad (2.30)$$

$$\phi_{LD} > \phi_G \Rightarrow \mu < -2V_1 - 2V_2 \quad (2.31)$$

com suas respectivas transições dadas quando

$$\mu_{LD/AF} = -4V_1 - 2V_2, \quad LD \rightarrow AF \quad (2.32)$$

$$\mu_{LD/Ldil} = -3V_1 - 4V_2, \quad LD \rightarrow Ldil \quad (2.33)$$

$$\mu_{LD/G} = -2V_1 - 2V_2, \quad LD \rightarrow G. \quad (2.34)$$

Dentre as possíveis transições, a que realmente ocorrerá será aquela cujo potencial químico de transição, eqs. (2.28), (2.32), (2.33) e (2.34), for maior, uma vez que é o primeiro valor que μ assume quando o trazemos de $+\infty$. O valor de μ dado

pela (2.32) está nitidamente fora de cogitação, uma vez que é o menor dos potenciais químicos de transição. Desse modo, a transição *líquido denso* \rightarrow *líquido diluto* ocorrerá se

$$\begin{aligned}\mu_{LD/Ldil} &> \mu_{LD/G} \\ -3V_1 - 4V_2 &> -2V_1 - 2V_2 \quad \Rightarrow \\ V_1 &< -2V_2.\end{aligned}\tag{2.35}$$

Neste caso, na região de líquido diluto, os valores de μ devem obedecer à condição (2.30), que é

$$\mu < -3V_1 - 4V_2.\tag{2.36}$$

Ao baixarmos ainda mais o potencial químico, o sistema pode vir a sofrer uma segunda transição de fase a partir da fase de líquido diluto. Assim sendo, devemos investigar as condições para transição da fase líquido diluto para as fases fluido AF denso, fluido AF e gás. As condições de transição para o grande potencial são dadas por

$$\begin{aligned}\phi_{Ldil} &> \phi_{AFD} \\ \phi_{Ldil} &> \phi_{AF} \\ \phi_{Ldil} &> \phi_G\end{aligned}$$

que implicam em condições para o potencial químico, mostradas a seguir:

$$\begin{aligned}\mu &> -2V_1 - 4V_2 \\ V_1 &< 2V_2 \\ \mu &< -V_1\end{aligned}$$

A primeira condição acima deve ser descartada, pois não satisfaz a relação (2.36) e, além disso, a fase fluido AF denso possui uma densidade maior do que a fase líquido diluto, o que não concorda com a fuga de moléculas do sistema quando se diminui o potencial químico . A segunda também deve ser descartada, já que $V_1 > 0$ e $V_2 < 0$ e, finalmente, a última só será válida se

$$\begin{aligned}\mu_{Ldil/G} &< \mu_{LD/Ldil} \\ -V_1 &< -3V_1 - 4V_2 \quad \Rightarrow \\ V_1 &< -2V_2,\end{aligned}$$

que é a condição (2.35). Sendo assim, temos mais uma transição de fase: *líquido diluto* \rightarrow *gás*. Lembremo-nos de que, para chegarmos até aqui, impusemos a condição (2.35), e que devemos estudar também o caso em que

$$V_1 > -2V_2. \tag{2.37}$$

Se considerarmos a condição (2.37), vemos que não há a transição *líquido denso* \rightarrow *líquido diluto*, dando lugar à *líquido denso* \rightarrow *gás*, já que a (2.37) implica em

$$-2V_1 - 2V_2 > -3V_1 - 4V_2,$$

priorizando a condição (2.30) sobre a (2.31). Esgotado esse caso, montamos as tabelas (2.2.2.A) e (2.2.2.B).

$se V_1 < -2V_2,$

Nosso problema	$V_1 > 0, V_2 < 0$
$\mu > -3V_1 - 4V_2$	Líquido Denso
$\mu = -3V_1 - 4V_2$	<i>Líquido Denso</i> \leftrightarrow <i>Líquido Diluto</i>
$-V_1 < \mu < -3V_1 - 4V_2$	Líquido Diluto
$\mu = -V_1$	<i>Líquido Diluto</i> \leftrightarrow <i>Gás</i>
$\mu < -V_1$	<i>Gás</i>

Tabela 2.2.2.A

se $V_1 > -2V_2$,

Nosso problema	$V_1 > 0, V_2 < 0$
$\mu > -2V_1 - 2V_2$	Líquido Denso
$\mu = -2V_1 - 2V_2$	<i>Líquido Denso</i> \leftrightarrow <i>Gás</i>
$\mu < -2V_1 - 2V_2$	Gás

Tabela 2.2.2.B

2.2.3 Diagrama de fases

Tendo em mãos o conjunto de equações (2.23), teoricamente é simples montar o diagrama de fases do nosso gás de rede na aproximação de campo médio. Primeiro, fixamos os valores de V_1 e V_2 . Depois, resolvemos as eqs. (2.23) para vários valores diferentes de temperatura e potencial químico, o que nos dá um conjunto solução $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$ para cada par (T, μ) . Por fim, reconhecemos a que fase pertence o conjunto solução $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$ com o auxílio da tabela (2.1).

Obtenção do perfil de densidades

As eqs. (2.23) podem ser reescritas em termos de quantidades adimensionais, ou seja,

$$\begin{aligned}
 \rho_1 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{\tau} (\rho_2 + 2R\rho_3 + \rho_4 + \bar{\mu}) \right] \\
 \rho_2 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{\tau} (\rho_1 + 2R\rho_4 + \rho_3 + \bar{\mu}) \right] \\
 \rho_3 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{\tau} (\rho_2 + 2R\rho_1 + \rho_4 + \bar{\mu}) \right] \\
 \rho_4 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{\tau} (\rho_1 + 2R\rho_2 + \rho_3 + \bar{\mu}) \right], \tag{2.38}
 \end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
 \tau &= \frac{k_B T}{V_1} \\
 \bar{\mu} &= \frac{\mu}{V_1}, \quad \mu = \mu_\alpha, \quad \alpha = 1, \dots, \nu \\
 R &= \frac{V_2}{V_1}. \tag{2.39}
 \end{aligned}$$

Vamos agora nos restringir ao caso dado pelas condições (2.3), objeto do nosso trabalho. Tomamos, por simplicidade

$$\begin{aligned}
 V_1 &= 1 \\
 V_2 &= -1. \tag{2.40}
 \end{aligned}$$

Não há perda de generalidade ao fixarmos V_1 e V_2 quaisquer. Pela condição (2.35), vemos que a escolha de uma razão $R = V_2/V_1$ tal que $R < -1/2$ modifica o diagrama de fases apenas qualitativamente, reduzindo ou aumentando a zona da fase líquido diluto, como mostraremos mais à frente. Iremos mostrar também o comportamento do diagrama para o outro caso, mostrado na tabela (2.2.2.B), onde

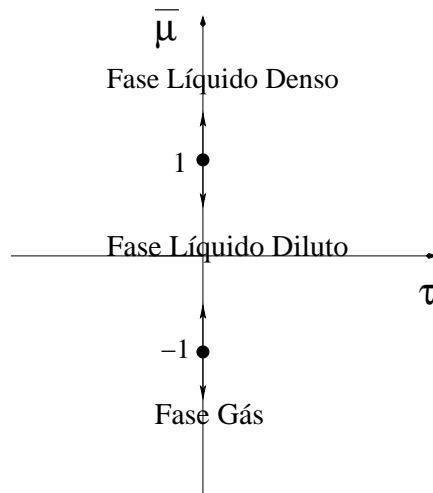


Figura 2.11: Diagrama de Fases - Esboço
Esboço do diagrama de fases, com dois pontos, em $T = 0$. Acima de $\bar{\mu} = 1$, temos a fase líquido denso. Para $-1 < \bar{\mu} < 1$, a fase mais estável é a líquido diluto e abaixo de $\bar{\mu} = -1$, temos a fase gás.

R assume valores $R > -1/2$.

Com a escolha de V_1 e V_2 dados pelas eqs. (2.40), reescrevemos a tabela (2.2.2.A) como:

$\mu > 1$	Líquido Denso
$\mu = 1$	<i>Líquido Denso</i> \leftrightarrow <i>Líquido Diluto</i>
$-1 < \mu < 1$	Líquido Diluto
$\mu = -1$	<i>Líquido Diluto</i> \leftrightarrow <i>Gás</i>
$\mu < -1$	<i>Gás</i>

Tabela 2.2.3

Com a tabela (2.2.3), é possível fazermos uma “caricatura” do nosso diagrama de fases, como mostrado na figura (2.11), com $\bar{\mu}$ e τ dados pelas eqs. (2.39).

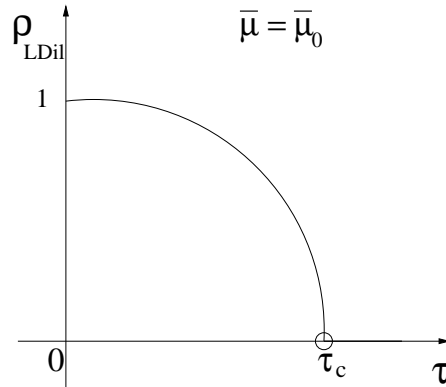


Figura 2.12: Transição de fase

À medida que baixamos a temperatura τ do sistema, sob a ação de um potencial químico $\bar{\mu}_0$, a densidade ρ_{LDil} apresenta uma transição de fase contínua entre uma fase fluido e líquido diluto.

Definindo a densidade da fase líquido diluto como sendo

$$\rho_{LDil} = \frac{\rho_1 - \rho_2 - \rho_3 + \rho_4}{2}, \quad (2.41)$$

com ρ_1, ρ_2, ρ_3 e ρ_4 dados pelas eqs. (2.38), temos, então, $\rho_{LDil} = 1$ quando o sistema estiver na fase líquido diluto e $\rho_{LDil} \approx 0$ na fase fluido (ver figura 2.2), caracterizada por

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 \approx \frac{1}{2},$$

pois o sistema tende a distribuir-se homoganeamente, contudo, sem um padrão.

Daqui pra frente, por simplicidade, chamaremos os parâmetros adimensionais $\bar{\mu}$ e τ de potencial químico e temperatura, respectivamente.

Fixando um valor para o potencial químico, digamos $\bar{\mu} = \bar{\mu}_0$, resolvemos as eqs. (2.38) e obtemos, ρ_{LDil} , eq. (2.41), *versus* τ . O resultado, ilustrado na figura (2.12), mostra τ_c , temperatura crítica de transição de fase da fase fluido para a líquido diluto, para o sistema sob a ação de um potencial químico $\bar{\mu}_0$.

Através do gráfico da figura (2.12), temos informação de um ponto no diagrama

de fases $\bar{\mu}$ vs. τ (vide figura (2.13)) para o sistema em estudo.

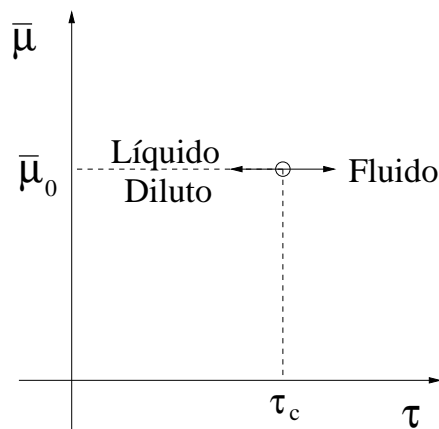


Figura 2.13: Diagrama de fases - Um ponto

Sobre a linha $\bar{\mu} = \bar{\mu}_0$ temos duas fases separadas pelo ponto $(\tau_c, \bar{\mu}_0)$: À esquerda deste e até $\tau \geq 0$ líquido diluto e à direita, fluido.

Repetimos os passos mostrados nas figuras (2.12) e (2.13) para vários valores do potencial químico $\bar{\mu}$, com $R = -1$, dado pelas eqs. (2.39) e (2.40). O resultado deste procedimento é mostrado na figura (2.14). Na região onde $-1 < \bar{\mu} < 1$ há uma linha contínua formada por pontos críticos referentes à transição de 2^a ordem *líquido diluto* \leftrightarrow *fluido*.

Ao variarmos a temperatura com $\bar{\mu} > 1$, obtemos o gráfico mostrado na figura (2.15), que caracteriza uma passagem suave entre as fases Fluido e Líquido Denso, sem uma transição brusca, o que nos impossibilita de fixarmos uma linha entre essas fases.

Investigamos também as soluções das eqs. (2.38) fixando a temperatura e variando o potencial químico. Notamos que as duas soluções referentes às fases líquido denso e líquido diluto convergem quando $\bar{\mu} = 1$ e $\bar{\mu} = -1$ para valores de temperatura no intervalo $0 < \tau < 0.47$, o que nos levou a suspeitar de uma descontinuidade da densidade nessa região, o que indica a presença de uma transição de 1^a ordem.

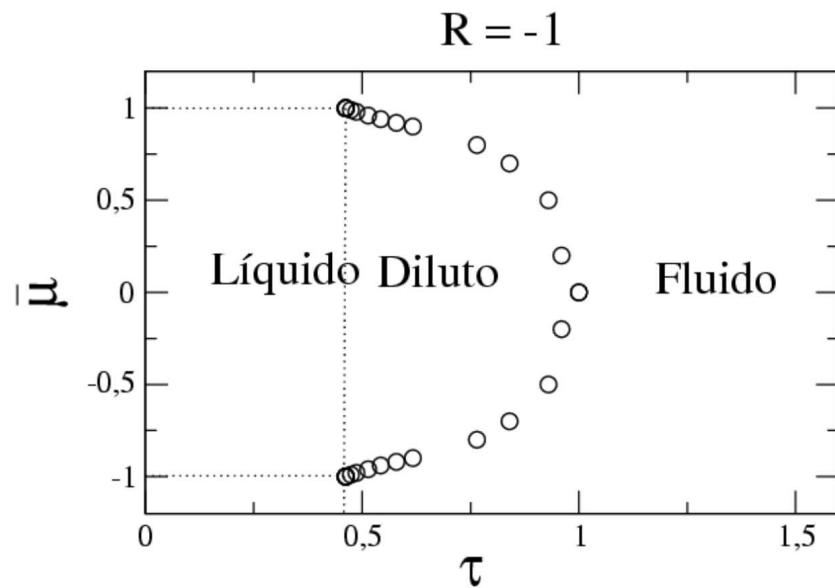


Figura 2.14: Diagrama de fases parcial
 As linhas pontilhadas são apenas para referência e os pontos vazios são os pontos críticos de passagem contínua entre as fases Fluido e Líquido Diluto.

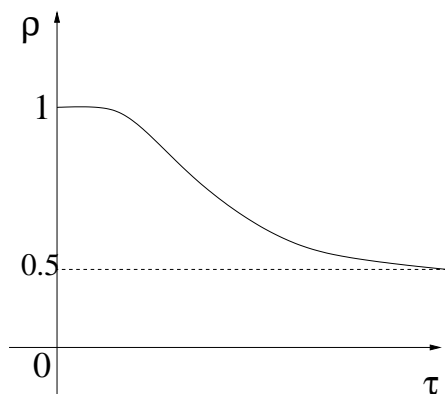


Figura 2.15: Densidade - Passagem suave
 A densidade da rede é mostrada nessa figura em função da temperatura. Vemos que não há uma transição brusca na passagem entre as fases Fluido e Líquido Denso.

Para encontrarmos a transição, precisamos comparar a função grande potencial de cada uma das fases. O ponto de encontro do grande potencial define a coexistência das duas fases. Portanto, foi preciso calcular para cada uma das fases ϕ/V_1 , dado por:

$$\begin{aligned}
\frac{\phi^{TCM}}{V_1} = & -\tau \ln 2 - \frac{1}{2} [\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 + R(\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4) + \bar{\mu}] \\
& + \frac{1}{2} [\rho_1 \rho_2 + \rho_1 \rho_4 + \rho_2 \rho_3 + \rho_3 \rho_4 + 2R(\rho_1 \rho_3 + \rho_2 \rho_4)] \\
& - \frac{1}{4} \tau \ln \cosh \left[\frac{1}{\tau} \left(\rho_2 + 2R\rho_3 + \rho_4 + \frac{\bar{\mu}}{2} \right) \right] \\
& - \frac{1}{4} \tau \ln \cosh \left[\frac{1}{\tau} \left(\rho_1 + 2R\rho_4 + \rho_3 + \frac{\bar{\mu}}{2} \right) \right] \\
& - \frac{1}{4} \tau \ln \cosh \left[\frac{1}{\tau} \left(\rho_2 + 2R\rho_1 + \rho_4 + \frac{\bar{\mu}}{2} \right) \right] \\
& - \frac{1}{4} \tau \ln \cosh \left[\frac{1}{\tau} \left(\rho_1 + 2R\rho_2 + \rho_3 + \frac{\bar{\mu}}{2} \right) \right], \tag{2.42}
\end{aligned}$$

com os seus termos mostrados explicitamente, onde usamos a (2.20), reescrita em função das (2.39).

Podemos definir, a partir da equação (2.42), o potencial das fases líquido denso, líquido diluto e gás, bastando tomar as densidade das sub-redes adequadamente. Comparamos esses valores obtendo, assim, a fronteira entre as fases. Para ilustrar, mostramos na figura (2.16) um gráfico do grande potencial das fases líquido diluto e líquido denso em função do potencial químico $\bar{\mu}$ para $\tau = \tau_o$.

O gráfico da figura (2.16) mostra que para valores do potencial químico tal que $0 < \bar{\mu} < \bar{\mu}_c$, a fase mais estável, ou seja, que tem menor grande potencial, é a líquido diluto. Para $\bar{\mu} > \bar{\mu}_c$, a fase líquido denso é a mais estável. Fizemos esses passos para vários valores de τ e constatamos que $\bar{\mu}_c = 1$, para quaisquer valores de τ menores que 0.47. Como as densidades das fases líquido diluto e líquido denso

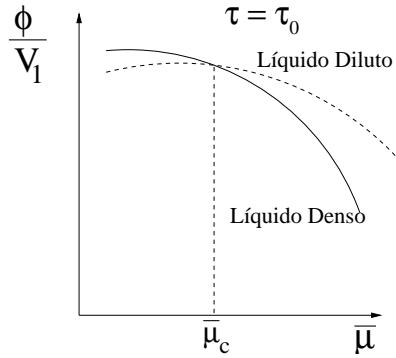


Figura 2.16: Os potenciais

A linha cheia corresponde ao gráfico do grande potencial da fase líquido denso, enquanto a tracejada da fase líquido diluto. O ponto de intersecção entre elas define o ponto de coexistência entre essas duas fases, que nesta figura é $(\tau_0, \bar{\mu}_c)$, sendo a fase mais estável a que tiver menor grande potencial.

são diferentes, a linha dada por $\bar{\mu}_c = 1, \tau < 0.47$ limita uma região de coexistência, ou seja, uma linha de 1ª ordem. Repetimos estes mesmos passos investigando a transição *líquido diluto* \rightarrow *gás* e descobrimos que neste caso $\bar{\mu}_c = -1$ para todos $\tau < 0.47$. Sendo assim, implementamos a figura (2.14) com mais essas transições, onde os pontos pretos, que localizam o encontro de uma linha contínua (2ª ordem) e uma de 1ª, recebem a denominação de pontos tricríticos, situados em $(0.47, 1.00)$ e $(0.47, -1.00)$. A sua existência neste diagrama está ligada ao fato de que a fase líquido diluto ser degenerada [15].

Investigamos ainda os casos em que $R = -1.2, R = -0.8, R = -0.52$. A figura (2.18) mostra o diagrama de fases em cada desses casos, sendo a figura (2.19) uma ampliação da região de $R = -0.52$. Apesar da região de abrangência da fase de líquido diluto ficar alterada, o valor de τ do ponto tricrítico independe de R .

Da figura (2.18), vemos que, à medida que $R \rightarrow -0.5$ pelos valores negativos, a região de líquido diluto diminui. No limite quando $R = -0.5$ recaímos no caso

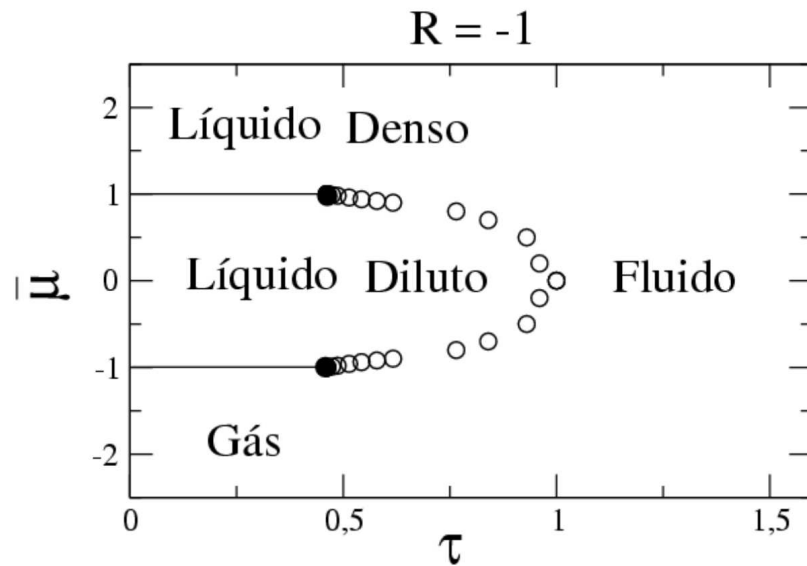


Figura 2.17: Diagrama de fases
 As linhas cheias representam transições de 1ª ordem. Os círculos vazios definem transições de 2ª ordem e os pontos pretos são tricríticos.

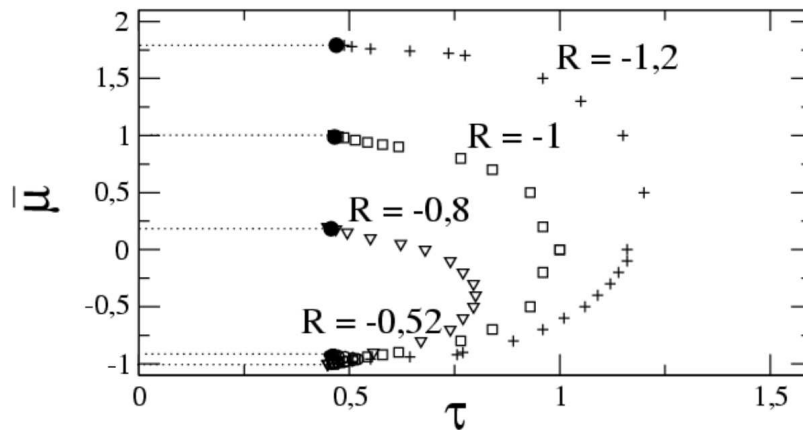


Figura 2.18: Diagrama de fases parcial - diferentes R 's
 Esta figura mostra o diagrama de fases parcial para vários valores de R tal que $R < -0.5$. A região de abrangência da fase líquido diluto muda, mas os pontos tricríticos (pretos) são os mesmos para qualquer R .

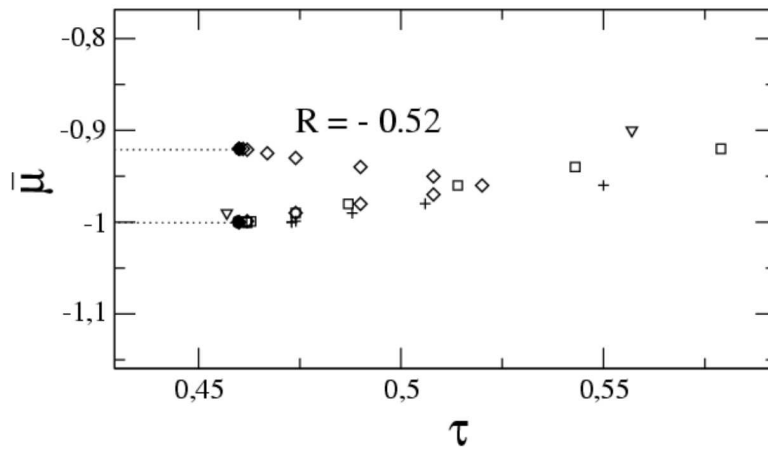


Figura 2.19: Ampliação - região de $R = -0.52$.
 Esta figura é uma ampliação da região de $R = -0.52$ da figura (2.18). Vemos que à medida que R se aproxima de -0.50 , a região de líquido diluto diminui.

mostrado pela tabela (2.2.2.B) onde a fase líquido diluto deixa de existir, havendo apenas uma transição $Gás \leftrightarrow Líquido Denso$, dada por uma linha de 1ª ordem terminada num ponto crítico situado em $(0.47, -1.00)$. Essa era a localização dos pontos tricríticos quando $R < -0.5$. Mas, agora que não há mais duas linhas, uma de 1ª e outra de 2ª ordem, terminando nele, não o classificamos mais dessa maneira. Desse modo, estudamos o sistema também quando $R = -0.50$, $R = -0.40$, $R = -0.30$ e $R = -0.20$, mostrados nos gráficos (2.20) - (2.23).

2.3 Resumo do capítulo

Neste capítulo estudamos um modelo de rede para representar um sistema em que o número de partículas é variável, ora ocupando, ora desocupando os sítios da

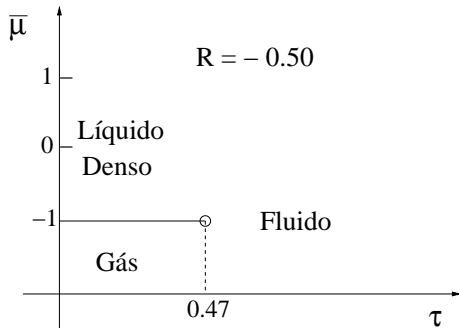


Figura 2.20: $R = -0,50$

A linha cheia, terminada no ponto crítico $(0.47, -1.00)$, determina uma transição de 1ª ordem entre as fases gás e líquido denso. Esse ponto não é mais tricrítico, uma vez que não existem mais duas linhas, uma de 1ª e outra de 2ª ordem, terminando nele.

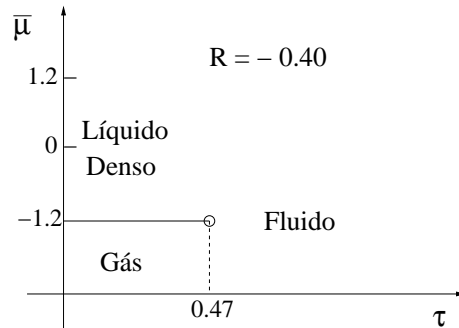


Figura 2.21: $R = -0,40$

A linha cheia é a linha de coexistência entre as fases gás e líquido denso, localizada em $\bar{\mu}_{coex.} = -2 - 2R$. Neste caso $\bar{\mu}_{coex.} = -1.2$.

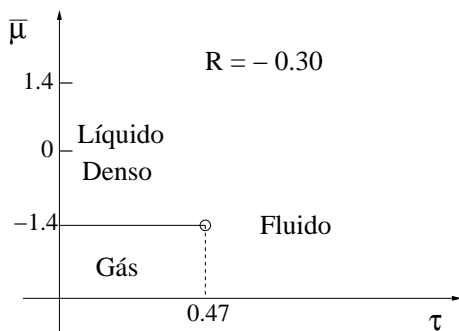


Figura 2.22: $R = -0,30$

A linha cheia, de coexistência, neste caso, localiza-se em $\bar{\mu}_{coex.} = -1.4$.

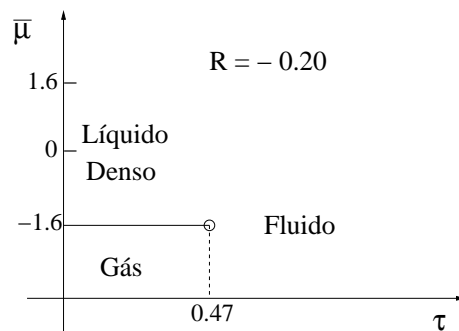


Figura 2.23: $R = -0,20$

A linha de coexistência aqui está em $\bar{\mu}_{coex.} = -1.6$.

rede. Para tanto, construímos o Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -V_1 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - V_2 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_i \sigma_i, \quad (2.43)$$

que possui um termo linear no potencial químico μ que permite controlar a flutuação de partículas. Seus dois primeiros termos são a energia interna do sistema e representam o potencial de duas escalas competitivas mostrado na figura (2.1) sendo que $V_1 > 0$ e $V_2 < 0$. A parte em que $r < a$ é representada pela estrutura de rede do nosso modelo.

A rede foi dividida em quatro sub-redes entrelaçadas, como mostra a figura (2.10), que interagem umas com as outras, sendo que cada sítio da sub-rede 1 recebe um número 1, e assim por diante.

Para o problema tornar-se viável analiticamente, usamos uma aproximação de campo médio, onde substituímos a equação (2.43) pela

$$\mathcal{H}^{TCM} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i \in \alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha}, \quad (2.44)$$

onde $\rho_{\alpha} = \langle \sigma_i \rangle$ é a densidade média de ocupação de uma dada sub-rede α e com o segundo termo de (2.44) sendo a correção de recontagem. Com essa equação, determinamos o grande potencial por sítio do sistema ϕ , equação (2.20), e, daí, as quatro equações das densidades de cada uma das sub-redes, as equações (2.23).

Determinamos as propriedades do estado fundamental ($T = 0$) a fim de termos algum conhecimento a respeito do comportamento do sistema em $T \neq 0$.

Tendo em mãos o conjunto de equações (2.23), montamos o diagrama de fases do nosso gás de rede na aproximação de campo médio da seguinte forma: Primeiro, fixamos os valores, por simplicidade, $V_1 = 1$ e $V_2 = -1$. Depois, resolvemos as eqs. (2.23) para vários valores diferentes de temperatura e potencial químico, o que nos deu um conjunto solução $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$ para cada par (T, μ) . Por fim, reconhecemos

a que fase pertence o conjunto solução $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$ com o auxílio da tabela (2.1).

Estudamos ainda os casos em que $V_2/V_1 = R = -1.2, R = -0.8, R = -0.52$ e vimos que, qualitativamente, o diagrama de fases não muda para qualquer valor de $R < -0.5$, alterando apenas a região de abrangência da fase líquido diluto, como mostrado na figura (2.18). Para valores de R tal que $R \geq -0.5$, a fase líquido diluto desaparece do diagrama de fases, tendo apenas a transição *Gás* \leftrightarrow *Líquido Denso*, como mostramos nas figuras (2.20) - (2.23).

Finalmente, com este capítulo, concluímos que a presença de duas escalas competindo dá origem a duas fases líquidas se o termo repulsivo, $-V_2$, exceder um certo limiar, ou seja,

$$-V_2 > \frac{1}{2}V_1, \text{ com } \begin{cases} V_1 > 0 \\ V_2 < 0 \end{cases} .$$

A presença destas duas fases líquidas provém claramente de uma competição entre a interação repulsiva que tende a esvaziar a rede de forma alternada e o potencial químico elevado que, juntamente com a interação atrativa, tendem a preencher a rede.

Este comportamento apresenta similaridade com as fases moduladas [13, 14, 16, 17, 18] presentes em sistemas magnéticos, microemulsões, micelas, etc .

Capítulo 3

Simulações

“ Magos demais estragam a mágica, e mágica demais estraga o mago.”

—Placa na entrada do laboratório arcano.

Toda teoria na física tenta provar algo que, se ainda não foi medido ou observado em laboratório ou na natureza, espera-se que isto ocorra em algum momento, como forma de confirmar sua validade. A física do séc. XXI assumiu uma complexidade tal que experimentos comprobatórios se tornaram muito difíceis de serem executados. No campo da física de altas energias, por exemplo, com a previsão de partículas sub-atômicas cada vez menores, os experimentos com aceleradores têm se tornado muito complicados, devido às altas energias envolvidas, consumindo um grande número de pessoal, espaço, tempo e dinheiro. Experiências que precisam de temperaturas muito baixas, perto do zero absoluto, como as de supercondutividade ou condensados de Bose-Einstein, são delicadas e caras, sendo que poucos países do mundo dominam essa tecnologia. A medida, tão importante para a física e que no século XIX quase se confunde com ela própria, começou a tornar-se inviável em vários aspectos no início do século passado. Muitos físicos já anunciavam a impossibilidade prática de se realizar muitos tipos de experimentos não só em suas épocas,

mas, principalmente, por muitos anos vindouros, o que, no mínimo, causou (e ainda hoje causa) um imenso desconforto para um ramo do conhecimento humano cujas guias sempre foram a observação e a medida.

Muitos problemas na física envolvem um grande número de graus de liberdade. Apesar das equações que descrevem o movimento dos fluidos serem geralmente simples, são necessárias tantas delas quantos forem esses graus de liberdade, que são da ordem de 10^{23} . Desse modo, não é preciso argumentar muito para justificar a procura por outro meio que não o analítico para lidar com esses tipos de problemas que envolvem um grande número de partículas.

Como vemos, muitos foram os motivos que impulsionaram o desenvolvimento de uma, até então, nova área na física, a física computacional. Já na década de 20 [2] foram usados métodos de implementação de modelos matemáticos em computadores na tentativa de *simular* a realidade através de algoritmos numéricos, em substituição aos experimentos em laboratório e a álgebras muito complicadas.

Em 1949 Nicolas Metropolis [1] batizou e organizou como é conhecido hoje de *Monte Carlo* um método muito utilizado, antes chamado de Amostragem Estatística, e que difundiu-se como um dos mais populares e poderosos nas simulações em vários ramos da física [3]. Neste capítulo nos propomos a estudar nosso gás de rede via este método de simulação numérica, que, se ainda não resolve exatamente a soma sobre TODAS as configurações do sistema, introduz uma aproximação muito melhor do que a que usamos no capítulo anterior, nos dando, assim, uma visão mais acurada sobre o que acontece com o mesmo.

3.1 Conceitos básicos de mecânica estatística

Esta seção se destina a preparar o leitor para as outras que seguem. Aqui colocamos os conceitos e as ferramentas matemáticas básicos necessários para o desenvolvimento desse capítulo, sendo apenas um refresco para a memória, nos eximindo

de maiores explicações a respeito dos temas tratados à seguir. Maiores detalhes sobre esses assuntos podem ser encontrados em literatura disponível [1, 3, 4].

3.1.1 A equação mestra

Suponha que o nosso sistema está numa dada configuração de ocupação cujo estado batizamos de α . Dependendo da temperatura e do potencial químico, ele pode mudar a configuração de ocupação e passar deste para um outro estado, digamos, ν . Observando o sistema por um certo tempo, podemos definir uma **taxa de transição** de um estado α para um outro ν , dada por

$$R(\alpha \rightarrow \nu). \quad (3.1)$$

Normalmente toma-se essa taxa de transição como sendo independente do tempo, e o faremos aqui.

Definindo, agora, $w_\alpha(t)$ como sendo a probabilidade de que nosso sistema esteja em um estado α num certo instante de tempo, chegamos à

$$\sum_{\nu} w_\alpha(t) R(\alpha \rightarrow \nu), \quad (3.2)$$

que é a taxa com que o sistema passa para qualquer estado ν vindo de um outro α .

Se quisermos saber qual a variação temporal da probabilidade de encontrarmos o sistema no estado α , basta contabilizarmos a razão com que esse sistema **entra** no estado α vindo de um ν , menos a razão com que ele **sai** de α , indo para um outro ν (equação (3.2)). Equacionando:

$$\frac{dw_\alpha}{dt} = \sum_{\nu} w_\nu(t) R(\nu \rightarrow \alpha) - \sum_{\nu} w_\alpha(t) R(\alpha \rightarrow \nu), \quad (3.3)$$

sendo esta equação conhecida como **equação mestra**.

A probabilidade do sistema estar num certo estado α ainda deve obedecer à condição

$$\sum_{\alpha} w_{\alpha}(t) = 1. \quad (3.4)$$

3.1.2 Valor esperado de uma grandeza no estado de equilíbrio

Se nosso sistema evoluiu de tal forma que a probabilidade de o encontrarmos num dado estado α passou a ser constante, então dizemos que ele alcançou o equilíbrio térmico. Matematicamente:

$$\frac{dw_{\alpha}}{dt} = 0. \quad (3.5)$$

Em geral isso se dá para valores do tempo muito grandes, onde definimos uma nova grandeza, a partir de w_{α} , dada por

$$p_{\alpha} = \lim_{t \rightarrow \infty} w_{\alpha}(t), \quad (3.6)$$

que chamaremos de **probabilidade de ocupação no equilíbrio**.

Para cada condição imposta ao sistema, existe um conjunto de estados acessíveis a este, chamado *ensemble* do sistema. No nosso caso, o sistema foi colocado em contato com um reservatório térmico à temperatura T e também com um reservatório de partículas, fazendo, dessa forma, o número delas variar. Neste sentido, nosso sistema será estudado no ensemble *grand* canônico, cuja probabilidade de ocupação no equilíbrio com energia interna E_{α} e número de partículas \mathcal{N}_{α} é dada por [4]

$$p_{\alpha} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu \mathcal{N}_{\alpha})}, \quad (3.7)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura do sistema e μ é o potencial químico. A constante de normalização Ξ é a função de partição

grand canônica, cuja equação é

$$\Xi = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})}. \quad (3.8)$$

No equilíbrio, o valor esperado de uma grandeza A é

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha} A_{\alpha}. \quad (3.9)$$

Se o sistema, do qual foram medidos os A_{α} , estiver em contato com um reservatório de calor à uma temperatura T e com um reservatório de partículas, como é o nosso caso, a (3.9) fica

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\alpha} A_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})}}, \quad (3.10)$$

usando as equações (3.7) e (3.8).

3.2 Monte Carlo - Simulação no equilíbrio

Um método muito eficaz para se lidar com muitos graus de liberdade e que é utilizado por quase todos os físicos que tem esse problema é o *método de Monte Carlo*. Esta seção irá tratar desse método de simulação numérica, onde mostraremos como ele funciona e, ainda, a física que está por trás dele.

3.2.1 O estimador e a amostragem por importância

O objetivo do método de Monte Carlo é “medir” alguma grandeza A que, para o nosso problema é dada pela equação (3.10). Mas essa equação implica numa soma sobre TODOS os estados α do sistema, o que, computacionalmente não é viável pelo tempo que levaríamos somando todas essas contribuições. Suponha que

simulemos uma típica rede de tamanho 30x30. Esse sistema possuirá 2^{900} estados diferentes, algo da ordem de 10^{271} . Sabendo que um processador de 2.4 GHz executa uma operação de adição a cada 1 *ns*, *grosso modo*, nossa simulação levaria um tempo da ordem de 10^{262} s para serem somadas as contribuições de todos os estados possíveis do sistema. Achou pouco? A idade do universo é algo em torno de $\sim 10^{17}$ s... Visto isso, devemos pensar numa maneira mais esperta de fazer essa soma. Precisamos arranjar um jeito de NÃO contabilizarmos todos os estados, mas sem afetar significativamente o resultado da nossa medida de A . Para isso faremos uma coisa que os matemáticos já utilizam há muito tempo quando expandem suas séries e tomam apenas os primeiros termos: **Tomaremos apenas os estados de maior relevância no sistema.** Sendo assim, de algum modo, devemos escolher alguns dos muitos estados possíveis - é assim que o Monte Carlo funciona. Suponha que selecionamos vários estados **ao acaso**, onde a probabilidade de aceitá-los é de ζ_α , até preencheremos um conjunto de estados selecionados com N elementos. Qual é, agora, a probabilidade de encontrarmos o sistema numa configuração $\alpha_i (i = 1, 2, \dots, N)$, uma vez que esse estado foi aceito? Pela Regra de Bayes (ver Apêndice E) , ela é dada por

$$\Gamma_{\alpha_i} = \frac{\zeta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}}{\sum_{\alpha_i} \zeta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N_{\alpha_i})}}, \quad (3.11)$$

que obedece à condição

$$\sum_{\alpha_i} \Gamma_{\alpha_i} = 1. \quad (3.12)$$

Já que não estamos mais lidando com todos os estados possíveis do sistema, a média das medidas de A é, então, substituída pelo **estimador** de A , que é uma soma tomada sobre os N estados selecionados com uma probabilidade de se encontrar o sistema numa das configurações α_i , dada pela equação (3.11). Dessa forma, vem

$$A_N = \sum_{\alpha_i} \Gamma_{\alpha_i} A_{\alpha_i}$$

$$A_N = \frac{\sum_{i=1}^N A_{\alpha_i} \zeta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu \mathcal{N}_{\alpha_i})}}{\sum_{i=1}^N \zeta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu \mathcal{N}_{\alpha_i})}}. \quad (3.13)$$

Não é difícil ver que quanto mais estados N selecionarmos, mais preciso será o estimador de A . Mas este, por enquanto, não é o nosso maior problema. Falaremos mais adiante sobre a relação entre N e o erro associado ao valor de A . O que nos interessa agora é o conhecimento de **quais** desses tantos estados possíveis são realmente relevantes e devem fazer parte do grupo N . Em outras palavras, devemos saber exatamente como deve ser construída a nossa probabilidade de aceitar um estado ζ_{α} , para que não refutemos um estado importante e aceitemos um outro que não contribua significativamente para os valores de A .

No fundo, o que queremos, é que nosso algoritmo Monte Carlo imite ao máximo o que ocorre na natureza. Ora, a natureza rege um sistema no *ensemble grand* canônico de acordo com a distribuição de probabilidade dada pela eq. (3.7), dando mais ênfase a esse ou aquele estado de acordo com essa equação. Então, porque não copia-lá?! Por que não selecionarmos nossos N estados exatamente como a natureza os prioriza? E é isso que nós faremos, simplesmente tomando

$$\zeta_{\alpha_i} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu \mathcal{N}_{\alpha_i})}, \quad (3.14)$$

com Ξ dada pela eq. (3.8). Com a eq. (3.14), a eq. (3.13) reduz-se a

$$A_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_{\alpha_i}, \quad (3.15)$$

que é o estimador do valor de uma grandeza A no equilíbrio térmico, pelo método de Monte Carlo.

3.2.2 Processos Markovianos e Ergodicidade

A respeito do método de Monte Carlo já sabemos que é inviável levar em conta a soma de todas as contribuições dos estados do sistema e ainda qual a probabilidade a ser usada para aceitar os estados que farão parte do nosso grupo de estados relevantes N . Mas uma coisa ainda não funciona muito bem: A maneira como escolhemos esses estados, que é aleatória. Uma vez que essa escolha é randomica, podemos ficar horas tentando montar um grupo com N estados relevantes sem que o nosso “filtro”, dado pela eq. (3.14), permita. Precisamos de uma regra que nos guie na escolha desses estados, de maneira que eles satisfaçam a distribuição de probabilidades p_α , dada pela eq. (3.7). Esses “guias” são os **processos Markovianos**.

Um processo Markoviano é aquele que, dado um sistema em um estado α o leva para um outro ν , com uma probabilidade de transição $P(\alpha \rightarrow \nu)$ que obedece duas regras: 1) $P(\alpha \rightarrow \nu)$ não varia no tempo, 2) nem depende da história pregressa do sistema. Assim, a probabilidade de transição de α para ν só depende desses dois estados. Sabendo ainda que $P(\alpha \rightarrow \nu)$ deve satisfazer

$$\sum_{\nu} P(\alpha \rightarrow \nu) = 1, \quad (3.16)$$

para que o processo Markoviano leve a *algum* estado ν . Devemos ainda garantir que a probabilidade $P(\alpha \rightarrow \alpha)$ seja não nula, que é a probabilidade do sistema permanecer no estado atual.

Os processos Markovianos, quando usados repetidamente, geram uma **cadeia Markoviana** de estados α_i que devem satisfazer a alguma distribuição de probabilidade que, para o nosso caso, é dada pela distribuição de probabilidades do *ensemble grand* canônico, equação (3.7). A partir de uma série desses processos deve ser possível, após um número finito deles, se chegar à **qualquer** configuração do sistema indiferente do estado de partida. Esta condição é chamada de **condição de ergodicidade**.

Nosso processo Markoviano ainda não está de todo pronto. Falta-nos ainda saber como devemos escrever as probabilidades de transição $P(\alpha \rightarrow \nu)$ e quais condições devem satisfazer a fim de que a cadeia Markoviana formada pelo conjunto de estados α_i satisfaça a distribuição de probabilidade dada pela equação (3.7). Para isso, estudaremos na seção seguinte a condição de balanço detalhado.

3.2.3 Balanço Detalhado e o algoritmo de Metropolis

Se o tempo for medido discretamente em intervalos de Δt , e é assim que o faremos na simulação, podemos calcular a probabilidade de encontrarmos um sistema no estado ν no tempo $t + 1$ via a equação mestra (3.3):

$$\frac{w_\nu(t+1) - w_\nu(t)}{(t+1) - t} = \sum_\alpha w_\alpha(t)R(\alpha \rightarrow \nu) - \sum_\alpha w_\nu(t)R(\nu \rightarrow \alpha) \Rightarrow$$

$$w_\nu(t+1) = \sum_\alpha w_\alpha(t)R(\alpha \rightarrow \nu) - \sum_\alpha w_\nu(t)R(\nu \rightarrow \alpha) + w_\nu(t). \quad (3.17)$$

Se a taxa de transição for tal que

$$\begin{aligned} R(\nu \rightarrow \alpha) &= P(\nu \rightarrow \alpha) \\ R(\alpha \rightarrow \nu) &= P(\alpha \rightarrow \nu), \end{aligned} \quad (3.18)$$

a equação (3.17) reduz-se a

$$w_\nu(t+1) = \sum_\alpha w_\alpha(t)P(\alpha \rightarrow \nu), \quad (3.19)$$

onde usamos a condição (3.16). Vemos que é possível escrever a eq. (3.19) numa forma matricial, uma vez que os w_ν podem ser encarados como elementos de uma

matriz. Sendo assim, reescrevemos essa equação, como:

$$\mathbf{w}(t + 1) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(t). \quad (3.20)$$

Nossas medidas serão feitas no equilíbrio térmico, ou seja, quando $t \rightarrow \infty$. Desse modo, no equilíbrio, a eq. (3.20) fica da forma:

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(\infty). \quad (3.21)$$

Usando, agora, a equação (3.6) e retornando à nossa notação antiga, vem

$$p_\alpha = \sum_{\nu} p_\nu P(\nu \rightarrow \alpha). \quad (3.22)$$

A equação (3.22) é solução da eq. (3.19) quando $t \rightarrow \infty$. Como queremos que a taxa de transição $P(\nu \rightarrow \alpha)$ seja tal que os estados gerados pelo processo Markoviano satisfaçam a distribuição de probabilidades dada pela eq. (3.7), basta substituí-la na eq. (3.22). Mas $P(\nu \rightarrow \alpha)$ ainda não está completamente posto. Como veremos a seguir, precisaremos de uma condição mais forte do que a eq. (3.22). Da eq. (3.19), vem:

$$\begin{aligned} \mathbf{w}(t + 2) &= \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(t + 1) \Rightarrow \\ \mathbf{w}(t + 2) &= \mathbf{P} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(t). \end{aligned}$$

Fazendo esta operação n vezes:

$$\begin{aligned} \mathbf{w}(t + n) &= \underbrace{P \cdot P \cdot P \cdot \dots \cdot P}_{n \text{ vezes}} \cdot \mathbf{w}(t) \Rightarrow \\ \mathbf{w}(t + n) &= \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(t). \end{aligned} \quad (3.23)$$

No limite $t \rightarrow \infty$, a equação (3.23) fica

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(\infty), \quad (3.24)$$

que também é solução da eq. (3.19) para $t \rightarrow \infty$, mas com o inconveniente de não garantirmos que, após uma operação \mathbf{P} sobre alguma probabilidade $\mathbf{w}(\infty)$ voltaremos à probabilidade desejada. Apenas após n operações de \mathbf{P} sobre $\mathbf{w}(\infty)$ é que retornamos à distribuição de probabilidades que estamos trabalhando. Desse modo, não podemos correr o risco de que $n \neq 1$, e isso é possível se tomarmos a condição de **balanço detalhado**, que é

$$p_\alpha P(\alpha \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \alpha). \quad (3.25)$$

Podemos ver facilmente que esta equação satisfaz a eq. (3.21) se tomarmos um somatório em ν nos dois lados e usarmos a condição (3.16).

Agora, substituindo a relação (3.7) em (3.25), vem

$$\frac{P(\alpha \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \alpha)} = \frac{p_\nu}{p_\alpha} = e^{-\beta[(E_\nu - \mu\mathcal{N}_\nu) - (E_\alpha - \mu\mathcal{N}_\alpha)]}. \quad (3.26)$$

A equação (3.26) nos diz como devem ser as relações entre as taxas de transição entre dois estados α e ν , mas a determinação de quais devem ser, exatamente, essas taxas fica a cargo de cada algoritmo em específico, dentro do método de Monte Carlo. Dentre os vários existentes hoje, usamos o **algoritmo de Metropolis** neste trabalho. Esse algoritmo visa essencialmente otimizar as taxas de transição para que nossa cadeia de estados Markoviana seja gerada no menor tempo possível. Isso é feito facilmente se tomarmos a maior taxa de transição igual ao maior valor que lhe é permitido e depois ajustarmos a outra pela relação (3.26). Assim, se $\mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha > 0$, onde $\mathcal{H}_\kappa = E_\kappa - \mu\mathcal{N}_\kappa$, a razão $P(\alpha \rightarrow \nu)/P(\nu \rightarrow \alpha)$ será menor que 1, indicando

que a maior taxa dentre as duas é $P(\nu \rightarrow \alpha)$. Sendo assim,

$$P(\nu \rightarrow \alpha) = 1, \quad (3.27)$$

que, pela (3.26), leva a

$$P(\alpha \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta[(E_\nu - \mu N_\nu) - (E_\alpha - \mu N_\alpha)]} & \text{se } \mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha > 0 \\ 1 & \text{se } \mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha < 0. \end{cases} \quad (3.28)$$

A equação (3.28) é a última peça do nosso quebra-cabeça. Ela diz exatamente qual devem ser as taxas de transição entre os estados para que tenhamos um conjunto destes, os mais relevantes para o nosso problema, gerados por um processo Markoviano e que satisfaçam a distribuição de probabilidades do *ensemble grand* canônico, dada pela (3.7). Devemos tomar cuidado de selecionar os estados apenas quando o sistema estiver em equilíbrio, quando a equação (3.5) passa a ser satisfeita. Assim, tendo \mathbf{P} , deve-se usar a equação (3.19) sendo a condição de $t = \infty$ dada quando $w_\alpha = \text{constante}$ e só a partir daí é que passamos a usar a (3.21) para selecionar os estados. Discutiremos esse tema em mais detalhes na seção seguinte.

Após todo esse trabalho devemos ainda nos perguntar se a (3.28) descreve fielmente um processo termodinâmico. Sabemos que todo sistema físico será mais estável quanto menor for sua energia e isso é levado em conta nessa equação uma vez que ela *sempre* aceita transições para estados cuja energia é menor do que a do anterior. Mas e quando a variação de energia entre um estado inicial e um final for positiva? Vemos da (3.28) que há uma probabilidade $P(\alpha \rightarrow \nu) = \exp\left[-\frac{1}{k_B T} (\mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\alpha)\right]$ de se aceitar essa transição. Essa probabilidade simula as *flutuações térmicas* e, como podemos constatar, é maior quanto maior for a temperatura do sistema, como se é esperado, pois as partículas, agitadas, tendem a não ir para seu estado de menor energia.

3.3 Algoritmo de Metropolis no gás de rede

Nesta seção veremos como se trabalha com toda a teoria vista até agora, aplicada ao nosso problema de construir o diagrama de fases de um gás de rede com interações competitivas.

No capítulo anterior, propusemos o Hamiltoniano dado pela equação (2.1), que é

$$\mathcal{H} = -V_1 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - V_2 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_i \sigma_i,$$

onde fizemos uma aproximação que substituíamos o número de ocupação de cada sítio de uma dada sub-rede, pela média do número de ocupações de todos os sítios dessa sub-rede, equação (2.11). Lidaremos agora com a equação (2.1) diretamente e veremos quais informações novas isso pode nos trazer, além das transições de fase.

3.3.1 O programa - uma visão geral

Antes de mostrarmos detalhes do processo de simulação, gostaríamos de dar uma visão geral e qualitativa do programa que foi usado por nós com seus passos principais, representado pela figura (3.1). Depois, nas sub-subseções que seguem, explicaremos mais extensivamente como cada parte trabalha.

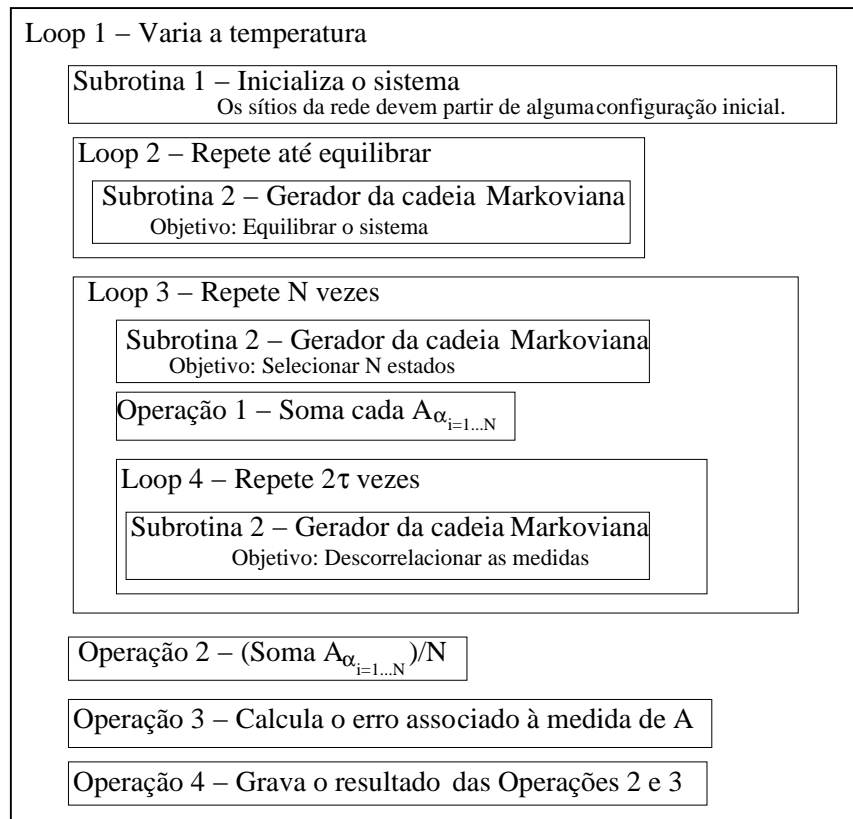


Figura 3.1: Esquema do programa

3.3.2 O programa aplicado ao gás de rede - como funciona cada parte

Bem como fizemos no capítulo anterior, cada sítio é representado por um σ_i que pode ser 1 ou 0, dependendo de ser um sítio ocupado ou não, respectivamente. A rede, de tamanho $L \times L$, é representada aqui por uma matriz $L \times L$ cujos elementos são os σ_i . As condições de contorno também foram mantidas: O sítio (i, L) é vizinho do sítio $(i, 1)$ e o sítio (L, j) é vizinho do sítio $(1, j)$. Aqui ainda mantemos a divisão da rede em quatro sub-redes entrelaçadas como mostrado na figura (2.10).

Iremos obter a densidade e o calor específico via simulação Monte Carlo para verificar se as transições se assemelham ou não às apresentadas via análise de campo

médio. Simultaneamente analisaremos o perfil de densidade próximo à criticalidade.

Loop 1 - Variando a temperatura

Esse loop envolve todo o programa. Uma vez fixadas as temperaturas inicial, final e sua variação, todo o programa será repetido para cada temperatura, até que o seu valor final seja alcançado.

Subrotina 1 - Inicializando o sistema

Essa subrotina gera uma configuração inicial para o sistema. Como vimos na subseção (3.2.2), um processo Markoviano deve partir de alguma configuração inicial α para, a partir daí, gerar os outros estados.

Subrotina 2 - Gerador das cadeias Markovianas

Essa subrotina é encarregada de gerar as cadeias Markovianas a partir do estado α dado pela Subrotina 1. Ela recebe o sistema numa certa configuração α e investiga o sítio (1, 1). Se ele estiver ocupado, desocupa-o, e *vice-versa*. Depois calcula-se a diferença do Hamiltoniano $\Delta\mathcal{H}$, com a equação (2.1), devido a essa mudança e, se $\Delta\mathcal{H} < 0$, o sítio permanece modificado. Agora, se $\Delta\mathcal{H} > 0$, o programa gera um número aleatório entre 0 e 1 e, se este for menor do que $\exp[-(1/k_B T)\Delta\mathcal{H}]$ o sítio permanece modificado, senão, volta ao estado anterior. Note que acabamos de aplicar a equação (3.28). Depois de feito isso com o sítio (1, 1), a subrotina passa para o (1, 2), depois (1, 3), percorrendo todos os sítios da rede. Depois de ter percorrido todos os sítios da rede, essa subrotina terá gerado um estado fisicamente relevante.

Loop 2 - Equilibrando o sistema

Esse loop repetirá a Subrotina 2 até equilibrar o sistema. Enquanto a taxa de probabilidade de transição for diferente de zero, o programa não deve sair do

Loop 2. Mas como saber isso? Se $dw_\alpha/dt \neq 0$, pela (3.3), vemos que há uma descompensação entre as taxas de entrada e saída do sistema em um certo estado α e isso fará com que qualquer grandeza que estivermos medindo tenda a aumentar, ou diminuir o seu valor até, quando $dw_\alpha/dt = 0$, estabilize e oscile em torno de um valor médio. Mostramos nas figuras (3.2) e (3.3) a energia e a densidade do gás de rede, definida como a soma das densidades das quatro sub-redes,

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4, \quad (3.29)$$

em função dos *passos Monte Carlo*, que são o número de vezes que se repete a Subrotina 2. A rede é de tamanho 50x50, onde todos os sítios iniciaram estando preenchidos (estado α), com potencial químico $\mu = 0.60$, na temperatura $\bar{T} = k_B T = 0.42$. **Todos os gráficos desse capítulo foram feitos com as interações $\mathbf{V}_1 = \mathbf{1}$ e $\mathbf{V}_2 = -\mathbf{1}$.** Nestes gráficos é claro que a energia e a densidade se estabilizam em torno do 125^o passo Monte Carlo [MC], o que indica o equilíbrio do sistema a partir de então.

Vamos explorar mais à frente o tema *transição de fase*, o que torna a parte de equilíbrio um pouco mais delicada. As figuras (3.2) e (3.3) foram feitas com o sistema justamente na temperatura próxima à de transição de fase.

Nas figuras (3.4) - (3.7) estão mostradas as equilibrações da energia e da densidade para as redes 20x20 e 10x10 na temperatura $\bar{T} = 0.44$ para a rede 10x10 e $\bar{T} = 0.43$ para a 20x20, com o potencial químico $\mu = 0.60$ para ambas. Vemos que quanto menor a rede menor o tempo necessário para equilibrar o sistema uma vez que há menos sítios para se investigar até o sistema atingir a configuração de equilíbrio térmico. A rede 20x20 equilibra no 95^o passo MC, enquanto que a rede 10x10 no 30^o. Uma característica bastante marcante é que, à medida que diminuimos o tamanho da rede, as grandezas medidas flutuam mais em torno da posição de equilíbrio. Este é um efeito de *tamanho finito* [1] que se apresenta bastante

ressaltado na transição de fase. Discutiremos esse assunto na seção de transição de fase.

Para efeito de comparação, montamos a figura (3.8), que mostra o equilíbrio da energia da rede 50x50 fora da região crítica com os mesmos parâmetros usados para se fazer o gráfico (3.2). Comparando esta figura com a figura (3.2) vemos que o equilíbrio fora da região crítica ($\overline{T} = 0.30$) se dá bem antes (65^0 passo MC) do que dentro dela (125^0 passo MC).

Loop 3 - Escolhendo estados e medindo grandezas

Uma vez chegado aqui, nosso sistema já está em equilíbrio. Assim, podemos selecionar, dentre os muitos possíveis, os estados com os quais faremos as médias das grandezas medidas. Toda vez que o programa chama a Subrotina 2, esta gera um estado final que fará parte de uma cadeia Markoviana. Neste Loop chamamos essa subrotina N vezes gerando, desse modo, N estados. Isso significa “escolher” os estados relevantes do sistema. Cada vez que um desses estados α_i é gerado, calculamos uma grandeza A_{α_i} associada à esse estado, que no nosso problema foram a densidade de toda a rede, dada por $\rho^{\alpha_i} = \sum_{k=1}^{L^2} \sigma_k^{\alpha_i}$, e a energia, calculada pela equação (2.1). Contudo, entre um estado e outro gerado, deve-se *descorrelacionar* o sistema, que é desvincular a próxima medida da anterior, a fim de que sejam **independentes**. Isso é feito no Loop 4, que veremos a seguir.

Loop 4 - Descorrelacionando o sistema

Aqui encontramos uma variável nova até então. Estamos falando do tempo de correlação τ , que é o tempo mínimo para que uma medida esteja razoavelmente descorrelacionada da anterior. Para o calcularmos, traçamos a função de autocorrelação

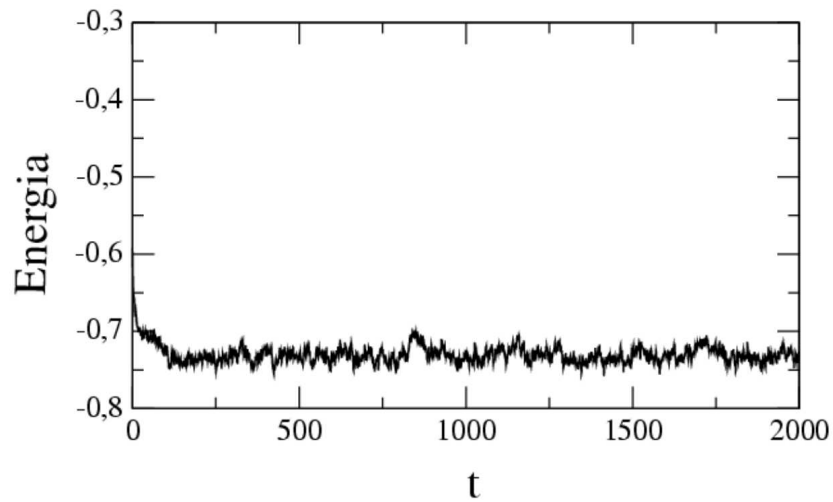


Figura 3.2: Energia - Rede 50x50

Gráfico da energia em função do tempo, medido em passos MC. Vemos que o sistema apresenta um comportamento transiente até o 125^o passo e, a partir daí, estabilizando em equilíbrio térmico. O tamanho da rede é de 50x50, potencial químico $\mu = 0.60$ e temperatura $\bar{T} = 0.42$, próxima à transição de fase.

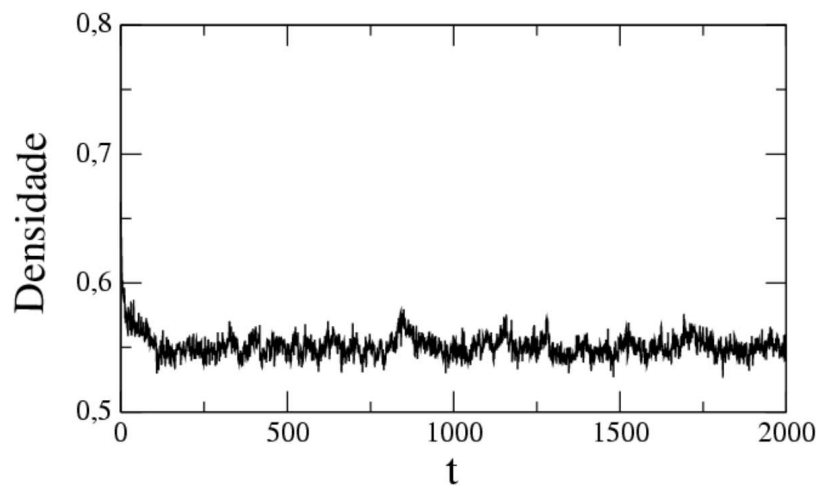


Figura 3.3: Densidade - Rede 50x50

Temos aqui o gráfico da densidade de toda a rede em função do tempo para o mesmo caso da figura 3.2. O sistema equilibra quando $t = 125$ passos MC.

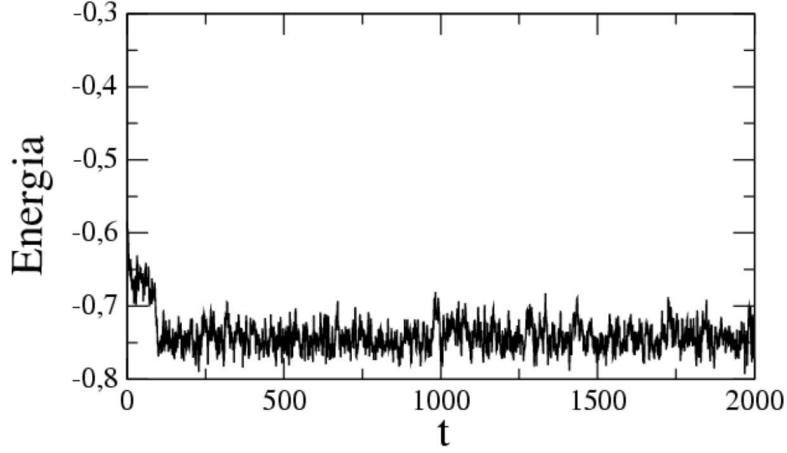


Figura 3.4: Energia - Rede 20x20

Temos aqui a energia em função do tempo para um rede 20x20. Vemos que após 95 passos MC, o sistema entra em equilíbrio térmico. Para este gráfico usamos $\mu = 0.60$ com o sistema na temperatura $\bar{T} = 0.43$.

da densidade normalizada pelo seu valor em $t = 0$, dada por [1],

$$\chi(t) = \frac{1}{t_{m\acute{a}x} - t} \sum_{\tilde{t}=0}^{t_{m\acute{a}x}-t} \rho(\tilde{t})\rho(\tilde{t} + t) - \left[\frac{1}{t_{m\acute{a}x} - t} \sum_{\tilde{t}=0}^{t_{m\acute{a}x}-t} \rho(\tilde{t}) \right] \left[\frac{1}{t_{m\acute{a}x} - t} \sum_{\tilde{t}=0}^{t_{m\acute{a}x}-t} \rho(\tilde{t} + t) \right], \quad (3.30)$$

em função do tempo, cuja unidade é passo MC, como mostrado na figura (3.10). Essa função mede o quão correlacionada está a rede num tempo \tilde{t} em relação ao tempo anterior t . Assim, quanto maior $\chi(t)$ mais correlacionado está o sistema. Temos $t_{m\acute{a}x}$ como sendo o tempo máximo em que ficamos selecionando estados, ou seja, medindo ρ . As figuras (3.9), (3.10) e (3.11) referem-se à função de autocorrelação das redes de tamanhos 50x50, 20x20 e 10x10 com potencial químico $\mu = -0.60$ na temperaturas $\bar{T} = 0.44$, $\bar{T} = 0.45$ e $\bar{T} = 0.46$ respectivamente. Essas temperaturas são próximas às temperaturas de transição de fase para cada rede.

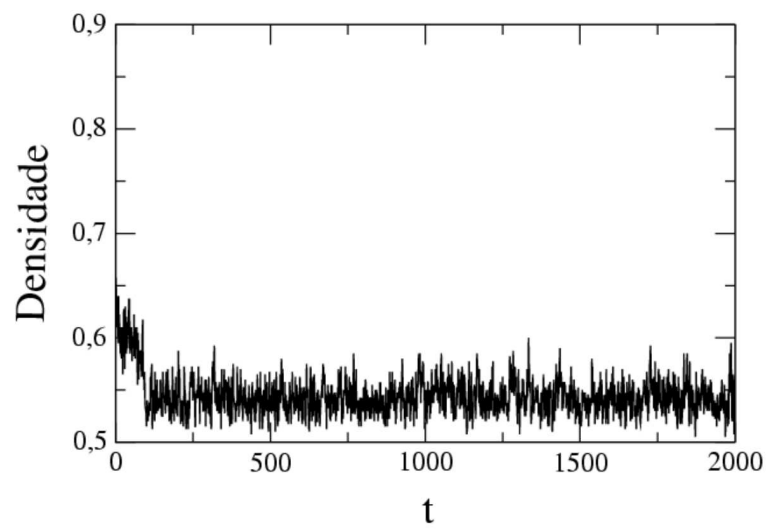


Figura 3.5: Densidade - Rede 20x20

Aqui a densidade da rede 20x20 para o mesmo caso da figura (3.4) está traçada contra o tempo. Após o 95^o passo MC a densidade equilibra, flutuando em torno de $\rho = 0.54$ aproximadamente.

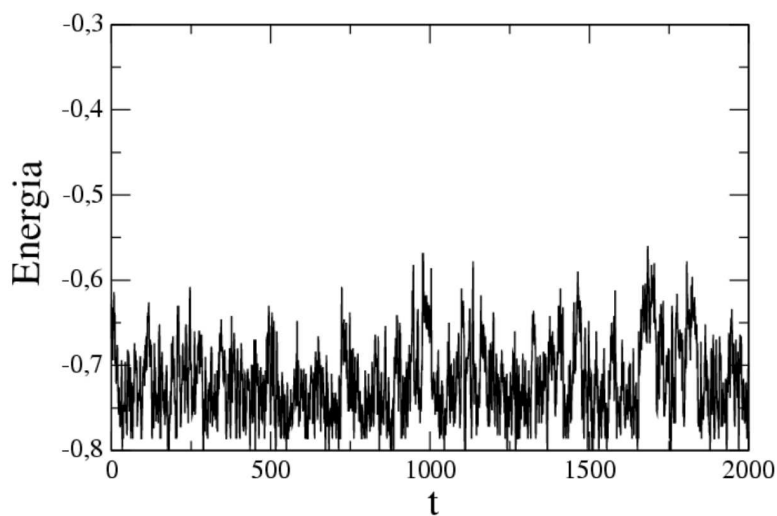


Figura 3.6: Energia - Rede 10x10

Vemos nesse gráfico a energia da rede 10x10 em função do tempo, equilibrando após 30 passos MC, na temperatura $\bar{T} = 0.44$ sob a ação de um potencial químico $\mu = 0.60$. Notamos aqui uma forte flutuação da energia em torno do valor de equilíbrio em comparação com as redes 20x20 e 50x50. Isso é devido à grande influência que o comprimento de correlação tem sobre redes pequenas, principalmente na temperatura crítica, que é a que estamos tomando aqui. Maiores detalhes sobre esse assunto serão dados na subseção destinada às transições de fase.

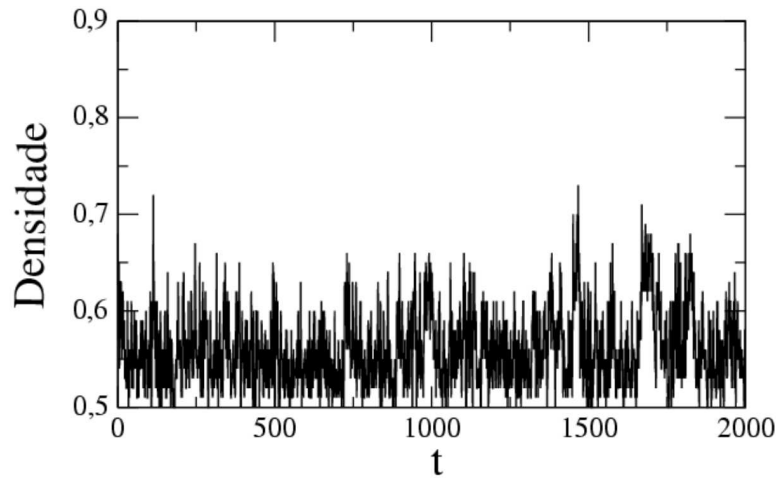


Figura 3.7: Densidade - Rede 10x10

Aqui temos a densidade da rede 10x10 para o mesmo caso da figura (3.6). As flutuações críticas fazem com que a densidade oscile fortemente em torno do seu valor de equilíbrio, dado a partir do 30^o passo MC.

O tempo de correlação é definido como o tempo para que a função de autocorrelação caia à $1/e$ do seu valor inicial. Vemos da figura (3.9) que isso se dá após $\tau = 150$ passos MC para o caso da rede 50x50. Na figura (3.10), mostramos que $\tau \approx 25$ passos MC são necessários para a rede 20x20 e em apenas $\tau \approx 7$ passos MC a rede 10x10 tem sua função de autocorrelação da densidade decaída a $1/e$ do seu valor inicial. Para garantir que a função de autocorrelação caia a um valor realmente muito pequeno, costuma-se tomar 2τ como o tempo necessário para decorrelacionar duas medidas, ou seja, fazê-las independentes uma da outra. Como pode-se ver no Loop 4, rodamos a Subrotina 2 2τ vezes **sem medir**, a cada nova medida. Assim, para a rede 50x50 rodamos o Loop 4 300 vezes entre uma medida e outra, 50 vezes para a rede 20x20 e 14 para a 10x10. Dessas figuras também fica clara a relação do tempo de correlação com o tamanho da rede: Quanto maior ela for, maior será o tempo de correlação. Isso pode ser entendido se pensarmos na função de autocor-

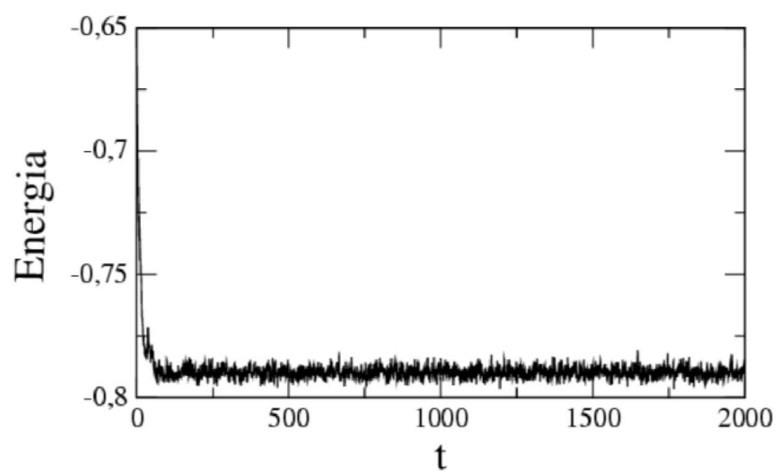


Figura 3.8: Energia fora da região crítica - Rede 50x50
 Figura da energia em função do tempo na temperatura $\bar{T} = 0.30$ e potencial químico $\mu = 0.60$. Comparando com a figura (3.2) vemos que fora da região crítica a equilibração do sistema se dá bem antes: 65 passos MC para este caso contra 125 passos MC na temperatura crítica.

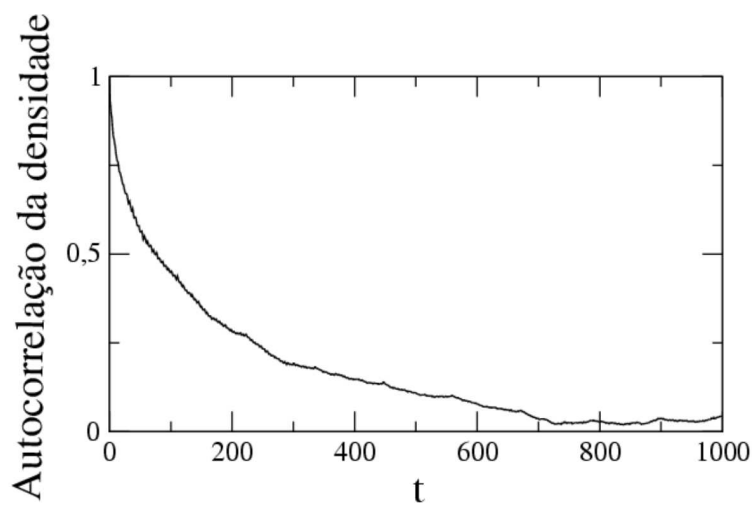


Figura 3.9: Função de autocorrelação da densidade - Rede 50x50

A função de correlação mede o quão parecido está o sistema entre dois instantes de tempo. Quanto menor ela for, mais diferente está o sistema em relação a um tempo anterior. Aqui vemos que a função de correlação normalizada pelo seu valor em $t = 0$ cai a $1/e$ do seu valor inicial em $t = \tau \approx 150$ passos MC, onde τ é o tempo de correlação. Para traçarmos este gráfico usamos $\mu = -0.60$ e o sistema estava na temperatura $\bar{T} = 0.44$, próximo à transição de fase.

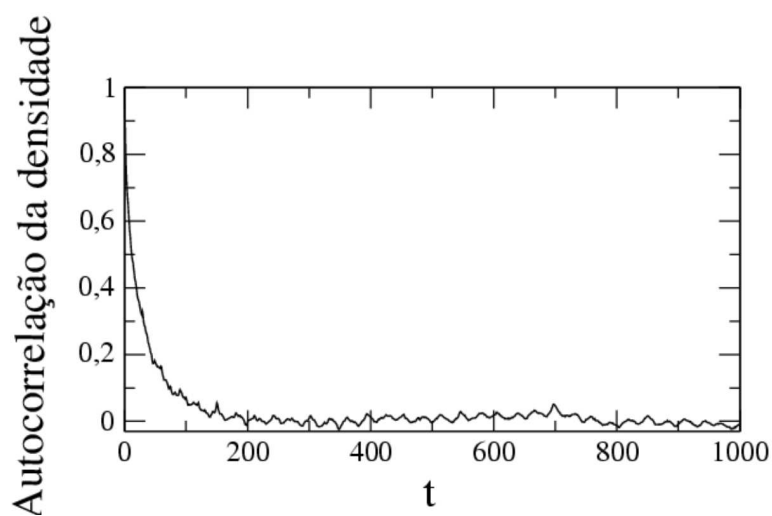


Figura 3.10: Função de autocorrelação da densidade - Rede 20x20

Função de autocorrelação da densidade em função do tempo para uma rede 20x20 com potencial químico $\mu = -0.60$ à temperatura $\bar{T} = 0.45$. Vemos que quando $t = \tau \approx 25$ passos de MC $\chi(t)/\chi(0) = 1/e$, o que caracteriza o tempo de correlação do sistema.

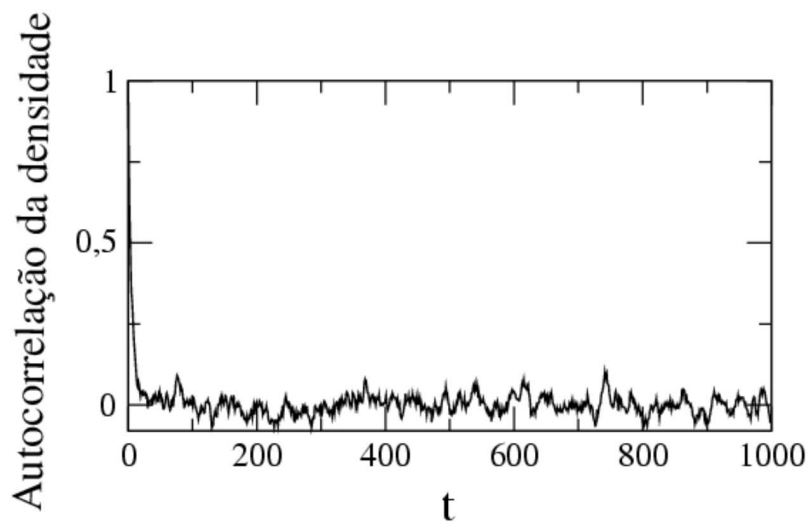


Figura 3.11: Função de autocorrelação da densidade - Rede 10x10

Vemos do gráfico da função de correlação da rede 10x10 que o tempo de correlação para este caso é $\tau \approx 7$ passos MC. Vemos que quanto menor o sistema, menor o tempo de correlação já que é preciso mudar menos sítios para fazê-lo razoavelmente diferente entre dois instantes de tempo. O sistema aqui estava na temperatura $\bar{T} = 0.46$, próximo à um ponto crítico. o potencial químico usado foi $\mu = -0.60$.

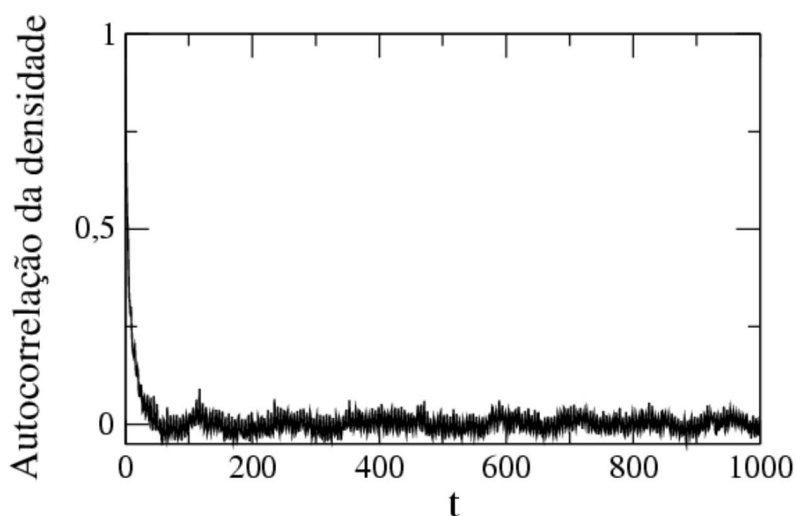


Figura 3.12: Autocorrelação da densidade longe da temperatura crítica - Rede 50x50

Comparando esta figura com a (3.9) vemos que o tempo de correlação cai muito ao nos afastarmos da temperatura crítica. Aqui o sistema está na temperatura $\bar{T} = 0.48$, enquanto que a temperatura crítica é $\bar{T} = 0.42$. A flutuação apresentada aqui em torno de $t = 0$ é devido ao aumento de temperatura, são as flutuações térmicas, como já discutimos no final da subseção (3.2.3). O potencial químico foi $\mu = -0.60$.

relação como uma função que mede o quão parecida está a rede num tempo \tilde{t} em relação à um tempo t anterior. Ora, se a rede 50x50 tem aproximadamente 6 vezes mais sítios do que a rede 20x20, é natural que se precise de um tempo maior para fazê-la diferente entre dois instantes de tempo \tilde{t} e t . Aqui, mais uma vez, usamos a temperatura crítica como referência, já que a função de correlação é muito maior nessa região. Mostramos na figura (3.12) essa função calculada na temperatura $\bar{T} = 0.48$ para a rede 50x50 e, comparando com a figura (3.9), vemos claramente a diferença entre a função de correlação calculada próxima e afastada da temperatura crítica.

Operação 2 - Fazendo a média das grandezas medidas

Aqui nós simplesmente usamos a equação (3.15) para calcularmos o valor mais provável das grandezas medidas diretamente, que para nós foram a densidade e a energia.

Ainda há outro tipo de medida, a indireta, que é feita a partir das grandezas medidas diretamente, como por exemplo o calor específico, dado por [1, 4]

$$c = \frac{\beta^2}{n} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2), \quad (3.31)$$

que é medido a partir da energia, com n sendo o número de moléculas e $\beta = 1/k_B T$.

Operação 3 - Calculando os erros

Os erros são divididos em *erros estatísticos* e *erros sistemáticos*. Os estatísticos são aqueles inerentes ao processo de medida. Não há como anular esse tipo de erro, apenas minimizá-los e estimá-los a fim de sabermos da fidelidade das medidas. Os sistemáticos ocorrem por displicência de quem faz as medidas. O erro sistemático mais comum nesse tipo de problema é não esperar que se equilibre o sistema para se fazer as medidas. Abaixo mostramos como calcular os erros estatísticos.

A *variância*, ou erro associado à densidade, que é uma quantidade primária (medido diretamente), é dado por [1, 6].

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} (\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2)}, \quad (3.32)$$

onde N é o número de medidas **descorrelacionadas**. Note que N é o mesmo encontrado no Loop 3.

O erro associado àquelas grandezas que são determinadas a partir de grandezas primárias pode ser calculado por vários métodos e mostraremos alguns deles:

1. *Método dos blocos* - Consiste em separarmos as N medidas, por exemplo, da

energia em m blocos. Calculamos o calor específico para cada bloco pela (3.31) e estimamos o erro associado entre os m valores de c pela (3.32), onde ao invés de N usaremos m , nessa equação. Esse método é mais intuitivo do que eficaz.

2. *Método do cadarço* - É como tentar ajudar-se a levantar puxando os próprios cadarços. Dos N valores da grandeza primária, sorteia-se N e faz-se uma nova amostragem de valores. Alguns poderão ser repetidos e outros nem aparecerão, mas isso é irrelevante nesse método. Repete-se esse sorteio por, no mínimo, 100 vezes, o que nos dá 100 amostras da medida primária. A seguir, calcula-se o que se deseja - um valor para cada amostragem - e determina-se o erro da grandeza secundária por meio da [1]

$$\sigma = \sqrt{\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2}. \quad (3.33)$$

3. *Método do canivete* - Para casos em que há menos de 100 medidas, esse método é o mais eficaz. Das N grandezas primárias, corta-se a primeira e calcula-se a grandeza secundária com as outras $N - 1$ que restaram. Depois, coloca-se a primeira media no lugar e retira-se a segunda e, de novo, calcula-se com as $N - 1$ que restaram. Para cada i - ésima medida retirada, temos uma medida secundária B_i calculada. O erro associado à B é [1], finalmente,

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (B_i - B)^2} \quad (3.34)$$

Para o nosso problema, o método mais indicado é o segundo, uma vez que facilmente passamos das 100 medidas da grandeza primária.

Mostramos nas figuras (3.13), (3.14) e (3.15) os gráficos do calor específico das redes 50x50, 20x20 e 10x10 sob a ação de um potencial $\mu = -0.50$ com as barras de erro calculadas pelo método do cadarço fazendo 200 reamostragens. Note co-

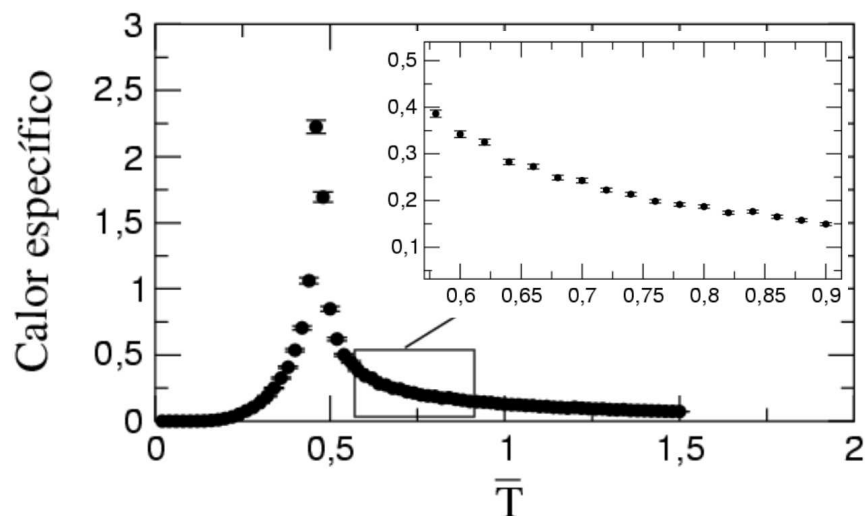


Figura 3.13: Calor específico com barras de erro - Rede 50x50
 Como vemos nesse gráfico, o erro aumenta muito na região de divergência. Esse efeito é devido às flutuações críticas que fazem as grandezas, como a energia por exemplo, flutuarem fortemente nessa região. Esse assunto será mais explorado na subseção transições de fase. Mostramos também uma ampliação onde vemos que, apesar de pequenas, as barras de erro estão lá. O potencial químico aqui foi $\mu = -0.50$.

mo as barras de erro são maiores na região do pico. Isso é devido às flutuações críticas, como explicaremos na seção destinada às transições de fase. Tomamos propositalmente poucos pontos nesses gráficos para não carregá-los visualmente, uma vez que o objetivo é mostrar a ordem de grandeza das barras de erro associadas ao calor específico. Para se ter uma idéia, o intervalo de temperatura utilizado aqui foi $\Delta T = 2 \cdot 10^{-2}$, enquanto tomamos o valor de $\Delta T = 10^{-4}$ nas simulações reais.

Como exemplo do erro associado a uma medida direta, traçamos os gráficos mostrados nas figuras (3.16), (3.17) e (3.18), das densidades com as barras de erro em função da temperatura para os três casos de rede que estamos trabalhando. Vemos que o erro associado à esse tipo de medida é muito pequeno podendo ser representado pelo próprio tamanho dos pontos usados na representação do gráfico.

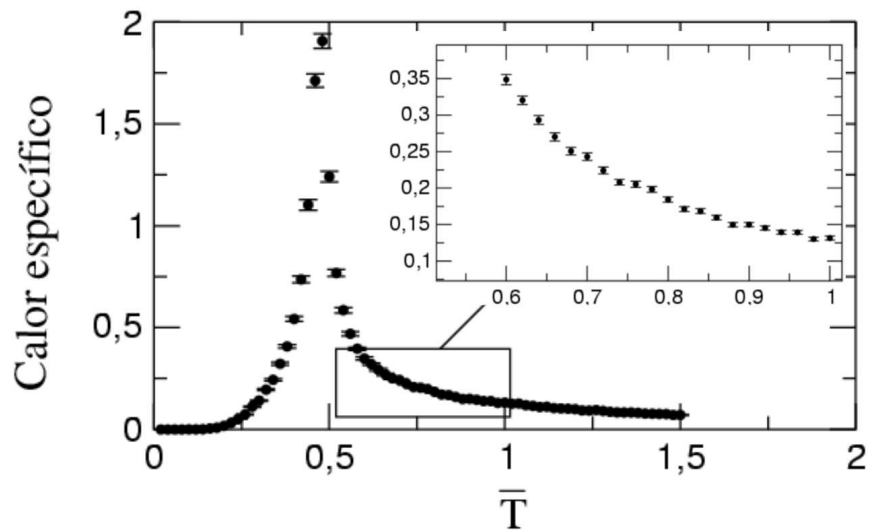


Figura 3.14: Calor específico com barras de erro - Rede 20x20
Calor específico em função da temperatura. O potencial químico a que o sistema estava submetido foi $\mu = -0.50$.

Operação 4 - Gravando os resultados

Por último, gravamos os resultados em arquivos de dados (arquivo.dat).

3.3.3 Transição de fase

Como vimos no capítulo anterior, à medida que variamos a temperatura, para cada valor de potencial químico, podem ocorrer transições de fase. Nas simulações, a região em torno da temperatura crítica é delicada de se trabalhar, pois o sistema fica fortemente correlacionado. Nesta temperatura, o sistema ocupa e desocupa seus sítios em blocos implicando numa grande flutuação das grandezas medidas. Vemos facilmente como isso deve influenciar o calor específico, dado pela (3.31), pois c_v mede justamente as flutuações na energia. Essas fortes flutuações são ditas as flutuações críticas. Como a flutuação aumenta, o erro aumenta e, para mantê-lo num padrão razoável, somos obrigados a aumentar significativamente o número de

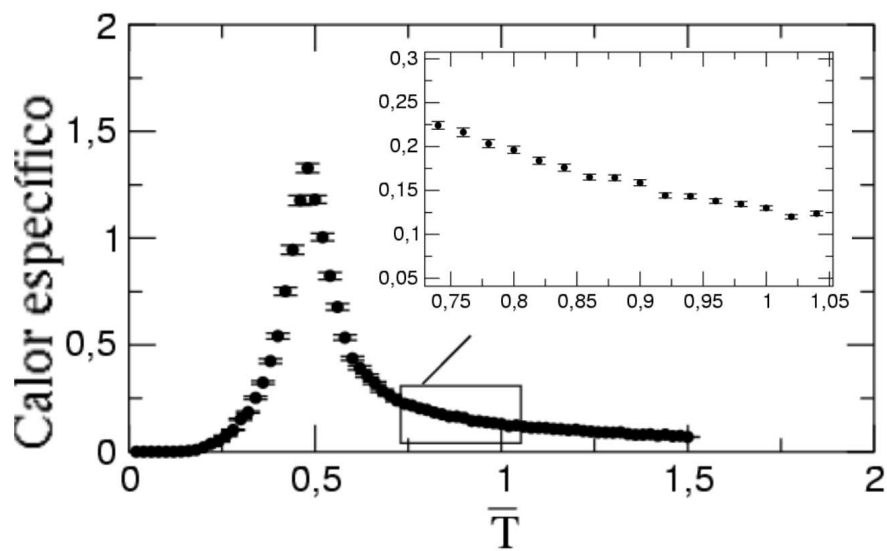


Figura 3.15: Calor específico com barras de erro - Rede10x10
Barras de erro associadas ao calor específico, tanto maiores quanto mais perto do pico, região de transição de fase. O potencial químico foi $\mu = -0.50$.

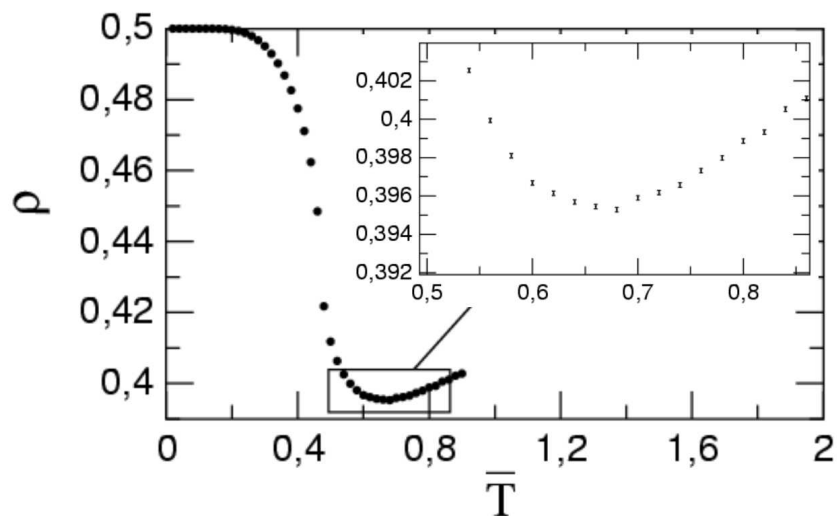


Figura 3.16: Densidade com barras de erro - Rede 50x50
 Como vemos desse gráfico, o erro associado a uma medida direta é muito pequeno. As barras de erro, de tão pequenas, só podem ser vistas na ampliação do gráfico. À medida que diminuimos o tamanho da rede, o erro tende a aumentar por conta do maior efeito que as flutuações críticas têm sobre redes menores. Aqui está traçada a densidade em função da temperatura. O potencial químico aqui foi $\mu = -0.50$.

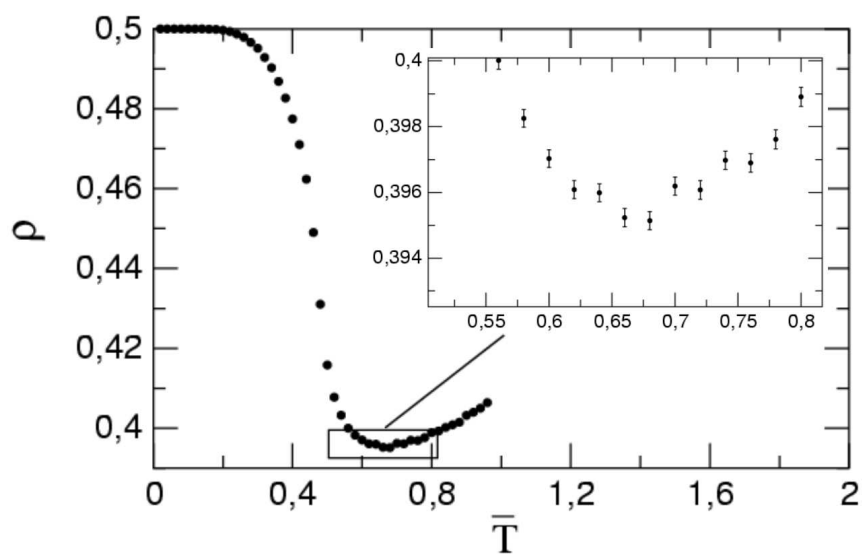


Figura 3.17: Densidade com barras de erro - Rede 20x20
 Com um pouco de paciência é possível ver que o erro é maior com a diminuição da rede. Na rede 10x10 isso é mais visível.

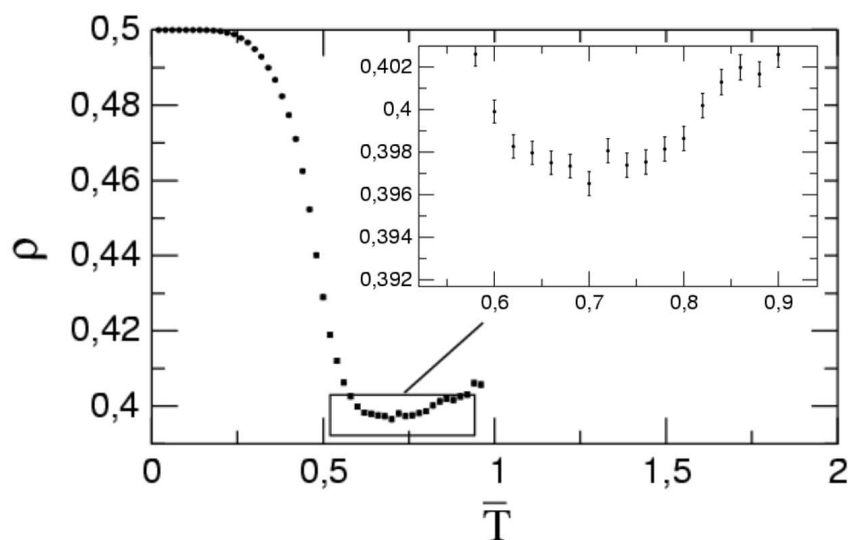


Figura 3.18: Densidade com barras de erro - Rede 10x10
 O erro associado às medidas em geral na rede 10x10 tende a ser maior do que nas redes 20x20 e 50x50, devido à forte influência que as flutuações têm em redes menores.

estados escolhidos N no Loop 3 a fim de termos uma média mais acurada nessa região o que torna, obviamente, a simulação muito mais lenta. A decorrelação do sistema também deve ser feita com base na região crítica, pois, como já falamos, a correlação do sistema aumenta muito nessa região, como foi visto quando comparamos as figuras (3.9) e (3.12). Outro problema enfrentado na região crítica é o equilíbrio do sistema, que demora bem mais do que nas outras faixas de temperatura. Assim, deve-se tomar um tempo de equilíbrio com base na região crítica para garantir que o mesmo estará sempre em equilíbrio antes de medir o que se queira, como podemos ver das figuras (3.2) e (3.8).

Uma característica importante advinda do tamanho da rede na região crítica vem do grande comprimento de correlação nessa região. Numa rede pequena, o comprimento de correlação alcança uma maior porcentagem de sítios do que numa rede grande, fazendo com que as flutuações críticas sejam tanto mais fortes quanto menor o tamanho da rede, como vemos nas figuras (3.2) - (3.7).

As grandezas que dependem diretamente da flutuação do sistema mostram características importantes dele, principalmente na região crítica. Desse modo, mostramos nas figuras (3.19), (3.20) e (3.21) os gráficos do calor específico em função da temperatura, onde suprimimos as barras de erro a fim de uma melhor visualização, para as redes de tamanhos 50×50 , 20×20 e 10×10 . Aqui usamos $N=15000$ na região próximo à transição de fase ($0.42 < \bar{T} < 0.76$) e $N=1000$ para todas as outras temperaturas nas redes 20×20 e 10×10 . Para a rede 50×50 usamos $N=5000$ próximo à região crítica e $N=1000$ para as outras regiões, pelo fato de a simulação ficar muito demorada nesse tamanho de rede. O potencial químico usado foi $\mu = -0.50$ e o tempo para equilibrar o sistema foi de 1000 passos MC em todos os casos. Para a rede 50×50 usamos ainda um intervalo de temperatura bem menor do que o usado nas redes 20×20 e 10×10 , o que nos deu muito menos pontos no gráfico do calor específico, mais uma vez, a fim de diminuir o grande tempo de simulação que 2500 sítios exigem. Apesar disso, nossos resultados não ficaram comprometidos uma vez

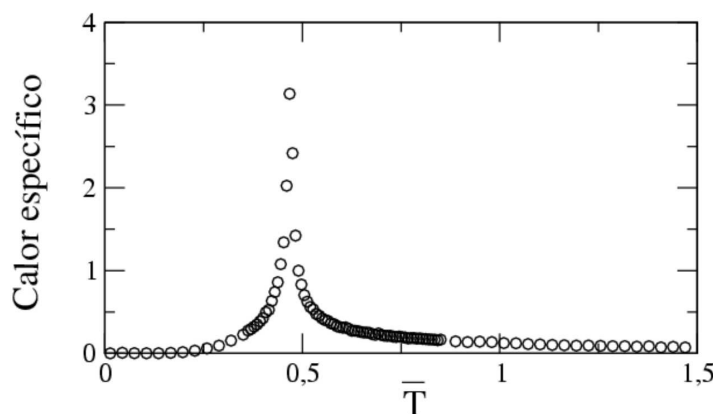


Figura 3.19: Calor específico - Rede 50x50

O calor específico mede essencialmente a flutuação da energia do sistema. Quando esta aumenta muito, temos um aumento do calor específico. Na temperatura de transição de fase o sistema apresenta uma forte flutuação das suas grandezas e encontramos um pico no calor específico caracterizando essa temperatura, que aqui foi em $\bar{T} = 0.46 \pm 0.02$. O erro vem da variação de temperatura utilizada: $\Delta\bar{T} = 2.10^{-2}$. O potencial químico foi $\mu = -0.50$.

que, mesmo sendo um intervalo de temperatura menor, ainda foi muito pequeno: $\Delta\bar{T} = 2.10^{-2}$, contra $\Delta\bar{T} = 10^{-4}$ nas redes 10x10 e 20x20.

Vemos da figura (3.19) que o calor específico apresenta um pico em $\bar{T} = 0.46 \pm 0.02$, o que caracteriza uma forte flutuação da energia e, por sua vez, uma transição de fase. Como o calor específico é uma segunda derivada do grande potencial, diz-se que foi uma transição de segunda ordem. Nas redes 20x20 e 10x10 as transições ocorrem em $\bar{T} = 0.4770 \pm 0.0001$ e $\bar{T} = 0.4800 \pm 0.0001$ respectivamente

Mas como saber de qual para qual fase foi essa transição? É fácil sabermos se olharmos os gráficos das densidades por sítio das quatro sub-redes, por exemplo, da rede 20x20, como mostrados nas figuras (3.22) - (3.25). Vemos que na região onde $\bar{T} > 0.4770$, $\rho_1 \approx \rho_2 \approx \rho_3 \approx \rho_4 \approx 0.4$, que caracteriza a fase Fluido, lembrando que $\mu < 0$, o que induz a uma fuga de moléculas do sistema, fazendo com que as

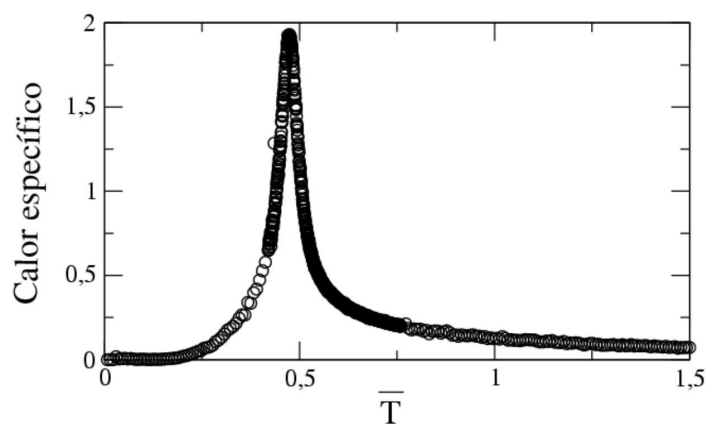


Figura 3.20: Calor específico - Rede 20x20

Aqui temos o calor específico em função da temperatura para uma rede 20x20, cujo potencial químico $\mu = -0.50$. Vemos que o calor específico diverge quando $T = 0.4770 \pm 0.0001$ caracterizando uma transição de fase.

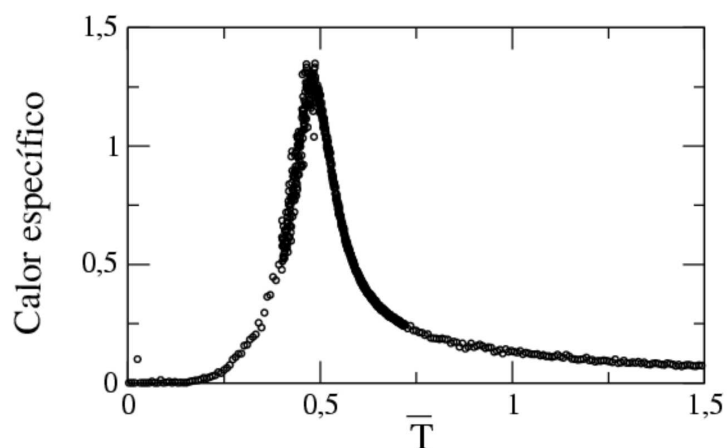


Figura 3.21: Calor específico -Rede 10x10

Aqui a temperatura de transição é $\bar{T} = 0.4800 \pm 0.0001$. O potencial químico a que o sistema estava submetido foi $\mu = -0.50$.

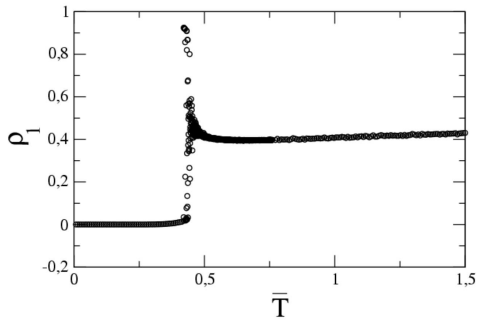


Figura 3.22: Sub-rede 1
A densidade da sub-rede 1 vai para zero após a transição em $\bar{T} = 0.4770 \pm 0.0001$.

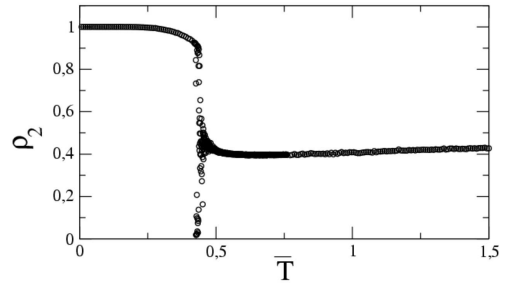


Figura 3.23: Sub-rede 2
A densidade da sub-rede 2 vai para 1 após a transição em $\bar{T} = 0.4770 \pm 0.0001$.

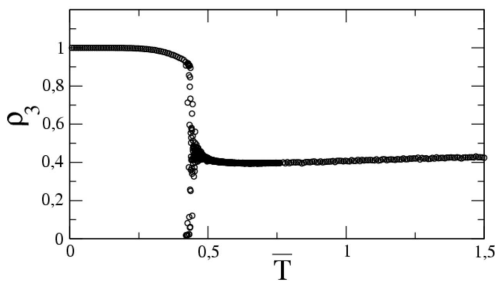


Figura 3.24: Sub-rede 3
A densidade da sub-rede 3 vai para 1 após a transição em $\bar{T} = 0.4770 \pm 0.0001$.

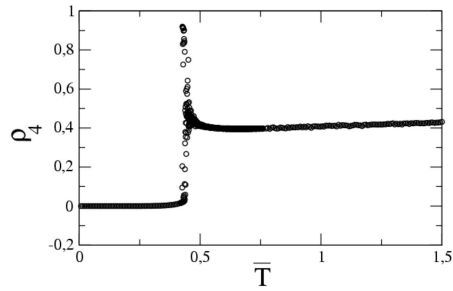


Figura 3.25: Sub-rede 4
A densidade da sub-rede 4 vai para zero após a transição em $\bar{T} = 0.4770 \pm 0.0001$.

densidades das sub-redes fiquem um pouco abaixo de 0.5 nessa fase. Para $0 < \bar{T} < 0.4770$ temos $\rho_1 = \rho_4 = 0$ e $\rho_2 = \rho_3 = 1$ que, pela tabela (2.1), vemos que o sistema está na fase líquido diluto. Assim, reconhecemos a transição *fluido* \leftrightarrow *líquido diluto* na temperatura $\bar{T} = 0.4770 \pm 0.0001$ para um potencial químico $\mu = -0.50$.

Após repetir esses passos para vários valores de potenciais químicos diferentes, é possível encontrar os pontos críticos do gás de rede via simulação numérica.

Outra forma de se investigar possíveis transições de fase é fixar a temperatura

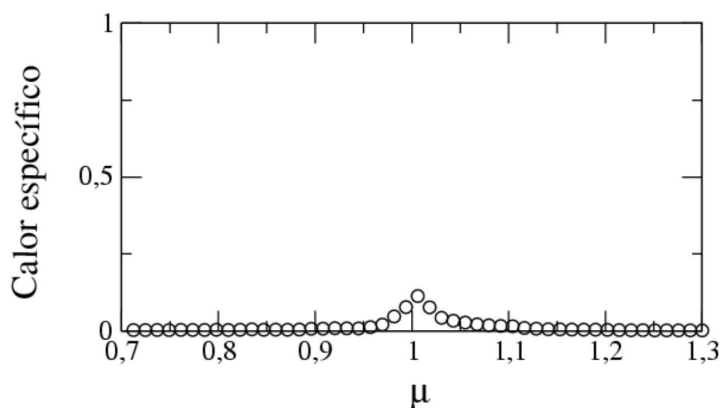


Figura 3.26: Calor específico variando o potencial químico - Rede 50x50

Ao invés dos picos apresentados nas figuras (3.19), (3.20) e (3.21), vemos aqui uma pequena lombaa ao calcularmos o calor específico variando o potencial químico na temperatura $\bar{T} = 0.1$. Claramente há algum efeito em torno de $\mu = 1$, provavelmente uma transição de 1^o ordem.

num valor e fazer variar o potencial químico. Fizemos isso para as redes 50x50, 20x20 e 10x10 em intervalos de $\Delta\mu = 10^{-2}$ e mostramos os gráficos do calor específico de cada rede nas figuras (3.26), (3.27) e (3.28) respectivamente, na temperatura $\bar{T} = 0.1$.

Nitidamente, esses gráficos são diferentes dos mostrados nas figuras (3.19), (3.20) e (3.21), onde encontramos transições de 2^a ordem. Os gráficos das figuras (3.26), (3.27) e (3.28) **não** apresentam um pico, como em (3.19), (3.20) e (3.21), apenas uma pequena lombaa indicando algum efeito em torno de $\mu = 1$, mas **não** caracterizando uma transição contínua. Isso é um sinal de que essa transição é de 1^a ordem. Assim, investigamos a primeira derivada do grande potencial, a densidade, para as três redes (10, 20 e 50) como mostramos nas figuras (3.29), (3.30) e (3.31). Essas sim, apresentam uma queda brusca, caracterizando, assim, a transição de 1^a ordem. Esse queda na densidade é bastante evidente na rede 50x50, como podemos ver na figura

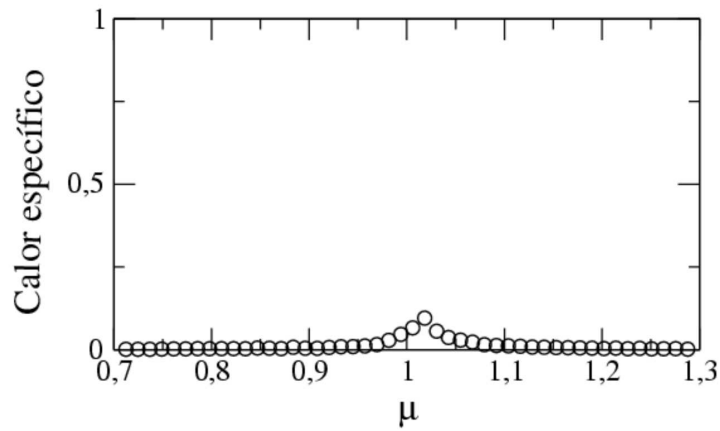


Figura 3.27: Calor específico variando o potencial químico - Rede 20×20
 Aqui também vemos a lomba formada em torno de $\mu = 1$ para a rede 20×20 . Neste caso, o sistema também está na temperatura $\bar{T} = 0.1$.

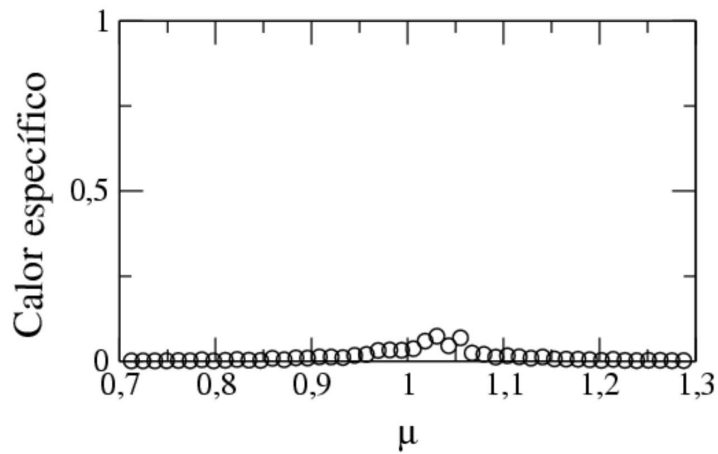


Figura 3.28: Calor específico variando o potencial químico - Rede 10×10
 Na temperatura $\bar{T} = 0.1$, calculamos o calor específico da rede 10×10 variando o potencial químico. Vemos algum efeito próximo à $\mu = 1$.

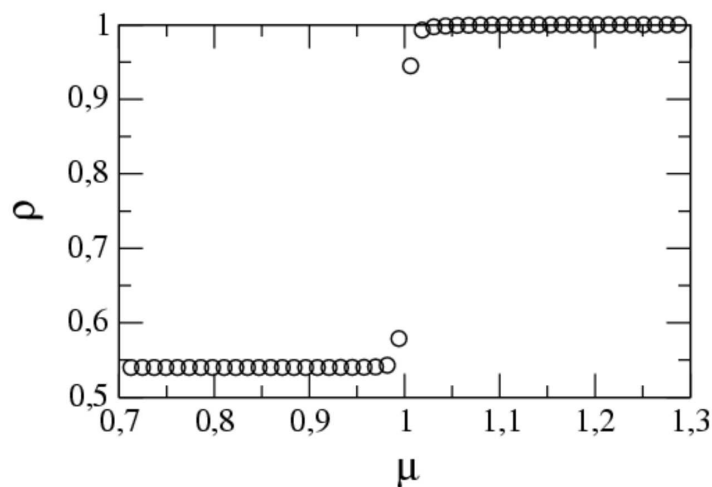


Figura 3.29: Densidade da rede 50x50 variando o potencial químico
 Vemos que em $\mu = 1$ a densidade da rede 50x50 apresenta uma variação brusca. Isso é característica de uma transição de primeira ordem.

(3.29), sendo atenuada nas redes menores, principalmente na 10x10, devido a um efeito de tamanho finito. É fácil ver que houve uma transição entre as fases líquido diluto e líquido denso uma vez que a densidade das redes, definida como a soma das densidades das quatro sub-redes, eq. (3.29), vai a 1 quando $\mu > 1$.

Fazendo essa investigação para vários valores de temperatura, encontramos uma linha de transição de 1ª ordem em $\mu = 1$ entre as fases líquido diluto e líquido denso e outra em $\mu = -1$ entre as fases de líquido diluto e gás. A seção seguinte destina-se a mostrar o diagrama de fases completo: com os pontos críticos, as linhas de 1ª ordem e mais um efeito novo, a anomalia na densidade.

Até aqui falamos em como lidar e reconhecer quando o sistema apresenta uma transição de fase. Mas como ele se comporta quando **não há** uma transição? A seguir, mostramos as figuras (3.32), (3.33) e (3.34) que são os gráficos das densidades de toda a rede das redes 50x50, 20x20 e 10x10 respectivamente para um potencial

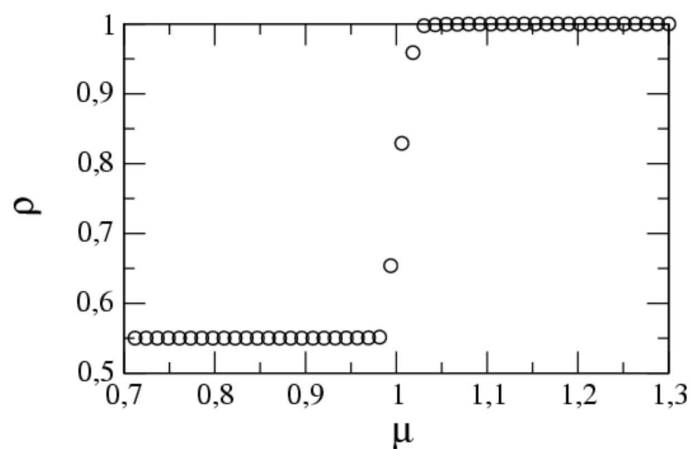


Figura 3.30: Densidade da rede 20x20 variando o potencial químico

Aqui, vemos uma forte variação da densidade em $\mu = 1$ na rede 20x20.

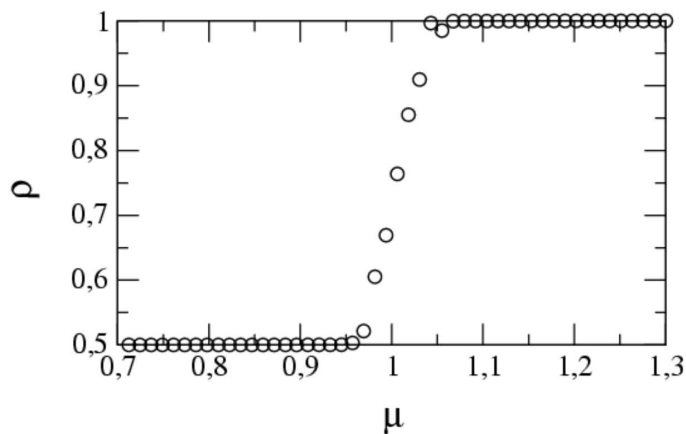


Figura 3.31: Densidade da rede 10x10 variando o potencial químico

Como a variação brusca se dá na primeira derivada do grande potencial, e não na segunda derivada como vemos na figura (3.28), isso indica uma transição de primeira ordem.

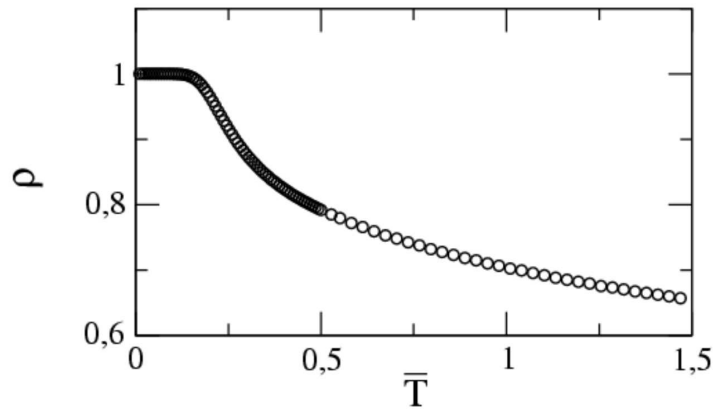


Figura 3.32: Densidade da rede 50x50 - Passagem suave
Para um potencial químico $\mu = 1.1$ não vemos, para nenhum valor de temperatura, uma transição brusca da densidade. Apenas uma variação suave entre os valores das densidades das fases líquido diluto e líquido denso.

químico $\mu = 1.1$. Vemos que não existe uma variação brusca na densidade, caracterizando uma passagem suave entre as fases fluido e líquido denso, sem podermos delimitar uma fronteira entre essas duas fases.

3.4 Diagrama de fases e anomalia na densidade

Nessa seção veremos quais as diferenças encontradas entre o diagrama de fases obtido com a aproximação de campo médio e com o da simulação para as três rede trabalhadas: 50x50, 20x20 e 10x10.

3.4.1 Anomalia na densidade

Com as simulações um novo resultado aparece: A anomalia na densidade.

Traçamos o gráfico de ρ versus T mostrado na figura (3.35) e vemos que, à medida que diminuimos a temperatura, a densidade da rede aumenta até uma certa

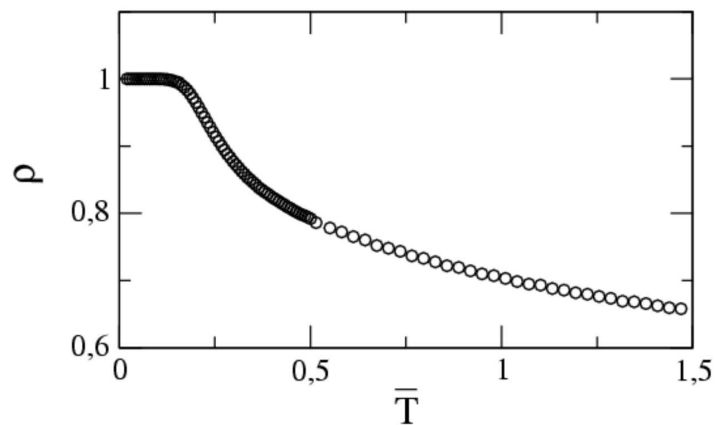


Figura 3.33: Densidade da rede 20x20 - Passagem suave
O gráfico da passagem suave entre as fases líquido diluto e líquido denso para a rede 20x20 é idêntico ao da rede 50x50.

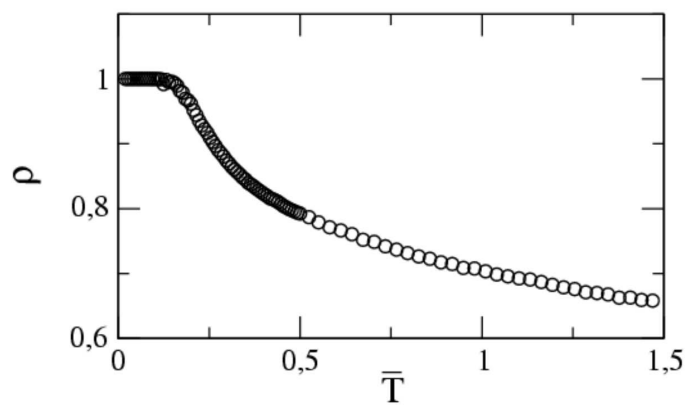


Figura 3.34: Densidade da rede 10x10 - Passagem suave
Aqui, o gráfico da densidade da rede 10x10 também é idêntico ao da rede 50x50 para um potencial químico $\mu = 1.1$.

temperatura, onde possui um máximo, e depois diminui antes de sofrer a transição de fase. Isso não era esperado que ocorresse já que, quando se diminui a temperatura, a entropia do sistema também diminui, permitindo que o potencial químico, que nesse caso é positivo, induza a entrada de moléculas no sistema, **sempre**. Na outra figura, a (3.36), vemos que, como o potencial químico é negativo, há uma anomalia na densidade, mas referente a um mínimo desta. Para traçarmos os gráficos (3.35) e (3.36) usamos $V_1 = 1$ e $V_2 = -1$ em ambos, sendo $\mu = 0.50$ para o primeiro e $\mu = -0.50$ para o segundo.

Fizemos o gráfico da densidade das redes 10x10, 20x20 e 50x50 para vários valores do potencial químico e determinamos os pontos onde ocorrem a anomalia, como vemos na figura (3.37). O erro associado aos pontos dos máximos da densidade vem da variação de temperatura adotada, pois pode-se perder a posição real do máximo (mínimo) de densidade no pulo de T para $T + \Delta T$. Assim, o erro estimado é da ordem de ΔT , sendo que usamos $\Delta T = 10^{-4}$ na região dos máximos para as redes 20x20 e 10x10 e, ainda $\Delta T = 2.10^{-2}$ para a rede 50x50, como havíamos comentado. Como esses valores são muito pequenos, mesmo o da rede 50x50, o próprio tamanho dos pontos usados já majoram esses erros dispensando-nos, dessa forma, de usar uma barra de erros.

Não tínhamos encontrado essas anomalias no capítulo passado o que demonstra o ganho em termos feito a simulação do gás de rede.

3.4.2 Diagrama de fases

Repetindo os passos da subseção (3.3.3) para vários potenciais químicos diferentes, montamos os diagramas de fases mostrados nas figuras (3.38), (3.39) e (3.40) referentes às redes 10x10, 20x20 e 50x50 respectivamente, já com os pontos onde ocorrem a anomalia na densidade. O erro associado aos pontos do diagrama vem, mais uma vez, da variação de temperatura adotada, pois pode-se perder a posição do pico do calor específico na passagem de T para $T + \Delta T$. Assim, o erro estimado é

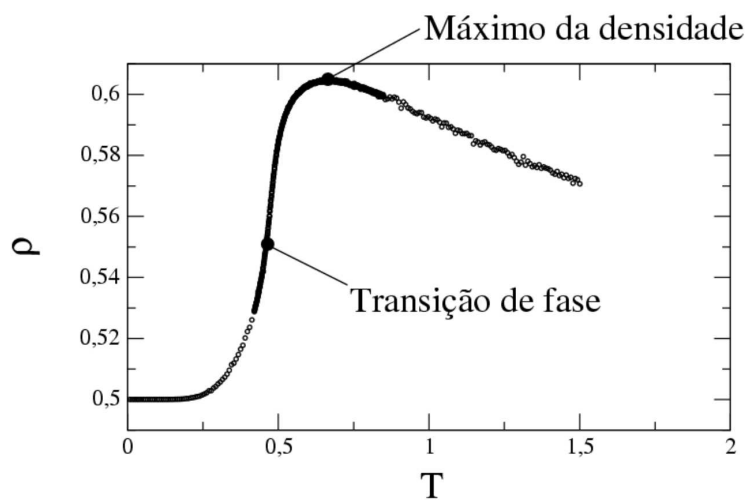


Figura 3.35: Máximo da densidade
 No gráfico da densidade da rede versus temperatura, vemos um máximo quando $T = 0.6600 \pm 0.0001$. Aqui temos uma rede 20×20 e um potencial químico $\mu = 0.50$.

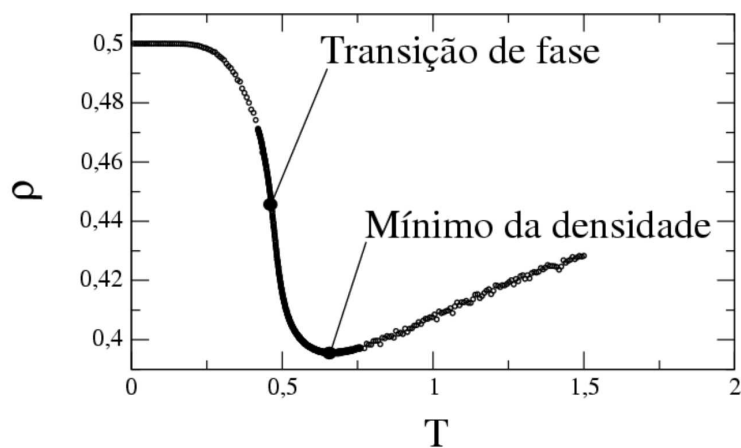


Figura 3.36: Mínimo da densidade
 Aqui temos um mínimo na densidade quando $T = 0.6600 \pm 0.0001$ para uma rede 20×20 e um potencial químico $\mu = -0.50$.

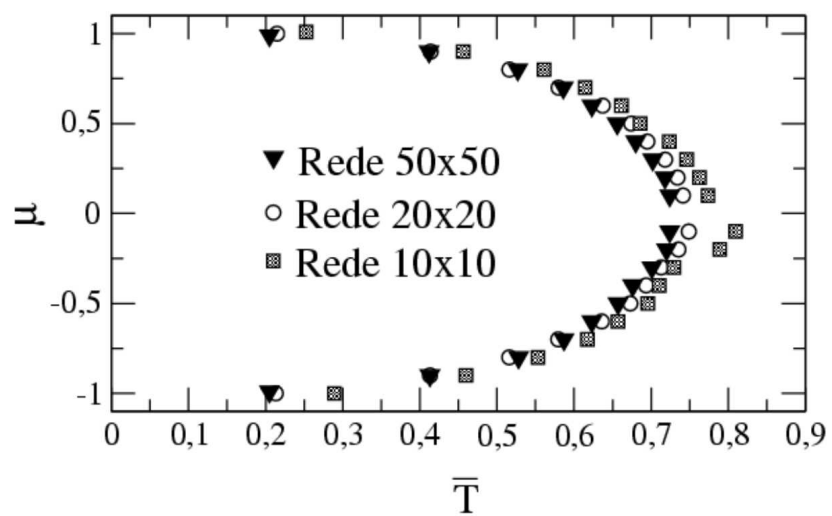


Figura 3.37: Anomalia da densidade - redes 10x10, 20x20 e 50x50

Aqui temos os pontos de máximo na densidade, quando $\mu > 0$, e mínimo, quando $\mu < 0$, para as redes 10x10, 20x20 e 50x50, que são os pontos de anomalia na densidade.

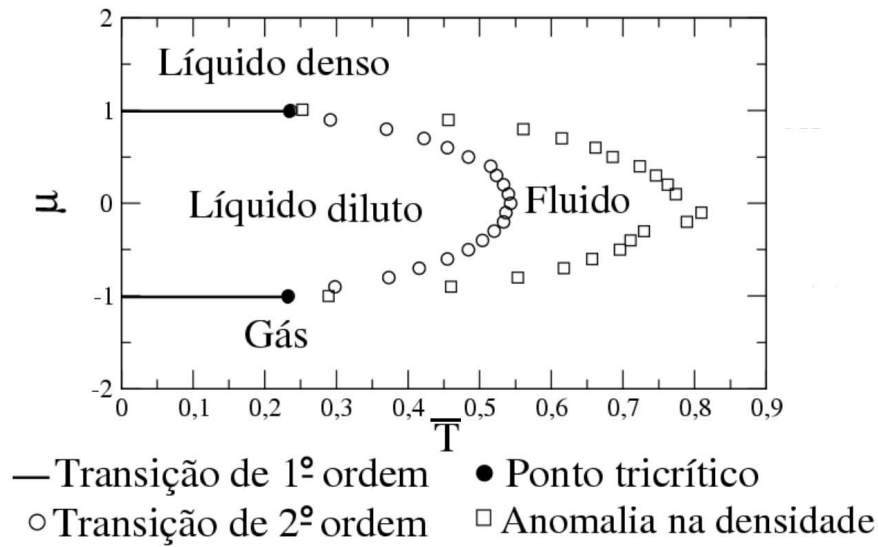


Figura 3.38: Diagrama de fases - rede 10x10

$\Delta T = 10^{-4}$, para as redes 20x20 e 10x10 e $\Delta T = 2 \cdot 10^{-2}$ para a rede 50x50, variação de temperatura usada na região crítica para esses redes. Mais uma vez, o próprio tamanho dos pontos nos servem como barras de erro.

Vemos das figuras (3.38), (3.39) e (3.40) que a temperatura onde ocorrem os pontos tricríticos, $T_{tricri.}$, variam de acordo com o tamanho da rede: $T_{tricri.} = 0.23$ para a rede 10x10, $T_{tricri.} = 0.19$ para a 20x20 e $T_{tricri.} = 0.18$ para a rede 50x50. Vemos ainda na figura 3.41 um gráfico com os pontos críticos de transição de 2ª ordem das redes 50x50, 20x20 e 10x10, todos juntos.

3.5 Resumo do capítulo

Muitos experimentos são complicados de serem feitos e existem muitos problemas na física em que a solução analítica é muito complexa e trabalhosa, ou não é possível. É aí que entram as simulações numéricas. Para o nosso caso, estamos lidando com um sistema com muitas partículas e isso implica numa infinidade de

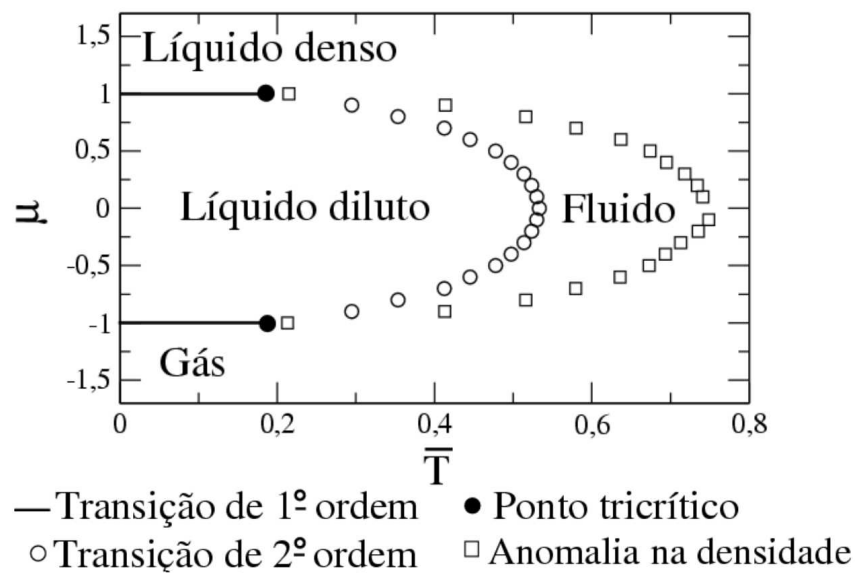


Figura 3.39: Diagrama de fases - rede 20x20

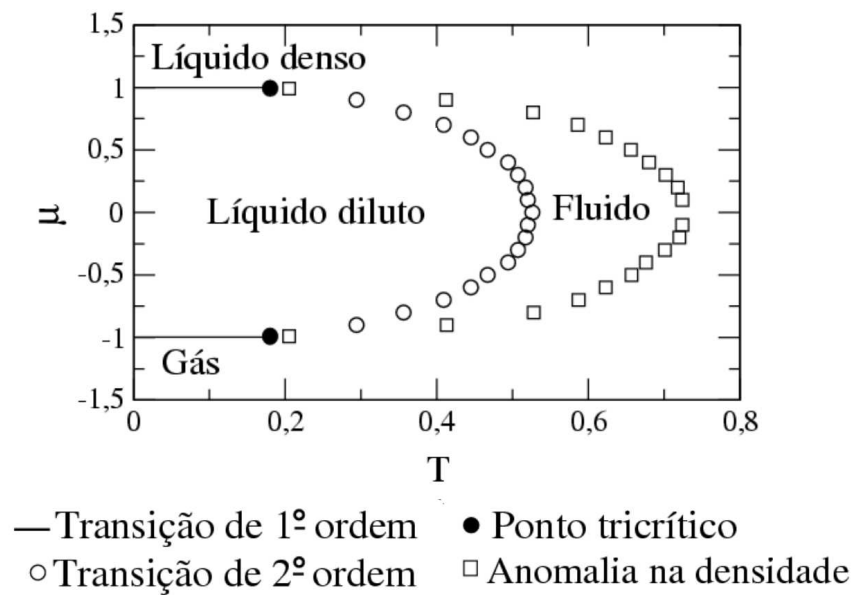


Figura 3.40: Diagrama de fases - rede 50x50

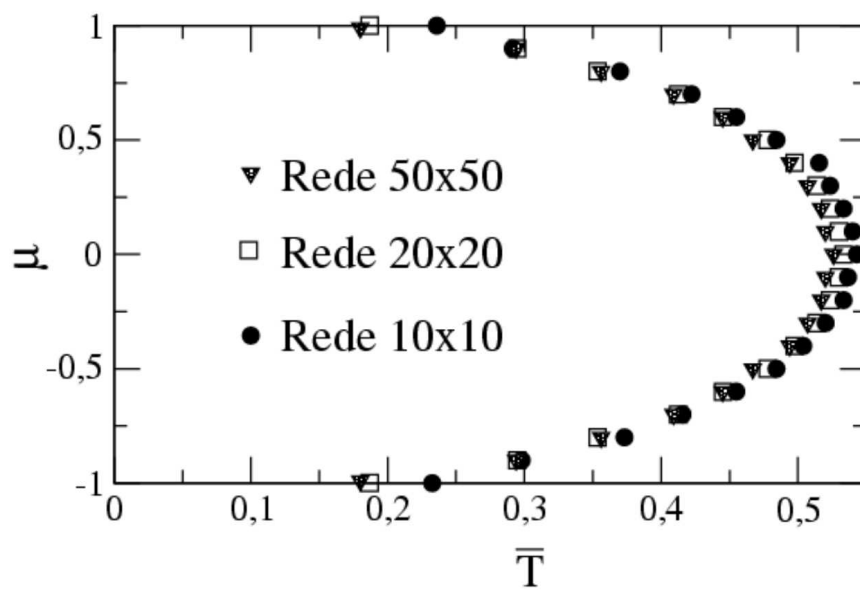


Figura 3.41: Pontos críticos - Redes 50x50, 20x20 e 10x10
 Esta figura mostra todos os pontos críticos (onde ocorre transição de 2^o ordem) das redes 10x10, 20x20 e 50x50.

estados possíveis para o sistema, inviabilizando a solução exata do problema. Para resolver isso, usamos um método de simulação numérica chamado de Monte Carlo, onde aplicamos o algoritmo de Metropolis.

Com as simulações investigamos as fases do sistema para cada par de valores do potencial químico e da temperatura sem qualquer tipo de aproximação no Hamiltoniano do sistema, equação (2.1), diferentemente do capítulo anterior. Contudo, a simulação não é exata, uma vez que não resolve a soma da função de *grand* partição sobre TODOS os estados do sistema e sim sobre os mais relevantes apenas, que é uma aproximação muito melhor do que o Campo Médio. A partir daí construímos o diagrama de fases do modelo para três tamanhos diferentes de rede: 10x10, 20x20 e 50x50, onde encontramos um novo resultado em relação ao capítulo anterior: O sistema apresenta anomalia na densidade. Além disso, as linhas de 2^a ordem ficaram deslocadas com relação ao diagrama encontrado no capítulo de campo médio. As linhas de 1^a ordem permaneceram em $\mu = 1$ e $\mu = -1$, mas o ponto tricrítico, que une as duas linhas, de 1^a e 2^a ordem, também teve sua posição modificada.

Capítulo 4

Conclusões

Neste trabalho estudamos um gás de rede com interações competitivas por dois métodos: aproximação de campo médio, descrito no capítulo 2, e simulação Monte Carlo, objeto do capítulo 3.

O modelo consiste em uma rede bidimensional onde cada sítio pode ser ocupado ou não por molécula, sendo que o número destas é variável, ora ocupando, ora desocupando os sítios da rede. Construímos o Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -V_1 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - V_2 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_i \sigma_i \quad (4.1)$$

para representar este sistema, que possui um termo linear no potencial químico μ que permite controlar a variação no número de partículas. Os dois primeiros termos são a energia interna do sistema e representam o potencial de duas escalas competitivas mostrado na figura (2.1). Escolhemos $V_1 > 0$ e $V_2 < 0$ como forma de representar uma escala com energia mais baixa que a outra.

A rede foi dividida em quatro sub-redes entrelaçadas que interagem entre si, sendo que cada sítio da sub-rede α recebe um número α , e assim por diante.

Para o problema apresentar solução analítica, usamos uma aproximação de cam-

po médio, onde substituímos a equação (4.1) pela eq. (2.19), que é

$$\mathcal{H}^{TCM} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i \in \alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha}, \quad (4.2)$$

onde $\rho_{\alpha} = \langle \sigma_i \rangle$ é a densidade média de ocupação de uma dada sub-rede α e com o segundo termo de (4.2) sendo a correção de recontagem. Com a eq. (4.2), determinamos o grande potencial por sítio do sistema, ϕ , equação (2.20), e as quatro equações das densidades de cada uma das sub-redes, as equações (2.23).

Tendo em mãos o conjunto de equações (2.23), montamos o diagrama de fases do nosso gás de rede na aproximação de campo médio da seguinte forma. Primeiro, fixamos os valores, por simplicidade, $V_1 = 1$ e $V_2 = -1$. Depois, resolvemos as eqs. (2.23) para vários valores diferentes de temperatura e potencial químico, o que nos deu um conjunto solução $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$ para cada par (T, μ) . Por fim, reconhecemos a que fase pertence o conjunto solução $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$ com o auxílio da tabela (2.1).

Encontramos um diagrama de fases μ vs. T de campo médio onde três fases se fazem presentes: fase de gás, fase de líquido denso e fase de líquido diluto. Para altas temperaturas o sistema se encontra em uma fase de fluido desordenado. Baixando-se T para um potencial químico $\mu/V_1 < -1$ o sistema passa continuamente de fluido desordenado a gás; para $\mu/V_1 > 1$ passa continuamente de fluido desordenado a líquido denso. No intervalo $-1 < \mu/V_1 < 1$ o sistema sofre uma transição de 2^a ordem que dá origem a uma linha crítica e a dois pontos tricríticos, como ilustrado na figura (2.17). Neste diagrama, para $k_B T/V_1 < 0.47$, surge a coexistência entre duas fases líquidas.

Com o objetivo de detectar em que grau a razão entre as duas escalas do potencial influencia o diagrama de fases, estudamos os casos em que $V_2/V_1 = R = -1.2, R = -0.8, R = -0.52$ e vimos que, qualitativamente, o diagrama não muda para qualquer valor de $R < -0.5$, alterando apenas a região de abrangência da fase líquido diluto, como mostrado na figura (2.18). Para valores de R tal que $R \geq -0.5$, a fase líquido

diluto desaparece do diagrama de fases, tendo apenas a transição $Gás \leftrightarrow Líquido$ $Denso$, como mostramos nas figuras (2.20) - (2.23).

Com a aproximação de campo médio não encontramos nenhum efeito anômalo na densidade. Tudo o que conseguimos aferir é que a presença de duas escalas competindo dá origem a duas fases líquidas desde a razão entre as escalas não exceda um certo limiar.

Para um estudo mais preciso do nosso problema, usamos um método de simulação numérica chamado de Monte Carlo, onde aplicamos o algoritmo de Metropolis.

Com as simulações investigamos as fases do sistema para diferentes valores do potencial químico e da temperatura e, a partir daí, construímos o diagrama de fases da rede para três tamanhos diferentes delas: 10x10, 20x20 e 50x50. **Com as simulações o sistema apresentou anomalia na densidade** que, juntamente com a transição líquido-líquido, só existe se a razão entre as interações competitiva e atrativa estiver abaixo do limite $R = -0.5$. Cabe ressaltar que esta anomalia difere da apresentada pela água uma vez que aqui fizemos μ constante, enquanto que a anomalia da densidade na água ocorre à pressão constante. Outro resultado da simulação é que as linhas de 2^a ordem ficaram deslocadas com relação ao diagrama encontrado através de campo médio. As linhas de 1^a ordem permaneceram em $\mu = 1$ e $\mu = -1$, mas os pontos tricríticos, que unem as duas linhas, de 1^a e 2^a ordem, também tiveram suas posições modificadas com relação à aproximação de campo médio, como pode ser visto comparando-se as figuras (2.17) e (3.38)-(3.40).

Nossos estudos¹ corroboram que um dos ingredientes necessários para o surgimento de uma anomalia na densidade é a existência de duas escalas, sendo que a razão entre elas não deve ultrapassar um certo limiar. Igualmente, observamos que a anomalia aparece vizinha a uma criticalidade que não precisa obrigatoriamente ser dois pontos críticos como se espera para a água. Resultados nessa mesma linha

¹OLIVEIRA, A. B.; BARBOSA, M. C.. Density anomaly in a competitive Interaction lattice fluid. (em preparação). A ser submetido à *Physica A*.

foram encontrados em outros modelos de duas escalas, estes com um grau maior de complexidade [9, 10, 11, 12, 19, 20] e muitas vezes apresentando uma só destas propriedades.

Gostaríamos de salientar que, apesar da água ter sido a grande motivadora do nosso trabalho, nosso modelo não sugere o gás de rede com interações competitivas como o modelo para a água já que possui características que não encontramos nessa substância tais como linhas críticas e pontos tricríticos e, ainda, limitações simplificadoras, como bidimensionalidade e isotropia. Nosso intuito foi entender as origens das anomalias para podermos analisar, além da água, o comportamento de uma série de líquidos, tais como S, Se, Te, Cs, Si, Ge, I, C, P, SiO_2 e BeF_2 que, em maior ou menor grau, apresentam anomalias².

Nosso modelo, devido justamente a sua simplicidade, é aplicável inclusive na biologia, para o estudo de micelas e microemulsões [13, 14, 16, 17, 18].

²Referências [2-18] *Phys. Rev. E.*, v. 67, n. 1, p. 11103, Jan. 2003.

Apêndice A

Obtenção do grande potencial em Campo Médio

Temos que a equação (2.19) é dada por

$$\mathcal{H}^{TCM} = - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i \in \alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha},$$

que pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{TCM} &= - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\sum_{i \in \alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i - \frac{1}{2} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha} \right] \\ &= \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mathcal{H}_{\alpha}, \end{aligned} \tag{A.1}$$

com

$$\mathcal{H}_{\alpha} = \sum_{i \in \alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i - \frac{1}{2} \frac{N}{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha}. \tag{A.2}$$

A função de partição *grand* canônica, do nosso sistema é dada por

$$\Xi = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}^{TCM}}, \tag{A.3}$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$. O somatório em σ_i significa soma sobre todos os valores possíveis de σ_i que são, obviamente, 0 e 1.

Substituindo a (A.1) na (A.3), segue que

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[-\beta \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mathcal{H}_{\alpha} \right] \\ &= \prod_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}_{\alpha}}.\end{aligned}\tag{A.4}$$

Da (A.2) e da (A.4) chegamos a

$$\begin{aligned}\Xi &= \prod_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[\beta \sum_{i \in \alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i - \frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha} \right] \\ &= \prod_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[\beta \sum_{i \in \alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i \right] \exp \left[-\frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha} \right].\end{aligned}\tag{A.5}$$

Como no termo

$$\exp \left[\beta \sum_{i \in \alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma_i \right]$$

da equação anterior σ_i assume os valores 0 ou 1 não importando qual seja i , podemos fazer a substituição $\sigma_i = \sigma$, sem perda de generalidade. Lembrando que $\sum_{i \in \alpha}$ corresponde a uma soma sobre todos os sítios i de uma determinada sub-rede α , decorre que $\sum_{i \in \alpha} 1 = \frac{N}{\nu}$, como já havíamos visto antes. Sendo assim, a (A.5) fica

$$\begin{aligned}\Xi &= \prod_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\{\sigma\}} \exp \left[\frac{N}{\nu} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma \right] \exp \left[-\frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha} \right] \\ &= \prod_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\{\sigma\}} \left\{ \exp \left[\beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \sigma \right] \right\}^{\frac{N}{\nu}} \exp \left[-\frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha} \right].\end{aligned}$$

Resolvendo agora o somatório em $\{\sigma\}$, vem:

$$\Xi = \prod_{\alpha=1}^{\nu} \left\{ \exp \left[\beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] + 1 \right\}^{\frac{N}{\nu}} \exp \left[-\frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha} \right]. \quad (\text{A.6})$$

Usando o artifício

$$e^x + 1 = e^{\frac{x}{2}} (e^{\frac{x}{2}} + e^{-\frac{x}{2}}) = e^{\frac{x}{2}} 2 \cosh \frac{x}{2},$$

reescrevemos a (A.6) como

$$\begin{aligned} \Xi = & \prod_{\alpha=1}^{\nu} \left\{ \exp \left[\frac{1}{2} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] 2 \cosh \left[\frac{1}{2} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \right\}^{\frac{N}{\nu}} \\ & \times \exp \left[-\frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

que é a grande função partição para o nosso sistema na teoria de campo médio.

O grande potencial por sítio é escrito, em termos da grande função de partição, da seguinte forma:

$$\phi = -\frac{1}{\beta N} \ln \Xi.$$

Desse modo, o grande potencial por sítio do nosso sistema na teoria de campo médio é dado por

$$\begin{aligned} \phi^{TCM} = & -\frac{1}{\beta N} \ln \prod_{\alpha=1}^{\nu} \left\{ \left\{ \exp \left[\frac{1}{2} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] 2 \cosh \left[\frac{1}{2} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \right\} \right\}^{\frac{N}{\nu}} \\ & \times \exp \left[-\frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{\beta N} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \ln \left\{ \left\{ \exp \left[\frac{1}{2} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] 2 \cosh \left[\frac{1}{2} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \right\}^{\frac{N}{\nu}} \right. \\
&\quad \left. \times \exp \left[-\frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha} \right] \right\} \\
&= -\frac{1}{\beta N} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \ln \left\{ \exp \left[\frac{1}{2} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] 2 \cosh \left[\frac{1}{2} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \right\} \\
&\quad -\frac{1}{\beta N} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \ln \left\{ \exp \left[-\frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha} \right] \right\} \\
&= -\frac{1}{\beta N} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{N}{\nu} \left\{ \left[\frac{1}{2} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] + \ln 2 + \ln \cosh \left[\frac{1}{2} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] \right\} \\
&\quad -\frac{1}{\beta N} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[-\frac{\beta N}{2\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha} \right] \\
&= -\frac{1}{2\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) - \frac{1}{\nu\beta} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \ln 2 \\
&\quad -\frac{1}{\beta\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \ln \cosh \left[\frac{1}{2} \beta \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right] + \frac{1}{2\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\phi^{TCM} &= -k_B T \ln 2 \\
&\quad -\frac{k_B T}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \ln \cosh \left[\frac{1}{2k_B T} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) \right]
\end{aligned}$$

$$-\frac{1}{2\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} + \mu_{\alpha} \right) + \frac{1}{2\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^{\nu} \epsilon_{\alpha\beta} \rho_{\beta} \rho_{\alpha}$$

com $\beta = 1/k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Apêndice B

Equação da densidade de cada sub-rede

Podemos reescrever a equação (2.2) como

$$\Phi = U - TS - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mu_{\alpha} n_{\alpha}, \quad (\text{B.1})$$

onde U é a energia interna no sistema, S a entropia e n_{α} o número de sítios ocupados numa certa sub-rede α , que pode ser escrito como

$$n_{\alpha} = \sum_{i \in \alpha} \sigma_i. \quad (\text{B.2})$$

Da equação (2.14), vem

$$\rho_{\alpha} = \langle \sigma_i \rangle = \frac{\sum_{i \in \alpha} \sigma_i}{\frac{N}{\nu}}. \quad (\text{B.3})$$

De (B.2) e (B.3), chegamos a

$$n_{\alpha} = \frac{N}{\nu} \rho_{\alpha} \quad (\text{B.4})$$

substituindo (B.4) em (B.1), chegamos a

$$\Phi = U - TS - \frac{N}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mu_{\alpha} \rho_{\alpha}. \quad (\text{B.5})$$

Dividindo a B.5 pelo número de sítios N , vem

$$\frac{\Phi}{N} = \phi = u - Ts - \frac{1}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mu_{\alpha} \rho_{\alpha}. \quad (\text{B.6})$$

onde $U/N=u$ e $S/N=s$.

Derivando esta última em relação à μ_{α} chegamos a

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu_{\alpha}} \right)_{T, \mu_{\alpha} \neq \beta} = -\frac{1}{\nu} \rho_{\alpha}$$

ou

$$\rho_{\alpha} = -\nu \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu_{\alpha}} \right)_{T, \mu_{\alpha} \neq \beta}.$$

Apêndice C

Energia em $T = 0$

Como na fase de Gás não há moléculas, o grande potencial dessa fase à $T = 0$ é obviamente

$$\phi_G = 0. \quad (\text{C.1})$$

Uma maneira fácil de chegar nas outras (2.25) é desenhar uma rede de tamanho qualquer, uma vez que as equações não dependem do número de sítios, e representar as interações de primeiros e segundos vizinhos por linhas tracejadas, depois contar o números de linhas e *dividir pelo número de sítios*. Depois, somamos a contribuição do potencial químico, que é dada pelo número de moléculas, obtendo assim, o grande potencial **por sítio** de cada fase. Como exemplo, usamos uma rede 4x4. Na figura (C.1), estão representadas todas as interações entre os primeiros vizinhos, de todos os sítios, pelas linhas tracejadas. Como temos 32 linhas, segue que

$$\frac{\Phi_{LD}^{prim.viz.}}{N} = \phi_{LD}^{prim.viz.} = -\frac{32V_1}{16} = -2V_1.$$

Os segundos vizinhos, representados na figura (C.2), também têm 32 linhas, então,

$$\phi_{LD}^{seg.viz.} = -2V_2.$$

Finalmente, temos 16 sítios ocupados. Segue então,

$$\phi_{LD}^{pot. quim.} = -\frac{16}{16}\mu = -\mu.$$

Sendo assim:

$$\phi_{LD} = -2V_1 - 2V_2 - \mu \quad (C.2)$$

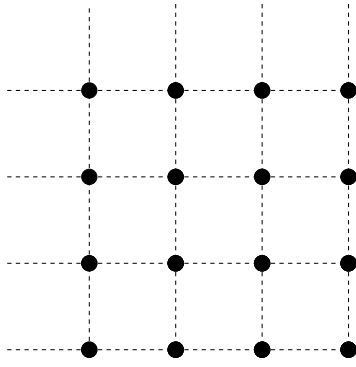


Figura C.1: Líquido Denso

Interações de primeiros vizinhos

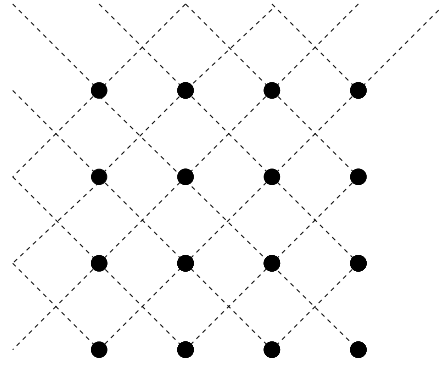


Figura C.2: Líquido Denso

Interações de segundos vizinhos

Abaixo, mostramos as outras fases com suas respectivas interações, onde deixamos a cargo do leitor a dedução dos outros grande potenciais.

Fase Fluido AF Denso:

$$\phi_{AFD} = -V_1 - V_2 - \frac{3}{4}\mu \quad (C.3)$$

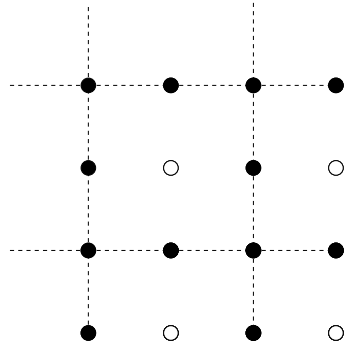


Figura C.3: Fluido AF Denso

Interações de primeiros vizinhos

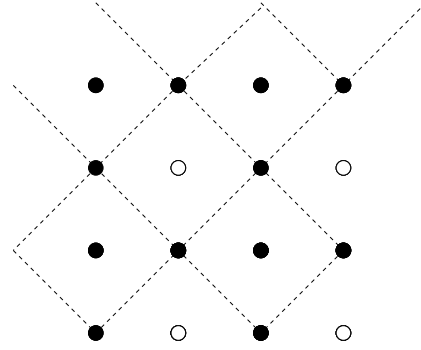


Figura C.4: Fluido AF Denso

Interações de segundos vizinhos

Fase Fluido AF:

$$\phi_{AF} = -V_2 - \frac{1}{2}\mu \tag{C.4}$$

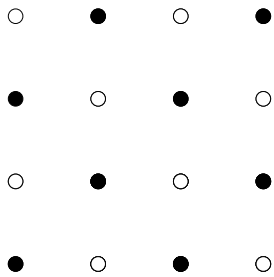


Figura C.5: Fluido AF

Interações de primeiros vizinhos

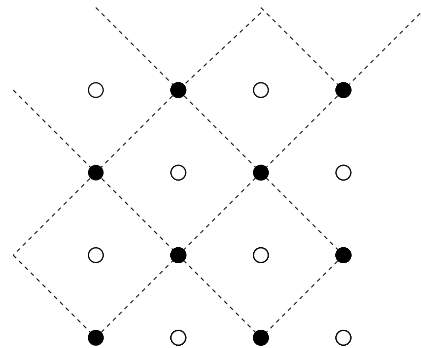


Figura C.6: Fluido AF

Interações de segundos vizinhos

Fase Líquido Diluto:

$$\phi_{Ldil} = -\frac{1}{2}V_1 - \frac{1}{2}\mu \tag{C.5}$$

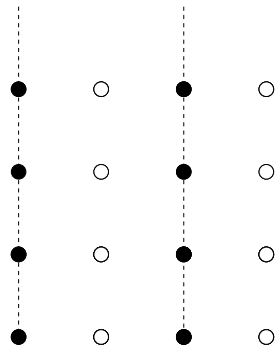


Figura C.7: Líquido Diluto

Interações de primeiros vizinhos

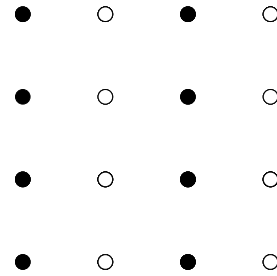


Figura C.8: Líquido Diluto

Interações de segundos vizinhos

Apêndice D

Outros casos do Estado Fundamental

Caso 2: $V_1 > 0, V_2 > 0$

Como já foi discutido anteriormente, o termo de menor energia quando $\mu \rightarrow +\infty$, é o da fase líquido denso. Investigando as possíveis transições para as outras fases, analisamos as (2.28), (2.32), (2.33) e (2.34). Temos que o possível valor para uma transição de fase é dado pela (2.34), uma vez que é o maior (ocorre primeiro ao baixarmos o potencial químico) dentre estes. Assim, transição *líquido denso* \rightarrow *gás* ocorrerá quando

$$\mu < -2V_1 - 2V_2, \text{ se } \phi_{LD} > \phi_G.$$

Estando o sistema na fase de gás, não há como haver uma outra transição em **diminuindo-se o potencial químico**, pois a diminuição deste implica numa fuga de moléculas do sistema e, como vemos, na fase gás o sistema encontra-se no grau máximo de desocupação.

Dessa forma, podemos montar o quadro abaixo:

caso 2	$V_1 > 0, V_2 > 0$
$\mu > -2V_1 - 2V_2$	Fase Líquido Denso
$\mu = -2V_1 - 2V_2$	Transição <i>Líquido Denso</i> \leftrightarrow <i>Gás</i>
$\mu < -2V_1 - 2V_2$	Fase Gás

caso 3: $V_1 > 0, V_2 < 0$

Analisando, mais uma vez, as (2.28), (2.32), (2.33) e (2.34), vemos que a transição possível é dada pela (2.32), transição *líquido denso* \rightarrow *fluido AF*, quando baixamos o valor de μ a partir de $+\infty$. Caso haja uma outra transição, esta deve ser ou para a fase líquido diluto ou para a gás, uma vez que a densidade da fase fluido AF denso é maior do que a da fase AF, como já foi discutido antes. Sendo assim, investigaremos uma possível transição *fluido AF* \rightarrow *líquido diluto*, que é dada pela condição:

$$V_1 > 2V_2, \text{ se } \phi_{AF} > \phi_{Ldil}.$$

Como $V_1 < 0$ e $V_2 > 0$, esta condição não é válida. A outra transição possível é vinculada à

$$\mu < -2V_2, \text{ se } \phi_{AF} > \phi_G, \quad (D.1)$$

que deve satisfazer a (2.29), já que estamos na fase fluido AF. Ou seja, a (D.1) deve obedecer essa condição para que haja a transição *fluido AF* \rightarrow *Gás*. Já que

$$-2V_2 < -4V_1 - 2V_2,$$

a (2.29) é satisfeita pela (D.1) e essa transição é possível. Montando o quadro esquemático:

caso 3	$V_1 < 0, V_2 > 0$
$\mu > -4V_1 - 2V_2$	Líquido Denso
$\mu = -4V_1 - 2V_2$	<i>Líquido Denso</i> \leftrightarrow <i>Fluido AF</i>
$-2V_2 < \mu < -4V_1 - 2V_2$	Fluido AF
$\mu = -2V_2$	<i>Fluido AF</i> \leftrightarrow <i>Gás</i>
$\mu < -2V_2$	Gás

Caso 4: $V_1 < 0, V_2 < 0$

Para este caso, com relação às (2.28), (2.32), (2.33) e (2.34), vemos que o primeiro valor que μ assume quando o trazemos de $+\infty$ é $\mu = -4V_1 - 4V_2$. Sendo assim, a transição que ocorre é a *líquido denso* \rightarrow *fluido AF Denso*, com a condição dada pela (2.27) para a existência da fase AF denso, que é

$$\mu < -4V_1 - 4V_2.$$

A partir da fase AF Denso, pode ocorrer a transição *fluido AF Denso* \rightarrow *fluido AF*, ao invés da *fluido AF denso* \rightarrow *líquido diluto*, se

$$\mu_{LD/AF} > \mu_{LD/Ldil},$$

ou seja,

$$\begin{aligned} -4V_1 - 2V_2 &> -3V_1 - 4V_2 \quad \Rightarrow \\ V_2 &> \frac{V_1}{2}, \end{aligned} \tag{D.2}$$

$$\text{ou, como } \begin{cases} V_1 < 0 \\ V_2 < 0 \end{cases},$$

$$|V_2| < \frac{|V_1|}{2}. \tag{D.3}$$

A condição para existir a fase fluido AF, tendo ocorrido uma transição *fluido AF Denso* \rightarrow *fluido AF*, é

$$\phi_{AFD} > \phi_{AF},$$

que, das (2.25), reduz-se a

$$\mu < -4V_1. \tag{D.4}$$

Investigaremos, agora, se é possível haver uma transição *fluido AF* \rightarrow *líquido diluto*. Caso ocorra, é porque

$$\phi_{AF} > \phi_{Ldil},$$

que implica em

$$V_2 < \frac{V_1}{2},$$

ou, ainda,

$$|V_2| > \frac{|V_1|}{2},$$

que não concorda com a (D.3), não sendo possível, assim, essa transição. Finalmente, a última transição a ser estudada é a *fluido AF* \rightarrow *Gás*, que é possível se

$$\phi_{AF} > \phi_G \Rightarrow \mu < -2V_2.$$

Essa condição deve satisfazer (D.4), que só é possível se,

$$-2V_2 < -4V_1 \Rightarrow$$

$$V_2 > 2V_1 \Rightarrow$$

$$|V_2| < 2|V_1|.$$

que satisfaz a (D.3) e, portanto, a (D.4). Assim, temos também a transição *fluido AF* \rightarrow *Gás*.

Estudamos apenas o caso dado pela (D.2). O outro caso possível é

$$-4V_1 - 2V_2 > -3V_1 - 4V_2 \Rightarrow$$

$$|V_2| > \frac{|V_1|}{2}. \quad (D.5)$$

que, ao invés de termos uma transição *fluido AF Denso* \rightarrow *fluido AF*, teremos uma *fluido AF Denso* \rightarrow *Líquido diluto*, cuja condição de existência da fase líquido diluto

é

$$\phi_{AFD} > \phi_{Ldil} \Rightarrow \mu < -2V_1 - 4V_2 \quad (D.6)$$

e que satisfaz a 2.27, já que

$$-2V_1 - 4V_2 < -4V_1 - 4V_2.$$

Sendo assim, essa transição é possível. Finalmente, pode ser que haja a transição *Líquido diluto* \rightarrow *Gás*, cuja condição da fase gás é

$$\phi_{Ldil} > \phi_G \Rightarrow \mu < -V_1.$$

A condição acima obedece à (D.6) já que

$$-V_1 < -2V_1 - 4V_2,$$

havendo, portanto, também essa transição. Organizando tudo:

$$\boxed{\text{se } |V_2| < \frac{|V_1|}{2},}$$

caso 4	$V_1 < 0, V_2 < 0$
$\mu > -4V_1 - 4V_2$	Líquido Denso
$\mu = -4V_1 - 4V_2$	<i>Líquido Denso</i> \leftrightarrow <i>Fluido AF Denso</i>
$-4V_1 < \mu < -4V_1 - 4V_2$	Fluido AF Denso
$\mu = -4V_1$	<i>Fluido AF Denso</i> \leftrightarrow <i>Fluido AF</i>
$-2V_2 < \mu < -4V_1$	Fluido AF
$\mu = -2V_2$	<i>Fluido AF</i> \rightarrow <i>Gás</i>
$\mu < -2V_2$	Gás

$$\boxed{\text{se } |V_2| > \frac{|V_1|}{2},}$$

caso 4	$V_1 < 0, V_2 < 0$
$\mu > -4V_1 - 4V_2$	Líquido Denso
$\mu = -4V_1 - 4V_2$	<i>Líquido Denso ↔ Fluido AF Denso</i>
$-2V_1 - 4V_2 < \mu < -4V_1 - 4V_2$	Fluido AF Denso
$\mu = -2V_1 - 4V_2$	<i>Fluido AF Denso ↔ Líquido Diluto</i>
$-V_1 < \mu < -2V_1 - 4V_2$	Líquido Diluto
$\mu = -V_1$	<i>Líquido Diluto ↔ Gás</i>
$\mu < -V_1$	Gás

Apêndice E

Probabilidade Condicionada - Regra de Bayes

A Regra de Bayes permite calcular a probabilidade de um evento A ocorrer, dado que um outro evento B ocorreu, sendo as probabilidades de ocorrência desses dois eventos dependentes condicionalmente. Assim, sejam $P(A/B)$ a probabilidade de que A ocorra tendo ocorrido B , $P(B)$ a probabilidade de ocorrer o evento B e $P(A \cap B)$ a probabilidade de ocorrência do evento intersecção A com B . A regra de Bayes diz que

$$P(A/B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}. \quad (\text{E.1})$$

Agora vamos reconhecer os nossos eventos dentre os citados acima:

- Evento $A \rightarrow$ “Encontrar o sistema no estado α_i ”
- Evento $B \rightarrow$ “Aceitar um estado α_i ”
- Evento $A \cap B \rightarrow$ “Encontrar o sistema no estado α_i em meio aos estados aceitos.”
- Evento $A/B \rightarrow$ “Encontrar o sistema no estado α_i uma vez que ele foi aceito”

Sendo assim, reconhecemos as relações abaixo:

$$\begin{aligned}
 P(A \cap B) &= p_{\alpha_i} = \frac{e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{\sum_{\alpha_i} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}, \quad \alpha_i \in N \\
 P(B) &= \zeta_{\alpha_i} \\
 P(A/B) &= \frac{\zeta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{\sum_{\alpha_i} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}.
 \end{aligned}$$

A probabilidade $P(A/B)$ não está normalizada. Portanto

$$\Gamma_{\alpha_i} = \frac{P(A/B)}{Q} = \frac{\zeta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{Q \sum_{\alpha_i} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}, \quad (\text{E.2})$$

onde Q é a constante de normalização tal que

$$\begin{aligned}
 \sum_{\alpha_i} \Gamma_{\alpha_i} &= \frac{\sum_{\alpha_i} \zeta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{Q \sum_{\alpha_i} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}} = 1 \Rightarrow \\
 Q &= \frac{\sum_{\alpha_i} \zeta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{\sum_{\alpha_i} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}. \quad (\text{E.3})
 \end{aligned}$$

Das equações E.2 e E.3 chegamos a

$$\Gamma_{\alpha_i} = \frac{\zeta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}{\sum_{\alpha_i} \zeta_{\alpha_i}^{-1} e^{-\beta(E_{\alpha_i} - \mu N)}}.$$

Referências Bibliográficas

- [1] NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo methods in statistical physics*. Oxford: Clarendon Press, 1999.
- [2] ALLEN, R. C. et al. *Computacional science education project*. Disponível em: <<http://csep1.phy.ornl.gov>>. Acesso em: 15 out. 2003.
- [3] LANDAU, D. P.; BINDER, K. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [4] SALINAS, S. R. A. *Introdução à física estatística*. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1999.
- [5] DEBENEDETTI, G. P.; RAGHAVAN, V. S.; BORICK, S. S. Spinodal curve of some supercooled liquids. *J. Phys. Chem.*, Washington, v. 95, n. 11, p. 4540-4551, May 1991.
- [6] BOAS, M. L. *Mathematical methods in the physical sciences*. 2. ed. New York: John Wiley, 1983.
- [7] CHAPLIN, M. *Water structure and behavior*. Disponível em: <<http://www.lsbu.ac.uk/water>>. Acesso em: 01 nov. 2003.
- [8] BINDER, K.; LANDAU, D. P. Phase diagrams and critical behavior in ising square lattices with nearest- and next-nearest-neighbor interactions. *Phys. Rev. B*, New York, v. 21, n. 5, p. 1041-1962, Mar. 1980.

- [9] FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition. *Nature*, London, v. 409, p. 692-695, Feb. 2001.
- [10] BORICK, S. S.; DEBENEDETTI, P. G.; SASTRY, S. A lattice model of network-forming fluids with orientation-dependent bonding: equilibrium, stability, and implications for the phase behavior of supercooled water. *J. Phys. Chem.*, Washington, v. 99, n. 11, p. 3781-3792, Mar. 1995.
- [11] FRANZESE, G.; STANLEY, H. E. Liquid-liquid critical point in a Hamiltonian model for water: analytic solution. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 14, n. 9, p. 2201-2209, Mar. 2002.
- [12] SASTRY, S.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Limits on stability of the liquid phase in a lattice model with water-like properties. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 98, n. 12, p. 9863-9872, June 1993.
- [13] GIRARDI, M.; FIGUEIREDO, W. Monte Carlo simulations for a model of amphiphiles aggregation. *Physica A*, Amsterdam, v. 319, p. 421-431, Mar. 2003.
- [14] GIRARDI, M.; FIGUEIREDO, W. Lattice-gas with two- and three-body couplings as a model for amphiphilic aggregation. *Physica A*, Amsterdam v. 324, n. 3/4, p. 621-633, June 2003.
- [15] DOMB, C.; LEBOWITZ, J. L. (Eds.). *Phase transitions and critical phenomena*. London: Academic Press, 1984. v. 9.
- [16] BARBOSA, M. C. Influence of fluctuations on spin systems with spatially isotropic competing interactions. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 42, n. 10, p. 6363-6370, Oct. 1990.
- [17] WIDOM, B. Lattice model of microemulsions. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 84, n. 12, p. 6943-6954, June 1986.

- [18] DAWSON, K. A.; LIPKIN, M. D.; WIDOM, B. Phase diagram of a lattice microemulsion model. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 88, n. 8, p. 5149-5156, Apr. 1988.
- [19] JAGLA, E. A. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 111, n. 19, p. 8980-8986, Nov. 1999.
- [20] CHO, C. H.; SINGH, S.; ROBINSON, G. W. An explanation of the density maximum in water. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 76, n. 10, p. 1651-1654, Mar. 1996.
- [21] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C. Static and dynamic properties of stretched water. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 115, n. 1 p. 344-348, July 2001.
- [22] STANLEY, H. E. Liquid water: a very complex fluid. *Pramāna*, Bangalore, v. 53, n. 1, p. 53-83, July 1999.
- [23] STELL, G.; HEMMER, P. C. Phase transitions due to softness of the potential core. *J. Chem. Phys.*, New York, v. 56, n. 9, p. 4274-4286, May 1974.