

Universidad Nacional de San Luis

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales

Departamento de Física

Cálculo de entropía configuracional en sistemas discretos de partículas interactuantes

Aspirante al grado de Lic. en Física: Federico José Romá

Director : Dr. José Luis Riccardo

Co-director : Dr. Antonio José Ramirez-Pastor

San Luis

2000

A mis padres;
A mis hermanas.

ANTE LA LEY

Ante la Ley hay un guardián. Un campesino se acerca a este guardián y le ruega que lo deje entrar. El guardián dice que ahora no puede franquearle el paso. El campesino reflexiona un momento y pregunta si podrá entrar más tarde.

¾ Es posible ¾ contesta el guardián ¾, pero no ahora.

La puerta de la Ley está abierta, como siempre; el guardián se aparta un poco y el campesino se agacha para mirar a través de ella hacia el interior. El guardián se ríe al verlo y le dice:

¾ Si tanto te atrae, trata de entrar a pesar de mi prohibición. Pero ten presentes mis palabras: soy poderoso, pero soy el guardián más insignificante. En las estancias que se suceden hay guardianes cada vez más poderosos. Ya la visión del tercero es tan insoportable que ni siquiera yo la puedo aguantar.

El campesino no ha pensado nunca toparse con semejantes dificultades; él cree que la Ley debe ser asequible para todos, en todo momento, pero ahora, cuando se fija mejor en este guardián de larga pelliza, de gran nariz puntiaguda y de rala y negra barba a lo tártaro, piensa que lo mejor es esperar, hasta que se le permita entrar. El guardián le alcanza un banquito y lo deja sentarse al lado de la puerta. Y allí permanece sentado días y años. Hace muchos intentos de entrar, fatigando al guardián con sus súplicas. En numerosas ocasiones, el guardián lo somete a pequeños interrogatorios, preguntándole por su tierra natal y por muchas otras cosas, pero sus preguntas son frías, desinteresadas, como las que hacen los grandes señores. Y al final el guardián siempre repite que aún no le puede franquear el paso. El campesino, que se ha equipado convenientemente para su viaje, utiliza todo lo que trae, por valioso que sea, para sobornar al guardián. Este no rechaza nada, diciendo:

¾ Sólo te lo acepto para que no creas que no has hecho todo lo que puedes.

A lo largo de muchos años, el campesino observa casi ininterrumpidamente al guardián. Se olvida de los demás guardianes. El primero le parece el único obstáculo que le impide el acceso a la Ley. Maldice su presencia, durante los primeros años sin contemplaciones y en voz alta, pero luego, al hacerse más viejo, sólo rezongando para sí. Empieza a chochear y, tras pasar tantos años escudriñando al guardián, habiendo descubierto las pulgas que pupulan en su cuello, les ruega que lo ayuden a ablandarlo. Por último, se le debilita la vista. Ya no sabe si anochece o lo engañan los ojos. Pero en medio de la oscuridad percibe ahora un resplandor que emana de la puerta de la Ley. Su vida se agota. Antes de morir, todas las experiencias de ese largo período se condensan en su cabeza, en una sola pregunta que aún no ha formulado al guardián. Le hace señas, para que se agache, porque su propio cuerpo, ya endurecido, no le permite incorporarse. El guardián tiene que inclinarse profundamente sobre él, pues el hombrecito se ha encogido mucho.

¾ ¿Qué es lo que todavía quieres saber? ¾ pregunta el guardián ¾, eres insaciable.

¾ Todos aspiran a la Ley ¾ dice el hombre ¾. ¿Cómo se explica entonces que, en tantos años, sólo yo haya pedido entrar en ella?

El guardián se da cuenta de que el hombre está a punto de morir y, para que aún lo pueda oír, le grita al oído:

¾ Nadie más podía entra aquí, porque esta entrada era sólo para ti. Ahora mismo la cierro.

Franz Kafka

Agradecimientos

Es importante aprovechar las oportunidades que brinda la vida para manifestar los sentimientos que uno tiene hacia la gente querida. Para terminar de redactar esta tesis, he tenido que realizar la difícil tarea de hurgar en mi memoria e interrogar una y otra vez a mi corazón.

Le agradezco a mi **madre** su incondicional apoyo, su ayuda imprescindible en los momentos más duros de mi vida y su tolerancia a las decisiones tan absurdas y arrebatadas de su hijo.

A mis hermanas, **María Celeste** y **María Eugenia**, por haber tolerado tanto tiempo la desatención, la distancia y la dureza de su hermano mayor.

A **Antonio José**, por asumir el difícil papel de ser a la vez mi hermano mayor, mi profesor, mi amigo y mi compañero de trabajo.

A **Evelina, Lucía** y **Rocío**, por haberme abierto las puertas de su casa y por aceptar mi adopción incondicionalmente.

A mi abuela **Victoria**, por alentarme a seguir estudiando y por estar presente hoy en mi corazón cuando uno requiere tanto amor de los seres queridos.

A **María Victoria, José** y **Federico**, ese niño que tanto queremos y que el destino lo ha situado a muchos kilómetros de aquí.

A mi director, amigo y compañero **José Luis Riccardo**, por su ejemplo de trabajo, su inigualable predisposición, su incondicionalidad y su tolerancia varios órdenes de magnitud mayor que la mía.

A **Victor**, mi profesor, con quien increíblemente nunca estoy de acuerdo en nada, sin que eso afecte en lo absoluto nuestra amistad ni nuestro trabajo.

A **Marcelo** y **Valeria**, por haberme dado siempre un lugar de privilegio en su casa y por ofrecerme una amistad tan sólida que no ha podido ser quebrantada por ninguna de mis desatenciones y errores absurdos.

A **Charly, Cloti, Inés** y **Fernando**, por haber tenido el valor de darles un hogar a **Paulo** y **Victoria**.

A **Felix**, un gran compañero y amigo, quien me ha demostrado innumerables veces que puedo contar con él tanto en las buenas como en las malas.

A mis grandes amigos, compañeros y confidentes, **Lalo, Ana Benavente, Daniel, Andrea Gomez, Diego, Andrea Vallone, Roly, Chelco** y **Ghandi**.

A mis amigos de estudio que la vida nos mantiene a casi todos separados por grandes distancias, **Darío, Zulema, Silvia, Marcelo Esquer, Maxi y Bárbara.**

A **Pablo Guerstein**, por no olvidar sus principios. Sin saberlo, me dio un gran impulso para iniciar y concluir este trabajo.

A mis compañeros del grupo y de la universidad, **Juan Pablo, Marcos, Sergio, Karim, Mónica, Ana Vidales, Timmy, Rodolfo, Cristina Puigdengolas, Giorgio, Antonio, Mariana, Rubén y Adriana.**

A **Inti y Margarita** que son la luz de mis ojos.

Y a la **Universidad Nacional de San Luis**, por haberme permitido acceder a una educación libre y gratuita.

A todos ellos mi sincero agradecimiento y reconocimiento por haberme ayudado a luchar y vencer a los terribles guardianes que custodiaban las puertas de mi vida. Hoy atravieso una más; inspirado y alentado por el cariño de todos ellos, los co-autores de mis mayores logros.

Índice

Introducción	Pág. 1
Capítulo 1: La función entropía	Pág. 4
1.1 El postulado estadístico de entropía	Pág. 5
1.2 La entropía de Tsallis	Pág. 7
1.3 Sumario	Pág. 7
Capítulo 2: Cálculo de entropía mediante simulación numérica	Pág. 8
2.1 Método de Salsburg	Pág. 9
2.2 Método de integración termodinámica	Pág. 10
2.3 Método de coincidencias o método de Ma	Pág. 12
2.4 Acceptance Ratio Method	Pág. 15
2.5 Umbrella Sampling	Pág. 16
2.6 Método de los estados locales o método de Meirovitch	Pág. 18
2.7 Sumario	Pág. 19
Capítulo 3: Cálculo numérico de estados de referencia	Pág. 21
3.1 K-meros adsorbidos sobre una red lineal de sitios	Pág. 22
3.2 Cálculo numérico de estados de referencia	Pág. 25
3.3 Definición general del sistema ficticio	Pág. 29
3.4 Sumario	Pág. 33

Capítulo 4: Cálculo de entropía en dos dimensiones **Pág. 34**

4.1 Sistema ficticio de dímeros en dos dimensiones **Pág. 34**

4.2 Simulación de Monte Carlo en la asamblea canónica **Pág. 37**

4.3 Resultados de simulación de dímeros int. adsorbidos sobre una red cuadrada **Pág. 39**

4.4 Sumario **Pág. 47**

Capítulo 5: Aproximaciones analíticas de estados de referencia

Pág. 48

5.1 Aproximación de la entropía mediante cálculos factoriales **Pág. 49**

5.2 Expansión en coeficientes del Virial **Pág. 52**

5.3 El balance de ocupación **Pág. 55**

5.4 Aproximación de la entropía empleando el balance de ocupación **Pág. 58**

5.5 Expansión de la fugacidad hasta el tercer coeficiente del Virial **Pág. 64**

5.6 Sumario **Pág. 66**

Conclusiones **Pág. 67**

Apéndice A: Entropía calculada a partir de la expansión de la fugacidad hasta el segundo coeficiente del Virial **Pág. 71**

Apéndice B: Cálculo de S_0 y S_1 empleando el balance de ocupación **Pág. 72**

Apéndice C: Cálculo de S_3 empleando el balance de ocupación **Pág. 73**

Apéndice D: Expansión de la fugacidad hasta el tercer coeficiente del Virial **Pág. 74**

Apéndice E: Entropía calculada a partir de la fugacidad desarrollada hasta el tercer coeficiente del Virial **Pág. 75**

Referencias **Pág. 77**

Introducción

Es bien conocido que en las últimas décadas la simulación numérica ha adquirido gran protagonismo e importancia como una rama intermedia entre el experimento y la teoría, pues permite verificar la validez de sus hipótesis y predicciones, a través de los llamados experimentos de máquina [5]. Mediante estos experimentos numéricos podemos calcular diferentes cantidades físicas tales como, la capacidad calorífica a volumen constante C_V , la compresibilidad isotérmica k_T , la energía media U , la presión P , etc. También es posible acceder a la entropía S y la energía libre de Helmholtz F , aunque en general estas últimas cantidades no son reportadas en la mayoría de los trabajos científicos. Existen dos razones para ello; en primer lugar, sucede que a menudo la naturaleza de los sistemas queda prácticamente evidenciada, estudiando sólo el comportamiento de ciertas cantidades como por ejemplo la capacidad calorífica C_V y un parámetro de orden f (como en las transiciones de fase tipo Ising). En otras palabras, en muchos problemas resulta innecesario e inconveniente calcular numéricamente la entropía (o la energía libre) de un modelo, y simplemente basta con conocer algunas de sus derivadas. El segundo motivo tiene que ver con el alto costo computacional que presenta el cálculo de S o F respecto de otras cantidades físicas.

Pese a estos inconvenientes, la información numérica referente a S y F dista mucho de carecer de importancia ya que, además de que pueden ser medidas en los sistemas reales, su conocimiento nos ayuda a sondear las características íntimas de los modelos estudiados.

Entre los diferentes métodos que han sido desarrollados para calcular entropía y energía libre (y a los cuales nos referiremos en el capítulo 2), se destaca la técnica de integración termodinámica [5], cuya fácil implementación la ha hecho muy popular en la literatura y sobre la cual basaremos nuestro trabajo. El método nos permite estimar la diferencia de entropía entre dos estados de equilibrio i y f , integrando una cierta cantidad a lo largo de una trayectoria reversible que una ambos puntos. El integrando deberá ser calculado en una serie de estados de equilibrio intermedios. En definitiva, seguimos un

proceso similar al empleado para medir entropía en un sistema real. Para obtener mediante integración termodinámica la entropía del estado f (denominado estado de interés), debemos conocer a priori la entropía del estado i (estado de referencia). De acuerdo a los razonamientos precedentes, **el método de integración termodinámica, requiere de una primera etapa dedicada exclusivamente al cálculo de los estados de referencia. Esta ha sido nuestra mayor preocupación y el motivo fundamental de este trabajo.**

Veamos un ejemplo. En el modelo de Ising [16] existen dos estados de referencia que pueden ser calculados analíticamente. Estos se presentan en los límites $T \rightarrow \infty$ y $T \rightarrow 0$ (T es la temperatura absoluta). En el primero de ellos, la entropía del sistema es simplemente k_B por el logaritmo natural del número total de estados accesibles al sistema, sin importar a que nivel de energía pertenezcan. Este número es 2^N ya que cada uno de los N espines que forman el sistema, tiene la libertad de estar en dos posiciones diferentes (arriba o abajo). Por otro lado, cuando $T \rightarrow 0$, existen sólo dos estados posibles de mínima energía (sin campo magnético externo aplicado), en los que todos los espines tienen la misma dirección, por lo que S será igual a $k_B \ln 2$. Una integración termodinámica en este sistema, debe aprovechar estos estados de referencia ya que son accesibles a la simulación.

Generalmente, no es tan fácil calcular los estados de referencia como en el ejemplo anterior. Existen sistemas para los cuales sólo se pueden realizar aproximaciones analíticas y siempre con gran dificultad. Estas desaparecen en los sistemas formados por entes cuyo número puede fluctuar, si trabajamos en la asamblea gran canónica. Como veremos en el capítulo dos, existe un punto de referencia de entropía igual a cero común a todos ellos. Sin embargo, no siempre estaremos interesados en trabajar en tal asamblea; ni es cierto que sea siempre posible transformar nuestro modelo en un sistema de partículas cuyo número pueda variar. **Es en la asamblea canónica donde surge el problema real de calcular estados de referencia.** Es por ello que, **nuestro trabajo ha tenido el objetivo preciso de estudiar los posibles caminos que existen para acceder, trabajando en la asamblea canónica, a los estados de referencia de entropía de sistemas discretos.** Por un lado, en los capítulos tres y cuatro, se describe un **método numérico** para tal fin. En el capítulo cinco, las técnicas empleadas han sido **analíticas** y sólo en forma **aproximada**. Estos dos caminos se han preservado prácticamente independientes, es decir, hay una desvinculación casi total entre los cálculos numéricos y los analíticos. Muy pocas conjeturas teóricas sobre

el modelo en estudio son necesarias para realizar los cálculos de simulación de los estados de referencia. A su vez, los resultados analíticos no son simples ajustes de los datos de simulación, sino el ejercicio de diferentes técnicas de aproximación. Esta independencia, nos posibilita realizar cálculos numéricos de entropía de modelos físicos, en la misma forma en que ésta se obtiene en sistemas reales. Es decir, sin necesidad de conocer profundamente el comportamiento del sistema. Por ejemplo, para medir la entropía de un gas real, nadie conjetura a cerca del tipo de potencial de interacción entre las moléculas que lo componen. La técnica numérica para acceder a los estados de referencia (los que posibilitarán luego calcular la entropía para cualquier estado de equilibrio) expuesta en el capítulo tres y cuatro, posee estas características esenciales.

La presente tesis ha sido organizada de la siguiente forma. En el capítulo 1, se describe brevemente como surge el postulado de entropía del estudio microscópico de los sistemas. Se muestra además, una generalización de éste debida a Constantino Tsallis. En el capítulo dos, se exponen algunos de los métodos numéricos que se han desarrollado para medir entropía y energía libre. En los capítulos tres y cuatro, se ha elaborado y puesto a prueba, la técnica numérica para calcular estados de referencia. Se muestra la entropía de sistemas con y sin solución analítica exacta, obtenida por medio de este nuevo método. Por último, en el capítulo cinco, presentamos los resultados obtenidos al emplear diferentes técnicas de aproximación analítica para estimar los estados de referencia de entropía.

Debemos advertir que, para no alejarnos peligrosamente del objetivo principal de este trabajo, hemos restringido la aplicación de las técnicas de cálculo de entropía a un solo modelo en particular, sin hacer grandes esfuerzos en interpretar los cálculos realizados sobre él. Un estudio más profundo quizás hubiera condenado a nuestros aportes a un segundo plano.

Capítulo 1

La función entropía

El concepto de entropía fue introducido por primera vez en la física teórica por R. J. Clausius a mediados del siglo XIX. Desde el punto de vista termodinámico, la diferencia de entropía ΔS entre dos estados extremos, es igual a la integral de dQ/T (el diferencial de calor sobre la temperatura absoluta) calculada a lo largo de una trayectoria reversible que una ambos estados. El valor de esta integral es independiente del camino reversible que usemos para unir los dos estados. Esto implica que S es una función real de las variables termodinámicas. Quizás, su propiedad más sobresaliente, sea el *Principio de Aumento de Entropía* [1], el cual establece que, para sistemas aislados, el cambio de entropía en cualquier tipo de proceso espontáneo, debe ser igual o mayor que cero

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{para sistemas aislados} \quad (1.1)$$

El signo de igualdad se asocia a los procesos reversibles y el de desigualdad a los irreversibles. Queda excluida la posibilidad de que la entropía pueda disminuir. Esta propiedad es de sumo interés teórico ya que nos permite predecir el comportamiento de los sistemas. Como se puede medir la entropía para diferentes estados, empleando (1.1) podemos deducir cuales serán las evoluciones del sistema que son posibles en la naturaleza. Condiciones similares a (1.1) pueden ser formuladas para sistemas que no están aislados (estas condiciones no se constituyen en principios fundamentales, sino que son consecuencias de (1.1)).

Dedicaremos la primer sección de este capítulo a describir brevemente como surge el postulado de entropía del estudio microscópico de los sistemas. En la segunda sección, mostraremos una posible generalización del resultado anterior debida al trabajo de Constantino Tsallis.

1.1 El postulado estadístico de entropía

La entropía de un gas ideal puede ser calculada fácilmente usando termodinámica [2]

$$S = N \ln \left[\left(\frac{C.U}{N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad (1.2)$$

Aquí N es el número de partículas, V el volumen que las contiene, U la energía media y C una constante de integración. Para expresar S como función de variables microscópicas, basta con hacer suposiciones muy generales con respecto al movimiento molecular [2]

$$S = \ln \Gamma \quad \text{con} \quad \Gamma = \left(\frac{\Delta x \Delta p}{\mathbf{s}} \right)^{3N} \quad (1.3)$$

donde

$$\frac{(\Delta p)^2}{2m} \equiv \frac{U}{N}, \quad (\Delta x)^3 \equiv \frac{V}{N} \quad \text{y} \quad \mathbf{s} \equiv \frac{2m}{C} \quad (1.4)$$

Aquí m es la masa de las partículas. Debido a las continuas colisiones, la posición x y el momento p de las N partículas cambia incesantemente, siendo Δx y Δp , la magnitud de cambio de tales variables. Tengamos en cuenta que las moléculas son tratadas como *indistinguibles* y por lo tanto no es cierto que todo el volumen V les sea accesible. Esencialmente, en el equilibrio, cada molécula no se mueve del interior de un volumen mayor a V/N , de otra forma se violaría la condición de *indistinguibilidad*. Se interpreta a Γ como el volumen del espacio de fase (en unidades de \mathbf{s}^{3N}) que le es realmente accesible al gas ideal. Empleando termodinámica, no es tan sencillo encontrar la entropía de un sistema cuya complejidad sea mayor que la del gas ideal, y menos, formular una generalización de ésta basada en variables microscópicas. La suposición básica de la Mecánica Estadística consiste en extender la interpretación de la entropía del gas ideal, al resto de los sistemas físicos. Por ello, postulamos que **la entropía es el logaritmo natural del volumen del espacio fase accesible al sistema**

$$S = k_B \ln \Gamma \quad (1.5)$$

donde Γ es el volumen del espacio fase accesible al sistema y k_B la constante de Boltzmann. Esta suposición no se puede derivar de ningún principio conocido. La ecuación (1.5) junto al postulado de **equiprobabilidad de los estados accesibles de un sistema aislado**, constituyen los cimientos fundamentales de la Mecánica Estadística.

Existe una ambigüedad en nuestro postulado (1.5). No hemos especificado con suficiente claridad las variables que deben ser empleadas para definir el espacio fase. Para

ver ésto, consideremos un ejemplo. Calculemos el volumen del espacio fase accesible a una partícula clásica libre que se mueve en una dimensión. Supongamos que su energía $E=p^2/2m$ está sometida a la restricción $0 < E < E_0$, o lo que es lo mismo, $|p| < \sqrt{2mE_0}$. Si usamos p como la variable que define el espacio fase, el volumen accesible será

$$\Gamma = 2\sqrt{2mE_0} \propto \sqrt{E_0} \quad (1.6)$$

Y si en cambio empleamos E

$$\Gamma' = E_0 \quad (1.7)$$

La evidente discrepancia entre Γ y Γ' se soluciona utilizando variables discretas para definir los estados permitidos. La mecánica cuántica nos provee esta descripción de los sistemas. Es cierto que, la discretización de los estados, sólo surge bajo ciertas condiciones y que son posibles niveles de energía continuos. Pero siempre es posible ligar el sistema a una región limitada (lo que nos genera un espectro discreto), y luego extender ésta al infinito (para pasar al continuo). Por ejemplo, un conjunto de partículas libres, tiene un espectro continuo. Para encontrar sus estados permitidos, se las suele confinar a un recipiente de volumen V . Posteriormente basta con tomar en nuestras ecuaciones el límite $V \rightarrow \infty$. En definitiva, tomaremos Γ como el número de estados accesibles que son compatibles con las restricciones macroscópicas impuestas al sistema.

Fue Boltzmann quien primero propuso identificar la ecuación (1.5) con la función entropía. También se debe a él, la innovación conceptual de buscar una descripción probabilística de los fenómenos físicos. Una función equivalente a (1.5), puede formularse en base al conocimiento de la distribución de probabilidad P_i de que el sistema sea encontrado en alguno de sus estados permitidos

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (1.8)$$

donde la suma se extiende a todos los estados accesibles. Boltzmann demostró en su famoso teorema H, que esta cantidad cumplía sorprendentemente con el *Principio de Aumento de Entropía*, encontrando que (aunque esta demostración cuenta con algunas objeciones importantes), la función $H=-S$, tiende siempre a decrecer, nunca a aumentar, cuando las P_i no corresponden a la distribución típica del equilibrio. Sólo se estabiliza cuando finalmente logra alcanzarlo. Notemos que una disminución de H , implica un aumento de S . Este comportamiento es precisamente el que (1.8) necesitaba para constituirse en la definición estadística de entropía.

En la próxima y última sección, mostraremos una posible generalización del postulado estadístico de la entropía.

1.2 La entropía de Tsallis

Recientemente, Constantino Tsallis propuso una posible generalización del postulado de entropía formulado en base a la distribución de probabilidad P_i [3]

$$S_q = k_B \frac{1 - \sum_i P_i^q}{(q-1)} \quad \text{con } q \in \mathfrak{R} \quad (1.9)$$

Por supuesto, la suma se extiende a todos los estados accesibles del sistema. En esta expresión, q juega el papel de un parámetro cuyo significado físico no ha sido aclarado. Hablamos de generalización debido a que, en el límite con $q \rightarrow 1$, la ecuación (1.9) tiende a (1.8), la entropía propuesta por Boltzmann. La nueva expresión (1.9) sigue siendo aditiva para todos los valores del parámetro q y presenta todas las características esenciales con que debe contar una función entropía.

Por último debemos nombrar, que el postulado (1.9) contiene comportamientos muy interesantes a los que se les puede asociar un significado físico. Tal es el caso de la inaccesibilidad de $T=0$ para valores de $q > 1$, y una condensación del tipo de Bose-Einstein para $q < 1$.

1.3 Sumario

Hasta aquí hemos repasado brevemente el origen del postulado de entropía. De ahora en más, nuestro trabajo estará dedicado al estudio y posteriormente al desarrollo de métodos numéricos para calcular la entropía de modelos físicos.

Capítulo 2

Cálculo de entropía mediante simulación numérica

Cuando se estudia un modelo por medio de simulación de Monte Carlo, generalmente calculamos los valores medios de propiedades **mecánicas** tales como la presión instantánea y la energía potencial, diseñando un algoritmo que sea capaz de generar una cadena de configuraciones pertenecientes a la región del espacio fase en la cual se encuentran los estados accesibles al sistema. Partiendo de una configuración arbitraria, generamos un proceso de Markov definido en términos de la probabilidad de transición de Metropolis [4]. El valor medio de una cantidad arbitraria A , se obtiene promediando los valores que ésta toma sobre los estados visitados a lo largo de la trayectoria. Por ejemplo, el valor medio U de la energía interna de un sistema es igual a

$$U = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M U_i$$

donde la suma se extiende a las M configuraciones de energía U_i visitadas en la simulación. Algo similar sucede si empleamos Dinámica Molecular para realizar nuestro cálculo de valores medios.

Para calcular propiedades **termodinámicas** como la entropía o la energía libre, se debe recurrir a métodos especiales. Debido a que no es posible asociar una entropía (o una energía libre) a cada uno de los estados accesibles al sistema (la entropía depende del volumen total del espacio fase accesible al sistema), surgen dificultades cuando se pretende realizar cálculos mediante promedios efectuados en el equilibrio (a diferencia de esto, la energía interna si puede definirse para cada una de las configuraciones accesibles). En este capítulo expondremos algunos de los métodos más importantes que se han desarrollado para superar esta dificultad.

2.1 Método de Salsburg

Al comienzo de este capítulo señalamos que no es posible asociar una entropía S a cada uno de los estados accesibles. A pesar de ello, se puede calcular S promediando ciertas cantidades que si están definidas en cada uno de los estados; esta es la base del método de Salsburg [5].

Consideremos la probabilidad de que un sistema cerrado (N constante), cuyo volumen V se mantiene constante y en contacto con un foco a temperatura T , se encuentre en el nivel de energía e

$$P_e(V, N, T) = \frac{g_e(V, N).e^{-eb}}{Q(V, N, T)} \quad (2.1)$$

Aquí $g_e(V, N)$ es el número de estados pertenecientes al nivel de energía e , $b=1/k_B T$ y $Q(V, N, T)$ es la función de partición

$$Q(V, N, T) = \sum_e g_e(V, N).e^{-eb} \quad (2.2)$$

La suma se extiende a todos los niveles de energía permitidos. En primer lugar dividimos ambos miembros de la ecuación (2.1) por el factor de Boltzmann y posteriormente sumamos sobre todos los niveles de energía

$$\sum_e P_e(V, N, T).e^{eb} = \frac{\sum_e g_e(V, N)}{Q(V, N, T)} \quad (2.3)$$

Por último, despejamos la función de partición

$$Q(V, N, T) = \frac{\sum_e g_e(V, N)}{\sum_e P_e(V, N, T).e^{eb}} = \frac{g_t(V, N)}{\langle e^{eb} \rangle} \quad (2.4)$$

$g_t(V, N)$ es el número total de estados accesibles al sistema (independientemente del nivel de energía al cual pertenezcan) y $\langle \dots \rangle$ simboliza el promedio pesado por las $P_e(V, N, T)$ a través de estos estados. La entropía viene dada por la relación (N , V y T constantes)

$$S(V, N, T) = k_B \ln Q(V, N, T) + \frac{U(V, N, T)}{T} \quad (2.5)$$

Aquí $U(V, N, T)$ es la energía media del sistema de N partículas encerradas en el volumen V y que se encuentran a la temperatura T . Reemplazamos (2.4) en esta ecuación

$$S(V, N, T) = k_B \ln g_t(V, N) - k_B \ln \langle e^{eb} \rangle + \frac{U(V, N, T)}{T} \quad (2.6)$$

De este modo, si conocemos el número de configuraciones accesibles $g_t(V, N)$, nos basta con calcular los valores medios restantes en una simulación numérica. La dificultad

de este método se encuentra en el segundo término del lado derecho de la ecuación (2.6). El valor medio de la función exponencial resulta difícil de obtener ya que ésta toma valores muy elevados para los niveles de energía superiores. Para calcular un buen promedio, deberíamos disponer de la distribución de probabilidades $P_e(V,N,T)$ para los niveles de energía más altos. Esta información sólo puede ser obtenida con suficiente exactitud para bajas densidades y altas temperaturas

2.2 Método de integración termodinámica

Este método de cálculo de entropía [5] es uno de los más usados debido a su eficiencia y a la facilidad con que se puede implementar. Comúnmente no se necesita elaborar un programa especial y basta con emplear el mismo tipo de algoritmo que se utiliza para calcular valores medios de cantidades mecánicas.

Consideremos algunas de las derivadas de la entropía S y de la energía libre de Helmholtz F

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{m} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (2.8)$$

$$\frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (2.9)$$

V es el volumen, C_v la capacidad calorífica a volumen constante, N el número de partículas y \mathbf{m} el potencial químico. Mediante una integración podemos calcular la diferencia de entropía entre dos estados de equilibrio

$$S(V, N, T_1) - S(V, N, T_0) = \int_{U(T_0)}^{U(T_1)} \frac{dU'}{T'} \quad (2.10)$$

$$S(V, N_1, T) - S(V, N_0, T) = \frac{U(V, N_1, T) - U(V, N_0, T)}{T} - \frac{1}{T} \int_{N_0}^{N_1} \mathbf{m}' dN' \quad (2.11)$$

$$S(V, N, T_1) - S(V, N, T_0) = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C'_v}{T'} dT' \quad (2.12)$$

Como ejemplo tomemos la ecuación (2.10). Para evaluar esta integral en la asamblea canónica, inicialmente calculamos en la simulación los valores que toma el integrando en un número finito de estados de equilibrio intermedios entre T_0 y T_1 (un estado de equilibrio queda determinado al fijar la temperatura ya que V y N son constantes). En este caso

particular fijamos T y calculamos la energía media U . Luego con esta información, estimamos la diferencia de entropía empleando algún método numérico adecuado para calcular la integral. Si por último conocemos $S(V,N,T_0)$ (que llamaremos estado de referencia), podemos determinar $S(V,N,T_1)$ (denominado estado de interés). El mismo razonamiento es válido para la integral (2.12) sólo que en este caso el integrando es diferente. La ecuación (2.11) requiere trabajar en la asamblea gran canónica, fijando el potencial químico para calcular el número medio de partículas en los estados intermedios. También es necesario conocer la energía media en cada uno de los estados extremos. En general, para acceder a la entropía de un estado determinado tenemos que disponer de:

- la entropía en un estado particular o de referencia (calculándola exactamente o aproximándola analíticamente) que sea accesible a la simulación y
- la cantidad a integrar (que deberá ser medida en la simulación) en un número considerable de estados intermedios entre el estado de interés y el de partida o referencia.

Una de las principales limitaciones de este método se debe a la distancia (dentro del espacio fase) que separa el estado de referencia con el de interés, la cual debe ser cubierta por estados intermedios que servirán para aproximar la integral. A medida que la separación aumenta, tenemos que recurrir al cálculo de más estados que sirvan para salvar la brecha entre estos dos puntos. En el pasado, el método se volvía un poco oneroso desde el punto de vista computacional. Sin embargo, actualmente debido al creciente poder de cálculo de las computadoras modernas, se pueden realizar simulaciones en sistemas de gran tamaño en un lapso de tiempo razonable. Por este motivo los métodos de integración termodinámica han pasado a tener mayor aplicación y a ser muy usados.

Veamos un ejemplo puntual. Consideremos un sistema formado por N monómeros que interactúan entre sí a primeros vecinos con energía repulsiva ($w > 0$), distribuidos sobre una red lineal de M sitios. En la figura 2.1 podemos observar la entropía por sitio de red (en unidades de k_B) en función del cubrimiento $q = N/M$. Los puntos fueron obtenidos mediante integración termodinámica y las curvas llenas calculadas analíticamente [6,7]. Como estados de referencia se usaron los valores de entropía del sistema cuando la temperatura tiende a infinito (curva superior). Se puede demostrar que, en este límite, la entropía es igual al logaritmo natural del número total de estados accesibles al sistema

$$g_r(M, N) = \binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (2.13)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{S(\mathbf{q}, T)}{k_B} = \frac{\ln g_{\mathbf{t}}}{M} = -\mathbf{q} \ln \mathbf{q} - (1 - \mathbf{q}) \ln(1 - \mathbf{q}) \quad (2.14)$$

donde hemos usado la fórmula de Stirling para aproximar el logaritmo natural de los números factoriales. Para calcular la entropía a una temperatura finita, partimos de los estados de referencia proporcionados por (2.14) y luego realizamos una integración en la asamblea canónica utilizando (2.10) (en este caso $T_0 \rightarrow \infty$).

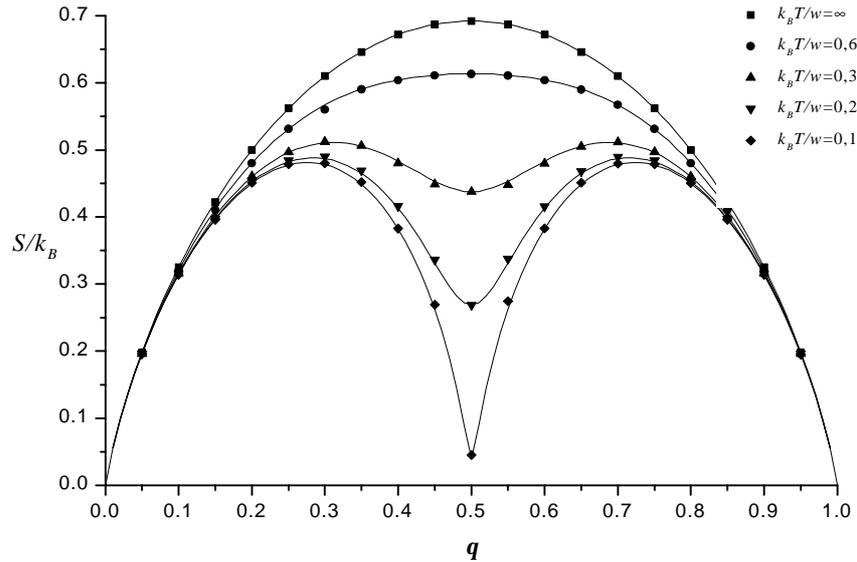


Figura 2.1: Entropía por sitio de red en unidades de k_B en función del cubrimiento, para un sistema de monómeros que interactúan repulsivamente ($w > 0$), adsorbidos sobre una red unidimensional homogénea de sitios. Los puntos han sido calculados por medio de simulación de Monte Carlo y las curvas llenas analíticamente.

Otra forma de obtener la misma información es realizar una simulación en el Gran Canónico utilizando (2.11). Si partimos de cubrimiento cero (potencial químico $\mu \ll 0$), el número de estados accesibles al sistema será uno, lo que nos da una entropía cero para todo T . La energía media también será cero. La integral (2.11) nos queda

$$\frac{S(\mathbf{q}, T)}{k_B} = \frac{U(\mathbf{q}, T)}{k_B T} - \frac{1}{k_B T} \int_0^q \mathbf{m}' dq' \quad (2.15)$$

Siguiendo este camino podemos rehacer las isothermas de la figura 2.1.

2.3 Método de coincidencias o método de Ma

El método de Ma es una técnica conceptualmente interesante que nos permite calcular la entropía por el análisis de la trayectoria en el espacio de fase [2,8]. En principio, podríamos calcular la entropía midiendo en la simulación la probabilidad P_i de que el sistema se encuentre en el estado i -ésimo

$$\frac{S}{k_B} = -\sum_i P_i \ln P_i \quad (2.16)$$

La suma se extiende a todos los estados accesibles (esta forma de calcular la entropía es común al formalismo microcanónico, canónico y gran canónico). Para explotar eficientemente esta ecuación, deberíamos trabajar con sistemas extremadamente pequeños para los cuales $g_i(V, N, T)$ fuese muy pequeño. Esto nos permitiría medir P_i directamente en la simulación ya que la totalidad de los estados serían observados en reiteradas oportunidades. Si deseamos trabajar sobre sistemas mayores, resulta impracticable tomar este camino. Para solucionar este problema, Ma desarrolló el método de *coincidencias* el cual nos permite calcular la entropía de sistemas discretos observando sólo una fracción de los estados accesibles.

Por simplicidad trabajaremos en la asamblea microcanónica (U , V y N ctes.). La simulación se llevará a cabo mediante un algoritmo que genere una serie de configuraciones de la misma energía y entre las cuales la probabilidad de transición será tomada igual a uno (ésto es lo mismo que muestrear al azar los estados permitidos). La entropía estará dada por el logaritmo natural del número de estados del sistema cuya energía sea $U=e$

$$\frac{S(V, N, U)}{k_B} = \ln g_e(V, N) \quad (2.17)$$

Debemos calcular g_e a partir de la trayectoria. Esto se puede hacer si, de los n estados que constituyen la muestra (los cuales forman la trayectoria), consideramos la probabilidad de que dos de ellos elegidos al azar sean iguales (probabilidad de coincidencia). Esta probabilidad se puede relacionar con g_e como sigue. Llamemos L_i ($i=1,2,3,\dots, n$) a los estados de la trayectoria, en donde el subíndice indica el orden en el cual fueron visitados. La probabilidad de observar cualquiera de los g_e es igual a $(g_e)^{-1}$ ya que todos los estados son igualmente probables. Si tomamos al azar un par de estados de la trayectoria, L_k y L_m (con $k \neq m$), la probabilidad P_j ($j=1,2,3,\dots, g_e$) de que ambos sean iguales a uno de los g_e estados posibles será igual a

$$P_j = (g_e)^{-1} \cdot (g_e)^{-1} = (g_e)^{-2} \quad (2.18)$$

Esto se debe a que los L_i son muestreados en forma independiente. La probabilidad de coincidencia P_c se calcula como la suma de las P_j

$$P_c = \sum_{j=1}^{g_e} P_j = (g_e)^{-2} \cdot \sum_{j=1}^{g_e} 1 = (g_e)^{-2} \cdot g_e = (g_e)^{-1} \quad (2.19)$$

Vemos que esta probabilidad depende del número total de estados accesibles. Para calcularla de la trayectoria simulada debemos tomar todos los pares posibles N_t que se pueden armar con los n estados visitados

$$N_t = \frac{1}{2}n(n-1) \quad (2.20)$$

y de ellos identificar los N_c que sean coincidentes. La probabilidad P_c será

$$P_c = \frac{N_c}{N_t} = \frac{2 \cdot N_c}{n(n-1)} \quad (2.21)$$

Considerando (2.17), (2.19) y (2.21), expresamos la entropía de la siguiente manera

$$\frac{S(V, N, U)}{k_B} = \ln g_e = \ln \left(\frac{1}{P_c} \right) = \ln \left(\frac{n(n-1)}{2 \cdot N_c} \right) \quad (2.22)$$

Concluimos que podemos calcular la entropía de un sistema aislado midiendo el número de coincidencias de pares N_c en una trayectoria en el espacio de fase.

Si el sistema está cerrado y en contacto con un foco a temperatura T (asamblea canónica), la entropía se calcula como

$$\frac{S(V, N, T)}{k_B} = \sum_I P_I \ln \left(\frac{1}{P_I P_{cI}} \right) \quad (2.23)$$

donde P_I es la probabilidad de que un estado de la trayectoria pertenezca a la clase I y P_{cI} es la probabilidad de coincidencia de dos configuraciones en dicho grupo. Esta última se calcula de la trayectoria como

$$P_{cI} = \frac{N_{cI}}{N_{tI}} \quad (2.24)$$

Aquí N_{tI} es el número total de pares de estados de la trayectoria que pertenecen a la clase I y N_{cI} la cantidad de ellos que son coincidentes. La suma en (2.23) se extiende a todos los grupos posibles (en la práctica estos grupos pueden ser los niveles de energía). A este resultado se arriba siguiendo razonamientos similares a los expuestos anteriormente.

Este técnica tiene ciertas ventajas. Por un lado la entropía en el método de Ma se obtiene haciendo una simulación en el estado de interés. No es necesario calcular un número de estados de equilibrio intermedios entre éste y algún estado de referencia. Por otro lado, existen modelos como los Vidrios de Espín que presentan problemas al ser tratados mediante métodos de integración termodinámica (la dificultad se debe a que en estos sistemas la ergodicidad está infinitamente rota). En estos casos la técnica de Ma constituye una buena elección.

Por supuesto este método tiene limitaciones. La más importante de ellas está relacionada al tamaño del sistema que se quiere estudiar. Como ejemplo podemos decir que para estudiar el modelo de Ising con la técnica de Ma, sólo podemos tomar un pequeño sistema formado por no más de 40 espines, ya que a partir de esa cantidad el método comienza a fallar.

2.4 Acceptance Ratio Method

En la mayoría de los sistemas clásicos el factor cinético de la función de partición Q se puede calcular analíticamente. El problema en general consiste en calcular el valor de la integral configuracional canónica Z

$$Z = \int e^{-\frac{U(q_1, \dots, q_m)}{k_B T}} dq_1 \dots dq_m \quad (2.25)$$

donde $U(q_1, \dots, q_m)$ es la energía potencial de interacción de un sistema de N partículas con m grados de libertad, cuyas coordenadas generalizadas son las q_i ($i=1, 2, \dots, m$). La región de integración se extiende a todo el espacio fase. Si dispusiéramos del valor de Z podríamos calcular fácilmente la entropía del sistema (estamos suponiendo que la energía media se puede calcular sin problemas).

El método que expondremos en esta sección [9], nos permite calcular en la simulación el cociente entre las integrales configuracionales de dos sistemas de N partículas que comparten el mismo espacio fase pero que tiene distintos potenciales de interacción. Si llamamos U_I y U_R a los potenciales de los sistemas I (sistema de *interés*) y R (sistema de *referencia*) respectivamente, el cociente entre las funciones de partición Z_I y Z_R viene dado por

$$\frac{Z_I}{Z_R} = \frac{\langle M[(U_I - U_R)/k_B T] \rangle_R}{\langle M[(U_R - U_I)/k_B T] \rangle_I} \quad (2.26)$$

donde $\langle \dots \rangle$ representa el promedio en cada una de las ensamblas canónicas de los sistemas I y R . $M(\dots)$ es la función de Metropolis definida como

$$M(x) = \min\{1, e^{-x}\} \quad (2.27)$$

la cual tiene la propiedad

$$\frac{M(x)}{M(-x)} = e^{-x} \quad (2.28)$$

Esta función se usa comúnmente en simulación de Monte Carlo para asignar una probabilidad de aceptación a los procesos de cambio de una configuración a otra. Estos

cambios involucran una variación de energía potencial DU y son efectuados con probabilidad $M(DU/k_B T)$.

Deduciremos (2.26). Con esta información (el término del lado derecho de (2.26) calculado en la simulación) y conociendo el valor de la integral configuracional Z_R para un cierto número N de partículas a la temperatura T , podemos estimar Z_I bajo las mismas condiciones. Comenzamos observando que a partir de la propiedad (2.28) podemos escribir la siguiente identidad

$$M\left(\frac{U_R - U_I}{k_B T}\right) \cdot e^{-\frac{U_I}{k_B T}} = M\left(\frac{U_I - U_R}{k_B T}\right) \cdot e^{-\frac{U_R}{k_B T}} \quad (2.29)$$

Multiplicamos los lados izquierdo y derecho de esta ecuación por los factores triviales Z_I/Z_I y Z_R/Z_R respectivamente. Luego integramos a lo largo de todo el espacio de fase que sabemos es común a ambos sistemas

$$Z_I \frac{\int M\left(\frac{U_R - U_I}{k_B T}\right) \cdot e^{-\frac{U_I}{k_B T}} dq_1 \dots dq_m}{Z_I} = Z_R \frac{\int M\left(\frac{U_I - U_R}{k_B T}\right) \cdot e^{-\frac{U_R}{k_B T}} dq_1 \dots dq_m}{Z_R} \quad (2.30)$$

Cada uno de los cocientes que aparecen en (2.30) constituyen promedios que pueden ser calculados en los sistemas I y R realizando una simulación de Monte Carlo (o Dinámica Molecular) en cada uno de ellos. Luego de un pasaje de términos podemos obtener (2.26).

La exactitud del método depende fuertemente del grado de *traslape* que tienen entre sí ambos sistemas, es decir, del grado de superposición de las distribuciones de probabilidad. A medida que el *traslape* se acrecienta, cada uno de los valores medios que aparecen en (2.26) aumentan su valor. Esta es la situación óptima. Si el numerador y denominador de esta ecuación son números muy pequeños, el método comienza a ser poco efectivo. Para solucionar este problema, debemos buscar un nuevo potencial de referencia que aumente el *traslape*. Si ésto no es posible, queda por aplicar el método reiteradamente a una cadena de sistemas desde nuestra referencia hasta el estado de interés. Para ello, necesitaremos que cada uno de los sistemas de esta cadena tenga un alto grado de *traslape* con sus vecinos más próximos.

2.5 Umbrella sampling

Con este método [10], podemos estimar la diferencia de energía libre F entre dos sistemas formados cada uno por N partículas que tienen m grados de libertad y que comparten un mismo espacio fase. Con esa información podemos calcular la diferencia de

entropía entre ambos sistemas, ya que siempre es posible estimar con gran exactitud la diferencia de energía interna media entre ellos. Como en la técnica anterior, tenemos que disponer de un sistema de referencia para el cual se conozca analíticamente el valor de la energía libre (o entropía).

La diferencia de energía libre entre el sistema de interés, con energía potencial U_I a la temperatura T_I , y el sistema de referencia, con energía potencia U_R a la temperatura T_R , puede expresarse como un promedio calculado en el sistema de referencia

$$\frac{F_I}{k_B T_I} - \frac{F_R}{k_B T_R} = -\ln \left\{ \frac{\int e^{-\frac{U_I + U_R}{k_B T_I + k_B T_R}} \cdot e^{-\frac{U_R}{k_B T_R}} dq_1 \dots dq_m}{\int e^{-\frac{U_R}{k_B T_R}} dq_1 \dots dq_m} \right\}$$

$$\frac{F_I}{k_B T_I} - \frac{F_R}{k_B T_R} = -\ln \langle e^{-\frac{U_I + U_R}{k_B T_I + k_B T_R}} \rangle_R = -\ln \langle e^{-\Delta U^*} \rangle_R \quad (2.31)$$

donde $\langle \dots \rangle_R$ representa un promedio en el sistema de referencia y $U^* = U/k_B T$ es la energía potencial reducida:

$$\Delta U^* = \frac{U_I}{k_B T_I} - \frac{U_R}{k_B T_R}$$

La ecuación (2.31) se puede reescribir como un promedio a lo largo de todas las diferencias de energía potencial permitidas:

$$\frac{F_I}{k_B T_I} - \frac{F_R}{k_B T_R} = -\ln \left[\int_{-\infty}^{\infty} f_0(\Delta U^*) \cdot e^{-\Delta U^*} d(\Delta U^*) \right] \quad (2.32)$$

donde $f_0(\Delta U^*)$ es la densidad de probabilidad de ΔU^* en el sistema de referencia. El lado derecho de esta ecuación, podría ser calculado mediante una simulación de Monte Carlo en el sistema de referencia. Para obtener un buen resultado, tendríamos que estimar con gran exactitud el valor de $f_0(\Delta U^*)$ en un rango de ΔU^* en el cual el integrando tome sus valores más altos. En general, una simulación de Monte Carlo convencional no es adecuada para muestrear en esa región de interés. Para lograr mejores resultados, se emplea una nueva probabilidad de transición construida como una corrección de la función de Metropolis que nos permite explorar eficientemente la porción del espacio de fase más importante. Generamos una cadena de Markov definida en función de la probabilidad de transición $p(\Delta U^*)$ dada por:

$$\mathbf{p}(\Delta U^*) = \max \left\{ 1, \frac{W(\Delta U^*) \cdot e^{-\frac{U_R}{k_B T_R}}}{\int_{-\infty}^{\infty} W(\Delta U^*) \cdot e^{-\frac{U_R}{k_B T_R}} d(\Delta U^*)} \right\} \quad (2.33)$$

donde $W(\mathbf{DU}^*)$ es la función de peso escogida para dirigir eficientemente el muestreo. El promedio de una cantidad $A(q_1, \dots, q_m)$ se calculará como sigue:

$$\langle A \rangle_R = \frac{\int \left(\frac{A}{w} \right) \cdot w \cdot e^{-\frac{U_R}{k_B T_R}} dq_1, \dots, dq_m}{\int \left(\frac{1}{w} \right) \cdot w \cdot e^{-\frac{U_R}{k_B T_R}} dq_1, \dots, dq_m} = \frac{\langle A/w \rangle_w}{\langle 1/w \rangle_w} \quad (2.34)$$

donde $w(q_1, \dots, q_m) = W(\mathbf{DU}^*)$ es el factor de peso en función de las coordenadas generalizadas y $\langle \dots \rangle_w$ denota un promedio a través de la distribución \mathbf{p} . Similarmente $f_R(\mathbf{DU}^*)$ puede ser recuperada de la función $f_w(\mathbf{DU}^*)$ (la densidad de probabilidad de \mathbf{DU}^* en la nueva simulación):

$$f_R(\Delta U^*) = \frac{f_w(\Delta U^*)}{\langle 1/w \rangle_w W(\Delta U^*)} \quad (2.35)$$

Por prueba y error, $W(\mathbf{DU}^*)$ puede ser ajustada hasta lograr que $f_w(\mathbf{DU}^*)$ sea suficientemente extensa y uniforme.

Este método constituye una herramienta importante para estudiar fluidos por simulación.

2.6 Método de los estados locales o método de Meirovitch

Al igual que en el método de coincidencias, la técnica desarrollada por Meirovitch [11] nos permite calcular la entropía de un sistema discreto realizando una simulación en el estado de interés.

El punto de partida será la ecuación (2.16):

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_i P_i \ln P_i \quad (2.16)$$

Recordemos que P_i es la probabilidad de que, en el equilibrio, el sistema se encuentre en el estado i -ésimo. Aquí el *estado* es una configuración particular del sistema. Llamaremos *estados locales* a las distintas configuraciones que se presenten en una porción limitada del sistema. Por ejemplo, en el modelo de Ising en dos dimensiones, podríamos tomar un conjunto de 5 espines formando una cruz (llamaremos *cluster* a este conjunto), localizados

en cualquier parte de la red. Para este cluster existirán 2^5 *estados locales*. No expondremos aquí una demostración del método. En su lugar, mostraremos como podemos estimar la entropía de un sistema si:

- definimos cuales serán los *estados locales* en nuestro sistema y
- si podemos medir en la simulación las probabilidades de que éstos ocurran.

Tomemos el ejemplo anterior. Llamaremos + y - a los dos estados posibles del espín central. Las configuraciones para el resto del cluster (los 4 espines en las puntas) serán denotadas con el subíndice I (hay $2^4=16$ estados posibles). La probabilidad de que ocurra un estado local será $P_{I,+}$ si el espín central es +, y $P_{I,-}$ si el espín central es -. La entropía del sistema podrá ser aproximada con la siguiente ecuación

$$\frac{S}{k_B} \approx - \sum_I \left[P_{I,+} \ln \left\{ \frac{P_{I,+}}{P_{I,+} + P_{I,-}} \right\} + P_{I,-} \ln \left\{ \frac{P_{I,-}}{P_{I,+} + P_{I,-}} \right\} \right] \quad (2.36)$$

donde la suma se extiende a todos los estados posibles de los 4 espines que están en torno al espín central. Obviamente que, a medida que se agrande el cluster, esta fórmula tenderá al valor exacto de la entropía. En la práctica el problema mayor consiste en definir cuales serán los estados locales. En general las posibilidades son variadas pero sólo algunas elecciones particulares dan buenos resultados.

Por último, es preciso aclarar que el cálculo de las probabilidades $P_{I,+}$ y $P_{I,-}$ se puede realizar sea cual sea el método que usemos para llevar y mantener al sistema en equilibrio en el estado de interés. Comúnmente se emplea Monte Carlo aunque existen otra técnicas con las que podemos generar configuraciones típicas del equilibrio (construyéndolas con un criterio que minimiza la energía libre) sobre las que se pueden medir las probabilidades de los estados locales.

2.7 Sumario

En este capítulo hemos visto algunos de los métodos más importantes desarrollados para calcular entropía. Como puede apreciarse, muchos de ellos sólo pueden ser aplicados a sistemas pequeños. Otros en cambio, están limitados a modelos con un número discreto de estados accesibles. En general, siempre que se presente la necesidad de medir entropía en un sistema particular, deberemos testear varios métodos ya que no hay certeza de que una sola técnica nos asegure un buen resultado. Los métodos de integración termodinámica suelen ser muy útiles para hacer una primera medida ya que

implementarlos no constituye una gran dificultad. Además, no limitan el tamaño del sistema que se puede estudiar. Por el contrario, cuanto más grande sea éste, mayor es la exactitud de las medidas.

En el próximo capítulo tendremos la oportunidad de utilizar el método de integración termodinámica sobre un sistema con un número discreto de estados accesibles. Desarrollaremos también una nueva técnica de Monte Carlo cuya aplicación nos posibilitará calcular **estados de referencia**. Como se observó anteriormente, esta información es crucial a la hora de calcular la entropía de un sistema por medio de la integración termodinámica.

Capítulo 3

Cálculo numérico de estados de referencia

Como vimos en la sección 2.2 del capítulo 2, es relativamente sencillo calcular la entropía de un sistema mediante el uso de alguno de los métodos de integración termodinámica. Si recordamos, para implementar esta técnica tenemos que disponer de

- la entropía en un estado particular o de referencia (calculándola exactamente o aproximándola analíticamente) que sea accesible a la simulación y
- la cantidad a integrar (que deberá ser medida en la simulación) en un número considerable de estados intermedios entre el estado de interés y el de partida.

En la práctica, generalmente el último punto es accesible y como en toda simulación de Monte Carlo, debemos preocuparnos por elaborar un algoritmo adecuado que nos permita muestrear eficientemente el espacio fase. Sin embargo, a veces el primer requisito a cumplir suele traernos grandes problemas. En el capítulo anterior, mostramos que resultaba beneficioso trabajar en la asamblea gran canónica, ya que podíamos utilizar un estado de referencia que es universal para todos los sistemas formados por N partículas: la entropía es cero cuando $N=0$. Aun así, no siempre estaremos interesados en desarrollar nuestro estudio en este formalismo. Incluso, posiblemente estemos estudiando un sistema para el cual no tenga sentido que el número total de entes que lo componen pueda fluctuar. De ahora en más, nuestro propósito será trabajar en la asamblea canónica. Veremos que resulta dificultoso calcular estados de referencia de entropía que puedan ser utilizados para emplear en la integración termodinámica.

En la primera sección de este capítulo trabajaremos sobre un sistema sencillo que posee solución analítica exacta. Posteriormente, elaboraremos intuitivamente un método

numérico destinado exclusivamente a determinar estados de referencia. En la última sección, expondremos formalmente esta nueva técnica.

3.1 K-meros adsorbidos sobre una red lineal de sitios

La adsorción de moléculas poliatómicas sobre superficies sólidas es uno de los fenómenos que juegan un papel relevante en numerosos procesos físicos. Frecuentemente, el estudio de estos sistemas se lleva a cabo utilizando el formalismo de gas de red. En éstos modelos, el sustrato en el cual se pretende adsorber las moléculas, se representa mediante una red de M sitios distinguibles cada uno de los cuales se encuentra conectado a un número g de vecinos (llamaremos a g la conectividad de la red). A las moléculas que están conformadas por una cadena de k átomos (llamados k -meros), se las suele representar por medio de entes que pueden ocupar k sitios de red.

Un conjunto de N k -meros adsorbidos sobre una red lineal de M sitios ($g=2$), que interactúan entre sí a primeros vecinos con energías atractivas o repulsivas, es un modelo sencillo de gas de red que posee una solución analítica exacta [7]. Los sitios sólo podrán estar ocupados por una y sólo una unidad perteneciente a alguno de los k -meros o, simplemente vacíos (es decir, no se permiten solapamientos entre los entes del sistema). En general, en el límite con $M \rightarrow \infty$ (límite termodinámico), la entropía por sitio de red para una dada temperatura T y un dado cubrimiento q (la fracción de ocupación de la red $q=k.N/M$, que se mantiene finita en el rango $[0,1]$ cuando $M \rightarrow \infty$), viene dada por la ecuación

$$\begin{aligned} \frac{S(q,T)}{k_b} = & \frac{q}{k} \ln\left(\frac{q}{k}\right) + (1-q) \ln(1-q) - 2a \ln(a) - \\ & - \left(\frac{q}{k} - a\right) \ln\left(\frac{q}{k} - a\right) - (1-q-a) \ln(1-q-a) \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde

$$a = \frac{2q(1-q)}{k \left[1 - \left(\frac{k-1}{k}\right)q + b \right]} \quad (3.2)$$

$$b = \left\{ \left[1 - \left(\frac{k-1}{k} \right) q \right]^2 - 4 \frac{(1-e^{-bw})}{k} (q - q^2) \right\}^{1/2} \quad (3.3)$$

Aquí w es la energía de interacción a primeros vecinos que puede ser atractiva ($w < 0$) o repulsiva ($w > 0$), y $b = 1/k_B T$. Se llega a este resultado luego de considerar que los sistemas de N k -meros son equivalentes (existe un isomorfismo) a un número N de monómeros distribuidos sobre una red lineal efectiva de $M^* = M - (k-1)N$ sitios. Éste último sistema tiene solución analítica exacta (la cual fue desarrollada recientemente en nuestro grupo [17,18]).

En la figura 2.1 del capítulo 2 se puede apreciar la función (3.1) en un rango amplio de temperaturas para un sistema de monómeros ($k=1$) que interactúan repulsivamente. Los puntos sobre las curvas llenas son cálculos de simulación llevadas a cabo mediante integración termodinámica utilizando la integral (2.10) empleando estados de referencia dados por la ecuación (2.14) (entropía en el límite $T \rightarrow \infty$ para cubrimiento entre 0 y 1). Sin estos estados de referencia, no se podría haber calculado en la asamblea canónica la entropía para una temperatura finita.

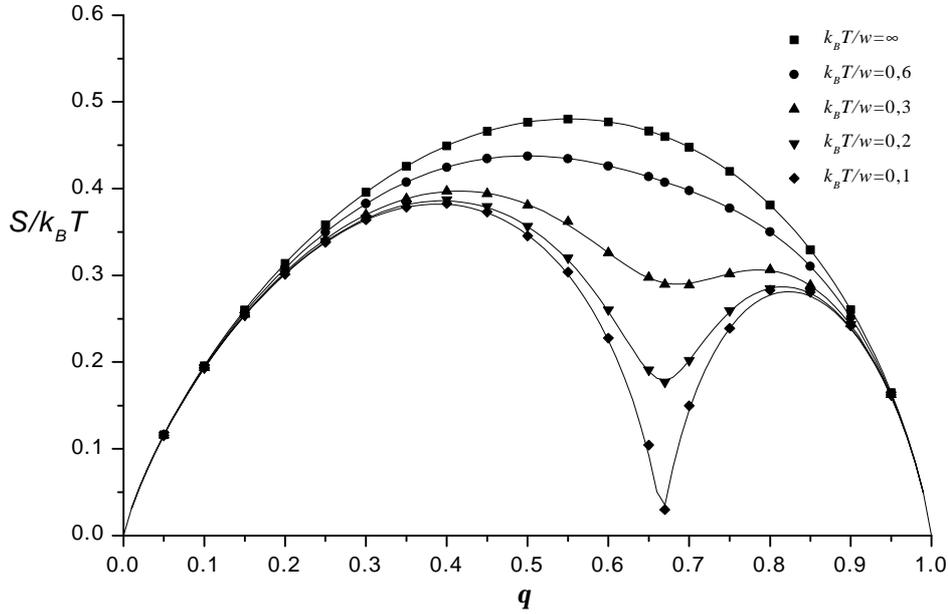


Figura 3.1: Entropía por sitio de red en unidades de k_B en función del cubrimiento, para un sistema de dímeros que interactúan repulsivamente ($w > 0$), adsorbidos sobre una red unidimensional homogénea de sitios. Los puntos han sido calculados por medio de simulación de Monte Carlo y las curvas llenas analíticamente.

Como un ejemplo más de la eficacia de los métodos de integración termodinámica, en la figura 3.1 se comparan los resultados de simulación con la solución analítica exacta para dímeros ($k=2$) que interactúan repulsivamente. Nuevamente se empleó (2.10) al realizar la integración termodinámica. Para adquirir los estados de referencia se podría haber fijado $k=2$ en la ecuación (3.1) para luego tomar el límite $T \rightarrow \infty$. Pero como nuestro propósito es comparar (3.1) con los cálculos de simulación, procederemos a continuación de una manera diferente.

En el límite con $T \rightarrow \infty$, la entropía está dada por

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S(M, N, T) = k_B \ln g_t(M, N) \quad (3.4)$$

donde g_t es igual al número total de estados accesibles para un conjunto de N k -meros que se encuentran adsorbidos sobre una red lineal de M sitios. Hay una manera simple de contar estos estados. Observemos que las configuraciones se obtienen, ordenando de todas las formas posibles un conjunto compuesto por dos tipos diferentes de entes: N k -meros (indistinguibles entre sí) y $M-k.N$ sitios vacíos (que también son indistinguibles entre sí). El número total de entes será $M-(k-1).N$. Cada configuración se puede construir tomando secuencialmente cada uno de los entes (ya sean k -meros o sitios vacíos) para luego ubicarlos uno a continuación del otro comenzando por alguno de los extremos de la red (si suponemos condiciones periódicas de borde, podríamos comenzar en cualquier sitio y continuar en cualquier dirección). Cuando ya no queden más entes disponibles, la red estará totalmente cubierta (por los k -meros y los sitios vacíos). Si los entes fuesen distinguibles, el número de configuraciones posibles sería

$$[M - (k - 1)N]!$$

Como en realidad tenemos dos tipos diferentes de ellos, este número debe ser dividido por los factoriales $(N)!$ y $(M-k.N)!$ para considerar la indistinguibilidad entre entes de la misma especie. En definitiva, g_t estará dado por la fórmula

$$g_t(M, N) = \frac{[M - (k - 1).N]!}{N! [M - k.N]!} \quad (3.5)$$

Seguidamente usamos la fórmula de Stirling ($\ln x! \approx x \ln x - x$) para aproximar el logaritmo natural de estos factoriales y posteriormente calculamos la entropía por sitio de red en el límite termodinámico

$$\ln g_i(M, N) = [M - (k-1).N] \ln[M - (k-1).N] - N \ln(N) - (M - k.N) \ln(M - k.N)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{S(\mathbf{q}, T)}{k_B} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\ln g_i(M, N)}{M} \quad (3.6)$$

$$= \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \mathbf{q} \right] \ln \left[1 - \frac{(k-1)}{k} \mathbf{q} \right] - \frac{\mathbf{q}}{k} \ln \left(\frac{\mathbf{q}}{k} \right) - (1 - \mathbf{q}) \ln(1 - \mathbf{q})$$

Finalmente tomamos $k=2$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{S(\mathbf{q}, T)}{k_B} = \left[1 - \frac{\mathbf{q}}{2} \right] \ln \left[1 - \frac{\mathbf{q}}{2} \right] - \frac{\mathbf{q}}{2} \ln \left(\frac{\mathbf{q}}{2} \right) - (1 - \mathbf{q}) \ln(1 - \mathbf{q}) \quad (3.7)$$

Éstos son los estados de referencia que fueron empleados en la integración termodinámica para construir la figura 3.1 [18].

Antes de finalizar esta sección debemos señalar un punto importante. En realidad, los razonamientos que nos condujeron a calcular los estados de referencia (3.7), son muy similares a los empleados para llegar a la solución exacta (3.1). Es decir, los cálculos numéricos (que se realizaron gracias a los estados de referencia (3.7)) se encuentran vinculados a los resultados analíticos. Para lograr obtener información de simulación que sea realmente independiente, se hace necesario desarrollar un método que nos permita calcular numéricamente los estados de referencia. En la siguiente sección, llevaremos a cabo dicha tarea.

3.2 Cálculo numérico de estados de referencia

En esta sección trabajaremos con un sistema de dímeros que interactúan entre sí a primeros vecinos, adsorbidos sobre una red lineal de sitios. Nuestro propósito será encontrar la forma de **estimar numéricamente estados de referencia de entropía** [19] (los mismos que aparecen en la ecuación (3.7)), que puedan ser utilizados posteriormente como puntos de partida para la integración termodinámica en la asamblea canónica. En la próxima sección generalizaremos estos resultados.

En la figura 3.2 se ha representado una red de $M=24$ sitios en la cual están adsorbidos $N=8$ dímeros ($\mathbf{q}=2/3$. Note que debido a las condiciones de borde periódicas, uno de los dímeros ocupa los dos sitios extremos de la red).



Figura 3.2

Llamaremos $g_e(N)$ al número de estados accesibles pertenecientes al nivel de energía e del sistema de N dímeros. Si la interacción entre dímeros es repulsiva ($w > 0$), entonces la configuración representada pertenece al estado base ya que posee energía $e = 0$ (ésto se debe a que ningún primer vecino está ocupado). $g_0(8) = 3$ ya que existen sólo tres formas de colocar los dímeros manteniendo el espaciado entre ellos (tenga en cuenta que los sitios son distinguibles). A este cubrimiento en particular, existe un punto de referencia que nos permite calcular la entropía a cualquier temperatura finita manteniendo $q = \text{cte}$. En el límite $T \rightarrow 0$, el sistema ocupa los estados base de energía cero. La entropía por sitio de red vendrá dada por la ecuación

$$\frac{S(q = 2/3, T = 0)}{k_B} = \frac{\ln g_0(8)}{M} = \frac{\ln 3}{M} \quad (3.8)$$

Está claro que en el límite termodinámico esta entropía tiende a cero. Sin embargo, como nuestro trabajo en simulación siempre se hace sobre sistemas cuyo tamaño es finito, tomaremos este valor exacto como la entropía del estado base. Ahora podemos realizar una integración termodinámica empleando (2.10) entre este punto ($T=0$) y el de interés

$$\begin{aligned} \frac{S(q = 2/3, T)}{k_B} &= \frac{S(q = 2/3, T = 0)}{k_B} + \int_{U(0)}^{U(T)} \frac{dU'}{k_B T'} \\ &= \frac{\ln 3}{M} + \int_0^{U(T)} \frac{dU'}{k_B T'} \end{aligned} \quad (3.9)$$

En pocas palabras: hemos utilizado el hecho de que a este cubrimiento los estados base son fáciles de contar. Ello nos posibilita calcular un punto de referencia exacto.

El tipo de interacción entre los dímeros es la responsable de que la configuración mostrada en la figura 3.2 pertenezca al estado base y que la degeneración de éste se pueda estimar fácilmente. En general, encontraremos muy pocos cubrimientos para los cuales se puedan calcular exactamente la entropía a $T=0$. Sin embargo, *si cambiásemos el tipo de interacción entre los entes*, podríamos encontrar un estado base con las características antes mencionadas (es decir, constituido por pocos estados que sean fáciles de contar) para un cubrimiento arbitrario. Por ejemplo, si la interacción repulsiva se extendiese a

segundos vecinos, el estado base a $q=0,5$ para dímeros en una dimensión, se podría contar fácilmente ya que los entes se trabarían quedando entre ellos dos espacios vacíos. Hacer un cambio en las interacciones pareciera no tener mucho sentido ya que, a pesar de que ésto nos permitiría calcular la entropía del sistema, éste ya no sería el mismo modelo en el que estábamos interesados. Antes de ver el uso que le podemos dar a la idea precedente, consideremos un resultado más. Cuando $T \rightarrow \infty$ la entropía viene dada por (3.4). Esta depende del número total de estados accesibles al sistema sin importar a que nivel de energía pertenecen. Éste número depende solamente de factores geométricos y no del tipo de interacciones entre los entes. En nuestro ejemplo, el sistema de dímeros siempre tendrán la misma entropía en el límite $T \rightarrow \infty$ sea cual sea el tipo de interacción empleada. En lo sucesivo usaremos esta nueva idea.

Llamaremos **sistema real** al modelo en estudio. Para medir su entropía a una temperatura finita T y un cubrimiento arbitrario q , construiremos a partir de él un nuevo modelo denominado **sistema ficticio**, distorsionando únicamente el tipo de interacción original, de tal forma que ambos permanezcan geoméricamente iguales (es decir, si el sistema real está constituido por dímeros a $q=0.8$, en el ficticio tendremos el mismo tipo de entes al mismo cubrimiento sobre una red similar). ¿Cómo podemos emplear éste nuevo sistema en beneficio del cálculo de entropía en el modelo real?. En el ejemplo anterior (dímeros adsorbidos sobre una red lineal), deberíamos proceder como sigue: en primer lugar debemos encontrar como modificar las interacciones para que el sistema ficticio posea un estado base cuya degeneración sea fácil de estimar para el cubrimiento deseado, de tal forma que tengamos un punto de referencia a $T=0$. Si luego realizamos una integración termodinámica utilizando (2.10) en una simulación en el sistema ficticio entre $T=0$ y $T=\infty$, podemos estimar la entropía para éste sistema a esa temperatura extrema. Pero esta entropía es igual a la del sistema de real cuando $T \rightarrow \infty$. Por lo que el proceso anterior nos ha proporcionado un nuevo punto de referencia del cual podremos partir una integración termodinámica en el sistema real destinada a calcular la entropía a una temperatura finita T . En la práctica, resulta sencillo construir un sistema ficticio que nos ayude a calcular los puntos de referencia. Una posibilidad para el sistema de dímeros en un dimensión es la siguiente. Tomamos el mismo número de dímeros que están presentes en el sistema real (es decir, mantenemos el cubrimiento para el cual deseamos calcular S) y

eliminamos la interacción entre ellos. En su lugar, les permitimos que interactúen con los sitios de la red. Estos últimos estarán divididos en dos clases: sitios fuertes (de energía E_F) y sitios débiles (de energía $E_D < E_F$). La energía se calculará sumando los cubrimientos de ambos tipos de sitios pesados por las energías que les corresponde. Elegiremos el número de sitios débiles M_D igual al producto del cubrimiento por el número total de sitios

$$M_D = q.M = 2.N \quad (3.10)$$

El resto serán sitios fuertes ($M_F = M - M_D$). Una forma de distribuirlos sobre la red consiste en aglomerar todos los débiles en un solo grupo (de tal forma que queden unidos entre sí) y los fuertes en otro. En la figura 3.3a se puede apreciar tal disposición. Los sitios débiles han sido representados por círculos y los fuertes por cuadrados. El número elegido para ambos se ha escogido para $q=0.5$ (éste es el cubrimiento para el cual estamos construyendo el ficticio). En la figura 3.3b podemos ver cual es el origen de la ecuación (3.10).

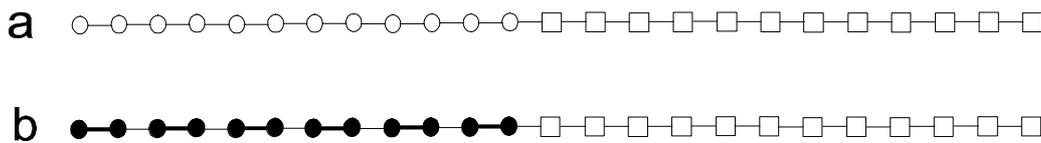


figura 3.3

Si llenamos la red con los dímeros, el estado de menor energía se obtendrá al cubrir la región de los sitios débiles. Por la elección hecha sobre la cantidad de tales sitios y su disposición, la degeneración del estado base será uno y la entropía cero

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_F = 0 \quad (3.11)$$

donde el subíndice señala que la entropía considerada es la del sistema ficticio. Esta disposición de los sitios débiles y fuertes no es la única. Existen otras formas de distribuirlos de tal forma que el estado base sea único.

Resumiendo. En una primer etapa realizamos una simulación en el sistema ficticio tendiente a calcular los estados de referencia. Viendo la ecuación (3.10) podemos apreciar que este sistema será distinto para cada uno de los cubrimientos. No respetar esta regla nos conduciría a un estado base degenerado y la entropía a $T=0$ ya no sería cero. En la figura 3.1 los estados de referencia son los puntos que conforman la gráfica superior. Seguidamente nos trasladamos al sistema real y calculamos la entropía a una temperatura

finita realizando una integración termodinámica a partir de los estados de referencia antes calculados. Esta es la forma con la cual se construyó en su totalidad la figura 3.1.

En la próxima sección estableceremos formalmente las reglas básicas para construir sistemas ficticios a partir de sistemas reales.

3.3 Definición general del sistema ficticio

Supongamos que el sistema real está compuesto por un número N de entes que interactúan entre sí y que se encuentran alojados en el interior de un volumen V . En lo que sigue, despreciaremos la energía cinética de las partículas y nos limitaremos a considerar modelos cuyo hamiltoniano este constituido únicamente por el término

$$H_R = U_R(V, N, i) \quad \text{con } i \in \mathbf{y}_R \quad (3.12)$$

donde $U_R(V, N, i)$ es la energía potencial de las N partículas cuando estas se encuentran en la configuración i -ésima. El subíndice se refiere a que este hamiltoniano corresponde al sistema real (para el sistema ficticio utilizaremos el subíndice F). Con \mathbf{y}_R se representa al conjunto total de configuraciones en las que se podrían encontrar a las N partículas. De ahora en más, supondremos siempre que este número es finito y que sólo $g_t(V, N)$ de ellas serán accesibles al *sistema real*. Esta condición puede ser expresada como sigue

$$U_R(V, N, i) = \begin{cases} \infty & \forall i \in \mathbf{t}_R \\ \text{finito} & \forall i \in \mathbf{g}_R \end{cases} \quad (3.13)$$

en donde

$$\mathbf{y}_R \equiv \mathbf{t}_R \cup \mathbf{g}_R$$

El subconjunto \mathbf{t}_R representa al grupo de configuraciones que no le están permitidas al sistema. En cambio, \mathbf{g}_R agrupa a todas aquellas que son posibles (un total de $g_t(V, N)$).

Consideremos un ejemplo. En un gas de red de N monómeros adsorbidos sobre una red de M sitios, tendríamos un total de

$$\frac{(M - 1 + N)!}{N!(M - 1)!} \quad (3.14)$$

configuraciones pertenecientes a \mathbf{y}_R ya que, en principio, no existirían restricciones impuestas sobre el número permitido de ocupación de cada uno de los sitios. Sin embargo,

al definir el modelo, este conjunto se repartirá en dos grupos: él de las configuraciones posibles (\mathbf{g}_R), y él de las que no lo son (\mathbf{t}_R). Si permitimos una ocupación máxima de un ente por sitio, sólo estarán permitidas

$$\frac{M!}{N!(M-N)!} \quad (3.15)$$

configuraciones para las cuales la energía potencial será finita. Para el resto, la energía potencial será infinita.

3.3.1 Reglas para construir el sistema ficticio

a) Al igual que el sistema real, el ficticio se puede representar por el hamiltoniano

$$H_F = U_F(V, N, i) \quad \text{con } i \in \mathbf{y}_F \quad (3.16)$$

donde la energía potencial viene dada por

$$U_F(V, N, i) = \begin{cases} \infty & \forall i \in \mathbf{t}_F \\ \text{finito} & \forall i \in \mathbf{g}_F \end{cases} \quad (3.17)$$

con

$$\mathbf{y}_F \equiv \mathbf{t}_F \cup \mathbf{g}_F$$

Para construir el sistema ficticio a partir del real, tomaremos

$$\begin{aligned} \mathbf{y}_F &\equiv \mathbf{y}_R \\ \mathbf{t}_F &\equiv \mathbf{t}_R \\ \mathbf{g}_F &\equiv \mathbf{g}_R \end{aligned} \quad (3.18)$$

Esto nos asegura que el número total de configuraciones permitidas no sea alterado.

b) Definimos a continuación el valor que deberá tomar la energía potencial $U_F(V, N, i)$ en las configuraciones permitidas

$$\begin{aligned} U_F(V, N, i) &= 0 & \text{si } i = i_0 \\ U_F(V, N, i) &> 0 & \text{si } i \neq i_0 \end{aligned} \quad (3.19)$$

con

$$i \text{ e } i_0 \in \mathbf{g}_F$$

Es decir, tomamos una de las configuraciones permitidas (la que más nos convenga), y definimos en ella el estado base de nuestro nuevo sistema. Al resto, les asignamos valores de energía arbitrarios mayores que cero.

Para todo sistema real con un número finito de estados accesibles, podremos construir siempre un sistema ficticio asociado a éste. Ambos mantienen un vínculo que hemos podido observar en el ejemplo desarrollado en la sección anterior. A saber, la entropía en el límite con $T \rightarrow \infty$ es la misma para ambos modelos. Sumado a esto, encontramos anteriormente que en rigor a $T=0$, la entropía del sistema ficticio era cero. A continuación demostraremos formalmente estas propiedades.

Propiedad 1: *Cuando la temperatura tiende a infinito, la entropía del sistema ficticio y del sistema real tienden a valores iguales*

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S_F(V, N, T) = \lim_{T \rightarrow \infty} S_R(V, N, T) \quad (3.20)$$

Demostración: la entropía en el canónico viene dada por la ecuación (2.5)

$$S(V, N, T) = k_B \ln Q(V, N, T) + \frac{U(V, N, T)}{T} \quad (3.21)$$

con la función de partición y la energía media dadas por

$$Q(V, N, T) = \sum_{i \in \mathcal{g}} e^{-bU(V, N, i)} \quad (3.22)$$

$$U(V, N, T) = \frac{1}{Q(V, N, T)} \sum_{i \in \mathcal{g}} U(V, N, i) e^{-bU(V, N, i)} \quad (3.23)$$

Las sumas se extienden a todas las configuraciones permitidas. Probaremos que el primer término del lado derecho de (3.21) es el mismo para los dos sistemas y que el segundo tiende a cero cuando $T \rightarrow \infty$.

Si tomamos en (3.22) el límite con $T \rightarrow \infty$ tenemos

$$\lim_{T \rightarrow \infty} Q(V, N, T) = \lim_{b \rightarrow 0} \sum_{i \in \mathcal{g}} e^{-bU(V, N, i)} = \sum_{i \in \mathcal{g}} 1 = g_i(V, N) \quad (3.24)$$

Como $\mathcal{g}_F = \mathcal{g}_R$, entonces en este límite ambas funciones de partición son iguales. Queda probar que el segundo término en (3.21) tiende a cero. Tomamos el límite en (3.23)

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} U(V, N, T) &= \lim_{b \rightarrow 0} \frac{1}{Q(V, N, T)} \sum_{i \in \mathcal{g}} U(V, N, i) e^{-bU(V, N, i)} \\ &= \frac{1}{g_i(V, N)} \sum_{i \in \mathcal{g}} U(V, N, i) = \langle U(V, N) \rangle \end{aligned} \quad (3.25)$$

donde $\langle \dots \rangle$ simboliza un promedio sobre los estados (tomados todos ellos con el mismo peso). Este es un número finito ya que $g_i(V, N)$ es finito y $U(V, N, i)$ también lo es para todo

$i \in \mathcal{g}$ A pesar de que (3.25) es diferente para ambos sistemas, cuando la temperatura tiende a infinito, el segundo término de (3.21) tiende a cero

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{U(V, N, T)}{T} = \langle U(V, N) \rangle, \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} = 0 \quad (3.26)$$

Queda así demostrada la validez de (3.20).

Propiedad 2: *En el límite con $T \rightarrow 0$ la entropía del sistema ficticio tiende a cero*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_F(V, N, T) = 0 \quad (3.27)$$

Demostración: sea $P_i(V, N, T)$ la probabilidad de encontrar al sistema ficticio en el estado i -ésimo a la temperatura T en el equilibrio termodinámico. En el formalismo canónico esta probabilidad viene dada por la expresión

$$P_i(V, N, T) = \frac{e^{-\beta U_F(V, N, i)}}{Q_F(V, N, T)} \quad (3.28)$$

La entropía en función de estas probabilidades se puede escribir como

$$S_F(V, N, T) = -k_B \sum_{i \in \mathcal{g}_F} P_i(V, N, T) \ln P_i(V, N, T) \quad (3.29)$$

Cuando $T \rightarrow 0$, la distribución de probabilidades de ocupar los estados accesibles tiende a

$$\lim_{T \rightarrow 0} P_i(V, N, T) = \begin{cases} 1 & \text{si } i = \text{estado base} \\ 0 & \text{si } i \neq \text{estado base} \end{cases} \quad (3.30)$$

Debemos demostrar que en este límite (3.29) tiende a cero. Esto es sencillo ya que cada término de esta ecuación se anula por separado. El correspondiente al estado base lo hace debido simplemente a que el logaritmo natural de uno es cero. Para el resto de las configuraciones tenemos

$$\lim_{T \rightarrow 0} [P_i(V, N, T) \ln P_i(V, N, T)] = \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{\ln P_i(V, N, T)}{1/P_i(V, N, T)} \quad (3.31)$$

donde claramente aparece una indeterminación en este límite. Usamos el teorema de L'hospital para salvar el problema

$$\lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{\ln P_i(V, N, T)}{1/P_i(V, N, T)} = \lim_{P_i \rightarrow 0} \frac{1/P_i(V, N, T)}{-1/(P_i(V, N, T))^2} = -\lim_{P_i \rightarrow 0} P_i(V, N, T) = 0 \quad (3.32)$$

En base a este último resultado queda bien demostrado (3.27).

Por último, condensamos en una sola expresión el proceso completo empleado para el cálculo de entropía por medio del sistema ficticio

$$S_R(V, N, T) = \int_0^\infty \frac{dU'_F}{T'} + \int_\infty^T \frac{dU''_R}{T''} \quad (3.33)$$

donde la primera integral del lado derecho debe ser calculada mediante simulación en el sistema ficticio y la segunda en el sistema real.

3.4 Sumario

En este capítulo, nuestro propósito ha sido exponer en su totalidad el método empleado para calcular la entropía de sistemas discretos cuando trabajamos en la asamblea canónica. Por este motivo, los ejemplos utilizados se escogieron debido a que tenían solución analítica exacta. Esta particularidad nos ha permitido verificar que los cálculos numéricos eran correctos. En el próximo capítulo, tendremos la oportunidad de trabajar con sistemas para los cuales sólo están disponibles soluciones analíticas aproximadas.

Debemos señalar un punto importante. El sistema ficticio no es un método para calcular entropía, sino una técnica para acceder a los estados de referencia. Por ende, debe ser utilizado como una etapa previa a la integración termodinámica. Su uso potencia enormemente los cálculos numéricos realizados en la asamblea canónica, permitiéndonos prescindir de la costosa tarea de estimar analíticamente los estados de referencia.

Capítulo 4

Cálculo de entropía en dos dimensiones

En el capítulo anterior se definió en general, la metodología de trabajo cuando se desea calcular la entropía de un sistema discreto empleando el llamado sistema ficticio. Como pudimos ver, en los problemas unidimensionales, se recurrió a construir un modelo en el que los entes no interactuaban entre sí, sino con un sustrato compuesto por sitios fuertes y débiles cuyo número y distribución en la red fueron escogidos de tal forma que el nuevo sistema tuviese un estado base no degenerado. Cuando tratamos con sistemas cuya conectividad es mayor que 2, la construcción de un sistema ficticio sigue siendo una tarea sencilla. Comenzaremos el capítulo resolviendo éste problema. Posteriormente describiremos la metodología empleada para realizar la simulación de Monte Carlo en la asamblea canónica. Por último mostraremos los cálculos de simulación efectuados sobre un sistema de dímeros adsorbidos sobre una red homogénea de conectividad cuatro, restringiéndonos únicamente al caso repulsivo. Analizaremos esta información y haremos una comparación con cálculos analíticos aproximados obtenidos utilizando Matriz de Transferencia.

4.1 Sistema ficticio de dímeros en dos dimensiones

En la sección 3.2 optamos por construir un sistema ficticio constituido por dímeros que interactuaban únicamente con un sustrato formado por sitios débiles y fuertes. Usaremos nuevamente este recurso adicionando esta vez un condimento más.

En la figura 4.1 podemos ver representada una configuración particular de un sistema (Sistema Real) de diez dímeros ($N=10$) situados sobre un red cuadrada de 64 sitios ($M=64$). El cubrimiento en este caso es de $q = 0,3125$. Si consideramos la definición

general del sistema ficticio presentada en la sección 3.3, podríamos tomar esta distribución caprichosa y transformarla en el nuevo estado base, armando una nueva red en la cual la posiciones de los sitios débiles deberían ser elegidas en los lugares que ocupan los entes (la cantidad de sitios de cada tipo tendría que ser una vez más la prevista en la ecuación (3.10)).

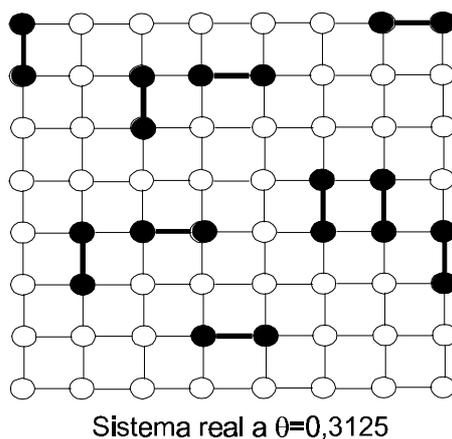


Figura 4.1

Nosotros no procederemos de esta forma. La razón para ello se debe a que, a medida que aumenta el cubrimiento, si elegimos como estados bases configuraciones muy desordenadas, corremos el peligro de que el nivel de energía más bajo sea degenerado. Los grupos de dímeros que formen clusters demasiado grandes en los estados bases, podrán reordenarse de muchas formas posibles manteniendo la energía en su mínimo (como en el sistema ficticio la energía proviene de la ocupación de los sitios de la red, ésto mismo se puede expresar diciendo que existirán muchas configuraciones en las que se podrán ordenar los dímeros cubriendo en su totalidad las región de los sitios débiles). Además, a los fines computacionales, resulta más práctico idear una manera sistemática de construir el sistema ficticio. Dispondremos los dímeros en una configuración más ordenada que se constituirá en el estado base. En la figura 4.2a se puede ver la distribución de sitios elegida. Al igual que en el capítulo anterior, los círculos representan los sitios débiles y los cuadrados los fuertes. En realidad, con el sólo hecho de tomar tal distribución, no evitaremos la degeneración del estado base. Como antes, seguimos teniendo el problema de que algunos dímeros pueden reordenarse sin producir cambios en la energía. En la figura 4.2b podemos ver una de las configuraciones pertenecientes al estado base.

Existen otras en las que los dímeros tienen distintas orientaciones pero no han dejado de cubrir los sitios débiles de la red. Por ejemplo, los dos superiores podrían cambiar de orientación simultáneamente (ubicándose horizontalmente y a la vez cubriendo los sitios débiles) sin modificar la energía de todo el sistema. Para solucionar el problema, le agregaremos un elemento más al hamiltoniano del sistema ficticio .

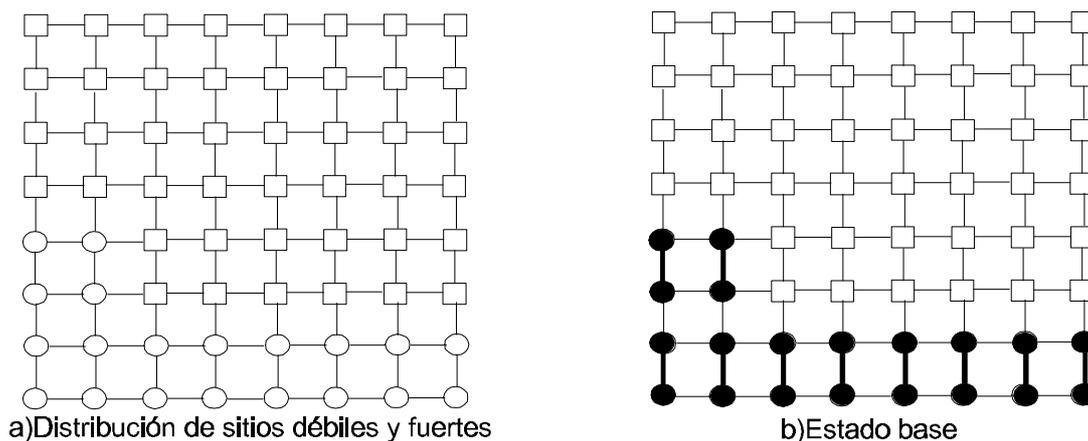


Figura 4.2

Además de que la energía dependa de la ocupación de los dos tipos de sitios de la red, supondremos que existe un aporte adicional debido a la interacción de cada uno de los dímeros con un campo externo que tiene la propiedad de forzarlos a permanecer alineados. Es decir, la energía mínima del sistema se logrará cuando todos los entes ocupen los sitios débiles y estén alineados en una misma dirección. Para que la configuración mostrada en la figura 4.2b se constituya en el estado base no degenerado que pretendemos, el campo debería forzar a los dímeros a permanecer verticales (verticales a los fines de la figura). Si ahora rotamos un par de ellos, la energía de este nuevo estado sería mayor.

A continuación escribiremos formalmente el hamiltoniano del sistema ficticio en dos dimensiones. Usaremos la siguiente nomenclatura: i y j serán las coordenadas de los sitios de la red, $c_{i,j}$ la variable de ocupación de estos (0 si esta vacío y 1 si está lleno), $j_{i,j}$ el tipo de sitio (por ejemplo igual a 1 si es fuerte y 0 si es débil) y por último, w_n la variable de orientación del n -ésimo dímero (que puede ser tomada como 0 si el dímero se encuentra paralelo al campo externo y 1 si está transversal a éste). Con estas definiciones, el hamiltoniano para un sistema ficticio de N dímeros estará dado por

$$H_F = \sum_{i,j} \mathbf{j}_{i,j} \cdot \mathbf{c}_{i,j} + \sum_{n=1}^M \mathbf{w}_n \quad (4.1)$$

donde la primera suma se extiende a todos los sitios de la red y la segunda a cada uno de los dímeros. El hamiltoniano (4.1) podrá fácilmente extenderse a un número mayor de dimensiones.

Por último, debe notarse que al construir el sistema ficticio, hemos tenido mucho cuidado en cumplir las reglas generales establecidas en la sección 3.3. Cada una de las configuraciones permitidas del sistema real aparece en nuestro nuevo modelo. Simplemente las hemos asignado a distintos niveles de energía. Si por ejemplo, hubiésemos decidido conformar el sistema ficticio con dímeros heteronucleares (es decir, diferenciar uno de sus extremos del otro), entonces el número de estados accesibles se habría modificado (por un factor de 2^N).

4.2 Simulación de Monte Carlo en la asamblea canónica

Para realizar la simulación de Monte Carlo en la asamblea canónica, generaremos un proceso de Markov definido en términos de la probabilidad de aceptación de Metropolis. Esta probabilidad de transición $W_{i \rightarrow f}$ desde un estado inicial i al estado subsiguiente (final) f , viene dada por

$$W_{i \rightarrow f} = \min\{1, \exp(-\mathbf{d}H / k_B T)\} = \min\{1, \exp[-(H_f - H_i) / k_B T]\} \quad (4.2)$$

donde $\mathbf{d}H$ es la diferencia de energías entre ambos estados del sistema. La elección de las configuraciones entre las cuales se harán los intentos se efectúa mediante un algoritmo que, para el caso de dímeros, posee los siguientes pasos:

1. Se fija T y M distribuyéndose N dímeros sobre la red.
2. Se selecciona al azar a uno de ellos y a la vez, un par de sitios vacíos vecinos entre sí de entre todos los pares posibles de este tipo.
3. La configuración inicial i es simplemente la configuración actual. En cambio, la final f , es aquella que se obtiene cambiando el dímero seleccionado de su posición original, a la de los dos sitios vacíos que se eligieron anteriormente.
4. Calculamos la diferencia energética entre estos dos estados y con ella la probabilidad de transición $W_{i \rightarrow f}$.

5. A continuación, se genera un número aleatorio $x \in [0,1]$ con el que se decide si se realiza el cambio de configuración. Seguimos el siguiente esquema: si $x \leq W$ el cambio se realiza, en cualquier otro caso se deja al sistema en la configuración que se encontraba.
6. Se repite todos los pasos desde el punto 2 al 5 un gran número de veces.

Para realizar los cálculos, descartamos al comienzo una dada cantidad de pasos de Monte Carlo (un paso de Monte Carlo consiste en realizar la secuencia anterior M veces) hasta alcanzar el régimen de equilibrio. Luego sobre un número m de ellos promediamos la variable deseada. Nosotros estaremos interesados en calcular la energía media y la capacidad calorífica (ambas por sitio de red) cuando se llegue al equilibrio termodinámico a la temperatura T

$$U(M, N, T) = \frac{1}{M} \langle H \rangle_T \quad (4.3)$$

$$C_v(M, N, T) = \frac{\langle H^2 \rangle_T - \langle H \rangle_T^2}{M k_B T^2} \quad (4.4)$$

$\langle \dots \rangle_T$ simboliza el promedio de la cantidad encerrada tomado a lo largo de los m estados visitados en la trayectoria.

Es oportuno discutir el problema particular que surge en la simulación cuando deseamos calcular valores medios en el límite $T \rightarrow \infty$. Esta condición se logra fácilmente si observamos detenidamente la probabilidad de Metrópolis (4.2). En este límite, cualquier cambio finito de energía conduce en rigor a $W=1$. Esto quiere decir que en la simulación deben permitirse todos los intercambios propuestos por el algoritmo. En cambio, en el límite $T \rightarrow 0$, sólo estarán permitidas evoluciones que minimicen la energía o que no tiendan a cambiarla. Todas estas situaciones extremas pueden ser generadas en una simulación de Monte Carlo.

4.3 Resultados de la simulación de dímeros interactuantes adsorbidos en una red cuadrada

Ahora que hemos decidido como construir el sistema ficticio y que conocemos como realizar la simulación de Monte Carlo, estamos en condiciones de acceder a los estados de referencia. En la figura 4.3 se muestran las medidas obtenidas para un tamaño de red de 96x96 sitios ($M=9.216$). A pesar de que también se trabajó con tamaños de 24x24 y 48x48, la convergencia es lo suficientemente rápida como para que 96x96 constituya un número de sitios adecuado para realizar nuestro estudio. Los promedios de las cantidades de interés efectuados sobre dicho tamaño, tendrán valores muy cercanos a los que se obtendrían en el límite termodinámico.

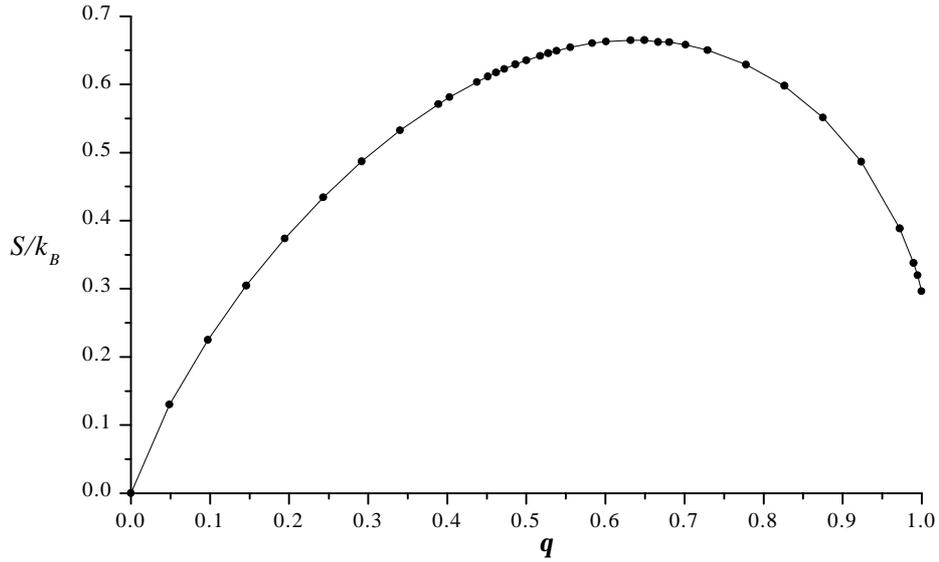


Figura 4.3: Entropía por sitio de red en unidades de k_B versus el cubrimiento, para un sistema de dímeros sin interacciones laterales (o lo que es lo mismo, con cualquier tipo de interacción pero en el límite $T \rightarrow \infty$) adsorbidos sobre una red de sitios homogénea y de conectividad 4 (red cuadrada).

Analicemos la figura 4.3. Para calcularla se empleó la integral (2.10). En éste caso particular nos queda

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{S_F(\mathbf{q}, T)}{k_B} = \int_{U_F(0)}^{U_F(\infty)} \frac{dU'_F}{k_B T'} = \int_{U_F(0)}^{U_F(\infty)} \mathbf{b}' \cdot dU'_F \quad (4.5)$$

ya que la entropía a $T=0$ es cero. Una gráfica típica de \mathbf{b} vs. U_F se muestra en la figura 4.4 donde podemos apreciar los resultados de simulación a cubrimiento 1/2 en el sistema ficticio. El área total bajo la curva corresponde a la entropía por sitio de red en unidades de k_B en el límite $T \rightarrow \infty$ (ya que U_F es la energía media por sitio de red). El valor obtenido fue de 0,635. Esta es la entropía del sistema real cuando $T \rightarrow \infty$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S_R(\mathbf{q} = 1/2, T) = \lim_{T \rightarrow \infty} S_F(\mathbf{q} = 1/2, T) = 0,635$$

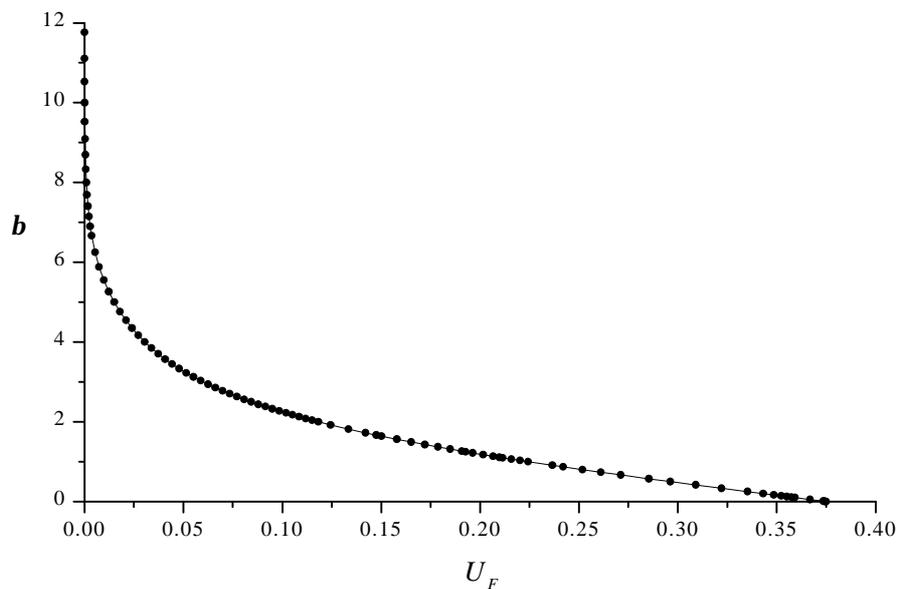


Figura 4.4: Gráfica de $1/k_B T$ vs. la energía media por sitio de red a cubrimiento 1/2, para un sistema de dímeros sin interacciones laterales adsorbidos sobre una red de sitios homogénea y de conectividad 4.

Si observamos nuevamente la figura 4.3, podemos apreciar que, a diferencia del caso unidimensional (figura 3.1), la entropía es distinta de cero cuando la red está totalmente cubierta de dímeros. Es fácil darse cuenta que existen numerosas formas de ordenar los entes incluso a $\mathbf{q}=1$. Sin embargo, ésto no basta para asegurar que en el límite termodinámico la entropía no tenderá a cero. Para demostrarlo, calcularemos una cota inferior para el valor de S_F a cubrimiento máximo, la cual como veremos, tiende a un valor mayor que cero cuando $M \rightarrow \infty$. Comenzaremos por estimar solamente una fracción del total de las configuraciones a $\mathbf{q}=1$ y posteriormente tomaremos el límite termodinámico del logaritmo natural de esta cantidad dividido por el número de sitios de la red.

Ubiquemos todos los dímeros alineados como muestra la figura 4.5a. Esta es una configuración permitida. En la figura 4.5b, se puede observar que hemos rotado tres pares de dímeros.

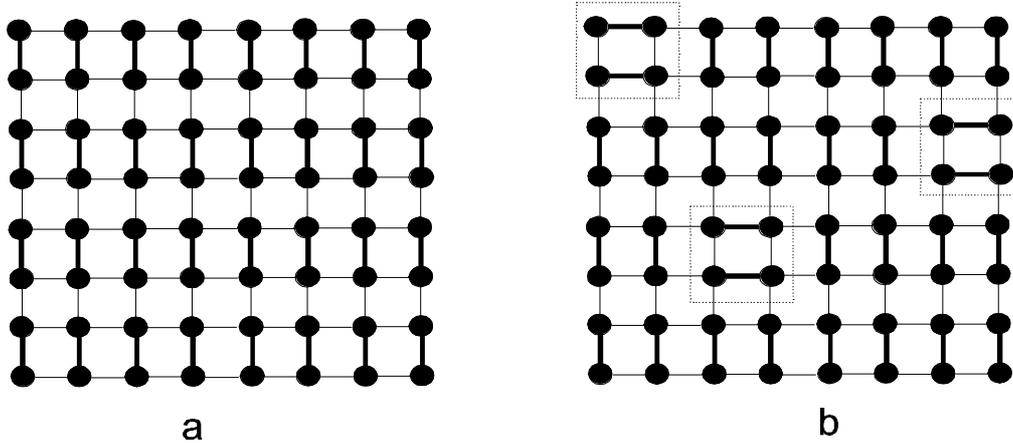


Figura 4.5

Existen 16 parejas como éstas que son independientes entre sí (independientes desde el punto de vista de la libertad que tienen para hacer giros sin que los otros pares tengan que reacomodarse). En cambio, si al agrupar los dímeros cada uno de ellos hubiese quedado como parte de más de una pareja (por lo que tendríamos 32 de ellas), entonces cada par no sería independiente de los otros. Pero gracias a la forma en que hemos procedido, podemos rotar cada pareja sin preocuparnos que sucede con las vecinas. El número de configuraciones que se pueden construir siguiendo este procedimiento es de 2^{16} . Existen muchas más que podemos construir a este cubrimiento. Sin embargo, el aporte a la entropía de este grupo reducido de estados es suficiente para convencernos que S no es cero a $q=1$. En general, para una red de M sitios, tendremos $2^{M/4}$ configuraciones de este tipo. La entropía por sitio de red en el límite termodinámico y cuando $T \rightarrow \infty$, viene dada por

$$\lim_{T, M \rightarrow \infty} \tilde{S}_F(q=1, T) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln(2^{M/4})}{M} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln(2)}{4} = 0,1733 k_B \quad (4.6)$$

la cual es mayor que cero. Como dijimos anteriormente, ésta debe ser una cota inferior para el valor real de entropía (el valor de entropía medido en la simulación fue de $S = 0,2964$ para $q = 0,9998$ que es mayor que la cota inferior calculada).

Ahora que tenemos los estados de referencia, podemos calcular la entropía a una temperatura finita. En la figura 4.6, se observa la gráfica de \mathbf{b} versus U_R para el sistema real a $\mathbf{q} = 1/2$. En el recuadro superior se muestra C_V versus la temperatura. La discontinuidad en la capacidad calorífica se debe a que se produce una transición de fase del tipo orden-desorden cuando $k_B T_C/w = 0,33$ [7]. Este es el motivo por el cual hasta ahora hemos empleado la integral (2.10) en lugar de la (2.12) para realizar nuestros cálculos en la asamblea canónica. Si deseamos la entropía del sistema real para este cubrimiento a una temperatura determinada, debemos integrar la curva mostrada en la figura 4.7 desde $U_R(\mathbb{Y})$ hasta $U_R(0)$

$$\frac{S_R(\mathbf{q} = 0,5, T)}{k_B} = 0,635 - \int_{U_R(T)}^{U_R(\infty)} \mathbf{b}' \cdot dU'_R \quad (4.7)$$

en donde hemos reemplazado el valor de entropía en el límite $T \rightarrow \infty$.

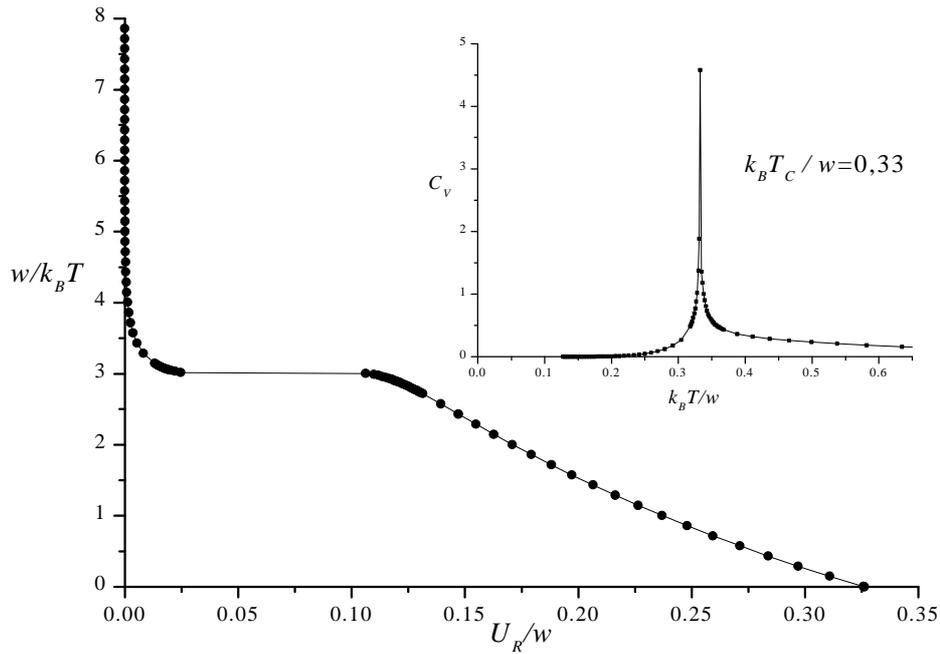


Figura 4.6: Gráfica de $w/k_B T$ vs. U_R/w a cubrimiento $1/2$, para un sistema de dímeros con interacciones repulsivas laterales, adsorbidos sobre una red de sitios homogénea y de conectividad 4. Más pequeño, C_V versus $k_B T/w$ en torno a la temperatura crítica.

En la figura 4.7 podemos ver la entropía por sitio de red en función del cubrimiento en un rango extenso de temperaturas para dímeros en una red cuadrada de 96×96 sitios. La curva para $T \rightarrow \infty$ es exactamente la misma que aparece en la figura 4.3. Analicemos esta

gráfica. A $q=1$ la entropía no depende de la temperatura. Esto se debe a que todos los primeros vecinos están siempre ocupados. La energía media por sitio de red es $U_R(q=1, T)=1,5$ (en unidades de w), por lo que sólo tendremos un nivel de energía con cierta degeneración para todo T .

Para $q=1/2$ y $2/3$ la entropía cae a cero en el estado base. Además, si observamos bien, en torno a estos cubrimientos la entropía presenta un comportamiento peculiar. Cada una de las curvas en la figura 4.7 es una isoterma. Entre $k_B T/w=0,34$ y $k_B T/w=0,32$, aparece una variación muy grande en S sólo en un rango pequeño alrededor de $q=1/2$. Lo mismo sucede en torno a $q=2/3$ pero entre $k_B T/w=0,20$ y el estado base. Tratemos de explicar este fenómeno.

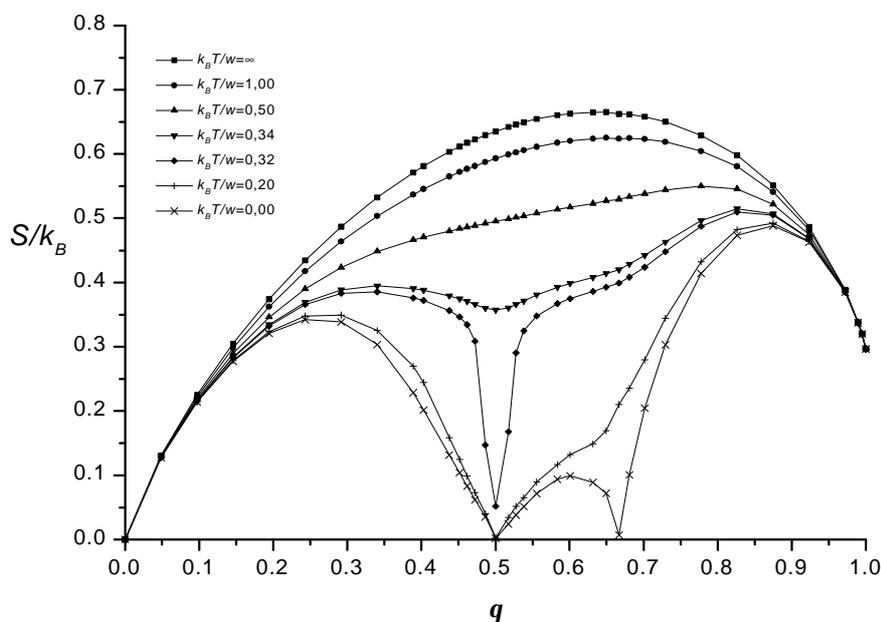


Figura 4.7: Isotermas de entropía vs. el cubrimiento, para un sistema de dímeros con interacciones repulsivas laterales, adsorbidos sobre una red de sitios homogénea y de conectividad 4.

En la figura 4.8 se muestra el diagrama de fase del sistema de dímeros con el que estamos trabajando [7]. Debido a que la interacción es repulsiva, cuando la temperatura y el cubrimiento están situados dentro de una de las dos regiones identificadas con I y II , el sistema se ordenará en una fase. Ambas fases se muestran en la figura 4.9. El origen del cambio abrupto en la entropía, se debe a que el sistema experimenta una transición de fase

del tipo orden-desorden cuando el estado de éste pasa a través de los límites que separan las distintas regiones. En la figura 4.8 estos límites se representan mediante líneas continuas que encierran cada una de las fases.

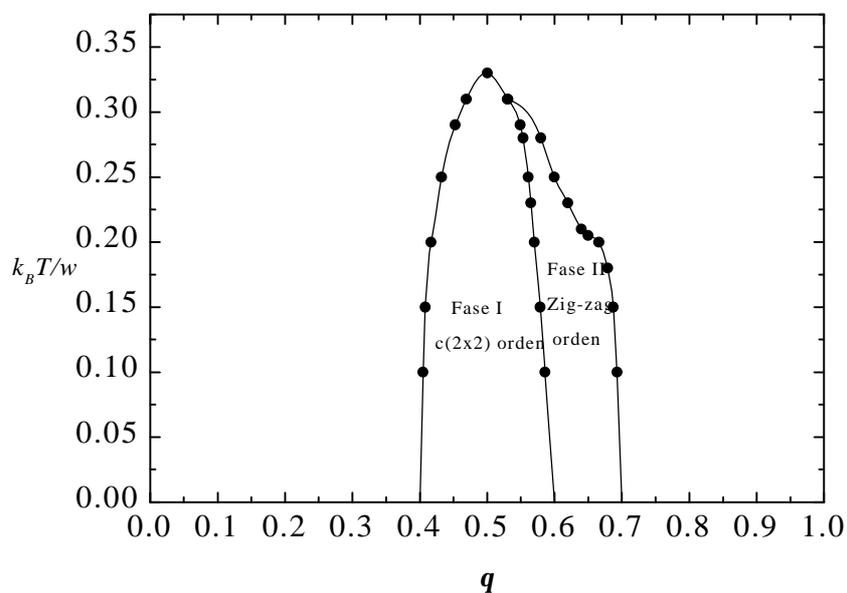


Figura 4.8: Diagrama de fase de dímeros con interacciones repulsivas laterales, adsorbidos sobre una red de sitios homogénea y de conectividad 4.

Para convencernos de que la entropía cae realmente a cero, debemos contar el número de configuraciones accesibles al sistema cuando este se encuentra en el estado base y a cubrimiento $q=1/2$ y $2/3$. De ahora en más, supondremos que cada una de las fases se arma de la manera mostrada en la figura 4.9, y que no existen configuraciones del estado base para las cuales los dímeros no se encuentran todos alineados.

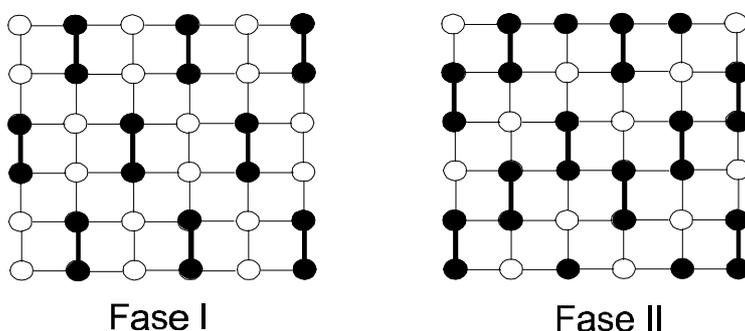


Figura 4.9

Esta suposición se apoya fundamentalmente en los resultados de simulación, ya que no se observan estados de mínima energía en los cuales los dímeros tengan orientaciones diferentes entre sí.

En el primer caso es fácil demostrar que, en una red de M sitios con cubrimiento $1/2$, el número de estados con energía cero será

$$g_0 = 8 \quad \text{para } \mathbf{q} = 1/2 \quad (4.8)$$

ya que existen dos orientaciones posibles y cuatro formas de ubicar todos los dímeros (alineados) en cada una de ellas (considerar condiciones de borde periódicas y un tamaño de red adecuado para que se pueda armar la fase correspondiente). La entropía por unidad de red es cero en el límite termodinámico

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S_R(\mathbf{q} = 1/2, T)}{k_B} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln 8}{M} = 0 \quad (4.9)$$

Para cubrimiento $2/3$ tenemos un caso similar. Para contar los estados procedemos de la siguiente manera. Supongamos que la red cuadrada de M sitios tiene un ancho L de tal forma que $M=LxL$, $L=M^{1/2}$. Existen tres formas distinguibles de colocar la primer columna en una dirección particular manteniendo un sitio vacío entre dímeros. Luego, el resto de las columnas (un total de $L-1$), tendrán cada una de ellas sólo dos posiciones para ubicarse, de tal forma de mantener constante el número de enlaces en dos por dímero (ésto asegura que la energía media por sitio de red en el estado base sea $1/3$ en unidades de w). Cada una de las $L-1$ columnas podrán hacer ésto en forma independiente una de otra. Por último, debemos tener en cuenta las dos orientaciones posibles de la fase

$$g_{1/3} = 3 \cdot 2^{L-1} \cdot 2 = 3 \cdot 2^L \quad \text{para } \mathbf{q} = 2/3 \quad (4.10)$$

Nuevamente la entropía será cero en el límite termodinámico

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S_R(\mathbf{q} = 2/3, T)}{k_B} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln(3 \cdot 2^L)}{M} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{k_B \ln 3}{M} + \frac{k_B \ln 2}{M^{1/2}} \right) = 0 \quad (4.11)$$

En las ecuaciones (4.9) y (4.11) podemos también apreciar la dependencia de la entropía del estado base con el tamaño de la red para estos dos cubrimientos particulares. En la figura 4.10 se muestran estas curvas y los cálculos de simulación para redes de distintos tamaño.

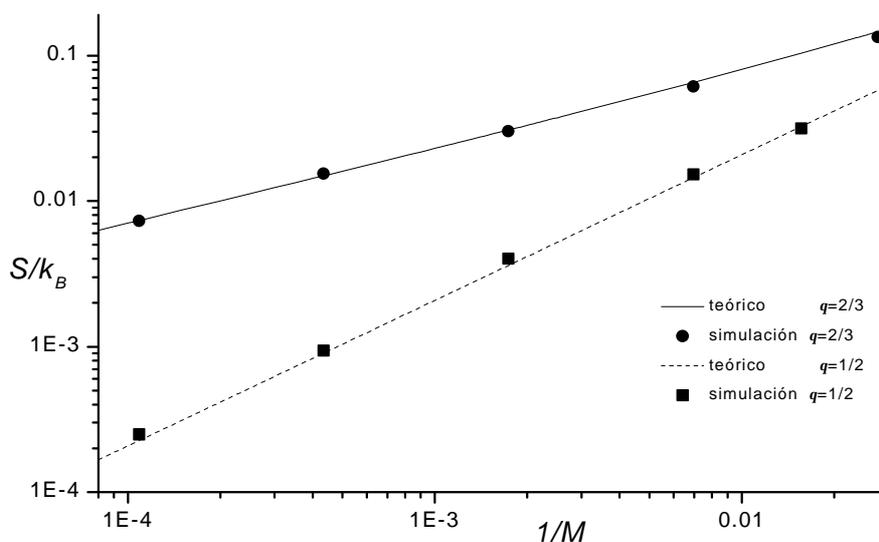


Figura 4.10: Entropía del estado base versus M^{-1} para $q = 1/2, 2/3$.

Por último, resulta instructivo comparar estos cálculos de simulación con resultados analíticos aproximados realizados sobre este mismo sistema por A. J. Phares et al. [12] empleando el método de Matriz de Transferencia. Esta técnica ha sido utilizada anteriormente para encontrar una solución exacta (pero no general) al problema de N monómeros con interacciones laterales adsorbidos sobre una red cuadrada de sitios (equivalente al Ising en 2D) [6,13]. En el caso de dímeros, sólo se pueden realizar cálculos sobre redes rectangulares sin condiciones de borde periódicas, de un ancho finito y un largo que si puede ser tomado como infinito. En particular, Phares presenta los resultados para anchos de red que van de $d=1$ hasta $d=5$ sitios. Los cálculos fueron realizados con la ayuda de una computadora CRAY. En la figura 4.11, se muestran comparaciones entre los resultados de simulación y los de Matriz de Transferencia. Como vemos, las discrepancias son importantes debido a que los anchos de red utilizados son muy pequeños. Sin embargo, la intención de Phares no fue obtener buenas curvas de entropía sino, inferir de estos cálculos el número y la naturaleza de las fases que se presentan en el sistema en el límite termodinámico. Del análisis de la entropía del estado base concluye que

- Hay una fase en $q=1/2$ con entropía cero a $T=0$.
- Hay una fase en $q=2/3$ con entropía mayor que cero a $T=0$.
- Existe la posibilidad de que haya una fase más a $q > 2/3$.

Ya que actualmente se conoce el diagrama de fase de este sistema y que disponemos de la entropía del estado base calculada en la simulación, podemos afirmar que

- ✓ Hay una fase en $q=1/2$ con entropía cero a $T=0$.
- ✓ Hay una fase en $q=2/3$ con entropía cero a $T=0$.
- ✓ No hay más fases en el sistema (con interacciones repulsivas).

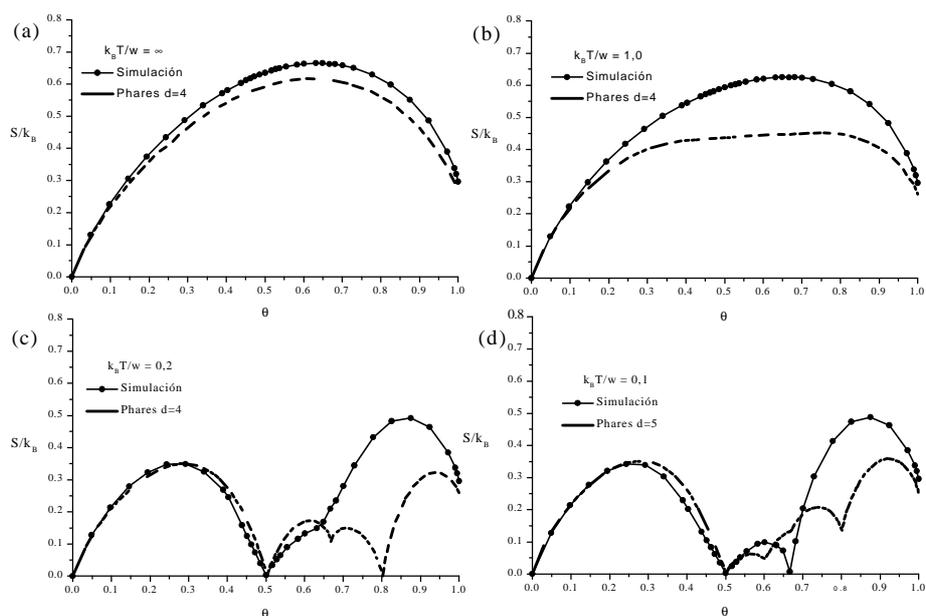


Figura 4.11: Comparación entre cálculos de entropía vs. cubrimiento, efectuados con Matriz de transferencia y simulación de Monte Carlo.

4.4 Sumario

Como hemos visto, el método del sistema ficticio nos permite calcular los estados de referencia en la asamblea canónica. En el próximo capítulo, desarrollaremos diferentes aproximaciones que serán comparadas con los resultados numéricos. Utilizaremos la información de simulación para discernir que método analítico es realmente adecuado para calcular los estados de referencia.

Capítulo 5

Aproximaciones analíticas de estados de referencia

Como hemos visto en los capítulos 3 y 4, se pueden calcular estados de referencia de entropía por medio de métodos numéricos. En este capítulo realizaremos esa misma tarea pero, esta vez, desarrollando diferentes aproximaciones analíticas. Seguiremos trabajando sobre el problema de múltiple ocupación de sitios, y en particular, con un sistema de dímeros adsorbidos sobre una red cuadrada.

En la sección 2.2 del capítulo 2 se mostró un ejemplo en el cual, por medio de integración termodinámica, se obtuvo la entropía de un gas de red unidimensional de monómeros con interacciones repulsivas a primeros vecinos. El cálculo, llevado a cabo en la asamblea canónica, se realizó con la ayuda de estados de referencia encontrados analíticamente. En los problemas de múltiple ocupación de sitios (como es el caso de dímeros), la tarea no es tan sencilla ya que en general, no es posible calcular exactamente el número de estados accesibles al sistema. Con esta información, podríamos estimar el mismo tipo de estados de referencia que aparecen en la ecuación (2.14) (la entropía del sistema en el límite $T \rightarrow \infty$). Comúnmente, los argumentos que conducen a dichos cálculos para monómeros, no pueden ser aplicados estrictamente en un sistema de dímeros.

En la primer sección de este capítulo, describiremos las dificultades que surgen al tratar de realizar cálculos directos del número total de estados accesibles al sistema g_t y elaboraremos las dos primeras aproximaciones analíticas para bajos cubrimientos. Posteriormente, recurriremos al método de expansión en coeficientes del Virial, calculando sólo hasta el término cuadrático de la serie. En las últimas secciones, describiremos como mejorar las aproximaciones empleando el llamado balance de ocupación, y también calcularemos el tercer coeficiente del Virial con el propósito de mejorar los resultados obtenidos en la sección 5.2.

5.1 Aproximación de la entropía mediante cálculos factoriales

El cálculo de g_t (el número total de estados accesibles) es un problema trivial para un conjunto de N monómeros, distribuidos al azar sobre una red de M sitios con conectividad g . Para obtenerlo razonamos como sigue: construyo cada una de las configuraciones permitidas tomando, de a uno por vez, a cada uno de los monómeros para posteriormente colocarlos sobre los sitios libres de la red. El primer ente elegido tendrá M sitios disponibles para situarse. El siguiente ($M-1$), el tercero ($M-2$), y por último, el N -ésimo, tendrá ($M-N+1$). El producto de estos números daría las posibles configuraciones para un grupo de N monómeros **distinguidos**. Para considerar la **indistinguibilidad**, debemos dividir por $N!$ ya que ésta es la cantidad de veces que se repite cada configuración

$$g_t(M, N) = \frac{M(M-1)(M-2)\dots(M-N+1)}{N!} = \frac{M!}{N!(M-N)!} = \binom{M}{N} \quad (5.1)$$

Tomando el logaritmo natural y luego empleando la fórmula de Stirling, se pueden reproducir los estados de referencia que aparecen en la ecuación (2.14) del capítulo 2. Debemos destacar que (5.1) no depende de g . La razón para ello se evidenciará a continuación.

Al tratar de calcular $g_t(M, N)$ para dímeros siguiendo un procedimiento similar al anterior, nos encontramos con un serio problema. Si tomamos el primero de los N dímeros disponibles y lo situamos sobre la red, veremos que éste tiene $gM/2$ posibles configuraciones distinguibles para ubicarse sobre los sitios vacíos (existen $gM/2$ pares de sitios primeros vecinos). Esta situación es diferente de la que se presenta para monómeros.

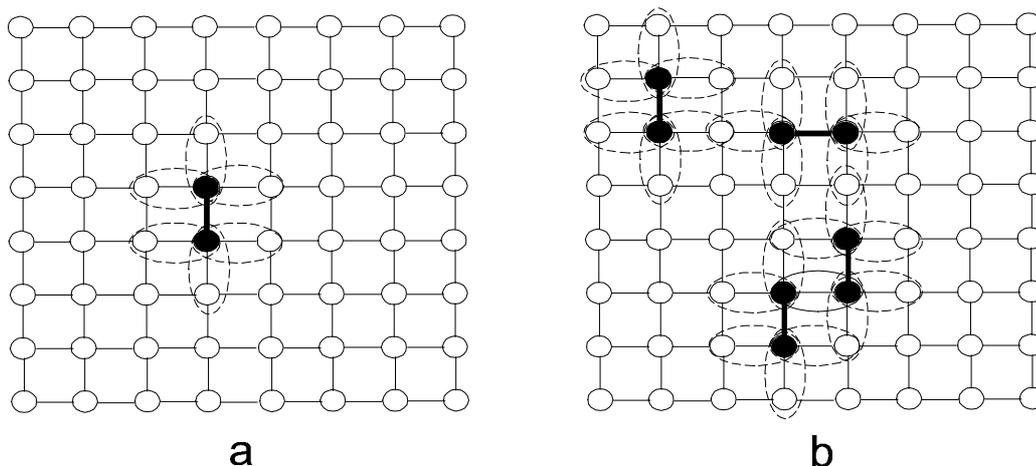


Figura 5.1: a) Estados prohibidos por un dímero aislado. b) Estados prohibidos por cuatro dímeros. El par superior excluye 14, el inferior, sólo 13.

La conectividad de la red juega ahora un papel muy importante ya que los entes ocupan más de un sitio a la vez. Si deseamos ubicar un segundo ente, el número de formas de realizar esta tarea será $[gM/2-(2g-1)]$, ya que el primer dímero no sólo excluye su posición (el par de sitios primeros vecinos en el que está situado) sino que también, las configuraciones (de partícula simple) que comparten alguno de los sitios que él ocupa. En la figura 5.1a se pueden apreciar las posiciones (marcadas con óvalos punteados) que el primer dímero le excluye al segundo en una red de conectividad 4. Como $g = 4$, el número de configuraciones prohibidas será 7. Ahora podemos calcular g_t para dos dímeros situados sobre una red arbitraria

$$g_t(M,2) = \frac{1}{2!} \cdot \frac{gM}{2} \cdot \left[\frac{gM}{2} - (2g-1) \right] \quad (5.2)$$

Se ha dividido por $2!$ para considerar la indistinguibilidad de estos dos entes. En apariencia, una generalización obvia de los razonamientos que condujeron a (5.1), sería suponer que cada dímero nuevo sobre la red coopera excluyendo $(2g-1)$ configuraciones más. De esta forma podríamos calcular exactamente $g_t(M,N)$. Lamentablemente ésto no es cierto. Observemos los cuatro dímeros de la figura 5.1b. El par que se encuentra en la parte superior de la red, excluye un total de 14 configuraciones (7 por cada uno de ellos) a un quinto dímero (para el cual deseamos conocer la cantidad de configuraciones en las que podría estar si ya hay cuatro de ellos sobre la red). Sin embargo, el par inferior sólo excluye 13. Una inspección de la figura nos permite verificar este número. Con trazo continuo, se ha señalado una configuración que es mutuamente excluidas por cada uno de los dímeros. Si este efecto no se manifestara (como en el caso de monómeros), deberíamos haber computado un exclusión total de 28 configuraciones. Pero la proximidad del par de dímeros inferior, posibilita que sólo se prohíban 27 de ellas. En pocas palabras: la cantidad de estados que le son prohibidos a un nuevo ente, depende del número de dímeros sobre la red y de la configuración en la que éstos están dispuestos. Por lo tanto, no es posible realizar un cálculo tan sencillo que nos lleve a un producto del tipo (5.1). A continuación, construiremos la dos aproximaciones más sencillas que surgen de los razonamientos precedentes.

La primera de ellas consiste en despreciar la exclusión que genera la presencia de los dímeros sobre la red. Es decir, cada nuevo dímero siempre verá un total de $gM/2$ configuraciones accesibles. Esto nos conduce a una expresión para g_t (y la entropía) que sobrestima el número de estados permitidos. Es de esperar que esta aproximación sea una

cota superior para la solución exacta. Debido a que constituirá nuestro primer grado de aproximación, denotaremos esta función con el subíndice 0

$$\frac{S_0(\mathbf{q})}{k_B} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \ln \left[\frac{(gM/2)^N}{N!} \right] = \frac{\mathbf{q}}{2} \left[1 - \ln \left(\frac{\mathbf{q}}{g} \right) \right] \quad (5.3)$$

Como siempre, hemos empleado la fórmula de Stirling para aproximar el logaritmo natural de los números factoriales. $S_0(\mathbf{q})$ es la entropía por sitio de red en el límite termodinámico y cuando $T \rightarrow \infty$. Es por este motivo que sólo es función del cubrimiento. De ahora en más, siempre trabajaremos con entropía por sitio de red y en los límites señalados.

Una segunda aproximación, contempla la exclusión de $(2g-1)$ configuraciones por cada dímero sobre la red. Un producto similar al de la ecuación (5.2) nos permite estimar el número de estados posibles

$$g_{11}(M, N) = \frac{1}{N!} \left\{ \frac{gM}{2} \cdot \left[\frac{gM}{2} - (2g-1) \right] \cdot \left[\frac{gM}{2} - (2g-1) \cdot 2 \right] \cdots \left[\frac{gM}{2} - (2g-1)(N-1) \right] \right\}$$

$$g_{11}(M, N) = \frac{(2g-1)^N}{N!} \left\{ \frac{gM}{2(2g-1)} \cdot \left[\frac{gM}{2(2g-1)} - 1 \right] \cdot \left[\frac{gM}{2(2g-1)} - 2 \right] \cdots \left[\frac{gM}{2(2g-1)} - (N-1) \right] \right\}$$

$$g_{11}(M, N) = \frac{(2g-1)^N}{N!} \cdot \frac{\left(\frac{gM}{2(2g-1)} \right)}{\left(\frac{gM}{2(2g-1)} - N \right)} \quad (5.4)$$

Tomando el logaritmo de (5.4) y empleando la aproximación de Stirling, llegamos a la siguiente expresión para la entropía

$$\frac{S_1(\mathbf{q})}{k_B} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \ln g_{11}(M, N)$$

$$\frac{S_1(\mathbf{q})}{k_B} = \frac{\mathbf{q}}{2} \ln \left[\frac{g}{\mathbf{q}} - (2g-1) \right] - \frac{g}{2(2g-1)} \ln \left[1 - \frac{(2g-1)\mathbf{q}}{g} \right] \quad (5.5)$$

Este último cálculo sobrestima la exclusión que provocan los dímeros sobre la red. Es decir, estamos contando menos configuraciones que las realmente permitidas. La función (5.5) será una cota inferior para la solución exacta. En la figura 5.2 se observa una comparación entre la entropía calculada en la simulación y las dos aproximaciones anteriores para $g=4$. Como esperábamos, S_0 y S_1 acotan la solución exacta. Notemos que S_1 está definida sólo en un rango restringido de cubrimiento (S_0 está definida en todo el rango). Esto se debe a que la exclusión que supusimos que originaba cada dímero fue excesiva. Por este motivo, en la segunda de nuestras aproximaciones, los estados

permitidos se agotaron muy rápidamente. Intuitivamente se puede ver que, en promedio, cada dímero excluye menos de $(2g-1)$ configuraciones..

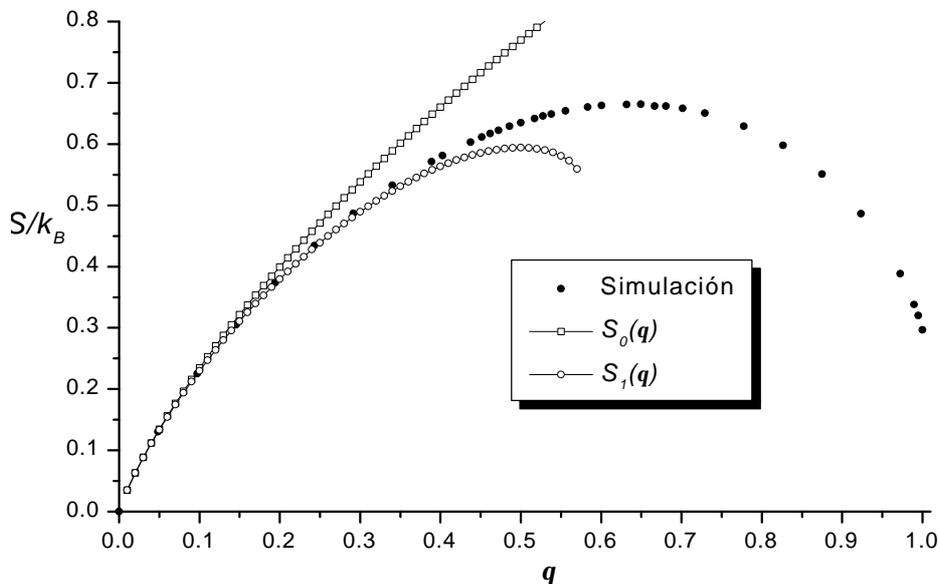


Figura 5.2: Aproximaciones analíticas efectuadas mediante cálculos factoriales de los estados de referencia de entropía para dímeros adsorbidos sobre una red cuadrada ($g=4$).

A pesar de estas dificultades, se observa claramente que S_l mejora la primer aproximación.

5.2 Expansión en coeficientes del Virial

La expansión en coeficientes del Virial es una técnica muy usada para aproximar la ecuación de estado a bajas densidades. Siguiendo la misma metodología, se pueden obtener todas las funciones termodinámicas de interés como series de potencias de la densidad. En esta sección, calcularemos los estados de referencia siguiendo estos mismos lineamientos. Los coeficientes de la expansión no serán deducidos ya que el lector puede consultar libros de texto avanzados de Mecánica Estadística que tratan el tema [6,13,14].

La gran función de partición para un sistema discreto viene dada por la expresión

$$\Xi(M, T, I) = \sum_{N=0}^{N_{max}} I^N \cdot Q(M, N, T) \quad (5.6)$$

M (el número de sitios) juega el papel del volumen, N_{max} es el número máximo de entes que pueden ingresar al sistema y I la fugacidad definida por

$$I = e^{bm} \quad (5.7)$$

Como la función de partición cuando $T \rightarrow \infty$ (o lo que es lo mismo, en ausencia de interacciones) es igual al número de estados accesibles g_t , entonces en este límite, (5.6) queda

$$\Xi(M, \mathbf{I}) = \sum_{N=0}^{N_{\max}} \mathbf{I}^N \cdot g_i(M, N) \quad (5.8)$$

El producto $\mathbf{b}m$ se supone finito en el límite $T \rightarrow \Psi$.

En el método del Virial se trata de obtener la ecuación de estado como un serie de potencias de la densidad. Esta tarea no es sencilla ya que, en la asamblea gran canónica, tanto la presión como la densidad se expresan comúnmente como expansiones en series de potencias de la fugacidad (en general para todo T)

$$P\mathbf{b} = \ln \Xi(M, T, \mathbf{I}) \quad (5.9)$$

$$\mathbf{r} = \frac{\tilde{N}}{M} = \frac{\mathbf{I}}{M} \left(\frac{\partial \ln \Xi(M, T, \mathbf{I})}{\partial \mathbf{I}} \right)_{M, T} \quad (5.10)$$

Aquí P es la presión y \mathbf{r} la densidad. El camino para vincular estas dos cantidades consiste en invertir una de las series. Describiremos este proceso a continuación.

Comenzamos por definir la actividad z como

$$z = \mathbf{I} \frac{g_i(M, \mathbf{I})}{M} \quad (5.11)$$

y la función configuracional canónica igual a

$$Z_N(M) = N! \left(\frac{M}{g_i(M, \mathbf{I})} \right)^N g_i(M, N) \quad (5.12)$$

En función de estas cantidades, la gran función de partición (5.8) se puede expresar como

$$\Xi(M, z) = 1 + \sum_{N=1}^{N_{\max}} \frac{Z_N(M)}{N!} \cdot z^N \quad (5.13)$$

ya que $g_i(M, 0) = 1$. En primer lugar se encuentran los coeficientes b_i de la expansión de $P\mathbf{b}$ en potencias de z , expresándolos en términos de las funciones de partición de 2, 3, ..., y N cuerpos. Luego, los coeficientes de la expansión de \mathbf{r} en potencias de z , se vinculan con los b_i anteriores. Se invierte esta última serie y, con la actividad en potencias de la densidad (con coeficientes a_j), regresamos al principio sustituyendo $z(\mathbf{r})$ en la expansión de la presión. Nosotros no estamos interesados en la ecuación de estado, sino en la actividad en términos de la densidad

$$z(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{\infty} a_j \mathbf{r}^j \quad (5.14)$$

A partir de z podemos obtener la fugacidad (por medio de la definición (5.11)) y con ella, la entropía del sistema como una función del cubrimiento ($\mathbf{q} = 2\mathbf{r}$ para dímeros). Para el caso especial de dímeros tenemos

$$\lim_{T,M \rightarrow \infty} \ln \mathbf{I} = \lim_{T,M \rightarrow \infty} \mathbf{b} \mathbf{m} = -2 \frac{d}{d\mathbf{q}} \left(\frac{S(\mathbf{q})}{k_B} \right) \quad (5.15)$$

$$\frac{S(\mathbf{q})}{k_B} = -\frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \mathbf{I} \, d\mathbf{q}' \quad (5.16)$$

Seguiremos este procedimiento para calcular los estados de referencia.

Calculemos la actividad hasta el segundo coeficiente del Virial para dímeros sobre una red de conectividad 4. Los primeros tres b_i son [14]

$$b_1 = \frac{Z_1}{1!M} \quad , \quad b_2 = \frac{1}{2!M} (Z_2 - Z_1^2) \quad , \quad b_3 = \frac{1}{3!M} (Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3) \quad (5.17)$$

y los a_j están relacionados con estos coeficientes como sigue

$$a_1 = \frac{1}{b_1} \quad , \quad a_2 = -2b_2 \quad , \quad a_3 = -3b_3 + 8b_2^2 \quad (5.18)$$

De las ecuaciones (5.12) y (5.2), calculamos la función configuracional canónica para uno y dos cuerpos

$$Z_N(M) = N! \left(\frac{M}{2M} \right)^N g_t(M, N) = \frac{N!}{2^N} g_t(M, N) \quad (5.19)$$

$$Z_1(M) = M \quad (5.19)$$

$$Z_2(M) = \frac{M}{2} (2M - 7) \quad (5.20)$$

En los desarrollos anteriores hemos tomado el número de estados accesibles para un solo dímero $g_t(M, 1)$ igual a $2M$. Con estas funciones se pueden calcular b_1, b_2, a_1 y a_2

$$b_1 = 1 \quad , \quad b_2 = -\frac{7}{4} \quad , \quad a_1 = 1 \quad , \quad a_2 = \frac{7}{2} \quad (5.21)$$

Con los coeficientes anteriores podemos expandir la actividad hasta el término cuadrático

$$z(\mathbf{r}) = \mathbf{r} + \frac{7}{2} \mathbf{r}^2 + \dots \quad (5.22)$$

Pero de acuerdo a la relación (5.11) entre z y λ , y teniendo en cuenta que $\mathbf{q} = 2\mathbf{r}$ para dímeros, podemos encontrar la fugacidad como una serie de potencias del cubrimiento

$$\mathbf{I}(\mathbf{q}) = \frac{\mathbf{q}}{4} + \frac{7}{16} \mathbf{q}^2 + \dots \quad (5.23)$$

Por último, empleando (5.16), calculamos nuestra tercer aproximación a la entropía (ver apéndice A)

$$\frac{S_2(\mathbf{q})}{k_B} = \mathbf{q} - \frac{\mathbf{q}}{2} \ln \left(\frac{\mathbf{q}}{4} \right) - \left(\frac{2}{7} + \frac{\mathbf{q}}{2} \right) \ln \left(1 + \frac{7}{4} \mathbf{q} \right) \quad (5.24)$$

En la figura 5.3 se muestra la comparación entre todas las aproximaciones realizadas hasta este momento. Puede observarse que (5.24) no ha mejorado el acuerdo logrado con S_I . Sin embargo, podemos apreciar que la nueva aproximación está definida en todo el rango de cubrimiento.

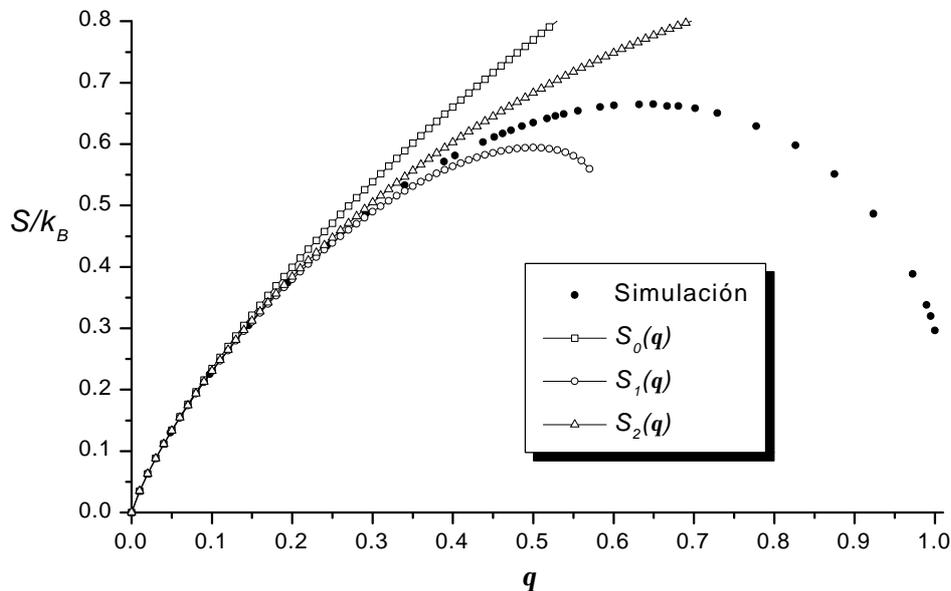


Figura 5.3: Comparación entre las aproximaciones analíticas obtenidas por cálculos factoriales (S_0 y S_I), la encontrada obtenida con la ayuda de la expansión en coeficientes del Virial (S_2) y los resultados de simulación. Las curvas representan los estados de referencia de entropía para dímeros adsorbidos sobre una red cuadrada ($g=4$).

En la siguiente sección, desarrollaremos un método analítico con el cual mejoraremos las aproximación hasta ahora realizadas.

5.3 El balance de ocupación

En la asamblea gran canónica, el número medio de partículas se puede calcular a partir de la gran función de partición por medio de (5.10) la cual, en el límite con $T \rightarrow \infty$, viene dada por

$$\tilde{N} = I \left(\frac{\partial \ln \Xi(M, I)}{\partial I} \right)_M \quad (5.25)$$

Despejemos λ^{-1} de la ecuación anterior

$$I^{-1} = \frac{\left(\frac{\partial \ln \Xi(M, I)}{\partial I} \right)_M}{\tilde{N}} = \frac{\tilde{R}(M, I)}{\tilde{N}} \quad (5.26)$$

Llamaremos a la relación anterior **Balance de Ocupación**. En lo que sigue, nuestro propósito será interpretar el significado de la función \tilde{R} definida en (5.26). Esto nos ayudará a elaborar una nueva aproximación en la próxima sección.

El número de estados accesibles para N partículas **indistinguibles** puede escribirse como

$$g_i(M, N) = \frac{Y_i(M, N)}{N!} \quad (5.27)$$

donde $Y_i(M, N)$ es el número de estados posibles para N partículas **distinguidos**. Cada uno de los estados computados en $g_i(M, N)$ aparecen $N!$ veces en $Y_i(M, N)$. Para encontrar $g_i(M, N+1)$, primero calcularemos $Y_i(M, N+1)$. Recordemos que en general, los estados accesibles a la partícula que se agrega, dependen de la configuración en la que se encuentran las restantes partículas sobre la red. Por lo tanto una forma de calcular $Y_i(M, N+1)$, consiste en sumar, para cada una de las configuraciones de $Y_i(M, N)$ (las cuales designaremos con el subíndice i), los estados $R_i(M, N)$ a los que puede acceder la nueva partícula, cuando sobre la red ya hay adsorbidas N de ellas

$$Y_i(M, N+1) = \sum_{i=1}^{Y_i(M, N)} R_i(M, N) \quad (5.28)$$

(Por ejemplo, para monómeros, $R_i(M, N) = M - N$ para cualquiera de las configuraciones de N partículas presentes sobre la red). Tengamos en cuenta que $R_i(M, N)$, depende solamente de la configuración en la que estén dispuestas las N partículas sobre la red, sin importar si éstas son **distinguidos** o no. Es decir, en la suma (5.28), cada uno de los términos se repetirá $N!$ veces. Por lo tanto, sumaremos sobre los estados **indistinguibles**, multiplicando por el factor anterior. $g_i(M, N+1)$ vendrá dado por la relación

$$g_i(M, N+1) = \frac{Y_i(M, N+1)}{(N+1)!} = \frac{1}{(N+1)!} N! \sum_{i=1}^{g_i(M, N)} R_i(M, N) = \frac{1}{(N+1)} \sum_{i=1}^{g_i(M, N)} R_i(M, N) \quad (5.29)$$

Si definimos $R(M, N)$ como el valor medio de $R_i(M, N)$ promediado sobre los estados $g_i(M, N)$, la ecuación (5.29) se transformará en la siguiente expresión

$$g_i(M, N+1) = \frac{g_i(M, N) \cdot R(M, N)}{(N+1)} \quad (5.30)$$

donde

$$R(M, N) = \frac{1}{g_i(M, N)} \sum_{i=1}^{g_i(M, N)} R_i(M, N) \quad (5.31)$$

(Debemos notar que para monómeros, $R(M, N)$ es igual a $R_i(M, N)$). A continuación, demostraremos que el valor medio de $R(M, N)$ calculado en la asamblea gran canónica

(cuando $T \otimes \mathbb{Y}$), es idéntico al representado por la función \tilde{R} definida en la ecuación (5.26).

Escribamos este promedio

$$\tilde{R}(M, I) = \frac{1}{\Xi(M, I)} \sum_{N=0}^{N_{max}} I^N \cdot \sum_{i=1}^{g_t(M, N)} R_i(M, N) = \frac{1}{\Xi(M, I)} \sum_{N=0}^{N_{max}-1} I^N \cdot g_t(M, N) \cdot R(M, N) \quad (5.32)$$

Notemos que la última suma se extiende hasta $N_{max}-1$ ya que $R(M, N_{max})=0$. Utilizando (5.30) reescribimos la última ecuación

$$\tilde{R}(M, I) = \frac{1}{\Xi(M, I)} \sum_{N=0}^{N_{max}-1} I^N \cdot (N+1) \cdot g_t(M, N+1) \quad (5.33)$$

Por último hacemos el cambio de variable $N+1 \rightarrow N'$

$$\tilde{R}(M, I) = \frac{I^{-1}}{\Xi(M, I)} \sum_{N'=1}^{N_{max}} I^{N'} \cdot N' \cdot g_t(M, N') = \frac{\tilde{N}}{I} \quad (5.34)$$

Para realizar el último paso, hay que tener en cuenta que el valor de la suma no cambia si ésta comienza desde el término $N=0$. Despejando I^{-1} recuperamos la ecuación (5.26).

$\tilde{R}(M, I)$ representa el número medio de estados que una nueva partícula puede ocupar (estados de partícula simple) en función de M y I . Debido a que la fugacidad determina el número medio de partículas presentes en el sistema, podemos tomar como variables independientes a M y \tilde{N} . La función $\tilde{R}(M, \tilde{N})$ puede ahora ser interpretada como **el número medio de estados que una nueva partícula puede ocupar, cuando hay un número medio \tilde{N} de ellas en el sistema.**

Tratemos de entender intuitivamente que representa la ecuación (5.26). En el equilibrio termodinámico, la probabilidad de que una partícula pueda **ingresar** al sistema, debe ser igual a la probabilidad de **abandonarlo**. De esta forma se puede mantener estable un número medio de entes. Ahora bien, la probabilidad de **abandonarlo** es proporcional al número de partículas en el sistema, y la probabilidad de **ingresar**, debe ser proporcional a la cantidad de estados que le son accesibles a las nuevas partículas. Por lo tanto, en el equilibrio, se tiene que lograr un balance entre \tilde{N} y $\tilde{R}(M, \tilde{N})$. Este es el origen de la denominación **balance de ocupación**.

Según los razonamientos precedentes, una forma de estimar la fugacidad consiste en encontrar la función \tilde{R} . En la próxima sección, haremos uso de este enfoque para aproximar nuevamente los estados de referencia de entropía.

5.4 Aproximación de la entropía empleando el balance de ocupación

En esta sección, calcularemos la fugacidad aproximando la función $\tilde{R}(M, \tilde{N})$. Posteriormente, empleando (5.16), estimaremos la entropía. Antes de comenzar, veremos algunos resultados sencillos que se pueden lograr empleando el balance de ocupación.

En la primer sección de este capítulo, se elaboraron dos aproximaciones básicas al problema de dímeros adsorbidos sobre una red cuadrada, empleando cálculos factoriales. Tanto S_0 como S_1 , pueden ser reproducidas en una forma más natural haciendo uso del balance de ocupación. Los razonamientos empleados originalmente para aproximar $g_i(M, N)$, pueden ser nuevamente utilizados para estimar $\tilde{R}(M, \tilde{N})$. En el primer caso, se supuso que el número de estados accesibles para los nuevos dímeros era simplemente $gM/2$. Es decir, los entes no se **veían** entre sí. En el segundo, se incluyó una exclusión generada por los dímeros presentes en la red. Así, el número de estados accesibles para la nueva partícula, pasó a ser $gM/2 - (2g-1)\tilde{N}$. Estas estimaciones de $\tilde{R}(M, \tilde{N})$ nos conducen, en el límite termodinámico, a dos aproximaciones para la fugacidad

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \mathbf{I}_0^{-1} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{gM/2}{\tilde{N}} = \frac{g}{q} \quad (5.35)$$

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \mathbf{I}_1^{-1} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{gM/2 - (2g-1)\tilde{N}}{\tilde{N}} = \frac{g}{q} - (2g-1) \quad (5.36)$$

Integrando el logaritmo natural de estas cantidades para $g=4$, obtenemos nuevamente las aproximaciones S_0 y S_1 (ver apéndice B). Como se puede apreciar, el empleo del balance de ocupación, nos ha evitado los cálculos factoriales que nos condujeron a las ecuaciones (5.3) y (5.5). Notemos también que, como fruto de la comparación entre (5.35) y (5.36), se puede interpretar que el primer término de ambas, corresponde a una aproximación ideal, en la que los entes se comportan como totalmente independientes. A su vez, el segundo término de (5.36), incluye una interacción configuracional entre los dímeros, permitiendo considerar aproximadamente (aunque excesivamente) la exclusión de estados.

A continuación elaboraremos una nueva aproximación para el sistema de dímeros empleando el balance de ocupación. En primer lugar, encontraremos una expresión exacta que relaciona (para cualquier conectividad) $\tilde{R}(M, \tilde{N})$ con $\tilde{L}(M, \tilde{N})$, el número medio de primeros vecinos. Posteriormente, aproximaremos $\tilde{L}(M, \tilde{N})$ suponiendo que los dímeros

interactúan esencialmente de a pares. Finalmente, daremos un último paso aprovechando que cuando $I \rightarrow \infty$, $q \rightarrow 1$.

Consideremos nuevamente la figura 5.1b. Como se mostró anteriormente, el par de dímeros que se encuentra en la parte superior, excluye un total de 14 configuraciones a un nuevo dímero. El par inferior, sólo 13. ¿A qué se debe esta diferencia?. Una inspección minuciosa del problema nos conduce a la siguiente conclusión: si los dímeros no comparten primeros vecinos, cada uno de ellos excluye $(2g-1)$ configuraciones. Cuando la proximidad se incrementa, la exclusión total disminuye. Este comportamiento se debe a que, cuando dos dímeros comparten primeros vecinos, los óvalos de la figura 5.1b (que representan las exclusiones causadas por cada uno de los dímeros), se superponen. Suponer que cada dímero excluye siempre $(2g-1)$ configuraciones, nos conduce a contar erróneamente dos veces aquellos estados prohibidos simultáneamente por dos partículas. Ahora bien, ¿cómo está relacionado el número de primeros vecinos en un configuración particular, con la cantidad de estados excluidos por ésta?. La respuesta es sencilla. Si el número de primeros vecinos es cero, N dímeros sobre la red le excluirán $(2g-1)N$ estados a la nueva partícula. Pero si la cantidad de primeros vecinos de la configuración i -ésima es $L_i(M,N)$, entonces la exclusión será disminuida por esta misma cantidad. Es decir,

$$\text{Exclusión real} = (2g-1)N - L_i(M, N) \quad (5.37)$$

Cada primer vecino implica una superposición de óvalos. Luego, cada una de estas superposiciones implica que se deja de excluir una configuración (una menos de las que se excluían cuando todavía no se había formado ese enlace de primeros vecinos). Por lo tanto, el número de estados posibles $R_i(M,N)$ para la nueva partícula cuando las N sobre la red se encuentran en la configuración i -ésima, se obtiene como la diferencia entre $gM/2$ (el número de estados accesibles para una red vacía) y la ecuación (5.37) (que representa la exclusión causada por la presencia de los dímeros en dicha configuración)

$$R_i(M, N) = \frac{gM}{2} - (2g-1)N + L_i(M, N) \quad (5.38)$$

Por supuesto, a pesar de que no se señala explícitamente, $L_i(M,N)$ depende de la conectividad de la red. La ecuación (5.38) es una relación exacta sólo para el caso de dímeros. Para calcular la fugacidad utilizando el balance de ocupación, debemos calcular el valor medio de (5.38)

$$\tilde{R}(M, N) = \frac{gM}{2} - (2g-1)N + \tilde{L}(M, N) \quad (5.39)$$

donde

$$\tilde{L}(M, N) = \frac{1}{g_i(M, N)} \sum_{i=1}^{g_i(M, N)} L_i(M, N) \quad (5.40)$$

Este es el número medio de primeros vecinos calculado en la asamblea canónica (aprovechamos en esta ocasión, que los resultados obtenidos en los distintos ensambles, son esencialmente iguales en el límite termodinámico. Esto nos habilita a calcular el promedio (5.40) y a sustituir N por \tilde{N}). A continuación, realizaremos una aproximación de (5.40).

Una forma simple de introducir interacciones en un sistema de partículas, consiste en reducir el problema de N cuerpos al de 2. Es común suponer (como una primera aproximación), que las partículas sólo interactúan de a pares, y que estos pares (formados entre las N partículas tratadas como indistinguibles) son independientes. Con tal método se puede deducir, por ejemplo, la ecuación de Van der Waals [6,15]. Para aproximar (5.40) en el caso de $g = 4$, primero calcularemos exactamente $\tilde{L}(M, 2)$. Posteriormente, para poder obtener $\tilde{L}(M, N)$, multiplicaremos esta cantidad por el número de pares indistinguibles

$$\frac{N(N-1)}{2} \quad (5.41)$$

El número medio de primeros vecinos para dos partículas se puede calcular en forma exacta. En la sección 5.1, se calculó el número total de estados accesibles $g_i(M, 2)$ (ecuación (5.2)). En la mayoría de ellos, los dímeros se encuentran alejados uno de otro sin formar ningún primer vecino. Sin embargo, hay una pequeña fracción de las configuraciones para las cuales $L_i(M, 2)$ toma valores distintos de cero. Sólo pueden existir configuraciones en las que los dímeros presenten cero, uno o dos primeros vecinos ocupados. Denominaremos con $g_L(M, 2)$, al número de configuraciones con L primeros vecinos ocupados ($L=0,1,2$). Una consecuencia de esta definición es la siguiente

$$g_i(M, 2) = \sum_{L=0}^2 g_L(M, 2) = g_0(M, 2) + g_1(M, 2) + g_2(M, 2) \quad (5.42)$$

También podemos reescribir el promedio (5.40), sustituyendo la suma a través de los estados, por la suma a lo largo de los números de primeros vecinos posibles

$$\tilde{L}(M, 2) = \frac{\sum_{L=0}^2 g_L(M, 2) \cdot L}{g_i(M, 2)} = \frac{g_1(M, 2) \cdot 1 + g_2(M, 2) \cdot 2}{g_i(M, 2)} \quad (5.43)$$

Para calcular $g_1(M,2)$ observemos la figura 5.4a. Con rectángulos punteados se han señalado las 14 configuraciones en las que puede situarse un segundo dímero compartiendo sólo un primer vecino. Para calcular el número total de configuraciones de este tipo, razonamos como sigue. En primer lugar, tenemos $2M$ formas de colocar el primer dímero. Para situar el segundo en una de las configuraciones mostradas en la figura 5.4a, tenemos 14 posibilidades. Como los dímeros son indistinguibles, $g_1(M,2)$ viene dado por

$$g_1(M,2) = \frac{1}{2!} 2M \cdot 14 = 14M \quad (5.44)$$

En la figura 5.4b, se aprecian las dos configuraciones en las que un segundo dímero se puede situar para formar dos primeros vecinos. El número de configuraciones indistinguibles de este tipo será

$$g_2(M,2) = \frac{1}{2!} 2M \cdot 2 = 2M \quad (5.45)$$

Teniendo en cuenta (5.43), (5.44), (5.45) y (5.2), calculamos el número medio de primeros vecinos para dos dímeros

$$\tilde{L}(M,2) = \frac{14M \cdot 1 + 2M \cdot 2}{M(2M-7)} = \frac{18}{(2M-7)} \quad (5.46)$$

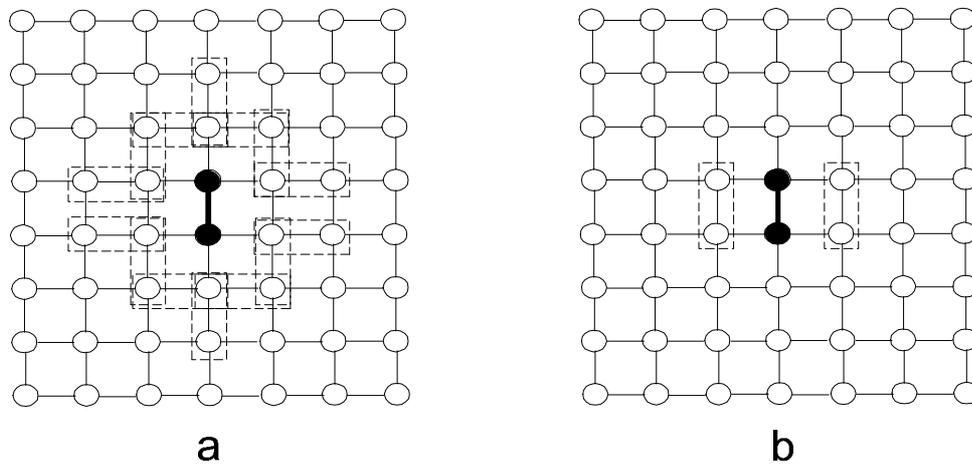


Figura 5.4: a) Estados en los que un segundo dímero mantiene un sólo primer vecino ocupado. b) Estados de dos primeros vecinos ocupados.

Por último, si multiplicamos la ecuación anterior por el número de pares (5.41), encontramos la aproximación de $\tilde{L}(M,N)$ que estábamos buscando

$$\tilde{L}(M,N) \approx \tilde{L}(M,2) \cdot \frac{N(N-1)}{2} = \frac{9 \cdot N(N-1)}{(2M-7)} \quad (5.47)$$

Ahora estamos en condiciones de calcular la fugacidad en el límite termodinámico a partir del balance de ocupación. Tomando las ecuaciones (5.39) (con $g=4$) y (5.47) concluimos que

$$\lim_{M \rightarrow \infty} I^{-1} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left\{ \frac{2M}{N} - 7 + \frac{9(N-1)}{(2M-7)} \right\} = \frac{4}{q} - 7 + \frac{9}{4}q \quad (5.48)$$

Si regresamos al comienzo de esta sección y comparamos la ecuación anterior con (5.35) y (5.36), se puede ver que en (5.48) se ha agregado un tercer término positivo. Este compensa aproximadamente la exclusión excesiva causada por el segundo.

Siguiendo los mismos razonamientos que conducen a los coeficientes del Virial, debemos suponer, que la ecuación (5.48) contiene los tres primeros términos de una expansión de la fugacidad en series de potencias del cubrimiento. El cuarto debería ser cuadrático en q

$$I^{-1} = \frac{4}{q} - 7 + \frac{9}{4}q + c.q^2 \quad (5.49)$$

El coeficiente c debe ser determinado. Dos condiciones necesarias que debe cumplir cualquier función que aproxime la fugacidad, son las siguientes

$$\text{cuando } I \rightarrow 0 \Rightarrow q \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad \text{cuando } I \rightarrow \infty \Rightarrow q \rightarrow q_{\text{máximo}} = 1 \quad (5.50)$$

Estas condiciones se deducen tomando en cuenta el balance de ocupación ecuación (5.26), y observando que un aumento de la ocupación disminuye los estados accesibles para las nuevas partículas que se agregan, es decir, $\tilde{R}(M, N)$ disminuye cuando N aumenta.

La primer condición de (5.50) ya está contemplada en el primer término (5.49). La segunda determina c

$$\begin{aligned} \lim_{I \rightarrow \infty} I^{-1} &= \lim_{q \rightarrow 1} \left\{ \frac{4}{q} - 7 + \frac{9}{4}q + c.q^2 \right\} \\ 0 &= 4 - 7 + \frac{9}{4} + c \quad \Rightarrow \quad c = \frac{3}{4} \end{aligned}$$

Finalmente escribimos nuestra mejor aproximación de la fugacidad

$$I^{-1} = \frac{4}{q} - 7 + \frac{9}{4}q + \frac{3}{4}q^2 \quad (5.51)$$

Y con ella (integrando de acuerdo a (5.16)), la entropía de los estados de referencia (ver apéndice C)

$$\frac{S_3(q)}{k_B} = \frac{q}{2} \left[\ln \frac{3}{4} - \ln q - 2 \right] - \frac{(1-q)}{2} \ln(1-q) - \frac{(A-q)}{2} \ln(A-q) + \frac{(B+q)}{2} \ln(B+q) + \frac{A}{2} \ln A - \frac{B}{2} \ln B \quad (5.52)$$

donde A y B son constantes positivas

$$A = 2\sqrt{\frac{7}{3}} - 2 = 1,055 \quad \text{y} \quad B = 2\sqrt{\frac{7}{3}} + 2 = 5,055$$

En la figura 5.5 podemos observar una comparación entre todas las aproximaciones realizadas. Es notable el acuerdo logrado por S_3 en todo el rango de cubrimiento. Entre cubrimiento cero y 0,92, el error porcentual en relación a la simulación no excede al 0,75%. Y entre $\theta=0,92$ y 0,9998 el error sube solamente hasta el 8%.

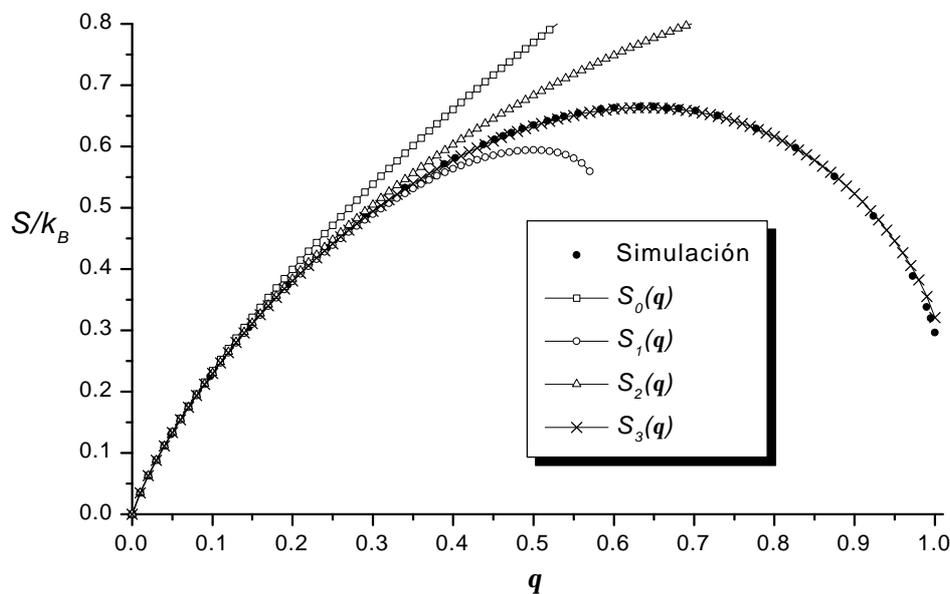


Figura 5.5: Comparación entre las aproximaciones analíticas obtenidas por cálculos factoriales (S_0 y S_1), la encontrada con la ayuda de la expansión en coeficientes del Virial (S_2), la calculada por medio del balance de ocupación (S_3) y los resultados de simulación. Las curvas representan los estados de referencia de entropía para dímeros adsorbidos sobre una red cuadrada ($g=4$).

Antes de concluir esta sección, hagamos algunas observaciones. Como señalamos anteriormente, la ecuación (5.39) es válida sólo para dímeros. Sin embargo, su estructura se mantendrá para cualquier tipo de entes que formen nuestro sistema discreto. El primer término de $\tilde{R}(M, N)$, representa la aproximación ideal, en la que cada una de las partículas no siente la presencia de las restantes. Su construcción se basa en algo tan sencillo como el problema de encontrar el número de estados accesibles para una sola partícula. El segundo

término de (5.39), contempla las configuraciones que le están prohibidas a un nuevo ente que ingresamos al sistema, cuando ya hay presente una partícula. Y el tercero, representa una cantidad que debe agregarse para compensar la exclusión aproximada causada por el segundo término. Esta exclusión en general será excesiva, por lo que el término que deberá agregarse tendrá que ser positivo. Esto no sucede para monómeros y el tercer término es cero en tal caso. Sin embargo, se espera que en general, la cercanía entre partículas permita disminuir la exclusión individual generada por los entes que componen el sistema.

Hay que señalar que, si aplicamos la condición (5.50) a la expansión en coeficientes del Virial, no mejoraremos tal aproximación ya que no será posible sumar un término más. Sin embargo, en la ecuación (5.48), (5.50) nos permitió adicionar un término cuadrático. El coeficiente de éste (cuyo valor es 0,75), es en realidad la suma de todos los coeficientes de los términos de la expansión de I^{-1} mayores que el lineal.

En la próxima sección, aprovechando los cálculos realizados aquí, encontraremos el tercer coeficiente del Virial. Veremos que esto mejora sensiblemente la aproximación S_2 .

5.5 Expansión de la fugacidad hasta el tercer coeficiente del Virial

A partir de los resultados de la sección anterior, podemos calcular el tercer coeficiente del Virial para el problema de dímeros. De acuerdo a las ecuaciones (5.12), (5.17) y (5.18), debemos poseer el número total de estados accesibles para tres dímeros sobre la red. No haremos el cálculo directo de esta cantidad. En su lugar, aprovecharemos un resultado de la sección anterior, la ecuación (5.30). Debemos calcular $\tilde{R}(M,2)$

$$\begin{aligned}\tilde{R}(M,2) &= 2M - 14 + \tilde{L}(M,2) \\ \tilde{R}(M,2) &= 2M - 14 + \frac{18}{(2M - 7)}\end{aligned}\tag{5.53}$$

Tomando $g_i(M,2)$ (ecuación (5.2)) y usando la ecuación (5.30), podemos calcular $g_i(M,3)$

$$\begin{aligned}g_i(M,3) &= \frac{1}{3} g_i(M,2) \cdot \tilde{R}(M,2) = \frac{M \cdot (2M - 7) \cdot (2M - 14)}{3} + 6M \\ g_i(M,3) &= \frac{4}{3} M^3 - 14M^2 + \frac{116}{3} M\end{aligned}\tag{5.54}$$

La fugacidad en potencias de q hasta el término cúbico será (ver apéndice D)

$$I = \frac{1}{4}q + \frac{7}{16}q^2 + \frac{5}{8}q^3 \quad (5.55)$$

De esta última ecuación podemos calcular la entropía (ver apéndice E)

$$\begin{aligned} \frac{S_4(q)}{k_B} = \frac{q}{2} \left\{ 3 - \ln\left(\frac{5}{8}q\right) - \ln[D^2 + (q+C)^2] \right\} - \frac{C}{2} \ln\left[\frac{D^2 + (q+C)^2}{D^2 + C^2} \right] + \\ + D \left\{ \operatorname{arctg}\left(\frac{C}{D}\right) - \operatorname{arctg}\left(\frac{q+C}{D}\right) \right\} \end{aligned} \quad (5.56)$$

donde C y D son constantes reales positivas

$$C = \frac{7}{20} = 0,35 \quad \text{y} \quad D = \sqrt{\frac{111}{400}} = 0,2568$$

En la figura 5.6 podemos ver la comparación entre la simulación, S_2 y S_4 . Como puede observarse, aparece una pequeña mejora como consecuencia de haber calculado un coeficiente más en la expansión del Virial.

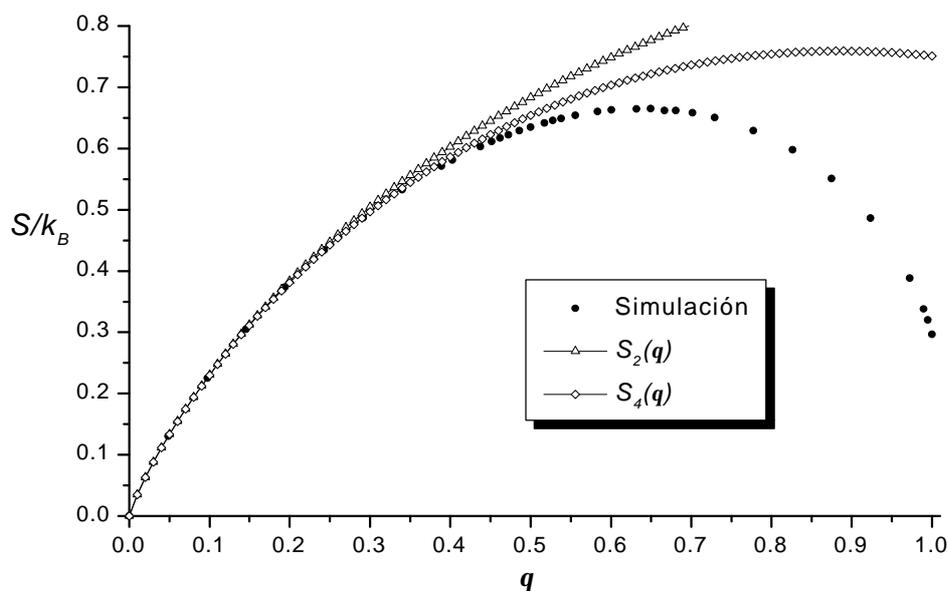


Figura 5.6: Comparación entre las aproximaciones analíticas obtenidas con la ayuda de la expansión en coeficientes del Virial (S_2 y S_4) y los resultados de simulación. Las curvas representan los estados de referencia de entropía para dímeros adsorbidos sobre una red cuadrada ($g=4$).

Notemos que el mismo esfuerzo teórico fue necesario para desarrollar tanto la solución S_3 como S_4 . Sin embargo, el acuerdo logrado por el balance de ocupación es muy superior. Esto se debe a que, en la expansión del Virial, los coeficientes que no han sido calculados, tienen valores que no son despreciables. Es más, se puede demostrar (en base a la condición (5.50)), que su suma diverge necesariamente. En el caso de la expansión

originada en el balance de ocupación, nosotros conocemos exactamente que la suma de los términos despreciados es igual a 0,75. Esto nos permitió agregar un término más en la expansión de la fugacidad que absorbió eficientemente todo lo que había sido despreciado.

Por último, en la figura 5.7, podemos ver el error porcentual en relación a la simulación, que fue cometido por cada una de las cinco aproximaciones construidas.

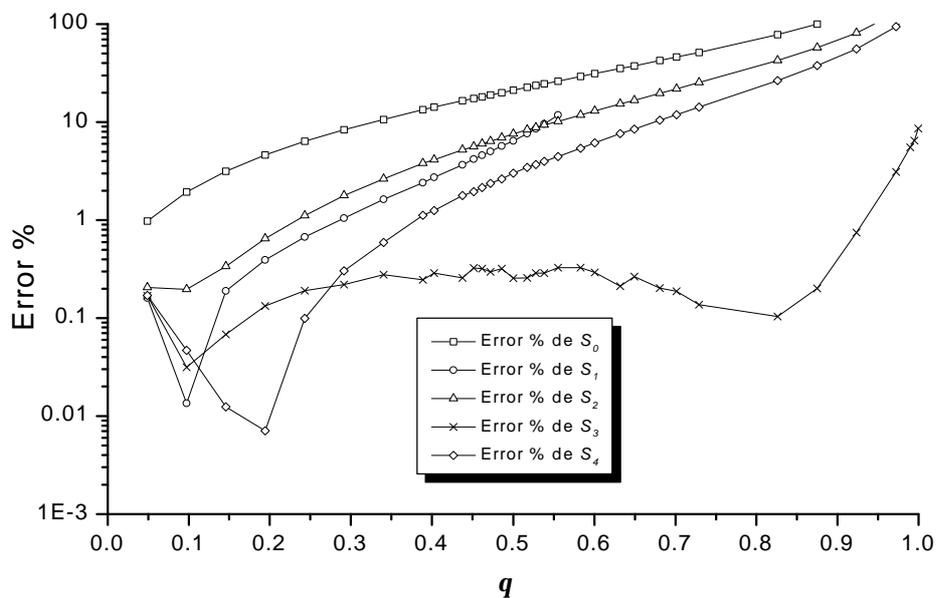


Figura 5.7: Error porcentual cometido por las distintas aproximaciones, calculado en relación a los resultados de simulación.

5.6 Sumario

En esta sección hemos construido cinco aproximaciones de los estados de referencia de entropía empleando distintas técnicas. A pesar de que tanto S_0 como S_1 no constituyen grandes logros, son funciones que nos permiten acotar la solución exacta para bajos cubrimientos. Por lo tanto, estas constituirán condiciones necesarias para los resultados de simulación. Como hemos visto, para obtenerlas basta con aplicar el balance de ocupación siguiendo un esquema prácticamente trivial.

Las soluciones provenientes de la expansión en coeficientes del Virial, requieren esfuerzos cuyos logros no mejoran sustancialmente las aproximaciones realizadas por técnicas más sencillas. Ese mismo esfuerzo puede ser explotado con mayor eficiencia empleando el balance de ocupación. Como hemos visto, esta solución, además de lograr un gran acuerdo en todo el rango de cubrimiento, también manifiesta los rasgos más sobresalientes de la solución exacta. Es decir, un máximo para un cubrimiento intermedio y un valor de entropía que tiende a caer sin llegar a ser cero cuando $q \rightarrow 1$.

Conclusiones

En la introducción de este trabajo, hicimos hincapié en la necesidad de explorar fundamentalmente dos caminos para encontrar estados de referencia de entropía, que pudiesen ser empleados en una integración termodinámica en la asamblea canónica. Analizaremos a continuación el **método numérico** desarrollado en los capítulos tres y cuatro y posteriormente haremos lo mismo con las **aproximaciones analíticas** expuestas en el capítulo cinco.

Método numérico para el cálculo de estados de referencia

El principal aporte de este trabajo ha sido sin duda el método numérico para acceder, en la asamblea canónica, a los estados de referencia de entropía de sistemas discretos (método ficticio). En esta etapa final es conveniente aclarar cual es, a nuestro entender, la utilidad real de los cálculos realizados en dicha asamblea.

Como vimos en el capítulo dos, los cálculos realizados en la asamblea canónica, pueden ser reproducidos mediante integración termodinámica en la asamblea gran canónica. Esto se debe a que un estado de referencia de entropía igual a cero, es común a todos los sistemas formados por entes cuyo número puede fluctuar. Pareciera que la integración termodinámica en la asamblea canónica, perdería utilidad frente a esta simplificación en el proceso de cálculo. Sin embargo, hay dos argumentos puntuales que mantienen el interés de trabajar en ésta asamblea. Uno de ellos ya fue expuesta en la introducción de esta tesis. Como decíamos, **no hay certeza de que siempre sea posible asociar el modelo en estudio, con un sistema de partículas cuyo número puede fluctuar**. Sin llegar a desvalorizar esta última afirmación, hay que señalar que no es muy sólida ya que no hay buenos ejemplos que apoyen tal argumento. Los modelos en uso para los cuales no tiene sentido que varíe el número de entes, comúnmente son equivalentes a un gas de red o poseen estados de referencia fáciles de calcular (por ejemplo el modelo de Ising y el modelo de Potts). Por otro lado, **en ciertos tipos de cálculos, a veces resulta ineficiente permitir que el número de partículas pueda fluctuar**. Este segundo

argumento ha demostrado ser mejor que el primero. Un ejemplo puntual de ello surgió en la sección 4.3. En la figura 4.10, se muestra la comparación entre los resultados analíticos y de simulación, de la entropía del estado base de un sistema de dímeros con interacciones repulsivas a cubrimientos $1/2$ y $2/3$ sobre la red cuadrada. Tales cálculos numéricos fueron hechos en la asamblea canónica. Si hubiésemos tratado de realizarlos en la asamblea gran canónica, tendríamos que haber ajustado el potencial químico en todos los casos para que el cubrimiento medio tomara los valores requeridos. Esta tarea es claramente engorrosa. Es en este tipo de tareas en las que el estudio debe forzosamente realizarse en la asamblea canónica.

Otra característica del método ficticio es la de proporcionarnos información sobre el número total de estados accesibles. Estos datos pueden ser beneficiosos para realizar una comparación entre dos sistemas que son muy similares. En la figura A, podemos apreciar la diferencia entre la cantidad total de estados accesibles para trímeros de dos clases diferentes, adsorbidos sobre una red de cuadrada.

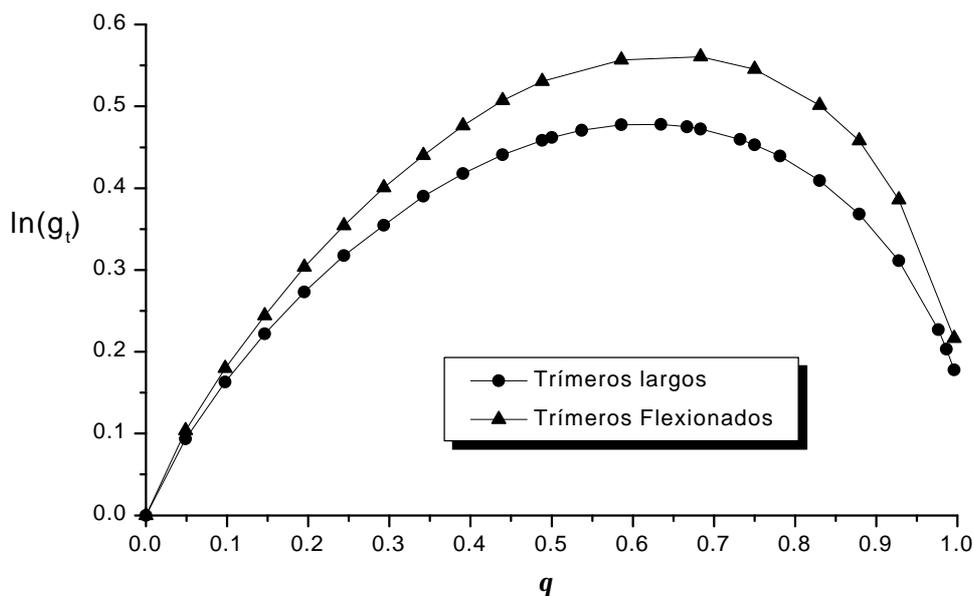


Figura A: Estados accesibles versus el cubrimiento, para trímeros largos y flexionados adsorbidos sobre una red cuadrada.

Hemos llamado **trímeros largos**, a k -meros que sólo pueden ocupar sobre la red tres sitios alineados. Y con **trímeros flexionados**, k -meros que sólo pueden ocupar sobre la red tres sitios dispuesto en L (formando un ángulo de 90 grados). Podemos apreciar que es posible estimar cuantitativamente, la influencia de la flexión en el número total de estados accesibles.

Aproximaciones analíticas

En el capítulo cinco empleamos diferentes técnicas analíticas para aproximar los estados de referencia de entropía. En forma progresiva, fuimos mejorando nuestros cálculos. Analicemos la tarea realizada.

Según los razonamientos elaborados en las secciones 5.1 y 5.3, es sencillo y muy beneficioso, realizar aproximaciones que acoten la solución exacta. Sencillo ya que no es necesario realizar cálculos factoriales. Basta con emplear el balance de ocupación y luego integrar para llegar a la solución. Beneficioso porque una cota inferior y otra superior, nos ayuda a afianzar los cálculos de simulación con una simple comparación.

Las aproximaciones en coeficientes del Virial para calcular estados de referencia de entropía, fueron expuestas en las secciones 5.2 y 5.5. Observemos que, a pesar de que explícitamente no se dijo, S_0 es también la aproximación a la entropía obtenida de la expansión de la fugacidad hasta el primer coeficiente del Virial. Como sabemos, S_2 y S_4 son las aproximaciones que le siguen (en lo que respecta a la expansión en coeficientes del Virial). En la figura B se observa una comparación entre ellas.

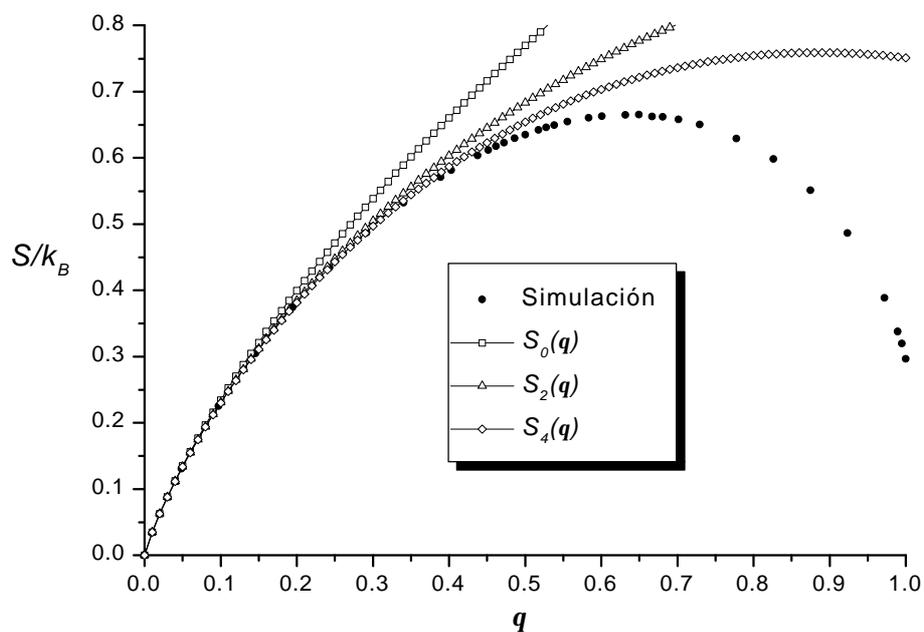


Figura B: Los tres primeros grados de aproximación de los estados de referencia, logrados con la expansión de la fugacidad en coeficientes del Virial.

A pesar de que con la técnica de expansión en coeficientes del Virial se ha ido mejorando los resultados en forma sostenida, el balance de ocupación nos permite construir una aproximación de los estados de referencia cuyo acuerdo con la simulación es sobresaliente. Además, aunque no ostenta el menor error a lo largo de todo el rango de q

(ver figura 5.7), al menos lo mantiene prácticamente constante hasta altos cubrimientos. Incluso, como se señaló en el capítulo cinco, esta aproximación tiene un comportamiento similar al de la solución exacta.

Apéndices

Apéndice A

Entropía calculada a partir de la expansión de la fugacidad hasta el segundo coeficiente del Virial

Reescribamos la ecuación (5.23)

$$I(\mathbf{q}) = \frac{1}{4}\mathbf{q} + \frac{7}{16}\mathbf{q}^2 \quad (5.23)$$

Para encontrar la entropía debemos integrar el logaritmo natural de λ de acuerdo a la ecuación (5.16)

$$\begin{aligned} \frac{S_2(\mathbf{q})}{k_B} &= -\frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln I(\mathbf{q}') d\mathbf{q}' = -\frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{1}{4}\mathbf{q}' + \frac{7}{16}\mathbf{q}'^2 \right) d\mathbf{q}' \\ \frac{S_2(\mathbf{q})}{k_B} &= -\frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{\mathbf{q}'}{4} \right) d\mathbf{q}' - \frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left(1 + \frac{7}{4}\mathbf{q}' \right) d\mathbf{q}' \end{aligned} \quad (A.1)$$

La primer integral del lado derecho de (A.1) puede integrarse por partes

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{\mathbf{q}'}{4} \right) d\mathbf{q}' = -\frac{1}{2} \left\{ \mathbf{q}' \ln \left(\frac{\mathbf{q}'}{4} \right) - \mathbf{q}' \right\} \Big|_0^{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{q}}{2} - \frac{\mathbf{q}}{2} \ln \left(\frac{\mathbf{q}}{4} \right) \quad (A.2)$$

En la segunda integral, conviene realizar un cambio de variable antes de integrar por partes

$$\begin{aligned} \text{Si } x &= 1 + \frac{7}{4}\mathbf{q}' \Rightarrow \frac{4}{7} dx = d\mathbf{q}' \\ -\frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left(1 + \frac{7}{4}\mathbf{q}' \right) d\mathbf{q}' &= -\frac{2}{7} \int_1^{1+\frac{7}{4}\mathbf{q}} \ln x dx = -\frac{2}{7} \left\{ x \ln x - x \right\} \Big|_1^{1+\frac{7}{4}\mathbf{q}} \\ -\frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left(1 + \frac{7}{4}\mathbf{q}' \right) d\mathbf{q}' &= \frac{\mathbf{q}}{2} - \left(\frac{2}{7} + \frac{\mathbf{q}}{2} \right) \ln \left(1 + \frac{7}{4}\mathbf{q} \right) \end{aligned} \quad (A.3)$$

De la suma de (A.2) y (A.3), obtenemos la entropía

$$\frac{S_2(\mathbf{q})}{k_B} = \mathbf{q} - \frac{\mathbf{q}}{2} \ln \left(\frac{\mathbf{q}}{4} \right) - \left(\frac{2}{7} + \frac{\mathbf{q}}{2} \right) \ln \left(1 + \frac{7}{4}\mathbf{q} \right) \quad (5.24)$$

Apéndice B

Cálculo de S_0 y S_I empleando el balance de ocupación

Para encontrar S_0 , debemos integrar (usando (5.16)) el logaritmo natural de I_0 que está dada por la ecuación (5.35). El cálculo es sencillo

$$\begin{aligned}\frac{S_0(\mathbf{q})}{k_B} &= -\frac{1}{2} \int_0^q \ln\left(\frac{\mathbf{q}'}{\mathbf{g}}\right) d\mathbf{q}' = -\frac{1}{2} \left[\mathbf{q}' \ln\left(\frac{\mathbf{q}'}{\mathbf{g}}\right) - \mathbf{q}' \right]_0^q \\ \frac{S_0(\mathbf{q})}{k_B} &= \frac{\mathbf{q}}{2} \left[1 - \ln\left(\frac{\mathbf{q}}{\mathbf{g}}\right) \right]\end{aligned}\quad (5.3)$$

Para calcular S_I , también debemos integrar el logaritmo natural de I_I que está dada por (5.36)

$$\frac{S_0(\mathbf{q})}{k_B} = -\frac{1}{2} \int_0^q \ln\left(\frac{\mathbf{q}'}{\mathbf{g} - (2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}'}\right) d\mathbf{q}' = -\frac{1}{2} \int_0^q \ln(\mathbf{q}') d\mathbf{q}' + \frac{1}{2} \int_0^q \ln[\mathbf{g} - (2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}'] d\mathbf{q}' \quad (B.1)$$

La primer integral del lado derecho de (B.1) es trivial

$$-\frac{1}{2} \int_0^q \ln(\mathbf{q}') d\mathbf{q}' = \frac{\mathbf{q}}{2} - \frac{\mathbf{q}}{2} \ln(\mathbf{q}) \quad (B.2)$$

En la segunda debemos realizar una sustitución lineal antes de integrar por partes

$$\text{Si } x = \mathbf{g} - (2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}' \Rightarrow -\frac{1}{(2\mathbf{g} - 1)} dx = d\mathbf{q}'$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \int_0^q \ln[\mathbf{g} - (2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}'] d\mathbf{q}' &= -\frac{1}{2(2\mathbf{g} - 1)} \int_{\mathbf{g}}^{\mathbf{g} - (2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}} \ln x dx = -\frac{1}{2(2\mathbf{g} - 1)} \left\{ x \ln x - x \right\} \Bigg|_{\mathbf{g}}^{\mathbf{g} - (2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}} = \\ &= -\frac{[\mathbf{g} - (2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}] \ln[\mathbf{g} - (2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}] - \mathbf{g} + (2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q} - \mathbf{g} \ln(\mathbf{g}) + \mathbf{g}}{2(2\mathbf{g} - 1)}\end{aligned}$$

Si reordenamos los términos anteriores tenemos

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \int_0^q \ln[\mathbf{g} - (2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}'] d\mathbf{q}' &= -\frac{\mathbf{g}}{2(2\mathbf{g} - 1)} \ln(\mathbf{g}) - \frac{\mathbf{g}}{2(2\mathbf{g} - 1)} \ln\left(1 - \frac{(2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}}{\mathbf{g}}\right) - \frac{\mathbf{q}}{2} + \\ &+ \frac{\mathbf{g}}{2(2\mathbf{g} - 1)} \ln(\mathbf{g}) + \frac{\mathbf{q}}{2} \ln(\mathbf{q}) + \frac{\mathbf{q}}{2} \ln\left(\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{q}} - (2\mathbf{g} - 1)\right) \\ \frac{1}{2} \int_0^q \ln[\mathbf{g} - (2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}'] d\mathbf{q}' &= \frac{\mathbf{q}}{2} \ln(\mathbf{q}) - \frac{\mathbf{q}}{2} - \\ &- \frac{\mathbf{g}}{2(2\mathbf{g} - 1)} \ln\left(1 - \frac{(2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}}{\mathbf{g}}\right) + \frac{\mathbf{q}}{2} \ln\left(\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{q}} - (2\mathbf{g} - 1)\right)\end{aligned}\quad (B.3)$$

La entropía se obtiene sumando (B.2) y (B.3)

$$\frac{S_1(\mathbf{q})}{k_B} = \frac{\mathbf{q}}{2} \ln \left[\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{q}} - (2\mathbf{g} - 1) \right] - \frac{\mathbf{g}}{2(2\mathbf{g} - 1)} \ln \left[1 - \frac{(2\mathbf{g} - 1)\mathbf{q}}{\mathbf{g}} \right] \quad (5.5)$$

Apéndice C

Cálculo de S_3 empleando el balance de ocupación

La inversa de la fugacidad dada por la ecuación (5.51) es

$$I^{-1} = \frac{4}{\mathbf{q}} - 7 + \frac{9}{4}\mathbf{q} + \frac{3}{4}\mathbf{q}^2 \quad (5.51)$$

Debemos integrar de acuerdo a (5.16)

$$\frac{S_3(\mathbf{q})}{k_B} = \frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left(4 - 7\mathbf{q}' + \frac{9}{4}\mathbf{q}'^2 + \frac{3}{4}\mathbf{q}'^3 \right) d\mathbf{q}' - \frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln(\mathbf{q}') d\mathbf{q}' \quad (C.1)$$

El segundo término del lado derecho de (C.1) se integra directamente

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln(\mathbf{q}') d\mathbf{q}' = \frac{\mathbf{q}}{2} - \frac{\mathbf{q}}{2} \ln(\mathbf{q}) \quad (C.2)$$

En cambio, para integrar el primero, comenzamos buscando las raíces del polinomio que se encuentra en el argumento del logaritmo. Para realizar esta tarea tengamos en cuenta que, debido a que (5.51) cumple con la condición (5.50), una de las raíces es $\mathbf{q}=1$. Esto nos habilita a escribir

$$4 - 7\mathbf{q} + \frac{9}{4}\mathbf{q}^2 + \frac{3}{4}\mathbf{q}^3 = \frac{3}{4}(\mathbf{q} - 1) \left(\mathbf{q}^2 + 4\mathbf{q} - \frac{16}{3} \right) = \frac{3}{4}(\mathbf{q} - 1)(\mathbf{q} - A)(\mathbf{q} + B) \quad (C.3)$$

donde las raíces del polinomio de segundo grado son

$$A = -2 + 2\sqrt{\frac{7}{3}} = 1,055 \quad \text{y} \quad -B = -2 - 2\sqrt{\frac{7}{3}} = -5,055$$

El primer término del lado derecho de (C.1) nos queda

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left(4 - 7\mathbf{q}' + \frac{9}{4}\mathbf{q}'^2 + \frac{3}{4}\mathbf{q}'^3 \right) d\mathbf{q}' &= \frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{3}{4}(\mathbf{q}' - 1)(\mathbf{q}' - A)(\mathbf{q}' + B) \right) d\mathbf{q}' = \\ &= \frac{\mathbf{q}}{2} \ln \left(\frac{3}{4} \right) + \frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln(1 - \mathbf{q}') d\mathbf{q}' + \frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln(A - \mathbf{q}') d\mathbf{q}' + \frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln(\mathbf{q}' + B) d\mathbf{q}' \end{aligned} \quad (C.4)$$

donde restan por integrar el segundo, tercero y cuarto término del lado derecho de (C.4).

El procedimiento a seguir para cada uno de ellos es simplemente realizar una sustitución lineal y posteriormente integrar por partes

$$\text{Si } x = (1 - \mathbf{q}') \Rightarrow dx = -d\mathbf{q}'$$

$$\frac{1}{2} \int_0^q \ln(1-q') dq' = -\frac{1}{2} \int_1^{(1-q)} \ln x dx = \frac{1}{2} \left\{ x - x \ln x \right\} \Big|_1^{(1-q)} = -\frac{q}{2} - \frac{(1-q)}{2} \ln(1-q) \quad (\text{C.5})$$

$$\text{Si } y = (A - q') \Rightarrow dy = -dq'$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^q \ln(A - q') dq' &= -\frac{1}{2} \int_A^{(A-q)} \ln y dy = \frac{1}{2} \left\{ y - y \ln y \right\} \Big|_A^{(A-q)} = \\ &= \frac{A}{2} \ln(A) - \frac{(A-q)}{2} \ln(A-q) - \frac{q}{2} \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

$$\text{Si } z = (q' + B) \Rightarrow dz = dq'$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^q \ln(q' + B) dq' &= \frac{1}{2} \int_B^{(B+q)} \ln z dz = \frac{1}{2} \left\{ z \ln z - z \right\} \Big|_B^{(B+q)} = \\ &= \frac{(q+B)}{2} \ln(q+B) - \frac{B}{2} \ln(B) - \frac{q}{2} \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Teniendo en cuenta (C.2), (C.4), (C.5), (C.6) y (C.7), podemos calcular la aproximación a la entropía

$$\begin{aligned} \frac{S_3(q)}{k_B} &= \frac{q}{2} \left[\ln\left(\frac{3}{4}\right) - \ln(q) - 2 \right] - \frac{(1-q)}{2} \ln(1-q) - \frac{(A-q)}{2} \ln(A-q) + \\ &+ \frac{(q+B)}{2} \ln(q+B) + \frac{A}{2} \ln(A) - \frac{B}{2} \ln(B) \end{aligned} \quad (\text{5.52})$$

Apéndice D

Expansión de la fugacidad hasta el tercer coeficiente del Virial

La fugacidad hasta el segundo coeficiente del Virial viene dada por la ecuación (5.23)

$$I(q) = \frac{1}{4}q + \frac{7}{16}q^2 + \dots \quad (\text{5.23})$$

Debemos agregarle un término más. Comenzamos calculando Z_3 teniendo en cuenta los resultados de la sección 5.2 y la ecuación (5.54)

$$Z_3(M) = \frac{3!}{2^3} g_3(M, 3) = \frac{3}{4} \left(\frac{4}{3} M^3 - 14M^2 + \frac{116}{3} M \right) = M^3 - \frac{21}{2} M^2 + 29M \quad (\text{D.1})$$

Tanto el coeficiente b_3 (ecuación (5.17)) como a_3 (ecuación(5.18)) pueden ahora ser calculados

$$b_3 = \frac{1}{3!M} (Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3) = \frac{1}{6M} \left(M^3 - \frac{21}{2}M^2 + 29M - 3M \frac{M}{2} (2M - 7) + 2M^3 \right) =$$

$$= \frac{1}{6M} \left(3M^3 - \frac{21}{2}M^2 + 29M - 3M^3 + \frac{21}{2}M^2 \right) = \frac{29}{6} \quad (\text{D.2})$$

$$a_3 = -3b_3 + 18b_2^2 = -3 \frac{29}{6} + 8 \frac{49}{16} = -\frac{29}{2} + \frac{49}{2} = 10 \quad (\text{D.3})$$

De acuerdo a (D.3), podemos agregarle un término más a la actividad z (ecuación (5.22))

$$z(\mathbf{r}) = \mathbf{r} + \frac{7}{2} \mathbf{r}^2 + 10 \mathbf{r}^3 + \dots \quad (\text{D.4})$$

La fugacidad puede ser obtenida teniendo en cuenta la ecuación anterior, la relación (5.11) y que $\mathbf{q}=2\mathbf{r}$

$$l(\mathbf{q}) = \frac{1}{4} \mathbf{q} + \frac{7}{16} \mathbf{q}^2 + \frac{5}{8} \mathbf{q}^3 + \dots \quad (\text{5.55})$$

Apéndice E

Entropía calculada a partir de la fugacidad desarrollada hasta el tercer coeficiente del Virial

La ecuación (5.55) puede ser escrita de la siguiente manera si completamos cuadrados

$$l(\mathbf{q}) = \frac{5}{8} \mathbf{q} \left(\frac{2}{5} + \frac{7}{10} \mathbf{q} + \mathbf{q}^2 \right) = \frac{5}{8} \mathbf{q} \left[\left(\mathbf{q} + \frac{7}{20} \right)^2 + \frac{111}{400} \right] = \frac{5}{8} \mathbf{q} \left[(\mathbf{q} + C)^2 + D^2 \right] \quad (\text{E.1})$$

donde

$$C = \frac{7}{20} = 0,35 \quad \text{y} \quad D = \sqrt{\frac{111}{400}} = 0,2568$$

Debemos integrar el logaritmo natural de (E.1) de acuerdo a (5.16)

$$\frac{S_4(\mathbf{q})}{k_B} = -\frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{5}{8} \mathbf{q}' \right) d\mathbf{q}' - \ln(D) \int_0^{\mathbf{q}} d\mathbf{q}' - \frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left[\left(\frac{\mathbf{q}' + C}{D} \right)^2 + 1 \right] d\mathbf{q}' \quad (\text{E.2})$$

Los dos primeros términos del lado derecho de (E.2) se integran sin dificultad

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{5}{8} \mathbf{q}' \right) d\mathbf{q}' - \ln(D) \int_0^{\mathbf{q}} d\mathbf{q}' = \frac{\mathbf{q}}{2} - \frac{\mathbf{q}}{2} \ln \left(\frac{5}{8} \mathbf{q} \right) - \mathbf{q} \ln(D) \quad (\text{E.3})$$

Para integrar el tercero, comenzamos por realizar una sustitución trigonométrica

$$\text{tg}(\mathbf{f}) = \left(\frac{\mathbf{q}' + C}{D} \right) \Rightarrow D \sec^2(\mathbf{f}) d\mathbf{f} = d\mathbf{q}' \quad \text{y} \quad \sec^2(\mathbf{f}) = 1 + \left(\frac{\mathbf{q}' + C}{D} \right)^2$$

$$-\frac{1}{2} \int_0^q \ln \left[\left(\frac{q' + C}{D} \right)^2 + 1 \right] dq' = -\frac{D}{2} \int_{f_0}^{f_1} \ln[\sec^2(\mathbf{f})] \sec^2(\mathbf{f}) d\mathbf{f} \quad (\text{E.4})$$

donde los límites son

$$f_0 = \arctg\left(\frac{q + C}{D}\right) \quad \text{y} \quad f_1 = \arctg\left(\frac{C}{D}\right) \quad (\text{E.5})$$

Ahora podemos integrar por partes

$$\begin{aligned} -\frac{D}{2} \int_{f_0}^{f_1} \ln[\sec^2(\mathbf{f})] \sec^2(\mathbf{f}) d\mathbf{f} &= -\frac{D}{2} \left\{ \ln[\sec^2(\mathbf{f})] \operatorname{tg}(\mathbf{f}) \right\} \Big|_{f_0}^{f_1} + D \int_{f_0}^{f_1} \operatorname{tg}^2(\mathbf{f}) d\mathbf{f} = \\ &= \frac{C}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{C}{D} \right)^2 \right] - \frac{(q + C)}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{q + C}{D} \right)^2 \right] + D \int_{f_0}^{f_1} \operatorname{tg}^2(\mathbf{f}) d\mathbf{f} \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

A continuación integramos en forma directa el último término de (E.6)

$$D \int_{f_0}^{f_1} \operatorname{tg}^2(\mathbf{f}) d\mathbf{f} = D \int_{f_0}^{f_1} [\sec^2(\mathbf{f}) - 1] d\mathbf{f} = D \{ \operatorname{tg}(\mathbf{f}) - \mathbf{f} \} \Big|_{f_0}^{f_1} = q - D \arctg\left(\frac{q + C}{D}\right) + D \arctg\left(\frac{C}{D}\right) \quad (\text{E.7})$$

Por último, de acuerdo a los resultados (E.3), (E.6) y (E.7), la entropía viene dada por la expresión

$$\begin{aligned} \frac{S_4(\mathbf{q})}{k_B} &= \frac{q}{2} \left\{ 3 - \ln\left(\frac{5}{8}q\right) - \ln[D^2 + (q + C)^2] \right\} - \frac{C}{2} \ln \left[\frac{D^2 + (q + C)^2}{D^2 + C^2} \right] + \\ &+ D \left\{ \arctg\left(\frac{C}{D}\right) - \arctg\left(\frac{q + C}{D}\right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{5.56})$$

Referencias

- [1] Mark W. Zemansky. *Calor y Termodinámica*.
- [2] Shang-Keng Ma. *Statistical Mechanics*.
- [3] Constantino Tsallis. *Journal of Statistical Physics*, Vol. 52, Nos. 1/2 (1988), 479.
- [4] Nicholas Metropolis. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 21, 6 (1953), 1087.
- [5] K. Binder. *Journal of Computational Physics* Vol. 59 N° 1 May 30, 1985. The Monte Carlo Method for the Study of Phase Transitions: A Review of Some Recent Progress.
- [6] Terrel L. Hill. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*.
- [7] Antonio José Ramírez. *Adsorción y Difusión con Múltiple Ocupación de Sitios*. Tesis Doctoral U.N.S.L.
- [8] Shang-Keng Ma. *Journal Statistical Physics* 26(1981), 221.
- [9] Charles H. Bennett. *Journal of Computational Physics* Vol. 22 N° 2 October 1976.
- [10] G. M. Torrie and J. P. Valleau. *Journal of Computational Physics* Vol. 23, 187-199 (1977).
- [11] H. Meirovitch. *Chemical Physics Letter* 45(1977), 389.
- [12] A. J. Phares, F. J. Wunderlich, D. W. Grumbine Jr. and J. D. Curley. *Physics Letters A* 173 (1993) 365-368. The entropy curves for interacting dimers on a square lattice.
- [13] Kerson Huang. *Statistical Mechanics*.
- [14] Donald A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*.
- [15] F. Reif. *Fundamentos de Física Estadística y Térmica*.
- [16] Ising, E. *Z. Physik* 1925, 31, 253.
- [17] A. J. Ramirez-Pastor, T. P. Eggarter, V. D. Pereyra and J. L. Riccardo, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 11027.
- [18] “*Multisite-Occupancy Adsorption and Surface Diffusion of linear Adsorbates in Low Dimensions: Rigorous Results for a Lattice Gas Model*”, A. J. Ramirez-Pastor, F. Romá, A. Aligia and J. L. Riccardo. En prensa en *Langmuir* (2000).
- [19] “*Entropy calculation in Multisite-Occupancy adsorption: Thermodynamic Integration from Artificial Hamiltonians*”. F. Romá, A. J. Ramirez-Pastor and J. L. Riccardo. En prensa en los proceedings The 2ND Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology.