Mecânica Estatística - IFUSP - 25/9/2017
Quarta série de exercícios

1- Mostre que a entropia nos ensembles canônico ou grande canônico pode ser escrita na forma

$$S = -k_B \sum_j P_j \ln P_j,$$

em que j designa um estado microscópico do sistema e a probabilidade P_j é dada por

(a)

$$P_j = \frac{1}{Z} \exp\left(-\beta E_j\right),$$

no caso do ensemble canônico, ou por

(b)

$$P_j = \frac{1}{\Xi} \exp\left(-\beta E_j + \beta \mu N_j\right),$$

no caso do ensemble grande canônico.

2- No limite ultrarrelativístico, o hamiltoniano de um gás clássico de partículas monoatômicas é dado pela expressão

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} c \left| \overrightarrow{p}_i \right|,$$

em que c é a velocidade da luz. Considere esse sistema dentro de um recipiente de volume V, em contato com um reservatório de calor e de partículas (com temperatura T e potencial químico μ fixos).

(a) Obtenha a grande função de partição e o grande potencial termodinâmico. A partir dessas expressões, obtenha uma equação de estado usual (pressão em termos do volume e da temperatura). Obtenha o calor específico a volume constante.

(b) Faça uma transformação de Legendre do grande potencial a fim de obter a energia livre de Helmholtz. Compare com o resultado obtido anteriormente no contexto do ensemble canônico.

(c) Demonstre a relação

$$Z\left(\beta, N\right) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{\Xi\left(\beta, z\right)}{z^{N+1}} dz,$$

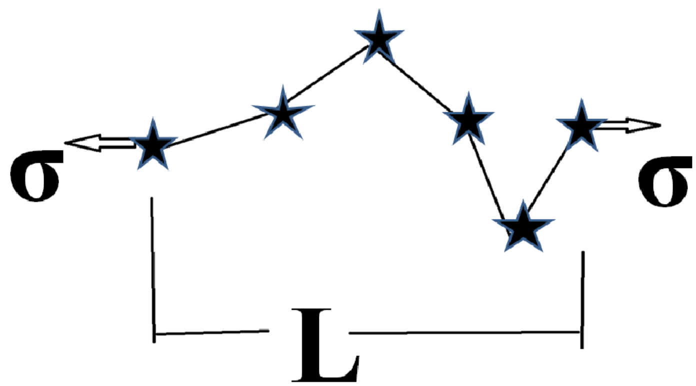

Figure 1: Representação esquemática de uma cadeia molecular com 5 unidades monoméricas. Indicamos a distância L entre os pontos terminais e a tensão σ.

em que o contorno C envolve a origem, e obtenha a função canônica $Z\left(\beta,N\right)$ a partir da grande função de partição $\Xi\left(\beta,z\right)$. Compare com o resultado obtido através de um cáculo direto no ensemble canônico.

3 - Considere um modelo estatístico elementar para explicar o comportamento termodinâmico de uma tira de borracha (ou seja, uma "cadeia molecular polimérica"). Nesse modelo a cadeia molecular é constituída por N monômeros rígidos, de mesmo comprimento a, que podem girar livremente em torno dos seus pontos de conexão, mas sem a occorrência de vibrações ou outras formas de movimento.

Na figura indicamos uma cadeia com cinco unidades monoméricas, submetida a uma tensão σ agindo nos dois pontos terminais, separados por uma distância L.

Os segmentos moleculares são numerados em sequência, 1, 2, ..., N, a partir de um dos pontos terminais. O estado do $i-$ésimo segmento é especificado pelos ângulos θ_i e φ_i, em coordenadas polares. Dada uma cadeia molecular, o número de estados microscópicos é proporcional ao produto

$$\prod_{i=1}^{N} \sin\theta_i d\theta_i d\varphi_i = \prod_{i=1}^{N} d\omega_i.$$

Podemos então escrever uma função canônica de partição no ensemble $\sigma - T$ (que é uma espécie de análogo do ensemble $T - p$ de um fluido),

$$Y = Y(\beta, \sigma, N) = \int_{-\infty}^{\infty} dL \exp(\beta\sigma L) \int d\omega_1 ... \int d\omega_N \, \delta\left(L - \sum_{i=1}^{N} a\cos\theta_i\right),$$

em que $\beta = 1/(k_B T)$, T é a temperatura, e $\delta(x)$ é a função delta de Dirac.

(i) Mostre que

$$Y = \left[\frac{4\pi}{\beta\sigma a}\sinh(\beta\sigma a)\right]^N.$$

(ii) Nesse ensemble $\sigma - T$, obtenha o valor esperado da distância entre os dois pontos terminais da cadeia polimérica,

$$\langle L \rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\sigma}\ln Y = Na\,\mathcal{L}(\beta\sigma a),$$

em que $\mathcal{L}(x)$ é a conhecida função de Langevin do magnetismo clássico;

(iii) No limite de tensões muito fracas (e altas temperaturas), $\beta\sigma a << 1$, mostre que

$$l = \frac{L}{N} \approx \frac{a^2\sigma}{3k_B T},$$

em que já estamos tomando $\langle L \rangle \to L$. Note a analogia com a lei de Curie do paramagnetismo;

(iv) Obtenha o coeficiente de dilatação,

$$\alpha_T = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\sigma,N}.$$

Qual a diferença mais marcante em relação ao comportamento usual dos sólidos? A tira de borracha é um exemplo de "sólido entrópico". No volume 1 das famosas Feynman Lectures há uma ilustração bem conhecida desse "comportamento entrópico" da tira de borracha.

(v) O número N é bem grande nos polímeros usuais (da ordem de 10^2 a 10^4). Torna-se então razoável lançar mão do limite termodinâmico, $N \to \infty$. Obtenha a energia livre no ensemble $\sigma - T$,

$$g = g\left(T, \sigma\right) = \lim_{N \to \infty} \left[-\frac{1}{\beta N} \ln Y \right].$$

A partir dessa energia livre, escreva as equações de estado,

$$l = -\left(\frac{\partial g}{\partial \sigma}\right)_T; \qquad s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_\sigma,$$

em que s é a entropia por unidade molecular. Utilize essas equações de estado para mostrar que

$$g = -l\sigma - Ts.$$

Observe então que esse modelo elementar não possui energia interna! Essa propriedade é outra indicação do "caráter entrópico" do modelo.

(vi) Dadas a distância L e o número N de unidades monoméricas, também podemos escrever o número de configurações microscópicas acessíveis ao sistema,

$$\Omega = \int d\omega_1 ... \int d\omega_N \delta\left(L - \sum_{i=1}^{N} a \cos\theta_i\right).$$

Use uma representação integral da função delta, para mostrar que

$$\Omega = \frac{i}{2\pi} \int_{-i\infty}^{+i\infty} \exp\left(-kL\right) dk \left[2\pi \int_0^\pi \sin\left(\theta\right) \exp\left(ka\cos\theta\right) d\theta\right]^N.$$

No limite termodinâmico, $N \to \infty$, $L \to \infty$, com $L/N = l$ fixo, é fácil verificar que

$$\Omega \sim \exp\left[N\, y\left(k_0\right)\right],$$

com

$$y\left(k\right) = -kl + \ln\left[\frac{4\pi}{ka}\sinh\left(ka\right)\right],$$

em que k_0 é proveniente da equação de ponto de sela,

$$l = a\mathcal{L}\left(k_0 a\right).$$

Portanto, a entropia por monômero é dada por

$$s = \lim_{N\to\infty,\, L\to\infty,\, L/N=l} \frac{1}{N} k_B \ln \Omega = k_B y\ (k_0)\,.$$

Mostre que esse formalismo reproduz a mesma expressão da entropia que já havia sido obtida no contexto do ensemble das tensões. Não deve haver dúvidas sobre a “equivalência de ensembles”!

4- Um sistema de íons magnéticos localizados nos sítios de uma rede cristalina unidimensional é dado pelo “hamiltoniano de spin"

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{N} S_i S_{i+1} + D \sum_{i=1}^{N} S_i^2,$$

em que J e D são parâmetros positivos (J, $D > 0$) e $S_i = +1, 0, -1$ para $i = 1, 2, ..., N$ (note que se trata de um sistema de spin 1).

(a) Adotando condições periódicas de contorno, $S_{N+1} = S_1$, mostre que a função canônica de partição desse sistema pode ser escrita na forma

$$Z_N = \sum_{\{S_i\}} \prod_{i=1}^{N} \exp\left[\beta J\, S_i S_{i+1} - \frac{1}{2}\beta D\, \left(S_i^2 + S_{i+1}^2\right)\right].$$

(b) Utilize o método da matriz de transferência para escrever

$$Z_N = \lambda_1^N + \lambda_2^N + \lambda_3^N,$$

em que λ_1, λ_2 e λ_3 são os autovalores de uma matriz simétrica de ordem 3×3. Mostre que é possível escolher $\lambda_1 > \lambda_2, \lambda_3$ para qualquer temperatura $T \neq 0$. Portanto,

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln Z_N = \ln \lambda_1,$$

em que λ_1 é o maior autovalor da matriz de transferência.

(c) Obtenha uma expressão para o valor esperado do hamiltoniano por sítio,

$$u = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \langle \mathcal{H} \rangle\,,$$

em termos da temperatura T. e dos parâmetros J e D. Esboce gráficos de u/J em função de $k_B T/J$ (temperatura em unidades convenientes) para valores típicos da razão $\Delta = D/J$. Indique com clareza os valores assintóticos para baixas e altas temperaturas.

5- A versão de Curie-Weiss do modelo de Ising ferromagnético (de spin 1/2) é dada pelo hamiltoniano (de campo médio)

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N}\left(\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\right)^2 - H\sum_{i=1}^{N}\sigma_i,$$

em que J e H são parâmetros positivos e $\sigma_i = +1, -1$ para todos os sítios $i = 1, 2, ..., N$ de uma rede cristalina

(a) Utilize a identidade gaussiana

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-x^2 + 2ax\right) = \sqrt{\pi}\exp\left(a^2\right)$$

para mostrar que a energia livre por spin é dada por

$$g\left(T, H\right) = \min_{y}\left\{g\left(T, H; y\right)\right\},$$

em que a variável y, com uma escolha adequada, pode ser identificada com a magnetização (por spin) desse sistema. Obtenha uma expressão para $g\left(T, H; y\right)$.

(b) A magnetização (por spin) desse sistema é dada por

$$m = m\left(T, H\right) = -\left(\frac{\partial g}{\partial H}\right)_T.$$

Estabeleça um esquema de cálculo para obter a magnetização espontânea, $m_0 = m\left(T, H \to 0\right)$. Mostre que, abaixo de uma determinada temperatura (crítica), a equação de extremização $\partial g\left(T, H; y\right)/\partial y = 0$ pode conduzir a três raízes distintas, mas apenas duas dessas raízes, iguais em módulo, correspondem a um mínimo de $g\left(T, H; y\right)$. Esboce um gráfico de m_0 contra a temperatura T. Qual é a temperatura crítica T_C desse sistema? Como é o comportamento assintótico de $m_0\left(T\right)$ quando $T \to T_C-$?

(c) A suscetibilidade magnética é dada por

$$\chi = \chi\left(T, H\right) = \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T.$$

Obtenha a suscetibilidade magnética a campo nulo, $\chi_0 = \chi(T, H = 0)$, tanto acima quanto abaixo da temperatura crítica. Qual é o comportamento assintótico de χ_0 nas vizinhanças de T_C?

(d) Obtenha uma expansão de $g(T, H = 0; y)$ em potências de y com campo externo nulo ($H = 0$),

$$g(T, H = 0; y) = A + By^2 + Cy^4 + ...$$

Escreva a forma explícita dos coeficientes B e C. De acordo com a "teoria de Landau", verifique a existência de uma transição de fase (de segunda ordem) quando $B = 0$ com $C > 0$.

****