



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
(CONVÊNIO UFAM/UFSCAR)

Comportamento Termodinâmico de Cadeias de Dímeros

Denise Andrade do Nascimento

Manaus, AM - Brasil

2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
(CONVÊNIO UFAM/UFSCAR)**

Comportamento Termodinâmico de Cadeias de Dímeros

Denise Andrade do Nascimento

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos básicos para obtenção do título de doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo de Sousa

Coorientador: Prof. Dr. Minos M. Adão Neto

Manaus, AM - Brasil

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N244c Nascimento, Denise Andrade do
Comportamento termodinâmico de cadeias de dímeros /
Denise Andrade do Nascimento. -- São Carlos :
UFSCar, 2017.
105 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

1. Termodinâmica. 2. Mecânica estatística. 3.
Dímeros. 4. Rede unidimensional. 5. Matriz de
transferência. I. Título.



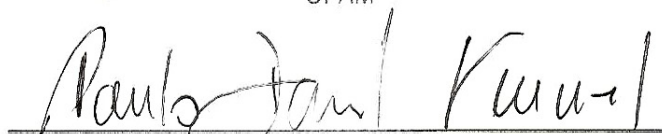
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

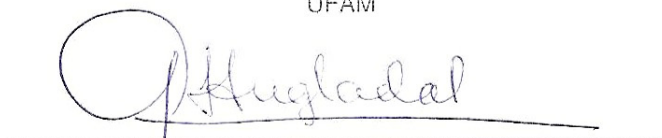
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Denise Andrade do Nascimento, realizada em 31/10/2016:


Prof. Dr. José Ricardo de Sousa
UFAM


Prof. Dr. Paulo Daniel Emmel
UFSCar


Prof. Dr. Ijanílio Gabriel de Araújo
UFRR


Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu
UFAM


Prof. Dr. José Anglada Rivera
IFAM

À minha querida mãe e irmã.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, que todos os dias de minha vida me deu forças para nunca desistir e por me dar a oportunidade de tentar ser uma pessoa melhor;

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Ricardo de Sousa, pela oportunidade de aprendizagem, por todo conhecimento transmitido, pelo apoio, ética, entusiasmo e, principalmente, por sua enorme paciência e por todas as importantes sugestões. Sua orientação foi de importância fundamental para a conclusão deste trabalho. Minha especial admiração e gratidão;

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Minos Adão, que contribuiu de modo significativo para a realização deste trabalho. Obrigada pela paciência, pelas sugestões e críticas durante seus ensinamentos, pelo tempo e empenho investidos. A você minha eterna gratidão, muito obrigada;

À Profa. Dra. Marlene Araújo de Faria, Departamento de Engenharia Mecânica da UEA e colega de trabalho no Uninorte/Laureate, pelos projetos divididos, pela amizade, pelas inúmeras conversas e por todo auxílio oferecido em assuntos relacionados à minha vida acadêmica. Obrigada por ter sido sempre tão prestativa;

A toda minha família, principalmente a meus pais Itamar e Raimunda, pelo apoio incondicional. Obrigada por trabalharem tanto para que eu pudesse estudar, devo a vocês tudo o que sou;

Aos meus queridos irmãos Elisângela e Rafael por estarem sempre ao meu lado;

Ao Andrews Raphael, pelo amor, incentivo e companheirismo;

Ao amigo Emanuel Costabille, pela amizade, por toda ajuda oferecida durante esses anos que trilhamos juntos no doutorado, pelo auxílio na parte computacional e pelas importantes discussões;

Ao amigos Wendell Trindade, Anne Beatriz, Francisco Dinóla, Márcio Gomes, Livia

Oliveira, Elissandra Rubim, muito obrigada pela força, pelas conversas enriquecedoras, pelo apoio e motivação;

Aos amigos de Boa Vista: Vanici, Melanie, Geisel, Walter Parente, Gilmar e Antônio Ferreira, que mesmo à distância sempre me incentivaram e torceram por mim;

Aos professores do Departamento de Física da UFRR por todo apoio e estímulo que sempre me deram, em especial aos professores Dra. Josefa Pacobahyba e Dr. Luiz Henrique Pacobahyba;

À UFAM por ter me recebido e cedido suas instalações para que pudesse desenvolver meu trabalho;

A todos os que me ajudaram chegar até aqui, obrigada.

A Pedra

“O distraído nela tropeçou.

O bruto a usou como projétil.

O empreendedor, usando-a, construiu.

O camponês, cansado da lida, dela fez assento.

Para meninos, foi brinquedo.

Drummond a poetizou.

Já David, matou Golias, e Michelangelo extraiu-lhe a
mais bela escultura.

E em todos esses casos, a diferença não esteve na pedra,
mas no homem!

Não existe pedra no seu caminho que você não possa
aproveitá-la para o seu próprio crescimento.”

Antonio Pereira Apon

Resumo

O presente trabalho tem por finalidade descrever as propriedades termodinâmicas de cadeias de dímeros em uma rede unidimensional, inicialmente considerando q -estados de orientações das cadeias na rede, e posteriormente um modelo de 3 estados, onde orientação da cadeia está associada a uma energia $\varepsilon > 0$ ou $\varepsilon = 0$. Para isso, consideramos o problema de um ponto de vista combinatório, no ensemble microcanônico, de maneira a obter sua função de partição canônica e através dela encontrarmos as grandezas termodinâmicas de interesse, tais como a energia livre de Helmholtz, entropia, energia interna, pressão, por exemplo. Posteriormente, resolvemos o problema no ensemble grande canônico usando a técnica de matriz de transferência, obtendo assim, no limite termodinâmico a equivalência entre os ensembles. Entretanto, têm-se tornado cada vez mais importante e frequente, o estudo termodinâmico de sistemas “pequenos”, onde nestes casos pode haver a inequivalência entre as grandezas físicas obtidas nos ensembles. Desse modo, realizamos um estudo detalhado do que acontece ao aplicarmos ferramentas da mecânica estatística a sistemas com poucas partículas, verificando se os diferentes ensembles estatísticos estudados neste trabalho ainda levam aos mesmos resultados.

Palavras chave: Termodinâmica, mecânica estatística, dímeros, rede unidimensional, matriz de transferência.

Abstract

In this Thesis we propose to describe the thermodynamical properties of dimer chains in a one-dimensional lattice firstly considering q -states of chain orientation in the lattice and secondly by a three states model where the chain orientation is associated with a energy $\varepsilon > 0$ or $\varepsilon = 0$. For this reason we describe our system by a microcanonical ensemble to get the canonical partition function and through this function obtain the Helmholtz free energy, the entropy, internal energy and pressure. We solved also the problem by adopting the grand canonical ensemble using the transfer matrix method and we get in the thermodynamical limit the equivalence between both ensembles. However the analysis of the thermodynamic properties for systems with finite size is quite relevant since for these finite systems can be found a inequivalence of ensembles. Thereby we performed a detailed study of the Statistical Mechanics for finite particles systems verifying the equivalence o ensembles.

Keywords: Thermodynamics, Statistical mechanics, dimers, one-dimensional lattice, Transfer matrix method.

Sumário

Introdução	10
1 Modelos de rede para polímeros	12
1.1 Caminhada aleatória	14
1.2 O efeito de volume excluído e a caminhada auto-excludente	16
1.3 Ensembles estatísticos	18
1.3.1 Ensemble microcanônico	19
1.3.2 Ensemble canônico	20
1.3.3 Ensemble grande canônico	21
1.3.4 Relações termodinâmicas	22
1.3.5 Potenciais termodinâmicos	24
1.4 Matriz de transferência	25
2 Mecânica estatística de polímeros	28
2.1 Considerações gerais	28
2.2 O modelo de gás de rede	33
3 Entropia de cadeias de dímeros com q-estados dispostas numa rede uni-dimensional	36
3.1 Definição do modelo	36
3.1.1 Ensemble microcanônico	37
3.1.2 Ensemble grande canônico: matriz de transferência	39
4 Entropia de cadeias de dímeros para o modelo de três estados	46
4.1 Modelo e formalismo	46
4.2 Ensemble microcanônico	47
4.2.1 Ensemble grande canônico	55

5	Inequivalência de Ensembles	60
5.1	Estudo de sistemas finitos	61
5.1.1	Ensemble microcanônico	62
5.1.2	Ensemble grande canônico	66
6	Conclusão	71
A	Entropia de cadeias dispostas numa rede unidimensional com até 2 monômeros por sítio	74
B	Entropia de cadeias monodispersas com 2 monômeros por sítio	79
	Anexos	83

Lista de Figuras

1.1	Exemplos de polímeros. O polietileno e o cloreto de polivinil (PVC) são polímeros sintéticos e os monômeros que os constituem estão destacados à direita. O polietileno, por exemplo, tem como monômero as moléculas de CH_2 . As proteínas são polímeros de aminoácidos. A estrutura básica de um aminoácido também aparece em destaque. Fonte: [20].	13
1.2	Ilustração de diferentes tipos de estruturas de homopolímeros e heteropolímeros, onde cada bolinha representa os monômeros.	13
1.3	Representação da estrutura atômica da molécula de polietileno, formado pela repetição de monômeros do tipo CH_2 , visto como um longo pedaço de fio [19]. .	14
1.4	O modelo da cadeia ideal. O polímero é representado como uma sequência de vetores \mathbf{r}_i que ligam os monômeros. O ângulo θ_{ij} pode variar continuamente sem restrições, independente da orientação das outras ligações. O vetor \mathbf{R} liga os monômeros extremos da cadeia e \mathbf{r}_{cm} é o vetor centro de massa.	15
1.5	Forma do potencial de interação entre monômeros.	16
1.6	Exemplo de uma caminhada aleatória auto excludente na rede quadrada. O marco x representa onde se inicia caminhada indicando que a cadeia nunca intercepta a si própria.	17
1.7	Condições periódicas de contorno em uma cadeia unidimensional com N spins, onde temos o chamado anel de Ising.	26
2.1	Comparação entre o aumento da entropia de dímeros com o número de sítios da rede quadrada, e o valor no limite termodinâmico. Observe que para 10^6 sítios, ainda existe uma diferença de cerca de 0,1% [29].	29
2.2	Representação esquemática de um trecho da rede unidimensional com uma configuração particular com trímeros ($M = 3$)[29].	29
2.3	(a) Fase isotrópica.(b) Fase nemática. Fonte:[30].	30
2.4	Cadeias finitas polidispersas numa rede unidimensional. Aos monômeros extremos atribuiu-se a fugacidade z_e e aos internos, a fugacidade z_i	33

2.5	Modelo de gás de rede de rede: N partículas em V células (com $N \leq V$).	34
3.1	Representação esquemática de um trecho da rede com uma configuração particular de cadeias. Consideramos $N = 4$ cadeias, $L = 5$ sítios e $q = 4$ estados. . .	37
3.2	Entropia como função da densidade de sítios ocupados para valores de q entre 1 e 4.	38
3.3	Densidade de máxima entropia como função de q	39
3.4	Trecho de uma rede unidimensional com cadeias de dímeros em q -estados. Os estados que definem a matriz de transferência são representados pelos índices atribuídos às configurações das cadeias na rede.	42
3.5	Potencial químico como função da densidade para cadeias de dímeros com q entre 1 e 4.	44
3.6	Pressão como função da densidade para cadeias de dímeros.	45
4.1	Representação esquemática de um trecho da rede com $L = 9$ sítios com uma configuração particular de cadeias, onde temos três sítios vazios, três sítios ocupados por dímeros com energia nula e três com energia ε	47
4.2	Entropia em função da energia por partícula para densidade de sítios ocupados para rede cheia e vazia.	48
4.3	Entropia em função da energia por partícula para energia variável.	49
4.4	Entropia em função da energia por partícula para densidade de sítios ocupados para rede cheia e vazia.	49
4.5	Entropia em função da temperatura para densidade de sítios ocupados para rede cheia.	50
4.6	Energia em função da temperatura para cadeias de dímeros com dois estados de energia.	51
4.7	Densidade em função da temperatura para $\varepsilon = 0, 0.5$ e 1.0 ; $\mu = 1.0$, com densidade diminuindo com o aumento da temperatura.	52
4.8	Densidade em função da temperatura para $\varepsilon = 1.0$ e $\mu = 0, 0.5$ e 1.0	52
4.9	Calor específico por sítio em função da temperatura para $\mu = 1$ e $\varepsilon = 0, 0.1, 0.2, 0.4$ e 1.0 para o modelo de dímeros com três estados.	54
4.10	Densidade em função da temperatura para densidade de dímeros n_2 e n_3 e densidade de sítios vazios n_1	58
4.11	Densidades n_1 , n_2 e n_3 em função da temperatura para densidade de dímeros n_2 e n_3 para diferentes valores de ε e μ	59

5.1	Entropia para um sistema de dímeros de 3 estados em termos da energia média para diferentes tamanhos do sistema: $L = 10$, $L = 50$ e $L = 100$. A linha contínua representa a entropia aproximada no formalismo microcanônico $s_{m,apr}$, que é encontrada usando a fórmula de Stirling, comparada a entropia exata $s_{m,ex}$ avaliada no formalismo microcanônico sem qualquer aproximação.	63
5.2	Energia para um sistema de dímeros de 3 estados em termos da energia média para diferentes tamanhos do sistema: $L = 10$, $L = 50$ e $L = 100$. A linha contínua representa a entropia aproximada no formalismo microcanônico $u_{m,apr}$, que é encontrada usando a fórmula de Stirling, comparada a energia exata $u_{m,ex}$ avaliada no formalismo microcanônico sem qualquer aproximação.	65
5.3	Temperatura em função do tamanho do sistema L avaliada no formalismo microcanônico sem qualquer aproximação. Quando L é finito o estado fundamental apresenta uma temperatura finita que vai diminuindo conforme aumentamos L .	66
5.4	Calor específico para um sistema de dímeros de 3 estados em termos da energia média para diferentes tamanhos do sistema: $L = 10$ e $L = 100$. A linha contínua representa o calor específico aproximado no formalismo microcanônico $c_{m,apr}$, que é encontrada usando a fórmula de Stirling, comparado ao calor específico exato $c_{m,ex}$ avaliada no formalismo microcanônico sem qualquer aproximação.	67
5.5	Entropia como função da temperatura para um sistema de dímeros de 3 estados em termos da temperatura para dois tamanhos diferentes do sistema $L = 10$ e $L = 50$. A linha contínua representa a entropia aproximada no formalismo grande canônico $s_{g,apr}$, tomando-se o maior autovalor da matriz de transferência. Por simplicidade consideramos $k_B = 1$, $\varepsilon = 1$ e $\mu = 1$	69
5.6	Entropia aproximada $s_{m,apr}$ no ensemble microcanônico comparada a entropia exata para dois tamanhos diferentes do sistema $L = 10$ e $L = 50$	70
5.7	Energia $u_{g,apr}$ como função da temperatura para um sistema de dímeros de 3 estados em termos da temperatura para dois tamanhos diferentes do sistema $L = 5$ e $L = 10$ $L = 100$ e comparada a energia aproximada no formalismo microcanônico $u_{m,apr}$, tomando-se o maior autovalor da matriz de transferência.	70
A.1	Trecho de uma rede unidimensional com cadeias de dímeros, para possíveis configurações com (a) $k = 1$ somente um monômero por sítio, (b) $k = 1, 2$ cadeias com um e dois monômeros por sítio simultaneamente e (c) $k = 2$ cadeias com somente dois monômeros por sítio.	75

A.2	Entropia como função da densidade de sítios ocupados para configurações de cadeias com $k = 1, k = 1, 2, k = 2$, para $M = 2$	78
B.1	Trecho de uma rede unidimensional com cadeias de (a) dímeros e (b) quadrâmeros, assumindo configurações com $K = 2$ (somente dois monômeros por sítio).	79
B.2	Entropia como função da densidade de sítios ocupados para configurações de cadeias com $k = 1$ e $k = 2$, para $M = 2$	80
B.3	Entropia como função da densidade de sítios ocupados para configurações de cadeias com $k = 1$ e $k = 2$, para $M = 2$	81
B.4	Diferença entre as entropias para $K = 2$ e $K = 1$ monômeros por sítio como função de M	82
B.5	Diferença entre as entropias para $k = 2$ e $k = 1$ monômeros por sítio como função da densidade.	82

Lista de Tabelas

2.1	Entropia de rede cheia na aproximação de campo médio para $q = 4$	32
A.1	Número de configurações para $N = 2$ cadeias para $M = 2, \dots, 5$ monômeros.	75

Introdução

Conhecidos popularmente como plásticos, os polímeros fazem parte de uma classe de materiais essenciais na vida cotidiana. Na sua forma natural, os polímeros são encontrados na natureza como a borracha (extraída) da seringueira, celulose, proteínas, polissacarídeos, entre outros. Por outro lado, há uma classe de polímeros sintéticos que são usados na fabricação de plásticos e fibras, todos indispensáveis à vida moderna, essenciais ao vestuário, abrigo, transportes, comunicação e conveniências da sociedade atual. Devido ao seu grande potencial tecnológico, o estudo de polímeros tem alcançado grandes avanços e conseqüente interesse nas mais diversas áreas como engenharia de materiais, física, química, biotecnologia, etc.

Atualmente, muito se tem estudado sobre a adsorção de polímeros em substratos[1], onde há aproximadamente meio século que diversos trabalhos, tanto experimentais [2, 3] quanto teóricos [4, 5], foram publicados. Uma revisão histórica mostra que os modelos em rede se apresentaram como os mais adequados para um estudo estatístico de tais sistemas, onde a cadeia polimérica pode ser representada através de uma caminhada aleatória auto-excludente (*Self-Avoiding Walk* - *SAW*), dado as idealizações adotadas desde as primeiras investigações tanto por Onsager [6] como por Flory [7] e outros.

Sobre os modelos de polímeros em rede, a contagem do número de configurações acaba sendo o principal problema, pois dependendo da dimensão e topologia da rede, a contagem pode se tornar demasiadamente trabalhosa sendo necessário recorrer a métodos numéricos.

Assim, como é possível construir um modelo de rede para uma cadeia polimérica, também é possível inscrever na rede diversas cadeias, sejam poliméricas ou com um número finito de monômeros. Deve-se a Flory [7] um modelo simples para o cálculo da entropia configuracional de diversas cadeias inscritas na rede. Outro estudo relacionado é o de Kasteleyn[8], que trata do número de maneiras de se colocar dímeros em uma rede bidimensional para a rede completamente preenchida. O valor exato é uma referência para os resultados obtidos dos modelos em rede.

O problema combinatorial de dispor cadeias auto-e mutuamente excludentes sobre

redes, tem sido extensivamente estudado por uma variedade de métodos estatísticos como aproximações de campo médio [9, 10, 11, 12, 13, 14], expansões em série [15, 16], método da matriz de transferência [17] e abordagens em teoria de campo [18].

Esta tese tem por objetivo o cálculo da entropia configuracional de cadeias monodispersas e cadeias de dímeros colocadas em uma rede unidimensional. Este tipo de problema pode ser estudado através de um modelo de gás de rede, que apesar de sua aparente simplicidade pode ser utilizado com sucesso nos estudos de sistemas físicos reais. As mesmas idéias podem então ser usadas para a modelagem de cadeias finitas.

A organização de nosso trabalho se encontra da seguinte forma: no capítulo 2, apresentamos primeiramente uma introdução sobre polímeros e alguns métodos de estudo dos mesmos, passando posteriormente para uma revisão da literatura para alguns conceitos básicos de mecânica estatística que serão recorrentes nessa tese. No capítulo 3, apresentamos uma revisão dos principais trabalhos em que se fundamenta nosso modelo.

No capítulo 4, descrevemos em detalhes a construção do nosso modelo de dímeros com q estados, onde esses estados estão relacionados com a orientação da cadeia na rede, e calculamos a entropia configuracional do sistema em uma rede unidimensional, obtendo a solução do problema de duas maneiras. A primeira no ensemble microcanônico (baseia-se em argumentos de multiplicidade) e a segunda no ensemble grande canônico que utiliza o conceito de matriz de transferência, obtendo, assim, a equivalência entre os ensembles. A partir da entropia, calculamos as propriedades termodinâmicas do sistema.

No capítulo 5, descrevemos o modelo de dímeros com 3 estados, onde agora a orientação da cadeia está associada a uma energia $\varepsilon > 0$ ou $\varepsilon = 0$. Também obtivemos a solução do problema nos ensembles microcanônico e grande canônico, obtendo também a equivalência entre os ensembles.

No capítulo 6, fazemos um estudo detalhado do que acontece ao aplicarmos ferramentas da mecânica estatística a sistemas pequenos, que equivalem a sistemas com poucas partículas, verificando que pode haver a inequivalência entre as grandezas físicas obtidas nos ensembles aqui estudados.

Finalmente, nossas conclusões e perspectivas serão apresentadas no capítulo 7.

Capítulo 1

Modelos de rede para polímeros

Desde o final do século XX, o estudo de polímeros tem alcançado grande destaque em diversos campos de pesquisa: biologia, química, física, engenharia de materiais, medicina, etc. De modo geral, os polímeros fazem parte do nosso cotidiano e representam uma classe de estruturas e materiais mais versáteis que existem, apresentando inúmeras aplicações, que vão desde a produção de plásticos, medicamentos e cosméticos, à sistemas inovadores de liberação de fármacos. Podemos afirmar que a vida na sua essência é polimérica, pois os mais importantes componentes de uma célula viva (proteínas, carboidratos e ácidos nucléicos) são polímeros.

Os polímeros são constituídos pela repetição de unidades fundamentais (monômeros), unidas entre si por ligações covalentes, dando origem a longas cadeias, as macromoléculas. O número de monômeros, define o nome dado à cadeia, podendo ser chamados de dímeros, trímeros, tetrâmeros, etc, se tiverem 2, 3, 4, repetições de monômeros na cadeia, respectivamente. A Fig. (1.1) apresenta alguns exemplos de polímeros comuns e de grande interesse devido às suas aplicações tecnológicas, assim como a respectiva unidade repetitiva e o monômero que lhe dá origem.

No contexto da mecânica estatística de polímeros, é comum descrever um polímero como uma molécula com M monômeros, onde $M \rightarrow \infty$. Apesar de polímeros reais não possuírem infinitas unidades estruturais, considera-se que uma molécula é um polímero quando o número de monômeros é maior que 100; mas há polímeros como o DNA, por exemplo, em que o número de monômeros pode ser da ordem de 10^7 [19].

Os polímeros podem ser classificados de acordo com a sua constituição, estrutura e propriedades mecânicas. Se os monômeros que compõem a cadeia são constituídos pela repetição consecutiva do mesmo monômero, diz-se que ele é um homopolímero; se há monômeros distintos em sua composição, ele é um heteropolímero, sendo também cha-

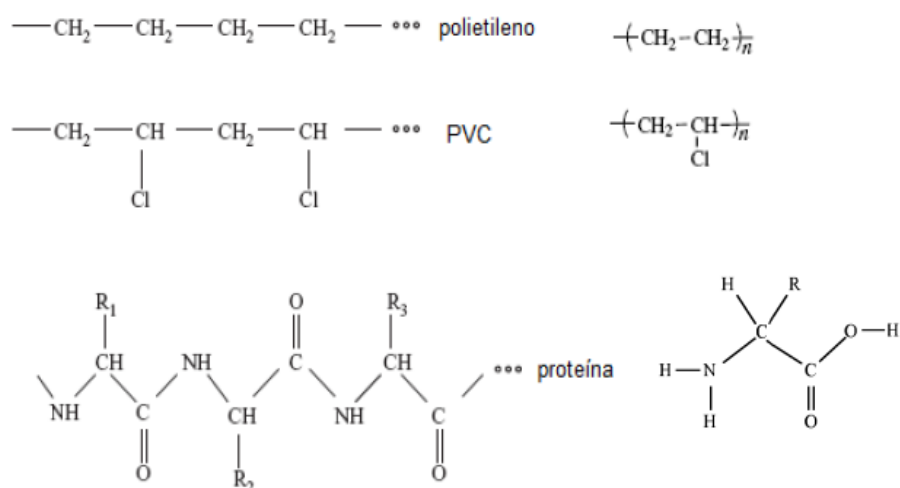


Figura 1.1: Exemplos de polímeros. O polietileno e o cloreto de polivinil (PVC) são polímeros sintéticos e os monômeros que os constituem estão destacados à direita. O polietileno, por exemplo, tem como monômero as moléculas de CH_2 . As proteínas são polímeros de aminoácidos. A estrutura básica de um aminoácido também aparece em destaque. Fonte: [20].

mados de copolímeros. Quanto à estrutura, podem ser lineares ou possuir ramificações. Como ilustração, podemos diferenciar diversos tipos de cadeias de polímeros esquematizados na Fig. (1.2).

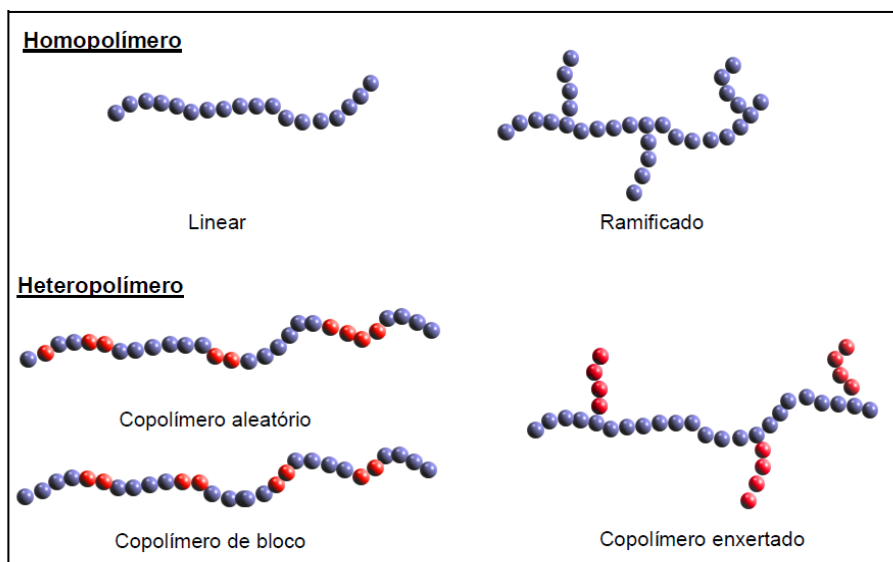


Figura 1.2: Ilustração de diferentes tipos de estruturas de homopolímeros e heteropolímeros, onde cada bolinha representa os monômeros.

Em nosso trabalho, nos ocuparemos exclusivamente de cadeias lineares compostas por monômeros idênticos.

1.1 Caminhada aleatória

As longas cadeias que constituem os polímeros possuem uma enorme liberdade orientacional, de modo que uma molécula pode assumir diferentes configurações espaciais e, por possuir um alto grau de flexibilidade, a cadeia pode ser imaginada como um longo pedaço de fio, assim como ilustrado na Fig. (1.3). Ao considerar a cadeia como um longo pedaço de fio, a mecânica estatística torna-se extremamente útil para o entendimento de propriedades físicas dos polímeros; as propriedades mecânicas, por exemplo, podem ser estudadas considerando um nível menos detalhado de descrição, importando apenas o fato de a molécula ser uma longa cadeia.

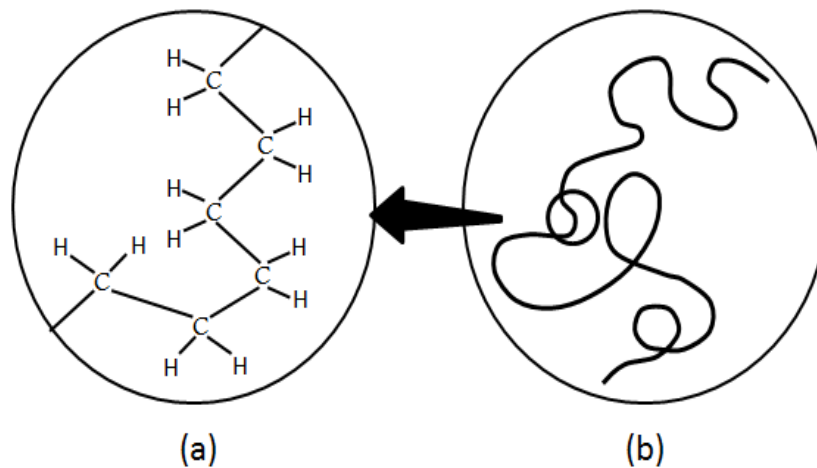


Figura 1.3: Representação da estrutura atômica da molécula de polietileno, formado pela repetição de monômeros do tipo CH_2 , visto como um longo pedaço de fio [19].

Uma maneira bastante simples de representar um polímero consiste em mapear a cadeia em uma caminhada aleatória, *Random Walk* - *RW*. Um exemplo disso é o chamado modelo da cadeia ideal, Fig. (1.4), onde o tamanho dos passos é fixo mas com orientação totalmente aleatória e não-correlacionada.

No modelo da cadeia ideal, o polímero é constituído de $N + 1$ unidades estatísticas conectadas através de N ligações de comprimento l , que estão aleatoriamente orientadas e representadas como uma sequência de vetores $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$. O tamanho médio do polímero pode ser dado através do vetor \mathbf{R} que conecta os extremos da cadeia,

$$\mathbf{R} = \sum_i \mathbf{r}_i. \quad (1.1)$$

A caminhada é formada pelos vetores \mathbf{r}_i e a probabilidade do vetor que conecta os

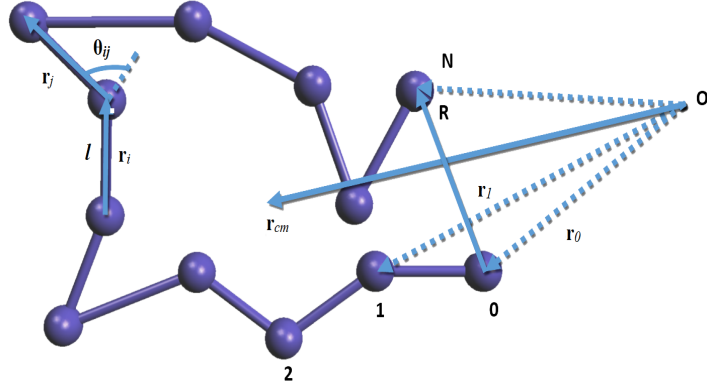


Figura 1.4: O modelo da cadeia ideal. O polímero é representado como uma sequência de vetores \mathbf{r}_i que ligam os monômeros. O ângulo θ_{ij} pode variar continuamente sem restrições, independente da orientação das outras ligações. O vetor \mathbf{R} liga os monômeros extremos da cadeia e \mathbf{r}_{cm} é o vetor centro de massa.

extremos da cadeia ser \mathbf{R} é a mesma em ser $-\mathbf{R}$, de modo que as duas contribuições para a média se cancelam. No entanto, o tamanho da cadeia pode ser calculado através da raiz quadrada de $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$. Assim, de (1.1) o valor quadrático médio de \mathbf{R} numa cadeia com N ligações é

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{R}^2 \rangle &= \left\langle \left(\sum_i \mathbf{r}_i \right) \cdot \left(\sum_j \mathbf{r}_j \right) \right\rangle \\
 &= \sum_i \sum_j \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle \\
 &= \sum_{i \neq j} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle + Nl^2.
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

Uma vez que não existe correlação entre as direções de diferentes vetores de ligação, se $i \neq j$ os termos cruzados desaparecem, então $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = \langle \mathbf{r}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{r}_j \rangle = 0$, portanto, ficamos com

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nl^2, \tag{1.3}$$

onde podemos ver que a distância entre os dois extremos do polímero é proporcional a $N^{1/2}$. A função de distribuição de probabilidade $P(\mathbf{R}, N)$ nos dá as possíveis distâncias entre os pontos extremos de uma caminhada com N passos. Portanto, em 3 dimensões,

$P(\mathbf{R}, N)$ obedece a uma distribuição gaussiana de probabilidades,

$$P(\mathbf{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-3\mathbf{R}^2}{2Nl^2} \right). \quad (1.4)$$

A partir da Eq. (1.4) é possível calcular a entropia configuracional como função de \mathbf{R} e N [21], que será dada por

$$S(\mathbf{R}, N) = -\frac{3k_B R^2}{2Nl^2} + C, \quad (1.5)$$

onde C é uma constante.

1.2 O efeito de volume excluído e a caminhada auto-excludente

A caminhada aleatória é um modelo simples para a representação de polímeros, pois supõe que as macromoléculas são cadeias ideais onde não existe nenhuma interação entre os monômeros. Entretanto, este modelo permite que a cadeia se cruze, possibilitando que dois ou mais monômeros ocupem a mesma região.

Existe um potencial de interação entre os monômeros, na forma de um Potencial de Lennard-Jones [?], consistindo de uma parte atrativa para longas distâncias, uma parte repulsiva para distâncias curtas (o que mostra a impossibilidade de encontrar sobreposição de monômeros) e cai até um mínimo para distâncias intermediárias, conforme ilustrado na Fig. (1.5). É devido a parte repulsiva do potencial que dois monômeros não podem estar na mesma posição, isso é o que chamamos de efeito de volume excluído.

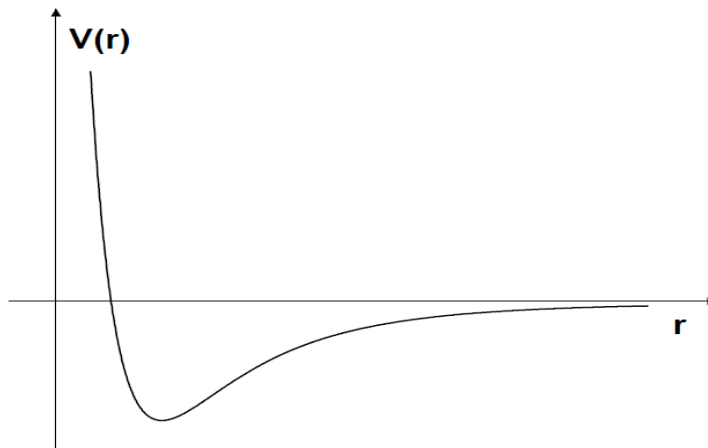


Figura 1.5: Forma do potencial de interação entre monômeros.

O efeito de volume excluído pode ser modelado representando-se a cadeia por uma caminhada aleatória auto-excludente (*Self-Avoiding Walk - SAW*), que é uma caminhada aleatória, contudo o caminhante não pode passar através de um sítio ocupado previamente, ou seja, dado um monômero em um sítio qualquer, as possibilidades para a posição do próximo monômero só dependem da posição anterior deste monômero e de todos os outros antes dele. Respeitando o fato de que o próximo monômero não pode ocupar a posição de nenhum anterior, todas as configurações que sobram são possíveis, com seus devidos pesos estatísticos dados pelos modelos em questão.

Pode-se dizer que o polímero se comporta próximo a uma *SAW* quando imerso em um bom solvente, pois o contato de um monômero com moléculas do solvente é energeticamente mais favorável do que o contato com outros monômeros [19], sendo pequena a probabilidade de sobreposição. Tanto no modelo da caminhada aleatória, como no modelo da caminhada auto-excludente, todas as configurações permitidas têm a mesma energia e por isso o problema é dito atômico.

É possível simplificar a representação de uma cadeia polimérica ao inscrevê-la em uma estrutura de rede, com os monômeros ocupando os sítios e as ligações (com o mesmo comprimento do parâmetro de rede) ocupando as arestas. Existem muitos tipos diferentes de redes (unidimensionais, bidimensionais, etc), com variadas topologias. Na Fig. (1.6) podemos ver um exemplo de caminhada *SAW* de uma cadeia polimérica inscrita em uma rede quadrada.

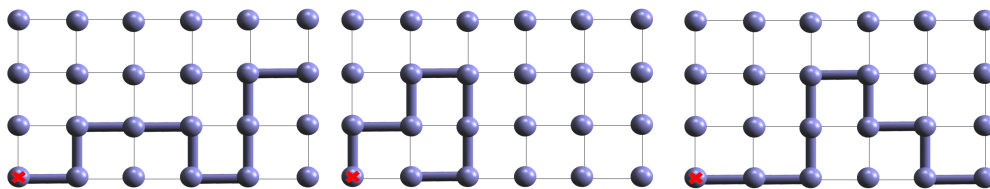


Figura 1.6: Exemplo de uma caminhada aleatória auto excludente na rede quadrada. O marco x representa onde se inicia caminhada indicando que a cadeia nunca intercepta a si própria.

O estudo de caminhadas aleatórias auto-excludentes em redes bidimensionais ou tridimensionais, consideradas redes mais satisfatórias de um ponto de vista prático ou intuitivo, se tornam extremamente difíceis, e suas soluções quando conseguidas advêm de modelos aproximados, como, por exemplo, métodos computacionais para contagem de caminhadas até um certo limite [22].

Pode-se afirmar que o tamanho médio de uma cadeia de volume excluído é maior que o de uma cadeia ideal, pois como não é permitido superposições a auto-exclusão leva à

expansão da cadeia. A dependência assintótica da distância entre os extremos da cadeia com relação a N , com $N \rightarrow \infty$, obedece à relação:

$$R \sim N^\nu, \quad (1.6)$$

onde vimos em (1.3) que para cadeias ideais $\nu = 1/2$.

Ao considerar a dimensionalidade d do sistema, Flory[23] obteve o resultado aproximado para o modelo de polímero em rede na presença de solvente, cujo expoente ν vale

$$\nu = \begin{cases} 3/(2+d), & 1 \leq d \leq 4, \\ 1/2, & d \geq 4. \end{cases} \quad (1.7)$$

O caso unidimensional $d = 1$ é equivalente a uma cadeia ao longo de uma linha, e $d = 2$ ao de uma cadeia adsorvida em uma interface. Os casos $d = 4, 5, \dots$ são de interesse puramente teórico, não correspondendo a sistemas físicos reais. A aproximação de Flory dada na Eq. (1.7) leva a resultados exatos em $d = 1, 2$ e para $d \geq 4$ dimensões; em $d = 3$, os valores são muito próximos aos melhores resultados obtidos experimentalmente e via teoria de grupo de renormalização, onde o expoente ν é aproximadamente 0.588 [17]. Neste trabalho, nosso interesse é em cadeias de dímeros sem a presença de solventes.

1.3 Ensembles estatísticos

A termodinâmica ocupa-se em analisar propriedades macroscópicas da matéria, como a temperatura, o volume ou a pressão. Cabe assim, à mecânica estatística o papel fundamental de descrever as propriedades macroscópicas de um sistema por meio de médias sobre seus estados microscópicos, utilizando para isso argumentos de probabilidade.

Em nível macroscópico, o estado de um sistema é denominado macroestado, e a descrição microscópica define um microestado. Quando o número de partículas N de um sistema é muito grande, as flutuações em torno da média são desprezíveis, de modo que o comportamento médio de um sistema corresponde ao comportamento observado. Para o cálculo de tais médias, ao invés de considerar a evolução temporal do sistema, é mais conveniente imaginar um conjunto de infinitas cópias do sistema original, cada uma delas num microestado (configuração) diferente. Esse conjunto de “cópias” é chamado de ensemble estatístico.

Ao realizarmos a média de alguma grandeza sobre um ensemble estatístico, teremos como resultado um valor equivalente ao da média temporal da mesma grandeza do sistema

em questão, isso constitui a chamada hipótese ergódica. O conceito de hipótese ergódica constitui uma relação de fundamental importância para a construção da mecânica estatística, pois o fato de encontrar a média temporal de algumas grandezas muitas vezes é um trabalho difícil, quando não, impraticável.

Nas subseções seguintes descreveremos de forma breve os ensembles largamente utilizados na mecânica estatística: o ensemble microcanônico, canônico e grande canônico.

1.3.1 Ensemble microcanônico

O conceito de ensemble é amplamente utilizado na formulação de problemas da mecânica estatística, podendo ser entendido como uma coleção de N sistemas físicos idênticos preparados nas mesmas condições macroscópicas e que se encontram em diferentes microestados acessíveis ao sistema. Na teoria do ensemble, a ideia central é que o valor médio de uma dada variável dinâmica efetuada sobre o ensemble, seja idêntico ao valor médio temporal dessa variável física efetuada sobre o sistema em estudo.

Na física estatística, a entropia representa um dos conceitos mais fundamentais, onde por meio da sua definição em termos de probabilidades, permite uma conexão direta entre os mundos microscópico e o macroscópico, sendo sua expressão definida por:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (1.8)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann sendo numericamente igual a $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ e Ω o número de microestados do sistema macroscópico. Portanto, a entropia está relacionada com o número de possibilidades que o sistema físico pode escolher, podendo também ser escrita alternativamente, na definição de Gibbs, como

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i, \quad (1.9)$$

onde o parâmetro p_i é a probabilidade do sistema ser encontrado em dado estado microscópico i , sendo que o valor de p_i depende dos vínculos macroscópicos a que está sujeito o sistema.

O número de estados microscópicos de um sistema com energia E , volume V e número de partículas N é escrito através de $\Omega(E, V, N)$. Para um sistema isolado, que não troca energia com sua vizinhança, mantendo fixo as variáveis E , V e N , têm-se as condições que

definem o ensemble microcanônico, e todos os microestados são igualmente prováveis,

$$p_i = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}. \quad (1.10)$$

Para o ensemble microcanônico, a conexão com a termodinâmica é estabelecida através da expressão da entropia dada em (1.8), onde a conexão só pode ser feita no chamado limite termodinâmico do sistema, quando o número de constituintes N tende ao infinito, porém, com uma densidade volumétrica $\rho = N/V$, energia por partícula $u = E/N$ e volume por partícula $v = V/N$ finitas. Desta maneira, a Eq.(1.8) pode ser escrita através de suas grandezas molares, na forma

$$s(u, v) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{Nk_B} S(E, V, N) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B}{N} \ln \Omega(u, v). \quad (1.11)$$

Em princípio, qualquer sistema pode ser tratado pelo ensemble microcanônico. Para isso, basta considerarmos o sistema físico amplo o suficiente para englobar toda e qualquer troca de energia que ocorre no sistema de interesse de forma que possamos considerar o sistema como estando isolado. No entanto, a dificuldade em calcular o número de microestados dos sistemas físicos torna sua aplicação muito difícil ou até mesmo inviável. No âmbito da mecânica estatística, pode-se ainda utilizar outros ensembles caracterizados por outro conjunto de parâmetros macroscópicos.

1.3.2 Ensemble canônico

Para um sistema com N partículas, volume V e em contato com um reservatório térmico que fixa a temperatura T , está definido o ensemble canônico, onde neste caso, a energia do sistema não é mais fixa, podendo variar. Logo, as grandezas macroscópicas que definem o sistema físico são (T, V, N) . O sistema pode assumir todos os possíveis microestados a com diferentes energias E_a (podendo haver também degenerescência), com uma distribuição de probabilidades dada por

$$p_a = \frac{e^{-\beta E_a}}{Z}, \quad (1.12)$$

onde a constante de normalização no denominador é a função de partição canônica, definida por

$$Z = \sum_a e^{-\beta E_a}. \quad (1.13)$$

A função de partição é uma grandeza fundamental da mecânica estatística e pode ser entendida como a soma ponderada de todos os microestados possíveis, desempenhando o mesmo papel que a definição de entropia no ensemble microcanônico. A conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica é feita através da energia livre de Helmholtz, $F(T, V, N)$, onde no limite termodinâmico, $V, N \rightarrow \infty$, com $v = V/N$ fixo, temos

$$f(T, v) = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z(T, V, N). \quad (1.14)$$

A entropia pode ser obtida calculando a derivada da energia livre Helmholtz adimensional em (1.14) por partícula pela temperatura.

1.3.3 Ensemble grande canônico

Até agora, fizemos uma breve descrição sobre os ensembles microcanônico e canônico. Vamos agora, considerar um sistema aberto, onde o mesmo está em contato com um reservatório, mas pode trocar energia e partículas. O tratamento estatístico para sistemas abertos, é descrito pelas grandezas T, V, μ , onde μ é o potencial químico. Portanto, se o sistema tem volume V , temperatura T e um número variável de partículas, será denominado ensemble grande canônico. Nesse caso, a probabilidade será dada por

$$p_\alpha = \frac{e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)}}{\Xi}, \quad (1.15)$$

onde o microestado α tem energia E_α e número de partículas N_α e $\beta = \frac{1}{k_B T}$; o fator de normalização no denominador é chamado de grande função de partição, ou função de grande partição, definida por

$$\Xi = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)} \quad (1.16)$$

ou ainda

$$\Xi = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha} = \sum_N e^{\beta \mu N} Z(T, V, N). \quad (1.17)$$

A conexão com a termodinâmica se faz através do potencial grande canônico, ou seja,

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) \quad (1.18)$$

Através da Eq.(1.18) é possível recuperar as informações que possuímos da termodinâmica, onde sabemos que o potencial grande canônico Φ para um sistema com (T, V, μ) determinados, tem o mesmo significado que a energia livre F para um sistema com (T, V, N) fixados ou a entropia quando (E, V, N) estão fixados para o sistema físico. Portanto, a função de partição grande canônica permite encontrar todas as propriedades termodinâmicas do sistema.

Usualmente, no limite termodinâmico os três ensembles são equivalentes, pois as flutuações relativas podem ser consideradas desprezíveis. Assim, embora no ensemble canônico a energia E não seja fixa, em um sistema macroscópico as flutuações relativas em torno do valor médio de E são desprezíveis, de modo que praticamente todos os membros do ensemble têm a mesma energia. De maneira semelhante, praticamente todas as réplicas de um sistema no ensemble grande canônico têm o mesmo número N de partículas.

Os ensembles microcanônico e grande canônico serão fundamentais na descrição de nosso modelo. No próximo tópico, mostraremos algumas equações de estado para sistemas em equilíbrio, relacionadas a variáveis de estado independentes.

1.3.4 Relações termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas de um sistema envolvem diversas grandezas, como, por exemplo, pressão, temperatura, volume, energia interna e a entropia. Essas grandezas não são todas independentes. As variáveis de estado de um sistema em equilíbrio não dependem da forma como esse estado foi alcançado, logo, o processo termodinâmico que foi seguido pelo sistema fechado não é importante para a sua descrição no equilíbrio. De maneira geral, essa descrição pode ser expressa matematicamente através de diferenciais exatas,

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy. \quad (1.19)$$

Assim, podemos então examinar a expressão da energia U como função das variáveis

(S, V, N) ,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN. \quad (1.20)$$

Invertendo a relação fundamental $U(S, V, N)$ relativamente a S , obtemos a entropia como função das variáveis independentes (U, V, N) ,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN. \quad (1.21)$$

Temos um conjunto de variáveis independentes (S, V, N) na representação da energia, e (U, V, N) na representação da entropia. Portanto, em um processo reversível, temos que da primeira lei da termodinâmica, um sistema que realiza trabalho $dW = pdV$ e sofre uma variação de calor $dQ = TdS$, tem sua variação de energia interna escrita como,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.22)$$

Comparando as Eqs. (1.20) e (1.22), temos as equações de estado na representação da energia,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} , \quad (1.23)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} , \quad (1.24)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} . \quad (1.25)$$

E comparando (1.22) com (1.21), obtemos as equações de estado na representação da entropia,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} , \quad (1.26)$$

$$\frac{p}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} , \quad (1.27)$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} . \quad (1.28)$$

Há situações em que é mais conveniente trabalhar com variáveis independentes que possam ser medidas experimentalmente, o que torna os resultados mais realistas. Exemplos de variáveis independentes que satisfazem essa condição são a temperatura e a pressão,

sendo que esse processo pode ser realizado através das Transformadas de Legendre da energia[24], de modo a obtermos os potenciais termodinâmicos.

1.3.5 Potenciais termodinâmicos

No âmbito da mecânica estatística, os potenciais termodinâmicos são fundamentais para obtermos uma descrição do sistema em estudo, servindo de elo entre a física estatística e a termodinâmica. Para um sistema com temperatura, volume e número de partículas fixos é conveniente realizar uma transformada de Legendre na equação da energia $U(S, V, N)$ com relação a entropia S . Desse modo, usando a expressão para temperatura dada em (1.23), encontra-se:

$$F(T, V, N) = U - TS, \quad (1.29)$$

que como vimos em (1.14), é a energia livre de Helmholtz.

Para sistemas com pressão, temperatura e potencial químico fixos, realiza-se duas transformadas de Legendre em relação às variáveis S e V . Obtendo, assim, a energia livre de Gibbs,

$$G(T, p, N) = U - TS + pV. \quad (1.30)$$

Para sistemas com temperatura, potencial químico e volume fixos, a transformada de Legendre é feita com relação às variáveis S e N , então:

$$\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N, \quad (1.31)$$

conhecido como potencial grande canônico. Diferenciando a Eq. (1.31) e comparando com Eq. (1.22), temos,

$$d\Phi(T, V, \mu) = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} d\mu. \quad (1.32)$$

Da Eq. (1.32), obtem-se as seguintes equações de estado

$$p = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad (1.33)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad (1.34)$$

$$N = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \quad (1.35)$$

Portanto, temos a pressão, a entropia e o número de partículas, expressos por meio do potencial grande canônico.

1.4 Matriz de transferência

Introduzida por Kramers e Wannier em 1941 [25], a técnica da matriz de transferência tem sido utilizada com sucesso no tratamento de modelos magnéticos e na solução exata do modelo de Ising unidimensional [26]. Dada a analogia entre as propriedades de modelos magnéticos e as propriedades estatísticas de polímeros em solução, Derrida [27] aplicou esta técnica no estudo da mecânica estatística de polímeros.

Como o próprio nome já diz, a ideia principal do método é escrever a função de partição em termos de uma matriz, e para ilustrar o procedimento de montagem dessa matriz vamos aplicá-la ao modelo de Ising unidimensional. Consideremos uma cadeia com N spins de Ising, onde os spins s_i podem assumir somente os estados ± 1 . A representação unidimensional deste sistema pode ser vista na Fig.(1.7), sendo seu Hamiltoniano é dado por

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=0}^{N-1} s_i s_{i+1} - H \sum_{i=0}^{N-1} s_i, \quad (1.36)$$

onde J é uma constante e representa a interação entre os spins e H é o campo magnético externo aplicado. A soma se estende sobre todos os pares de spins primeiros vizinhos na rede. A função de partição canônica para o Hamiltoniano em (1.36) pode ser escrito como:

$$Z = \sum_{\{s\}} e^{\beta J s_0 s_1 + \frac{\beta H}{2}(s_0 + s_1)} e^{\beta J s_1 s_2 + \frac{\beta H}{2}(s_1 + s_2)} \dots e^{-\beta J s_{N-1} s_0 + \frac{\beta H}{2}(s_{N-1} + s_0)}, \quad (1.37)$$

onde $\{s\}$ indica que a soma é sobre todas as configurações possíveis para os spins e adotou-

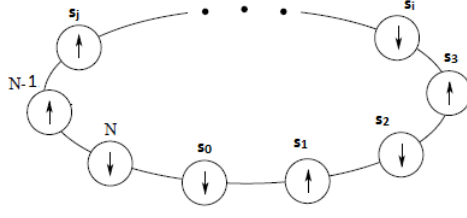


Figura 1.7: Condições periódicas de contorno em uma cadeia unidimensional com N spins, onde temos o chamado anel de Ising.

se condições periódicas de contorno $s_{i+N} \equiv s_i$. Note que cada termo do produto está em função apenas de pares de sítios primeiros vizinhos, definindo

$$T_{i,i+1} = \langle s_i | \mathbf{T}^N | s_{i+1} \rangle = e^{\beta J s_i s_{i+1} + \frac{\beta H}{2} (s_i + s_{i+1})}, \quad (1.38)$$

como elemento da matriz T , a Eq. (1.37) ficará reescrita por

$$Z = \sum_{\{s_0\}} \sum_{\{s_1\}} \dots \sum_{\{s_{N-1}\}} T_{0,1} T_{1,2} T_{2,3} \dots T_{N-1,0}. \quad (1.39)$$

A Eq. (1.39) representa uma matriz produto escrita em termos das componentes da matriz T e o tamanho da matriz depende do número de maneiras possíveis de ocupação do sítio e das interações consideradas. Dessa forma, os $T_{i,i+1}$, podem ser entendidos como sendo os elementos de uma matriz T . No caso do modelo de Ising o qual estamos considerando nesta seção, cada sítio pode ser ocupado de duas maneiras diferentes, fornecendo assim uma matriz 2×2 . Escrevendo a matriz explicitamente para este caso, temos,

$$T = \begin{pmatrix} T(+1, +1) & T(+1, -1) \\ T(-1, +1) & T(-1, -1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+H)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-H)} \end{pmatrix}. \quad (1.40)$$

É possível obter a função de partição como o traço de T , portanto,

$$Z = \sum_{s_1 = \pm 1} = \langle s_1 | \mathbf{T}^N | s_1 \rangle = \text{Tr}(T^N) = \sum_i \lambda_i^N, \quad (1.41)$$

onde os λ_i são os autovalores da matriz de transferência. No limite termodinâmico $N \rightarrow \infty$

apenas o maior autovalor contribui, ou seja, escrevendo

$$Z = \lambda_1^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right] \quad (1.42)$$

em que λ_1 é o maior autovalor da matriz. Assim, no limite termodinâmico, temos a energia livre de Helmholtz por spin,

$$f = -k_B T \ln \lambda_1, \quad (1.43)$$

uma vez que $\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \rightarrow 0$. Vemos que a energia livre de Helmholtz é obtida de uma forma bem simples, dependendo apenas do maior autovalor da matriz de transferência. A partir da Eq. (1.43) e de suas derivadas é possível obter todas as outras propriedades termodinâmicas do sistema.

A aplicação da técnica da matriz de transferência não resume-se somente a sistemas com Hamiltoniana definida, podendo ser utilizada também em sistemas que não a possuem, como é o caso de alguns modelos de polímeros, bastando apenas construir o sistema de maneira iterativa, partindo de uma configuração e obtendo a seguinte, através de considerações geométricas.

Capítulo 2

Mecânica estatística de polímeros

2.1 Considerações gerais

O estudo de modelos de polímeros numa rede regular tem alcançado resultados satisfatórios na obtenção das propriedades termodinâmicas do sistema quando aproximados por caminhadas auto-e mutuamente excludentes [5]. Entretanto, a contagem do número de configurações das cadeias quando colocadas na rede acaba tornando-se um problema de difícil solução a depender da topologia e dimensão da rede.

Seguindo a idéia de caminhada aleatória auto-excludente - *SAW*, Fisher e Temperley [28] e Kasteleyn [8], obtiveram, independentemente, o valor exato da entropia para dímeros numa rede quadrada completamente preenchida, com $s_2(\rho = 1) = \frac{G}{\pi} = 0.29156 \dots$, onde $G \approx \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(2l+1)^2} \approx 0,915965 \dots$ é a constante de Catalan e ρ é a densidade de partículas. Este é o único resultado exato para cadeias de M -meros finitas e polímeros, sendo uma referência para os resultados obtidos dos modelos em rede. Ao se fazer estimativas a partir de redes com números de sítios V cada vez maiores, os valores obtidos se aproximam do resultado assintótico exato, com uma diferença entre as entropias s_{∞} e s proporcional a $N^{-1/2}$, como pode ser observado na Fig. (2.1).

Seguindo esta ideia, Jürgen e Dantas [29] obtiveram a entropia de um gás de M -meros na rede unidimensional, de maneira que uma fração ρ de sítios da rede esteja ocupada por monômeros. Na Fig. (2.2) ilustramos uma possível configuração de um trecho da rede. Adotando condições periódicas de contorno, para uma rede de V sítios e N cadeias de M monômeros cada uma colocadas numa rede unidimensional, o número de configurações será o número de maneiras de formar sequências de NM -meros e $V - MN$ sítios vazios, ou seja,

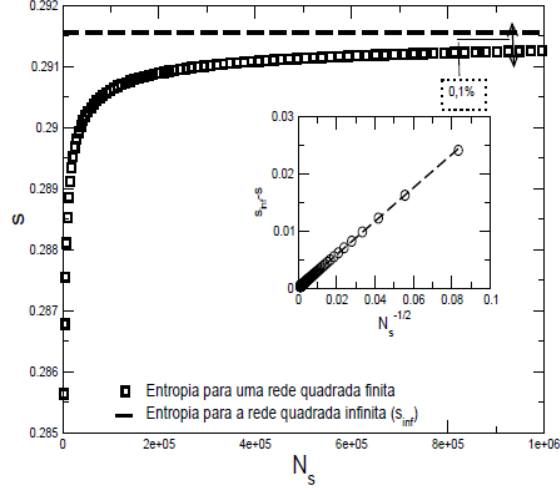


Figura 2.1: Comparação entre o aumento da entropia de dímeros com o número de sítios da rede quadrada, e o valor no limite termodinâmico. Observe que para 10^6 sítios, ainda existe uma diferença de cerca de 0,1% [29].

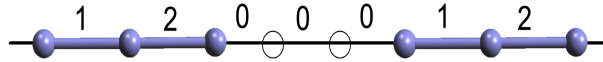


Figura 2.2: Representação esquemática de um trecho da rede unidimensional com uma configuração particular com trímeros ($M = 3$) [29].

$$\Omega(N, M, V) = \frac{(N + V - MN)!}{N!(V - MN)!} \quad (2.1)$$

No limite termodinâmico, que corresponde a $V \rightarrow \infty$, definimos a fração de sítios ocupados por monômeros das cadeias por $\rho = NM/V$ e a entropia adimensional por sítio dada por:

$$s = \lim_{V \rightarrow \infty, \rho = cte} \frac{[\ln \Omega(N, M, V)]}{V}. \quad (2.2)$$

Portanto, utilizando a forma assintótica de Stirling para fatoriais

$$\ln N! = N \ln N - N + O(\ln N), \quad (2.3)$$

e substituindo (2.1) em (2.2), obtemos a entropia por sítio dada por

$$s_M(\rho) = \left(\frac{\rho}{M} + 1 - \rho\right) \ln \left(\frac{\rho}{M} + 1 - \rho\right) - \frac{\rho}{M} \ln \frac{\rho}{M} - (1 - \rho) \ln (1 - \rho). \quad (2.4)$$

Ghosh e Dhar [30], obtiveram resultado idêntico à Eq. (2.4), ao estudarem sobre transição¹ de fase isotrópico-nemático de sistemas de cristais líquidos em rede bidimensional. Em um sistema de cristais líquidos, cada molécula é idealizada por bastões rígidos, onde na fase nemática as moléculas tendem a se alinhar paralelamente a um eixo, Fig. (2.3).

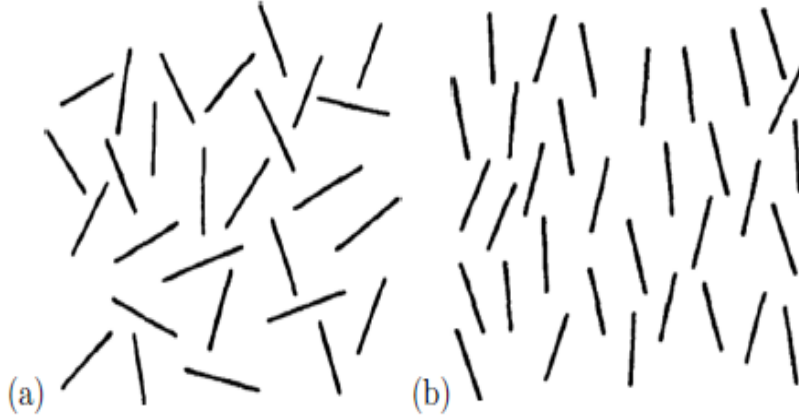


Figura 2.3: (a) Fase isotrópica.(b) Fase nemática. Fonte:[30].

Portanto, a modelagem computacional do problema de transição de fase em cristais líquidos é realizado em uma rede discreta de tamanho L . As possibilidades de orientação dependerá de como é definida a rede. Na rede quadrada, os bastões tomam apenas duas orientações: horizontal ou vertical. O bastão que representa a molécula é chamado de k -mero. A contagem analítica do número de configurações pode ser demasiadamente trabalhoso, no entanto, idealizando a cadeia polimérica por um bastão rígido, onde têm-se apenas bastões apontando na mesma direção, o problema de contagem das possíveis configurações torna-se unidimensional, reduzindo-se em calcular o número de maneiras de colocar N bastões em um conjunto de L sítios em linha. Se a densidade linear for dada por ρ , o número de sítios ocupados é ρL e o número de bastões $n = (\rho L/k)$. O número de sítios desocupados é $L(1 - \rho)$. A função partição é calculada contando o número de formas de arranjos de $(\rho L/M)$ partículas com $L(1 - \rho)$ sítios vazios [30]. No estado nemático há sempre alguns poucos bastões que não estão alinhados na direção nemática. Isto leva ao número de configurações no estado nemático a uma expressão aproximada à da Eq. (2.1).

Outra maneira de descrever a entropia de um sistema de bastões é pela teoria de polímeros de Flory [7] na adsorção de polímeros em rede, descrevendo a entropia do sistema com base em um campo médio. Adsorção é o processo que ocorre quando um

¹A termodinâmica de tais sistemas é de equilíbrio e a transição observada ocorre na densidade.

soluto (gasoso ou líquido) é acumulado na superfície de um sólido, formando uma espécie de filme. O fenômeno ocorre devido as partículas na superfície possuírem menos ligações do que as presentes no corpo do material.

No modelo de Flory, cada sítio pertence ou a um segmento de um polímero, ou é uma partícula do solvente. Suponha um polímero com M monômeros. No modelo em rede, supomos que exista N sítios e número de coordenação q . Há, necessariamente, $N - iM$ sítios desocupados para colocar o primeiro ($i + 1$) monômero da cadeia, sendo f_i a probabilidade de que um dos sítios já esteja preenchido. Em seguida, inserimos o segundo em um dos sítios vizinhos ao primeiro monômero, sendo este sítio necessariamente vazio. A probabilidade de um dos sítios vizinhos ser vazio é $q(1 - f_i)$. A subtração de 1 é devido a presença do segundo monômero em um dos q sítios vizinhos do primeiro monômero. Depois inserimos o terceiro monômero em um dos $(q - 1)$ sítios vizinhos do segundo monômero. A probabilidade de se encontrar um sítio vazio é $(q - 1)(1 - f_i)$. Segue o procedimento até preencher todos os monômeros do polímero. O número de configurações possíveis para p cadeias idênticas, com M monômeros cada uma, na rede de N sítios é dado por

$$\Omega = \frac{N!}{2^p(N - pM)!p!} \left(\frac{q}{N}\right)^{p(M-1)}, \quad (2.5)$$

onde adotou-se uma aproximação de campo médio $f_i = \bar{f}_i = \frac{iM}{N}$ que corresponde a fração de sítios ocupados da rede. Inscrevendo-se a cadeia na rede a partir de extremidades diferentes, o termo 2^p garante que ela seja contada apenas uma vez, e o termo $p!$ evita que se conte mais de uma vez configurações idênticas.

Usando a aproximação de Stirling e tomando o limite termodinâmico, em que $N \rightarrow \infty$, a entropia configuracional por sítio da rede é expressa por:

$$s_M(\rho) = k_B \left[\left(1 - \frac{1}{M}\right) \rho(\ln q - 1) - \frac{\rho}{M} \ln \frac{2\rho}{M} - (1 - \rho) \ln(1 - \rho) \right], \quad (2.6)$$

com densidade $\rho = \frac{pM}{V}$ mantida constante. Quando a rede está completamente preenchida, $\rho = 1$, a entropia configuracional é dada por

$$s_M = k_B \left[\frac{1}{M}(\ln q - 1) - \frac{1}{M} \ln \frac{2}{M} \right]. \quad (2.7)$$

Para $q = 4$, o valor máximo da entropia ocorre $s_{max}(\rho = 1) = 0.51129$, ou seja, $M = 2q$.

Na tabela (2.1), temos alguns valores da entropia de rede cheia na aproximação de campo médio na rede quadrada, onde observa-se que a maior entropia pertence aos octâmeros.

M	Campo Médio $s_M(\rho = 1)$
2	0.1931471806
3	0.3926846103
4	0.4630075660
5	0.4922936350
6	0.5050140157
7	0.5100755909
8	0.5112943610
9	0.5104924771
10	0.5086087160

Tabela 2.1: Entropia de rede cheia na aproximação de campo médio para $q = 4$.

Para $M \rightarrow \infty$, as cadeias são polímeros e a entropia dada em (2.7) fica reduzida a

$$s_\infty = \rho(\ln q - 1) - (1 - \rho) \ln(1 - \rho). \quad (2.8)$$

No caso particular para a rede cheia $\rho = 1$ e considerando $k_B = 1$, a Eq. (2.8) resulta em $s_\infty(1) = (\ln q - 1)$, onde para a rede quadrada fornece um valor de ≈ 0.38629 .

Para cadeias com tamanhos diferentes, temos o caso polidisperso e uma descrição grande-canônica do sistema torna-se mais apropriada, já que M não está fixo e a distribuição de tamanhos das cadeias passa a depender da fugacidade dos monômeros.

A entropia configuracional de cadeias polidispersas em uma dimensão foi determinada tanto por matriz de transferência como por argumentos combinatórios no ensemble microcanônico [18]. Neste modelo, atribuem-se aos monômeros extremos uma fugacidade $z_e = e^{\beta\mu_e}$ e aos internos, uma fugacidade $z_i = e^{\beta\mu_i}$, onde μ_e e μ_i são os diferentes potenciais químicos dos monômeros extremos e internos de uma cadeia, Fig. (2.4). A matriz de transferência é uma função desses dois parâmetros e, a partir do maior autovalor da matriz, obtém-se o potencial grande canônico e a entropia.

Definindo os estados para este modelo como sendo $|0\rangle$ e $|1\rangle$, a matriz de transferência

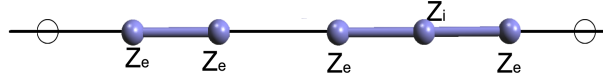


Figura 2.4: Cadeias finitas polidispersas numa rede unidimensional. Aos monômeros extremos atribuiu-se a fugacidade z_e e aos internos, a fugacidade z_i .

será,

$$T = \begin{pmatrix} 1 & z_e \\ z_e & z_i \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

sendo seu maior autovalor dado por,

$$\lambda = \frac{1 + z_i + \sqrt{(1 - z_i)^2 + 4z_e^2}}{2}, \quad (2.10)$$

como o potencial grande canônico relaciona-se ao maior autovalor da matriz, ou seja,

$$\Phi = -k_B T \ln \lambda. \quad (2.11)$$

É importante ressaltar que tais teorias não prevêm uma transição de fase e a análise anterior valida tais aproximações apenas em baixas densidades, onde o estado isotrópico é observado.

2.2 O modelo de gás de rede

Modelos de gás de rede são amplamente utilizados na mecânica estatística, possuindo uma gama de aplicações nos mais variados sistemas, como, por exemplo, na modelagem de gases, magnetos, polímeros, ligas metálicas e sistemas biológicos. Uma das mais estudadas aplicações de gases de rede é na descrição dos mais diversos fenômenos de adsorção [31]. Realizações aproximadas de gás de rede podem ocorrer na adsorção em substratos unidimensionais (fluido em substrato polimérico) ou bidimensionais (fluido em substrato cristalino). Modelos de gás de rede são interessantes por modelarem um sistema de partículas de forma simplificada levando em conta somente a parte configuracional da mecânica estatística do problema.

Nessa modelagem considera-se um conjunto de moléculas (partículas clássicas) que podem ocupar somente determinadas posições no espaço de uma dada rede. Em sua forma mais simplificada, um modelo de gás de rede pode ser composto por uma rede de V

sítios, em que cada sítio pode estar vazio ou ocupado por uma única partícula, simulando, dessa forma, a interação de volume excluído, Fig. (2.5). Assim, a única interação presente entre as partículas é a repulsão de caroço duro. Cada sítio é descrito por uma variável de ocupação, que aqui designaremos por δ , a qual assume o valor 0, se o sítio estiver vazio e 1, se estiver ocupado. Desse modo, é possível modelar um sistema de partículas de forma simplificada levando em conta somente a parte configuracional do problema. Portanto,

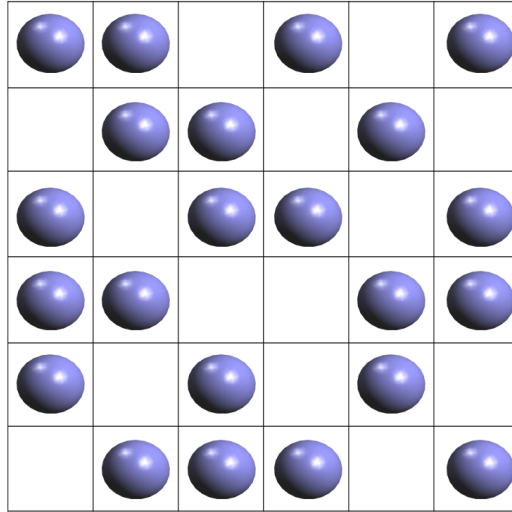


Figura 2.5: Modelo de gás de rede de rede: N partículas em V células (com $N \leq V$).

devemos calcular o número $\Omega(V, N)$ de configurações microscópicas desse sistema com N células ocupadas e $(V - N)$ células vazias (vacâncias). Formalmente, esse número é dado por uma soma múltipla sobre as configurações microscópicas, ou seja, o número de maneiras de colocar essas N partículas nas V células. Portanto, o número de configurações microscópicas acessíveis a esse sistema é dado por

$$\Omega(V, N) = \frac{V!}{N!(V - N)!}, \quad (2.12)$$

em que todas as configurações em (2.12) são acessíveis ao sistema e com igual probabilidade, o que permite através da Eq. (1.8) obtermos as equações usuais da termodinâmica. Para N muito grande vamos utilizar a forma assintótica de Stirling, Eq. (2.3). No limite termodinâmico temos $(V, N \rightarrow \infty)$ e $\rho = \frac{V}{N}$ fixos, e a entropia do gás de rede ideal será,

$$S = k_B \left[V \ln \frac{V}{N} - V \ln \left(\frac{V}{N} - 1 \right) + N \ln \left(\frac{V}{N} - 1 \right) \right], \quad (2.13)$$

onde podemos escrever a entropia por sítio, expressa por

$$s = -k_B[\rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln(1 - \rho)]. \quad (2.14)$$

Uma outra maneira de calcular a entropia de um modelo de gás de rede é no ensemble grande canônico, onde o Hamiltoniano do modelo pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = \mu \sum_{i=1}^{V+1} \delta_i, \quad (2.15)$$

onde uma variável de ocupação δ_i é definida para cada sítio assumindo os valores 0, caso o sítio esteja vazio e 1, se estiver ocupado. Desse modo, podemos calcular a função de partição grande canônica, obtendo,

$$\Xi = (1 + e^{\beta\mu})^V \quad (2.16)$$

A partir da expressão dada em (2.16) é possível calcular o potencial grande canônico que é dado por

$$\Phi = -k_B T \ln(1 + e^{\beta\mu})^V, \quad (2.17)$$

assim, a partir da combinação das relações dadas em (1.34) e (1.35) podemos calcular a densidade, expressa por

$$\rho = \frac{N}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = \frac{e^{\beta\mu}}{1 + e^{\beta\mu}}, \quad (2.18)$$

e a entropia por sítio do sistema,

$$s = \frac{S}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Phi}{\partial T} = -k_B[\rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln(1 - \rho)]. \quad (2.19)$$

Como era de se esperar, a Eq. (2.19) é equivalente à obtida no cálculo microcanônico em (2.14).

Este modelo de gás de rede, por ser atérmico, não apresenta transição de fase. Um modelo mais complexo e muito estudado na física, onde podemos encontrar transição gás-líquido, é quando as partículas de um dado sítio podem interagir com seus primeiros vizinhos de forma atrativa ou repulsiva.

Capítulo 3

Entropia de cadeias de dímeros com q -estados dispostas numa rede unidimensional

Neste capítulo descreveremos a forma de obter o número de configurações de um sistema de N cadeias de dímeros, indistinguíveis entre si, tendo como ponto de partida técnicas da mecânica estatística.

3.1 Definição do modelo

Estudos sobre a adsorção de dímeros ou monômeros sobre superfícies, constitui um tópico de grande interesse e atividade de pesquisa em física da matéria condensada [32, 33, 34]. Isso se deve ao importante papel que a adsorção de proteínas desempenha em uma variedade de aplicações tanto em processos tecnológicos quanto biológicos [35], que vão desde o desenvolvimento de biossensores, biochips, revestimentos de dispositivos médicos, medicamentos e fabricação de novos materiais [36], à ensaios de imunologia [1]. A adsorção de proteínas em superfícies é um processo complexo, e diversos estudos têm sido realizados a fim de descrever de forma mais precisa a termodinâmica de adsorção. Recentemente, Quiroga e colaboradores [34] obtiveram funções termodinâmicas precisas, que levaram em conta o número total de configurações de sistema de moléculas com múltiplos estados de adsorção sobre uma superfície. Outro modelo interessante, que leva em consideração os estados de adsorção entre dois líquidos imiscíveis, foi proposto por Kolomeisky e colaboradores [37], para estudar sistemas hidrofóbicos.

A ideia de se descrever um modelo de dímeros sobre uma rede unidimensional é essen-

cialmente a mesma usada no tratamento do gás de rede. Nesta generalização, o problema de dímeros sobre uma rede regular, constitui-se como um dos modelos mais simples para descrever propriedades termodinâmicas de filmes adsorvidos e soluções mistas [38].

Em nosso tratamento teórico, consideraremos inicialmente um modelo atérmico de q -estados, onde as moléculas são representadas por N cadeias de dímeros, cada uma colocada numa rede unidimensional com L células. Cada dímero que ocupa um local na rede pode estar em qualquer um dos q -estados ($q = 4$ orientações), onde uma possível configuração de um trecho da rede pode ser vista na Fig. (3.1).

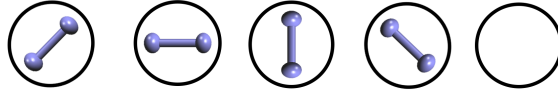


Figura 3.1: Representação esquemática de um trecho da rede com uma configuração particular de cadeias. Consideramos $N = 4$ cadeias, $L = 5$ sítios e $q = 4$ estados.

Através do cálculo combinatório direto do número de configurações de diversas cadeias inscritas na rede, podemos obter a equação fundamental da entropia como função da densidade de partículas no ensemble microcanônico. As cadeias com o peso molecular fixo $M = 2$, são adicionadas sucessivamente na rede assumindo os $q = 4$ estados. Adotando condições periódicas de contorno, as cadeias foram modeladas por caminhadas auto-excludentes, considerando-se apenas interações de volume excluído.

3.1.1 Ensemble microcanônico

O número de configurações será o número de maneiras de formar sequências de N cadeias de dímeros e $L - N$ sítios vazios sendo expresso por

$$\Omega = (q^N) \frac{L!}{N!(L - N)!}. \quad (3.1)$$

A entropia por sítio será dada por $s = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \Omega}{L}$. Utilizando a forma assintótica de Stirling para fatoriais, com a fração de sítios ocupados $\rho = \bar{\rho} = \frac{N}{L}$, temos,

$$s_M(\rho) = \rho \ln(q) - \rho \ln(\rho) - (1 - \rho) \ln(1 - \rho). \quad (3.2)$$

Na Fig. (3.2) podemos ver o comportamento de $s(\rho)$ para valores de q variando entre 1 e 4. Observa-se que a entropia se anula em ambos os valores extremos da densidade ρ ,

correspondentes à rede vazia ($\rho = 0$) e cheia ($\rho = 1$) para $q = 1$, pois existe um número pequeno de configurações de rede cheia, o que faz com que a entropia se anule para ($\rho = 1$). Porém, para ($q \neq 1$) a entropia não mais se anula no limite de rede cheia, onde temos uma entropia residual. Vemos que conforme as cadeias possam assumir uma maior número de orientações na rede há um aumento também do número de configurações. Podemos obter a densidade de máxima entropia ρ_m derivando a entropia em relação a ρ e igualando a zero,

$$\rho_m = \frac{q}{1+q}. \quad (3.3)$$

O comportamento da máxima entropia como função de q pode ser visto na Fig. (3.3).

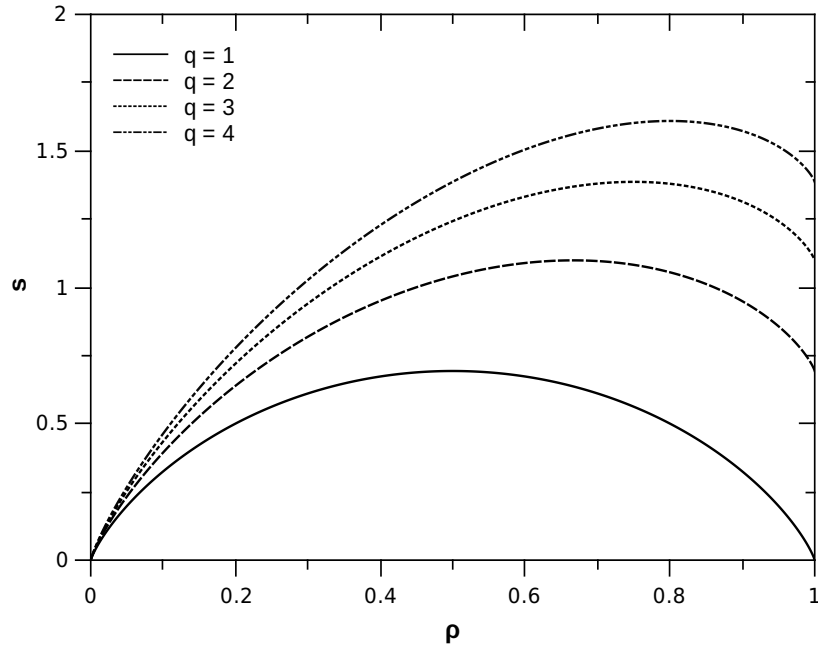


Figura 3.2: Entropia como função da densidade de sítios ocupados para valores de q entre 1 e 4.

A densidade máxima de entropia possui uma dependência somente com o número de estados das cadeias na rede, aumentando conforme o número de estados aumenta. Na Fig. (3.3) os valores de q são somente números inteiros que variam de 1 a 4, representados pelo símbolo \blacklozenge na curva.

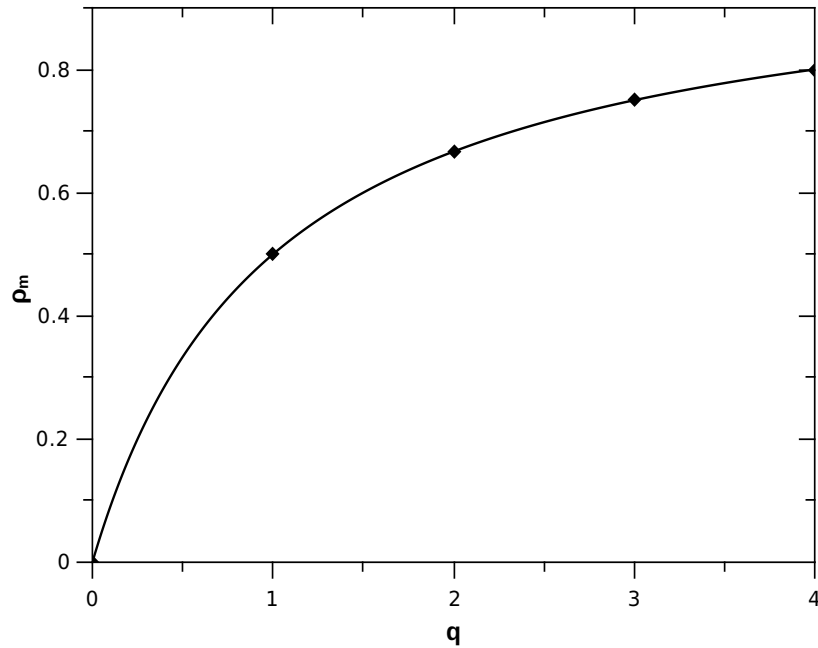


Figura 3.3: Densidade de máxima entropia como função de q .

3.1.2 Ensemble grande canônico: matriz de transferência

Na seção anterior discutimos com detalhes a solução, no ensemble microcanônico, do problema de cadeias de dímeros q -estados dispostas numa rede unidimensional, onde a solução baseia-se em argumentos de multiplicidade (cálculo combinatório). Porém, é oportuno observar, que embora possamos obter a entropia configuracional de cadeias na rede através de métodos combinatórios, este não pode ser generalizado facilmente para redes de dimensões maiores. Entretanto, temos que resolver o problema através da técnica da matriz de transferência. Introduzida em 1941 para o tratamento do modelo de Ising, a técnica da matriz de transferência revelou-se útil nos problemas envolvendo polímeros [39, 27]. A informação sobre as propriedades termodinâmicas do modelo está contida no espectro de autovalores dessa matriz.

Como há flutuação no número de cadeias N , é necessário que o problema seja formulado no ensemble grande canônico, onde a função de partição é dada por

$$\Xi(z, M; L) = \sum_N z^{NM} \Gamma(N, M; L), \quad (3.4)$$

onde $z = \exp(\mu/k_B T)$ é a fugacidade de um monômero, sendo μ seu potencial químico e

k_B a constante de Boltzmann. O número médio de monômeros será

$$\langle N \rangle = \frac{z}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z}. \quad (3.5)$$

O potencial grande canônico é definido como

$$\Phi_M(z) = \frac{1}{L} \lim_{L \rightarrow \infty} \ln \Xi(z, M; L). \quad (3.6)$$

Substituindo a Eq. (3.6) na Eq. (3.5) podemos obter a fração de sítios da rede ocupados por monômeros, sendo

$$\rho(z, M) = \lim_{L \rightarrow \infty} \left(\frac{N}{L} \right) = -z \frac{\partial \Phi_M(z)}{\partial z}. \quad (3.7)$$

O potencial grande canônico se relaciona com a entropia através de uma transformada de Legendre. Assim, da Eq. (3.7) podemos escrever

$$\partial \Phi_M(z) = \frac{1}{z} \rho \partial z \mapsto \Phi_M = -\rho \ln z. \quad (3.8)$$

Através das derivadas parciais da entropia de um gás unidimensional $S_M(U, L, N)$, é possível definir grandezas intensivas,

$$dS_M = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dL - \frac{\mu}{T} dN. \quad (3.9)$$

Para sistemas atérmicos, a temperatura não está bem definida, uma vez que seu inverso é a derivada parcial da entropia em relação à energia interna. Portanto, a energia interna U será identicamente nula, e a entropia será função apenas de L e N como obtido em (1.27) e (1.28). Assim,

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S_M}{\partial L} \right)_N, \quad (3.10)$$

e

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S_M}{\partial N} \right)_L. \quad (3.11)$$

Podemos ainda definir a entropia adimensional por sítio no limite termodinâmico por,

$$s_M(\rho) = \lim_{L \rightarrow \infty, \rho = N/L = \text{cte}} \frac{S_M(L, N)}{k_B L}. \quad (3.12)$$

Observe que embora a pressão e o potencial químico não sejam bem definidas em sistemas atômicos, vemos das Eqs. (3.10) e (3.11) que as razões dessas variáveis com a temperatura são grandezas intensivas entrópicas bem definidas. Portanto, da equação de estado (3.11) temos,

$$\frac{\partial s_M(\rho)}{\partial \rho} = -\frac{\mu}{k_B T} = -\ln z \quad (3.13)$$

Logo,

$$S_M(\rho) = - \int_0^\rho \ln(\rho') d\rho' \quad (3.14)$$

A entropia dada na Eq. (3.14) pode ser obtida a partir do potencial grande canônico, que é determinado a partir da técnica da matriz de transferência. Para construir a matriz de transferência é necessário verificar quais as possíveis combinações de estados entre as cadeias situadas no sítio i e no sítio $i + 1$. Os estados aos quais nos referimos, estão relacionados à orientação q que as N cadeias podem assumir na rede, onde para cada configuração atribuímos um peso estatístico ou fugacidade z . Como cada cadeia de dímeros ocupa um sítio i na rede, os pesos estatísticos serão dados pelo produto das fugacidades dos monômeros situados no sítio. Por exemplo, observando um trecho da cadeia na Fig. (3.4), observe que onde há sítios desocupados, não havendo, portanto, monômeros nesta configuração, o peso estatístico será 1, pois $z^0 = 1$.

Já para um determinado sítio ocupado, é preciso verificar quais as possíveis combinações de estados entre o sítio i e o sítio $i + 1$, o peso estatístico da configuração deve levar em conta o fato de que há dois monômeros ocupando um mesmo sítio e que esta cadeia pode assumir q -estados, logo o elemento da matriz será qz^2 .

Portanto, a contribuição de cada sítio da rede à função de partição corresponde a um fator qz^2 , se nele houver uma cadeia e, a um fator 1 caso contrário. Então, \mathbf{T} é a matriz $n \times n$ onde os elementos $T(i, j)$ são tais que $T(i, 1) = 1$ e todos os outros elementos estarão

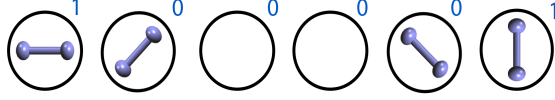


Figura 3.4: Trecho de uma rede unidimensional com cadeias de dímeros em q -estados. Os estados que definem a matriz de transferência são representados pelos índices atribuídos às configurações das cadeias na rede.

relacionados ao produto das fugacidades de monômeros por sítio. Para o caso específico de dímeros com q -estados, a matriz de transferência será

$$M = \begin{pmatrix} 1 & qz^2 \\ 1 & qz^2 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

A partir da forma geral da matriz de transferência (3.15), podemos obter a equação secular $\det(T - \lambda I) = 0$ onde I é a matriz identidade. Desenvolvendo o determinante da matriz podemos obter a equação secular no caso geral,

$$\lambda^M - \lambda^{M-1}(1 + qz^M) = 0. \quad (3.16)$$

onde M é o número de monômeros por sítio.

Veja que a partir da equação secular temos $z^M = (\lambda - 1)/q$, assim, podemos obter uma expressão para a densidade, expressa por

$$\rho = \frac{z}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial z} = \frac{\lambda^M - \lambda^{M-1}}{\lambda^M(1 - \alpha)} = \frac{(\lambda - 1)}{\lambda(1 - \alpha)}, \quad (3.17)$$

com $\alpha = \frac{M-1}{M}$. Invertendo (3.17), obtemos

$$\lambda = \frac{1}{[1 - \rho(1 - \alpha)]}. \quad (3.18)$$

Utilizando a Eq. (3.16) em (3.14) podemos calcular a entropia como função de uma variável λ

$$s_M(\rho) = - \int_0^\rho \ln \left[\frac{\lambda - 1}{q} \right]^{\frac{1}{M}} d\rho'. \quad (3.19)$$

Aplicando uma derivada total em (3.17), onde $d\rho' = \frac{\partial\rho'}{\partial\lambda'}d\lambda'$ e lembrando que $1 - \alpha = 1/M$, teremos

$$s_M(\rho) = - \int_0^\lambda \left\{ \ln[\lambda - 1]^{\frac{1}{M}} - \ln(q)^{-\frac{1}{M}} \right\} \frac{\partial\rho'}{\partial\lambda'} d\lambda' = \quad (3.20)$$

$$- \int_0^\lambda \frac{\ln(\lambda - 1)}{\lambda^2} d\lambda - \int_0^\lambda \frac{\ln(q)}{\lambda^2} d\lambda. \quad (3.21)$$

Efetuando as integrações e substituindo λ como função de ρ e α , obtemos a expressão da entropia como função de ρ :

$$s_M(\rho) = \rho(1 - \alpha) \ln(q) - \rho(1 - \alpha) \ln[\rho(1 - \alpha)] - [1 - \rho(1 - \alpha)] \ln[1 - \rho(1 - \alpha)]. \quad (3.22)$$

Note que a Eq. (3.22) é equivalente à Eq.(3.2) obtida no ensemble microcanônico. Podemos obter ainda as equações de estado na representação da entropia. Considerando a expressão para o potencial químico sendo,

$$-\frac{\mu}{k_B T} = \frac{\partial s_M(\rho)}{\partial \rho}. \quad (3.23)$$

Assim,

$$\frac{\mu}{k_B T} = -\ln q + \ln \rho - \ln(1 - \rho). \quad (3.24)$$

Lembre que estamos tratando o caso de dímeros e $M = 2$. Na Fig. (3.5) podemos observar o comportamento do potencial químico como função da densidade para cadeias de dímeros com q variando de 1 a 4. Observe que este é nulo no ponto em que a entropia é máxima, e diverge nos valores extremos da densidade.

Outra equação de estado nos dá a pressão como função da densidade.

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{\partial(s_M \rho)}{\partial \rho}. \quad (3.25)$$

Assim,

$$\frac{p}{k_B T} = -\ln(1 - \rho) \quad (3.26)$$

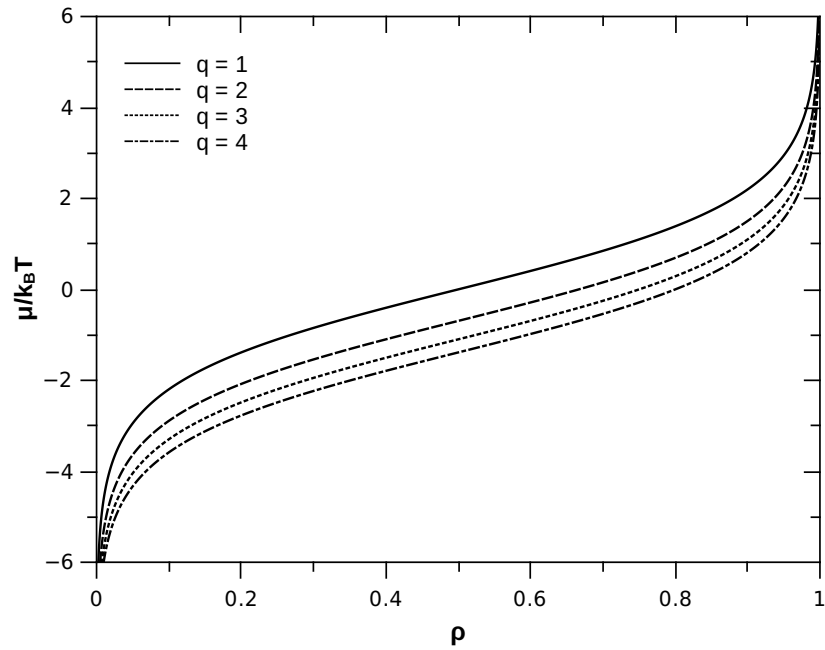


Figura 3.5: Potencial químico como função da densidade para cadeias de dímeros com q entre 1 e 4.

Na Fig. (3.6) podemos observar o comportamento da pressão como função da densidade, veja que, devido a interação de volume excluído, há uma divergência da pressão quando $\rho \rightarrow 1$, que é justamente o limite de rede cheia, onde podemos imaginar um aumento de pressão devido a uma máxima ocupação de sítios.

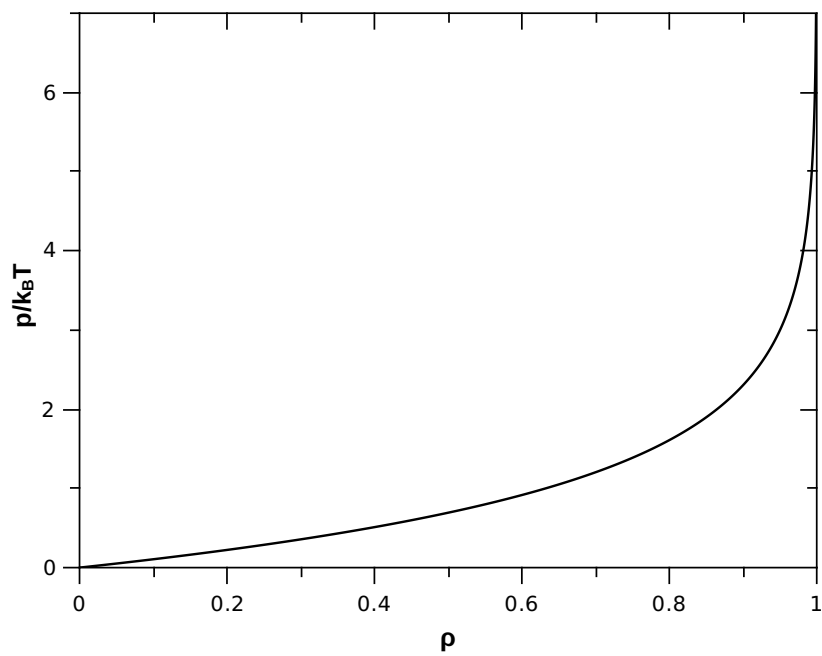


Figura 3.6: Pressão como função da densidade para cadeias de dímeros.

Capítulo 4

Entropia de cadeias de dímeros para o modelo de três estados

4.1 Modelo e formalismo

Neste capítulo, iremos discutir o modelo que chamaremos de três estados ($q = 3$), constituído por N cadeias de dímeros em uma rede unidimensional de tamanho L , onde número de dímeros pode variar no intervalo $0 \leq N \leq L$. Nesse modelo, cada sítio da rede pode assumir um de três estados: um sítio vazio; uma molécula energeticamente nula; ou uma molécula com energia ε , onde a energia associada a cada estado é 0 , 0 , e ε , respectivamente. Vale ressaltar, que não existe qualquer interação entre as cadeias de dímeros, nem entre os monômeros que formam os dímeros. Para este modelo, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = \varepsilon \sum_{i=1}^L \delta_{3,q_i}, \quad (4.1)$$

onde a soma se estende sobre todos os sítios da rede e q_i representa o estado do sítio. O estado fundamental do sistema consiste na rede com todos os sítios vazios, ou com dímeros energeticamente nulos; a configuração com a energia máxima corresponde a cada sítio ocupado por um dímero com energia ε . Na Fig. (4.1), apresentamos uma amostra da rede com uma possível configuração para $N = 6$ cadeias de dímeros e $L = 9$ sítios, onde cada círculo com uma barra horizontal representa um dímero num estado energeticamente nulo, os círculos com barras verticais correspondem aos dímeros num estado de energia ε e os círculos abertos representam os sítios vazios.

Nas subseções seguintes, iremos discutir, os detalhes da solução do modelo de três

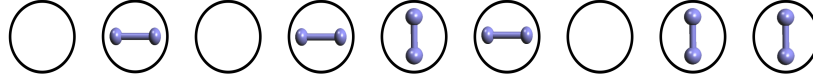


Figura 4.1: Representação esquemática de um trecho da rede com $L = 9$ sítios com uma configuração particular de cadeias, onde temos três sítios vazios, três sítios ocupados por dímeros com energia nula e três com energia ε .

estados no ensemble microcanônico, e em seguida, faremos sua equivalência no ensemble grande canônico através do método da matriz de transferência.

4.2 Ensemble microcanônico

A formulação microcanônica do modelo de três estados para dímeros em uma rede unidimensional, consiste em obter o número de configurações das cadeias na rede, onde a orientação da cadeia no sítio pode compreender a um estado energeticamente nulo ou não. Sejam N_1 , N_2 e N_3 números fixos, que irão representar, respectivamente, os sítios vazios da rede, as cadeias que encontram-se no estado de energia $\varepsilon = 0$, e as cadeias que encontram-se no estado de energia ε . O número de configurações que N cadeias de dímeros podem assumir em uma rede unidimensional de L sítios será dada por

$$\Omega = \frac{L!}{N_1!N_2!N_3!}, \quad (4.2)$$

onde $L = N_1 + N_2 + N_3$.

Da Eq. (4.1), a energia do sistema pode ser escrita como

$$U = N_3\varepsilon. \quad (4.3)$$

Desta maneira, a Eq. (4.2), poderá ser reescrita como

$$\Omega = \frac{L!}{\left(N - \frac{U}{\varepsilon}\right)! \left(\frac{U}{\varepsilon}\right)! (L - N)!}, \quad (4.4)$$

onde $N = N_2 + N_3$ é o número total de cadeias de dímeros.

No limite termodinâmico, encontramos, então, uma expressão para a entropia por sítio

dada por

$$s(u, \rho) = - \left(\rho - \frac{u}{\varepsilon} \right) \ln \left(\rho - \frac{u}{\varepsilon} \right) - \frac{u}{\varepsilon} \ln \left(\frac{u}{\varepsilon} \right) - (1 - \rho) \ln(1 - \rho), \quad (4.5)$$

onde $s(u, \rho) = \frac{S}{k_B L}$, k_B é a constante de Boltzmann, $u = \frac{U}{L}$ é a energia média por sítio e $\rho = \frac{N}{L}$ é a densidade de dímeros. As Figs. (4.2), (4.3) e (4.4) mostram o comportamento da densidade de entropia s em função da densidade de energia u para diferentes valores de ρ e ε .

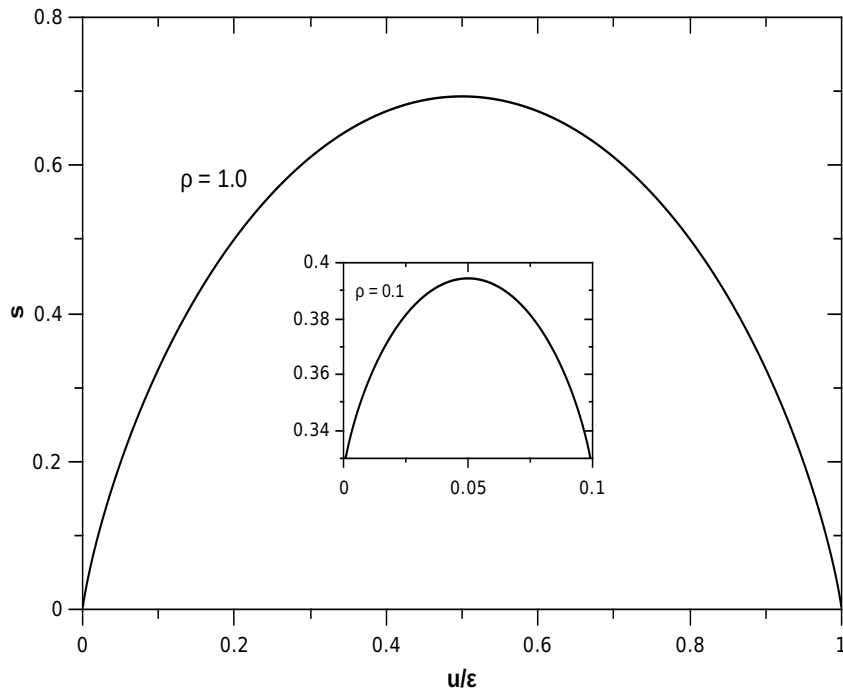


Figura 4.2: Entropia em função da energia por partícula para densidade de sítios ocupados para rede cheia e vazia.

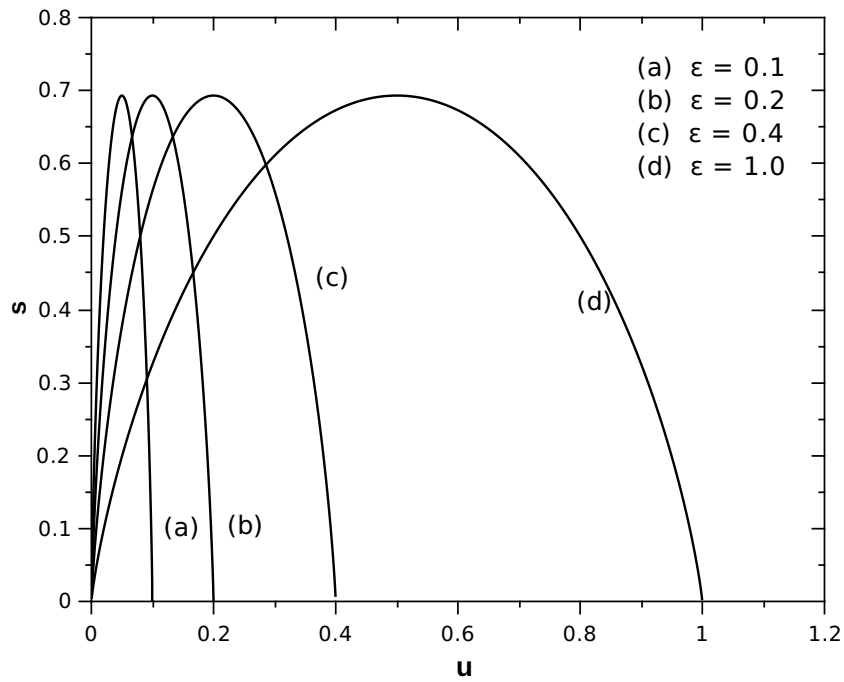


Figura 4.3: Entropia em função da energia por partícula para energia variável.

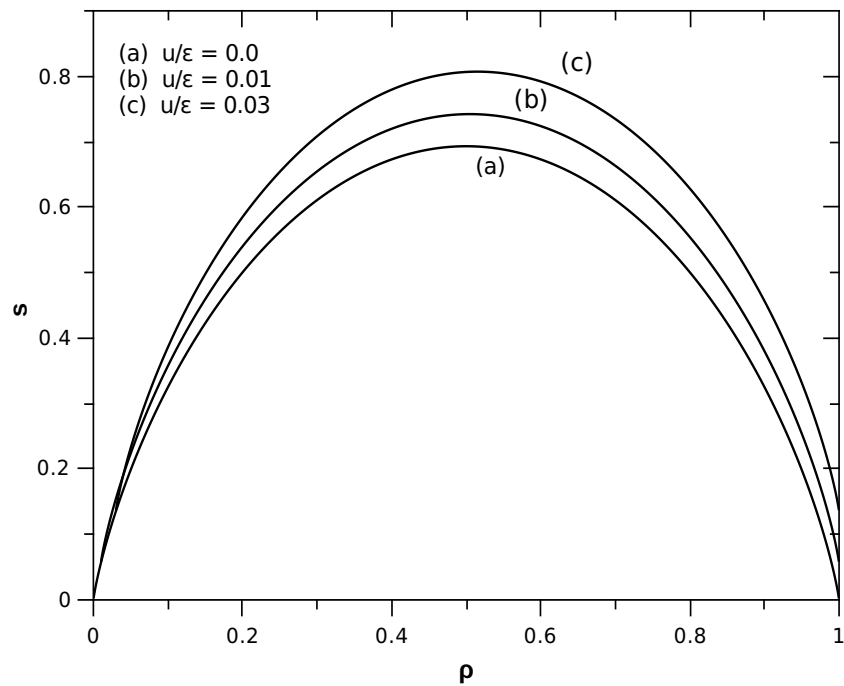


Figura 4.4: Entropia em função da energia por partícula para densidade de sítios ocupados para rede cheia e vazia.

Na Fig. (4.2) temos o comportamento da densidade de entropia s em função da densidade de energia u . Note que para $u = 0$, a entropia é nula e todas as cadeias de

dímeros estarão no estado fundamental. Temos um máximo de entropia em $u = \varepsilon/2$, com metade das cadeias orientadas em cada um dos estados de energia $\varepsilon = 0$ ou $\varepsilon > 0$, pois os estados são igualmente equiprováveis. Fisicamente, essa condição equivale a uma situação em que os dois estados de energia praticamente não se distinguem.

O gráfico da entropia em função da temperatura é mostrado na Fig. (4.5) para $\varepsilon = 0.0; 0.1; 0.2; 0.5$ e 1.0 . Para temperaturas mais baixas, a cadeia busca estados de menor energia, onde para $\varepsilon = 0.0$ podemos observar uma entropia residual em $T = 0$ com valor $s = \ln 2$. No modelo de dímeros de 3 estados, o estado fundamental do sistema consiste na rede com todos os sítios vazios, ou com dímeros cuja a orientação energética é nula $\varepsilon = 0$, desse modo, o sistema pode apresentar uma multiplicidade de estados fundamentais e, portanto, uma entropia residual.

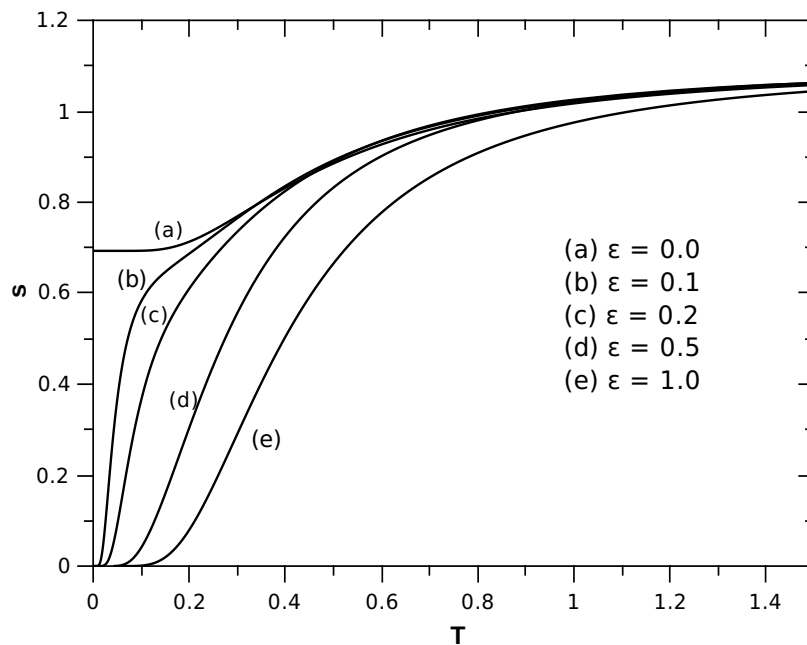


Figura 4.5: Entropia em função da temperatura para densidade de sítios ocupados para rede cheia.

Resolvendo as equações de estado $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_\rho$ e $-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_u$ na representação da entropia, obtemos a expressão da energia

$$u = \frac{\varepsilon e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}}{(1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T})}, \quad (4.6)$$

e da densidade de dímeros

$$\rho = \frac{e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}}{(1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T})}. \quad (4.7)$$

como funções de T . A Fig. (4.6) mostra o comportamento da energia em função da temperatura para cadeias de dímeros com 3 estados. Note que u/ε não ultrapassa o valor de $1/3$, ou seja, $(u/\varepsilon \rightarrow 1/3)$ quando $(k_B T/\varepsilon \rightarrow \infty)$.

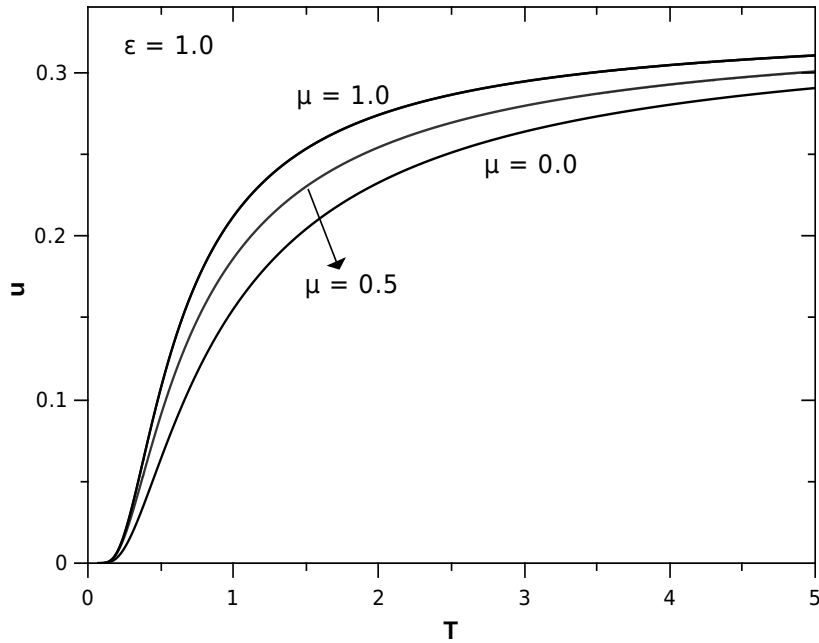


Figura 4.6: Energia em função da temperatura para cadeias de dímeros com dois estados de energia.

Na Fig. (4.6) observamos a condição em que os três estados de energia praticamente não se distinguem. Utilizando a Eq. (4.6), vemos que essa situação ocorre para $T \gg \varepsilon$, onde $u = \varepsilon$ é o maior valor da energia, correspondendo a uma situação em que todas as cadeias estão no estado excitado.

Na Fig. (4.7), vemos o comportamento da densidade com a temperatura para $\mu = 1.0$ e $\varepsilon = 0, 0.5$ e 1.0 . Em $T = 0$ todos os sítios são ocupados por dímeros e a densidade

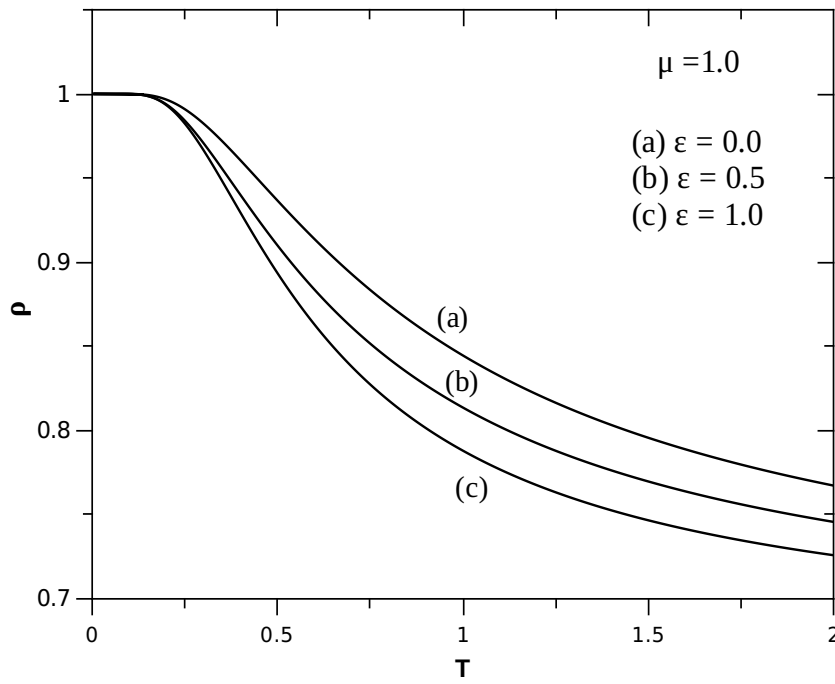


Figura 4.7: Densidade em função da temperatura para $\varepsilon = 0, 0.5$ e 1.0 ; $\mu = 1.0$, com densidade diminuindo com o aumento da temperatura.

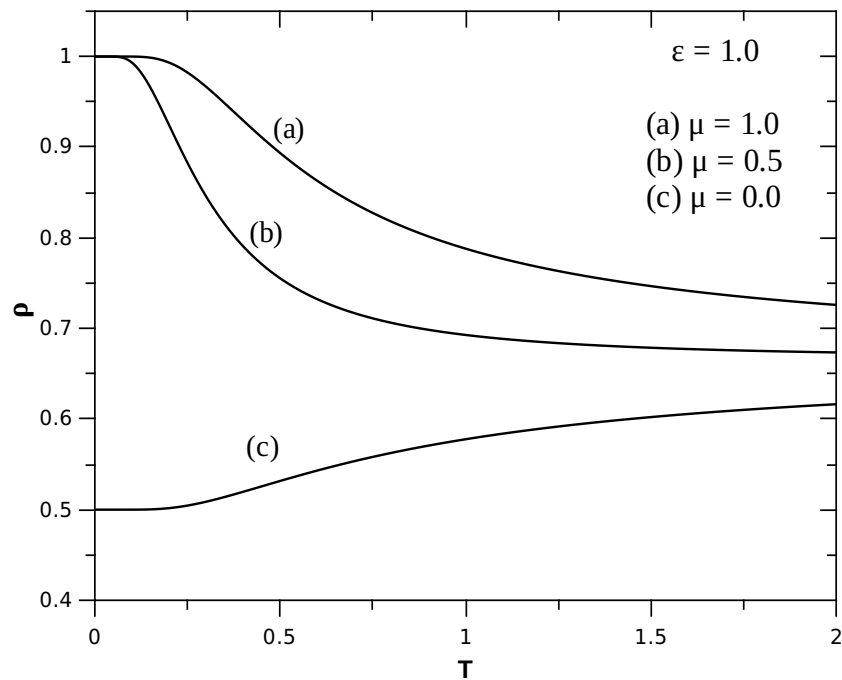


Figura 4.8: Densidade em função da temperatura para $\varepsilon = 1.0$ e $\mu = 0, 0.5$ e 1.0 .

de dímeros diminui com o aumento da temperatura e esta diminuição vai se tornando mais acentuada com o aumento de ε . Já na Fig. (4.8), mostramos o comportamento da

densidade em função da temperatura para $\varepsilon = 1.0$ e $\mu = 0, 0.5$ e 1.0 . Em $T = 0$ todos os sítios são ocupados se $\mu \neq 0$, mas para $\mu = 0$, metade da rede está ocupada. A densidade de dímeros decresce com a temperatura para $\mu \neq 0$ e este decrescimento vai se tornando mais acentuado para μ menores, tendo um mínimo em $\mu = 0$. Note que tanto na Fig. (4.7) como na Fig. (4.8) $\rho \rightarrow 2/3$ para $T \rightarrow \infty$. Com o aumento da temperatura há um aumento na energia do sistema, que favorece o afastamento das cadeias, causando assim a diminuição do número de sítios ocupados ou o aumento de cadeias com estado $\varepsilon = 0$.

O calor específico também é uma propriedade termodinâmica importante para a análise do nosso modelo. Como há uma dependência do calor específico com as variáveis (T, ε, μ) , podemos obtê-lo da definição:

$$c(T, \varepsilon, \mu) = \frac{\partial u}{\partial T} - \mu \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (4.8)$$

Portanto,

$$c(T, \varepsilon, \mu) = \frac{e^{\mu/k_B T}}{k_B T^2} \left[\frac{(\varepsilon - \mu)^2 e^{-\varepsilon/k_B T} + \varepsilon^2 e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T} + \mu^2}{(1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T})^2} \right], \quad (4.9)$$

onde $c(T, \varepsilon, \mu)$ é invariante se permutarmos as variáveis ε e μ .

Na Fig. (4.9) temos a gráfico do calor específico em função da temperatura para $\mu = 1.0$ e $\varepsilon = 0, 0.1, 0.2, 0.4$ e 1.0 . Podemos observar que o calor específico é bem mais ilustrativo para $\varepsilon = 0.1$ e $\varepsilon = 0.2$, pois, mostra a presença de dois picos. Devido a ocupação de partículas com estado de energia $\varepsilon = 0$, observa-se o aparecimento de um segundo pico do calor específico em baixas temperaturas quando $\varepsilon \leq 0.27$, ou um único pico quando $\varepsilon > 0.27$. Esse comportamento distinto, pode ser associado à anomalia Schottky, comumente observada em sistemas com poucos (finitos) estados de energia, sendo caracterizada por um (ou vários) pico(s) no calor específico.

Estes picos ocorrem quando há um “gap” entre dois estados de energia e o sistema ocupa o estado de menor energia $\varepsilon = 0$, enquanto não tem energia suficiente para ir para o próximo estado, o que é representado pela diminuição na taxa de absorção de energia e, portanto, no calor específico. Após essa energia necessária ser atingida, o sistema passa para o próximo estado provocando um aumento no calor específico. Resultado semelhante ao apresentado na Fig. (4.9), foi observado ao estudar o calor específico para um modelo quase-unidimensional de uma cadeia polimérica com radicais laterais ligados ao mesmo sítio [40].

Podemos observar ainda, que o calor específico exibe o comportamento típico de uma cauda proporcional a $1/T^2$ no limite altas temperaturas. Outro ponto importante é que,

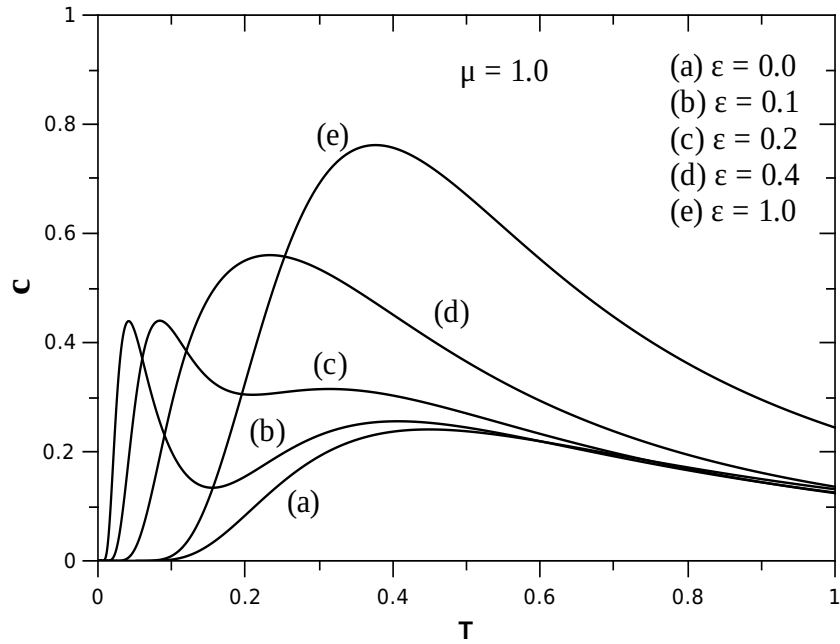


Figura 4.9: Calor específico por sítio em função da temperatura para $\mu = 1$ e $\varepsilon = 0, 0.1, 0.2, 0.4$ e 1.0 para o modelo de dímeros com três estados.

como $T \rightarrow 0$ o calor específico também tende a zero, de acordo com a terceira lei da termodinâmica.

Ao definirmos $\varepsilon = 1$ e traçarmos o calor específico para $\mu = 0.1, 0.2, 0.4, 1$ obtém-se um gráfico idêntico a (4.9) com o primeiro pico agudo que ocorre para $\mu = 0.1$ em baixas temperaturas.

4.2.1 Ensemble grande canônico

No ensemble grande canônico, cada estado do sistema é caracterizado por um conjunto de variáveis de rede q_i , que pode assumir um de três estados. Assim, da Eq. (1.16) a função de grande partição para o nosso modelo pode ser escrita como,

$$\Xi = \sum_{\{q_i\}} \exp[-\beta\varepsilon N_3 + \beta\mu N], \quad (4.10)$$

ou

$$\Xi = \sum_{\{q_i\}} \exp \left[-\frac{\beta\varepsilon}{2} \sum_{i=1}^L (\delta_{3,q_i} + \delta_{3,q_{i+1}}) + \frac{\beta\mu}{2} \sum_{i=1}^L (\delta_{2,q_i} + \delta_{2,q_{i+1}} + \delta_{3,q_i} + \delta_{3,q_{i+1}}) \right], \quad (4.11)$$

onde $\{q_i\}$ denota a soma sobre todas as possíveis configurações. É interessante escrever a função de grande partição na forma

$$\Xi = \sum_{\{q_i\}} \prod_{i=1}^L T(q_i, q_{i+1}), \quad (4.12)$$

onde,

$$T(q_i, q_{i+1}) = \exp \left[-\frac{\beta}{2}(\varepsilon - \mu)(\delta_{3,q_i} + \delta_{3,q_{i+1}}) + \frac{\beta\mu}{2}(\delta_{2,q_i} + \delta_{2,q_{i+1}}) \right]. \quad (4.13)$$

Sabemos que cada sítio pode estar ocupado $\delta_i = 0$, ou vazio $\delta_i = 1$, podendo assumir um dos três estados, de modo que $T(q_i, q_{i+1})$ pode assumir 9 possíveis combinações de valores das variáveis q_i e q_{i+1} . Portanto, $T(q_i, q_{i+1})$ pode então ser considerado um elemento de uma matriz 3x3. Inicialmente, é preciso definir os possíveis estados em que um certo sítio i pode ser encontrado. Conforme nosso modelo proposto na seção (4.1) podemos ter as seguintes situações: a) Os sítios consecutivos i e $i + 1$ estão vazios ou ocupados por cadeias cuja orientação indica que a energia é nula. Indicaremos esse estado pelo vetor $|1\rangle = (0, 0)$; b) o sítio da esquerda está vazio e o da direita ocupado por uma cadeia cuja energia é ε . Indicamos esse estado pelo vetor $|2\rangle = (0, 1)$. Se agora considerarmos o sítio da esquerda ocupado por uma cadeia com estado ε e o sítio da direita vazio teremos $|2'\rangle = (1, 0)$. No entanto, devido às condições periódicas de contorno, esses dois vetores $(1, 0)$ e $(0, 1)$ são equivalentes e representam o mesmo estado; c) consideramos o caso em que ambos os sítios estão ocupadas, e representaremos esse estado pelo vetor $|3\rangle = (1, 1)$.

Portanto, os possíveis estados para um sítio i qualquer numa rede unidimensional são $|1\rangle = (0, 0)$, $|2\rangle = (0, 1) = (1, 0)$ e $|3\rangle = (1, 1)$. Assim, podemos escrever a expressão em (4.13) como uma matriz 3x3 dada por

$$T = \begin{pmatrix} T(1,1) & T(1,2) & T(1,3) \\ T(2,1) & T(2,2) & T(2,3) \\ T(3,1) & T(3,2) & T(3,3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & z^{1/2} & (\omega z)^{1/2} \\ z^{1/2} & z & \omega^{1/2} z \\ (\omega z)^{1/2} & \omega^{1/2} z & \omega z \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$

onde $z = e^{\beta\mu}$ e $\omega = e^{-\beta\varepsilon}$. Desenvolvendo o determinante na sua primeira coluna, obtemos a equação secular no caso geral, em que o maior autovalor da matriz (4.14) vale

$$\lambda = 1 + z + \omega z, \quad (4.15)$$

tendo uma correspondência com a função de partição grande canônica: $\Xi = \lambda^L$. No limite termodinâmico, o potencial grande canônico é dado por

$$\phi = -k_B T \ln \lambda. \quad (4.16)$$

A entropia é dada pela derivada parcial de ϕ em relação à temperatura $s = \frac{\partial \phi}{\partial T}$, e usando

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln z \quad (4.17)$$

e

$$\frac{(\mu - \varepsilon)}{k_B T} = \ln \omega z \quad (4.18)$$

obtemos a expressão para a entropia

$$s = k_B \left(\ln \lambda + \frac{z(1+w)}{\lambda} \ln z - \frac{\omega z}{\lambda} \ln \omega \right). \quad (4.19)$$

A densidade de partículas em função de λ pode ser escrita como

$$\rho = \frac{z}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial z} = \frac{z(1+w)}{\lambda}, \quad (4.20)$$

e usando a definição de energia média no ensemble grande canônico

$$u = -\frac{\partial \lambda}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \lambda}{\partial \mu}, \quad (4.21)$$

podemos escrever z e w em função de ρ e u , respectivamente. A partir da Eq. (4.21) obtemos uma expressão para a entropia idêntica à Eq. (4.5). Ao substituírmos z e λ em (4.20) e (4.21) obtemos as mesmas expressões de (4.6) e (4.7), confirmando assim a equivalência entre os ensembles microcanônico e grande canônico.

Tendo em vista que estamos analisando o sistema no ensemble grande canônico, é interessante também, descrevê-lo de tal modo que o número de partículas seja flutuante. De acordo com essa descrição, as propriedades termodinâmicas são determinadas por meio da função de partição definida em (4.10), portanto,

$$\bar{N}_3 = -k_B T L \frac{\partial \ln \lambda}{\partial \varepsilon}, \quad (4.22)$$

onde obtemos

$$n_3 = \frac{\bar{N}_3}{L} = \frac{wz}{\lambda} = \frac{e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}}{1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}}. \quad (4.23)$$

Usando a Eq. (4.20), podemos obter,

$$n_2 = \rho - n_3 = \frac{z}{\lambda} = \frac{e^{\mu/k_B T}}{1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}}, \quad (4.24)$$

e

$$n_1 = 1 - \rho = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}}. \quad (4.25)$$

A Fig. (4.10) mostra as densidades de sítios vazios n_1 , a densidade de dímeros energeticamente nulos n_2 e a densidade de dímeros com estado de energia ε , n_3 , quando $\mu = \varepsilon$. À temperatura nula todos os sítios são ocupados por dímeros energeticamente nulos. O número de sítios vazios e dímeros energéticos aumentam igualmente com o aumento da temperatura, porém, n_2 diminui com o aumento de T .

Na Fig. (4.11) temos o comportamento das densidades n_1 , n_2 e n_3 para diferentes valores de ε e μ . Se $\varepsilon = 0$, em $T = 0$, a rede é igualmente preenchida por ambos

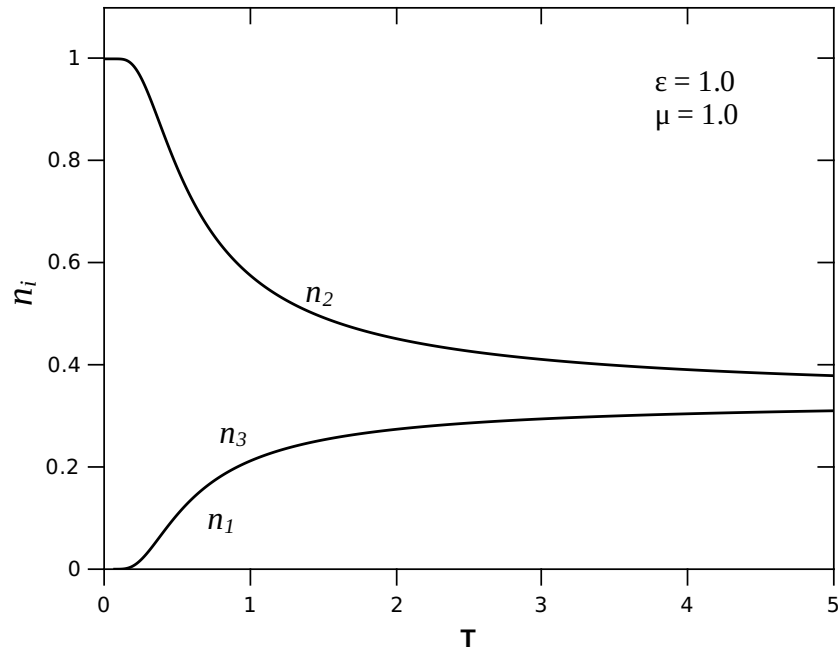


Figura 4.10: Densidade em função da temperatura para densidade de dímeros n_2 e n_3 e densidade de sítios vazios n_1 .

os tipos de dímeros, sendo dessa forma energeticamente equivalentes. Quando $\mu = 0$ em $T = 0$, observa-se que metade da rede está vazia e a outra metade ocupada por dímeros energeticamente nulos. Com o aumento da temperatura há também um aumento da densidade de dímeros energéticos, e o número de sítios vazios da rede juntamente com os dímeros energeticamente nulos diminuem de forma igual. O aumento da temperatura favorece o aumento da densidade de dímeros energéticas se $\varepsilon < \mu$ ou sítios vazios, se $\varepsilon > u$. As três densidades n_1 , n_2 e n_3 tendem a $1/3$ quando a temperatura tende a infinito, de modo que a altas a temperaturas a rede está igualmente ocupada por dímeros energéticos, dímeros energeticamente nulos ou sítios vazios.

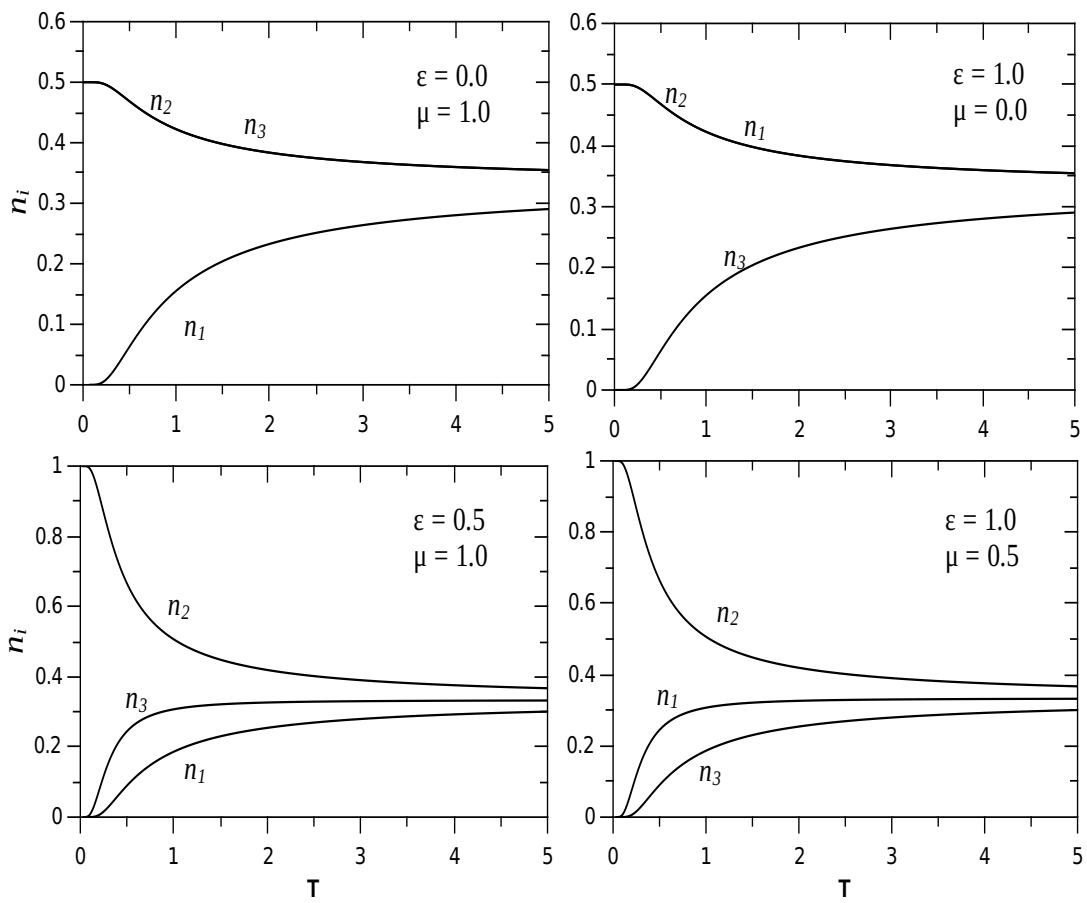


Figura 4.11: Densidades n_1 , n_2 e n_3 em função da temperatura para densidade de dímeros n_2 e n_3 para diferentes valores de ϵ e μ .

Capítulo 5

Inequivalência de Ensembles

A mecânica estatística permitiu uma compreensão da fenomenologia descrita pela termodinâmica a partir de abordagens microscópicas. Inicialmente concebida para explicar fenômenos simples, como o comportamento de gases monoatômicos, interagindo via potenciais de curto alcance, essa área da física desenvolveu-se rápido e atualmente é crucial para o entendimento de sistemas complexos. Entretanto, para assegurar sua ampla empregabilidade é preciso garantir a existência do limite termodinâmico, ou seja, sistemas com número de partículas muito grande (da ordem do número de Avogadro), de modo que todas as formulações mecânico-estatísticas, dadas pela teoria de ensembles, sejam equivalentes [41], ou seja, ao aplicarmos diferentes tipos de ensembles estatísticos a modelos teóricos, obtemos os mesmos resultados para as grandezas físicas macroscópicas calculadas.

Por outro lado, nos casos em que o limite termodinâmico não se aplica, como ocorre com sistemas ditos “pequenos” [42, 43, 44], cujo alcance das interações equivale ao tamanho do sistema, surge o fenômeno da inequivalência de ensembles. Nesta situação as previsões físicas efetuadas dependem do formalismo estatístico adotado. Dado tal grau de arbitrariedade, que é antes formal do que realmente físico, resta entender qual das abordagens mecânico-estatísticas é a relevante.

O interesse em sistemas pequenos não se limita à física, mas também se estende para biologia e química, passando de aglomerados [45, 46], para filmes finos [47] e nanopartículas magnéticas [48, 49], e às moléculas biológicas de alguns nanômetros [50]. Estes sistemas têm propriedades diferentes daqueles de sistemas considerados de tamanho macroscópico. As transições de fase [42], a condutividade térmica [51], as flutuações das variáveis termodinâmicas [52], o calor específico [53], etc, são todos afetados pelo tamanho do sistema.

Atualmente, com o avanço da tecnologia, foram criados sistemas nanoestruturados,

onde se pode controlar o número de partículas de um material, podendo-se trabalhar até mesmo com um número menor que 100 ou 50 partículas. Para tratar estes sistemas, as ferramentas da mecânica estatística têm sido usadas, o que a priori não poderia acontecer devido ao limite termodinâmico. Sendo assim, torna-se necessário um estudo detalhado do que acontece ao aplicarmos ferramentas da mecânica estatística a sistemas com poucas partículas, verificando se estas ferramentas aplicadas aos diferentes ensembles estatísticos ainda levam aos mesmos resultados.

5.1 Estudo de sistemas finitos

No âmbito da mecânica estatística, no ensemble microcanônico, a entropia aparece como um conceito chave que conecta, via definição de Boltzmann, as configurações microscópicas de um sistema, com seu comportamento macroscópico. Por sua vez, o limite termodinâmico, aplicado a sistemas com muitas partículas $\sim 10^{23}$, que assegura a existência desta conexão micro-macroscópica assenta-se no conceito fundamental de extensividade da energia e da entropia. Porém, a mecânica estatística é uma teoria criada para explicar fenômenos considerando o limite termodinâmico, ou seja, aplicada a sistemas com muitas partículas.

Como a abordagem microcanônica baseia-se na exata contagem de microestados, ela é ideal ao estudo de sistemas “pequenos” [42, 43, 44]. Ao realizar a contagem do número de configurações no formalismo microcanônico cálculos combinatórios são usados como ferramenta e naturalmente aparecem expressões que envolvem fatoriais, onde no limite de termodinâmico, usa-se então a famosa aproximação assintótica de Stirling: $\ln x! \cong x \ln x - x$. Porém, não é claro se esta aproximação funciona para sistemas pequenos. Miranda e colaboradores [54], ao calcular as propriedades termodinâmicas usando o próprio fatorial e substituindo as derivadas por diferenças finitas, demonstraram que a aproximação de Stirling é imprecisa para sistemas com $N \sim 100$. Em nosso estudo, como alternativa para substituição dos termos fatoriais usaremos a função Gama.

Inicialmente concebida para estender a noção de fatorial para números não-naturais, a Função Gama (também designada por Função Γ) é uma das funções mais importantes da matemática, sendo recorrente em diversas funções de distribuição probabilísticas, tendo assim aplicações no campo da probabilidade, estatística e combinatória, portanto,

$$\Gamma(n + 1) = n! \tag{5.1}$$

ou ainda

$$n! = \int_0^{\infty} x^n \exp(-x) dx, \quad (5.2)$$

sendo portanto uma representação exata para a função fatorial e que faz sentido inclusive para valores não inteiros da variável.

5.1.1 Ensemble microcanônico

Para analisar se existe equivalência entre os ensembles microcanônico e grande canônico fora do limite termodinâmico, analisaremos o modelo de dímeros com $q = 3$ estados já estudado no capítulo 4, onde temos um sistema constituído por N cadeias de dímeros em uma rede unidimensional de tamanho L , com o estado fundamental possuindo energia zero e um estado excitado com energia ε . A energia de todo o sistema vale $U = N_3\varepsilon$. O número de microestados acessíveis a este sistema é dado por

$$\Omega = \frac{L!}{(N - \frac{U}{\varepsilon})! (\frac{U}{\varepsilon})! (L - N)!}, \quad (5.3)$$

onde $N = N_2 + N_3$ é o número total de cadeias de dímeros.

Podemos escrever a entropia por

$$S = \ln(L)! - \ln(L - N)! - \ln\left(N - \frac{U}{\varepsilon}\right)! - \ln\left(\frac{U}{\varepsilon}\right)!. \quad (5.4)$$

Ao aplicarmos a identidade (5.2) em (5.4), podemos escrever a entropia exata, avaliada em todos os microestados por,

$$\frac{S}{L} = s_{ex,m} = \frac{1}{L} [\ln(I_0) - \ln(I_{01}) - \ln(I_1) - \ln(I_2)], \quad (5.5)$$

onde

$$\begin{aligned}
 I_0 = L! &= \int_0^\infty x^L \exp(-x) dx, \\
 I_{01} = (L - N)! &= \int_0^\infty x^{L(1-\rho)} \exp(-x) dx, \\
 I_1 = \frac{U}{\varepsilon}! &= \int_0^\infty x^{L(u/\varepsilon)} \exp(-x) dx, \\
 I_2 = (N - U/\varepsilon)! &= \int_0^\infty x^{L(\rho-u/\varepsilon)} \exp(-x) dx.
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Devemos lembrar que $u = U/\varepsilon$ e $\rho = N/L$.

Na Fig. (5.1), traçamos os gráficos $s_{ex,m}$ da “entropia exata”, Eq. (5.5), para $L = 10$, $L = 50$ e $L = 100$, e comparamos com a “entropia aproximada”, calculada usando a aproximação de Stirling, Eq. (4.5), ambas no formalismo microcanônico (índice m). Para um sistema muito pequeno ($L = 10$), há uma diferença perceptível entre as entropias $s_{ex,m}$ e $s_{apr,m}$. Por simplicidade consideramos $k_B = 1$, $\varepsilon = 1$ e $\mu = 1$ ao plotarmos os gráficos.

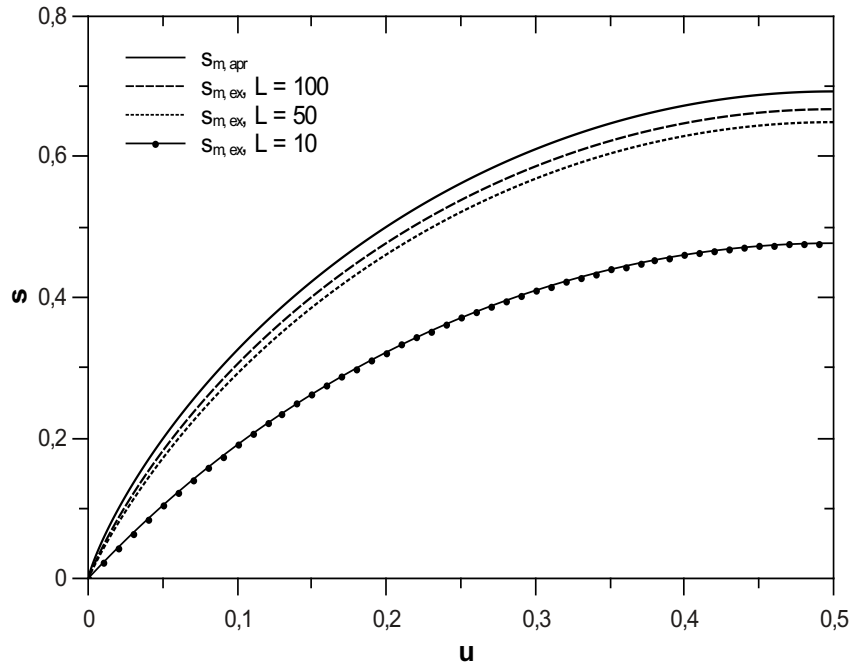


Figura 5.1: Entropia para um sistema de dímeros de 3 estados em termos da energia média para diferentes tamanhos do sistema: $L = 10$, $L = 50$ e $L = 100$. A linha contínua representa a entropia aproximada no formalismo microcanônico $s_{m,apr}$, que é encontrada usando a fórmula de Stirling, comparada a entropia exata $s_{m,ex}$ avaliada no formalismo microcanônico sem qualquer aproximação.

Obviamente, a entropia exata $s_{ex,m}$ é inferior a aproximada, pois, esta última conta

mais microestados. Para sistemas próximos a $L \sim 100$, a diferença entre as duas entropias é muito menor. Assim, podemos dizer que a entropia exata pode ser substituída pela aproximada, em um sistema com tamanho $L > 100$.

Sabemos que a temperatura é comumente obtida a partir da entropia, assim, ao aplicarmos a identidade dada em (5.2) na Eq. (1.26), obtemos

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = -\frac{1}{L} \left(\frac{I'_1}{I_1} - \frac{I'_2}{I_2} \right), \quad (5.7)$$

onde

$$I'_1 = \frac{dI_1}{du} = \int_0^\infty x^{L(u/\varepsilon)} \ln(x) \exp(-x) dx, \quad (5.8)$$

e

$$I'_2 = \frac{dI_2}{du} = \int_0^\infty x^{L(\rho-u/\varepsilon)} \ln(x) \exp(-x) dx. \quad (5.9)$$

Podemos usar as mesmas considerações para tratar o calor específico, onde a expressão usual é dada por $c = \frac{\partial U}{\partial T}$, podendo ser substituída por $c = T \frac{\partial s}{\partial T}$, desse modo ficaremos,

$$c_{ex,m} = -\frac{1}{L} \left(\frac{I''_1 I_1 - (I'_1)^2}{I_1^2} + \frac{I''_2 I_2 - (I'_2)^2}{I_2^2} \right), \quad (5.10)$$

sendo

$$\begin{aligned} I''_1 &= \frac{d^2 I_1}{du^2} = \int_0^\infty x^{L(u/\varepsilon)} (\ln(x))^2 \exp(-x) dx, \\ I''_2 &= \frac{d^2 I_2}{du^2} = \int_0^\infty x^{L(\rho-u/\varepsilon)} (\ln(x))^2 \exp(-x) dx. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Também podemos verificar se a temperatura microcanônica exata $T_{ex,m}$ concorda com a temperatura aproximada $T_{apr,m}$. Faremos isso ao analisarmos a energia média do sistema. Portanto, a partir de (5.7), podemos obter a energia exata, $u_{ex,m}$, comparada a energia aproximada $u_{apr,m}$, Eq. (4.6), como mostra a Fig. (5.2).

Na Fig. (5.2) temos a energia exata $u_{m,ex}$ e aproximada $u_{m,apr}$ em função da temperatura. Como era de se esperar, análogo à análise da entropia, há uma diferença relevante para as curvas da energia em $L = 10$ para $u_{m,apr}$ comparado a $u_{m,ex}$, mas não é perceptível para o sistema maior que $L = 100$. Para L finito, $u_{m,ex}$, o estado fundamental apresenta uma temperatura finita, visto que em $u = 0$ temos $T \neq 0$. Temos uma dependência

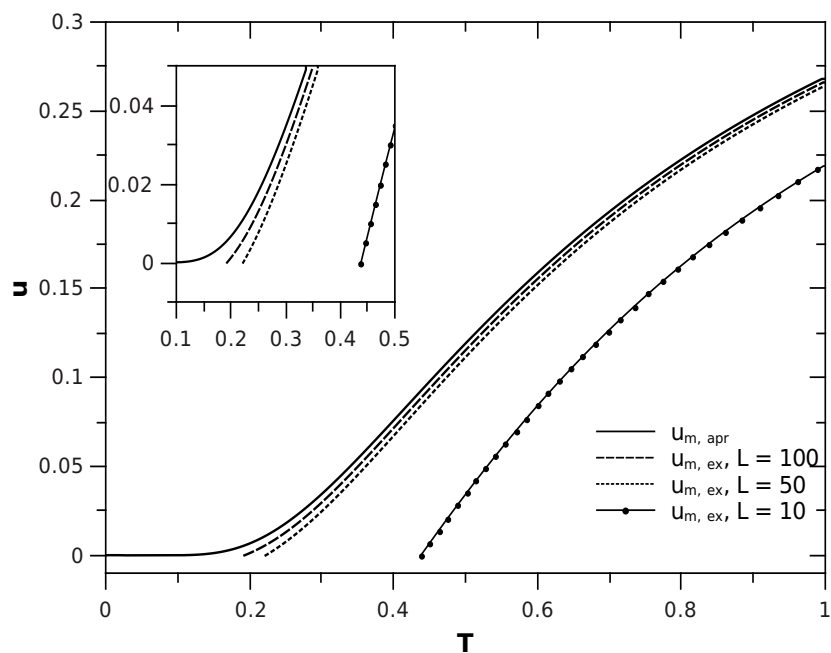


Figura 5.2: Energia para um sistema de dímeros de 3 estados em termos da energia média para diferentes tamanhos do sistema: $L = 10$, $L = 50$ e $L = 100$. A linha contínua representa a entropia aproximada no formalismo microcanônico $u_{m,apr}$, que é encontrada usando a fórmula de Stirling, comparada a energia exata $u_{m,ex}$ avaliada no formalismo microcanônico sem qualquer aproximação.

de L com a temperatura, onde observamos que para $L \rightarrow \infty$ temos $T \rightarrow 0$, Fig. (5.3). Observação análoga é feita para a análise de $c_{m,apr}$ comparado a $c_{m,ex}$, Fig. (5.4), onde temos o calor específico exato representados para $L = 10$, $L = 50$ e $L = 100$.

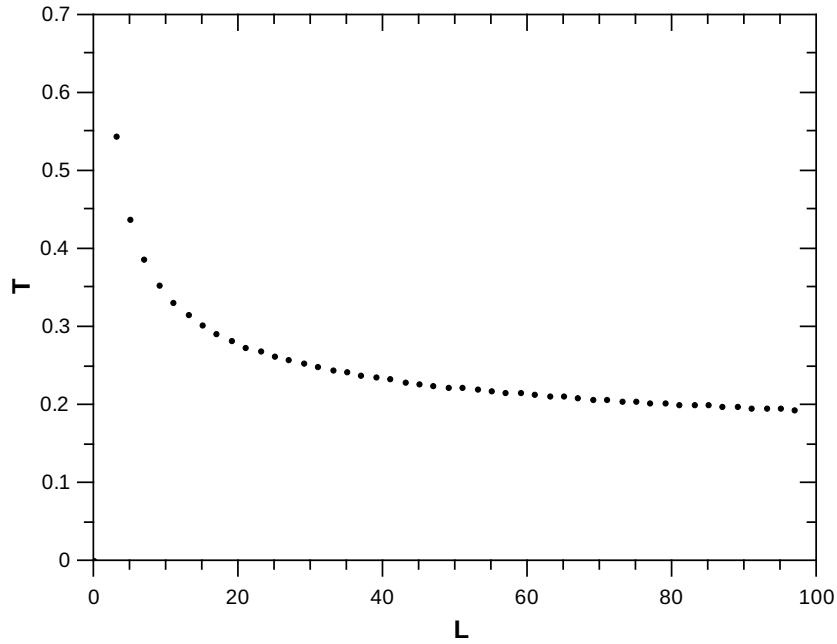


Figura 5.3: Temperatura em função do tamanho do sistema L avaliada no formalismo microcanônico sem qualquer aproximação. Quando L é finito o estado fundamental apresenta uma temperatura finita que vai diminuindo conforme aumentamos L .

5.1.2 Ensemble grande canônico

Calculamos também as propriedades termodinâmicas, no ensemble grande canônico usando a técnica da matriz de transferência. Podemos calcular a entropia e a energia exata, $s_{g,ex}$, $u_{g,ex}$, ao considerarmos a função de partição escrita com a soma das N -ésimas potências dos autovalores λ_i . Dessa forma, da Eq. (4.14)¹, o cálculo dos autovalores $\{\lambda_i\}$ é obtido a partir da solução da equação secular geral $\det[T - \lambda I] = 0$, de onde obtemos

$$\lambda^3 + a_1\lambda^2 + a_2\lambda + a_3 = 0 \quad (5.12)$$

onde

$$\begin{aligned} a_1 &= -T_{11} - T_{22} - T_{33}, \\ a_2 &= T_{11}T_{33} - T_{31}T_{13} - T_{21}T_{12} + T_{22}T_{33} + T_{11}T_{22} - T_{23}T_{32}, \\ a_3 &= -T_{11}T_{22}T_{33} + T_{31}T_{13}T_{22} - T_{21}T_{32}T_{13} + T_{21}T_{12}T_{33} + T_{11}T_{23}T_{32} - T_{31}T_{12}T_{23}, \end{aligned} \quad (5.13)$$

$${}^1T = \begin{pmatrix} T(1,1) & T(1,2) & T(1,3) \\ T(2,1) & T(2,2) & T(2,3) \\ T(3,1) & T(3,2) & T(3,3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & z^{1/2} & (wz)^{1/2} \\ z^{1/2} & z & w^{1/2}z \\ (wz)^{1/2} & w^{1/2}z & wz \end{pmatrix}$$

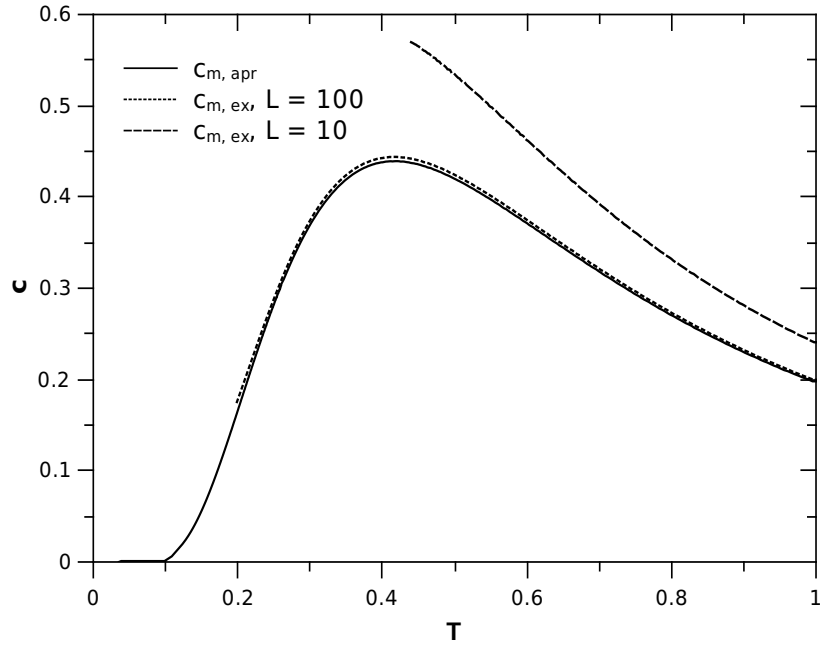


Figura 5.4: Calor específico para um sistema de dímeros de 3 estados em termos da energia média para diferentes tamanhos do sistema: $L = 10$ e $L = 100$. A linha contínua representa o calor específico aproximado no formalismo microcanônico $c_{m, apr}$, que é encontrada usando a fórmula de Stirling, comparado ao calor específico exato $c_{m, ex}$ avaliada no formalismo microcanônico sem qualquer aproximação.

onde os respectivos elementos de matriz podem ser vistos em (4.14). As raízes da Eq. (5.12), são calculadas usando-se

$$R = (9a_1a_2 - 27a_3 - 2a_1^3)/54, \quad (5.14)$$

$$Q = (3a_2 - a_1^2)/9,$$

$$S = \arccos\left(R/\sqrt{-Q^3}\right).$$

Vamos utilizar as soluções para o caso do discriminante $\Delta = Q^3 + R^2 < 0$, a partir da qual são obtidas soluções reais. Essas soluções são dadas pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -a_1/3 - 2\sqrt{-Q} \cos(S/3), \\ \lambda_2 &= -a_1/3 - 2\sqrt{Q} \cos(S/3 + 2\pi/3), \\ \lambda_2 &= -a_1/3 - 2\sqrt{Q} \cos(S/3 + 4\pi/3). \end{aligned} \quad (5.15)$$

Assim, podemos obter a entropia exata $s_{g,ex}$ no ensemble grande canônico

$$s_{g,ex} = \frac{d}{dT} \left[-\frac{k_B T}{L} \ln \left(\sum_{i=1}^3 \lambda_i^L \right) \right] \quad (5.16)$$

e a energia exata $u_{g,ex}$ será

$$u_{g,ex} = \frac{1}{L} \left(-\frac{\partial (\sum_{i=1}^3 \lambda_i^L)}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial (\sum_{i=1}^3 \lambda_i^L)}{\partial \mu} \right). \quad (5.17)$$

Na Fig. (5.5), traçamos os gráficos $s_{ex,g}$ da entropia exata para $L = 10$ e $L = 50$, e comparamos com a entropia aproximada, $s_{g,apr}$ calculada no limite termodinâmico ($L \rightarrow \infty$) através do maior autovalor λ_{\max} da matriz de transferência, ambas no formalismo grande canônico (índice g). Podemos observar que existe uma entropia residual na curva da entropia para $L < 50$, o que significa que o sistema apresenta múltiplas degenerescências, a qual desaparece com o aumento de L .

Na Fig. (5.6) mostramos a entropia aproximada $s_{m,apr}$ no ensemble microcanônico comparada a entropia exata para dois tamanhos diferentes do sistema $L = 10$ e $L = 50$.

Para um sistema muito pequeno ($L = 10$), há uma diferença perceptível entre as entropias $s_{apr,m}$ e $s_{ex,g}$, com o aumento do sistema em $L = 50$ observamos que essa diferença diminui consideravelmente. Observação semelhante pode ser feita ao compararmos a energia aproximada no ensemble microcanônico $s_{m,apr}$ e a energia exata no ensemble grande canônico $s_{g,apr}$, Fig. (5.7), em que os ensembles não concordaram entre si para $L < 50$, e a diferença entre as curvas diminuem quando tomamos sistemas maiores para $L \geq 100$, onde os ensembles passam a coincidir.

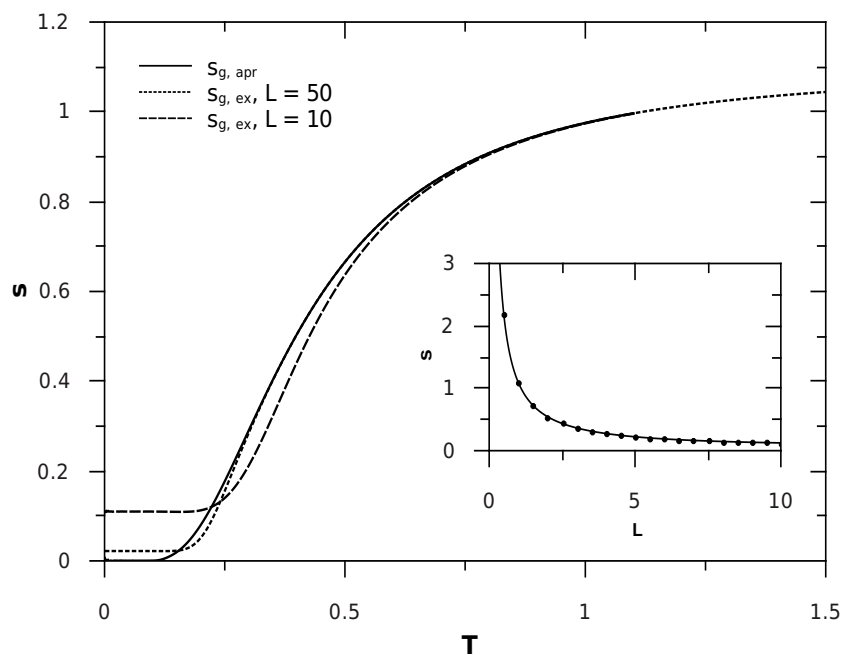


Figura 5.5: Entropia como função da temperatura para um sistema de dímeros de 3 estados em termos da temperatura para dois tamanhos diferentes do sistema $L = 10$ e $L = 50$. A linha contínua representa a entropia aproximada no formalismo grande canônico $s_{g, apr}$, tomando-se o maior autovalor da matriz de transferência. Por simplicidade consideramos $k_B = 1, \varepsilon = 1$ e $\mu = 1$.

De modo geral, percebemos que toda a teoria dos ensembles estatísticos aplica-se muito bem a sistemas com no mínimo centenas de partículas. Os formalismos microcanônico e grande canônico não corresponderam aos mesmos valores para microssistemas, mostrando que fora do limite termodinâmico, para algumas dezenas de partículas, ocorre uma inequivalência entre estes ensembles. Observamos também, que ao calcularmos as propriedades termodinâmicas de forma exata, para sistemas menores não levam aos mesmos resultados quando calculados no limite termodinâmico. Assim, para tratar sistemas com poucas partículas, deve-se evitar uma análise usando as ferramentas dos ensembles estatísticos.

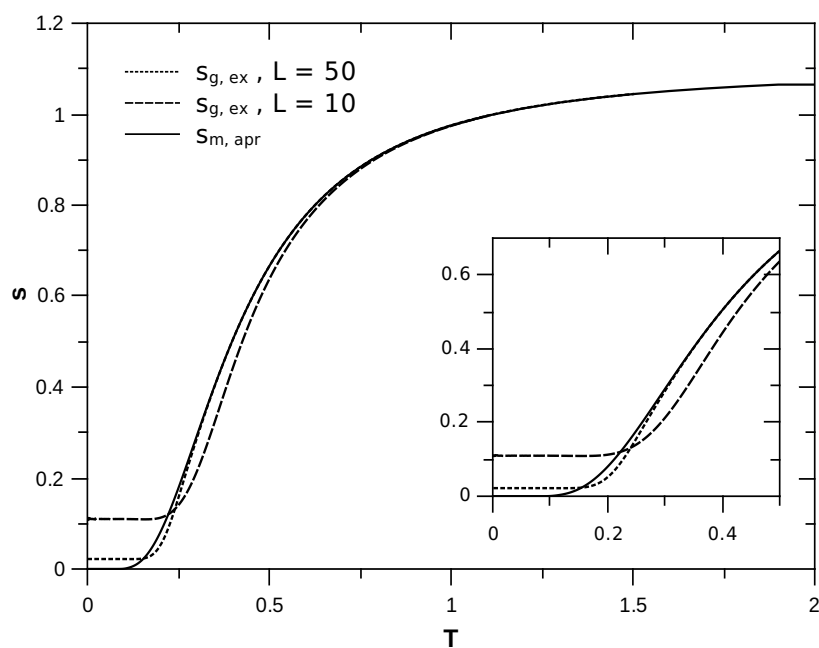


Figura 5.6: Entropia aproximada $s_{m,apr}$ no ensemble microcanônico comparada a entropia exata para dois tamanhos diferentes do sistema $L = 10$ e $L = 50$.

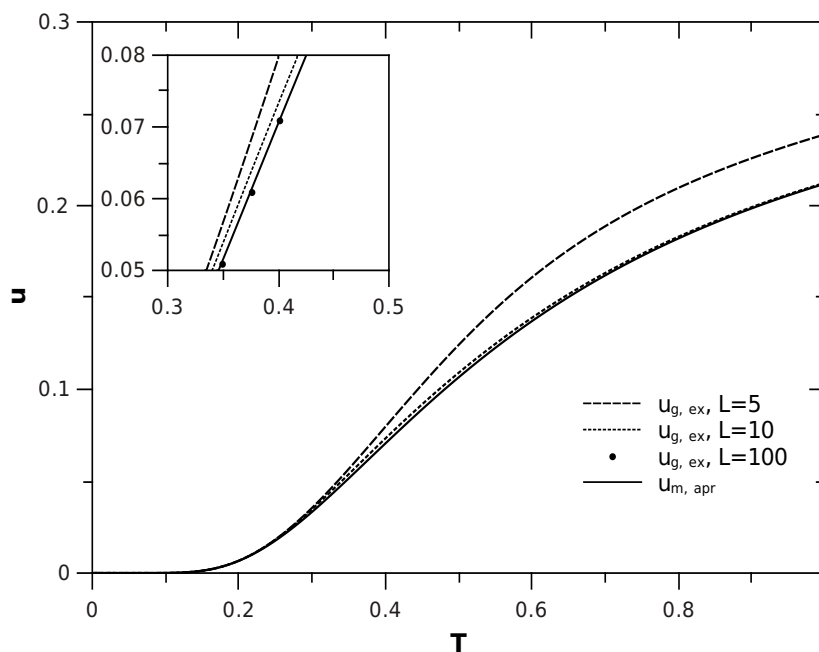


Figura 5.7: Energia $u_{g,apr}$ como função da temperatura para um sistema de dímeros de 3 estados em termos da temperatura para dois tamanhos diferentes do sistema $L = 5$ e $L = 10$ $L = 100$ e comparada a energia aproximada no formalismo microcanônico $u_{m,apr}$, tomando-se o maior autovalor da matriz de transferência.

Capítulo 6

Conclusão

Modelos unidimensionais de polímeros como problemas de polímeros polidispersos [55], o modelo cinético de gás de rede unidimensional com a interação repulsiva [56] e o modelo de um solvente com q estados orientacionais para explicar os efeitos de interação hidrofóbica [57], [37], são alguns exemplos que ilustram aplicações reais de modelos da mecânica estatística.

Apresentamos aqui uma maneira de obter as propriedades termodinâmicas de um modelo de dímeros com interação de volume excluído. Primeiramente descrevemos em detalhes a construção do nosso modelo de dímeros com q -estados, onde esses estados estão relacionados com a orientação da cadeia na rede e, em seguida, analisamos modelo de dímeros tipo varetas com 3 estados [58], onde agora a orientação da cadeia está associada a uma energia $\varepsilon > 0$ ou $\varepsilon = 0$. Os modelos de M-meros na rede constituem uma versão discreta de um gás unidimensional contínuo de varetas com interação de volume excluído conhecido como gás de Tonks [59].

A escolha da rede unidimensional para a descrição das cadeias de dímeros possibilitou que todos os resultados fossem encontrados de forma analítica. Nós obtivemos resultados bastante precisos e expressões analíticas exatas para as propriedades termodinâmicas do nosso sistema, tais como entropia, potencial químico, densidades de dímeros e calor específico, etc. Obtivemos também a solução do problema nos ensembles microcanônico e grande canônico, onde, no limite termodinâmico, mostramos a equivalência entre os ensembles.

Um resultado interessante para o modelo de q estados é que ao obtermos a entropia monodispersa, vemos que a mesma se anula em ambos os extremos da densidade, ao contrário do que ocorre em redes de dimensionalidade maior, pois na rede unidimensional existe um número pequeno de configurações de rede cheia, o que faz com que a entropia

por sítio se anule. Vemos ainda que a equação da pressão mecânica como uma função da densidade de monómeros não depende de q .

Podemos observar ainda resultados interessantes quanto às propriedades termodinâmicas para o nosso modelo de 3 estados, onde o calor específico exibe o comportamento típico de uma cauda proporcional a $1/T^2$ no limite altas temperaturas. Outro ponto importante é que, como $T \rightarrow 0$ o calor específico também tende a zero, de acordo com a terceira lei da termodinâmica, além de apresentar um segundo pico do calor específico em baixas temperaturas quando $\varepsilon \leq 0.27$, ou um único pico quando $\varepsilon > 0.27$. Esse comportamento distinto, pode ser associado à anomalia Schottky, quando observada em situações experimentais é um indício de que há dois estados privilegiados o sistema como é o caso do nosso modelo. Mostramos também o comportamento da densidade em função da temperatura, onde para $\mu = 1.0$, em $T = 0$, todos os sítios são ocupados por dímeros e a densidade de dímeros diminui com o aumento da temperatura e esta diminuição vai se tornando mais acentuada com o aumento de ε . A densidade de dímeros decresce com a temperatura para $\mu \neq 0$ e este decréscimo vai se tornando mais acentuado para μ menores, tendo um mínimo em $\mu = 0$. Estudamos também o comportamento da entropia em função da temperatura, onde a mesma apresentou múltiplas degenerescências em $T = 0$ para $\varepsilon = 0$.

Finalmente, foi possível verificar se o estudo padrão de ensembles estatísticos pode ser aplicado a sistemas finitos, com poucas partículas. Analisamos o modelo de 3 estados, onde no ensemble microcanônico, substituímos os fatoriais pela função Γ ; e no ensemble grande canônico, consideramos todos os autovalores da matriz de transferência, comparando ao final os resultados encontrados.

Observamos que para a rede finita $L = 10$, as grandezas calculadas de modo exato e aproximado não concordaram entre si. A entropia exata mostrou discrepâncias consideráveis quando comparada à entropia aproximada, calculada usando a aproximação de Stirling. O calor específico possui as maiores discrepâncias, visto que para $L = 10$ o mesmo diverge. Para sistemas maiores, estes erros diminuem consideravelmente.

De forma geral, percebemos que toda a teoria dos ensembles estatísticos aplica-se muito bem a sistemas com no mínimo centenas de partículas. Os formalismos microcanônico e canônico não corresponderam aos mesmos valores para microssistemas, mostrando que fora do limite termodinâmico, para algumas dezenas de partículas, ocorre uma inequivalência entre estes ensembles. Assim, para tratar sistemas com poucas partículas, deve-se evitar uma análise usando as ferramentas dos ensembles estatísticos. Uma alternativa seria o estudo desses sistemas a partir da dinâmica molecular. Embora tenhamos feito esta análise aplicada apenas ao modelo de 3, a metodologia aqui usada é aplicável a

qualquer outro modelo conhecido que possua solução analítica, como o gás de Boltzmann ou o paramagneto ideal. Esta metodologia é um passo em direção à solução geral da inequivalência entre ensembles fora do limite termodinâmico, para qualquer modelo.

Como trabalhos futuros podemos realizar a simulação de amostragem entrópica para sistemas mais complexos, tais como, por exemplo, uma generalização do modelo de um solvente com q -estados de orientação para explicar os efeitos da interação hidrofóbica [37] e ao modelo termodinâmico de gás cinético com a interação repulsiva [56], em sistemas bi- e tridimensional.

Apêndice A

Entropia de cadeias dispostas numa rede unidimensional com até 2 monômeros por sítio

Também é possível obter o número de configurações para N cadeias de M -meros, dímeros, trímeros, quadrâmeros, etc, ocupando V sítios de uma rede linear. Iremos considerar que para cada cadeia podemos ter até dois monômeros por sítio, o que denominaremos por $k = 1, 2$, como podemos ilustrar na Fig. (A.1). Portanto, na rede teremos cadeias com um e dois monômeros por sítio simultaneamente, e usando métodos de contagem obtivemos o número de configurações Ω para $N = 2$ cadeias com $M = 2$, $M = 3$, $M = 4$, $M = 5$ monômeros, aumentando o número de sítios V da rede. O número de configurações pode ser visto na tabela (A.1).

Podemos observar a partir da tabela (A.1), que é possível escrever uma relação entre o número de configurações para as N cadeias quando variamos o número de sítios da rede e o número de monômeros na cadeia. Observamos que ao subtrair o número de configurações posterior pelo anterior obteremos um fator constante, que multiplicado pelo número de configurações em um dado V anterior nos dará o número de configurações em um dado V posterior, ou seja, podemos notar que a diferença entre o número de configurações será $(V_i - 1) \cdot 2$ onde $i = 3, 4, 5, 6, \dots, N$; para $M = 3$ $(V_i - V_{i-1}) \cdot 4$; para $M = 4$ temos $(V_i - V_{i-1}) \cdot 23$. Essas relações podem ser vistas com mais detalhes na tabela (B.2).

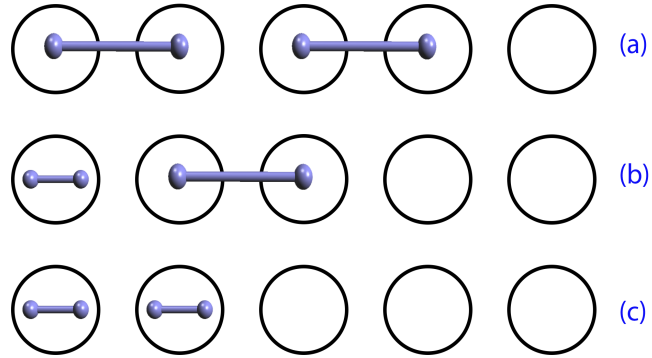


Figura A.1: Trecho de uma rede unidimensional com cadeias de dímeros, para possíveis configurações com (a) $k = 1$ somente um monômero por sítio, (b) $k = 1, 2$ cadeias com um e dois monômeros por sítio simultaneamente e (c) $k = 2$ cadeias com somente dois monômeros por sítio.

V	$\Omega(M = 2)$	$\Omega(M = 3)$	$\Omega(M = 4)$	$\Omega(M = 5)$
3	2	0	0	0
4	6	4	0	0
5	12	16	6	0
6	20	36	29	0
7	30	64	75	0
8	42	100	144	6
9	56	144	236	26
10	72	196	351	60
11	90	256	489	108
12	110	324	650	170

Tabela A.1: Número de configurações para $N = 2$ cadeias para $M = 2, \dots, 5$ monômeros.

V	$\Omega(M=2)$	$\Omega(M=3)$	$\Omega(M=4)$
3	2	0	0
4	6	4	0
5	$6 + (3 \cdot 2)$	$4 + 4 \cdot \underbrace{(3)}_{1 \text{ termo}}$	6
6	$6 + 2 \cdot \underbrace{(3 + 4)}_{2 \text{ termos}}$	$4 + 4 \cdot \underbrace{(3 + 5)}_{2 \text{ termos}}$	$\Omega_5 + 23 \cdot \underbrace{(1)}_{1 \text{ termo}}$
7	$6 + 2 \cdot \underbrace{(3 + 4 + 5)}_{3 \text{ termos}}$	$4 + 4 \cdot \underbrace{(3 + 5 + 7)}_{3 \text{ termos}}$	$\Omega_5 + 23 \cdot \underbrace{(1 + 2)}_{2 \text{ termos}}$
8	$6 + 2 \cdot \underbrace{(3 + 4 + 5 + 6)}_{4 \text{ termos}}$	$4 + 4 \cdot \underbrace{(3 + 5 + 7 + 9)}_{4 \text{ termos}}$	$\Omega_5 + 23 \cdot \underbrace{(1 + 2 + 3)}_{3 \text{ termos}}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
9	$6 + 2 \cdot \underbrace{(3 + 4 + 5 + 6 + 7)}_{5 \text{ termos}}$	$4 + 4 \cdot \underbrace{(3 + 4 + 5 + 6 + 7)}_{5 \text{ termos}}$	$2 \cdot \underbrace{(3 + 4 + 5 + 6 + 7)}_{5 \text{ termos}}$
V_i	$6 + 2 \cdot \underbrace{(3 + 4 + 5 + 6 + \dots + (V - 2))}_{(V-4) \text{ termos}}$	$4 \cdot \underbrace{(3 + 5 + 7 + \dots + (V + 1))}_{(V-4) \text{ termos}}$	$\Omega_5 + 23 \cdot \underbrace{(1 + 2 + 3 + 4 + \dots + V - 5)}_{(V-5) \text{ termos}}$

Explicando melhor a partir da tabela (B.2), para cada cadeia de M -meros, observamos uma relação entre o número de configurações e o número de sítios V da rede, ou seja, para o número de configurações associado a um dado M e ao variarmos V , obtemos um fator multiplicativo relacionado ao número de configurações para um dado M . Por exemplo, para $M = 2$ esse fator é 2, para $M = 3$ esse fator é 4, e para $M = 4$ esse fator é 23. Decompondo cada fator multiplicativo observamos que recai em quadrados perfeitos, e assim podemos obter as relações para o número de configurações de qualquer M , ou seja,

$$\begin{aligned}
M &= 5 \rightarrow \Omega = C_a + (V - 7) \cdot (V - 5) \cdot 27 & (A.1) \\
M &= 6 \rightarrow \Omega = C_a + (V - 7) \cdot (V - 8) \cdot 55 \\
M &= 7 \rightarrow \Omega = C_a + (V - 7) \cdot (V - 11) \cdot 123 \\
M &= .. \rightarrow \Omega = C_a + (V - 7) \cdot (V - (3M - 10)) \\
&\vdots
\end{aligned}$$

onde C_a é o número de configurações para um dado V anterior. Se decomposermos esses fatores multiplicativos em frações de denominador 2, veremos que estes obedecem a soma dos quadrados e cubos naturais. Daqui por diante, temos expressões algébricas extensas e não apresentamos por achar desnecessário.

A Eq. (A.2) nos dá corretamente o número de configurações para qualquer M , V ou N , mas tenho que reescrevê-la na forma fatorial.

$$\Omega = C_a + (v - 7) \cdot (M - 1) \left\{ 1 + \frac{M^2(M + 1)}{12}(V - 3M + 10) \right\} \quad (A.2)$$

Ainda podemos obter, de acordo com os dados da tabela (B.2), o número de configurações para N cadeias com até dois monômeros por sítio ($k = 1, 2$), obtemos a seguinte expressão:

$$\Omega_{1,2} = [2^{M+1} - 2(M + 1)] \frac{\left(V + \frac{(N_p - MN_p)}{2} N_p \right)!}{N_p! \left(V + \frac{(N_p - MN_p)}{2} N_p - N_p \right)!} \quad (A.3)$$

onde a entropia será dada por,

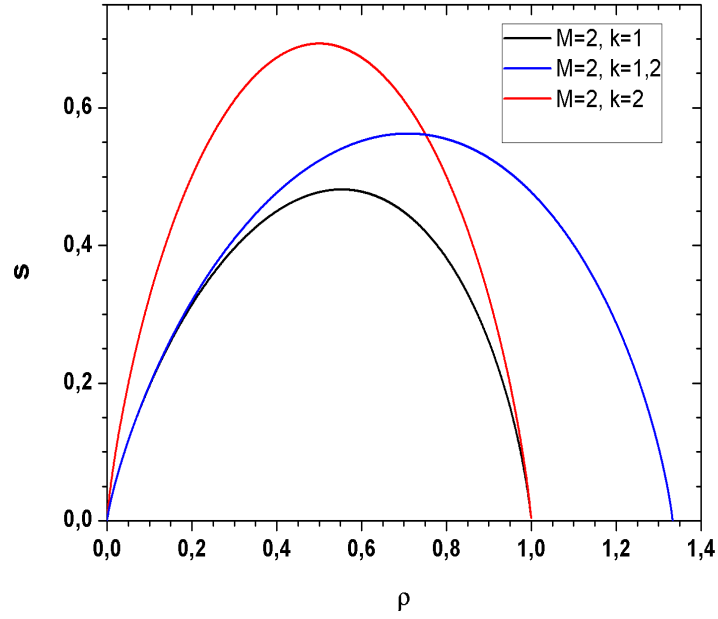


Figura A.2: Entropia como função da densidade de sítios ocupados para configurações de cadeias com $k = 1$, $k = 1, 2$, $k = 2$, para $M = 2$.

$$s_{1,2} = \left[1 + \frac{(1-M)\rho}{2M} \right] \ln \left[1 + \frac{(1-M)\rho}{2M} \right] - \frac{\rho}{M} \ln \frac{\rho}{M} - \left[1 + \frac{(1-M)\rho}{2M} - \frac{\rho}{M} \right] \ln \left[1 + \frac{(1-M)\rho}{2M} - \frac{\rho}{M} \right] \quad (\text{A.4})$$

Podemos observar, que a expressão que nos dará o número de configurações estará relacionada com um fator multiplicativo na expressão geral do número de configurações. Na verdade a expressão (A.4), é válida para $V \rightarrow \infty$. Podemos observar na Fig. (A.2) uma comparação entre as curvas da entropia para $k = 1$, $k = 1, 2$, $k = 2$.

Apêndice B

Entropia de cadeias monodispersas com 2 monômeros por sítio

Outra análise feita é quando temos $k = 2$, ou seja, na cadeia teremos sempre dois monômeros por sítio, o que ocorre somente quando M for par, ver Fig. (B.1), onde temos em (a) um trecho da rede com uma possível configuração para uma cadeia de dímeros $M = 2$, $N = 3$ e $V = 7$ e (b) um trecho da rede com uma possível configuração para uma cadeia de quadrâmeros $M = 4$, $N = 2$ e $V = 7$.

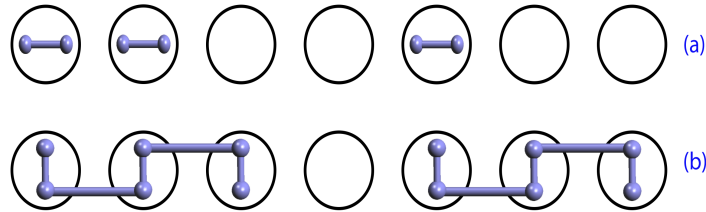


Figura B.1: Trecho de uma rede unidimensional com cadeias de (a) dímeros e (b) quadrâmeros, assumindo configurações com $K = 2$ (somente dois monômeros por sítio).

Fazendo a contagem para N cadeias de M - meros (par), em V sítios podemos obter o número de configurações dado por:

$$\Omega_2 = \frac{\left(V + \frac{(k-M)}{2}N\right)!}{N! \left(V + \frac{(k-M)}{2}N - N\right)!} \quad (\text{B.1})$$

A entropia por sítio será dada por

$$s_2 = \left[1 + (k - M) \frac{\rho}{M} \right] \ln \left[1 + (k - M) \frac{\rho}{M} \right] - \frac{2\rho}{M} \ln \frac{2\rho}{M} - \left[1 + (k - M) \frac{\rho}{M} - \frac{2\rho}{M} \right] \ln \left[1 + (k - M) \frac{\rho}{M} - \frac{2\rho}{M} \right] \quad (\text{B.2})$$

Nas Figs. (B.2) e (B.3) podemos observar o comportamento da entropia para cadeias com $M = 2$ e $M = 10$ monômeros, para $k = 1$ quando só temos um monômero por sítio, e $k = 2$ quando temos dois monômeros por sítio.

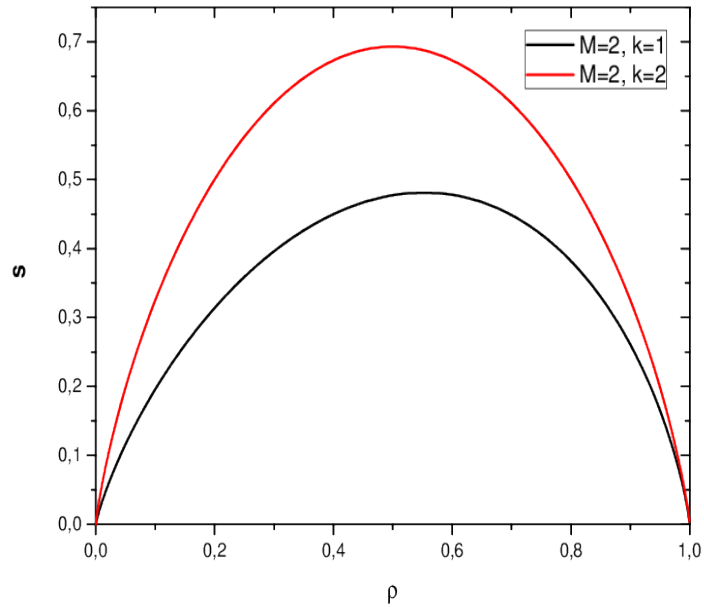


Figura B.2: Entropia como função da densidade de sítios ocupados para configurações de cadeias com $k = 1$ e $k = 2$, para $M = 2$.

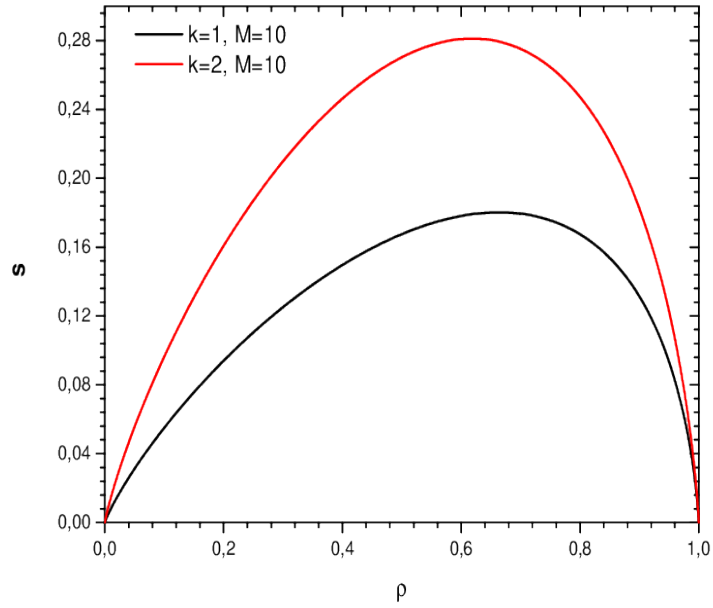


Figura B.3: Entropia como função da densidade de sítios ocupados para configurações de cadeias com $k = 1$ e $k = 2$, para $M = 2$.

Podemos ainda comparar a entropia de cadeias monodispersas, com apenas um monômero por sítio $k = 1$ colocadas sobre uma rede unidimensional, com o caso monodisperso dado pela equação (2.4), onde temos dois monômeros por sítio $k = 2$. O resultado para a entropia configuracional de cadeias monodispersas em uma rede unidimensional, onde temos um monômero por sítio pode ser visto detalhadamente na Ref. [29]

Assim, efetuando a diferença entre as expressões da entropia para os casos citados, podemos observar que a entropia para o caso $k = 2$ (dois monômeros por sítio) nunca é menor do que aquele para o caso $k = 1$. Estes resultados podem ser vistos nas Figs. (B.4) e (B.5).

$$s_{K=2} - s_{K=1} = \left(1 + \frac{2\rho}{M} - \rho\right) \ln \left(1 + \frac{2\rho}{M} - \rho\right) + \frac{\rho}{M} \ln \frac{\rho}{M} - \frac{2\rho}{M} \ln \frac{2\rho}{M} - \left(\frac{\rho}{M} + 1 - \rho\right) \ln \left(\frac{\rho}{M} + 1 - \rho\right) \quad (\text{B.3})$$

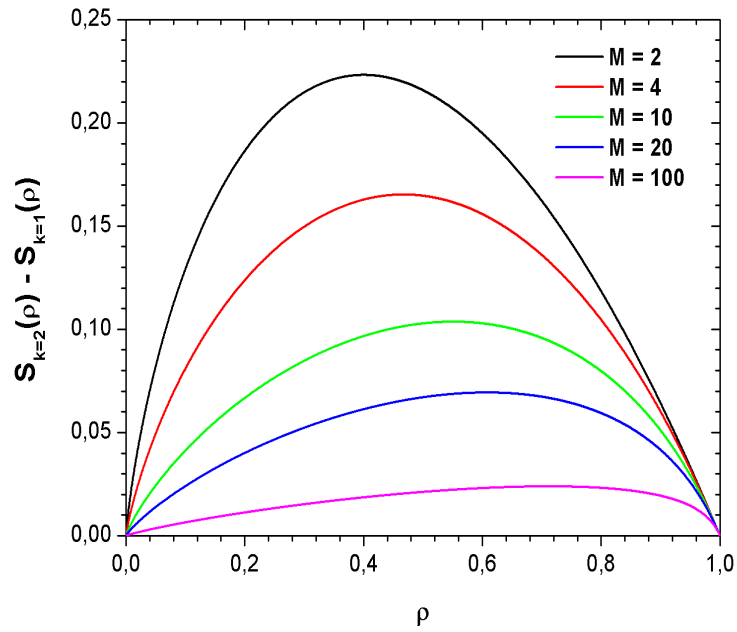


Figura B.4: Diferença entre as entropias para $K = 2$ e $K = 1$ monômeros por sítio como função de M .

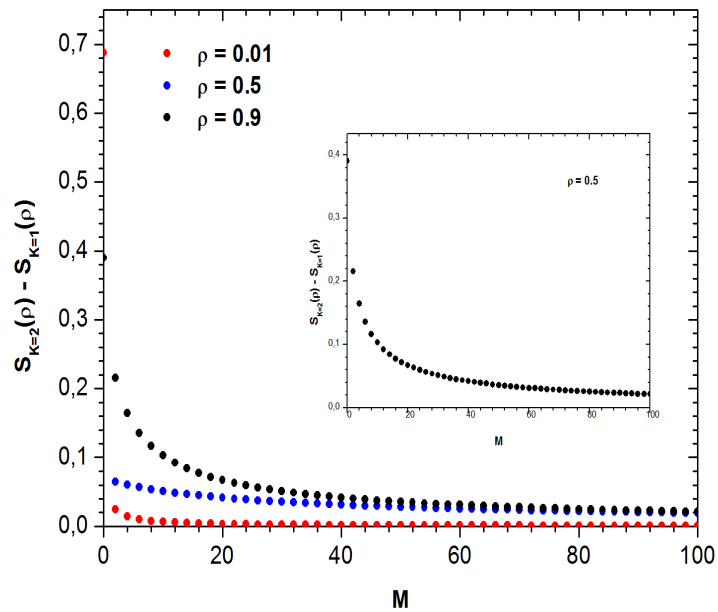


Figura B.5: Diferença entre as entropias para $k = 2$ e $k = 1$ monômeros por sítio como função da densidade.

Anexos

ARTIGOS PUBLICADOS



Entropy of dimers chains placed on a one-dimensional lattice with q -states



Denise A. do Nascimento^{a,b}, Minos A. Neto^{a,*}, Octavio R. Salmon^a,
J. Ricardo de Sousa^a, F. Dinóla Neto^a, J. Nunes da Silva^c

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, 3000, Japiim, 69077-000, Manaus-AM, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos. Rodovia Washington Luiz, km 235, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

^c Boston University, 590 Commonwealth Avenue 02215, Boston, USA

HIGHLIGHTS

- Polymer model.
- Matrix transfer and Monte Carlo algorithm.
- Entropy of dimers chains with q -states.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 August 2014

Received in revised form 28 October 2014

Available online 7 January 2015

Keywords:

Diatomic molecules

Monte Carlo algorithm

One-dimensional model

ABSTRACT

We calculate the entropy of a chain of dimers placed on a one-dimensional lattice as a function of the density of monomers. We consider N_p dimer chains with a number of monomers $M = 2$ which may assume q -states (orientations) on the one-dimensional lattice. In this work we treated a simple model which has exact solutions both in the micro-canonical and grand-canonical formalisms. The analytic result in the micro-canonical and grand-canonical ensembles were successfully confirmed by a Monte Carlo algorithm.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The study of dimers was established by various techniques of condensed matter physics throughout history. The behavior of diatomic molecules (dimers) adsorbed on surfaces was considered by Fowler and Rushbrooke [1]. In the simplest model of this kind, only excluded volume interactions are taken into account, and the relevant quantity is the entropy of placing dimers (which occupy two first neighboring sites) on lattices, which is a fundamental equation of the system. For the particular case of full occupancy and two-dimensional lattices, this problem was exactly solved by Kasteleyn, Temperley, and Fisher [2].

Linear polymers are the simplest physical systems that can be studied in the framework of random walk models. They are long chain-like molecules formed by repetition of a basic unit or segment, where the polymer is *flexible*, i.e., it can assume different geometric configurations [3]. Polymer adsorption on a substrate has received considerable attention, both because of its intrinsic merit as an interesting problem in statistical mechanics [4] and because of its technological importance in the stabilization of colloidal dispersions used in paints, pharmaceuticals and foodstuffs [5].

* Corresponding author.

E-mail address: minos@pq.cnpq.br (M.A. Neto).

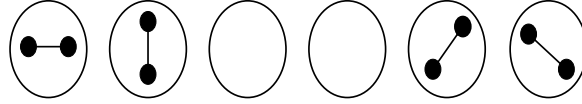


Fig. 1. Section of the lattice with a particular configuration of chains. Here we consider $N_p = 4$ chains with $L = 6$ sites and $q = 4$ states.

Another model of this genre for molecules with multiple adsorption states can be studied using a lattice model [6]. In this kind of model, the statistical thermodynamic functions are used to describe the adsorption of antifreeze proteins onto an ice crystal. Protein adsorption plays an important role due to its possible applications in a variety of technological and biological processes [7–9]. The understanding of the fundamental factors that determine protein adsorption are of importance in developing biosensors, biochip, medical device coating, drugs and the fabrication of novel materials [10–14].

Although Monte Carlo (MC) simulations play an important role for the study of phase transitions and critical phenomena, some well-known difficulties arise when one uses standard algorithms (one-flip algorithms) [15] for the study of random walk models. These difficulties have been overcome by the development of alternative MC methods, such as parallel-tempering [16], cluster algorithms [17], multicanonical algorithms [18], and more recently the Wang–Landau method [19]. This method has been applied with great success to many systems, in particular to polymers in lattice [20–22].

In the present paper, we analyzed a repeated random sampling algorithm to obtain the histogram related to the number of states as a function of the density for a finite linear chain of dimers assuming q -states (orientations), where we compare this simple model (athermal model) with exact solutions in micro-canonical and grand-canonical formalism. Athermal models are those in which all the microscopic configurations allowed have the same energy, which can be assumed to null. More precisely, we may define the entropy of a system of chains with M monomers each placed on a lattice with L sites, as follows

$$s_M(\rho) = \frac{1}{L} \lim_{L \rightarrow \infty} \ln \Gamma(N_p, M; L), \quad (1)$$

where $\Gamma(N_p, M; L)$ is the number of ways to place N_p chains of dimers ($M = 2$) on the lattice and the thermodynamic limit is taken with fixed density of occupied sites $\rho' = N_p M / L$. Thus, the fundamental equation in the formulation of entropy does not have the energy as a variable, consequently the temperature is not defined, which justifies the name of this category of models.

In this model there is no interaction between chains and nor between the monomers that form the segment (dimers). Initially, the model was described by Ben-Naim [23] for a one-dimensional model with many states (related to the q -state model Potts one-dimensional [24]), which can be adapted to illustrate the hydrophobic effect [25,26]. In Section 2 we present the model and formalisms. The results and discussions are given in Section 3. Finally, the last section is devoted to conclusions.

2. Model and formalisms

2.1. Definition and micro-canonical solution of the q -states model

Let us start with the formulation and micro-canonical solution of the model of dimer chains placed on a one-dimensional lattice with q -states. Fig. 1 shows the schematic picture of the one-dimensional model. We can calculate the number of ways to place N_p chains with each dimers (molecule with a number of monomers $M = 2$) centered at a lattice of $L = Na$ sites in one of q -states (orientations), where a is the lattice parameter that is the distance between two successive sites.

Each circle with a bar represents a dimer of q -state and each open circle is for empty sites. Since in this case there are $L - N_p$ empty sites, it is easy to conclude that this number is equal to

$$\Gamma(N_p, M; L) = q^{N_p} \frac{L!}{N_p! (L - N_p)!}. \quad (2)$$

Taking logarithms and applying Stirling's formula, in the thermodynamic limit ($L \rightarrow \infty$) we get

$$s = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{S}{k_B L} = \rho \ln(q) - \rho \ln(\rho) - (1 - \rho) \ln(1 - \rho), \quad (3)$$

where s is the adimensional entropy per site and $\rho = \rho' / M$ (fraction of occupied sites per dimers $M = 2$).

2.2. Grand-canonical ensemble: transfer matrix technique

In spite of the combinatorial solution, the problem of determining the entropy of dimer chains, with q -states cannot be easily generalized to other lattices, for example two- and three-dimensional lattices. This motivates us to present another way to solve this problem by using the concept of the transfer matrix. Initially, it is necessary to formulate the problem in the grand-canonical ensemble. To define a transfer matrix, we may use lattice gas variables $\delta_i = 0, 1$ associated to the incidence of one dimer in the lattice, such that $\delta_i = 1$, if at least one dimer is between two sites, on the left of the lattice and $\delta_i = 0$, otherwise. In Fig. 2, a possible configuration of the chains is shown.

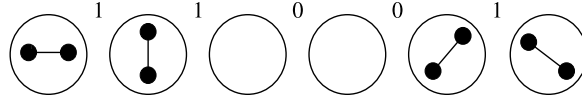


Fig. 2. Section of the lattice in a particular chain configuration. Here we consider $N_p = 4$ chains, $L = 6$ sites and with four different states in this representation.

The transfer matrix for this case is given by

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} 1 & qz^2 \\ 1 & qz^2 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

The construction of this matrix is similar to the polydisperse chains placed on a one-dimensional lattice [27]. The largest eigenvalue of this matrix is

$$\lambda = 1 + qz^2. \quad (5)$$

Assuming that the largest eigenvalue λ of the transfer matrix is not degenerate we will have the density as a function of λ , given by

$$\rho' = \frac{z}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial z}. \quad (6)$$

In the thermodynamic limit, the grand-canonical potential will be given by

$$\Phi = -k_B TL \ln \lambda, \quad (7)$$

and since the entropy S is the partial derivative of Φ with respect to the temperature, we obtain the following expression for the adimensional entropy per site

$$s(\rho') = \ln \lambda - \rho' \ln z. \quad (8)$$

Combining Eqs. (5), (6) and (8) we obtain an expression for the entropy as a function of the density, which is equivalent to Eq. (3).

2.3. Monte Carlo algorithm

In order to obtain the entropy $S = k_B \log \Omega$ as a function of the density ρ , for a finite length L of a linear chain, we generate, by a simple computational program, a histogram represented by a one-dimensional array Ω' with L bins $\{\Omega'[0], \Omega'[1], \dots, \Omega'[L]\}$. The index j in $\Omega'[j]$ represents j occupied sites of a linear chain of L sites indexed by i , such that $i = 1, 2, 3, \dots, L$. For example, $\Omega'[0]$ and $\Omega'[L]$ represent the histogram's heights for an unoccupied chain and a fully occupied chain, respectively. After resetting an accumulator n and all the cells of Ω' , we repeat N_t times (in a loop) the following procedure. A random integer number r_i is generated for each site i of the chain, where $r_i = 0, 1, 2, \dots, q$. If r_i takes the zero value, the accumulator n is increased by one. After doing it for all the L sites, the accumulator n contains the number empty sites, so $\Omega'[L - n]$ must be increased by one.

Then n must be initialized by zero so as to visit again each of the L sites with the random number. After finishing the loop, the heights of the bins of Ω' will be proportional to Ω . Accordingly, we must adequately scale the heights of Ω' so as to get Ω . To plot the entropy, we must take the logarithm of each Ω_j , where $\rho_j = j/L$ is the corresponding density. We have to consider the fact that the number of times the loop is repeated must be great enough. Otherwise it may not fill all the bins of Ω' , especially those having lower density, due to their low probability. So, for $L = 40$, we choose $N_t = 3 \times 10^{11}$. In the next section the MC results for the entropy will be compared with those obtained by the Stirling approximation, which is exact for $\lim_{L \rightarrow \infty}$ (see Eq. (3)). Thus, the relative error of approaching $\ln(L!)$ by $L \ln(L) - L$, is about 2.2%, for $L = 40$.

3. Results

Although the system is athermal (the temperature is not defined), the intensive, but the intensive entropic variables (f/T and μ/T) may be obtained taking partial derivatives of $s(\rho)$. We will obtain the mechanical equation of state explicitly. The physical entropy will be $S = k_B a L s(\rho)$ in a one-dimensional system, with the pressure being replaced by the force f applied to the chain, therefore

$$\frac{f}{T} = \frac{\partial S}{\partial L} = \frac{k_B}{a} \left[s(\rho) - \rho \frac{ds}{d\rho} \right]. \quad (9)$$

The final result is

$$\frac{fa}{k_B T} = -\ln(1 - \rho). \quad (10)$$

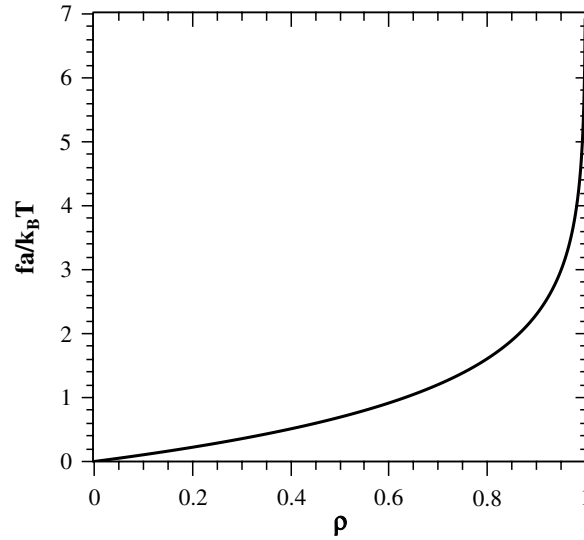


Fig. 3. Mechanical equation of state for dimers.

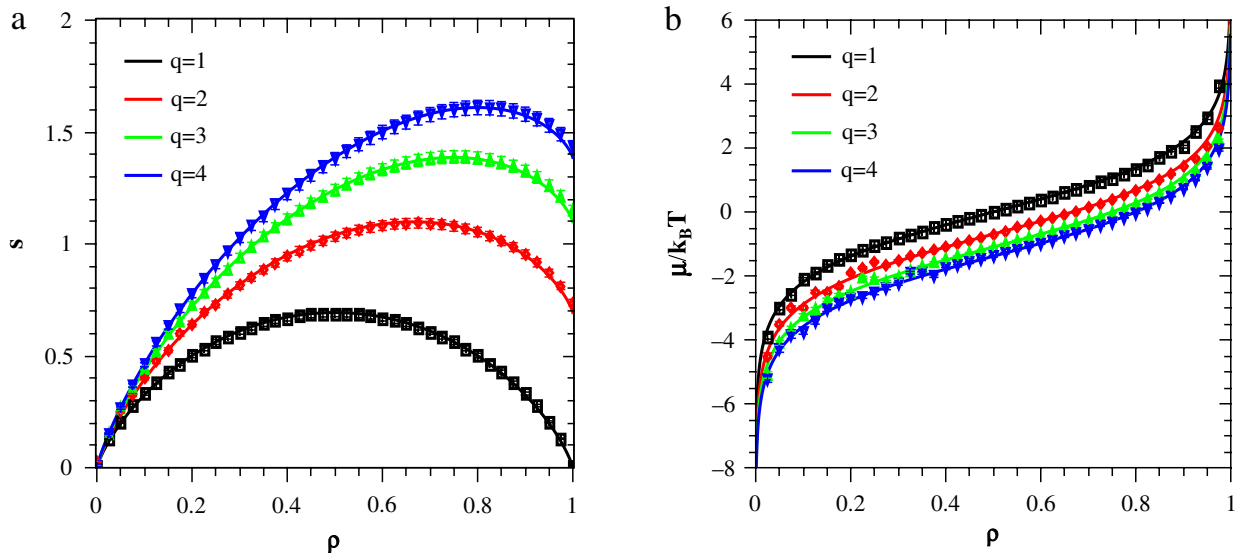


Fig. 4. (a) Entropy as a function of the fraction of occupied sites for dimers chains with q -states between 1 and 4. (b) Chemical potential as a function of the fraction of occupied sites for dimers chains with q -states between 1 and 4. The solid and points lines correspond to the exact and MC results.

In Fig. 3 the equation of state for dimers with q -state is plotted. The linear behavior at low densities and the divergence as $\rho \rightarrow 1$ is apparent. It is interesting to expand the right side of this equation in powers of ρ (limit of low densities), where we have as a result the expression $fa/k_B T \approx \rho$. This term corresponds to the ideal gas result or Clapeyron equation. Note that the equation of state as a function of the density of monomers does not depend of the q .

In Fig. 4(a), some curves of the entropy as a function of the density are shown. The entropy vanishes at $\rho = 0$ and $\rho = 1$, when $q = 1$. The behavior of the entropy has a maximum at a density ρ_m which grows monotonically with the value of q . The density ρ_m of maximum entropy is obtained by the extremizing of the entropy, Eq. (3), being the solution of the equation $\rho_m = q/(1 + q)$.

We can also obtain, the equation for the chemical potential as a function of the fraction of occupied sites for dimer chains. The derivative (negative) of the entropy as a function of the density provides us the following equation

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln(\rho/q) - \ln(1 - \rho). \quad (11)$$

In Fig. 4(b) we present curves for the chemical potential as a function of density. This value diverges in the full occupied lattice limit, being null at the point at which the entropy is maximum. In the limit of low densities have $\mu/k_B T \approx \ln(\rho/q)$, while that for ideal gas limit this value is $\tilde{\mu}/k_B T \approx \ln(\rho)$. The difference between these chemical potential in this limit is

$$\frac{1}{k_B T} (\mu - \tilde{\mu}) = -\ln q. \quad (12)$$

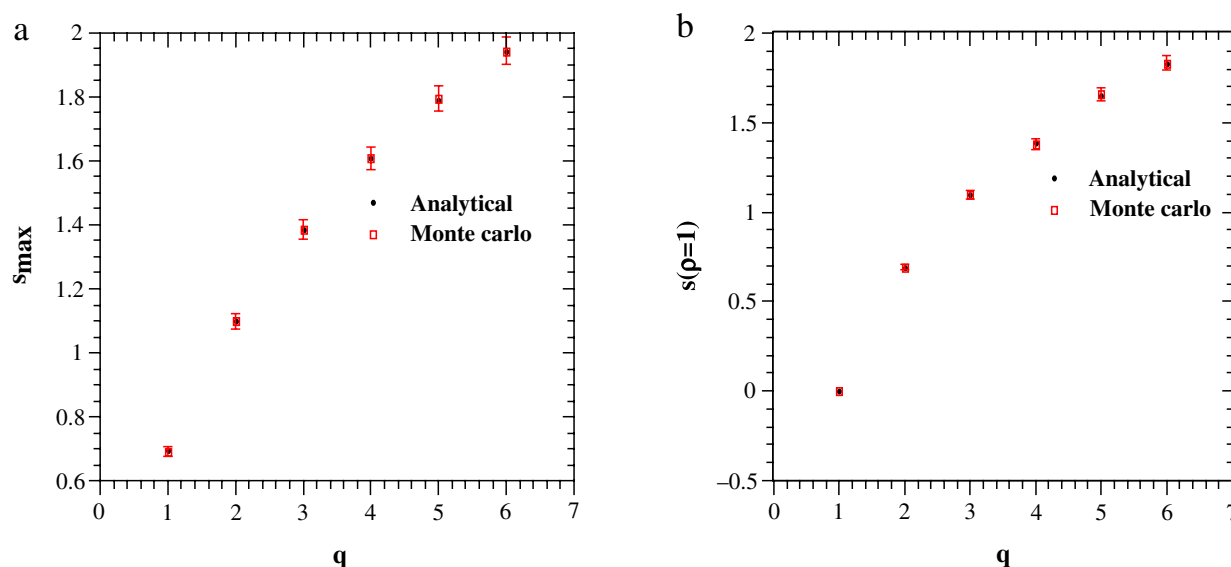


Fig. 5. (a) Maximum entropy and (b) entropy at full coverage as a function of the numbers of states. The vertical bars indicate error and are only shown when they exceed the sizes of the symbols.

Note that for $q = 1$, the dimers gas with q -state behaves as an ideal gas.

Finally, in Fig. 5(a) and (b) are present the location of the maximum entropy and entropy at full coverage as a function of the numbers of states by MC algorithm (the histogram is updated at every trial orientations and the simple computational program is continued up to a finite length $L = 40$, we chose $N_t = 3 \times 10^{11}$) and the procedure adopted here and a comparison with the analytical results. One can see that in the six cases for this procedure the exact results the error bars are very small ($\approx 2.2\%$).

4. Conclusions

In the condensed matter physics one-dimensional models as equilibrium polymerization and living polymers have been studied by the statistical mechanics of phase transitions in liquid sulfur [27]. This model was studied on Bethe [28] and Husimi [29] lattices with coordination $z > 2$. We treat the one-dimensional version of a dimer chain with q -states in an exact form as well as by MC algorithm. Here we considered the entropy of dimer chains placed on a one-dimensional lattice with q -states, as well as the mechanical equation and chemical potential as a function of the density of dimers. We verified that the mechanical equation as a function of the density of monomers does not depend on q . It is interesting to note that these calculations in the grand-canonical ensemble and MC algorithm can be extended to higher dimensions, since the combinatorial calculations are difficult to generalize to more complex lattices.

Acknowledgments

This work was partially supported by CNPq (No. 441621/2014-7) (Edital Universal) and FAPEAM (No. 088/2011) (Programa Primeiros Projetos—PPP) (Brazilian Research Agency).

References

- [1] R.H. Fowler, G.S. Rushbrooke, An attempt to extend the statistical theory of perfect solutions, *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937) 1272–1294.
- [2] M.E. Fisher, Statistical mechanics of dimers on a plane lattice, *Phys. Rev.* 124 (1961) 1664–1672; P.W. Kasteleyn, The statistics of dimers on a lattice. I. The number of dimer arrangements on a quadratic lattice, *Physica (Amsterdam)* 27 (1961) 1209–1225; H.N.V. Temperley, M.E. Fisher, Dimer problem in statistical mechanics—an exact result, *Phil. Mag.* (8) 6 (1961) 1061–1063.
- [3] V. Privman, N.M. Svrakić, Directed Models of Polymers, Interfaces, and Clusters; Scaling and Finite-Size Properties, in: *Lectures Notes in Physics*, vol. 338, Springer, Berlin, 1989.
- [4] P.G. de Gennes, Polymers at an interface; a simplified view, *Adv. Colloid Interface Sci.* 27 (1987) 189–209.
- [5] D. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic, New York, 1983.
- [6] E. Quiroga, A.J. Ramirez-Pastor, Statistical thermodynamics of molecules with multiple adsorption states: application to protein adsorption, *Chem. Phys. Lett.* 556 (2013) 330–335.
- [7] A. Denizli, H. Yavuz, B. Garipcan, M.Y. Arica, Nonporous monosize polymeric sorbents: dye and metal chelate affinity separation of lysozyme, *J. Appl. Polym. Sci.* 76 (2000) 115–124.
- [8] S. Ghose, H. Chase, Expanded bed chromatography of proteins in small diameter columns. I. Scale down and validation, *Bioseparation* 9 (2000) 21–28.
- [9] P. Roach, D. Farrar, C.C. Perry, Interpretation of protein adsorption: surface-induced conformational changes, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8168–8173.
- [10] Y.-S. Lee, M. Mrkish, Protein chips: from concept to practice, *Trends Biotechnol.* 20 (2002) S14–S18.
- [11] H. Zhu, M. Snyder, Protein chip technology, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 7 (2003) 55–63.

- [12] J.M. Nam, C.S. Thaxton, C.A. Mirkin, Nanoparticle-based bio-bar codes for the ultrasensitive detection of proteins, *Science* 301 (2003) 1884–1886.
- [13] D.L. Huber, R.P. Manginell, M.A. Samara, B.-I. Kim, B.C. Bunker, Programmed adsorption and release of proteins in a microfluidic device, *Science* 301 (2003) 352–354.
- [14] G. Steiner, S. Tunc, M. Maitz, R. Salzer, Conformational changes during protein adsorption. FT-IR spectroscopic imaging of adsorbed fibrinogen layers, *Anal. Chem.* 79 (2007) 1311–1316.
- [15] M. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087–1092;
R.J. Glauber, Time dependent statistics of the Ising model, *J. Math. Phys.* 4 (1963) 294–307.
- [16] K. Hukushima, K. Nemoto, Exchange Monte Carlo method and application to spin glass simulations, *J. Phys. Soc. Japan* 65 (1996) 1604–1608.
- [17] U. Wolff, Collective Monte Carlo updating for spin systems, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 361–364;
R.H. Swendsen, J.S. Wang, Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 86–88.
- [18] B.A. Berg, T. Neuhaus, Multicanonical algorithms for first order phase transitions, *Phys. Lett. B* 267 (1991) 249–253;
Multicanonical ensemble: a new approach to simulate first-order phase transitions, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 9–12.
- [19] F. Wang, D.P. Landau, Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 2050–2053.
- [20] A.G. Cunha-Netto, R. Dickman, A.A. Caparica, Two-dimensional lattice polymers: adaptive windows simulations, *Comput. Phys. Comm.* 180 (2009) 583–586;
C.J. Silva, A.G. Cunha-Netto, A.A. Caparica, R. Dickman, Wang–Landau sampling in three-dimensional polymers, *Braz. J. Phys.* 36 (3A) (2006) 619–622;
D.T. Seaton, T. Wüst, D.P. Landau, Collapse transitions in a flexible homopolymer chain: application of the Wang–Landau algorithm, *Phys. Rev. E* 81 (2010) 011802;
T. Wüst, D.P. Landau, Versatile approach to access the low temperature thermodynamics of lattice polymers and proteins, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 178101.
- [21] P.N. Vorontsov-Velyaminov, N.A. Volkov, A.A. Yurchenko, A.P. Lyubartsev, Simulation of polymers by the Monte Carlo method using the Wang–Landau algorithm, *Polym. Sci. Ser. A* 52 (2010) 742–760.
- [22] K. Binder, W. Paul, Recent developments in Monte Carlo simulations of lattice models for polymer systems, *Macromolecules* 41 (2008) 4537–4550.
- [23] A. Ben-Naim, *Thermodynamics for Chemists and Biochemists*, Plenum, New York, 1992, pp. 220–223.
- [24] F.Y. Wu, Potts model of magnetism (invited), *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 2421–2425.
- [25] A.B. Kolomeisky, B. Widom, Model of the hydrophobic interaction, *Faraday Discuss.* 112 (1999) 81–89.
- [26] K. Koga, Hydrophobic effect in the pressure–temperature plane, *J. Chem. Phys.* 121 (2006) 7304–7312.
- [27] J.F. Stilck, M.A. Neto, W.G. Dantas, Polydisperse chains placed on a one-dimensional lattice, *Physica A* 368 (2006) 442–448. See also Refs. [6–8].
- [28] M.A. Neto, J.F. Stilck, Entropy of polydisperse chains: solution on a Bethe lattice, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 184904.
- [29] M.A. Neto, J.F. Stilck, Entropy of polydisperse chains: solution on a Husimi lattice, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 044902.

1 Modern Physics Letters B
2 Vol. 30, No. 0 (2016) 1650378 (12 pages)
3 © World Scientific Publishing Company
4 DOI: 10.1142/S0217984916503784



5 **Thermodynamic properties of rod-like chains:**
6 **Entropic sampling simulations**

7 L. S. Ferreira*, L. N. Jorge*[†], A. A. Caparica*, D. A. Nascimento^{‡,§},
8 Minos A. Neto^{§,¶} and J. R. Sousa[§]

9 **Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás,
10 Av. Esperança s/n, 74.690-900, Goiânia, GO, Brazil*

11 *†Instituto Federal do Mato Grosso - Campus Cáceres,
12 Av. dos Ramires s/n, 78200-000, Cáceres, MT, Brazil*

13 *‡Departamento de Física,
14 Universidade Federal de São Carlos. Rodovia,
15 Washington Luiz, km 235, Caixa Postal 676,
16 13565-905 São Carlos-SP, Brazil*

17 *§Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas,
18 3000, Japiim 69077-000, Manaus-AM, Brazil*

19 *¶minos@pq.cnpq.br*

20 Received 30 May 2016

21 Revised 25 August 2016

22 Accepted 12 September 2016

23 Published

24 In this work, we apply entropic sampling simulations to a three-state model, which has
25 exact solutions in the microcanonical and grand-canonical ensembles. We consider N
26 chains placed on an unidimensional lattice, such that each site may assume one of the
27 three states: empty (state 1), with a single molecule energetically null (state 2), and
28 with a single molecule with energy ε (state 3). Each molecule, which we will treat here
29 as dimers, consists of two monomers connected one to each other by a rod. The thermo-
30 dynamic properties such as internal energy, densities of dimers and specific heat were
31 obtained as functions of temperature, where the analytic results in the microcanoni-
32 cal and grand-canonical ensembles were successfully confirmed by the entropic sampling
33 simulations.

34 *Keywords:* Rod-like chains; entropic sampling simulations; Wang–Landau algorithm.

35

36 **1. Introduction**

37 In recent years, unidimensional models of polymers have received a special atten-
38 tion. By treating a simple version of reality, these models can give us extremely

¶Corresponding author.

L. S. Ferreira et al.

1 relevant information on more complex problems. One of such examples is the prob-
2 lem of polydisperse chains of polymers on an unidimensional lattice.¹ This kind of
3 model is a good example to explain equilibrium polymerization,^{2,3} living polymers⁴
4 and in the phase transition of liquid sulphur.⁵ More recently, this problem has been
5 treated in Bethe⁶ and Husimi⁷ lattices.

6 Water is a special fluid of great biological relevance with many technological
7 applications. Recently, da Silva *et al.*⁸ analyzed the thermodynamics and kinetic
8 unidimensional lattice gas model with repulsive interaction. In this model, the resid-
9 ual entropy and water-like anomalies in density are investigated using matrix tech-
10 nique and Monte Carlo simulations.

11 Another interesting problem is the unidimensional model of a solvent with q
12 orientational states to explain the effects of hydrophobic interaction.⁹ Initially, the
13 model was described by Ben-Naim¹⁰ for a unidimensional model with many states
14 (related to the q state unidimensional Potts model¹¹), which can be adapted to
15 illustrate the entropy of dimer chains placed on an unidimensional lattice with
16 q states.¹² Another example of this type are molecules with multiple adsorption
17 states.¹³ In such models, the thermodynamic functions are used to describe the
18 adsorption of antifreeze proteins onto an ice crystal.

19 In such a scenario, models presenting three states have many applications. For
20 example, the Ising model has been used for a long time as a “toy model” for diverse
21 objectives, as to test and to improve new algorithms and methods of high preci-
22 sion for the calculation of critical exponents in equilibrium statistical mechanics
23 using the Monte Carlo methods as Metropolis,¹⁴ Swendsen–Wang,¹⁵ single his-
24 togram,¹⁶ broad histogram,¹⁷ and Wang–Landau¹⁸ methods. This model has been
25 applied in various fields of science as for example nucleation on complex networks
26 (statistical mechanics),¹⁹ religious affiliation (social systems),²⁰ kinetic model to
27 analyze tax evasion dynamics (econophysics),²¹ drugs as benzodiazepine (biochem-
28 istry),²² deterministic epidemic model (epidemiology),²³ dynamical system for can-
29 cer virotherapy²⁴ (medicine) and kinetic models of molecular association (molecular
30 and cellular biophysics).²⁵

31 We will consider, in this work, a three-state unidimensional system with empty
32 sites, energetically null single molecules, and single molecules with energy ε , where
33 it is important to emphasize that the molecules are noninteracting. In Sec. 2, we
34 present the model and formalisms. The entropic sampling simulations are described
35 in Sec. 3. The results and discussions are presented in Sec. 4. Finally, the last section
36 is devoted to ultimate remarks and conclusions.

37 2. Models and Formalism

38 2.1. Model

39 We consider a unidimensional model, where each molecule consists of two monomers
40 linked by a rod, which we call dimer. The number of dimers may vary as $0 \leq N \leq L$,
41 where L is the lattice size. Each site may assume one of three states, namely, an

Thermodynamic properties of rod-like chains

1 empty site, a molecule energetically null, or a molecule with energy ε . In each case,
 2 the energy of the state is therefore 0, 0, and ε , respectively. In addition, in this
 3 model, there is no interaction between dimers, nor between the monomers that form
 4 the dimers.

5 The Hamiltonian is written as

$$6 \quad \mathcal{H} = \varepsilon \sum_{i=1}^L \delta_{3, q_i}, \quad (1)$$

7 where the sum extends over all sites of the lattice and q_i represents the state of the
 8 site.

9 The ground state consists in the lattice being completely empty or with any
 10 number of dimers energetically null, the next energy level corresponds to a single
 11 dimer with energy ε and any number of dimers energetically null and so on, until
 12 the configuration with maximum energy where each site is occupied by a dimer
 13 with energy ε .

14 In Fig. 1, we show a possible configuration for $L = 9$ and $N = 6$. Each circle
 15 with a horizontal bar represents a dimer energetically null, the circles with verti-
 16 cal bars correspond to dimers with energy ε and the open circles are for empty
 17 sites.

2.2. Microcanonical solution

18 The microcanonical formulation of the model of dimer chains on a unidimensional
 19 lattice with two types of dimers is done as follows. Let N_1 , N_2 , and N_3 be the
 20 fixed numbers of empty sites, dimers with zero energy, and dimers with energy ε ,
 21 respectively. According to (1), the energy of the system can be written as

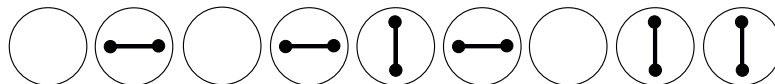
$$22 \quad \mathcal{H} = N_3 \varepsilon. \quad (2)$$

23 The number of ways one can allocate N_1 empty sites, N_2 dimers of type 1, and
 24 N_3 dimers of type 2 on a unidimensional lattice of size L is given by

$$25 \quad \Omega = \frac{L!}{N_1! N_2! N_3!}. \quad (3)$$

26 Let $N = N_2 + N_3$ be the total number of dimers and $U = N_3 \varepsilon$ be the total energy.
 27 We can therefore rewrite the number of configurations (3) as a function of U , N ,
 28 and L as

$$29 \quad \Omega(U, N, L) = \frac{L!}{(L - N)! (N - U/\varepsilon)! (U/\varepsilon)!}. \quad (4)$$



30 Fig. 1. Scheme of a lattice with $L = 9$ sites for a possible configuration. We have here three
 empty sites, three sites occupied by dimers energetically null and three by dimers with energy ε .

L. S. Ferreira et al.

1 Now, calculating the entropy via logarithms and the Stirling's formula, we obtain

$$2 \quad s(u, \rho) = -k_B(1 - \rho) \ln(1 - \rho) - k_B(\rho - u/\varepsilon) \ln(\rho - u/\varepsilon) - k_B(u/\varepsilon) \ln(u/\varepsilon), \quad (5)$$

3 where $s = \frac{S}{L}$ is the entropy per site, k_B is the Boltzmann's constant, $u = \frac{U}{L}$ is the
4 energy per site, and $\rho = \frac{N}{L}$ is the density of dimers.

5 The equations of state in the entropy representation are $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_\rho$ and $-\frac{\mu}{T} =$
6 $\left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_u$, where T is the absolute temperature and μ is the chemical potential. Solving
7 these two equations, we obtain the energy

$$8 \quad u = \frac{\varepsilon e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}}{1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}} \quad (6)$$

9 and the density of dimers

$$10 \quad \rho = \frac{e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}}{1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}} \quad (7)$$

11 as functions of T .

12 **2.3. Transfer matrix technique: Grand-canonical ensemble**

13 In the grand-canonical ensemble, the grand partition function is given by

$$14 \quad \Xi = \sum_j \exp(-\beta \mathcal{H}_j + \beta \mu N_j), \quad (8)$$

15 where $\beta = 1/k_B T$, μ is the chemical potential of the dimer, and the sum is over all
16 possible configurations.

17 Since each state of the system is characterized by a set of lattice variables q_i ,
18 which may assume one of three states, the grand partition function for our model
19 can be written as

$$20 \quad \Xi = \sum_{\{q_i\}} \exp[-\beta \varepsilon N_3 + \beta \mu N] \quad (9)$$

21 OR

$$22 \quad \Xi = \sum_{\{q_i\}} \exp \left[-\frac{\beta \varepsilon}{2} \sum_{i=1}^L (\delta_{3,q_i} + \delta_{3,q_{i+1}}) + \frac{\beta \mu}{2} \sum_{i=1}^L (\delta_{2,q_i} + \delta_{2,q_{i+1}} + \delta_{3,q_i} + \delta_{3,q_{i+1}}) \right], \quad (10)$$

23 where $\{q_i\}$ denotes that the sum runs over all possible configurations and, using
24 periodic boundary conditions, we adopted a double sum over all sites divided by 2 in
25 order to obtain the usual notation of the transfer matrix technique. More concisely,
26 we have
27

$$28 \quad \Xi = \sum_{\{q_i\}} \prod_{i=1}^L T_{q_i \ q_{i+1}}, \quad (11)$$

29 where

$$30 \quad T_{q_i \ q_{i+1}} = \exp \left[-\frac{\beta}{2} (\varepsilon - \mu) (\delta_{3,q_i} + \delta_{3,q_{i+1}}) + \frac{\beta \mu}{2} (\delta_{2,q_i} + \delta_{2,q_{i+1}}) \right]. \quad (12)$$

Thermodynamic properties of rod-like chains

1 The transfer matrix is therefore defined by (12) and can be written as

$$2 \quad T = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & z^{1/2} & (wz)^{1/2} \\ z^{1/2} & z & w^{1/2}z \\ (wz)^{1/2} & w^{1/2}z & wz \end{pmatrix},$$

3 where $z = e^{\mu\beta}$ and $w = e^{-\varepsilon\beta}$. The largest eigenvalue of this matrix is

$$4 \quad \lambda = 1 + z + wz, \quad (13)$$

5 which corresponds to the one site grand-canonical partition function: $\Xi = \lambda^L$.

6 **2.4. Thermodynamic quantities**

7 The grand-canonical potential per site is given by

$$8 \quad \phi = -k_B T \ln \lambda. \quad (14)$$

9 The entropy follows from the equation of state $s = -\frac{\partial \phi}{\partial T}$, and using $\frac{\mu}{k_B T} = \ln z$ and
10 $\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} = \ln wz$, we obtain an expression for the entropy

$$11 \quad s = k_B \ln \lambda - k_B \frac{z(1+w)}{\lambda} \ln z - k_B \frac{wz}{\lambda} \ln w. \quad (15)$$

12 Assuming that the largest eigenvalue of λ of the transfer matrix is not degenerate,
13 the density of dimers as function of λ is written as

$$14 \quad \rho = \frac{z}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial z} = \frac{z(1+w)}{\lambda} \quad (16)$$

15 and using the definition of mean energy in the grand-canonical ensemble

$$16 \quad u = -\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln \lambda}{\partial \mu} = \varepsilon \frac{wz}{\lambda}, \quad (17)$$

17 we can write z and w as functions of ρ and u , respectively and obtain an expression
18 to the entropy identical to (5). By replacing z and λ in (16) and (17), we obtain
19 the same expressions of (7) and (6), respectively, thus confirming the equivalence
20 between the microcanonical and the grand-canonical formalisms.

21 From (9), it follows that $\bar{N}_3 = -\frac{L}{\beta} \frac{\partial \ln \lambda}{\partial \varepsilon}$ giving

$$22 \quad n_3 = \frac{\bar{N}_3}{L} = \frac{wz}{\lambda} = \frac{e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}}{1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}}, \quad (18)$$

23 and using (16), we have

$$24 \quad n_2 = \rho - n_3 = \frac{z}{\lambda} = \frac{e^{\mu/k_B T}}{1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}} \quad (19)$$

25 and

$$26 \quad n_1 = 1 - \rho = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}}. \quad (20)$$

L. S. Ferreira et al.

1 The specific heat can be obtained from the definition $c = \frac{du}{dT} - \mu \frac{d\rho}{dT}$, giving

$$2 \quad c(T, \varepsilon, \mu) = \frac{e^{\mu/k_B T} (\varepsilon - \mu)^2 e^{-\varepsilon/k_B T} + \varepsilon^2 e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T} + \mu^2}{k_B T^2 (1 + e^{\mu/k_B T} + e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T})^2} \quad (21)$$

3 with an explicit dependence on T , ε and μ . It is noteworthy that (21) is invariant
4 with respect to permutation of the variables ε and μ .

5 3. Simulations

6 We apply to our model an entropic sampling simulation based on Wang–Landau
7 sampling,¹⁸ taking into account the improvements prescribed in Refs. 26 and 27.
8 Our model has two degrees of freedom: the energy U and the total number of
9 dimers N . Accordingly, we should seek a joint density of states $g(U, N)$. We define
10 a unidimensional lattice of length L and each site can be in any of three states: (1)
11 empty, (2) occupied by an energetically null dimer, and (3) filled by a dimer with
12 energy ε . A trial move is defined as giving sequentially to each site the possibility
13 of changing with identical probability to any new state, including remaining in the
14 same state. A Monte Carlo sweep is defined as a sequence of L trial moves. At the
15 beginning of the simulation, we set $g(U, N) = 1$ for all energy levels and numbers
16 of particles. The random walk runs through all the energy levels and numbers of
17 particles with a probability

$$18 \quad p(U \rightarrow U', N \rightarrow N') = \min \left\{ \frac{g(U, N)}{g(U', N')}, 1 \right\}, \quad (22)$$

19 where U, N and U', N' are the energies and numbers of particles of the current
20 and the new attempting configuration. The density of states and the histogram
21 are updated after each Monte Carlo step and the histogram is considered flat if
22 $H(U, N) > 0.8 \langle H \rangle$ for all energies and numbers of particles, where $\langle H \rangle$ is an average
23 over energies and numbers of particles. In order to estimate the mean values of the
24 number of dimers of each type and of the empty sites, we accumulate microcanonical
25 averages of these quantities, but these sums begin only from the 7th Wang–Landau
26 level onwards.²⁶ The simulations were halted using the checking parameter that
27 verifies the convergence of the peak of the heat capacity to a steady value.²⁷ The
28 grand-canonical averages of any thermodynamic variable A can be calculated as

$$29 \quad \bar{A}(T, \mu) = \frac{\sum_{U, N} \langle A \rangle_{U, N} g(U, N) e^{-\beta(U - \mu N)}}{\sum_{U, N} g(U, N) e^{-\beta(U - \mu N)}}, \quad (23)$$

30 where $\langle A \rangle_{U, N}$ is the microcanonical average accumulated during the simulations.

31 4. Results and Discussion

32 As described in Sec. 2, the thermodynamic properties of our model are size inde-
33 pendent. In our simulations, we tested if the lattice size affects the error bars by
34 estimating the temperature of the maximum of the specific heat for different sizes.

Thermodynamic properties of rod-like chains

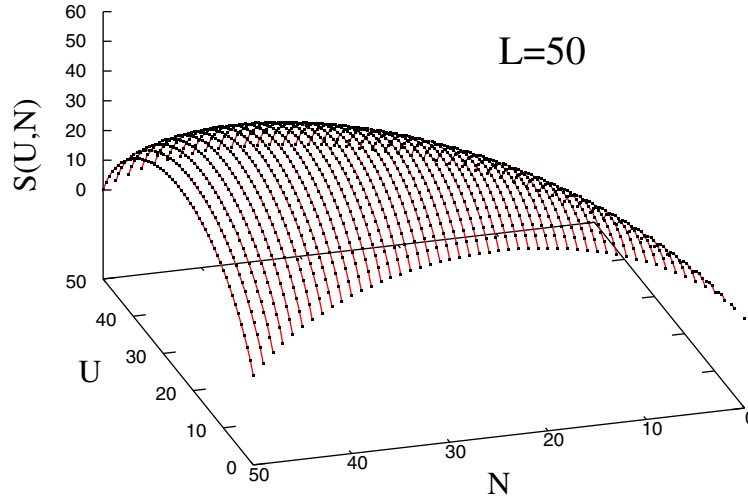


Fig. 2. (Color online) Logarithm of the density of states for $L = 50$ calculated analytically (lines) and obtained by entropic simulations (dots) for ten independent runs.

1 We found out that the results are similar for all sizes from $L = 50$ to $L = 500$
 2 with similar error bars, while the CPU time increases from a few minutes to many
 3 days. Therefore, in this study, we chose the lattice size $L = 50$ because it presents
 4 a smaller number of states leading to a better visualization of the density of states.
 5 To obtain analytic results for the entropy $S(U, N)$, we take the logarithm of (4),
 6 with the energy varying from $U = 0$ to $U = N$, where we set $\varepsilon = 1$, and the number
 7 of dimers varying from $N = 0$ to $N = 50$. The entropic simulations were performed
 8 following the prescriptions of Sec. 3. In Fig. 2, we present a comparison between the
 9 two ways of obtaining the density of states, where the continuous lines represent the
 10 analytical solution and the dots are the average over ten independent runs. We can
 11 see that the lines and the dots coincide within very small error bars. Once we obtain
 12 the density of states we can calculate any thermodynamic average using (23).

13 In Fig. 3, we present the dependence of the density of dimers on the temperature
 14 for $\mu = 1$ and $\varepsilon = 0, 0.5, 1$. At $T = 0$, all sites are occupied by dimers and the
 15 density of dimers decreases with increasing temperature and this decrease is more
 16 pronounced for larger ε .

17 In Fig. 4, we show the temperature dependence of the density of dimers for $\varepsilon = 1$
 18 and $\mu = 0, 0.5, 1$. At zero temperature, all sites are occupied if $\mu \neq 0$, but for $\mu = 0$
 19 half lattice is empty. The density of dimers decreases with temperature for $\mu \neq 0$
 20 and this decrease is more pronounced for smaller μ . Nevertheless, for $\mu = 0$, the
 21 density of dimers increases with temperature. In all situations, $\rho \rightarrow 2/3$ as $T \rightarrow \infty$.

22 Figure 5 shows the densities of empty sites n_1 , energetically null dimers n_2 and
 23 energetic dimers n_3 when $\mu = \varepsilon$. At zero temperature, all sites are occupied by
 24 energetically null dimers. The number of empty sites and energetic dimers increases
 25 equally with increasing temperature while n_2 decreases.

L. S. Ferreira et al.

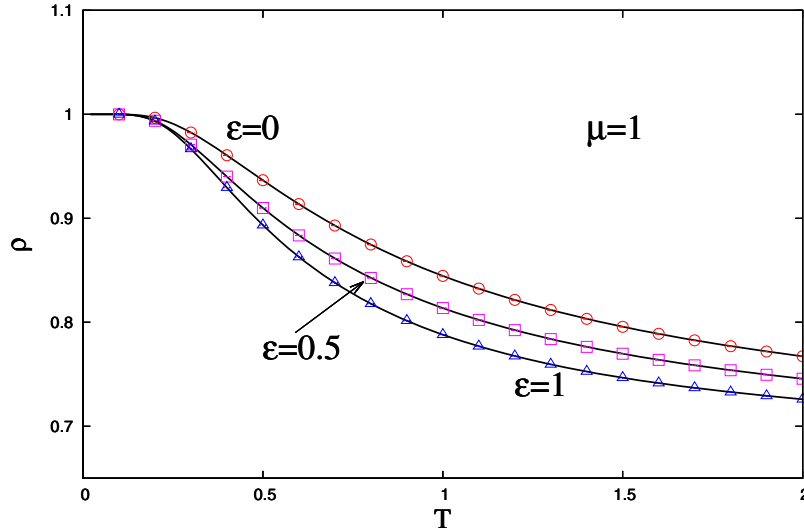


Fig. 3. (Color online) Dependence of the density of dimers on the temperature for $\mu = 1$ and $\varepsilon = 0, 0.5, 1$. The lines represent the exact results and the dots the simulations.

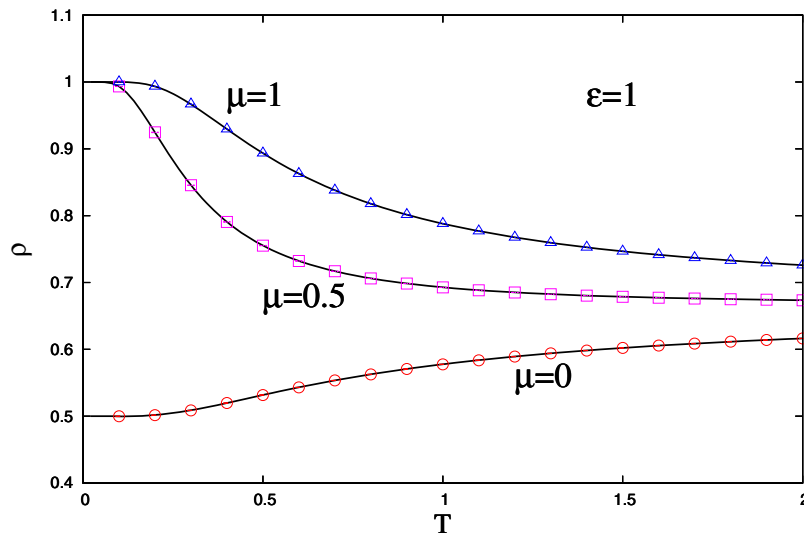


Fig. 4. (Color online) Dependence of the density of dimers on the temperature for $\varepsilon = 1$ and $\mu = 0, 0.5, 1$. The lines represent the exact results and the dots the simulations.

1 In Fig. 6, we show the behavior of the densities n_1 , n_2 and n_3 for different val-
 2 ues of ε and μ . If $\varepsilon = 0$, at $T = 0$ the lattice is equally fulfilled by both types of
 3 dimers, since in fact in this case they are energetically equivalent. When $\mu = 0$, at
 4 zero temperature the lattice is half empty and the other half is occupied by dimers
 5 energetically null. With increasing temperature the density of energetic dimers

1st Reading

Thermodynamic properties of rod-like chains

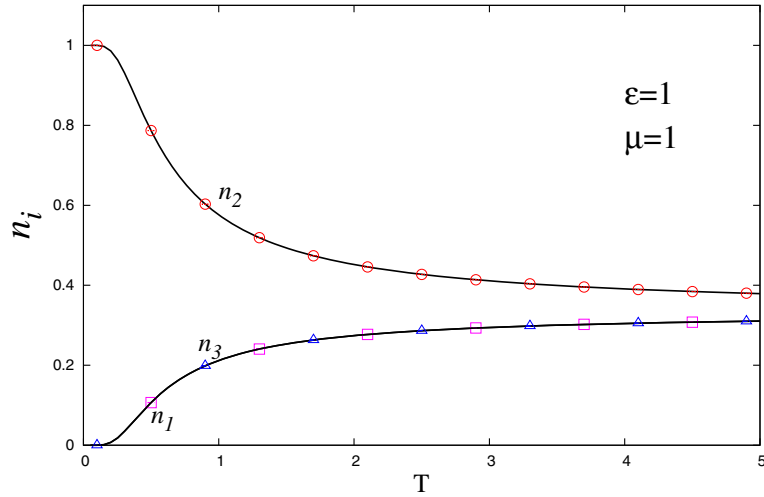


Fig. 5. (Color online) Temperature dependence of the densities of dimers n_2 and n_3 , and the density of empty sites n_1 . The lines represent the exact results and the dots the simulations.

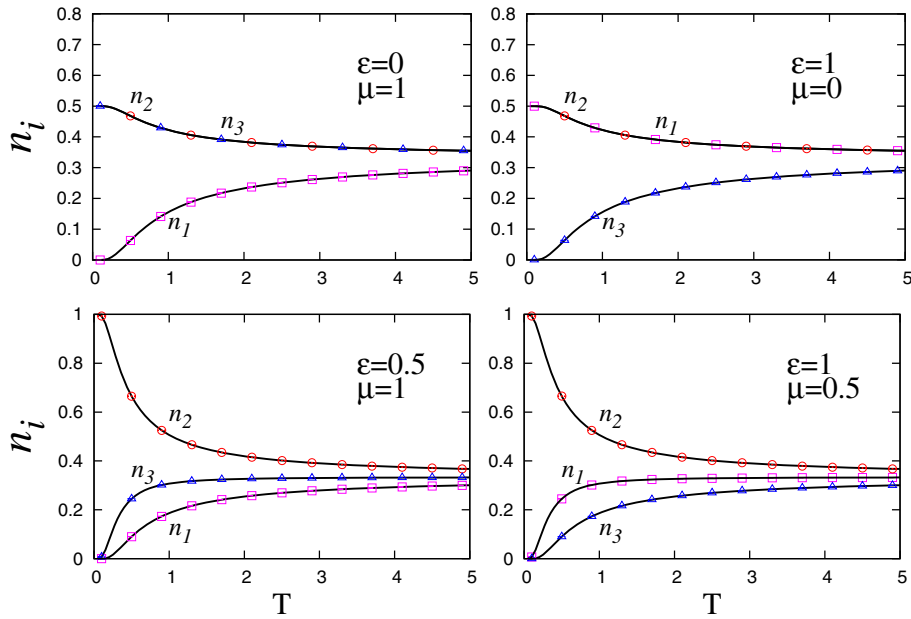


Fig. 6. (Color online) Dependence on temperature of the densities n_1 , n_2 and n_3 for different values of ε and μ . The lines represent the exact results and the dots the simulations.

- 1 increases and the number of empty sites and dimers energetically null decreases
- 2 equally. When both μ and ε are not null, at $T = 0$ the lattice is completely fulfilled
- 3 by dimers energetically null. The increase of temperature favors the increase of the
- 4 density of energetic dimers if $\varepsilon < \mu$ or empty sites, if $\varepsilon > \mu$. All three densities

L. S. Ferreira et al.

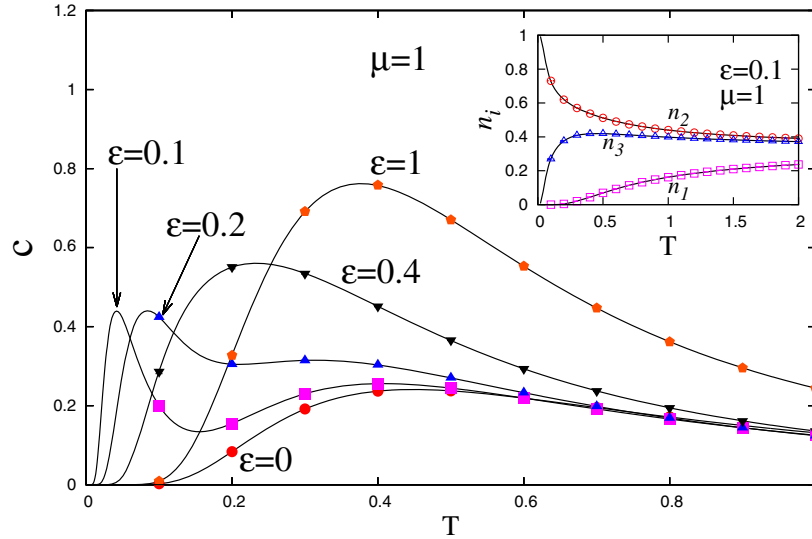


Fig. 7. (Color online) Specific heat per site for $\mu = 1$ and $\epsilon = 0, 0.1, 0.2, 0.4$, and 1. The continuous lines represent the exact analytic results and the symbols are the mean over ten independent runs for $L = 50$. In the inset, we show the dependence of n_1 , n_2 , and n_3 with temperature for $\mu = 1$ and $\epsilon = 0.1$, where it is evident the sudden increase of the density of energetic dimers at low temperatures.

1 n_1 , n_2 and n_3 tend to $1/3$ when the temperature tends to infinite, so that at high
 2 temperatures the lattice is equally occupied by energetic dimers, energetically null
 3 dimers and vacancies.

4 Finally, in Fig. 7, we depict plots of the specific heat with $\mu = 1$ and $\epsilon =$
 5 $0, 0.1, 0.2, 0.4$ and 1. The continuous lines represent the exact analytic results given
 6 by (21), and the symbols are the mean over ten entropic sampling results for the
 7 specific heat expressed in terms of energy fluctuations

$$8 \quad c = \frac{1}{LT^2}(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2), \quad (24)$$

9 where $E = U + \mu N$. The agreement with the exact results is excellent and the error
 10 bars are less than the symbols. An interesting effect one can observe is the emergence
 11 of a peak of the specific heat at low temperatures when $\epsilon \ll \mu$. This collective
 12 behavior is due to the low energetic cost of the particles entering the system. In
 13 the bottom-left of Fig. 6, we see the increase of n_3 with increasing temperature.
 14 In the inset of Fig. 7, we show the plots of n_i for $\mu = 1$ and $\epsilon = 0.1$. The sudden
 15 increase of n_3 is evident. At the end of Sec. 2.4, we pointed out that (21) is invariant
 16 under permutation of ϵ and μ . As a result, if we set $\epsilon = 1$ and plot the specific
 17 heat for $\mu = 0.1, 0.2, 0.4$, and 1, we obtain an identical graph with the first sharp
 18 peak occurring for $\mu = 0.1$ at low temperatures. In this case, as can be observed at
 19 bottom-right of Fig. 6, we have a pronounced increase of vacancies (decrease of the

1 dimer density) at low temperatures for $\mu \ll \varepsilon$. Since $c = \frac{du}{dT} - \mu \frac{dp}{dT}$, we see that the
2 first term is dominant when $\varepsilon \ll \mu$, while the second prevails when $\mu \ll \varepsilon$.

3 5. Conclusions

4 Unidimensional models of polymers as the problem of polydisperse chains of poly-
5 mers,¹ kinetic unidimensional lattice gas model with repulsive interaction⁸ and the
6 model of a solvent with q orientational states to explain the effects of hydrophobic
7 interaction⁹ are some examples of statistical mechanics models that can illustrate
8 some real problems applications.

9 We carried out entropic sampling simulations of a simple unidimensional model
10 of molecules that are constituted of a rod and two monomers (dimers), which
11 has exact solutions in both the microcanonical and the grand-canonical ensembles,
12 where we have shown the equivalence between ensembles.

13 We have obtained quite accurate simulational results as compared with the
14 available analytical exact expressions for the thermodynamic properties such as
15 entropy, densities of dimers, and specific heat. The specific heat exhibits the typical
16 behavior of a tail proportional to $1/T^2$ in the high temperatures limit. Another
17 important point is that as $T \rightarrow 0$ the specific heat also tends to zero, not violating
18 the third law of thermodynamics. The specific heat as a function of temperature
19 presents a second rounded maximum, when $\varepsilon \ll \mu$ or a unique rounded maximum,
20 when $\varepsilon \sim \mu$. This effect is known as a “Schottky hump” that when observed in
21 experimental situations is a hint that there are two privileged states in the system
22 as is the case in our model.

23 Finally, the entropic sampling simulation applied to our model proved to be
24 very efficient when compared with the analytical results indicating that it can be
25 adopted in the future to more complex systems such as, for instance, a general-
26 ization of the model of a solvent with q orientational states to explain the effects
27 of hydrophobic interaction⁹ and the thermodynamics and kinetic gas model with
28 repulsive interaction⁸ in bi- and tri-dimensional systems.

29 Acknowledgments

30 We acknowledge the computer resources provided by LCC-UFG and IF-UFMT.
31 L. N. Jorge acknowledges the support by FAPEG and L. S. Ferreira the support by
32 CAPES.

33 References

- 34 1. J. F. Stilck *et al.*, *Physica A* **368** (2006) 442.
- 35 2. J. C. Wheeler *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 1748.
- 36 3. J. C. Wheeler and S. J. Pfeuty, *Phys. Rev. A* **24** (1981) 1050.
- 37 4. J. Dudowicz *et al.*, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 7116.
- 38 5. S. C. Greer, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 5413.
- 39 6. M. A. Neto and J. F. Stilck, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 184904.

L. S. Ferreira et al.

- 1 7. M. A. Neto and J. F. Stilck, *J. Chem. Phys.* **138** (2013) 044902.
- 2 8. F. B. V. da Silva *et al.*, *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 144506.
- 3 9. A. B. Kolomeisky and B. Widom, *Faraday Discuss.* **112** (1999) 81.
- 4 10. A. Ben-Naim, *Thermodynamics for Chemists and Biochemists* (Plenum, New York,
5 1992).
- 6 11. F. Y. Wu, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 2421.
- 7 12. D. A. do Nascimento *et al.*, *Physica A* **424** (2015) 19.
- 8 13. E. Quiroga and A. J. Ramirez-Pastor, *Chem. Phys. Lett.* **556** (2013) 330.
- 9 14. N. Metropolis *et al.*, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1087.
- 10 15. R. H. Swendsen and J.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 86.
- 11 16. A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2635.
- 12 17. P. M. C. de Oliveira *et al.*, *Braz. J. Phys.* **26** (1996) 677.
- 13 18. F. Wang and D. P. Landau, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 2050.
- 14 19. H. Chen and C. Shen, *Physica A* **424** (2015) 97.
- 15 20. M. McCartney and D. H. Glass, *Physica A* **419** (2015) 145.
- 16 21. N. Crokidakis, *Physica A* **414** (2014) 321.
- 17 22. P. Polc *et al.*, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **321** (1986) 260.
- 18 23. V. Capasso and G. Serio, *Math. Biosci.* **42** (1978) 43.
- 19 24. D. Dingli *et al.*, *Math. Biosci.* **199** (2006) 5.
- 20 25. M. B. Jackson, *Molecular and Cellular Biophysics* (Cambridge University Press, 2006).
- 21 26. A. A. Caparica and A. G. Cunha-Netto, *Phys. Rev. E* **85** (2012) 046702.
- 22 27. A. A. Caparica, *Phys. Rev. E* **89** (2014) 043301.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Pichot, F. Spyropoulos, I.T. Norton, *J. Colloid Interface Sci.* **377**, 396 (2012).
- [2] M. Nierlich, J. P. Cotton, B. Farnoux, *J. Chem. Phys.* **69**, 1379 (1978).
- [3] I. Nishio, S. T. Sun, G. Swislow, T. Tanaka, *Nature* **281**, 208 (1979).
- [4] P. J. Flory, *Principles of Polymers Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, (1969).
- [5] P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*,(Cornell, Ithaca, 1979). S. Ghose, H. Chase, *Bioseparation* **9**, 21 (2000).
- [6] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [7] P. J. Flory, *Proc. R. Soc.*, **234**, 60 (1956).
- [8] P. W. Kasteleyn, *Physica*, **27** 1209 (1961).
- [9] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **9**, 660 (1941).
- [10] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **10** 31 (1942).
- [11] M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **10** , 151 (1942).
- [12] M. L. Huggins, *Ann. N.Y. Acad. Sex.* **9** , 440 (1941).
- [13] M. L. Huggins, *Ann. N.Y. Acad. Sex.* **44** , 431 (1943).
- [14] M. L. Huggins, *Ann. N.Y. Acad. Sex.* **43** , 1 (1942).
- [15] J. F. Nagle, *Phys. Rev.* **152**, 190 (1966).
- [16] D. S. Gaunt, *Phys. Rev.* **179**, 174 (1966).

- [17] B. Duplantier, *Renormalization and Conformal Invariance for Polymers*. In: H. Van Beijeren, *Fundamental Problems in Statistical Mechanics VII*. Elsevier Science, (1990).
- [18] A. Nemirovsky, M. D. Coutinho, *Physical Review A* **39**, 3120 (1989).
- [19] M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Oxford University Press, (1996).
- [20] Pedro Victor Renault de Barros, **Entropia de Cadeias Polidispersas na Rede Quadrada**, DissertaçãŁo de Mestrado, UFF - (2011).
- [21] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, (2002).
- [22] A.J. Guttmann, A.R. Conway, *Square Lattice Self-Avoiding Walks and Polygons*, *Annals of Combinatorics* **5**, 319 (2001).
- [23] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **17**, 303 (1949).
- [24] S. R. A. Salinas, *Int. a Fis. Estatística*, EdUSP, (1997).
- [25] H. A. Kramers, G. H Wannier. *Phys. Rev.* **60**, 252 (1941).
- [26] E. Ising, *Zeitschrift Für Physik.* **31**, 253 (1925).
- [27] B. Derrida, *Journal of Physics A* **14**, L5 (1981).
- [28] M. Fisher, *Physical Review* **124**, 1664 (1961); H. N. V. Temperley, M. Fisher, *Philosophal Magazine* **6**, 1061 (1961).
- [29] J. F. Stilck, W. G. Dantas, *Rev. Bras. Ens. Fis.* **26**, 407 (2004).
- [30] A. Ghosh, D. Dhar, *Europhysics Letters* **78**, 20003 (2007).
- [31] J. W Evans, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1281 (1993).
- [32] R. H. Fowler, G. S. Rushbrooke . *Trans. Faraday. Soc.* **33**, 1272 (1937).
- [33] N. Källrot, M. Dahlqvist, P. Linse, *Macromolecules* **42**, 3641 (2009).
- [34] E. Quiroga, A.J. Ramirez Pastor, *Chem. Phys. Let.* **556**, 330 (2013).
- [35] A. Denizli, H. Yavuz, B. Garipcan, M. Yakup Arica, *J. Appl. Polym. Sci.* **76**, 115 (2000).
- [36] Y.-S. Lee, M. Mrkish, *Trends Biotechnol***20**, 14 (2002).

- [37] A. B. Kolomeisky, B. Widom, *Faraday Discuss* **102**, 81 (1999).
- [38] T. S. Chang, *Proceeding of Royal Society. (London)* **A169**, 512 (1939); *Proceeding of the Cambridge Philosophical Society* **35**, 265 (1939); J. K. Roberts, A. R. Miller, *Proceeding of the Cambridge Philosophical Society* **35**, 293 (1939);
- [39] H. A. Kramers, G.H. Wannier, *Physical Review* **60**, 252 (1941).
- [40] Shao-Hua Qu, L. Zhua, *Physics Letters A* **372**, 5918, (2008).
- [41] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books, 2a ed. (2000).
- [42] D. H. E. Gross, *Microcanonical Thermodynamics: Phase Transitions in Small Systems*, Lecture Notes in Physics **66**, World Scientific, Singapore, (2001).
- [43] D. H. E. Gross, *Phys. Rept.* **279**, 119 (1997).
- [44] D. H. E. Gross, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 863 (2002).
- [45] F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005).
- [46] R. S. Berry, B. M. Smirnov, *Phys. Uspekhi* **52**, 137 (2009).
- [47] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, (2002).
- [48] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schuth. *Angewandte Chemie-International Edition* **46**, 1222 (2007).
- [49] Y. Jun, J. Seo, J. Cheon, *Acc. Chem. Res.* **41**, 179 (2008).
- [50] I. Willner, B. Willner, *Nano Lett.* **10**, 3805 (2010).
- [51] L. H. Liang, B. Li, *Phys. Rev. B* **73**, 153303 (2006).
- [52] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* **36**, 3182 (1962).
- [53] M. A. Carignano, I. Gladich, *EPL* **90**, 63001 (2010).
- [54] E. N. Miranda, S. D. Bertoldi, *European Journal of Physics* **34**, 1075 (2013).
- [55] J. F. Stilck et al., *Physica A* **368**, 442 (2006).
- [56] F. B. V. Silva et al., *J. Chem. Phys.* **142**, 144506 (2015).
- [57] D. A. Nascimento et al, *Physica A* **424**, 19 (2015).

- [58] L. S. Ferreira, L. N. Jorge, A. A. Caparica, D. A. Nascimento, M. A. Neto, J. R. Sousa, *Modern Physics Letters B* **30**, 2016.
- [59] C.J. Thompson, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. por C. Domb e M.S. Green **1**, (Academic Press), (1972).