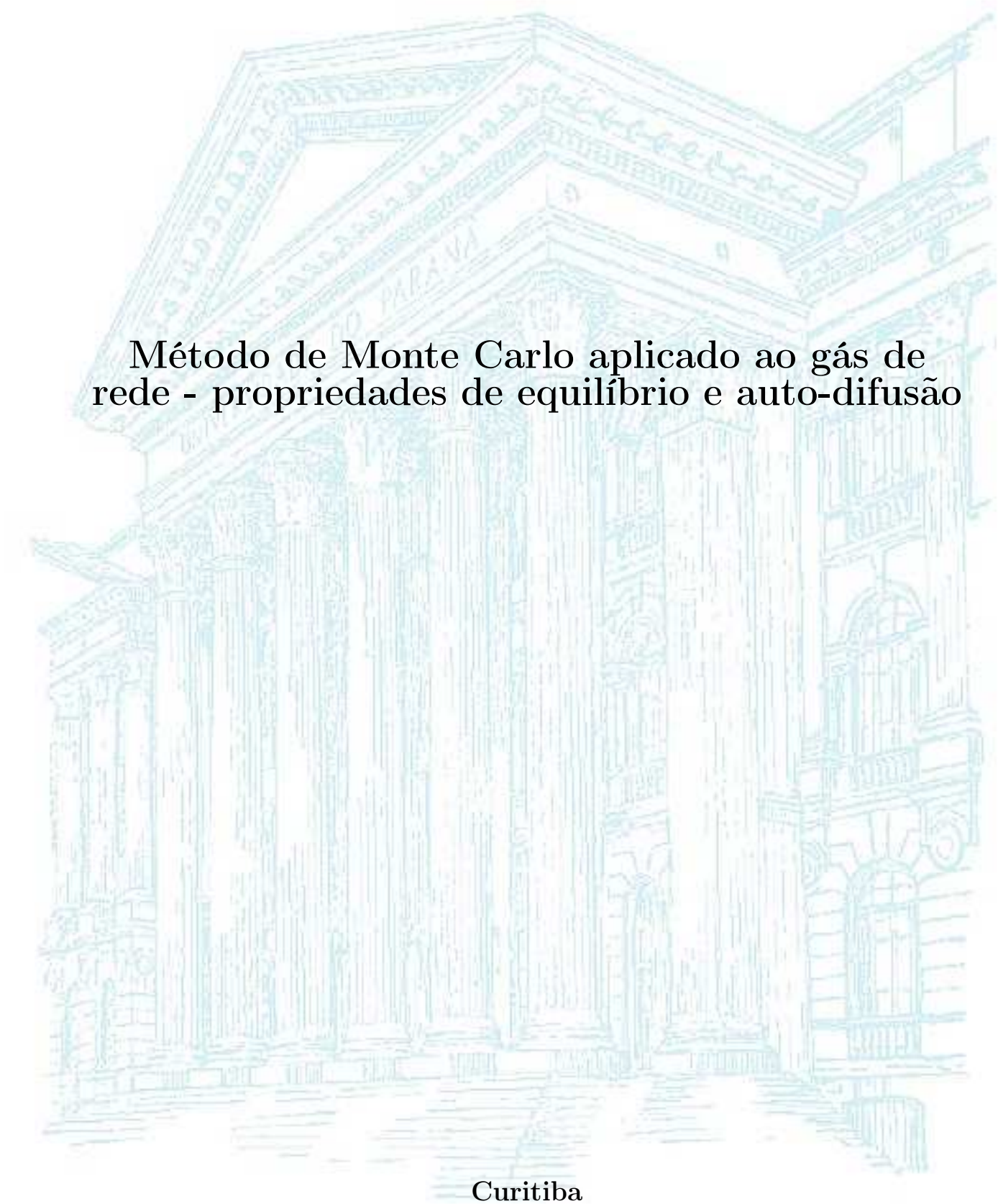
DOUGLAS MANCINI



Método de Monte Carlo aplicado ao gás de rede - propriedades de equilíbrio e auto-difusão

Curitiba

2016

DOUGLAS MANCINI

Método de Monte Carlo aplicado ao gás de rede - propriedades de equilíbrio e auto-difusão

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire

Curitiba

2016

Dados internacionais de catalogação na publicação
Bibliotecária responsável: Mara Rejane Vicente Teixeira

Mancini, Douglas.
Método de Monte Carlo aplicado ao gás de rede : propriedades de equilíbrio e auto-difusão / Douglas Mancini. - Curitiba, 2016.
75 f. : il., grafs. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Curso de Pós-Graduação em Física.
Bibliografia: f. 73-75.

1. Gás de rede. 2. Difusão. 3. Mecânica estatística. I. Freire, José Arruda de Oliveira. II. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Exatas. Programa de Pós-graduação em Física. III. Título.

CDD
530.13

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **DOUGLAS MANCINI**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: "*Método de Monte Carlo aplicado ao gás de rede – propriedades de equilíbrio e auto-difusão*".

Curitiba, 06 de outubro de 2016.

Banca Examinadora	**Assinatura**
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)	
Prof. Dr. Alexandre Dias Ribeiro (UFPR)	
Profª. Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa (UFRGS)	

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

"Método de Monte Carlo aplicado ao gás de rede – propriedades de equilíbrio e auto-difusão".

ALUNO

DOUGLAS MANCINI

Em sessão pública iniciada às dez horas do dia 06 de outubro de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVADO o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)	José Freire	A
Prof. Dr. Alexandre Dias Ribeiro (UFPR)	Alexandre Dias Ribeiro	A
Profª. Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa (UFRGS)	Marcia C B Barbosa	A

RESUMO

Neste trabalho estudamos propriedades de equilíbrio e dinâmicas do modelo de gás de rede. O equilíbrio termodinâmico do sistema foi investigado através do uso de três métodos aproximados de solução da gran função de partição do sistema: teoria de campo médio, aproximação de clusters e método do ponto de sela. Assim foi possível determinar, por exemplo, valores aproximados para a temperatura crítica do sistema. A dinâmica do sistema foi estudada por simulações de Monte Carlo que resultaram no coeficiente de auto-difusão e na distribuição de tempos de espera das partículas. A análise das simulações demonstraram um comportamento anômalo do coeficiente de auto-difusão, em que, para o caso de interações repulsivas entre as partículas, seu valor pode se elevar com o aumento de densidade do sistema.

ABSTRACT

In this work we present a study of the equilibrium and dynamical properties of the lattice gas model. We investigate thermodynamic equilibrium of the system using three different approximation methods to compute system's grand partition function: mean field theory, cluster approximation and saddle point method. Thus we computed an approximate value for the critical temperature of the system. System's dynamics was studied by Monte Carlo simulations resulting in self-diffusion coefficient and waiting-time distribution of the particles. Simulation analysis showed an anomalous behaviour of self-diffusion coefficient, wherein, in case of repulsion between particles, its value increases as the density of the system grows.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire, cuja orientação é um farol iluminando a escuridão dos meus estudos;
- Aos meus pais, por me ensinarem que por meio da educação entendemos melhor o mundo e a nós mesmos e assim vivemos bem a vida;
- Aos meus amigos e meu irmão, pelo apoio e pelas conversas sobre a Vida, o Universo e Tudo Mais;
- À minha companheira, Marcela, pelo amor compartilhado, por nunca me deixar desistir de meus sonhos e incentivar o combate às minhas dificuldades;

Sumário

Agradecimentos **v**

Sumário **vi**

1 Introdução **1**

2 Propriedades de equilíbrio do modelo **11**
2.1 A densidade como função de μ e T 12
2.2 Campo médio 15
2.3 Refinamento da solução de campo médio 19
2.4 Distribuição de ligações e aproximação de ponto de sela 26
2.4.1 Uma estratégia para determinar $p_N(B)$ 28
2.4.2 O teorema do limite central e a fórmula de $p_N(B)$ 30

3 Auto-difusão no gás de rede por Monte Carlo **45**
3.1 O algoritmo usado 46
3.2 Estratégia do deslocamento quadrático médio 48
3.2.1 A relação de D com $d\langle \mathbf{R}^2 \rangle / dt$ 49
3.2.2 Analogia com passeio aleatório simples 50
3.3 Distribuição de tempos de espera 59
3.3.1 A fórmula de Montroll-Weiss 59
3.3.2 Constante de difusão no CTRW 61
3.3.3 Distribuição de tempos de espera de um gás de rede 63

4 Conclusões e Trabalhos Futuros **69**

Referências Bibliográficas **73**

CAPÍTULO 1

Introdução

Sistemas atômicos e moleculares apresentam-se em vários problemas de interesse nas mais variadas áreas da ciência, podemos citar como exemplos a eletrônica orgânica [1] e a bioquímica [2]. O estudo destes sistemas apresenta grandes problemas devido à enorme complexidade desses sistemas que é uma consequencia da enorme quantidade de partículas que os constituem.

Apesar desta grande complexidade o estudo de tais sistemas pode ser feito se se ignoram alguns detalhes deste sistema, qual detalhe do sistema será ignorado dependerá de qual propriedade do sistema nos interessa. Os detalhes a respeito dos níveis de energia que os elétrons de uma molécula podem ocupar talvez não sejam tão relevantes se quisermos saber onde se encontra o centro de massa desta molécula com o passar do tempo. A escolha do tipo de detalhe que pode ser ignorado no estudo de uma propriedade do sistema molecular ou atômico normalmente tem conexão com a escala de energia envolvida em um problema. Se estudarmos um sistema composto por átomos de hidrogênio e estivermos interessados em fenômenos que podem ocorrer se fornecemos a cada átomo uma quantidade de energia da ordem de 10 eV então excitações eletrônicas certamente ocorrerão [3]. Por outro lado se apenas dispusermos de alguns meV por átomo o tipo de fenômeno predominante neste sistema não será transições eletrônicas, apenas colisões entre átomos fazendo-os mudar seus momentos lineares anteriores à colisão. Estas consi-

derações tem importância quando se trata do estudo destes sistemas através de simulações computacionais. Ao considerarmos o movimento de uma molécula composta de vários átomos podemos usar uma justificativa como a da escala de energia envolvida nos fenômenos de interesse para estudarmos apenas o movimento do seu centro de massa da molécula ao invés do movimento detalhado de cada átomo que a compõe. Simplificar a descrição do sistema físico a ser estudado desta forma torna a sua simulação computacional mais ágil pois envolverá menor quantidade de cálculos, assim torna-se possível simulações de sistemas maiores, ou simulados por um maior intervalo de tempo do que quando se simula o sistema representando todos os seus detalhes. Ao processo de simplificação da descrição do sistema para que possa ser estudado de maneira menos custosa computacionalmente se dá o nome de *coarse graining* [4].

Com vistas a descrever o movimento de átomos e moléculas e inferir propriedades físicas como o coeficiente de difusão podemos utilizar modelos simplificados de como estes sistemas se constituem. A primeira tentativa de simulação computacional de tais sistemas foi realizada usando o Método de Monte Carlo e o algoritmo de Metropolis [5], estudando-se um sistema de esferas rígidas em duas dimensões (discos rígidos) a fim de estudar a equação de estado de tal líquido bidimensional. Na conclusão deste trabalho clássico os autores já apontaram para melhorias do sistema estudado: partículas interagindo segundo o potencial de Lennard-Jones e esferas rígidas em 3D [6][7][8].

O potencial de Lennard-Jones [9] representa a interação de duas partículas do sistema e é composto por dois termos: um repulsivo de curto alcance e outro atrativo de alcance intermediário, sendo desprezível quando as partículas encontram-se consideravelmente afastadas.

A descrição de um sistema cujos componentes podem ser encarados como partículas que interagem de acordo com este potencial pode ser simplificada ainda mais seguindo a seguinte receita:

1. Dividimos o volume total do sistema em M células de volume $v = V/M$;
2. Distribuímos as partículas entre estas células;
3. Proibimos a dupla ocupação de uma célula (interação repulsiva de curto alcance);
4. Duas partículas que ocupem células que são primeiras vizinhas tem energia potencial negativa (atração de alcance intermediário);

5. Um par de partículas que distam entre si mais do que a aresta de uma célula não interagem entre si.

Apesar desta prescrição ser a ideal para descrever de maneira aproximada o potencial de Lennard-Jones, podemos ainda considerar, ao invés do exposto no item 4, a interação de primeiros vizinhos como sendo repulsiva, representando um tipo de potencial entre partículas distinto.

Tal descrição simplificada do sistema, convertendo-o em um modelo de gás de rede, contém as principais características do modelo original com a grande vantagem de ser muito mais facilmente simulado em um computador. Enquanto o estado do sistema, no modelo original, precisa ser descrito através de uma lista das posições e velocidades de todas as partículas (um ponto no espaço de fase 6N-dimensional). No modelo de células para descrever o estado do sistema precisamos apenas listar quais das M células estão ocupadas e quais estão desocupadas.

É razoável a preocupação sobre se, após tal simplificação na representação do sistema físico, os resultados das simulações continuam a descrever, com certa precisão, os aspectos dinâmicos e de equilíbrio de um sistema molecular real. Para nos certificarmos de que a simplificação proposta é razoável, neste trabalho estudaremos a dependência do coeficiente de auto-difusão com a concentração de partículas na rede. Este resultado deverá ser comparado com valores do coeficiente de auto-difusão obtido através de uma simulação de dinâmica molecular, variando-se a densidade do sistema e mantendo-se a temperatura constante.

Apesar desta comparação entre modelos de um sistema físico real ter sido a motivação que levou a proposta deste trabalho, nosso objetivo nesta dissertação foi o estudo de propriedades de equilíbrio e dinâmicas do modelo de gás de rede bidimensional em uma rede quadrada com interação de primeiros vizinhos.

A propriedade de equilíbrio do sistema que iremos estudar é o potencial químico do sistema como função da concentração. Para obtermos esta propriedade utilizaremos métodos como a aproximação de campo médio, a aproximação de Bethe-Peierls com alguns refinamentos e o método do ponto de sela.

A propriedade dinâmica do sistema que estudaremos é o coeficiente de auto-difusão, obtido por meio de simulações de Monte Carlo e cálculo do deslocamento

quadrático médio das partículas. Além disso, analisamos a distribuição de tempos de espera para as partículas na rede.

A seguir apresentamos uma brevíssima revisão bibliográfica com destaque para trabalhos que têm pontos de contato muito próximos com o nosso próprio trabalho.

O problema do gás de rede em equilíbrio foi estudado com o auxílio de diversas técnicas teóricas, no entanto, os problemas bidimensional e tridimensional não têm solução geral exata conhecida até hoje [10].

Uma tentativa de obter propriedades de equilíbrio deste sistema, como a temperatura crítica e outros aspectos relacionados à transições de fase, foi realizada por Aranovich, Erickson e Donohue [11]. Neste trabalho foi estudado o gás de rede em duas e três dimensões, cada sítio da rede contendo z primeiros vizinhos e levando em conta apenas interações de primeiros vizinhos, ϵ. Eles fizeram algumas hipóteses para conseguir calcular uma expressão para a equação de estado do sistema relacionando o potencial químico, μ, com a concentração da rede, θ, e a temperatura absoluta, T: $\mu = \mu(\theta, T)$. As hipóteses foram as seguintes: (a) o diagrama de fase do sistema é simétrico; (b) existência de uma temperatura crítica conhecida, T_{cr}; (c) se $\theta \to 0$ então $\mu/kT - \ln(\theta) \to 0$; (d) se $T \to \infty$ então $\mu/kT \to \ln(\theta/1-\theta)+(z\epsilon/kT)\theta$; (e) no ponto crítico, $\mu = z\epsilon/2$. As hipóteses (c-e) fazem uso dos resultados esperados quando usamos a aproximação de campo médio. Usando uma expansão para o potencial químico na forma

$$\frac{\mu(\theta,T)}{kT} = \ln\frac{\theta}{1-\theta} + \frac{z\epsilon\theta}{kT} + \sum_{i=0}^{\infty} b_i(T)(\theta-\theta_{cr})^i \tag{1.1}$$

e as hipóteses estabelecidas anteriormente, conseguiram realizar a expansão até o termo contendo $b_5(T)$. Eles também estabeleceram comparações entre os resultados da expansão obtida com simulações de Monte Carlo no ensemble gran canônico e com a aproximação de campo médio. Os resultados obtidos podem ser sintetizados na figura 1.1. Notamos, pela comparação com a simulação de Monte Carlo, que a expansão representada na equação 1.1 prevê uma temperatura crítica que se aproxima mais da exata, além de ser uma aproximação melhor que a teoria de campo médio para temperaturas superiores à crítica.

O estudo de propriedades dinâmicas do gás de rede, como seu coeficiente de difusão e de auto-difusão, teve o interesse de muitos pesquisadores, principalmente após a introdução de simulações computacionais ainda na década de 1950 [5]. Assim as propostas de soluções aproximadas para este problema podiam ser comparadas com os resultados das simulações.

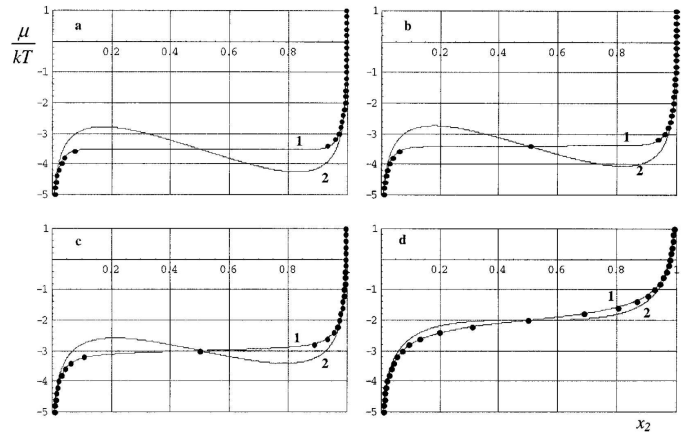


Figura 1.1: Curvas apresentando $\mu(\theta)$. As curvas número 1 são obtidas através da expansão proposta na equação 1.1, as curvas 2 são obtidas pela solução de campo médio e os pontos são obtidos de simulações de Monte Carlo. Os valores de interação usados foram: (a) $\epsilon = -1.76$, (b) $\epsilon = -1.7$, (c) $\epsilon = -1.5$, (d) $\epsilon = -1.0$. Figura retirada de [11].

Em 1985, Zhdanov [12] mostrou a relação existente entre o coeficiente de difusão definido pela lei de Fick [13], $D(\theta)$, e uma grandeza dinâmica microscópica, a taxa de saltos de uma molécula em uma direção, $\Gamma(\theta)$,

$$J = -D(\theta)\frac{\partial C}{\partial x} = -a^2\Gamma(\theta)\frac{z}{4}\frac{\theta}{kT}\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1.2}$$

onde C é a concentração da substância que se difunde, x é a coordenada espacial perpendicular à seção que a substância atravessa e J é o fluxo de partículas. A equação 1.2 representa uma observação fenomenológica: o fluxo de partículas se dará das regiões de maior concentração para as de menor e será mais intenso quanto maior o valor do coeficiente de difusão D das partículas. Este coeficiente de difusão representa uma propriedade do sistema fora do equilíbrio, distingue-se portanto do coeficiente de auto-difusão, estudado na seção 3 deste trabalho, e que se relaciona com a mobilidade das partículas com o sistema em equilíbrio termodinâmico. Além de demonstrar a relação entre estas duas grandezas, o autor também derivou uma expressão para $\Gamma(\theta)$ para o caso de uma gás de rede em que há dois tipo de interação levadas em conta: repulsiva de primeiros vizinhos e atrativa de segundos vizinhos. Neste modelo foram utilizados dois parâmetros energéticos: ϵ_1 para a interação de primeiros vizinhos, ϵ_2 para a interação de segundos vizinhos. Esquematicamente temos a figura 1.2, mostrando a variação total de energia se a partícula da linha 1 pular para a linha 2 será ϵ. A derivação baseou-se em considerações sobre as probabilidades de que um sítio da rede esteja ocupado e haja vizinhos desocupados. O coeficiente de difusão para o caso de uma rede quadrada foi calculado variando a con-

centração da rede, θ, e apresenta-se na figura 1.3. Podemos observar um comportamento curioso de $D(\theta)$, nos casos em que $\epsilon_1/kT = 2.0$ e $\epsilon_2/kT = -1.5$, vemos a presença de um mínimo e um máximo. Muito curioso também o fato de que o coeficiente de difusão não se anula quando nos aproximamos de $\theta = 1$, o que passou sem maiores considerações no texto do autor.

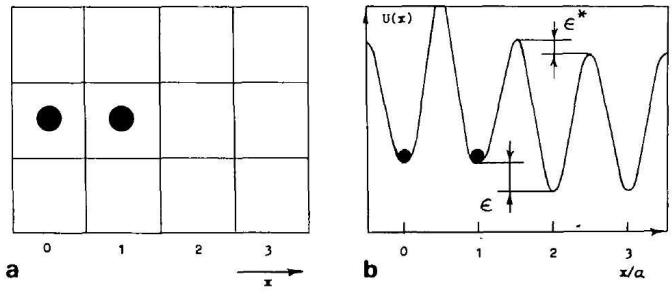


Figura 1.2: (a) Moléculas se difundindo ao longo da direção x. (b) Energia potencial da partícula localizada na linha 1. Figura retirada de [12].

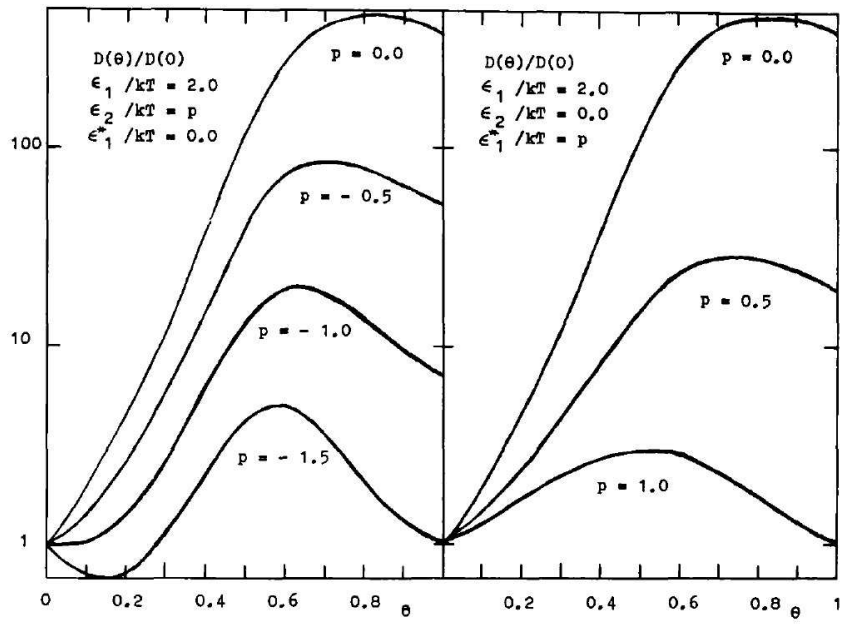


Figura 1.3: Razão do coeficiente de difusão $D(\theta)$ pelo seu valor em $\theta = 0$ para duas escolhas dos parâmetros energéticos. Figura retirada de [12].

Sadiq e Binder [14] realizaram simulações de Monte Carlo para estudar propriedades de equilíbrio e dinâmicas de um gás de rede bidimensional. Primeiramente foram realizadas simulações de Monte Carlo no ensemble gran canônico para a obtenção das curvas do potencial químico μ em função da concentração θ. A maneira como se obteve as configurações de equilíbrio com um certo número médio de partículas na rede foi imaginar que as partículas eram adsorvida em uma superfície, a energia de interação entre superfície e partícula adsorvida era dada por ϵ, atrativa. A interação de primeiros

vizinhos e segundos vizinhos entre as partículas adsorvidas na superfície era repulsiva e escolhida ser a mesma para primeiro e segundo vizinhos, ou seja, $\phi_{nn} = \phi_{nnn}$. Neste trabalho o sistema foi estudado em diversos valores de T/ϕ_{nn} e T/ϕ_{nnn}, deste modo estuda-se o sistema em temperaturas diferentes variando-se o valor destas razões.

O algoritmo de Monte Carlo no ensemble gran canônico [15] baseia-se em dois tipos de "movimentos": a inserção e a remoção de uma partícula na superfície. Estes movimentos são aceitos de acordo com as probabilidades:

$$P(N \to N{+}1) = \min\left\{1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} e^{-\beta[U(\text{estado com N+1 partículas}) - U(\text{estado com N partículas}) - \mu]}\right\} \tag{1.3}$$

para a inserção de uma partícula e

$$P(N \to N{-}1) = \min\left\{1, \frac{\Lambda^3 N}{V} e^{-\beta[U(\text{estado com N partículas}) - U(\text{estado com N-1 partículas}) + \mu]}\right\} \tag{1.4}$$

para a remoção de uma partícula. Na equações 1.3 e 1.4: $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}$ é o comprimento de onda térmico de de Broglie, U é a energia do sistema e V é o volume. Estas equações consistem em penalizar a probabilidade de aceite do "movimento" quando há aumento de energia em se adicionar uma partícula ao sistema por meio de $U(N+1)$ e do potencial químico μ. Usando este algoritmo, Sadiq e Binder obtiveram curvas $\mu(\theta)$ (figura 1.4) para alguns valores da interação entre partículas ϕ_{nn}. Pode-se observar, em algumas curvas, pontos em que $\frac{\partial\theta}{\partial\mu} \to \infty$, isto indica que abaixo de uma certa temperatura crítica podemos encontrar mais de uma fase no sistema.

Com as configurações de equilíbrio resultantes da simulação de Monte Carlo no ensemble gran canônico, os autores realizaram uma simulação do sistema com o método Monte Carlo no ensemble canônico para estudar propriedades dinâmicas, tais como o coeficiente de auto-difusão. O coeficiente de auto-difusão traz informação sobre a difusibilidade das partículas quando não há variações espaciais significativas na concentração das partículas na rede, ou seja, a distribuição de partículas na rede é uniforme. A

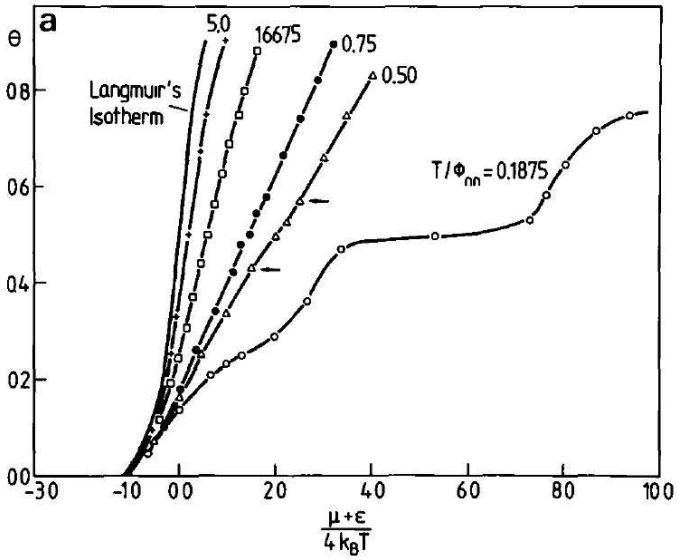


Figura 1.4: Curvas $\theta(\mu)$ para alguns valores de ϕ_{nn}. As setas na curva $T/\phi_{nn} = 0.50$ indicam pontos em que $\frac{\partial\theta}{\partial\mu} \to \infty$. Aqui $\phi_{nn} = \phi_{nnn}$. Figura retirada de [14].

definição do coeficiente de auto-difusão segue a relação de Einstein [15]

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{\langle[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2\rangle}{2dt}. \tag{1.5}$$

O símbolo $\langle\rangle$ significa que tomamos a média termodinâmica da grandeza por ele envolvido, $\mathbf{r}(t)$ é a posição de uma partícula no instante t e $\mathbf{r}(0)$ é a posição da mesma em $t = 0$ e d é a dimensão do sistema estudado.

A simulação usando o método de Monte Carlo no ensemble canônico, neste caso, consiste nos seguintes passos:

1. Sorteio de uma partícula na rede;
2. Sorteio de um dos primeiros vizinhos da partícula sorteada;
3. Caso o vizinho sorteado esteja ocupado, volta para o primeiro passo, caso contrário, calcula-se a variação de energia do sistema (ΔE) se a partícula mover-se para o vizinho sorteado;

4. Gere um número aleatório r tal que $0 < r < 1$;

5. Se $r < \exp(-\Delta E/kT)$, mova a partícula para a nova posição;

6. Volte ao passo inicial.

Guardando a posição das partículas no início, e a cada passo da simulação, é possível calcular D usando a expressão 1.5. Para o valor da interação $T/\phi_{nn} = 0.1875$, são destacados, na figura 1.5, os mínimos no coeficiente de difusão que coincidem com a presença de fases ordenadas (ver detalhe da figura 1.5) do gás de rede.

Optamos por apresentar nossos resultados junto com a discussão dos métodos, desta forma nosso trabalho está estruturado da seguinte maneira: no capítulo 2 apresentamos nossos métodos para obter propriedades de equilíbrio do gás de rede bidimensional (teoria de campo médio, aproximação de cluster e método de ponto de sela) e os resultados encontrados com estes métodos; o capítulo 3 apresenta o algoritmo de Monte Carlo usado para tratar o problema da auto-difusão e os resultados obtidos; finalmente, no capítulo 4, apresentamos conclusões e algumas ideias sobre métodos e sistemas diferentes para serem estudados no futuro, para o aprofundamento da conclusões obtidas até então.

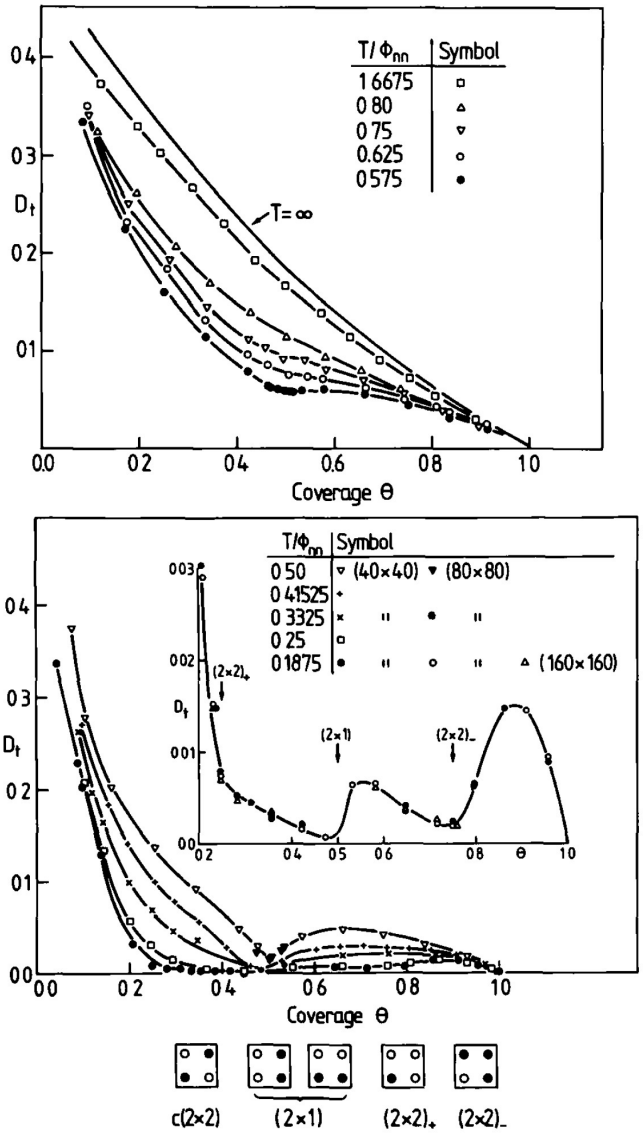


Figura 1.5: Coeficiente de autodifusão em função da concentração na rede. À direita o destaque para os mínimos em $D(\theta)$ para $T/\phi_{nn} = 0.1875$ e as fases ordenadas que aparecem nestes pontos. Figura retirada de [14].

CAPÍTULO 2

Propriedades de equilíbrio do modelo

O modelo estudado consiste em uma rede de M sítios, cada sítio com z primeiros vizinhos. A energia do sistema é devida a uma interação de primeiros vizinhos entre as partículas. Deste modo, um par de sítios vizinhos desocupados ou com apenas um dos sítios ocupados possui energia nula. Se ambos os sítios estiverem ocupados então o par possui energia ϵ.

Nas simulações computacionais nos detivemos a uma rede quadrada ($z = 4$) com condições de contorno periódicas. Onde possível, particularmente nas discussões teóricas, tratamos o caso de uma rede genérica com z primeiros vizinhos.

Pode-se escrever o hamiltoniano do sistema do seguinte modo:

$$H = \frac{\epsilon}{2} \sum_i \sum_z n_i n_{i+z}, \tag{2.1}$$

em que a soma em i corre por todos os M sítios da rede, a soma em z é feita sobre todos os primeiros vizinhos do sítio i e n_i é a ocupação do sítio i ($n_i \in \{0, 1\}$).

2.1 A densidade como função de μ e T

A gran função de partição se escreve,

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} Z_N(T), \tag{2.2}$$

onde μ é o potencial químico, T a temperatura e $Z_N = \sum_\alpha e^{-E_\alpha/kT}$ é a função de partição de N partículas (E_α é a energia de um microestado α de N partículas).

A média estatística do número de partículas pode ser obtida de

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \mu}. \tag{2.3}$$

Em termos do gran potencial

$$\Omega(\mu, T) = -kT \log \mathcal{Z}(\mu, T), \tag{2.4}$$

isso pode ser escrito como

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \tag{2.5}$$

A flutuação estatística em torno desse valor médio pode ser obtida de modo semelhante usando

$$\langle N^2 \rangle = \frac{(kT)^2}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} \tag{2.6}$$

$$= -kT \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)^2. \tag{2.7}$$

Portanto a variância no número de partículas pode ser escrita

$$\Delta N^2 = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = -kT\,\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu^2} \tag{2.8}$$

$$= kT\,\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}. \tag{2.9}$$

Como $\Delta N^2 \geq 0$, a expressão (2.9) implica que o número médio de partículas $\langle N\rangle$ é sempre uma função crescente de μ. Uma transição de fase fica sinalizada pela divergência, para um dado valor de μ_c e T_c, de $\partial\langle N\rangle/\partial\mu$, o que, por sua vez, implica em uma divergência no valor da variância no número de partículas. Abaixo da temperatura crítica pode ocorrer a coexistência de uma fase de baixa densidade com outra de densidade maior, ou seja, em um determinado valor de μ temos regiões do sistema em que a média do número de partículas é alta (fase de alta densidade) e regiões em que este número é pequeno (fase de baixa densidade), para que isto ocorra devemos ter que o valor densidade total do sistema, θ, esteja localizada em uma região da isoterma em que o potencial químico, μ, tenha um patamar. Neste caso a fração volumétrica que cada uma destas fases ocupa depende da densidade total do sistema, $\theta = N/M$, se na fase A temos N_A partículas, na fase B temos N_B partículas e $v_i = 1/\theta_i$ for o volume específico da fase i, então podemos escrever

$$v_{total} = \frac{N_A}{N}v_A + \frac{N_B}{N}v_B = x_A v_A + x_B v_B, \tag{2.10}$$

onde x_i é a fração molar da fase i. Esses pontos estão ilustrados na figura 2.1 abaixo. Mais adiante neste trabalho, encontraremos exemplos da ocorrência de separação de fases e frações volumétricas distintas ocupadas por fases diferentes no caso $\theta = N/M = 0,3$ (figura 2.11) e frações volumétricas iguais para as fases mais e menos densas no caso $\theta = N/M = 0,5$ (figura 2.12).

Quando se calcula aproximadamente a relação $\langle N\rangle(\mu, T)$, pode acontecer de se encontrar valores de μ e T para os quais $\partial\langle N\rangle/\partial\mu < 0$. Isso acontece abaixo da temperatura crítica e é indicador de coexistência de fase. A forma correta de $\langle N\rangle(\mu, T)$ é obtida pela construção de Maxwell [16], ilustrada na figura 2.2 abaixo.

Os comentários dessa seção são de validade geral. No caso específico do modelo de gás de rede, para uma rede de M sítios, é mais natural se usar a ocupação

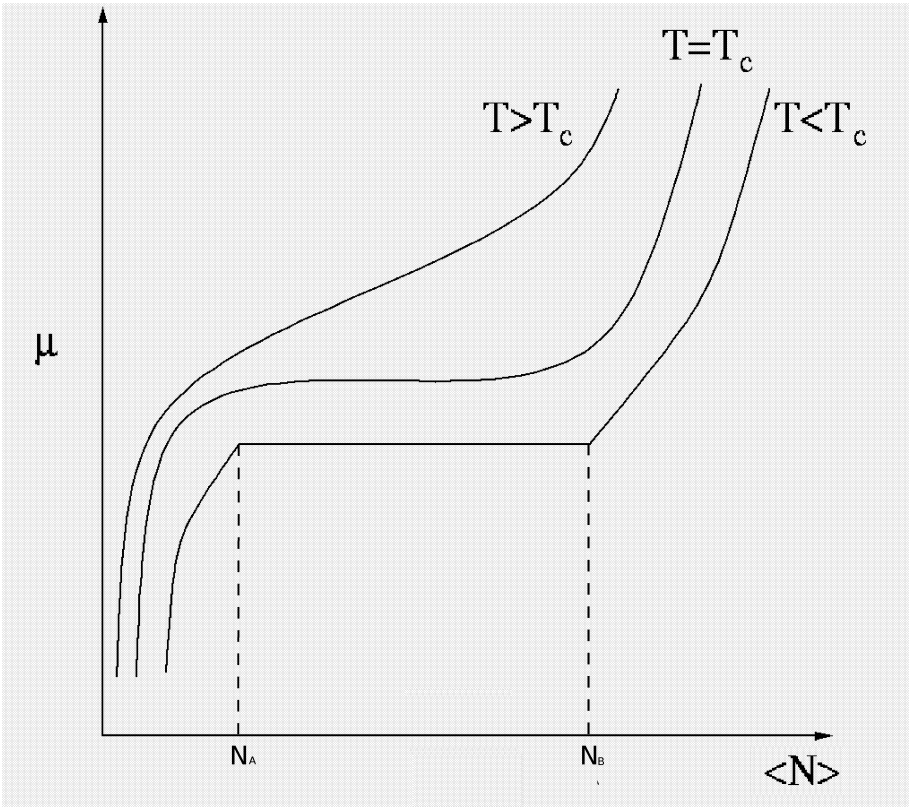


Figura 2.1: Ilustração da dependência do potencial químico μ com o número médio de partículas $\langle N\rangle$ para três valores diferentes de temperatura em torno de uma temperatura crítica. Onde a derivada $\partial\langle N\rangle/\partial\mu$ é grande, há grande flutuação no valor de N em torno de seu valor médio, ver equação (2.9). Se o sistema tiver um valor $\langle N\rangle = M\theta$ ao longo do patamar então haverá separação das fases menos densa (A) e mais densa (B), cada uma ocupando diferentes frações volumétricas do sistema (ver equação 2.10).

média (densidade) ao invés de $\langle N\rangle$.

Usaremos no que segue

$$\langle\theta\rangle = \frac{\langle N\rangle}{M} = -\frac{1}{M}\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}, \qquad \Delta\theta^2 = \frac{\Delta N^2}{M^2} = \frac{kT}{M}\frac{\partial\langle\theta\rangle}{\partial\mu}, \tag{2.11}$$

para a dependência de ocupação média e da sua variância com μ e T.

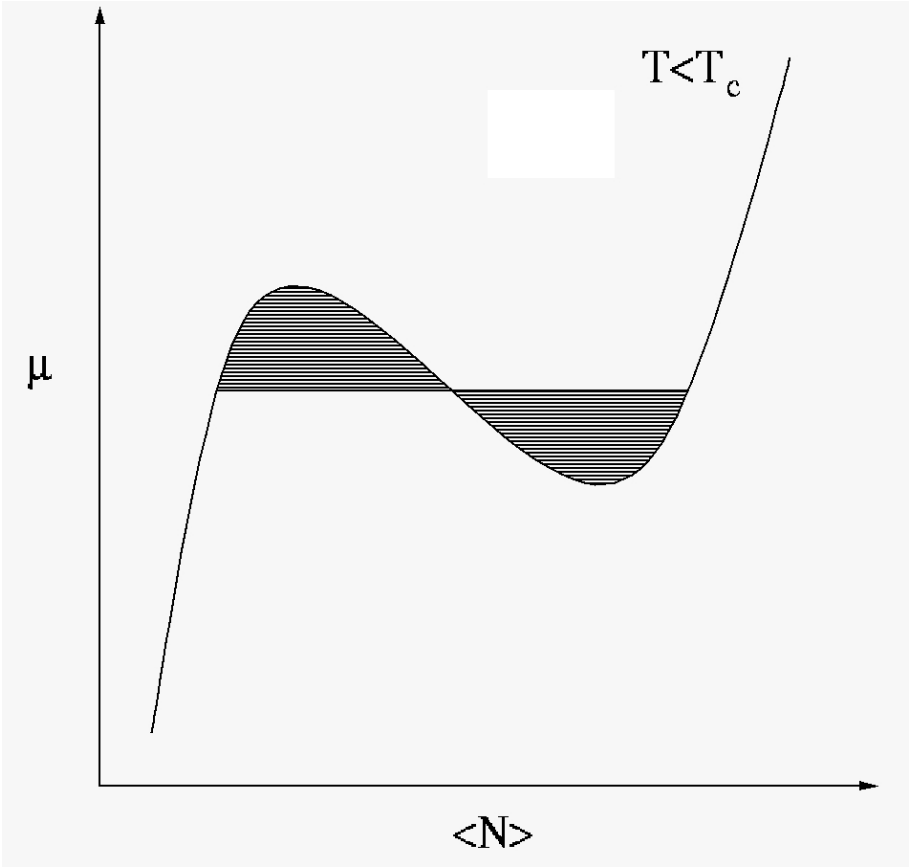


Figura 2.2: Construção de Maxwell. Quando em uma dada isoterma $\partial\langle N\rangle/\partial\mu < 0$, e portanto $\langle N\rangle$ não é univocamente determinado por μ, a dependência correta de $\langle N\rangle(\mu, T)$ apresenta um platô. O valor do potencial químico do platô é determinado pela condição de que a área acima e abaixo do platô deve ser igual [16]. No platô há coexistência da fase menos densa, correspondente a $\langle N\rangle_A$, e da fase mais densa, correspondente a $\langle N\rangle_B$ e a variância (2.9) diverge.

2.2 Campo médio

Para obter a versão em campo médio do hamiltoniano H, introduzimos o parâmetro ajustável θ_0 na expressão (2.1). Esse parâmetro é exatamente o valor médio de equilíbrio de θ com o hamiltoniano de campo médio H_0 e será determinado por uma condição de auto-consistência. Temos

$$H = \frac{\epsilon}{2}\sum_i\sum_z[(n_i-\theta_0)+\theta_0][(n_{i+z}-\theta_0)+\theta_0]. \tag{2.12}$$

Desprezando os termos quadráticos nas flutuações obtemos a versão do hamiltoniano em campo médio,

$$H_0 = \frac{\epsilon}{2}\sum_i\sum_z(n_i-\theta_0)\theta_0+(n_{i+z}-\theta_0)\theta_0+{\theta_0}^2. \tag{2.13}$$

Esta expressão pode ser simplificada notando que as somas em n_i e n_{i+z} são idênticas,

$$H_0 = z\epsilon\theta_0 \sum_i n_i - \frac{Mz{\theta_0}^2\epsilon}{2}. \tag{2.14}$$

Vamos exprimir por $\langle\cdot\rangle_0$ as médias termodinâmicas usando o hamiltoniano de campo médio,

$$\langle A\rangle_0 = \frac{1}{\mathcal{Z}_0}\sum_\alpha A_\alpha\, e^{(\mu N_\alpha - E_{0\alpha})/kT}, \tag{2.15}$$

$$\mathcal{Z}_0 = \sum_\alpha e^{(\mu N_\alpha - E_{0\alpha})/kT}, \tag{2.16}$$

onde a soma em α é sobre todos os microestados e A_α, N_α e $E_{0\alpha}$ são os valores de A, N e H_0 no microestado α, respectivamente. Em particular, $\theta_0 = \langle\theta\rangle_0$.

A gran função de partição do hamiltoniano de campo médio pode ser calculada exatamente

$$\mathcal{Z}_0 = e^{Mz{\theta_0}^2\epsilon/2kT}\sum_{N=0}^{M} e^{\mu N/kT}\sum_{\alpha_N} e^{-z\epsilon\theta_0 N/kT} \tag{2.17}$$

$$= e^{Mz{\theta_0}^2\epsilon/2kT}\sum_{N=0}^{M}\binom{M}{N} e^{(\mu - z\epsilon\theta_0)N/kT}, \tag{2.18}$$

onde usamos que a soma sobre α_N é sobre todos os $\binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$ microestados de N partículas (todos com a mesma energia em campo médio).

Efetuando a soma,

$$\mathcal{Z}_0 = e^{Mz{\theta_0}^2\epsilon/2kT}\,[1 + e^{(\mu - z\epsilon\theta_0)/kT}]^M. \tag{2.19}$$

Podemos, em seguida, obter o gran potencial associado à H_0,

$$\Omega_0 = -kT \log \mathcal{Z}_0 \tag{2.20}$$

$$= -\frac{Mz{\theta_0}^2\epsilon}{2} - MkT \log[1 + e^{(\mu - z\epsilon\theta_0)/kT}]. \tag{2.21}$$

O parâmetro θ_0 deve ser determinado de modo auto-consistente [17]. A densidade média (2.11) calculada com H_0 fica

$$\langle\theta\rangle_0 = -\frac{1}{M}\frac{\partial\Omega_0}{\partial\mu}. \tag{2.22}$$

Usando que $\theta_0 = \langle\theta\rangle_0$ e calculando o lado direito de (2.22) obtemos

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + e^{(z\epsilon\theta_0 - \mu)/kT}}, \tag{2.23}$$

que é a equação transcendental que determina θ_0.

Como $\theta_0 = \langle\theta\rangle_0$, a equação (2.23) é também a buscada versão de campo médio para $\langle\theta\rangle(\mu, T)$:

$$\boxed{\mu_{\mathrm{CM}} = kT \, \log\left(\frac{\langle\theta\rangle_0}{1 - \langle\theta\rangle_0}\right) + z\epsilon\langle\theta\rangle_0.} \tag{2.24}$$

Na figura 2.3 é mostrada a dependência de μ_{CM}/kT contra θ_0 $(= \langle\theta\rangle_0)$ para diferentes valores de ϵ/kT, para uma rede quadrada ($z = 4$). A presença de $\partial\mu/\partial\theta_0 = 0$ sinaliza uma divergência nas flutuações de densidade e um ponto crítico.

O valor da temperatura crítica em campo médio é obtido encontrando o valor de T_c que permita a existência de solução para $\frac{\partial\mu_{CM}}{\partial\theta_0} = 0$. Temos

$$\frac{\partial\mu_{CM}}{\partial\theta_0} = kT\left(\frac{1}{\theta_0} + \frac{1}{1 - \theta_0}\right) + z\epsilon = 0. \tag{2.25}$$

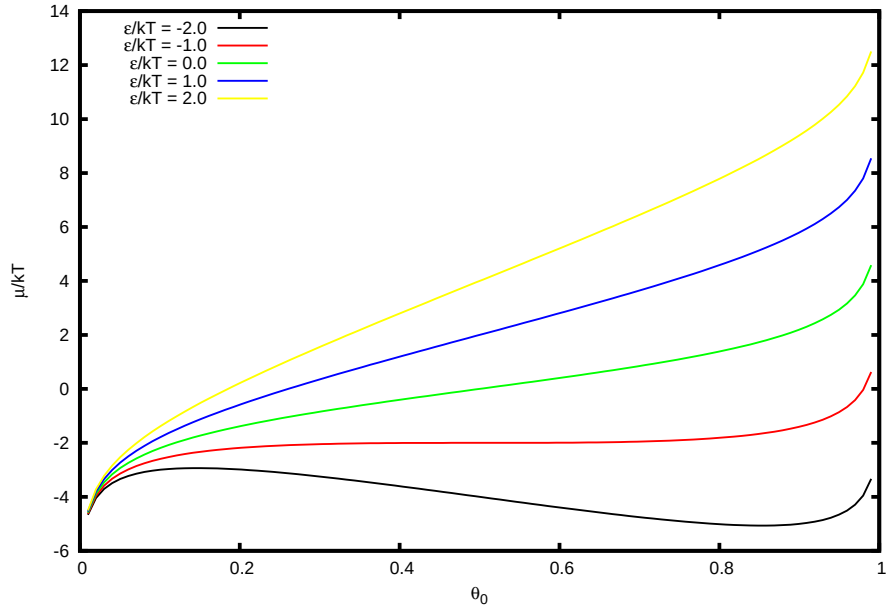


Figura 2.3: Dependência do potencial químico μ com a concentração média de partículas θ_0 em campo médio para uma rede quadrada ($z = 4$). As diferentes curvas correspondem a diferentes valores de ϵ/kT. $\partial\mu/\partial\theta_0 = 0$ indica uma divergência na flutuação da densidade e $\partial\mu/\partial\theta_0 < 0$ indica uma instabilidade e coexistência de fases.

A equação de segundo grau resultante para θ_0 é

$$\theta_0{}^2 - \theta_0 - \frac{kT}{z\epsilon} = 0, \tag{2.26}$$

e só tem solução caso

$$kT \leq -\frac{\epsilon z}{4}. \tag{2.27}$$

A teoria do campo médio (CM) prevê que apenas interações atrativas ($\epsilon < 0$) produzem transições de fase e que, nesses casos, a temperatura crítica é

$$\boxed{(kT_c)_{\mathrm{CM}} = \frac{z|\epsilon|}{4}, \qquad (\epsilon < 0).} \tag{2.28}$$

Observe que a teoria de CM não distingue a dimensionalidade da rede, a distinção só ocorrer através do número de primeiros vizinhos. Em particular, uma rede triangular (2D) ou cúbica (3D), ambas com $z = 6$, teriam o mesmo comportamento crítico. Outro ponto a destacar é que o ponto crítico, na teoria de CM, está em $\theta_0 = 1/2$ e $\mu(1/2) = z\epsilon/2$. Como a curva $\mu(\theta_0)$ em (2.24) é ímpar em torno desse ponto, a construção de Maxwell para $T < T_c$ implica em que a separação de fase sempre acontece (pelo menos

em CM) entre duas fases com densidades $1/2 \pm \delta$.

Se usamos $z = 4$, como é caso da rede quadrada, encontramos comportamento crítico quando $\epsilon/kT_c = -1$, isto fica evidente na figura 2.3, onde a instabilidade (e portanto a separação de fase) só acontece para $\epsilon/kT_c < -1$. Podemos fazer uma analogia entre esta separação de fases e o que ocorre com o vapor d'água ao ser lentamente resfriado em que aos poucos se formam gotículas de água (fase de maior densidade) enquanto ainda temos a presença de vapor (fase de menor densidade).

2.3 Refinamento da solução de campo médio

Podemos interpretar a solução de campo médio para este sistema da seguinte maneira: cada partícula na rede interage com partículas que lhe são primeiras vizinhas como se nestes sítios vizinhos houvesse uma ocupação igual a ocupação média na rede, $\theta = \langle\theta\rangle$, ao invés de ser 0 ou 1. Focamos a atenção em um sítio qualquer da rede. Para esse sítio consideramos todos os possíveis micro-estados ($n = \{0, 1\}$) e a energia e o número de partículas de cada microestado é obtida sem dificuldade em função de θ. A figura 2.4 ilustra a ideia no caso da rede quadrada.

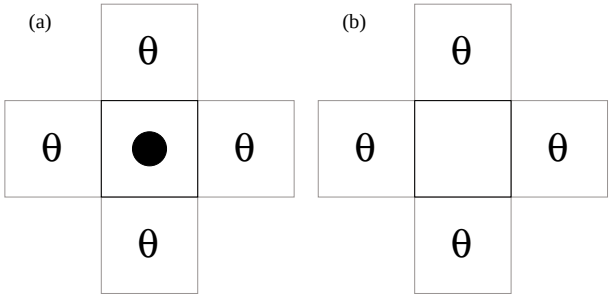


Figura 2.4: Microestados do cluster 1×1 na rede quadrada. Na configuração (a) temos $N_\alpha = 1$ e energia $E_\alpha = 4\theta\epsilon$. Na configuração (b) temos $N_\alpha = 0$ e $E_\alpha = 0$.

Podemos calcular a gran função de partição, paramétrica em θ, sem dificuldade (desse ponto em diante iremos usar $\beta = 1/kT$)

$$\mathcal{Z}(\theta) = 1 + e^{\beta(\mu - z\epsilon\theta)}. \tag{2.29}$$

Impomos auto-consistência exigindo que

$$\theta = \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial(\beta\mu)}. \tag{2.30}$$

Encontramos um resultado idêntico ao fornecido pelo campo médio para a relação entre θ e μ, compare com a equação (2.23),

$$\theta = \frac{1}{e^{\beta(z\epsilon\theta-\mu)}+1}. \tag{2.31}$$

Como uma melhoria na aproximação de campo médio podemos imaginar que, ao invés de ter um único sítio interagindo com seus vizinhos com ocupação média θ, temos um cluster (um conjunto de sítios) e que este cluster interage com seus vizinhos como se estes tivessem ocupação média θ. Obtemos a gran função de partição exata desse sistema finito sem dificuldade considerando todos os microestados possíveis do cluster (para os sítios dentro do cluster consideramos $n_i \in \{0,1\}$). As energias dos microestados são função de θ, e $\mathcal{Z}$ resulta paramétrico em θ. Tal aproximação é conhecida como aproximação de Bethe-Peierls [18][19][20].

Um microestado α qualquer do cluster terá energia

$$E_\alpha = (L^\alpha_{\text{int}} + L^\alpha_{\text{ext}}\theta)\epsilon, \tag{2.32}$$

onde L^α_{int} indica o número de pares de partículas interagentes no interior do cluster e L^α_{ext} é o número de contatos de primeiros vizinhos entre as partículas no interior do cluster e sítios na "borda" do cluster. A figura 2.5 ilustra o ponto para um cluster 3×3 em uma rede quadrada.

O procedimento pode ser aplicado para um cluster de qualquer forma e número de sítios. Como o número de microestados do cluster é muito grande (mesmo para clusters modestos) e como a determinação de θ envolve uma equação transcendental, temos que recorrer a um procedimento numérico.

Vamos ilustrar os passos do método usando um cluster de M sítios.

A gran função de partição do cluster, paramétrica em θ, é

$$\mathcal{Z}(\theta) = \sum_{N=0}^{M} e^{\beta\mu N} \sum_{\alpha=1}^{\binom{M}{N}} e^{-\beta E_\alpha(\theta)} \tag{2.33}$$

$$= \sum_{N=0}^{M} e^{\beta\mu N}\, Z_N(\theta), \tag{2.34}$$

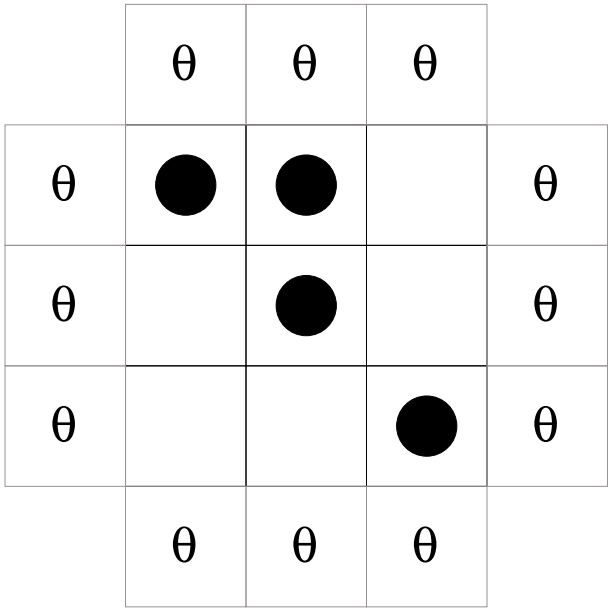


Figura 2.5: Exemplo de microestado do cluster 3×3 na rede quadrada. Nesta configuração temos $N_\alpha = 4$. Note que temos duas ligações entre partículas do cluster ($L^\alpha_{\text{int}} = 2$) e cinco ligações destas partículas com os vizinhos do cluster ($L^\alpha_{\text{ext}} = 5$). A energia deste microestado é $E_\alpha = (2 + 5\theta)\epsilon$.

onde a soma em α é sobre todos os $\binom{M}{N}$ microestados com N partículas no cluster e $Z_N(\theta)$ é a função de partição de N partículas.

A equação de auto consistência para θ a ser resolvida é

$$\boxed{\theta = \frac{1}{M}\sum_{N=0}^{M} N\, e^{\beta\mu N}\, Z_N(\theta).} \tag{2.35}$$

Procedimento numérico adotado para resolver (2.35) **e obter** $\mu(\theta)$ **usando um cluster de** M **sítios:**

(1) Escolha um valor de $\beta\epsilon$.

(2) Escolha um valor de θ entre 0 e 1.

(3) Calcule e armazene todas as funções de partição $Z_N(\theta)$, $N \in \{0, \ldots, M\}$.

(4) Considere todos os valores de $\beta\mu$ em uma faixa de valores, com um certo passo, e determine, calculando o lado direito de (2.35), qual deles chega mais perto de resolver a equação de auto-consistência. A precisão do valor encontrado depende do passo

usado.

Obs.: Nossa opção por fixar θ e buscar μ que satisfizesse (2.35) se deu por dois motivos: (i) cada θ sempre corresponde a um único μ (mesmo abaixo da temperatura crítica), enquanto um valor de μ pode corresponder a vários θ's (abaixo da temperatura crítica); (ii) o passo mais custoso computacionalmente é o cálculo das $N+1$ funções de partição $Z_N(\theta)$, fixando θ isso só precisa ser feito uma vez.

Devido à maneira como a aproximação de clusters é implementada, esperamos que, à medida que o tamanho do cluster aumente, nos aproximemos do resultado exato pois se considerarmos um cluster de tamanho infinito estaremos na verdade resolvendo exatamente a gran função de partição do hamiltoniano, sem nenhuma aproximação. Na prática, contudo, o método se torna muito custoso computacionalmente pelo aumento exponencial do número de microestados com o número de sítios no cluster, M. Um cluster 6×6, por exemplo, tem 2^{36} (mais de 68 bilhões) de microestados a considerar.

As figuras 2.6 a 2.10 mostram as curvas $\mu(\theta)$ obtidas com esse método para $\beta\epsilon = \{2, 1, 0, -1, -2\}$, respectivamente. Nas figuras comparamos os resultados de clusters 1×1, que é o resultado de CM, até 5×5. Para obter essas figuras usamos no passo **(4)** um intervalo $\beta\mu \in [-50, +50]$ e um passo de tamanho $0,001$.

As curvas pretas nessas figuras (PS) serão discutidas na próxima seção.

As cinco figuras mostram que, quanto maior o valor de $\beta|\epsilon|$, isto é, quanto mais significativa é a interação, mais os resultados dos clusters maiores diferem do resultado de CM. No caso sem interação, figura 2.8, não temos nenhuma diferença, isto era de se esperar pois o campo médio sempre fornece uma solução exata para hamiltonianos não-interagentes.

Os casos repulsivos, figuras 2.6 e 2.7, parecem convergir mais rapidamente com o aumento do tamanho do cluster do que os casos atrativos, figuras 2.9 e 2.10.

Na figura 2.9 observamos como se comportam as soluções dos clusters para a interação $\beta\epsilon = -1.0$, que é o valor crítico previsto pela aproximação de campo médio para a rede quadrada, veja equação (2.28). Note que, para clusters maiores que

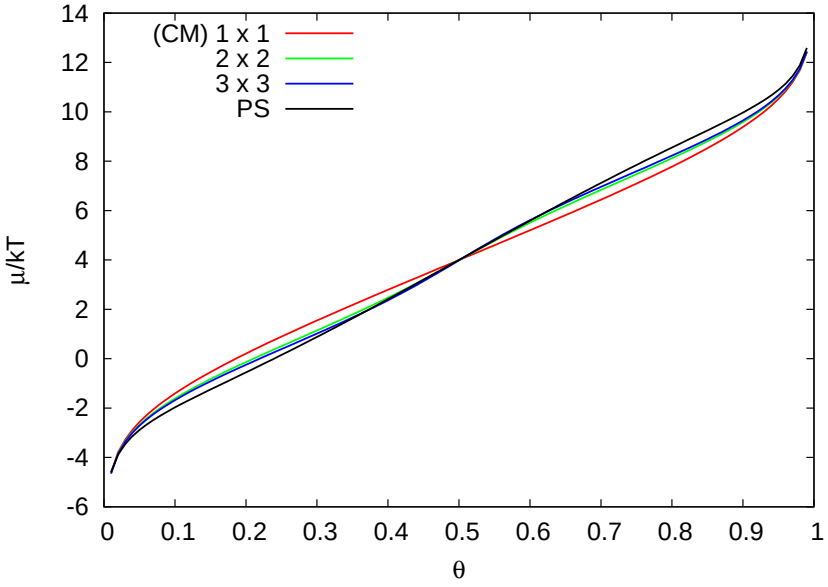


Figura 2.6: Dependência $\mu(\theta)$ obtida com diversos tamanhos de cluster, para interação repulsiva $\beta\epsilon = +2.0$.

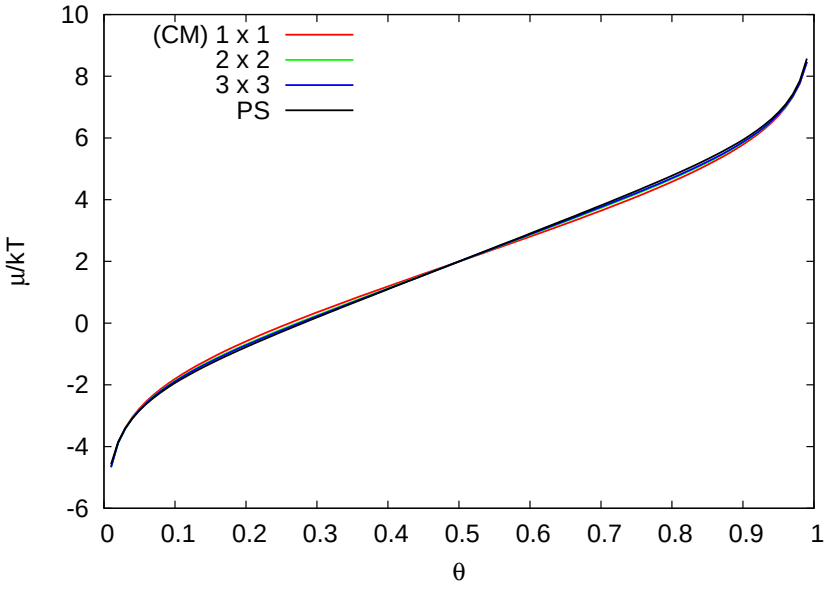


Figura 2.7: Dependência $\mu(\theta)$ obtida com diversos tamanhos de cluster, para interação repulsiva $\beta\epsilon = +1.0$.

1×1, $\beta\epsilon = -1.0$ está *acima* da criticalidade, i.e. as curvas $\mu(\theta)$ não apresentam pontos em que $\frac{\partial \mu}{\partial \theta} = 0$. Isso implica que a teoria de CM subestima $\beta_c|\epsilon|$ e, portanto (pense em ϵ fixo), superestima T_c.

O valor crítico de $\beta\epsilon$ para cada tamanho de cluster foi determinado e está apresentado na tabela 2.1. Não é possível ser conclusivo sobre o valor de $(\beta\epsilon)_c$ no caso exato (que corresponderia a um cluster de tamanho infinito) pois a convergência com o

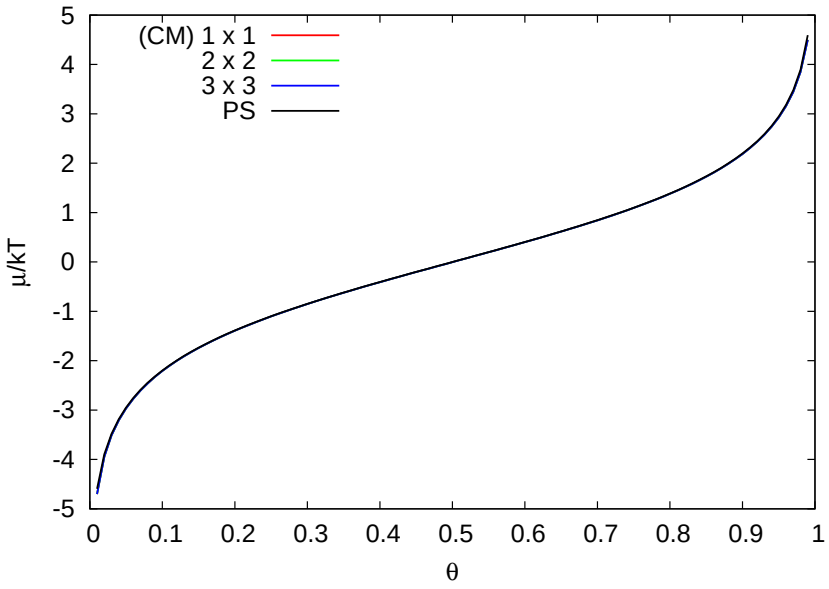


Figura 2.8: Dependência $\mu(\theta)$ obtida com diversos tamanhos de cluster, no caso não-interagente $\beta\epsilon = 0.0$.

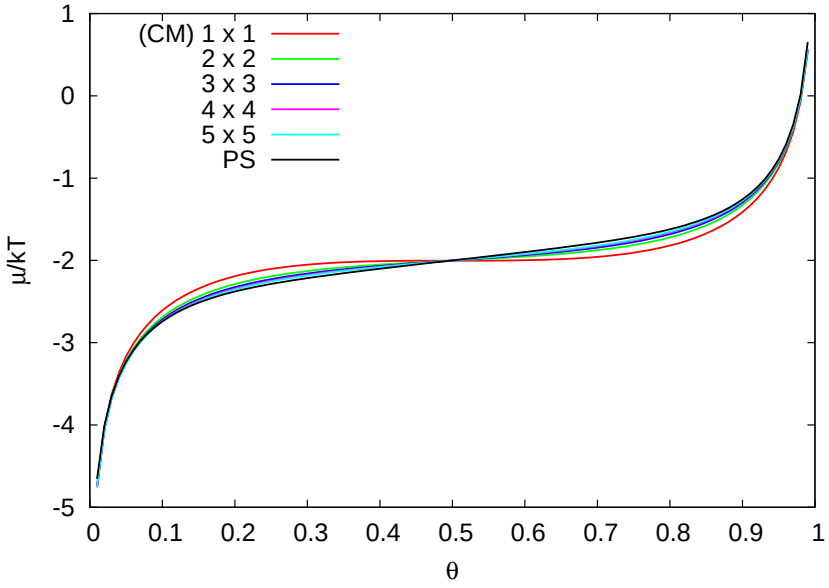


Figura 2.9: Dependência $\mu(\theta)$ obtida com diversos tamanhos de cluster, para interação atrativa $\beta\epsilon = -1.0$.

tamanho do cluster parece ser muito lenta.

Um outro ponto a destacar é que todos os cluster produzem uma curva $\mu(\theta)$ ímpar com relação ao ponto $\theta = 1/2$ para o qual $\mu(1/2) = z\epsilon/2$. Isso implica, usando a construção de Maxwell para $T < T_c$, que a separação de fase sempre acontece entre duas fases com densidades $1/2 \pm \delta$. Podemos exemplificar como as fases de maior e menor densidade se separam espacialmente, quando o sistema está abaixo da temperatura crítica,

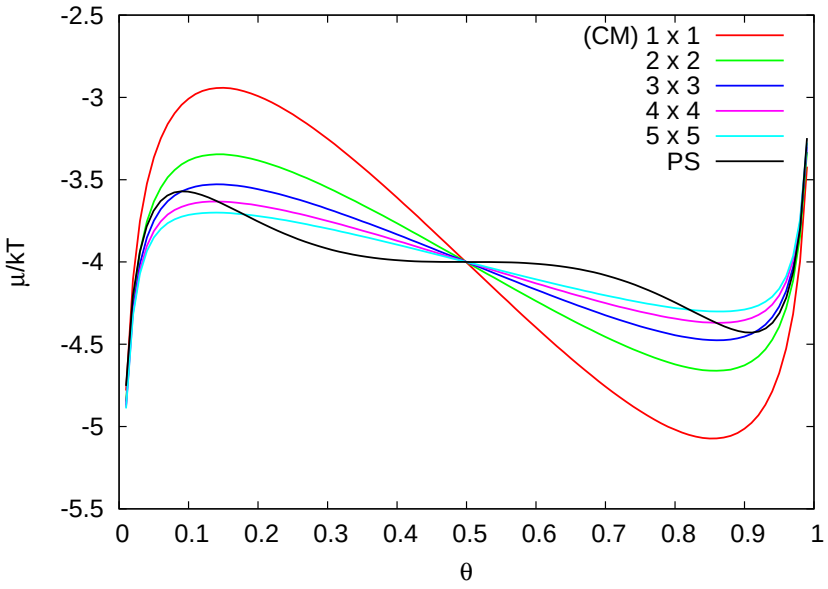


Figura 2.10: Dependência $\mu(\theta)$ obtida com diversos tamanhos de cluster, para interação atrativa $\beta\epsilon = -2.0$.

por meio de imagens da configuração das partículas em uma rede quadrada 100×100 com densidades $\theta = 0.3$ (figura 2.11) e $\theta = 0.5$ (figura 2.12).

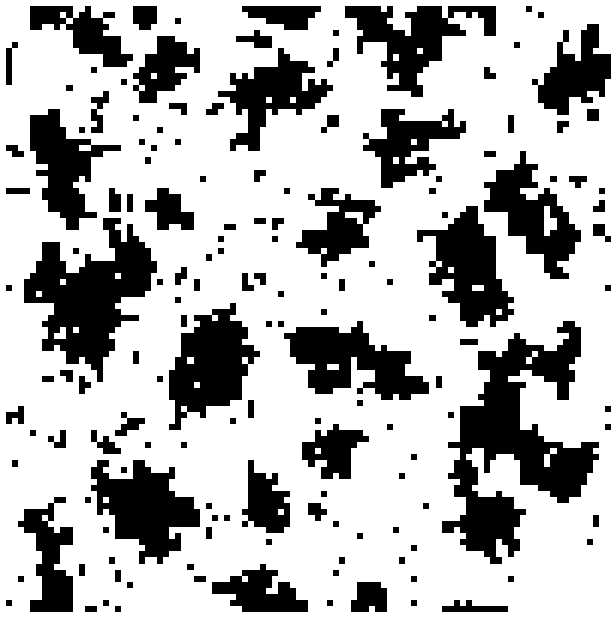


Figura 2.11: Configuração típica da rede em equilíbrio térmico para temperatura abaixo da crítica, $\beta\epsilon = -2.0$, e densidade $\theta = 0.3$. Note uma maior fração volumétrica ocupada pela fase menos densa (ver equação 2.10). Aqui impomos condições periódicas de contorno.

Se essa simetria da curva $\mu(\theta)$ é verdadeira para qualquer cluster ela deve ser uma simetria exata do modelo (pois valeria para um cluster de tamanho infinito).

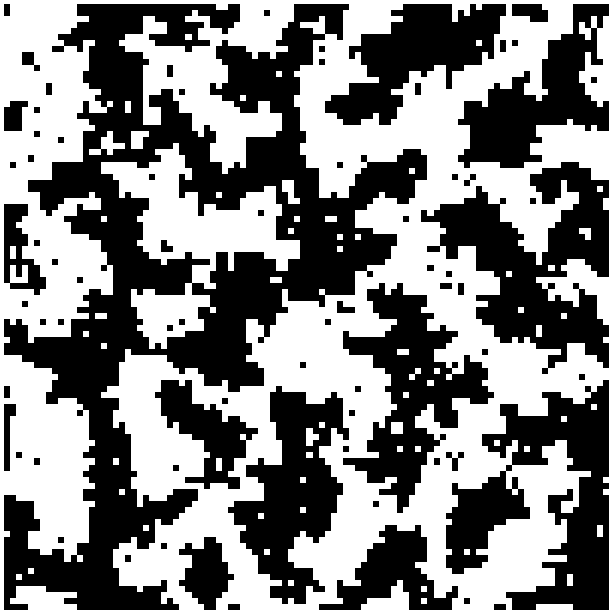


Figura 2.12: Configuração típica da rede em equilíbrio térmico para temperatura abaixo da crítica, $\beta\epsilon = -2.0$, e densidade $\theta = 0.5$. Observe que, neste caso, a fração volumétrica ocupada pelas fases de maior e menor densidade são iguais (ver equação 2.10). Aqui impomos condições periódicas de contorno.

Infelizmente não fomos capazes de mostrar isso usando

$$\theta = \lim_{M\to\infty} \frac{1}{M} \sum_{N=0}^{M} e^{\beta\mu N} Z_N(T). \tag{2.36}$$

Existe ainda a possibilidade disso ser um artifício de clusters quadrados.

cluster	$(\beta\epsilon)_c$
1×1 (CM)	-1 (exato)
2×2	$-1,14 \pm 0,01$
3×3	$-1,24 \pm 0,01$
4×4	$-1,29 \pm 0,01$
5×5	$-1,34 \pm 0,01$

Tabela 2.1: Valores críticos de $(\beta\epsilon)$ para diferentes clusters.

2.4 Distribuição de ligações e aproximação de ponto de sela

Nessa seção iremos obter $\mu(\theta)$ de um modo alternativo, baseado na distribuição do número de ligações de primeiros vizinhos em microestados com número total de partículas fixo. Até onde sabemos isso é uma abordagem original para esse problema.

Repetimos aqui o hamiltoniano do gás de rede com interações de primeiros vizinhos em uma rede de M sítios,

$$H = \frac{\epsilon}{2} \sum_i \sum_z n_i n_{i+z}, \tag{2.37}$$

onde $n_i = \{0, 1\}$ e z denota um sítio primeiro vizinho do sítio i.

A energia de um dado microestado α pode ser escrita $E_\alpha = B_\alpha\, \epsilon$, onde B_α é o número de "ligações", i.e. sítios primeiros vizinhos ocupados, do microestado. A figura 2.13 ilustra o conceito.

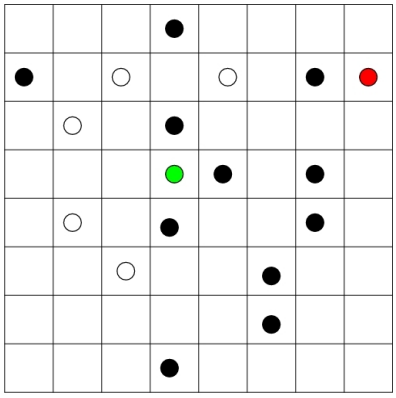


Figura 2.13: Um microestado com $B = 8$ ligações e energia $E = 8\epsilon$. As cores diferenciam os sítios de acordo com seu número de ligações. As bolas brancas não têm ligações, as pretas têm uma ligação, a vermelha tem duas ligações e a verde tem três ligações. Condições de contorno periódicas foram usadas.

A gran função de partição do modelo é

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{M} e^{\beta\mu N} \sum_\alpha e^{-\beta B_\alpha \epsilon}, \tag{2.38}$$

onde a soma em α é sobre todos os $\binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$ microestados com N partículas.

Em termos do número de microestados de N partículas que têm B ligações, chame essa distribuição de $p_N(B)$, podemos escrever

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{M} e^{\beta\mu N} \sum_{B=0}^{\infty} p_N(B)\, e^{-\beta B \epsilon}. \tag{2.39}$$

A distribuição de ligações deve obedecer à normalização:

$$\sum_{B=0}^{\infty} p_N(B) = \binom{M}{N}. \tag{2.40}$$

2.4.1 Uma estratégia para determinar $p_N(B)$

Em uma rede com M sítios temos um total de $\binom{M}{N}$ microestados de N partículas, assim este espaço amostral contém $N \times \binom{M}{N}$ partículas. Cada uma destas $N \times \binom{M}{N}$ partículas têm um certo número de ligações (de 0 a z). Nesse conjunto, o número médio de ligações por partícula e a média do quadrado podem ser escritos na forma

$$\langle b \rangle_N = \sum_{k=0}^{z} k\, p_k, \tag{2.41}$$

$$\langle b^2 \rangle_N = \sum_{k=0}^{z} k^2\, p_k, \tag{2.42}$$

onde p_k é a probabilidade de que uma das $N \times \binom{M}{N}$ partículas tenha k ligações.

Usando a densidade de partículas, $\theta = N/M$, como a probabilidade de um sítio qualquer dos $\binom{M}{N}$ microestados estar ocupado temos

$$p_k = \binom{z}{k} \theta^k (1-\theta)^{z-k}. \tag{2.43}$$

Levando essa expressão em (2.41) e (2.42) produz

$$\langle b \rangle_N = z\theta \tag{2.44}$$

$$(\Delta b^2)_N = z\theta(1-\theta). \tag{2.45}$$

Para deixar claro, essas são a média e a variância do número de ligações

por partícula, dentre todas as partículas no conjunto de $\binom{M}{N}$ microestados de N partículas.

As expressões (2.44) e (2.45) foram testadas numericamente. Geramos 20.000 amostras aleatórias de N partículas em uma rede quadrada 100×100 e calculamos $\langle b \rangle_N$ e $(\Delta b^2)_N$. Os resultados, para diversos valores de N (expressos através de θ), são mostrados nas figuras 2.14 e 2.15.

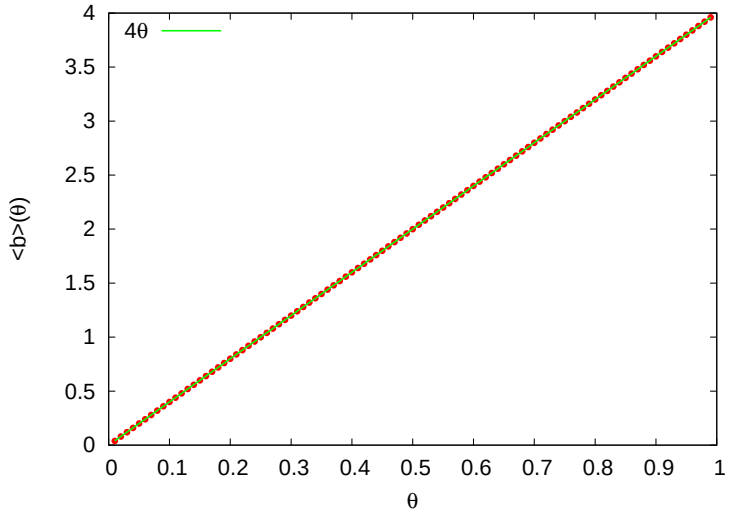


Figura 2.14: Verificação numérica de $\langle b \rangle_N = z\theta$ para o caso da rede quadrada ($z = 4$), $M = 10000$. Geramos aleatoriamente 20.000 microestados para vários valores de θ e calculamos o número médio de ligações por partícula.

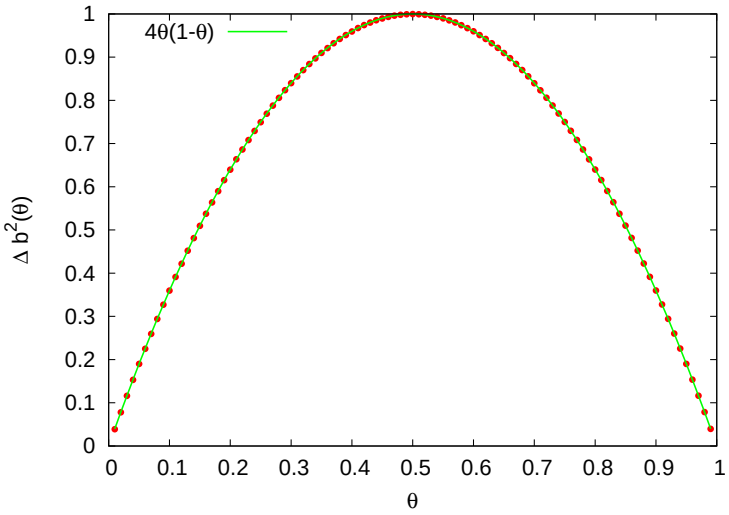


Figura 2.15: Verificação numérica de $(\Delta b^2)_N = z\theta(1-\theta)$ para o caso da rede quadrada ($z = 4$), $M = 10000$. Geramos aleatoriamente 20.000 microestados para vários valores de θ e calculamos a variância no número de ligações por partícula.

Procedemos de maneira análoga à descrita anteriormente para determinarmos numericamente a dependência de $\langle b \rangle_N$ e $(\Delta b^2)_N$ com θ para o caso de uma rede triangular, neste caso cada sítio contém $z = 6$ primeiros vizinhos. Os resultados estão representados nas figuras 2.16 e 2.17.

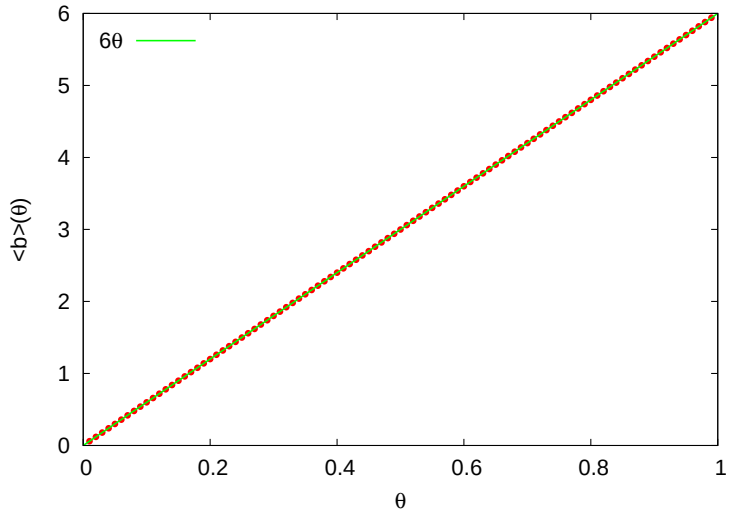


Figura 2.16: Verificação numérica de $\langle b \rangle_N = z\theta$ para o caso da rede triangular ($z = 6$), $M = 10000$. Geramos aleatoriamente 20.000 microestados para diversos valores de θ e calculamos o número médio de ligações por partícula.

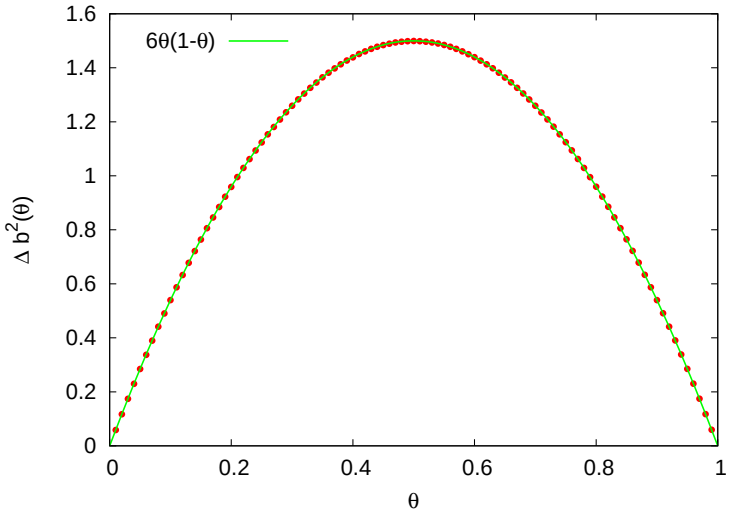


Figura 2.17: Verificação numérica de $(\Delta b^2)_N = z\theta(1-\theta)$ para o caso da rede triangular ($z = 6$), $M = 10000$. Geramos aleatoriamente 20.000 microestados para vários valores de θ e calculamos a variância no número de ligações por partícula.

2.4.2 O teorema do limite central e a fórmula de $p_N(B)$

O número total de ligações em cada um dos microestados de N partículas, B_α, pode ser visto como uma variável aleatória igual a metade (para evitar contagem dupla de ligações) da soma de N variáveis (o número de ligações de cada partícula no microestado, $b_i^{(\alpha)}$, $i = \{1, \ldots, N\}$) cuja média e variância são dadas pelas equações (2.44)

e (2.45)

$$B_\alpha = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} b_i^{(\alpha)}. \tag{2.46}$$

O teorema do limite central [21] prevê que a distribuição de B em uma rede de M sítios com z primeiros vizinhos, caso não exista correlação entre os valores de $b_i^{(\alpha)}$ e $b_j^{(\beta)}$, deve ser Gaussiana com média e variância dadas por:

$$\langle B\rangle_N = \frac{Nz\theta}{2} = \frac{Mz\theta^2}{2}, \tag{2.47}$$

$$(\Delta B^2)_N = \frac{Nz\theta(1-\theta)}{4} = \frac{Mz\theta^2(1-\theta)}{4}, \tag{2.48}$$

onde usamos os resultados das equações 2.44 e 2.45.

Nós testamos essa hipótese gerando 20.000 amostras aleatórias de N partículas em uma rede quadrada 100×100 ($z=4$, $M=10.000$) e calculando numericamente o número total de ligações em cada amostra. A média e a variância dos 20.000 valores de B gerados são mostrados nas figuras 2.18 e 2.19 para diferentes valores de N, expressos em termos de θ.

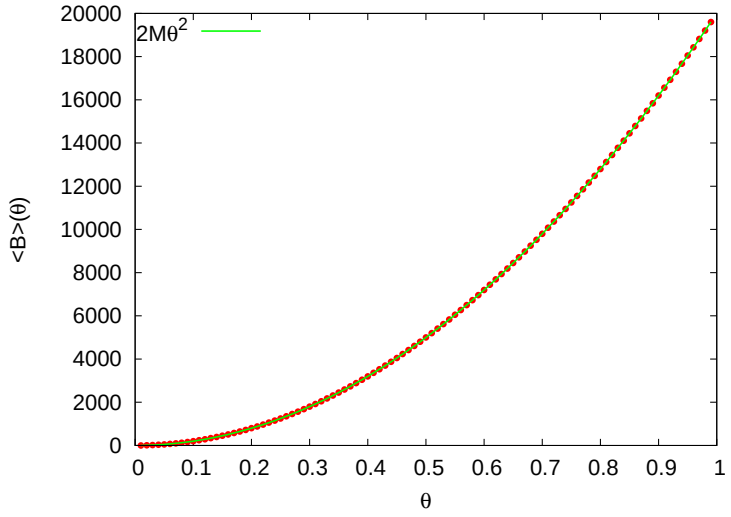


Figura 2.18: Verificação numérica de $\langle B\rangle_N = Mz\theta^2/2$, caso da rede quadrada ($z=4$), $M=10000$. Uma amostra de 20.000 microestados foi gerada aleatoriamente e calculamos a média do número total de ligações nesta amostra. Outras amostras foram geradas para diversos valores de θ.

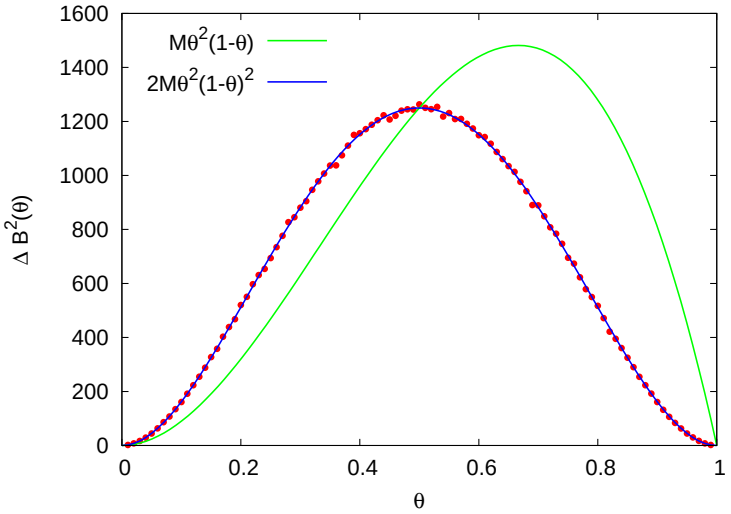


Figura 2.19: Verificação numérica de $(\Delta B^2)_N = Mz\theta^2(1-\theta)/4$, caso da rede quadrada ($z = 4$), $M = 10000$. Uma amostra de 20.000 microestados foi gerada aleatoriamente e calculamos a variância do número total de ligações nesta amostra. Outras amostras foram geradas para diversos valores de θ.

É claro da figura 2.19 que o $(\Delta B^2)_N$ obtido numericamente não segue o teorema do limite central (curva verde). Isso é, provavelmente, devido à presença de correlação no número de ligações de duas partículas de um mesmo microestado, $\langle b_i^{(\alpha)} b_j^{(\alpha)} \rangle \neq \langle b \rangle^2$. Ao invés disso encontramos que (curva azul)

$$(\Delta B^2)_N = 2M\theta^2(1-\theta)^2, \tag{2.49}$$

representa excepcionalmente bem a variância $(\Delta B^2)_N$ no caso da rede quadrada de M sítios.

Esse resultado é um tanto surpreendente e, no momento, não sabemos dizer o quão robusto ele é. Para nos certificarmos de que este desvio ocorre de fato por conta de das correlações mencionadas anteriormente, apresentamos um teste da expressão (2.49) para o caso de uma rede triangular.

Assim como explicado anteriormente, foi realizada a amostragem de 20.000 microestados contendo N partículas em uma rede triangular para vários valores de N e portanto de θ, assim calculamos valores da média do número total de ligações dos microestados $\langle B \rangle_N$ e a variância $(\Delta B^2)_N$. Os resultados se encontram nas figuras 2.20 e 2.21.

Assim como no caso da rede quadrada fica claro o desvio da variância no número total de ligações $\langle B \rangle_N$ do que esperamos usando o teorema do limite central e

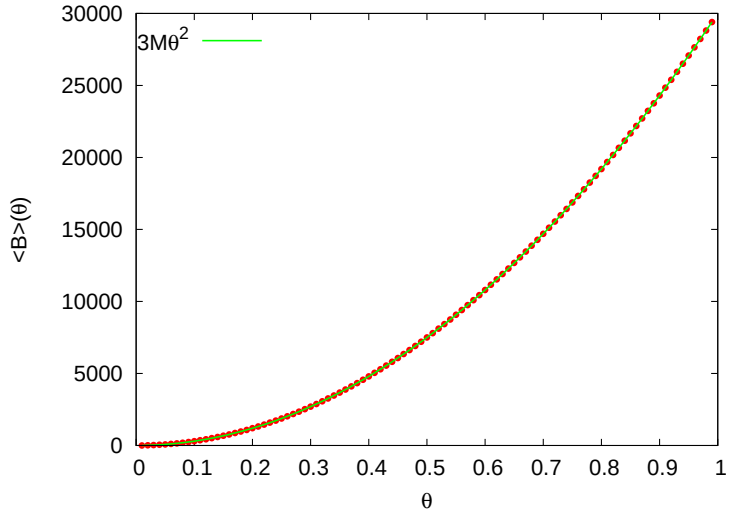


Figura 2.20: Verificação numérica de $\langle B\rangle_N = Mz\theta^2/2$, caso da rede triangular ($z = 6$), $M = 10000$. Uma amostra de 20.000 microestados foi gerada aleatoriamente e calculamos a média do número total de ligações nesta amostra. Outras amostras foram geradas para diversos valores de θ.

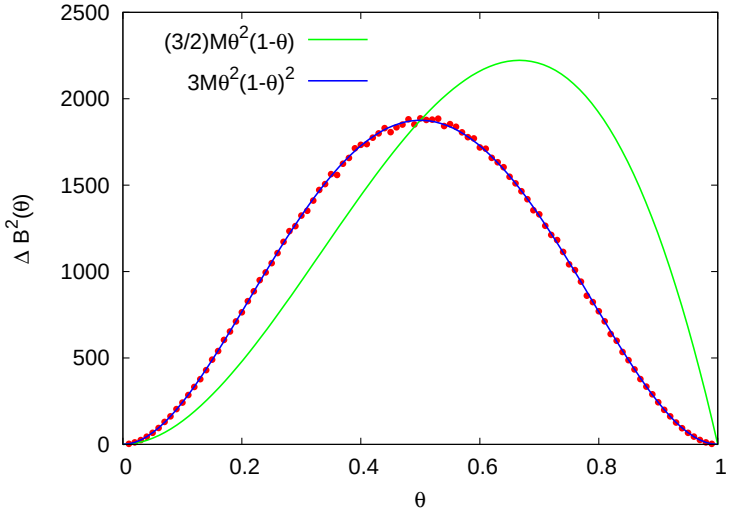


Figura 2.21: Verificação numérica de $(\Delta B^2)_N = Mz\theta^2(1-\theta)/4$, caso da rede triangular ($z = 6$), $M = 10000$. Uma amostra de 20.000 microestados foi gerada aleatoriamente e calculamos a variância do número total de ligações nesta amostra. Outras amostras foram geradas para diversos valores de θ.

novamente os resultados numéricos para esta grandeza se adequam melhor à expressão

$$(\Delta B^2)_N = 3M\theta^2(1-\theta)^2, \tag{2.50}$$

o que nos faz intuir que, de fato, (ΔB^2) depende de θ^4, e não de θ^3 como afirma o teorema do limite central, e que o pré-fator que multiplica M nas equações (2.49) e (2.50) é simplesmente $z/2$.

Nota sobre a geração dos microestados amostrados

As amostragens de microestados, contendo N partículas dispostas em uma rede de M sítios, que apresentamos anteriormente foram realizadas através de um algoritmo chamado *deposição sequencial aleatória* [22].

O algoritmo de *deposição sequencial aleatória***:**

1. caso $N < M/2$: sorteamos sítios da rede uniformemente e sequencialmente que serão considerados ocupados, caso ocorra a coincidência de um sítio sorteado com um já ocupado, repetimos o sorteio, **até** termos N sítios distintos ocupados.
2. caso $N > M/2$: sorteamos $M - N$ sítios como no passo 1 e usamos os N sítios não sorteados como as partículas do nosso sistema.

No algoritmo *tabula rasa* os N sítios sorteados tem que ser sorteados de uma só vez, sem que haja coincidência no sorteio. Isto faz com que, numa rede 100×100, para valores de $\theta \gtrapprox 0,1$, a probabilidade de um sorteio deste tipo ser bem sucedido seja ínfima.

O algoritmo *tabula rasa***:**

1. Sorteamos N sítios da rede uniformemente e sequencialmente.
2. Se os N sítios forem distintos, os usamos como amostra, caso contrário apagamos tudo (*tabula rasa*), ou seja, desconsideramos os N sorteios anteriores e retornamos ao passo 1.

Com o algoritmo *tabula rasa* nunca conseguiríamos gerar as 20.000 amostras por valor de θ das figuras 2.14 à 2.21. No entanto, esse algoritmo claramente amostraria os $\binom{M}{N}$ estados de N partículas uniformemente, enquanto a possibilidade de se escolher um dado sítio mais de uma vez, presente no nosso algoritmo, poderia, à princípio, produzir uma amostragem não-uniforme. Sabemos que [22], ao distribuir segmentos de reta em um intervalo unidimensional ou discos em um plano a maneira de amostrar uniformemente

os diversos microestados destes sistemas é através do algoritmo *tabula rasa*. Entretanto, para nosso sistema, iremos mostrar que há forte evidência de que os dois algoritmos são capazes de amostrar uniformemente os microestados.

Para contrastar a amostragem do nosso algoritmo, com a do algoritmo *tabula rasa* realizamos dois experimentos numéricos com uma rede de $M = 4$ sítios contendo $N = 2$ e $N = 3$ partículas. O número de estados distintos no primeiro caso é $q = \binom{4}{2} = 6$ e no segundo caso é $q = \binom{4}{3} = 4$. Geramos N_s amostras dos q estados de 3 maneiras diferentes: (i) amostrando uniformemente números inteiros de 1 a q; (ii) usando nosso algoritmo; (iii) usando o algoritmo *tabula rasa*. O número de amostras geradas de cada um dos estados, n_i $(i = 1, \ldots, q)$, foi usado para calcular o desvio relativo, $\Delta n/\langle n\rangle$, onde

$$\langle n\rangle = \frac{1}{q}\sum_{i=1}^{q} n_i = \frac{N_s}{q}, \tag{2.51}$$

$$\langle n^2\rangle = \frac{1}{q}\sum_{i=1}^{q} n_i^2, \tag{2.52}$$

$$\Delta n = \sqrt{\langle n^2\rangle - \langle n\rangle^2}. \tag{2.53}$$

Os resultados obtidos, mostrados nas tabelas 2.2 e 2.3, não evidenciam nenhuma não uniformidade na nossa maneira de amostrar (os desvios relativos obtidos com nosso algoritmo são inteiramente compatíveis com os desvios relativos da amostragem uniforme). Cabe notar que os números mostrados nas tabelas 2.2 e 2.3 correspondem a uma única amostragem de N_s amostras.

O fato de, nas figuras 2.14 à 2.21, termos efetuado uma amostragem pequena (20.000) do número total de estados $\binom{10.000}{N}$ não é problema desde que a amostragem tenha sido uniforme, como os resultados desses dois experimentos parecem sugerir.

N_s	Amostragem Uniforme	Nosso Algoritmo	Tabula Rasa
10^2	$1,61 \times 10^{-1}$	$1,18 \times 10^{-1}$	$1,75 \times 10^{-1}$
10^3	$9,02 \times 10^{-2}$	$5,93 \times 10^{-2}$	$3,61 \times 10^{-2}$
10^4	$2,25 \times 10^{-2}$	$2,48 \times 10^{-2}$	$2,11 \times 10^{-2}$

Tabela 2.2: Desvio padrão relativo, $\Delta n/\langle n\rangle$, do número de ocorrências de cada um dos 6 estados de 2 partículas em uma rede de 4 sítios obtido com N_s amostras aleatórias dos 6 estados geradas: (i) uniformemente; (ii) com o nosso algoritmo (*deposição sequencial aleatória*); (iii) com o algoritmo *tabula rasa*.

Usando (2.49) obtemos para $p_N(B)$ de uma rede quadrada com M sítios

N_s	Amostragem Uniforme	Nosso Algoritmo	Tabula Rasa
10^2	$1,32 \times 10^{-1}$	$1,64 \times 10^{-1}$	$2,72 \times 10^{-1}$
10^3	$4,09 \times 10^{-2}$	$3,49 \times 10^{-2}$	$4,48 \times 10^{-2}$
10^4	$1,64 \times 10^{-2}$	$2,09 \times 10^{-2}$	$2,25 \times 10^{-2}$

Tabela 2.3: Desvio padrão relativo, $\Delta n/\langle n \rangle$, do número de ocorrências de cada um dos 4 estados de 3 partículas em uma rede de 4 sítios obtido com N_s amostras aleatórias dos 4 estados geradas: (i) uniformemente; (ii) com o nosso algoritmo (*deposição sequencial aleatória*); (iii) com o algoritmo *tabula rasa*.

(lembre que $\theta = N/M$):

$$\boxed{p_N(B) = \binom{M}{N} \sqrt{\frac{1}{4\pi M\theta^2(1-\theta)^2}} \exp\left[-\frac{(B-2N\theta)^2}{4M\theta^2(1-\theta)^2}\right].} \tag{2.54}$$

Nós checamos a expressão (2.54) numericamente usando 10.000 amostras aleatórias com N partículas em uma rede quadrada 100×100. Os histogramas normalizados do número total de ligações por microestado são mostrados como pontos nas figuras 2.22 a 2.24 para os casos $N = 1000$, 5000 e 9000 (correspondentes a $\theta = 0,1$, $0,5$ e 0,9). A distribuição $p_N(B)$, na equação (2.54), sem o pré-fator $\binom{M}{N}$, é apresentada normalizada, ou seja, $\int_{-\infty}^{+\infty} p_N(B)dB = 1$, é mostrada na linha verde das figuras 2.22 a 2.24. A validade de (2.54) é evidente.

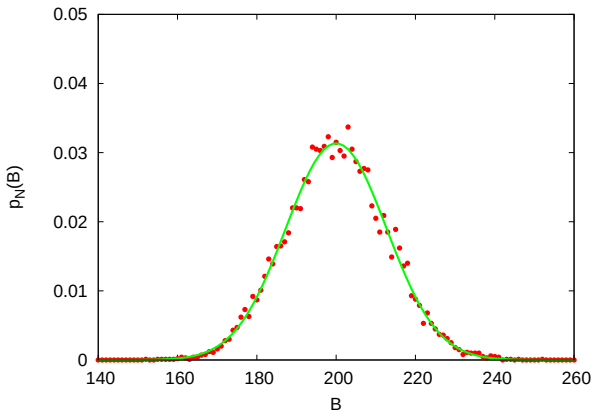


Figura 2.22: Distribuição normalizada do número total de ligações de primeiros vizinhos obtida com 10.000 amostras de $N = 1.000$ partículas ($\theta = 0,1$) em uma rede quadrada 100×100 (pontos). A linha verde é a expressão (2.54) normalizada a 1.

Embora ciente de que a expressão (2.54) é baseada em evidência numérica apenas, decidimos investigar se seria possível obter $\mu(\theta)$ usando aquela expressão. Os resultados que seguem, portanto, se aplicam apenas a redes quadradas.

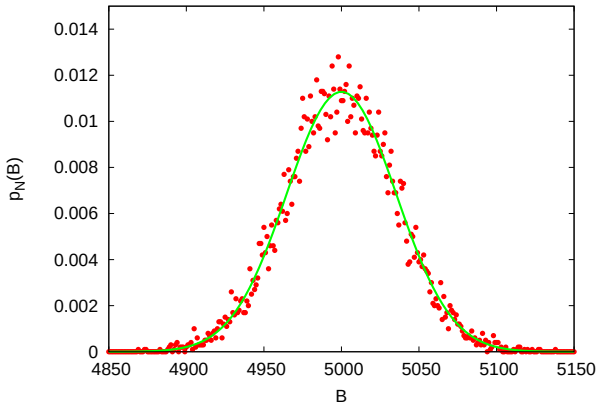


Figura 2.23: Distribuição normalizada do número total de ligações de primeiros vizinhos obtida com 10.000 amostras de $N = 5.000$ partículas ($\theta = 0,5$) em uma rede quadrada 100×100 (pontos). A linha verde é a expressão (2.54) normalizada a 1.

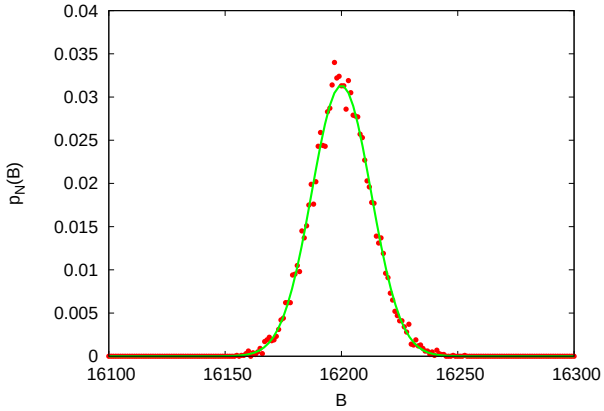


Figura 2.24: Distribuição normalizada do número total de ligações de primeiros vizinhos obtida com 10.000 amostras de $N = 9.000$ partículas ($\theta = 0,9$) em uma rede quadrada 100×100 (pontos). A linha verde é a expressão (2.54) normalizada a 1.

Tratando B como uma variável contínua em (2.39) obtemos

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{M} e^{\beta\mu N} \int p_N(B)\, e^{-\beta B\epsilon}\, dB. \tag{2.55}$$

A integral Gaussiana pode ser feita sem problemas e obtemos

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{M} \binom{M}{N} \exp[N\beta\mu - 2N\theta\beta\epsilon + M\theta^2(1-\theta)^2\beta^2\epsilon^2]. \tag{2.56}$$

Usando $N = M\theta$, convertemos a soma em N em uma integral em θ.

Usando ainda a aproximação, válida para $M, N \gg 1$,

$$\binom{M}{N} \sim \left[\frac{1}{\theta^\theta (1-\theta)^{1-\theta}}\right]^M, \tag{2.57}$$

obtemos,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= M \int_0^1 e^{Mf(\theta)}\, d\theta, & (2.58)\\ f(\theta) &= \theta\beta\mu - 2\theta^2\beta\epsilon + \theta^2(1-\theta)^2\beta^2\epsilon^2 - \theta\log\theta - (1-\theta)\log(1-\theta). & (2.59) \end{aligned}$$

Como $M \gg 1$, podemos fazer a integral (2.58) usando a aproximação de ponto de sela. O integrando pode ser aproximado por uma Gaussiana fortemente localizada em torno da solução de $f'(\bar{\theta}) = 0$.

$$\beta\mu - 4\beta\epsilon\bar{\theta} + 2\beta^2\epsilon^2\bar{\theta}(1 - 3\bar{\theta} + 2\bar{\theta}^2) + \log\left(\frac{1-\bar{\theta}}{\bar{\theta}}\right) = 0. \tag{2.60}$$

Finalmente,

$$\mathcal{Z} = \sqrt{\frac{2\pi M}{|f''(\bar{\theta})|}}\, e^{Mf(\bar{\theta})}. \tag{2.61}$$

Para obter $\langle\theta\rangle$ usamos, não perdendo de vista que $\bar{\theta} = \bar{\theta}(\beta\mu, \beta\epsilon)$,

$$\begin{aligned} \langle\theta\rangle &= \frac{1}{M}\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial(\beta\mu)} & (2.62)\\ &= \frac{\partial f(\bar{\theta})}{\partial(\beta\mu)} \qquad (\text{usando } M \gg 1), & (2.63)\\ &= \bar{\theta} + f'(\bar{\theta})\frac{\partial\bar{\theta}}{\partial(\beta\mu)} & (2.64)\\ &= \bar{\theta}, \qquad (\text{usando} f'(\bar{\theta}) = 0). & (2.65) \end{aligned}$$

Com isso a função $\mu(\theta)$ para um gás de rede em uma rede quadrada, admitindo a validade da equação (2.54), é a equação que determina o ponto de sela, equação (2.60),

$$\boxed{\mu_{\rm PS} = 4\epsilon\langle\theta\rangle + kT\log\left(\frac{\langle\theta\rangle}{1-\langle\theta\rangle}\right) - 2\beta\epsilon^2\langle\theta\rangle(1-3\langle\theta\rangle+2\langle\theta\rangle^2).} \tag{2.66}$$

Assim como a expressão correspondente na aproximação de campo médio, equação (2.24), temos uma função ímpar em torno do ponto $\langle\theta\rangle = 1/2$ e $\mu(1/2) = \epsilon/2$, o que faz aumentar a suspeita de que isso seja de fato um resultado exato do modelo.

As figuras 2.6 a 2.10 comparam $\mu_{\rm PS}(\theta)$ com os resultados obtidos para diferentes tamanhos de clusters. Apesar de certa lentidão na convergência dos resultados, aumentando o tamanho dos clusters, é nítida a aproximação para cluster maiores do resultado obtido pelo método do ponto de sela. Notamos ainda que, na figura 2.10 por exemplo, a solução $\mu_{\rm PS}$ pode apresentar pontos em que $\frac{\partial\mu}{\partial\theta} < 0$ indicando coexistência de fases e que os valores adequados de μ devem ser obtidos através da construção de Maxwell.

A transição de fase é identificada pela existência de raiz da equação $\mu'_{\rm PS}(\theta) = 0$. Essa equação fica mais simples em termos de $\delta = \theta - 1/2$ e $\tilde{\epsilon} = \beta\epsilon$:

$$(12\tilde{\epsilon}^2)\,\delta^4 - (4\tilde{\epsilon}^2 + 4\tilde{\epsilon})\,\delta^2 + (\tilde{\epsilon}^2/4 + \tilde{\epsilon} + 1) = 0. \tag{2.67}$$

Essa equação só tem raízes se

$$\tilde{\epsilon} \leq 2 - 2\sqrt{3} = -1.4641..., \quad \text{ou} \quad \tilde{\epsilon} \geq 2 + 2\sqrt{3} = 5,4641... \tag{2.68}$$

Quando $\tilde{\epsilon} = 2 - 2\sqrt{3}$, $\mu'_{\rm PS}(0,5 \pm 0,22985...) = 0$. Quando $\tilde{\epsilon} = 2 + 2\sqrt{3}$, $\mu'_{\rm PS}(0,5 \pm 0,44403...) = 0$.

As figuras. 2.25 e 2.26 mostram $\mu_{\rm PS}(\theta)$ para $\tilde{\epsilon} = 2 - 2\sqrt{3}$ e $\tilde{\epsilon} = 2 + 2\sqrt{3}$ respectivamente. Linhas verticais vermelhas marcam as concentrações críticas.

A aproximação de clusters não apresenta estes dois pontos em que $\frac{\partial\mu}{\partial\theta} = 0$, indicando duas transições de fase. Nas figuras 2.27 e 2.29 podemos ver a diferença de comportamento na solução apresentada pelo método do cluster em relação ao método do

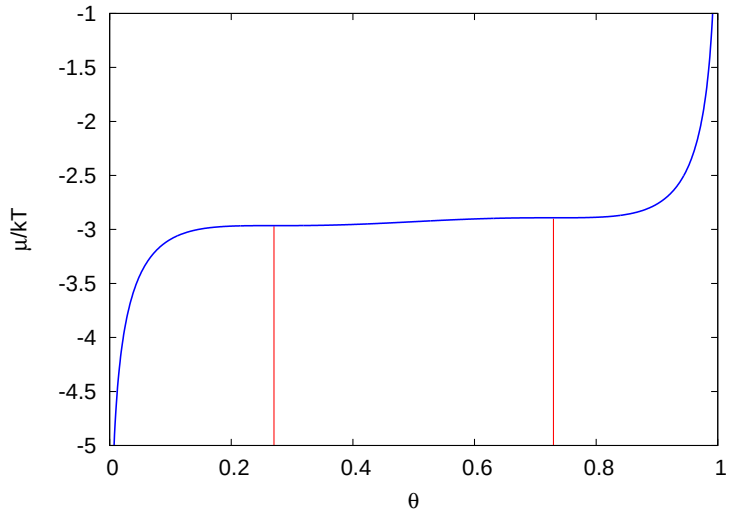


Figura 2.25: $\mu(\theta)$, obtido com $p_N(B)$ da equação (2.54) e a aproximação de ponto de sela para $\mathcal{Z}$, para $\beta\epsilon = 2 - 2\sqrt{3}$. As linhas vermelhas destacam os pontos onde $\mu'(\theta) = 0$.

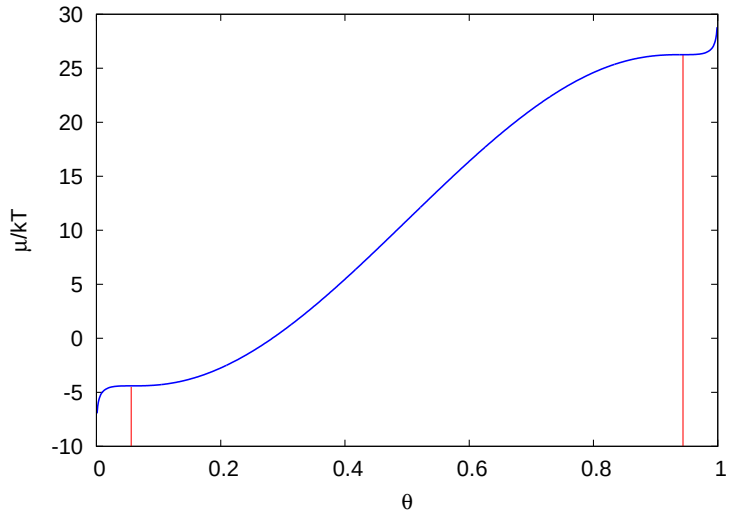


Figura 2.26: $\mu(\theta)$, obtido com $p_N(B)$ da equação (2.54) e a aproximação de ponto de sela para $\mathcal{Z}$, para $\beta\epsilon = 2 + 2\sqrt{3}$. As linhas vermelhas destacam os pontos onde $\mu'(\theta) = 0$.

ponto de sela. No caso $\beta\epsilon = -1,47$ (figura 2.27) notamos que estamos bastante próximos do valor crítico $(\beta\epsilon)_c$ previsto na tabela 2.1.

Quando $\beta\epsilon = 5,47$ vemos, na figura 2.29, um comportamento bastante diferente do até então apresentado pelos clusters. A curva $\mu(\theta)$ apresenta, a partir do cluster de tamanho 2×2, diversas mudanças de concavidade, o que também foi observado na figura 2.26 na aproximação de ponto de sela. Entretanto, os clusters não forneceram curvas que apresentem $\frac{\partial \mu}{\partial \theta} = 0$, ou seja, não indicam transições de fase.

Nos casos atrativos ($\beta\epsilon < 0$) e repulsivos ($\beta\epsilon > 0$), abaixo da temperatura

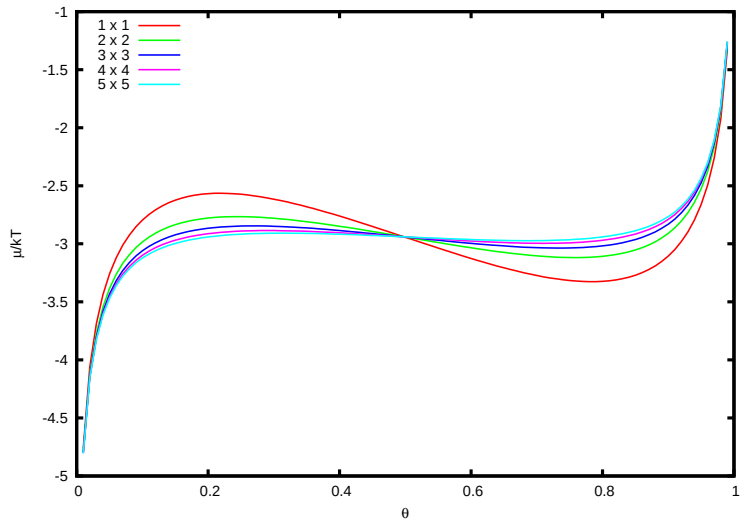


Figura 2.27: $\mu(\theta)$ obtidos pela aproximação do cluster com $\beta\epsilon = -1,47$, valor em que o método do ponto de sela prevê uma transição de fase. Observe certa convergência com o aumento dos clusters.

crítica prevista pela aproximação de ponto de sela, temos pontos na isoterma $\mu(\theta)$ em que $\partial\langle N\rangle/\partial\mu < 0$, indicando uma instabilidade do sistema, isto é corrigido através da construção de Maxwell. Assim como discutido na seção 2.1, ocorrerá separação de fases no sistema, como foi ilustrado nas figuras 2.11 e 2.12. Observe na figura 2.28 como é realizada a construção de Maxwell sobre a solução para $\beta\epsilon = -2,0$.

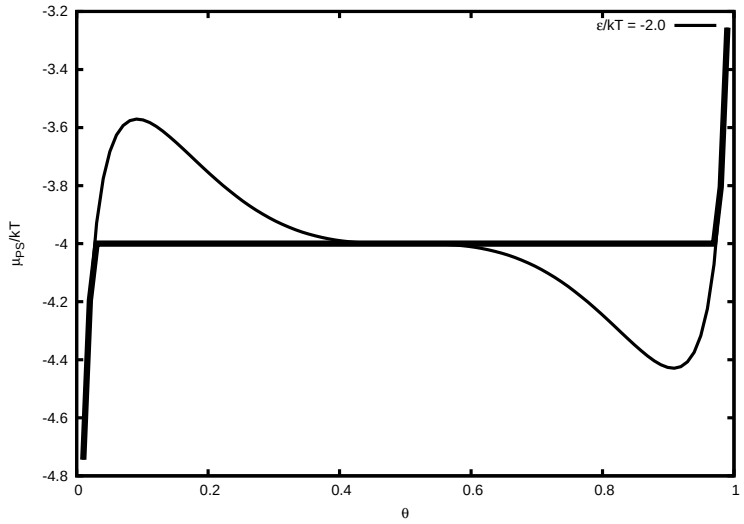


Figura 2.28: Exemplo de construção de Maxwell para $\beta\epsilon = -2,0$. A linha fina corresponde ao trecho da curva $\mu(\theta)$ que é substituído por um platô pela construção de Maxwell. Note as áreas iguais encerradas pelas curvas fina e grossa. Se o sistema apresentar densidade θ na região do platô então haverá separação de fases.

Se nos concentrarmos nas regiões de baixa densidade ($\theta \approx 0,06$) e alta densidade ($\theta \approx 0,94$), podemos notar que as isotermas obtidas através do método do ponto de sela fornece, nestes dois extremos, a possibilidade de haver uma transição de

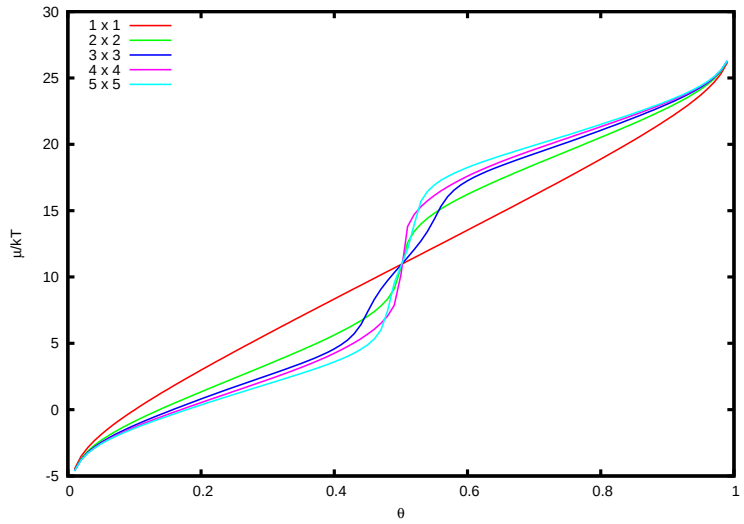


Figura 2.29: $\mu(\theta)$ obtidos pela aproximação do cluster com $\beta\epsilon = 5,47$, valor em que o método do ponto de sela prevê uma transição de fase. Note que as soluções pelo método do cluster têm comportamento distinto ao obtido pela aproximação de campo médio.

fase para valores de $\beta\epsilon > 5,47$, com separação de fases e necessidade da aplicação da construção de Maxwell. Isto pode ser verificado nas figuras 2.30 e 2.31.

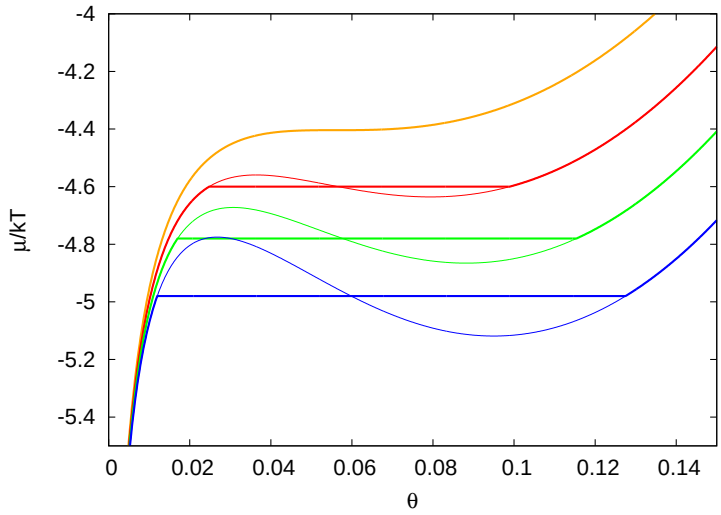


Figura 2.30: Detalhe das curvas $\mu(\theta)$, para θ pequeno, obtidas pelo método do ponto de sela, equação 2.54, para $\beta\epsilon = 2 + 2\sqrt{3} = 5,4641...$ (laranja), $5,7$ (vermelho), $5,9$ (verde) e $6,1$ (azul). A linha fina corresponde ao trecho da curva $\mu(\theta)$ que é substituído por um platô pela construção de Maxwell.

Para investigar mais profundamente se estas transições de fase previstas pelo método do ponto de sela de fato ocorrem em nosso sistema ou se são uma peculiaridade da solução aproximada, resolvemos inspecionar as configurações espaciais das partículas na rede para o valor de $\beta\epsilon = +7$, neste caso as partículas interagem repulsivamente e podemos pensar que o sistema está abaixo da temperatura crítica. Notamos nas figuras 2.32 e 2.33 que há uma certa ordem nas regiões ocupadas, no caso de baixa

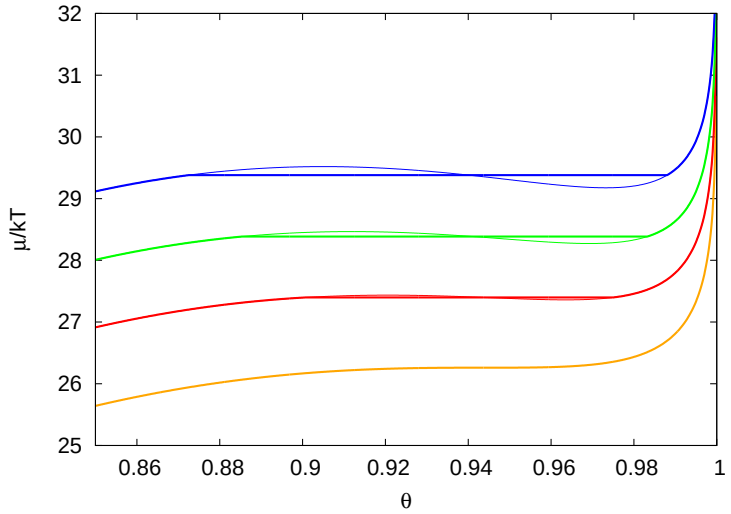


Figura 2.31: Detalhe das curvas $\mu(\theta)$, para θ grande, obtidas pelo método do ponto de sela, equação 2.54, para $\beta\epsilon = 2 + 2\sqrt{3} = 5,4641...$ (laranja), $5,7$ (vermelho), $5,9$ (verde) e $6,1$ (azul). A linha fina corresponde ao trecho da curva $\mu(\theta)$ que é substituído por um platô pela construção de Maxwell.

densidade, e das regiões desocupadas, no caso de alta densidade. Nestes dois casos podemos notar a existência de uma separação entre fases de densidades próximas, aqui esta segregação não é tão marcante quanto nos casos atrativos que foram ilustrados nas figuras 2.11 e 2.12, portanto para demarcar aqui esta sutil segregação marcamos de azul algumas regiões de densidade mais baixa e de vermelho regiões de densidade mais alta.

Figura 2.32: Configuração típica da rede em equilíbrio térmico com $\beta\epsilon = +7,0$, e densidade baixa, $\theta = 0.06$. Para ilustrar uma possível separação de fases destacamos regiões de baixa densidade em azul e alta densidade em vermelho. Aqui impomos condições periódicas de contorno.

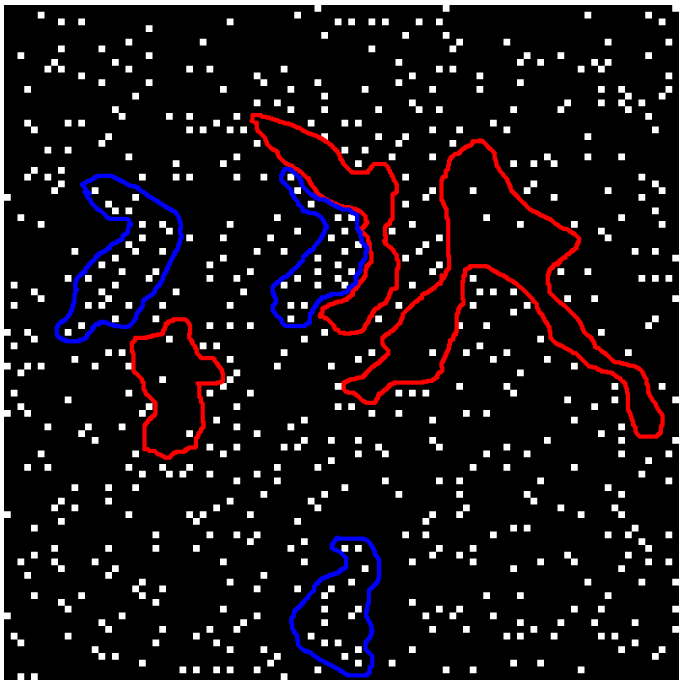


Figura 2.33: Configuração típica da rede em equilíbrio térmico com $\beta\epsilon = +7,0$, e densidade alta, $\theta = 0.94$. Para ilustrar uma possível separação de fases destacamos regiões de baixa densidade em azul e alta densidade em vermelho. Aqui impomos condições periódicas de contorno.

CAPÍTULO 3

Auto-difusão no gás de rede por Monte Carlo

Queremos estudar a auto-difusão em equilíbrio térmico. Um conjunto de partículas interagentes em equilíbrio térmico está continuamente mudando de estado, posição e velocidade no caso clássico, devido: (i) às interações entre as partículas; (ii) às interações com o reservatório térmico. Ao focar a atenção em uma dada partícula, a veremos executar um movimento aleatório difusivo, isso é o que chamamos de auto-difusão em equilíbrio térmico. O objetivo dessa seção é formular esse problema no contexto do modelo de gás de rede e investigar como o coeficiente de auto-difusão D varia em função da densidade do sistema e da magnitude da interação entre as partículas.

Tipicamente algum ingrediente estocástico é sempre introduzido para representar as interações das partículas com o reservatório. Por exemplo, em uma formulação de dinâmica molecular para esse problema [23], teríamos uma série de moléculas cujas interações seriam descritas por campos de força. Esses campos de força entram nas equações de Newton, que são a parte determinística da dinâmica. O efeito do reservatório entra na forma de alguma interação estocástica, geralmente chamada de "termostato" na literatura. Dois exemplos típicos são os termostatos de Andersen [24] e o de Nosé-Hoover [25, 26].

No caso da auto-difusão em um gás de rede a dinâmica molecular está fora de questão (não há uma dinâmica determinística associada ao modelo, i.e. não há como escrever uma equação de Newton para a dinâmica das partículas). Na próxima seção explicamos como usamos o método de Monte Carlo para formular o problema da auto-difusão na rede.

3.1 O algoritmo usado

A dinâmica molecular, mesmo na presença de forças estocásticas para representar o banho térmico, apresenta uma evolução temporal real por conta do fato de estar baseada em uma dinâmica com fundamentação microscópica (mesmo que os potenciais intermoleculares sejam aproximações de interações fundamentais). Isto é, a sequência de microestados gerados em uma simulação pretende ser uma representação fiel da evolução temporal de um sistema real. Mesmo as interações aleatórias com o reservatório poderiam, à princípio, corresponder a algum tipo de reservatório real.

Do ponto de vista de termodinâmica de equilíbrio, a evolução temporal "real" do sistema pode ser usada para tomar médias de equilíbrio, pois, pelo teorema ergódico [23], a ocorrência dos diversos microestados na sequência temporal é proporcional ao peso de Boltzmann, isto é, a fração do tempo total em que se encontram microestados com energia E é proporcional à $e^{-E/kT}$.

No caso do método de Monte-Carlo o foco é no equilíbrio. Um dado microestado é alterado segundo alguma regra arbitrária e a mudança é aceita ou não com probabilidade (algoritmo de Metropolis) $\min\{1, e^{-\Delta E/kT}\}$, onde ΔE é a diferença de energia entre o estado novo e o antigo (se a energia diminui, $\Delta E < 0$, a alteração é sempre aceita). É possível mostrar que a sequência de microestados gerados têm uma distribuição proporcional ao peso de Boltzmann, isto é, a fração de microestados de energia E no total de microestados gerados é proporcional a $e^{-E/kT}$.

Não há tempo no método de Monte Carlo, além disso a maneira de se tentar alterar um microestado é inteiramente arbitrária, a única exigência é que qualquer microestado possa ser alcançado a partir de qualquer outro através de uma sequência de alterações (exigência de ergodicidade).

O melhor que podemos fazer para tratar o problema da auto-difusão

com Monte-Carlo é escolher uma alteração de microestado o mais próximo possível da realidade. Optamos por tentar mover cada partícula para um sítio primeiro vizinho vazio e, seguindo a prática na área, usamos uma unidade de tempo arbitrária correspondente à tentar mover cada uma das N partículas do sistema. Nos resultados de simulação que envolverem tempo, Δt é para ser interpretado como o intervalo de tempo entre duas tentativas sucessivas de mover uma dada partícula.

Como Δt é completamente arbitrário, só podemos esperar ganhar um entendimento qualitativo de como a densidade de partículas e a intensidade da interação inter-partículas afeta a difusibilidade das partículas do sistema.

O algoritmo usado para gerar a sequência de microestados:

(1) No início da simulação sorteamos a posição de cada uma das N partículas nos M sítios da rede.

(2) Para cada partícula realizamos uma tentativa de movimento que consiste no sorteio de um dos z sítios primeiros vizinhos na rede. Se o sítio sorteado estiver *ocupado* realizamos a tentativa de movimento com a próxima partícula (como se a tentativa de alteração do microestado tivesse sido recusada) se o sítio estiver *desocupado* realizamos a verificação da condição para o movimento da partícula (algoritmo de Metropolis):

(2a) Se a energia de interação da partícula a ser movida com suas primeiro vizinhas se mantiver *igual* ou *menor* na nova posição ($\Delta E \leq 0$) o movimento é aceito,

(2b) Se a energia da partícula *aumentar* na nova posição ($\Delta E > 0$), o movimento é aceito apenas se um número aleatório $r \in [0, 1]$ satisfizer $r < \exp(-\Delta E)$.

Tanto faz realizar o movimento de cada uma das partículas de maneira sequencial, como descrito acima, ou através do sorteio de uma das partículas na rede, desde que o sorteio das partículas se dê através de um número inteiro aleatório distribuído uniformemente entre 1 e N.

Observe também que, através do algoritmo exposto acima qualquer microestado da rede pode ser alcançado a partir de qualquer outro, não havendo microestados "isolados" (inalcançáveis) no espaço de fase do sistema. O algoritmo é ergódico, todas as

configurações do sistema podem ser acessadas se a simulação rodar por tempo suficiente.

Devido a maneira como foi implementada nossa simulação, guardando os histogramas de tempo de espera para cada partícula na memória, a escolha do número de passos da simulação era limitada a 10^4 passos. Para que a estatística coletada ao término das simulações tivesse boa qualidade, decidimos criar um critério para rodar a simulação, para um determinado valor de θ, um número de vezes tal que amostrássemos 5×10^4 partículas. Além disso, antes de começarmos a fazer "medidas"em uma simulação decidimos realizar uma rodada de 10^4 passos, para levar o sistema ao equilíbrio térmico.

3.2 Estratégia do deslocamento quadrático médio

A primeira estratégia que usamos para obter o coeficiente de auto-difusão D da sequência de microestados gerados pelo algoritmo acima foi baseada na relação entre D e o deslocamento quadrático médio.

Ao acompanhar a posição de uma dada partícula α após cada tentativa de movê-la (portanto a cada unidade de tempo definida acima) observamos um movimento semelhante a um passeio aleatório. Se $\mathbf{r}_n^{(\alpha)}$ é a posição da partícula α no "instante" n (após n tentativas, aceitas ou rejeitadas, de movê-la) temos que seu deslocamento quadrático é $[\mathbf{r}_n^{(\alpha)} - \mathbf{r}_0^{(\alpha)}]^2$.

Acompanhamos a movimentação de todas as N partículas e calculamos a média sobre todas as partículas dos seus deslocamentos quadráticos,

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle_n = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^{N} [\mathbf{r}_n^{(\alpha)} - \mathbf{r}_0^{(\alpha)}]^2. \tag{3.1}$$

Um exemplo de como essa média evolui no tempo é mostrada na figura 3.1. O deslocamento quadrático médio cresce linearmente com o tempo, exatamente como em um movimento difusivo. O desvio padrão, definido por[1]

$$\sigma_n = \sqrt{\langle \mathbf{R}^4 \rangle_n - (\langle \mathbf{R}^2 \rangle_n)^2}, \tag{3.2}$$

[1]Esclarecendo a notação: $\mathbf{v}^2 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$ e $\mathbf{v}^4 = (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v})^2$.

onde

$$\langle \mathbf{R}^4 \rangle_n = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^{N} [\mathbf{r}_n^{(\alpha)} - \mathbf{r}_0^{(\alpha)}]^4, \tag{3.3}$$

também cresce linearmente com o tempo e é mostrado na forma de uma barra de erro na figura 3.1.

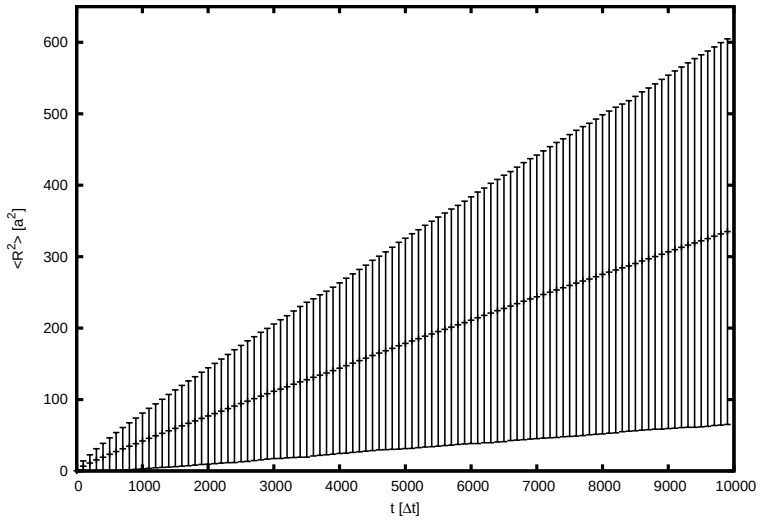


Figura 3.1: Deslocamento quadrático médio, equação (3.16), de um conjunto de 5000 partículas em uma rede quadrada de 10000 sítios, a barra de erro é proporcional ao desvio padrão, equação (3.2). Neste gráfico foram plotados pontos a cada 100 passos de Monte Carlo.

Por analogia com o passeio aleatório, usamos o coeficiente linear da dependência "temporal" de $\langle \mathbf{r}^2 \rangle_n$ com n como medida do coeficiente de auto-difusão,

$$\boxed{D = \frac{1}{2d} \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle_n}{n\Delta t},} \tag{3.4}$$

onde d é a dimensão do sistema e Δt é a escala de tempo do método de Monte Carlo (o tempo que escolhemos associar à tentativa de mover todas as N partículas).

3.2.1 A relação de D com $d\langle \mathbf{R}^2 \rangle / dt$

Considere a equação de difusão em d dimensões,

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \, \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t). \tag{3.5}$$

A transformada de Fourier dessa equação é

$$\frac{\partial\tilde{\psi}(\mathbf{k},t)}{\partial t} = D\,\nabla^2\tilde{\psi}(\mathbf{k},t), \tag{3.6}$$

$$\tilde{\psi}(\mathbf{k},t) = \int \psi(\mathbf{r},t)\,e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,d\mathbf{r}. \tag{3.7}$$

A solução correspondente à condição inicial $\psi(\mathbf{r},0) = \delta(\mathbf{r}) \Rightarrow \tilde{\psi}(\mathbf{k},0) = 1$ é

$$\tilde{\psi}(\mathbf{k},t) = e^{-D\mathbf{k}^2 t}. \tag{3.8}$$

Tomando a transformada de Fourier inversa produz

$$\psi(\mathbf{r},t) = (4\pi Dt)^{-d/2}\,e^{-\mathbf{r}^2/4Dt}. \tag{3.9}$$

Se $\psi(\mathbf{r},t)$ é uma densidade de probabilidade de encontrar uma partícula, seu deslocamento quadrático médio é

$$\langle\mathbf{R}^2\rangle(t) = \int \mathbf{r}^2\,\psi(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} \tag{3.10}$$

$$= \left[-\nabla^2_{\mathbf{k}}\tilde{\psi}(\mathbf{k},t)\right]_{\mathbf{k}=0} \tag{3.11}$$

$$= 2dDt, \tag{3.12}$$

onde usamos (3.8). Dessa última equação vem a possibilidade de, no caso de se ter acesso apenas a informação de $\langle\mathbf{R}^2\rangle(t)$, se usar

$$D = \frac{1}{2d}\frac{d\langle\mathbf{R}^2\rangle(t)}{dt} \tag{3.13}$$

para obter o coeficiente de difusão.

3.2.2 Analogia com passeio aleatório simples

Considere uma partícula que se desloca aleatoriamente em uma rede. A cada intervalo de tempo Δt a partícula pode: (i) se deslocar para um dos z sítios primeiros vizinhos, com probabilidade $(1-p)/z$; (ii) ficar parada, com probabilidade p.

O deslocamento da partícula após n passos é a soma de n deslocamentos,

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{z}_i. \tag{3.14}$$

Cada deslocamento individual tem

$$\langle \mathbf{z} \rangle = 0, \qquad \langle z^\alpha z^\beta \rangle = a^2 \, \frac{(1-p)}{d} \, \delta_{\alpha,\beta}, \qquad \langle \mathbf{z}^4 \rangle = a^4 \, (1-p), \tag{3.15}$$

onde a é o parâmetro de rede, d a dimensão do espaço, e α e β índices cartesianos. Essas expressões valem para redes bidimensionais, quadradas ($z = 4$) e triangulares ($z = 6$), e para redes tridimensionais, cúbicas simples ($z = 6$), de face-centrada ($z = 12$) e de corpo-centrado ($z = 8$).

Supondo que os deslocamentos são *descorrelacionados*, isto é $\langle z_i^\alpha z_j^\beta \rangle = \delta_{i,j} \langle z^\alpha z^\beta \rangle$, temos

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle_n = \sum_{i,j} \langle \mathbf{z}_i \cdot \mathbf{z}_j \rangle = n \, a^2 \, (1-p), \tag{3.16}$$

$$\langle \mathbf{R}^4 \rangle_n = \sum_{i,j,k,l} \langle (\mathbf{z}_i \cdot \mathbf{z}_j)(\mathbf{z}_k \cdot \mathbf{z}_l) \rangle = n^2 a^4 (1-p)^2 [1 + 2/d] + \mathcal{O}(n), \tag{3.17}$$

$$\sigma_n = \sqrt{\langle \mathbf{R}^4 \rangle_n - \langle \mathbf{R}^2 \rangle_n^2} = n \, a^2 \, (1-p) \sqrt{2/d} \, [1 + \mathcal{O}(n^{-1})]. \tag{3.18}$$

As equações (3.16) e (3.18) mostram que, no passeio aleatório simples, $\langle \mathbf{R}^2 \rangle_n$ e σ_n crescem linearmente com o tempo, como no caso da auto-difusão mostrado na figura 3.1.

O coeficiente de difusão é definido pela taxa de crescimento de $\langle \mathbf{R}^2 \rangle_n$ com o tempo,

$$D_{\mathrm{RW}} = \frac{1}{2d} \, \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle_n}{n \Delta t} = \frac{a^2}{\Delta t} \left(\frac{1-p}{2d} \right). \tag{3.19}$$

Podemos fazer uma analogia desse passeio aleatório simples, com probabilidade p da partícula ficar imóvel, com o problema da auto-difusão percebendo que é a presença de partículas ocupando sítios vizinhos que, no caso da auto-difusão, impede uma partícula de executar um movimento. No caso de haver uma ocupação (densidade) $\theta = N/M$, a probabilidade de uma dada partícula não conseguir executar o movimento

pode ser estimada usando a probabilidade de uma dada partícula ter k primeiros vizinhos ocupados, equação (2.43), aqui repetida

$$p_k = \binom{z}{k}\theta^k(1-\theta)^{z-k}. \tag{3.20}$$

Podemos obter a probabilidade de uma partícula não se mover como sendo o produto da probabilidade da partícula ter k sítios vizinhos ocupados vezes a probabilidade, k/z, de sortear um desses sítios ao tentar movimentar a partícula.

$$p = \sum_{k=0}^{z} p_k \frac{k}{z}. \tag{3.21}$$

Essa soma pode ser feita derivando a identidade binomial,

$$(a+b)^z = \sum_{k=0}^{z}\binom{z}{k}a^k b^{z-k}, \tag{3.22}$$

$$a\frac{\partial}{\partial a}(a+b)^z = \sum_{k=0}^{z}\binom{z}{k}k\,a^k b^{z-k}, \tag{3.23}$$

$$az(a+b)^{z-1} = \sum_{k=0}^{z}\binom{z}{k}ka^k b^{z-k}. \tag{3.24}$$

Fazendo $a=\theta$ e $b=(1-\theta)$ em (3.24) obtemos

$$p = \sum_{k=0}^{z} p_k \frac{k}{z} = \theta. \tag{3.25}$$

Levando esse valor de p na expressão (3.19) obtemos

$$D(\theta) = \frac{a^2}{\Delta t}\left(\frac{1-\theta}{2d}\right). \tag{3.26}$$

A constante de auto-difusão diminui linearmente com a concentração de partículas. Para $\theta \to 0$ temos a constante de difusão do passeio aleatório *sem* possibilidade da partícula ficar imóvel ($p=0$), $D = a^2/(2d\Delta t)$. Para $\theta \to 1$ temos $D=0$. A previsão (3.26) é uma espécie de teoria de campo-médio para o problema da auto-difusão, ela está baseada no resultado (3.19) e só vale se passos sucessivos forem efetivamente descorrelacionados. Pela maneira como o algoritmo de movimentação de partículas foi elaborado, a vizinhança de uma dada partícula não se altera radicalmente entre dois instantes sucessivos, portanto

não é razoável esperar que dois deslocamentos sucessivos de uma dada partícula sejam descorrelacionados.

Os resultados para $D(\theta)$ obtidos pela simulação de Monte-Carlo em uma rede quadrada, segundo o algoritmo apresentado na seção 3.1 e usando (3.4) são apresentados a seguir.

Na figura 3.2 podemos ver como a inclinação da curva $\langle R^2 \rangle(t)$, para $\beta\epsilon = 3.0$, varia para diferentes valores de θ. Neste caso notamos que a inclinação tem um decréscimo com o aumento de θ o que nos leva a conclusão intuitiva de que a redução média no número de vizinhos desocupados que cada partícula tem faz com que a frequência de saltos (movimentos aceitos na simulação) tenha uma diminuição.

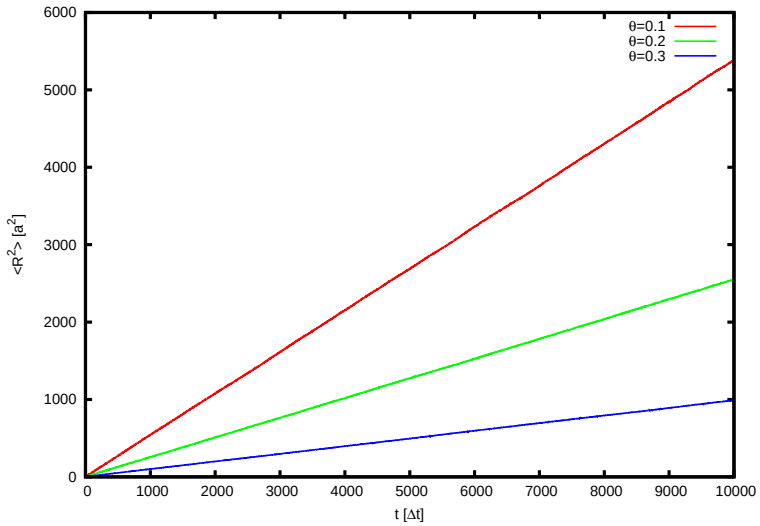


Figura 3.2: Deslocamento quadrático médio, equação (3.16), em função de Δt para o caso em que $\beta\epsilon = 3.0$.

Apresentamos agora algumas curvas para o coeficiente de auto-difusão em função da densidade, $D(\theta)$, para casos em que a interação entre as partículas é atrativa, ou seja, casos em que $\epsilon < 0$. Vemos pelas figuras 3.3, 3.4 e 3.5 que nossa intuição sobre o comportamento monotonicamente decrescente de $D(\theta)$ baseado no argumento de escassez de vizinhos desocupados para onde as partículas possam pular se confirma com segurança nestes casos.

Apesar da conclusão a que chegamos com a equação (3.26), em que consideramos uma aproximação para o coeficiente de auto-difusão e obtivemos a relação $D \propto 1 - \theta$, vemos na figura 3.5 que mesmo no caso em que não há interação entre as partículas (há somente a proibição de dupla ocupação) o comportamento calculado pela simulação de Monte Carlo demonstra desvio da linearidade. Mesmo assim vê-se uma certa

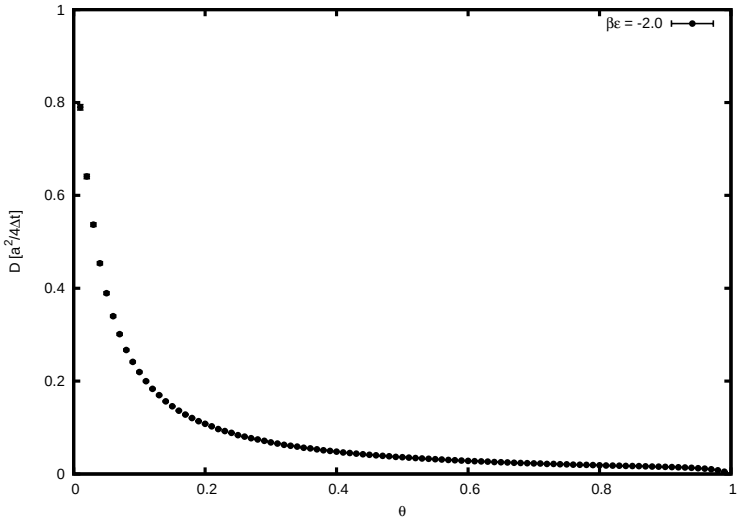


Figura 3.3: Coeficiente de auto-difusão em função da densidade, $D(\theta)$, para o caso em que $\beta\epsilon = -2.0$.

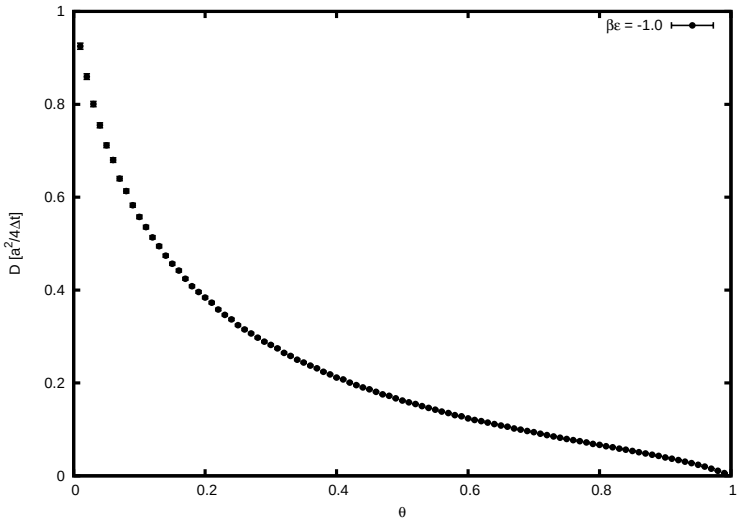


Figura 3.4: Coeficiente de auto-difusão em função da densidade, $D(\theta)$, para o caso em que $\beta\epsilon = -1.0$.

proximidade próximo a $\theta = 0$ e $\theta = 1$, além de certa simetria em torno de $\theta = 0,5$.

A suspeita, levantada anteriormente, a respeito da relação entre disponibilidade de vizinhos vazios e o comportamento monótono de $D(\theta)$, falha consideravelmente para os casos em que a interação entre as partículas é repulsiva, i.e. $\epsilon > 0$. Um comportamento distinto ao visto no caso atrativo, veja figura 3.6, começa a transparecer para valores de $\beta\epsilon > 1,5$.

Na figura 3.7, com $\beta\epsilon = 2,0$, fica evidente a não monotonicidade de $D(\theta)$, podemos ver a presença de um ponto de mínimo em $\theta = 0,5$ e um máximo local

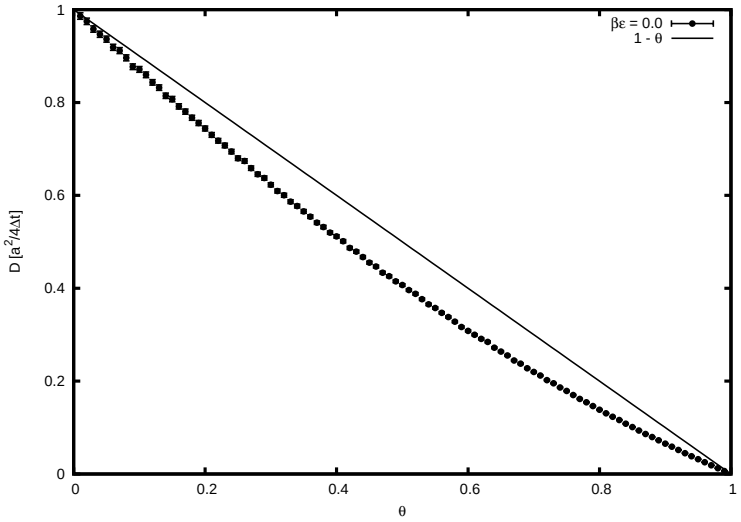


Figura 3.5: Coeficiente de auto-difusão em função da densidade, $D(\theta)$, para o caso não interagente, $\beta\epsilon = 0$. A linha $1-\theta$ serve apenas para guiar os olhos e facilitar a comparação com a equação 3.26.

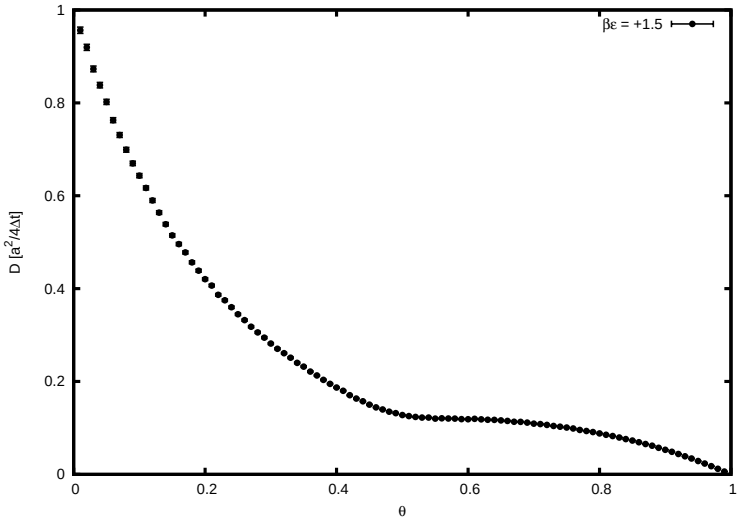


Figura 3.6: Coeficiente de auto-difusão em função da densidade, $D(\theta)$, para o caso em que $\beta\epsilon = +1,5$.

em $0,5 < \theta < 1$.

Esta "anomalia" do coeficiente de auto-difusão com a densidade já foi observada em um modelo para a água em uma rede bidimensional triangular em que, além de uma interação de primeiros vizinhos, havia também uma interação associada a um grau de liberdade orientacional das partículas que pretendia imitar o efeito de pontes de hidrogênio [27], lá o valor mínimo do coeficiente de auto-difusão se apresenta nas proximidades de $\theta = 0,75$ e há também um máximo em $0,75 < \theta < 1$.

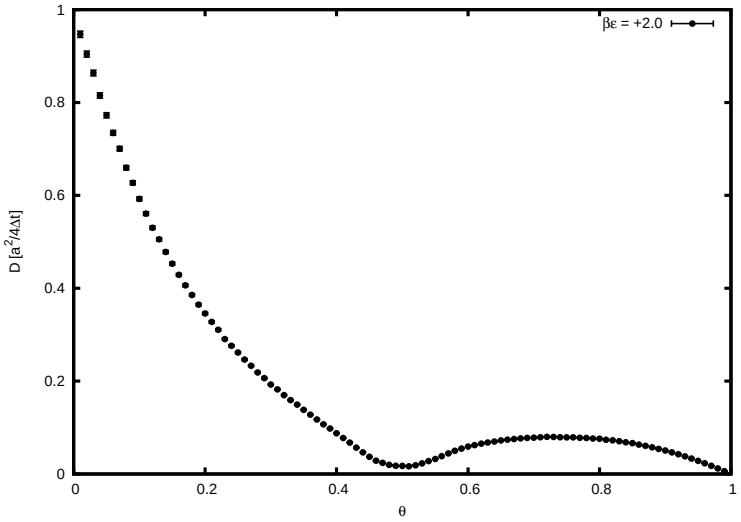


Figura 3.7: Coeficiente de auto-difusão em função da densidade, $D(\theta)$, para o caso em que $\beta\epsilon = +2,0$.

Nossa solução usando o método do ponto de sela (ver equação 2.66) fornece dois valores de temperatura em que ocorrem transições de fase: $\beta\epsilon = -1,47$ e $\beta\epsilon = 5,47$. Como observamos a anomalia em $D(\theta)$ para $\beta\epsilon = +2,0$, fica descartada a relação entre a anomalia e a proximidade de uma transição de fase.

A explicação deste mínimo no coeficiente de difusão em $\theta = 0,5$ e $\beta\epsilon = +2,0$ pode se dar através da existência de uma fase cristalina do sistema. Quando a ocupação da rede é exatamente 1/2 a maneira de distribuir as partículas de modo a minimizar a energia da rede é como em um tabuleiro de xadrez, deste modo cada partícula não tem nenhum primeiro vizinho ocupado. Obviamente devemos esperar alguma flutuação neste comportamento e de fato o observamos na figura 3.8.

O motivo de haver um aumento no valor de D quando preenchemos ainda mais a rede a partir de $\theta = 0,5$, é consequência do fato de que adicionamos mais defeitos na ordem cristalina vigente até então, veja a figura 3.9. A mobilidade destes defeitos é que ocasiona um máximo no coeficiente de auto-difusão para valores $0,5 < \theta < 1,0$.

Podemos supor que no caso de uma rede triangular, em que o número de primeiros vizinhos é $z = 6$, deverá ocorrer a formação de uma fase cristalina do sistema para $\theta = 1/3$ e interações repulsivas, o que ocasionaria, para esta rede, um valor mínimo de D. O argumento para esta suposição segue a mesma linha do caso da rede quadrada: com este valor de densidade as partículas na rede triangular ficariam afastadas umas das outras de maneira ótima afim de minimizar a energia do sistema. Veja na figura 3.10 como seria a ocupação da rede triangular neste caso.

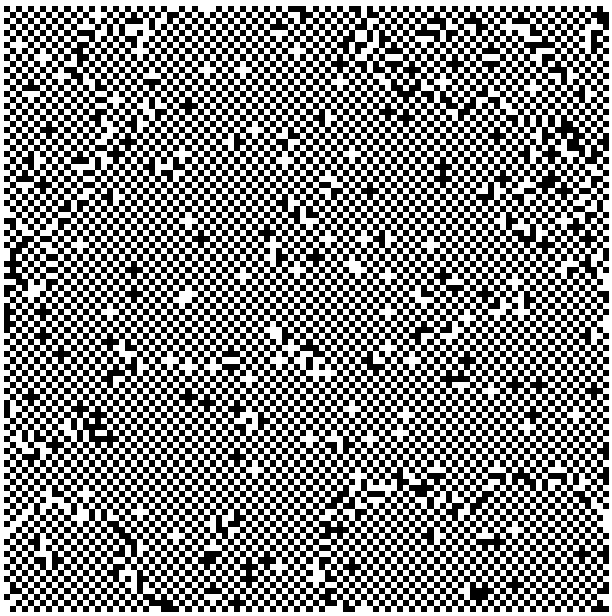


Figura 3.8: Configuração típica da rede em equilíbrio térmico para temperatura acima da crítica, $\beta\epsilon = +2,0$, e densidade $\theta = 0,5$. Observe as grandes regiões em que há ordenamento cristalino (tabuleiro de xadrez). Aqui impomos condições periódicas de contorno.

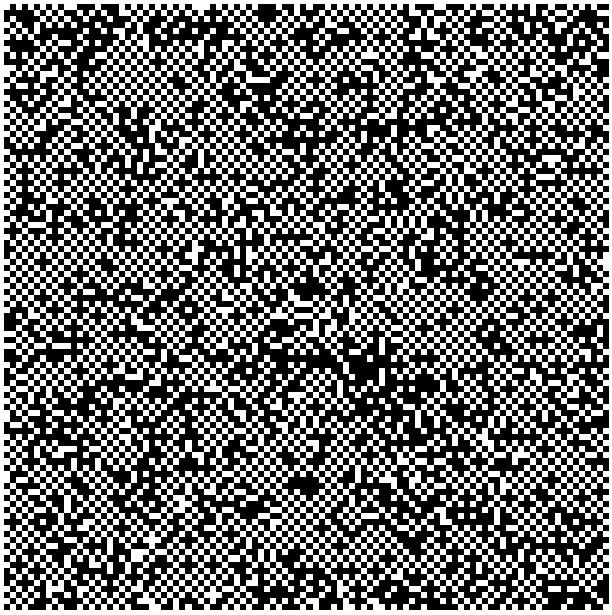


Figura 3.9: Configuração típica da rede em equilíbrio térmico para temperatura acima da crítica, $\beta\epsilon = +2,0$, e densidade $\theta = 0,6$. Observe que as regiões em que há ordenamento cristalino (tabuleiro de xadrez) são menores que no caso $\theta = 0,5$ e portanto há maior quantidade de defeitos cuja mobilidade contribui para o aumento no coeficiente de auto difusão. Aqui impomos condições periódicas de contorno.

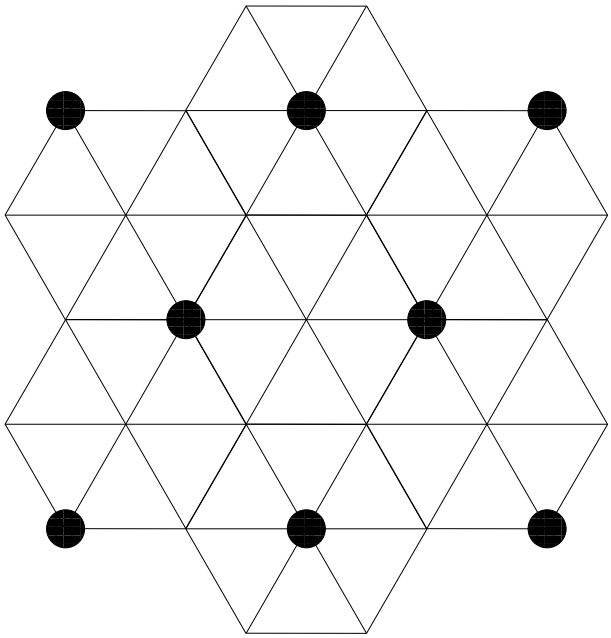


Figura 3.10: Configuração da rede triangular em que há ordenamento cristalino, isto ocorreria para interação repulsiva entre as partículas e densidade, $\theta = 1/3$. Neste caso supomos que haveria um mínimo no coeficiente de auto-difusão.

3.3 Distribuição de tempos de espera

Além do deslocamento das partículas pela rede, podemos medir outra grandeza relacionada com a dinâmica das partículas na rede, o tempo de espera (ou de remanência). Esta grandeza é medida contando-se quanto tempo, medidos em passos de Monte Carlo (Δt), cada uma das partículas se mantém no mesmo sítio até que uma tentativa de movimento é aceita e então ela salta para um sítio vizinho.

Nessa seção iremos apresentar a distribuição dos tempos de espera obtidas das simulações de Monte-Carlo e estabelecer um contato entre o problema da autodifusão e o passeio aleatório a tempo contínuo (*Continuous Time Random Walk*, CTRW).

3.3.1 A fórmula de Montroll-Weiss

A distribuição de tempos de espera é peça fundamental no contexto do CTRW. Um CTRW é um tipo de passeio aleatório em que o tempo entre os saltos da partícula não são uniformes. O intervalo de tempo que uma partícula espera antes de executar um salto segue uma distribuição contínua de probabilidades, $\psi(t)$. A esta distribuição se dá o nome de distribuição de tempos de espera. Esta distribuição de probabilidades é normalizada,

$$\int_0^\infty \psi(t)\, dt = 1. \tag{3.27}$$

Montroll e Weiss [28] resolveram o problema do CTRW no sentido de que obtiveram uma expressão para densidade de probabilidade de encontrar a partícula em $\mathbf{r}$ no instante t em termos da distribuição $\psi(t)$.

Dois exemplos importantes de $\psi(t)$: 1) No passeio aleatório simples a partícula só se move em tempos discretos,

$$\psi_{\mathrm{RW}}(t) = \delta(t - \Delta t), \tag{3.28}$$

onde Δt é o tempo entre saltos. 2) A distribuição exponencial de tempos de espera terá

importância especial no que segue,

$$\psi_{\exp}(t) = \frac{e^{-t/\tau_0}}{\tau_0}. \tag{3.29}$$

No caso geral os saltos estão distribuídos de acordo com uma função $f(\mathbf{r})$. No nosso caso, onde consideramos apenas saltos entre os z sítios primeiros vizinhos de uma rede, temos

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{z}\sum_{i=1}^{z}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{z}_i), \tag{3.30}$$

onde $\mathbf{z}_i$ $(i = 1, \ldots, z)$ são os vetores nas direções dos sítios primeiros vizinhos.

A fórmula de Montroll-Weiss [28] fornece a transformada de Fourier-Laplace de $P(\mathbf{r}, t)$, a densidade de probabilidade de encontrar a partícula que está executando o CTRW em torno de $\mathbf{r}$ no instante t.

$$\tilde{P}(\mathbf{k}, s) = \int_0^\infty dt \int d\mathbf{r}\, P(\mathbf{r}, t)\, e^{-st-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{3.31}$$

A fórmula envolve a transformada de Laplace de $\psi(t)$ e a transformada de Fourier de $f(\mathbf{r})$:

$$\tilde{\psi}(s) = \int_0^\infty \psi(t)\, e^{-st}\, dt, \tag{3.32}$$

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \int f(\mathbf{r})\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}. \tag{3.33}$$

A fórmula de Montroll-Weiss:

$$\boxed{\tilde{P}(\mathbf{k}, s) = \left(\frac{1-\tilde{\psi}(s)}{s}\right)\left(\frac{1}{1-\tilde{\psi}(s)\tilde{f}(\mathbf{k})}\right).} \tag{3.34}$$

A condição inicial usada para obter (3.34) pode ser deduzida usando a seguinte propriedade de transformadas de Laplace:

$$\lim_{s\to\infty}\int_0^\infty s\, e^{-st} F(t)\, dt = F(0), \tag{3.35}$$

que implica em

$$\lim_{s\to\infty}\{s\tilde{F}(s)\} = F(0). \tag{3.36}$$

Usando (3.36) na fórmula de Montroll-Weiss (3.34), e reconhecendo que qualquer $\psi(t)$ normalizável tem $\tilde{\psi}(\infty) = \int_0^\infty \psi(t)\, e^{-\infty t}\, dt = 0$, fornece

$$P(\mathbf{k}, t=0) = 1 \quad \Rightarrow \quad P(\mathbf{r}, t=0) = \delta(\mathbf{r}), \tag{3.37}$$

que significa partícula inicialmente na origem, condição inicial típica em problemas de difusão.

3.3.2 Constante de difusão no CTRW

Defina a transformada de Laplace da posição média,

$$\langle \mathbf{R}\rangle_s = \int P(\mathbf{r}, s)\, \mathbf{r}\, d\mathbf{r} \tag{3.38}$$

$$= \Big[i\nabla_{\mathbf{k}} \tilde{P}(\mathbf{k}, s)\Big]_{\mathbf{k}=0}. \tag{3.39}$$

Em qualquer CTRW não-tendencioso (*unbiased*) a distribuição de saltos é par, $f(\mathbf{r}) = f(-\mathbf{r})$, o que implica que $\tilde{f}(\mathbf{k})$ é também par. A fórmula de Montroll-Weiss (3.34) implica que a derivada em $\mathbf{k}$ de $\tilde{P}(\mathbf{k}, s)$ é proporcional a $\nabla_{\mathbf{k}}\tilde{f}$, e esse gradiente é zero em $\mathbf{k} = 0$ por conta da paridade de $\tilde{f}(\mathbf{k})$. Segue portanto que, para um CTRW não-tendencioso,

$$\langle \mathbf{R}\rangle_s = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle \mathbf{R}\rangle_t = 0. \tag{3.40}$$

Similarmente temos

$$\langle \mathbf{R}^2\rangle_s = \int P(\mathbf{r}, s)\, \mathbf{r}^2\, d\mathbf{r} \tag{3.41}$$

$$= \Big[-\nabla^2_{\mathbf{k}} \tilde{P}(\mathbf{k}, s)\Big]_{\mathbf{k}=0}. \tag{3.42}$$

Da fórmula de Montroll-Weiss (3.34) obtemos

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle_s = \left(\frac{\tilde{\psi}(s)}{s[1-\tilde{\psi}(s)]} \right) [-\nabla^2_{\mathbf{k}} \tilde{f}(\mathbf{k})]_{\mathbf{k}=0}, \tag{3.43}$$

onde usamos que $\nabla_{\mathbf{k}} \tilde{f}|_{\mathbf{k}=0} = 0$ e $\tilde{f}(0) = 1$ (normalização de $f(\mathbf{r})$).

Usando que

$$[-\nabla^2_{\mathbf{k}} \tilde{f}]_{\mathbf{k}=0} = \int d\mathbf{r}\, f(\mathbf{r})\, \mathbf{r}^2 = \sigma^2 \tag{3.44}$$

é a variância da distribuição de saltos $f(\mathbf{r})$[2], obtemos

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle_s = \frac{\tilde{\psi}(s)\sigma^2}{s[1-\tilde{\psi}(s)]}. \tag{3.45}$$

Tomando a transformada de Laplace da expressão que define a constante de difusão no caso de tempo contínuo, veja (3.13), (d é a dimensão do espaço)

$$D(t) = \frac{1}{2d} \frac{d\langle \mathbf{R}^2 \rangle_t}{dt}, \tag{3.46}$$

usando a definição da transformada de Laplace (3.32), obtemos

$$\tilde{D}(s) = \frac{1}{2d} [-\langle \mathbf{R}^2 \rangle_{t=0} + s\langle \mathbf{R}^2 \rangle_s] \tag{3.47}$$

$$= \frac{s\langle \mathbf{R}^2 \rangle_s}{2d}, \tag{3.48}$$

em vista da condição inicial (3.37).

Finalmente, usando (3.45), chegamos à expressão da transformada de Laplace da constante de difusão em termos da transformada de Laplace da distribuição de tempos de espera,

$$\boxed{\tilde{D}(s) = \frac{1}{2d} \frac{\tilde{\psi}(s)\sigma^2}{1-\tilde{\psi}(s)}.} \tag{3.49}$$

Qual a condição para que $D(t)$ seja uma constante? Se a constante é

[2]No caso de saltos em uma rede, $\sigma^2 = a^2$, onde a é o parâmetro de rede.

$D(t) = \frac{\sigma^2}{2d\tau_0}$ então $\tilde{D}(s) = \frac{\sigma^2}{2d\tau_0 s}$. Usando (3.49), isso implica em

$$\tilde{\psi}(s) = \frac{1}{1+s\tau_0} \quad \Rightarrow \quad \psi(t) = \frac{e^{-t/\tau_0}}{\tau_0}. \tag{3.50}$$

Uma constante de difusão estritamente constante no tempo só é possível com uma distribuição de tempos de espera exponencial!

Mas e o passeio aleatório simples, que normalmente é associado ao comportamento difusivo? No passeio aleatório temos $\psi(t) = \delta(t - \Delta t)$, que implica em $\tilde{\psi}(s) = e^{-s\Delta t}$. Usando (3.49) obtemos

$$\tilde{D}(s) = \frac{1}{2d}\frac{e^{-s\Delta t}\,\sigma^2}{1 - e^{-s\Delta t}}. \tag{3.51}$$

O $D(t)$ do passeio aleatório simples é obtido pela transformada de Laplace inversa da expressão acima:

$$D(t) = \frac{\sigma^2}{2d}\sum_{n=1}^{\infty}\delta(t - n\Delta t). \tag{3.52}$$

Portanto, no passeio aleatório temos também uma constante de difusão bem definida, mas apenas nos instantes de tempo onde ocorre movimentação da partícula.

3.3.3 Distribuição de tempos de espera de um gás de rede

Nessa seção mostramos os resultados encontrados para a distribuição de tempos de espera nas simulações de Monte Carlo.

Durante a simulação, juntamente com o cálculo de $\langle R^2 \rangle$, foram construídos histogramas dos tempos de espera das partículas. No início da simulação a cada partícula foi associada uma variável que funcionava como um interruptor, a cada vez que a partícula tinha um movimento aceito, pulando de seu sítio para um sítio vizinho, o estado do interruptor era alterado. Quando o movimento da partícula não era aceito o estado do interruptor permanecia inalterado. Guardando o histórico, durante a simulação, de quantos passos de Monte Carlo as partículas permaneciam com seus interruptores no mesmo estado foi possível contabilizar o histograma de tempos de espera.

Nas figuras que seguem, usamos um passo de Monte Carlo, Δt, para a unidade de tempo nos histogramas $\psi(t)$.

Vemos que nos casos não-interagente e repulsivo com interação pequena, $\beta\epsilon = 1$, figuras 3.11 e 3.12 respectivamente, $\psi(t)$ apresenta decaimento aproximadamente exponencial em conformidade com a expressão (3.29) discutida anteriormente, o que aponta para o fato de que nesses casos temos um coeficiente de auto-difusão que não varia apreciavelmente com o tempo.

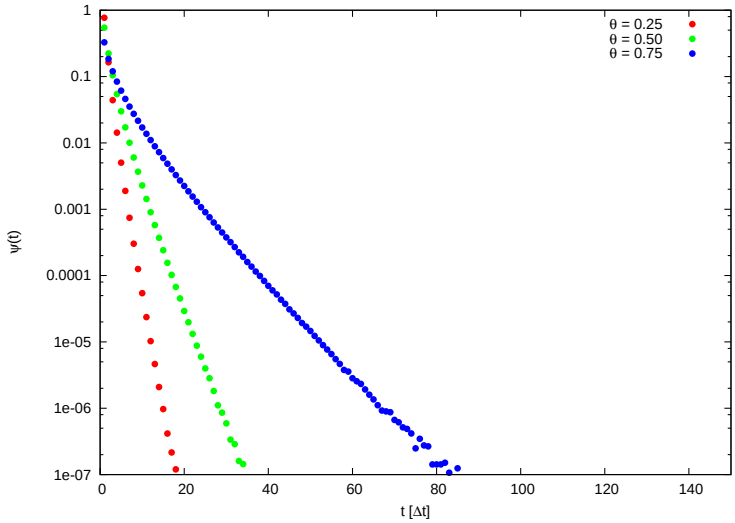


Figura 3.11: Distribuição de tempos de espera no caso não interagente $\beta\epsilon = 0$, para os valores da densidade: $\theta = 0,25$, $\theta = 0,5$ e $\theta = 0,75$.

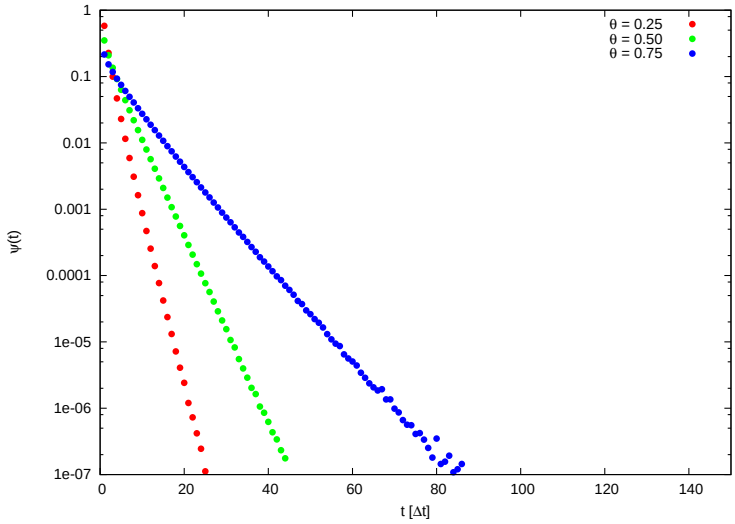


Figura 3.12: Distribuição de tempos de espera no caso $\beta\epsilon = +1,0$, para os valores da densidade: $\theta = 0,25$, $\theta = 0,5$ e $\theta = 0,75$.

Podemos observar que, para outros valores de interação, figuras 3.13 a 3.15, a forma do decaimento de $\psi(t)$ é substancialmente diferente da exponencial anteriormente citada. Em oposição ao que concluímos acima sobre a dependência temporal

do coeficiente de auto-difusão, podemos dizer que nos casos repulsivo com interação mais intensa e atrativo, temos D variando com o tempo.

Notamos para o caso repulsivo com $\beta\epsilon = +2,0$, figura 3.13, que o desvio do comportamento exponencial é mais acentuado para o caso em que temos um mínimo em $D(\theta)$, i.e. para $\theta = 0,5$.

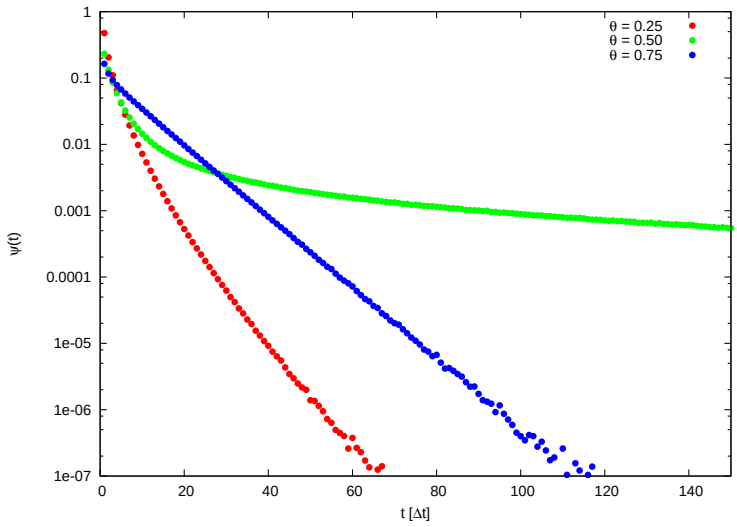


Figura 3.13: Distribuição de tempos de espera no caso $\beta\epsilon = +2,0$, para os valores da densidade: $\theta = 0,25$, $\theta = 0,5$ e $\theta = 0,75$.

Nos casos atrativos apresentados nas figuras 3.14 e 3.15, vemos que o desvio do comportamento exponencial em $\psi(t)$ ocorre mais uniformemente para os diferentes valores de θ. Isso pode ser um indício de uma mudança na dinâmica do sistema que ocorre na proximidade e abaixo da temperatura crítica, basta imaginarmos a diferença de mobilidade que os átomos ou moléculas que compõem uma substância apresentam quando esta se apresenta na fase líquida ou gasosa.

Devemos salientar aqui também que possíveis flutuações nos valores de $\psi(t)$, medidos nas simulações, ocorrem pelo tamanho finito da amostra. Estas flutuações seriam reduzidas caso rodássemos mais cópias de um determinado sistema ou se rodássemos as simulações por um período de tempo maior (mais passos de Monte Carlo), para que houvesse maior qualidade estatística dos dados.

Escrevemos anteriormente que o coeficiente de auto-difusão para o caso em que $\psi(t) = \frac{e^{-t/\tau_0}}{\tau_0}$ assume a seguinte forma:

$$D(t) = \frac{\sigma^2}{2d\tau_0}. \tag{3.53}$$

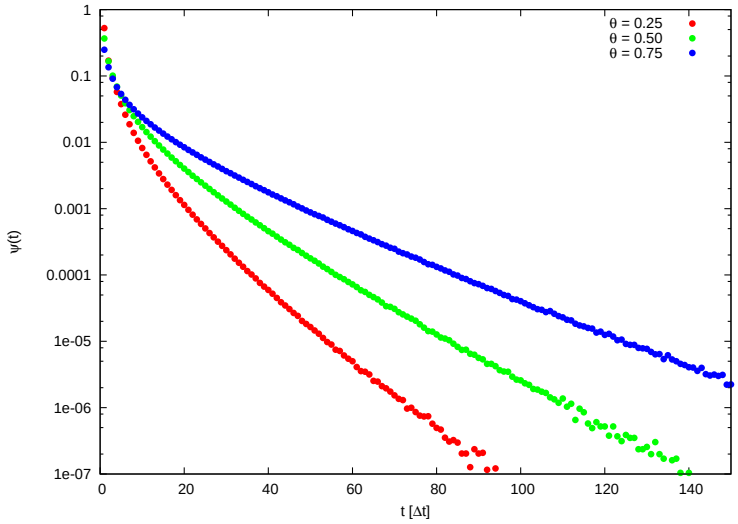


Figura 3.14: Distribuição de tempos de espera no caso $\beta\epsilon = -1,0$, para os valores da densidade: $\theta = 0,25$, $\theta = 0,5$ e $\theta = 0,75$.

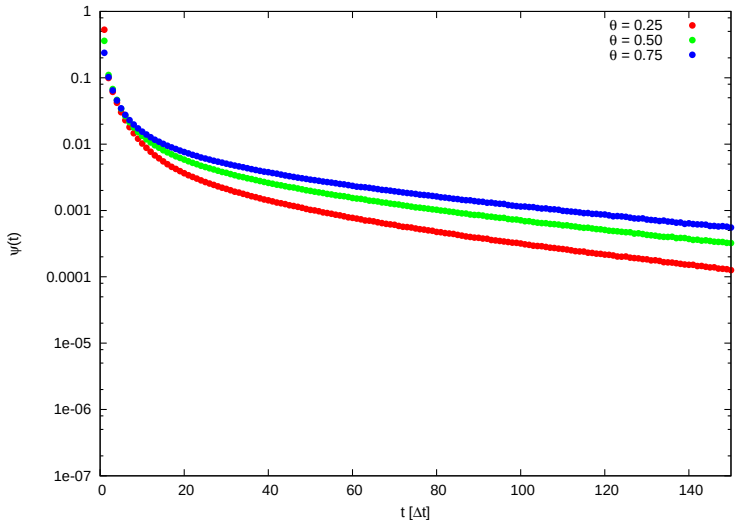


Figura 3.15: Distribuição de tempos de espera no caso $\beta\epsilon = -2,0$, para os valores da densidade: $\theta = 0,25$, $\theta = 0,5$ e $\theta = 0,75$.

Notamos que, além de D não variar com o tempo, há uma dependência com o tempo médio, τ_0, que uma partícula espera para executar um salto. Como observamos na figura 3.2, $\langle R^2 \rangle$ varia linearmente com o tempo, indicativo de coeficiente de auto-difusão bem definido ao curso de toda a simulação. Deste modo, queremos avaliar como o valor do tempo de espera médio varia com a concentração para alguns valores de interação entre partículas.

O cálculo do tempo de espera médio foi realizado através da expressão

$$\tau_0 = \int_0^\infty t\,\psi(t)\,dt \tag{3.54}$$

que no caso de nossas simulações, assumindo que Δt é a unidade de tempo utilizada, se resumiu realizar a seguinte soma

$$\tau_0 = \sum_{i=1}^{N_{\text{passos}}} i\psi(i) \tag{3.55}$$

onde N_{passos} é o número de passos realizados em uma simulação.

Nas figuras 3.16 a 3.18 resolvemos plotar no eixo vertical valores de $1/\tau_0$, assim torna-se mais clara a comparação com resultados de $D(\theta)$ apresentados anteriormente.

Na figura 3.16, analisamos o caso não interagente. Vemos como o comportamento do tempo de espera médio depende linearmente com a densidade e segue adequadamente o discutido na seção 3.2.2, seguindo de maneira ainda mais próxima que $D(\theta)$ calculado por meio de $\langle R^2 \rangle$ (ver figura 3.5).

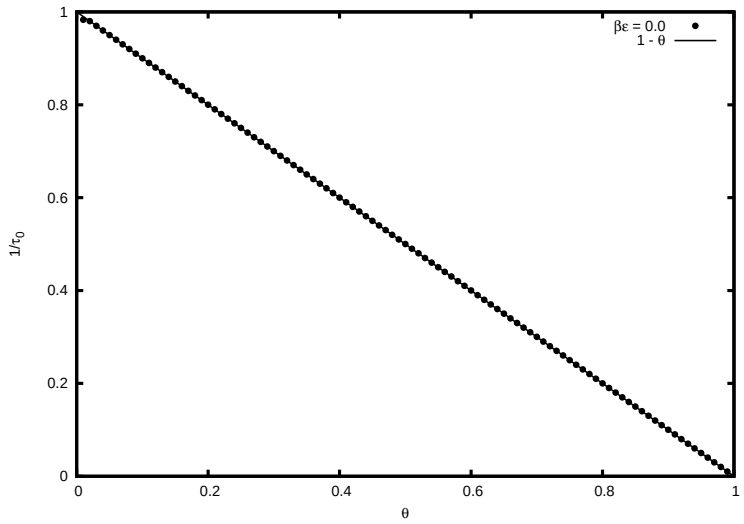


Figura 3.16: Dependência do tempo de espera médio com a densidade. Caso não interagente, $\beta\epsilon = 0$.

As figuras 3.17 e 3.18 evidenciam a proximidade nos comportamentos de $D(\theta)$ medido através do deslocamento quadrático médio das partículas e de $1/\tau_0$ (compare com as figuras 3.3 e 3.7)

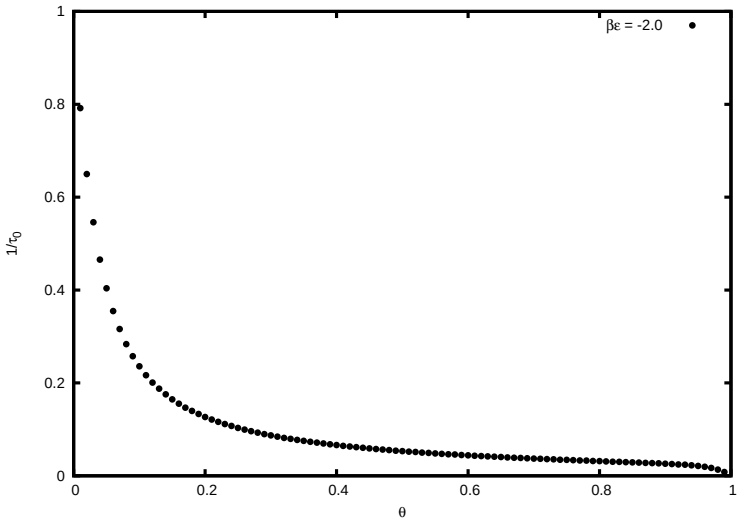


Figura 3.17: Dependência do tempo de espera médio com a densidade. Caso atrativo, $\beta\epsilon = -2,0$.

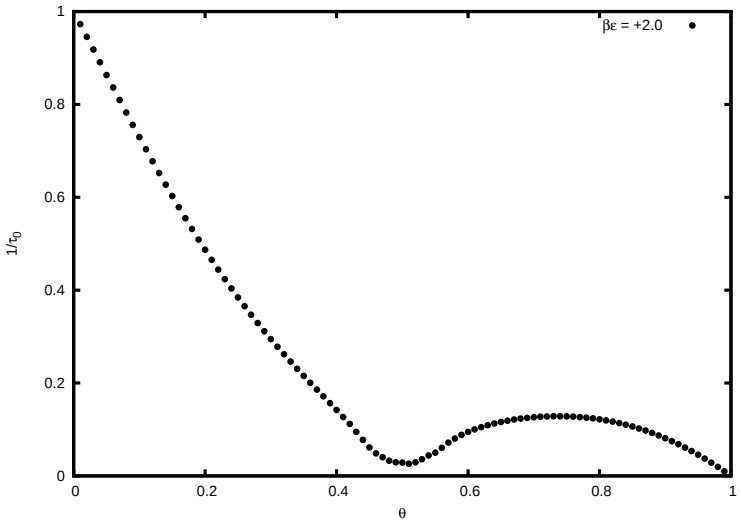


Figura 3.18: Dependência do tempo de espera médio com a densidade. Caso repulsivo, $\beta\epsilon = +2,0$.

CAPÍTULO 4

Conclusões e Trabalhos Futuros

Inicialmente podemos perceber como um modelo muito simplificado para o movimento atômico em duas dimensões - o gás de rede bidimensional - traz, em sua análise de propriedades de equilíbrio e de características dinâmicas, uma diversidade bastante grande de comportamentos.

Nas análises que fizemos das propriedades de equilíbrio através da teoria de campo médio, aproximação de cluster e de ponto de sela, pudemos notar que este sistema exibe transições de fase tanto para o caso em que a interação é atrativa quanto no caso repulsivo.

No caso atrativo percebemos que nossas aproximações para a solução do problema: a teoria de campo médio, a aproximação de cluster e o método do ponto de sela, superestimam o valor da temperatura crítica que encontraríamos se resolvêssemos exatamente o problema. Podemos concluir isto comparando nossos resultados com os obtidos em Aranovich [11] em sua simulação de Monte Carlo no ensemble gran canônico. Neste artigo os autores encontram $\epsilon/kT_c = -1,76$, tendo assim um valor mais baixo para T_c do que nosso resultado usando a aproximação de cluster: $\epsilon/kT_c^{\text{cluster}} = -1,34 \pm 0,01$. Já a aproximação do ponto de sela fez previsão de uma transição em $\epsilon/kT_c^{\text{PS}} = -1,47$ e coexistência de uma fase de baixa densidade, $\theta \approx 0,28$, e alta densidade, $\theta \approx 0,72$.

No caso repulsivo nossas aproximações tiveram comportamentos bastante distintos. A teoria de campo médio não prevê qualquer transição de fase para $\beta\epsilon > 0$, além de apresentar isotermas $\mu(\theta)$ de comportamento relativamente monótono neste caso. Já nossa aproximação de clusters, apesar de também não apresentar transição, fornece, para clusters grandes (5×5), isotermas de comportamento bastante diverso ao obtido por campo médio. As curvas $\mu(\theta)$ apresentam várias mudanças de concavidade para $\beta\epsilon > 5$.

Ainda no âmbito de interações repulsivas, o método do ponto de sela trouxe novas informações sobre o sistema: previu uma transição de fase para $\epsilon/kT_c = 5,47$ e coexistência de fases de baixa e alta densidade, $\theta \approx 0,06$ e $\theta \approx 0,94$, respectivamente.

Usando o método de Monte Carlo em nossas simulações pudemos extrair algumas propriedades sobre a dinâmica do gás de rede. Mesmo sem termos equações de movimento para o sistema, calculamos propriedades dinâmicas através de "medidas" do tempo de espera e do deslocamento quadrático médio das partículas no decorrer das simulações.

Concluímos, através de cálculos nas simulações de Monte Carlo do gás de rede, que a dependência temporal de $\langle R^2 \rangle$ é aproximadamente linear para qualquer valor de ϵ e θ. Portanto, em analogia com o problema do passeio aleatório simples, podemos calcular o valor do coeficiente de auto-difusão através do coeficiente angular de uma reta ajustada à curva $\langle R^2(t) \rangle$.

A análise dos coeficientes de auto-difusão mostrou uma grande não-linearidade no comportamento de $D(\theta)$ para qualquer tipo de interação.

No caso não-interagente e no caso atrativo ($\beta\epsilon \leq 0$) notamos um monótono decréscimo em D com o aumento da densidade. Deixando de lado a interação entre as partículas, a primeira ideia do que se passa aqui é que a medida que a densidade aumenta temos menos vizinhos desocupados na rede e os saltos tornam-se cada vez mais improváveis. Este decréscimo em $D(\theta)$ é mais acentuado quanto menor o valor de ϵ, o que incita nossa segunda intuição de que quanto mais ligadas as partículas estão mais improvável é o salto para um vizinho desocupado pois isto custa bastante energia para ser realizado. Além disso, no caso do sistema apresentar separação de fases, os aglomerados de alta densidade formam regiões de grande ocupação em que praticamente nenhuma das partículas que ali se encontrem tenham vizinhos desocupados para um possível salto.

Para interações repulsivas notamos um decréscimo monótono em $D(\theta)$

para valores $\beta\epsilon \lessapprox +1.5$, acima deste valor o coeficiente de auto-difusão deixa de ter este comportamento monótono. Para $\beta\epsilon > +1,5$, $D(\theta)$ passa a apresentar valores mínimos locais em $\theta = 0,5$, crescimento com o aumento da densidade e um máximo local em $0,5 < \theta < 1$.

Para interações repulsivas mais intensas, deve haver um compromisso entre o número de vizinhos desocupados disponíveis para o salto e a diminuição da energia total do sistema promovida com este salto. Deste modo o mínimo em $\theta = 0,5$ indica a presença de configurações em que as partículas estão razoavelmente e regularmente separadas umas das outras e que o salto de uma partícula poderá trazê-la para sítios em que já existam outros vizinhos ocupados, aumentando assim a energia do sistema. Isto acarreta na formação de um ordenamento cristalino do sistema e que qualquer salto de uma partícula na região cristalina promove o aparecimento de um defeito. Com o aumento da densidade o número de defeitos na rede cresce substancialmente, é a mobilidade destes defeitos que levam ao acréscimo no coeficiente de auto-difusão, o máximo local de D se deve ao fato de que ao nos aproximarmos de $\theta = 1$ voltamos a restringir a mobilidade das partículas por conta da ausência de vizinhos desocupados.

Continuando em nossa análise da dinâmica do sistema pelo método de Monte Carlo, estudamos os histogramas de tempo de espera das partículas e comparamos com resultados teóricos do passeio aleatório a tempos contínuos (CTRW). Em particular nos interessamos sobre se a distribuição de tempos de espera, $\psi(t)$, obtidas de nossas simulações apresentava comportamento exponencial decrescente, condição prevista para que tenhamos um coeficiente de auto-difusão que não varie com o tempo.

Nestes histogramas podemos observar desvios bastante grandes do comportamento exponencial para todos os casos atrativos analisados e para os repulsivos com $\beta\epsilon \gtrapprox 2$. Apenas nos casos não-interagente e para $\beta\epsilon = 1$ foi observada razoável proximidade com o decaimento exponencial. Assim sendo não podemos calcular o coeficiente de auto-difusão por meio do tempo de espera médio resultante destes histogramas.

Temos, ainda, muitos aspectos, tanto de equilíbrio quanto dinâmico, para entender deste simples modelo. Portanto, sugerimos aqui uma lista de trabalhos que deverão ser realizados futuramente para dirimir dúvidas levantadas, confirmar ou descartar intuições e levantar outras perguntas sobre as características do modelo do gás de rede.

Pretendemos analisar como nossos resultados podem se alterar ao considerarmos redes de outras dimensionalidades e formatos.

Queremos analisar a variância do número de ligações entre partículas, $(\Delta B^2)_N$, para a rede cúbica, por exemplo. E, para a rede quadrada, calcular de maneira exata, através da enumeração de todos o microestados, o valor desta variância para tamanhos modestos de rede.

Implementar o algoritmo da aproximação de cluster para uma rede triangular e obter a temperatura crítica para verificar se há alguma dependência com o formato da rede, ao contrário do que ocorre na aproximação de campo médio em que a dependência com o formato da rede se dá exclusivamente pelo número de primeiros vizinhos.

Analisar o coeficiente de auto-difusão para outras redes para tentar descobrir, nestes outros casos, em que valor de densidade $D(\theta)$ apresenta um mínimo. Principalmente para tentarmos comprovar nossa intuição de que para uma rede triangular teremos uma fase cristalina no caso repulsivo em $\theta = 1/3$, o que ocasionaria um mínimo de D.

E ainda entender o comportamento não-exponencial das distribuições de tempo de espera, $\psi(t)$, obtidos em nossas simulações.

Referências Bibliográficas

[1] V. Ramamurthy e J. C. Scaiano N. J. Turro. *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*. University Science Books, 1 edition, 2009.

[2] P. W. Atkins. *Moléculas*. Edusp, 1 edition, 2000.

[3] R. Eisberg e R. Resnick. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Campus, 9 edition, 1994.

[4] G. A. Voth. *Coarse-Graining of Condensed Phase and Biomolecular Systems*. CRC Press, 1 edition, 2008.

[5] M. N. Rosenbluth A. H. Teller e E. Teller N. Metropolis, A. W. Rosenbluth. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, **21**:1087–1092, 1953.

[6] Marshall N. Rosenbluth e Arianna W. Rosenbluth. Further results on monte carlo equations of state. *The Journal of Chemical Physics*, **22**:881–884, 1954.

[7] W. W. Wood e J. D. Jacobson. Preliminary results from a recalculation of the monte carlo equation of state of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, **27**:1207–1208, 1957.

[8] F. R. Parker e J. D. Jacobson W. W. Wood. Recent monte carlo calculations of the equation of state of lenard-jones and hard sphere molecules. *Il Nuovo Cimento*, **9**:133–143, 1958.

[9] J. E. Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, **43(5)**:461–482, 1931.

[10] G. de With. *Liquid-State Physical Chemistry: Fundamentals, Modeling, and Applications*. Wiley-VCH, 1 edition, 2003.

[11] J. S. Erickson e M. D. Donohue G. L. Aranovich. Lattice gas 2d/3d equilibria: Chemical potentials and adsorption isotherms with correct critical points. *The Journal of Chemical Physics*, **120**:5208–5216, 2004.

[12] V. P. Zhdanov. General equations for description of surface diffusion in the framework of the lattice-gas model. *Surface Science*, **149**:L13–L17, 1985.

[13] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 2 edition, 1975.

[14] A. Sadiq e K. Binder. Diffusion of adsorbed atoms in ordered and disordered monolayers at surfaces. *Surface Science*, **128**:350–382, 1983.

[15] D. P. Landau e K. Binder. *A guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 3 edition, 2009.

[16] H. B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Wiley, 2 edition, 1985.

[17] P.M. Chaikin e T.C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 1 edition, 2000.

[18] H. A. Bethe. Statistical theory of superlattices. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **150**:552–575, 1935.

[19] M. Yoshida e V. L. Líbero A. C. M. Stein-Barana. A aproximação de campo médio de bethe-peierls. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **26(4)**:385–393, 2004.

[20] K. Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley and Sons, 2 edition, 1987.

[21] T. Tomé e M. J. de Oliveira. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. Edusp, 1 edition, 2001.

[22] W. Krauth. *Statistical Mechanics: Algorithms and Computations*. Oxford University Press, 1 edition, 2006.

[23] D. Frenkel e B. Smit. *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2 edition, 2002.

[24] H.C. Andersen. Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, **72**:2384–2393, 1980.

[25] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method. *The Journal of Chemical Physics*, **81**:511–519, 1984.

[26] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, **52**:255–268, 1984.

[27] M. M. Szortyka e M. C. Barbosa. Diffusion anomaly in an associating lattice gas model. *Physica A*, **380**:27–35, 2007.

[28] E.W. Montroll e G.H. Weiss. Random walks on lattices ii. *Journal of Mathematical Physics*, **6**:167–181, 1965.