Mecânica Estatística - IFUSP - 2023
sétima série de exercícios - ensemble grande canônico

1- Mostre que a entropia no ensemble grande canônico pode ser escrita na forma

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

com a probabilidade P_j dada pela expressão usual no grande canônico,

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

em que E_j e N_j são a energia e o número de partículas no estado microscópico j.

2- Considere um sistema clássico de partículas ultra-relativísticas, dentro do volume V, dado pelo hamiltoniano

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

em que c é uma contante positiva. Suponha que esse sistema esteja em contato com uma reservatório de calor e de partículas (a tempertaura T e potencial químico μ).

(i) Obtenha a grande função de partição e o grande potencial termodinâmico associados a esse sistema;

(ii) Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz. Escreva as equações de estado desse sistema na representação de Helmholtz.

3- As configurações microscópicas de um "modelo de gás de rede" com V células são caracterizadas pelo conjunto de variáveis de ocupação

$$\{t_i = 0, 1;\ \text{com}\ i = 1, ...V\}.$$

Cada célula i pode estar vazia ($t_i = 0$) ou ocupada por uma única partícula ($t_i = 1$). A energia de uma configuração microscópica $\{t_i\}$ é dada por

$$\mathcal{H}\left(\{t_i\}\right) = -\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j,$$

com $\epsilon > 0$. A notação (i, j) indica que a soma deve ser feita sobre pares de células vizinhas, simulando as interações atrativas de curto alcance de um potencial intermolecular bem típico.

No ensemble canônico, dada a temperatura T, na presença de N partículas, com $N \leq V$, podemos escrever a função de partição

$$Z_N = Z(T, V, N) = \sum_{\{t_i\}, N=\sum_{i=1}^V t_i} \exp\left[\beta\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j\right],$$

em que a soma sobre configurações está sujeita à restrição $N = \sum_{i=1}^V t_i$. Para eliminar essa restrição, podemos mudar para um ensemble grande canônico, em que o número de partículas não é conservado.

(i) Mostre que a grande função de partição é dada por

$$\Xi = \Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{V} \exp(\beta\mu N)\ Z(T, V, N) = \sum_{\{t_i\}} \exp\left[\beta\mu \sum_{i=1}^{N} t_i + \beta\epsilon \sum_{(i,j)} t_i t_j\right],$$

em que μ é o potencial químico.

Nesse ensemble grande canônico o "problema do gás de rede" torna-se formalmente idêntico ao "problema do modelo de Ising". Em algumas circunstâncias, como no caso unidimensional, é possível obter uma solução exata. Essa equivalência foi bastante explorada nos trabalhos históricos de Yang e Lee, que deram inicio às pesquisas modernas sobre fenômenos críticos (ver T. D. Lee e C. N. Yang, Phys. Rev. **87**, 410, 1952).

(ii) Ao invés de enfrentar o problema difícil, vamos considerar outro modelo, na linha do "tratamento de campo médio" da tese original de van der Waals. A ideia consiste em deformar o hamiltoniano, introduzindo interações (de longo alcance) entre todos os pares de partículas. Então escrevemos

$$\mathcal{H} \Longrightarrow \mathcal{H}_{vdw} = -\frac{\epsilon}{2V} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} t_i t_j = -\frac{\epsilon}{2V} \left(\sum_{j=1}^{N} t_i\right)^2 \propto V\rho^2,$$

em que a energia por célula é proporcional ao quadrado da densidade (de acordo com o raciocínio original de van der Waals). No ensemble grande canônico temos a função de partição desse modelo de gás de rede de van der Waals,

$$\Xi_{vdw}(T, V, \mu) = \sum_{\{t_i\}} \exp\left[\beta\mu \sum_{i=1}^{N} t_i + \frac{\beta\epsilon}{2V} \left(\sum_{i=1}^{V} t_i\right)^2\right].$$

Utilize a identidade gaussiana

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

para formular esse problema em termos de uma integral que pode ser calculada assintoticamente no limite termodinâmico ($V \to \infty$). Obtenha uma expressão para o grande potencial termodinâmico, $\Phi = -pV$, em que a pressão é expressa em termos de T e de μ.

(iii) A partir das equações de estado na representação do grande potencial, escreva a pressão p em termos da temperatura T e da densidade $\rho = N/V$, que é o análogo da equação de van der Waals para o gás de rede. Esboce um gráfico da pressão p contra a densidade ρ para diversos valores de T. Quais as dificuldades com essa equação?

4- Considere um modelo unidimensional de spin 1, definido pelo hamiltoniano

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

com $J > 0$, $D > 0$, e $S_i = -1, 0, +1$, para todos os sítios da cadeia.

(a) Utilizando condições periódicas de contorno, calcule os autovalores da matriz de transferência associada a esse problema.

(b) Obtenha uma expressão para o valor esperado do hamiltoniano, $\langle \mathcal{H} \rangle$, que pode ser identificada com a energia interna U desse sistema. Faça gráficos de U/J contra a temperatura em unidades convenientes, $k_B T/J$, para vários valores do "parâmetro de campo cristalino", $d = D/J$.

(c) Qual o estado fundamental desse sistema ($T = 0$) em função do parâmetro $d = D/J$? Obtenha a forma assintótica dos autovalores da matriz de transferência, para $T \to 0$, nas regiões características do eixo d.