



N O R M A R E G G I A N I

29
2

TRANSIÇÃO DE FASE EM UM SISTEMA DE ESFERAS DURAS



Dissertação de Mestrado apresentada no Instituto de Física Teórica - Universidade Estadual Paulista

Orientadores: Prof. Valdir Casaca Aguilera-Navarro
Prof. Ruben Aldrovandi

São Paulo
Julho de 1987

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Valdir Casaca Aguilera-Navarro,
pelo interesse e incentivo;

Ao Prof. Ruben Aldrovandi, pelas discus-
sões enriquecedoras e por sua disponibilidade;

Aos professores, pela contribuição que de-
ram à minha formação;

À FAPESP, pelo apoio financeiro;

Aos amigos e colegas do IFT, pelo convívio bom e acolhedor;

Ao Marcelo, por estar presente em minha vida;

À Cláudia, por sua alegria, leveza de espírito e pelo companheirismo de todos estes anos;

Aos meus pais, pela vida e pelo amor com que me nutriram e nutrem, sem o que eu não seria o que sou, aqui e neste momento.

R E S U M O

O objetivo deste trabalho consiste em se obter uma equação de estado para um sistema de esferas duras que descreva as suas fases. Simulações em computador mostram que este sistema sofre uma transição de fase gasosa para uma fase sólida cristalina.

O cálculo desta equação é feito a partir dos coeficientes do virial, cujo desenvolvimento é muito bem conhecido. O tratamento desta série é feito por aproximantes de Padé modificados, a saber, Padé a um parâmetro, Padé-fractal e Padé-Hermite, uma vez que os aproximantes de Padé usuais aplicados aos coeficientes conhecidos da série do virial não fornecem uma equação de estado com o comportamento desejado. Nossos resultados têm um valor qualitativo, pois a equação de estado obtida não descreve a transição à pressão e densidades previstas por computador.

Í N D I C E

		PÁG.
I.	INTRODUÇÃO	1
II.	CONSIDERAÇÕES GERAIS	2
III.	SÉRIE DO VIRIAL	8
III.a.	Equação de Estado	8
III.b.	Equação de Estado Obtida da Função de Partição Gran-Canônica	8
III.c.	Cálculo do 2º e 3º Coeficientes do Vi- rial	15
III.d.	Valores Numéricos dos Coeficientes	24
III.e.	Raio de Convergência	26
IV.	APROXIMANTES DE PADÉ	29
IV.a.1.	Estrutura de Formação	29
IV.a.2.	Unicidade	30
IV.a.3.	Reprodução dos Coeficientes da Série O- riginal	31
IV.a.4.	Rapidez de Convergência	33
IV.b.	Alguns Resultados da Aplicação de Apro- ximantes de Padé na Série do Virial ...	39
V.	APROXIMANTES DE PADÉ A UM PARÂMETRO ...	53
VI.	APROXIMANTES DE PADÉ-FRACTAL	64
VII.	APROXIMANTES DE PADÉ-HERMITE	74
VIII.	CONCLUSÃO E COMENTÁRIOS	88
	APÊNDICES	
A.	EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS	91
B.	MODELO DE FORD-UHLENBECK	97
C.	APROXIMANTES DE LEVIN	102
C.a.	Aproximantes de Levin para e^x	102
C.b.	Reprodução dos Coeficientes da Série Bá- sica	105
C.c.	Resultados dos Aproximantes de Levin pa	

	para a Série do Virial	107
D.	MÉTODO DE EULER NO TRATAMENTO DA SÉRIE DO VIRIAL	112
	REFERÊNCIAS	120

I. INTRODUÇÃO

Este trabalho é uma tentativa de se descrever a transição que ocorre em um sistema de esferas duras pela aplicação de aproximantes de Padé modificados.

Quanto ao sistema de esferas duras, no primeiro capítulo desta dissertação de tese descrevemos algumas de suas características, e no segundo, a obtenção de sua expansão do virial.

O terceiro capítulo se refere aos aproximantes de Padé, suas propriedades e resultados de sua aplicação na série do virial. Os apêndices A e B completam a primeira parte deste capítulo, mostrando como os aproximantes de Padé se comportam quando aplicados na equação de van der Waals e no modelo de Ford-Uhlenbeck. Com relação à série de virial, os resultados obtidos com os aproximantes de Padé podem ser comparados com os obtidos com os aproximantes de Levin, que são apresentados no apêndice C. No capítulo três são apresentados também os resultados da aplicação de aproximantes de Padé à série do virial tratada pelo método de Euler. Detalhes deste método de tratamento de série podem ser encontrados no apêndice D.

Nossos cálculos consistem da aplicação de aproximantes de Padé a um parâmetro, Padé-fractal e Padé-Hermite à série do virial, e se encontram nos capítulos V, VI e VII, respectivamente.

No capítulo VIII estão as conclusões.

II. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A mecânica estatística¹ tem por objetivo descrever propriedades macroscópicas uma vez conhecidas as interações microscópicas entre os componentes de um sistema.

Sabemos que a pressão de um sistema gasoso não-ideal pode ser calculada por uma expansão em termos da densidade, a chamada expansão do virial. Em 1930, Ursell e Mayer obtiveram expressões gerais para os coeficientes desta expansão em termos das forças intermoleculares. No cálculo destes coeficientes, utiliza-se a função de partição, que é a somatória sobre todas as configurações possíveis para um dado potencial. E cada coeficiente acrescenta à expansão a interação entre um dado número de componentes. Assim, computa-se todas as configurações entre aglomerados de um, dois, três e mais corpos.

Pelo fato da função de partição estar presente nestes cálculos, esta expansão deve conter alguma informação da transição de fase, se esta ocorrer no sistema considerado. Isto porque a configuração correspondente a esta transição está incluída na função de partição. Mas resta a questão; será esta informação suficiente para se descrever todas as fases do sistema ou ao menos determinar o ponto de condensação?

Neste trabalho esta questão é examinada com relação a um sistema de esferas duras. Sabemos que a distância relativa entre duas esferas é a distância entre seus centros de massa. Se esta for maior que o diâmetro das esferas, estas não percebem a existência uma da outra,

não existe atração nem repulsão entre elas. Mas se esta distância assumir o valor do diâmetro, elas se repelem. Estas esferas são impenetráveis, de modo que este é o menor valor possível para a distância entre elas.

Um gás de esferas duras, assim como um gás de Lennard-Jones, são sistemas ideais. Sistemas reais, gasosos, líquidos ou sólidos são difíceis de serem tratados porque não se tem um conhecimento preciso de como as interações microscópicas entre seus componentes ocorrem. Os sistemas ideais, em princípio, permitem que se tratem sistemas mais complexos perturbativamente. Eis a principal motivação para o estudo de um sistema de esferas duras.

Este sistema, pelos dados fornecidos por computador, apresenta três fases distintas:

1. fase gasosa;
2. fase sólida amorfa;
3. fase sólida cristalina;

A fase cristalina está associada à divergência da equação de estado na densidade de máximo empacotamento regular. Esta é a maior densidade que o sistema pode ter, quando as esferas que o compõem estão ordenadas. É a densidade que obtemos se posicionarmos, uma a uma, as esferas em uma caixa segundo uma dada configuração regular. Para a densidade do sistema temos $\rho = N/V$, onde N é o número de esferas de diâmetro σ e V é o volume que as contem. A densidade de máximo empacotamento regular, em uma configuração fcc ("face centered cubic") ou hcp ("hexagonal close packing") ocorre em $\rho_0 \equiv \sqrt{2}/\sigma^3$, e presume-se que esta seja a maior densidade que o sistema possa alcançar.

A fase amorfa está associada à divergência da equação de estado na densidade de máximo empacotamento irregular, isto é, na densidade de Bernal. Esta é a densidade máxima que pode ocorrer quando as esferas não formam uma configuração regular. É o que obtemos se colocássemos várias esferas em uma caixa e agitássemos esta caixa. Se restasse algum espaço colocaríamos mais algumas esferas e repetiríamos o processo até que a máxima densidade fosse atingida. Experiências com rolamentos³ apontam esta densidade como $0.8597 \rho_0$, onde ρ_0 é a densidade de máximo empacotamento regular, vista acima. Análises feitas por Le Fevre⁴ via Monte Carlo e dinâmica molecular, também apontam para a densidade calculada por Scott-Kilgour³, ou seja, $0.8597\rho_0$. Experimentos com computador⁵ fornecem um resultado um pouco diferente, 3% abaixo do valor de Scott-Kilgour.

As divergências da equação de estado na densidade de máximo empacotamento regular e na densidade de Bernal ocorrem devido à impenetrabilidade das esferas.

Algumas simulações em computador predizem também uma transição de fase fluida-metaestável com mobilidade diferente de zero para a fase de sólido amorfo.

Esta transição vítrea⁶ ocorreria no prolongamento da curva estável do fluido na densidade $\rho \approx (2)^{-1/2} \rho_0$.

Os experimentos em computador⁷ apontam para a densidade de condensação, $\rho_0 = 0.667\rho_0$ e para a densidade de fusão, $\rho = 0.736\rho_0$, onde ρ_0 é a densidade de máximo empacotamento regular. Esta transição ocorre à pressão

$$\frac{p}{\rho_0 kT} = 8.27 \pm 0.13.$$

Podemos observar estes valores experimen-

tais, os ramos cristalino e amorfo e o patamar de coexistência das duas fases no gráfico abaixo.

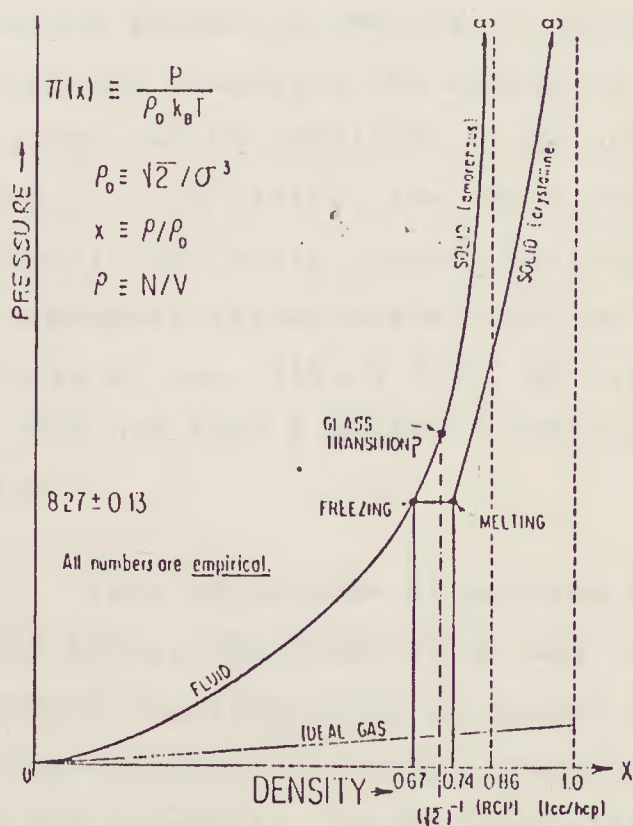


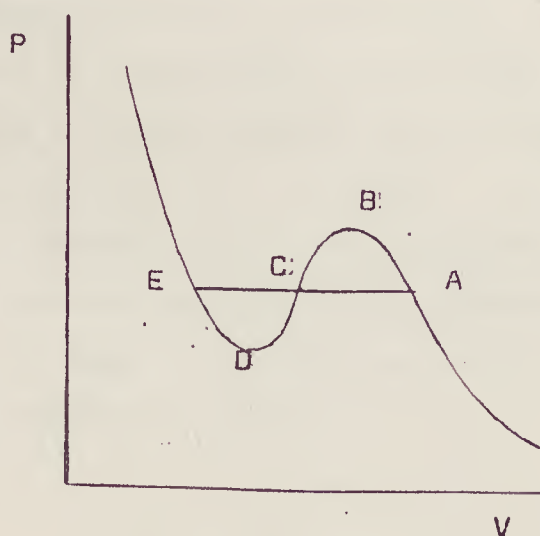
Gráfico dos pontos de transição de um sistema de esferas duras (ref. 8).

Uma transição pode ser de 1ª ou 2ª ordem. Em uma transição de segunda ordem o sistema vai se alterando, mas sem perder sua simetria, e, no ponto de transição o sistema todo altera sua simetria. Em qualquer instante podemos saber qual a simetria do sistema. Em uma transição de primeira ordem, algumas partes do sistema se transformam e temos uma coexistência de fases⁹. Presume-se que a transição que ocorre no sistema de esferas duras seja de primeira ordem.

Em sistemas em que as fases têm a mesma simetria, como na transição gás-líquido, diferindo apenas pelo grau de interação entre seus constituintes, há o chama

do ponto crítico. Este ponto é o término da curva de equilíbrio de um sistema, isto é, a curva formada pelos pontos de transição. A existência de um ponto crítico significa que podemos passar de uma fase a outra continuamente, sem que ocorra uma transição, mas quando as fases têm simetrias diferentes não há condições de um ponto deste tipo existir, porque, ou o sistema tem uma simetria, ou outra. A curva de equilíbrio deste sistema se prolonga infinitamente, ou intercepta alguma outra curva de equilíbrio. (ver referência 9, cap. XIV, § 137). Um sistema de esferas duras, onde uma fase é sólida e outra gasosa, não tem ponto crítico.

Para um sistema de esferas duras, com as características acima, desejamos obter uma equação de estado que reproduza analiticamente os pontos de transição apontados pelos cálculos numéricos⁷. Para tanto, buscamos uma equação que apresente o mesmo comportamento da de van der Waals (ver apêndice B), que, para temperaturas abaixo da temperatura crítica tem um "loop". Chamamos de "loop" um comportamento como o da curva abaixo.



As curvas ED e BA deste gráfico descrevem estados meta-estáveis e a região DB viola a condição de estabilidade $(\frac{\partial P}{\partial V})_{T,N} < 0$

Este problema é contornado pela construção de Maxwell, que consiste em se traçar uma reta EA de modo que as áreas determinadas por esta reta e a curva sejam iguais. Assim, à pressão determinada por este patamar, temos uma coexistência de fases.

Os pontos B e D, onde a primeira derivada da equação de estado se anula, são chamados de pontos espinodais. Na busca de uma equação de estado que descreva todas as fases do sistema, o aparecimento de um ponto espinodal é um indício de que estamos nos aproximando do nosso objetivo.

As tentativas para se obter uma equação de estado com as características acima são feitas a partir da expansão do virial, cujo desenvolvimento é muito bem conhecido. Alguns coeficientes desta expansão foram calculados por Kratkly¹⁰, e, neste trabalho, são utilizados na construção de aproximantes de Padé.

Estes aproximantes se mostram capazes, em vários casos, de acelerar a convergência de uma série. Isto é, com poucos termos desta série, os Padé's nos permitem conhecer o comportamento da função associada. Alguns exemplos são a função exponencial, a equação de van der Waals (ver apêndice B) e a função $\sqrt{\frac{1+x}{1+2x}}$, exemplos estes que são apresentados com algum detalhe nesta dissertação. Esta capacidade de extrair informação de poucos coeficientes é o que nos estimula a utilizar os aproximantes de Padé na série do virial.

III. OBTENÇÃO DA SÉRIE DO VIRIAL

III.a Equação de Estado de Um Gás Ideal

Todos os gases a baixas densidades têm um comportamento que se aproxima do de um gás ideal.

Para a obtenção da equação de estado destes gases (ver referência 1, cap. 12), parte-se da função de partição canônica clássica de N partículas monoatômicas, contidas em um volume V , a temperatura T :

$$(1) \quad Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H} dp_1 \dots dp_N dr_1 \dots dr_N$$

sendo a hamiltoniana dada por;

$$(2) \quad H = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N (p_{xn}^2 + p_{yn}^2 + p_{zn}^2) + U(x_1, y_1, \dots, z_n)$$

Podemos, então escrever a função de partição do seguinte modo:

$$(3) \quad Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \left[\int_0^\infty e^{-\frac{1}{2mkT} p^2} dp \right]^{3N} \int e^{-\beta U} dr_1 dr_2 \dots dr_N$$

$$(4.a) \quad Q = \frac{1}{N!} \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{\frac{3N}{2}} Z_N$$

onde Z_N é a integral de configuração:

$$(4.b) \quad Z_N = \int e^{-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_N)} dr_1 dr_2 \dots dr_N$$

Quando o gás é ideal, ou a densidade é muito baixa, permitindo que se despreze a interação, temos:

$$(5) \quad Q = \frac{1}{N!} \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{\frac{3N}{2}} V^N$$

Com o aumento da densidade, a interação entre as partículas não pode mais ser desprezada. Neste caso não se obtém mais a equação de estado de um gás ideal. Foram obtidas várias equações de estado empíricas e semi-empíricas para a descrição deste comportamento não-ideal. A mais fundamental de todas, no sentido de ter um maior embasamento teórico, é a equação de estado do virial, que expressa a pressão em termos de uma série de potência da densidade:

$$(6) \quad \frac{p}{kT} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots$$

III.b Equação de Estado Obtida da Função de Partição Gran-Canônica

Para a função de partição gran-canônica temos:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q(V, T, N) \lambda^N \quad \text{onde } \lambda = \exp(\beta\mu)$$

Quando $N=0$ o sistema tem apenas um nível de energia com $\epsilon=0$, portanto $Q(N=0, V, T) = 1$. Podemos, então, escrever:

$$(7) \quad \Xi(V, T, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} Q_N(V, T) \lambda^N \quad \text{onde } Q_N(V, T) \equiv Q(N, V, T)$$

A equação de estado é obtida pela manipulação da função termodinâmica característica associada a Ξ e o número médio de moléculas, escrito em termos da função de partição gran-canônica:

$$(8) \quad pV = kT \ln \Xi$$

$$(9) \quad N = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{V,T}$$

A função de partição gran-canônica se reduz aos primeiros termos da expansão em série de potências em λ quando se considera o limite de $\lambda \rightarrow 0$. Isto significa analisar o sistema quando a densidade tende a zero.

$$(10) \quad \Xi(V, T, \mu) \approx 1 + Q_1(V, T) \lambda$$

Assim temos um valor para a densidade quando $\lambda \rightarrow 0$:

$$(11) \quad \frac{N}{V} = \frac{\lambda}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} = \frac{\lambda Q_1}{V}$$

A manipulação das expressões (8) e (9) para a obtenção da equação de estado poderia ser feita através da variável λ . Mas é conveniente definir-se uma variável z , chamada de atividade, tal que $z \rightarrow \rho$ quando $\rho \rightarrow 0$. Vimos pela expressão (11) que $\rho \rightarrow 0$ quando $\lambda \rightarrow 0$. Assim, a atividade pode ser escrita como:

$$(12) \quad z = \frac{\lambda Q_1}{V}$$

Deste modo a expansão da função de partição pode ser feita em termos de z :

$$(13) \quad \Xi(V, T, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} Q_N(V, T) \lambda^N = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Q_N(V, T) V^N}{Q_1^N(V, T)} z^N$$

Definindo-se a grandeza $Z_N = N! \frac{V}{Q_1} Q_N$, que é a integral de configuração (4.b), podemos reescrever a função de partição;

$$(14) \quad \Xi(V, T, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N(V, T)}{N!} z^N$$

Para se escrever a pressão e a densidade em termos de z , assume-se que a pressão possa ser escrita como uma série de potências da atividade, o que pode não ser válido em casos de alta degenerescência ou forte interação:

$$(15) \quad p = kT \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j$$

A densidade também pode ser escrita em termos de z . Para tanto precisamos da função de partição em termos da atividade o que pode ser obtido pela função termodinâmica (8):

$$(16) \quad \ln \Xi = \frac{pV}{kT} = V \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j$$

Efetuada uma mudança de variável na expressão da densidade (9) e utilizando o resultado acima, obtem-se a densidade em termos da atividade:

$$(17) \quad \rho = \frac{\lambda}{V} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{V, T} = \frac{z}{V} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right)_{V, T}$$

$$(18) \quad \rho = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j$$

Os coeficientes da expansão da pressão em termos da atividade (15) são determinados em função das integrais de configuração Z_N 's. Isto porque temos duas expansões da função de partição em termos da atividade, dadas pelas expressões (14) e (16).

Reescrevendo a expressão (16):

$$(19) \quad \Xi = \exp \left[\frac{pV}{kT} \right] = \exp \left[V \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j \right] = \prod_{j=1}^{\infty} \exp(V b_j z^j)$$

Expandindo a exponencial da expressão acima:

$$\begin{aligned} (20) \quad \Xi(V, T, \mu) &= \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + V b_j z^j + \frac{(V b_j z^j)^2}{2!} + \frac{(V b_j z^j)^3}{3!} + \dots \right) \\ &= \left(1 + V b_1 z + \frac{(V b_1 z)^2}{2!} + \frac{(V b_1 z)^3}{3!} \right) (1 + V b_2 z^2) (1 + V b_3 z^3) + 0(z^4) \\ &= 1 + V b_1 z + \left(V b_2 + \frac{V^2 b_1^2}{2!} \right) z^2 + \left(V b_3 + V^2 b_1 b_2 + \frac{V^3 b_1^3}{3!} \right) z^3 \end{aligned}$$

A expressão anterior é comparada com a expansão (14), que reescrevemos:

$$\begin{aligned} (21) \quad \Xi(V, T, \mu) &= 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N(V, T)}{N!} z^N \\ &= 1 + Z_1 z + \frac{Z_2}{2!} z^2 + \frac{Z_3}{3!} z^3 + \frac{Z_4}{4!} z^4 + \dots \end{aligned}$$

Igualando os termos de mesma potência de (20) e (21), obtemos os coeficientes b_i 's em termos das integrais de configuração:

$$(22.a) \quad b_1 = \frac{1}{V} Z_1$$

$$(22.b) \quad b_2 = \frac{1}{2!V} (Z_2 - Z_1^2)$$

$$(22.c) \quad b_3 = \frac{1}{3!V} (Z_3 - 3Z_1Z_2 + 2Z_1^3)$$

onde:

$$Z_N = \int e^{-\beta U} dr_1 dr_2 \dots dr_N$$

U : potencial do sistema

Para se eliminar a atividade da expressão da pressão, supõem-se que a atividade z , possa ser escrita como uma série de potências de ρ . Isto significa inverter a expansão (18) da densidade em termos da atividade:

$$(23) \quad z = a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots$$

Substituindo em (18):

$$(24) \quad \rho = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j = b_1 z + 2b_2 z^2 + 3b_3 z^3 + \dots$$

$$= b_1 (a_1 \rho + a_2 \rho^2) + 2b_2 (a_1 \rho + a_2 \rho^2)^2 +$$

$$+ 3b_3 (a_1 \rho + a_2 \rho^2)^3 + \dots$$

$$= (a_1 b_1) \rho + (a_2 b_1 + 2a_1^2 b_2) \rho^2 +$$

$$+ (4a_1 a_2 b_2 + 3a_1^3 b_3) \rho^3$$

Igualando os termos de mesma potência, determinamos os coeficientes de (21) em função dos b_j 's.

$$(25.a) \quad a_1 = \frac{1}{b_1} = 1$$

$$(25.b) \quad a_2 = -2b_2$$

Com o conhecimento dos coeficientes da expansão (23), a pressão, que por (15) é escrita em termos da atividade, pode ser expressa em termos da densidade:

$$(26) \quad \frac{p}{kT} = \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j = b_1 z + b_2 z^2 + b_3 z^3 + \dots$$

$$= b_1(a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots) + b_2(a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots)^2 + b_3(a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots)^3$$

$$= \rho + (a_2 + a_1^2 b_2) \rho^2 + (a_3 + 2a_1 a_2 + a_1^3 b_3) \rho^3 + \dots$$

$$= \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots$$

onde

$$(27) \quad B_2(T) = a_2 + a_1^2 b_2 = -b_2 \quad e$$

$$B_3(T) = a_3 + 2a_1 a_2 + a_1^3 b_3 = 4b_2^2 - 2b_3$$

Assim obtemos a expansão do virial com seus coeficientes em termos dos b'_j s, que por sua vez podem ser determinados a partir das integrais de configuração Z'_N s. Deste modo os b'_j s podem parecer simples etapas intermediárias. Mas esta impressão é devida ao método de cálculo aqui utilizado. O primeiro desenvolvimento da expansão virial foi feito por Mayer que usou o ensemble canônico como ponto de partida. Neste caso os b'_j s estão relacionados

com aglomerados de j partículas.

III.c Cálculo do 2º e 3º Coeficientes do Virial

Os coeficientes do virial podem ser escritos em termos das integrais de configuração, com a substituição de (22) em (27):

$$(28) \quad B_2(T) = -b_2 = -\frac{1}{2!V} (Z_2 - Z_1^2)$$

$$(29) \quad B_3(T) = 4b_2^2 - 2b_3 = -\frac{1}{3!V} \left[V(Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3) - 3(Z_2 - Z_1^2)^2 \right]$$

As integrais de configuração são dadas por:

$$(30) \quad Z_1 = \int dr_1 = V$$

$$(31) \quad Z_2 = \iint e^{-U_2/kT} dr_1 dr_2$$

$$(32) \quad Z_3 = \iiint e^{-U_3/kT} dr_1 dr_2 dr_3$$

Para o cálculo do segundo coeficiente do virial necessitamos apenas do potencial U_2 , que é o potencial entre duas partículas. Em um gás monoatômico é razoável supor que este potencial $U_2(r_1, r_2)$ dependa apenas da distância relativa das duas partículas, isto é $U_2 = u(r_{12})$, onde $r_{12} = |r_2 - r_1|$.

Portanto:

$$(33) \quad B_2(T) = \frac{1}{2V} (Z_2 - Z_1^2)$$

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= - \frac{1}{2V} \iint [e^{-\beta u(r_{12})} - 1] dr_1 dr_2 \\
 &= - \frac{1}{2V} \int dr_1 \int [e^{-\beta u(r_{12})} - 1] dr_{12} \\
 (34) \quad &= - 2\pi \int_0^\infty [e^{-\beta u(r)} - 1] r^2 dr
 \end{aligned}$$

O termo que aparece entre parênteses é a função-f de Mayer e surge frequentemente em cálculos de gases imperfeitos. Segue a sua definição e o gráfico do seu comportamento para um potencial típico, cujo gráfico também é apresentado.

$$(35) \quad f_{ij} = f(r_{ij}) = e^{-u(r_{ij})/kT} - 1$$

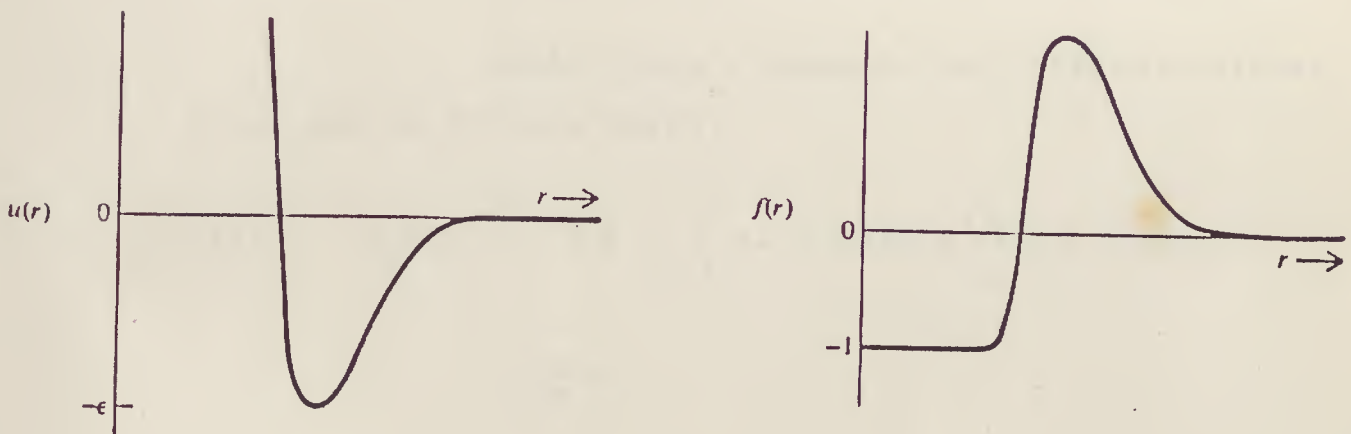


Gráfico III-1 - À esquerda um dado potencial e à direita a função de Mayer correspondente.

O potencial de um sistema de esferas duras é dado por

$$(36) \quad u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad \text{onde: } \sigma \text{ diâmetro da esfera}$$

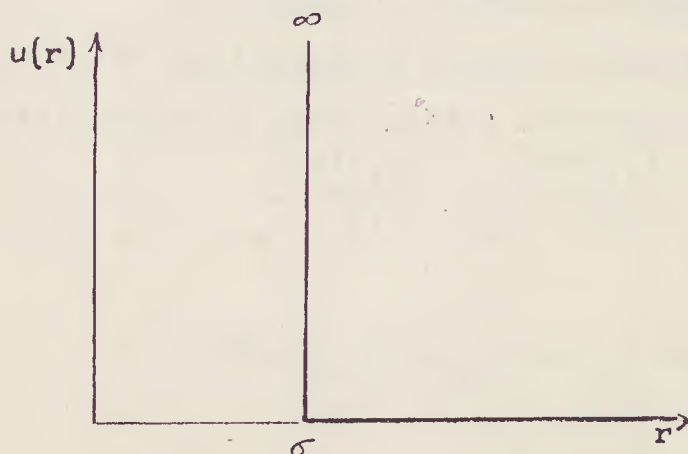


Gráfico III-2 - Potencial de um sistema de esferas duras.

Assim, para o segundo coeficiente do virial de um gás de esferas duras:

$$(37) \quad B_2(T) = -2\pi \left[\int_0^\sigma (-1) r^2 dr + \int_\sigma^\infty (0) r^2 dr \right]$$

$$= \frac{2\pi\sigma^3}{3}$$

Para o cálculo do terceiro coeficiente virial, vemos pela expressão (29) e (32) que é necessário conhecer o potencial de um conjunto de três partículas. Neste caso se faz a aproximação de que o potencial das três partículas é a soma do potencial dos três pares:

$$(38) \quad U_3(r_1, r_2, r_3) \approx u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23})$$

Reescrevendo a expressão (29) do 3º coefi-

ciente do virial em termos das integrais de configuração:

$$(39) \quad B_3(T) = - \frac{1}{3V^2} \left[V(Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3) - 3(Z_2 - Z_1^2)^2 \right]$$

Escrevamos os termos necessários para se calcular $B_3(T)$ em termos da função $-f$ de Mayer, utilizando a aditividade em pares para o potencial:

$$(40) \quad Z_3 = \iiint e^{-\frac{u(r_{12})}{kT}} e^{-\frac{u(r_{13})}{kT}} e^{-\frac{u(r_{23})}{kT}} dr_1 dr_2 dr_3$$

$$= \iiint (1+f_{12})(1+f_{13})(1+f_{23}) dr_1 dr_2 dr_3$$

$$= \iiint (f_{12}f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12} + f_{13} + f_{23} + 1) dr_1 dr_2 dr_3$$

$$(41) \quad Z_1Z_2 = V \iint e^{-\frac{u(r_{12})}{kT}} dr_1 dr_2 = V \iint (f_{12} + 1) dr_1 dr_2 =$$

$$= \iiint (f_{12} + 1) dr_1 dr_2 dr_3$$

Da mesma forma:

$$(42) \quad Z_1Z_3 = \iiint (f_{13} + 1) dr_1 dr_2 dr_3$$

$$(43) \quad Z_2Z_3 = \iiint (f_{23} + 1) dr_1 dr_2 dr_3$$

E para Z_1^3 :

$$(44) \quad 2Z_1^3 = 2 \iiint dr_1 dr_2 dr_3$$

Podemos já calcular uma parte de (29), a saber:

$$(45) \quad Z_3 - 3Z_1 Z_2 + 2Z_1^3 = \iiint (f_{12} f_{13} f_{23} + f_{12} f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13} f_{23}) dr_1 dr_2 dr_3$$

Precisamos também das expressões abaixo:

$$Z_2 = \iint e^{-\frac{u(r_{12})}{kT}} dr_{12} dr_1 = \iint (f_{12} + 1) dr_{12} dr_1$$

$$Z_1 = \int dr_1$$

$$Z_1^2 = \iint dr_1 dr_2 = \iint dr_{12} dr_1$$

$$Z_2 - Z_1^2 = \iint f_{12} dr_{12} dr_1$$

(46)

$$(Z_2 - Z_1^2)^2 = \iint f_{12} dr_{12} dr_1 \iint f_{13} dr_{13} dr_3$$

$$= V \iiint f_{12} f_{13} dr_1 dr_2 dr_3$$

Do mesmo modo como poderíamos ter:

$$(47) \quad (Z_2 - Z_1^2)^2 = V \iiint f_{12} f_{23} dr_1 dr_2 dr_3$$

$$(48) \quad (Z_2 - Z_1^2)^2 = V \iiint f_{13} f_{23} dr_1 dr_2 dr_3$$

Portanto, pelas expressões (39), (45), (46), (47) e (48), temos para o terceiro coeficiente do v_i

rial:

$$(49) \quad B_3(T) = - \frac{1}{3V} \iiint f_{12} f_{13} f_{23} dr_1 dr_2 dr_3$$

Para o cálculo desta integral efetuamos a seguinte substituição:

$$(50) \quad \rho_j \equiv r_j - r_1$$

$$\rho_2 = r_2 - r_1$$

$$\rho_3 = r_3 - r_1$$

$$\rho_3 - \rho_2 = r_3 - r_2$$

E $B_3(T)$ passa a ser escrito da forma:

$$(51) \quad B_3(T) = - \frac{1}{3} \iint f(\rho_2) f(\rho_3) f(\rho_3 - \rho_2) d\rho_2 d\rho_3$$

Pela transformada de Fourier, temos:

$$(52) \quad \gamma(t) = \gamma(|t|) = (2\pi)^{-3/2} \int f(|\rho|) e^{-it \cdot \rho} d\rho$$

Desenvolvendo esta integral:

$$(53) \quad \begin{aligned} \gamma(t) &= (2\pi)^{-3/2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\rho) e^{-it \rho \cos\theta} \rho^2 d\rho \sin\theta d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^\infty \int_{-1}^1 \rho^2 f(\rho) e^{-it \rho \cos\theta} d(\cos\theta) d\rho \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^\infty \rho f(\rho) \frac{e^{-it \cdot \rho} e^{it \cdot \rho}}{it} d\rho$$

$$= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty \rho f(\rho) \frac{\text{sen}(t \rho)}{t} d\rho$$

Para esferas duras temos:

$$(54) \quad f(r) \begin{cases} = -1 & \text{para } 0 < r < \sigma \\ = 0 & \text{para } r > \sigma \end{cases}$$

Portanto:

$$(55) \quad \gamma(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\sigma \rho \frac{\text{sen}(t\rho)}{t} d\rho = \sigma^3 \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left[\frac{\cos(\sigma t)}{(\sigma t)^2} - \frac{\text{sen}(\sigma t)}{(\sigma t)^3} \right] = -\sigma^3 \frac{J_{3/2}(\sigma t)}{(\sigma t)^{3/2}}$$

Para o cálculo de $\sigma(t)$ utilizamos os resultados de S. Katsura¹¹ para integrais com funções de Bessel. Ele nos fornece soluções para integrais do tipo.

$$(56) \quad \int_0^\infty x^\lambda J_\alpha(x) J_\beta(x) J_\gamma(x) dx$$

No nosso caso temos $\lambda = -5/2$ e $\alpha = \beta = \gamma = 3/2$.

Isto porque:

$$(57) \quad B_3(T) = -\frac{1}{3} \iint f(|\rho_2|) f(|\rho_3|) f(|\rho_3 - \rho_2|) d\rho_2 d\rho_3$$

Pela transformada inversa de Fourier:

$$(58) \quad f(|\rho_3 - \rho_2|) = (2\pi)^{-3/2} \int \gamma(t) e^{it\rho_3 - it\rho_2} dt$$

Em (57):

$$(59) \quad B_3(T) = - \frac{(2\pi)^{-3/2}}{3} \iiint \gamma(t) f(\rho_2) f(\rho_3) e^{it\rho_3 - it\rho_2} \cdot d\rho_2 d\rho_3 dt$$

como: $\gamma(t) = (2\pi)^{-3/2} \int f(|\rho|) e^{-it\rho} d\rho$

$$(60) \quad B_3(T) = - \frac{(2\pi)^{3/2}}{3} \int dt \gamma^3(t)$$

$$= \frac{(2\pi)^{3/2}}{3} \sigma^9 \int_0^\infty 4\pi t^2 \frac{[J_{3/2}(\sigma t)^3]^3}{(\sigma t)^{9/2}} dt$$

$$= \frac{4\pi(2\pi)^{3/2} \sigma^6}{3} \int_0^\infty dx [J_{3/2}(x)]^3 x^{-5/2}$$

Pelo resultado de Katsura, temos:

$$(61) \quad \int_0^\infty x^{-5/2} [J_{3/2}(x)]^3 dx = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left[\frac{\Gamma(1/2)\Gamma(3/2)}{\Gamma(5/2)\Gamma(5/2)} \right]$$

$$\cdot {}_4F_3 \left(\frac{3}{2}, 0, \frac{-3}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{5}{2}; \frac{1}{4} \right) + \frac{1}{2} \frac{\Gamma(-1/2)\Gamma(1/2)}{\Gamma(3)\Gamma(1/2)\Gamma(1/2)} \cdot {}_4F_3 \left(2, \frac{1}{2}, -1, \right.$$

$$\left. \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 3; \frac{1}{4} \right) + \frac{1}{4} \frac{\Gamma(-1)\Gamma(-1/2)\Gamma(5/2)}{\Gamma(7/2)\Gamma(3/2)\Gamma(0)\Gamma(0)} \cdot {}_4F_3 \left(\frac{5}{2}, 1, \frac{-1}{2}, 1; 2, \right.$$

$$\left. \frac{3}{2}, \frac{7}{2}; \frac{1}{4} \right)]$$

Sabemos que:

$$(62) \quad \Gamma(n) = (n-1)!$$

$$\Gamma(1) = 1 \quad e \quad \Gamma(0) = \infty$$

$$Z \Gamma(2) = \Gamma(Z+1)$$

E a função hipergeométrica é dada por:

$$(63) \quad {}_4F_3(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4; \beta_1, \beta_2, \beta_3; x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha_1)_n (\alpha_2)_n (\alpha_3)_n (\alpha_4)_n}{(\beta_1)_n (\beta_2)_n (\beta_3)_n} \frac{x^n}{n!}$$

onde $(a)_n = a(a+1)(a+2) \dots (a+n-1)$

$$(a)_0 = 1$$

$$(0)_n = 0 \quad \text{para } n \neq 0$$

Para o cálculo da integral (61) são necessários os seguintes resultados:

$$(64) \quad {}_4F_3\left(\frac{3}{2}, 0, \frac{-3}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{5}{2}; \frac{1}{4}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(3/2)_n (0)_n (-3/2)_n (0)_n}{(1/2)_n (0)_n (5/2)_n} \frac{Z^n}{n!} \Bigg|_{Z=1/4} = 1$$

$$(65) \quad {}_4F_3\left(2, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 3; \frac{1}{4}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2)_n (1/2)_n (-1)_n (1/2)_n}{(3/2)_n (1/2)_n (3)_n} \frac{Z^n}{n!} \Bigg|_{Z=1/4} = \frac{17}{18}$$

Portanto:

$$(66) \quad \int_0^{\infty} x^{-5/2} [J_{2/3}(x)]^3 dx = \frac{5}{48(2\pi)^{1/2}}$$

E para o terceiro coeficiente virial:

$$(67) \quad B_3(T) = \frac{5}{8} b_0^2 \quad \text{onde } b_0 = \frac{2\pi\sigma^3}{3}$$

III.d Valores Numéricos dos Coeficientes

A expansão do virial é dada por:

$$(68) \quad \frac{pV}{NkT} = 1 + B_2 \rho + B_3 \rho^2 + \dots$$

onde, aqui, os coeficientes B_i 's não dependem da temperatura por se tratar de um sistema de esferas duras.

Estes coeficientes tem dimensão:

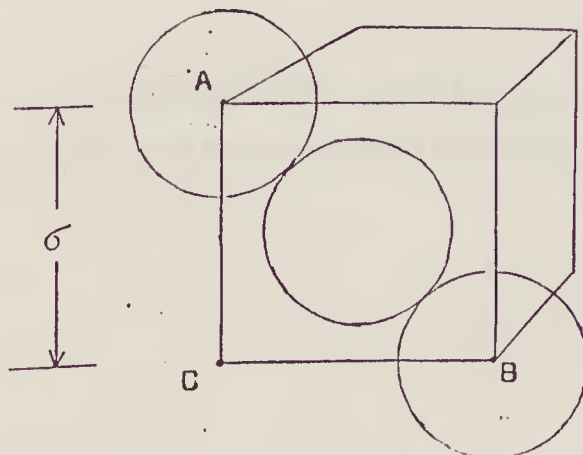
$$(69) \quad [B_2] = [\rho]^{-1}$$

$$[B_3] = [\rho^2]^{-1}$$

Para obter coeficientes viriais adimensionais, define-se

$$(70) \quad x = \frac{\rho}{\rho_0}$$

onde ρ_0 é o máximo empacotamento na configuração fcc. Tomemos uma secção cúbica de um espaço preenchido por esferas duras com esta configuração:



Em cada vértice do cubo, $1/8$ de esfera se encontra dentro deste, portanto, contando os 8 vértices, temos 1 esfera.

E em cada face temos $1/2$ esfera dentro do cubo, com 6 faces, temos 3 esferas. Portanto, o espaço deste cubo abriga 4 esferas de diâmetro σ .

O máximo empacotamento é dado por:

$$(71) \quad \rho_0 = \frac{4}{\text{volume do cubo}} = \frac{4}{(BC)^3}$$

Pela figura podemos ver que $\overline{BC} = \sqrt{2}\sigma$

Portanto,

$$(72) \quad \rho_0 = \frac{\sqrt{2}^3}{\sigma^3}$$

Reescrevendo a expressão (68):

$$(73) \quad \frac{P}{\rho_0 kT} = x [1 + (B_2 \rho_0) x + (B_3 \rho_0^2) x^2 + (B_4 \rho_0^3) x^3 + \dots]$$

$$= x [1 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 + \dots]$$

onde $A_i = B_{i+1} \rho_0^i$ e A_i adimensional

Os resultados numéricos obtidos por Kratky¹⁰ para os seis primeiros coeficientes A_i são:

i	A_i
0	1
1	2.961921959
2	5.483113556
3	7.456350520
4	8.485568085
5	8.8678 \pm 0.0912
6	9.2504 \pm 0.4051

TABELA III.1

Pudemos ver na dedução dos coeficientes do virial que estes têm expressões mais complicadas à medida que sua ordem aumenta. As integrais envolvidas no cálculo do sétimo coeficiente já são suficientemente trabalhosas a ponto de não terem sido resolvidos via cálculo numérico. Kratky calculou o sétimo, oitavo e nono coeficientes por aproximantes de Padé, mas seus resultados não têm margem de erro, o que impede que sejam incluídos nos cálculos com o mesmo peso dos outros coeficientes que têm margem de erro. Erpenbeck e Wood¹² refizeram os cálculos com aproximantes de Padé e confirmaram os resultados de Kratky, que seguem abaixo:

$$A_7 = 8.4197$$

$$A_8 = 7.7600$$

$$A_9 = 7.0181$$

III.e Raio de Convergência

Cálculos rigorosos feitos por Lebowitz &

Penrose¹³ e Ree¹⁴ apontam para o raio de convergência da série do virial os valores 0.024 e 0.026 respectivamente. Mas estes são valores bem baixos, muito aquém da região de interesse, que é a região de transição de fase.

A questão da convergência da série do virial pode ser vista de outra maneira, via critério de Cauchy-Hadamard¹⁵. A definição de Cauchy-Hadamard para o raio de convergência X de uma série com coeficientes A_i 's é:

$$X = \lim_{i \rightarrow \infty} A_i^{-1/i}$$

Segue o gráfico dos coeficientes de um sistema de varetas, discos e esferas rígidas:

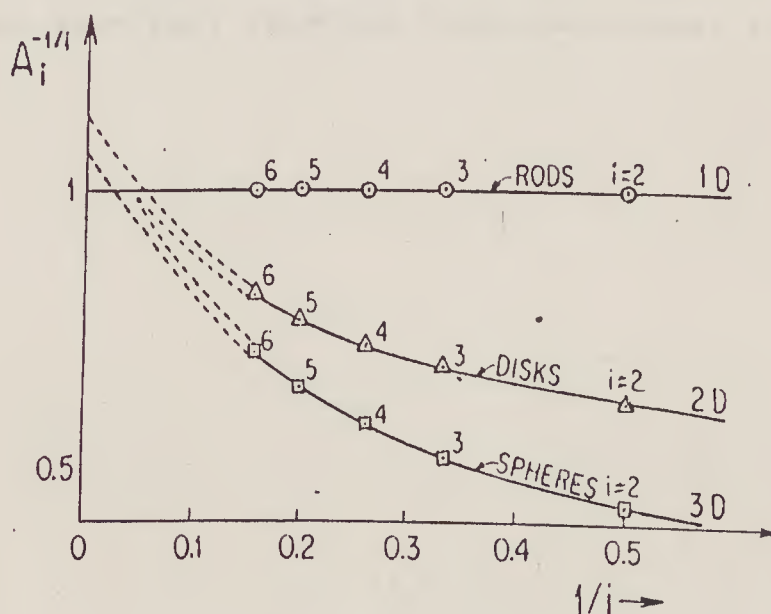


Gráfico (III-3) dos coeficientes de um sistema de varetas, discos e esferas rígidas (ref. 8)

Podemos ver que a incerteza principalmente do sexto coeficiente no caso de um sistema de esferas e discos rígidos nos fornece um corredor, dentro do qual devem se encontrar os outros coeficientes e que deve forne

cer o raio de convergência. Portanto, não se tem um valor preciso deste porque são poucos os coeficientes conhecidos para que se possa ter muita certeza da curva traçada, e alguns coeficientes são conhecidos dentro de uma margem de erro. Mas de qualquer modo temos um raio de convergência que abrange toda a região de interesse físico.

O gráfico sugere que o raio de convergência seja ~ 1.35 , densidade superior à do máximo empacotamento regular, se considerarmos uma configuração fcc ou hcp. Pode se conjecturar se há alguma outra configuração que permita um maior empacotamento.

As equações de estado de algumas teorias como YBG¹⁶ (Yvon-Born-Green), HNC¹⁷ (hypernetted-chain), CS¹⁸ (Carnahan-Starling) divergem nesta densidade, $x \sim 1.35$.

IV. APROXIMANTES DE PADÉ

IV.a.1 Estrutura de Formação

A nossa tentativa de se extrair dos coeficientes já calculados da série do virial de um sistema de esferas duras informação a respeito da transição de fase deste, é feita através da aplicação de aproximantes de Padé.

O aproximante de Padé¹⁹ de uma dada série

$$(1) \quad A(x) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j x^j$$

é definido como um quociente de polinômios

$$(2) \quad [L/M] = \frac{P_L(x)}{Q_M(x)}$$

onde $P_L(x)$ e $Q_M(x)$ são polinômios de grau L e M respectivamente. Chamaremos doravante, um tal aproximante simplesmente de um padé.

Os coeficientes deste polinômios são determinados a partir dos coeficientes da série original. As equações necessárias para tal são obtidas pela igualdade dos termos de mesma potência da expressão:

$$(3) \quad A(x) - \frac{P_L(x)}{Q_M(x)} = O(x^{L+M+1})$$

$$(4) \quad \text{onde } P_L(x) = p_0 + p_1x + \dots + p_Lx^L$$

$$(5) \quad Q_M(x) = 1 + q_1x + \dots + q_Mx^M$$

Impõe-se a condição de normalização $Q_0(x)=1$

O sistema de equações resultantes é:

$$(6) \quad \begin{array}{rcl} a_0 & & = p_0 \\ a_1 + a_0q_1 & & = p_1 \\ a_2 + a_1q_1 + a_0q_2 & & = p_2 \\ \vdots & & \vdots \\ a_1 + a_{L-1}q_1 + \dots + a_0q_L & & = p_L \\ a_{L+1} + a_Lq_1 + \dots + a_{L-M+1}q_M & & = 0 \\ \vdots & & \vdots \\ a_{L+M} + a_{L+M-1}q_1 + \dots + a_Lq_M & & = 0 \end{array}$$

$$\text{onde } a_n \equiv 0 \quad \text{se } n < 0$$

$$q_j \equiv 0 \quad \text{se } j > M$$

IV.a.2 Unicidade

Cada padé $[L/M]$ que representa uma série $A(x)$ é único. Se houvesse pelo menos dois padés

$$\frac{X(x)}{Y(x)} \quad \text{e} \quad \frac{U(x)}{V(x)} \quad \text{tal que}$$

$X(x)$ e $U(x)$ fossem polinômios de mesma ordem, o mesmo acontecendo com $Y(x)$ e $V(x)$ pela equação (3), teríamos

$$(7) \quad \frac{X(x)}{Y(x)} - \frac{U(x)}{V(x)} = 0 \quad (x^{L+M+1})$$

Multiplicando por $V(x) Y(x)$

$$(8) \quad X(x)V(x) - U(x) Y(x) = 0 \quad (x^{L+M+1})$$

Como o polinômio da esquerda é de grau $L+M$, e tanto $Y(x)$ quanto $V(x)$ não são nulos, temos:

$$(9) \quad \frac{X(x)}{Y(x)} = \frac{U(x)}{V(x)}$$

Vemos que não é possível, portanto, haver dois padés $[L/M]$ diferentes representando a mesma série. Dizemos, então que o padé tem a propriedade de unicidade.

IV.a.3 Reprodução dos Coeficientes da Série Original

Dado um padé $[L/M]$ podemos recuperar os coeficientes da série original necessários para a construção deste padé. Isto é, obtemos a série inicial até $O(L+M)$.

Sabemos que a expressão $(1-x)^{-1}$ pode ser escrita da seguinte forma:

$$(10) \quad \frac{1}{1-x} = 1 - x + x^2 - x^3 + x^4 - \dots$$

Deste modo, podemos passar o polinômio do denominador do padé para o numerador:

$$(11) \quad \frac{1}{1+q_1x+\dots+q_Mx^M} = 1 - (q_1x+q_2x^2+\dots+q_Mx^M) \\ + (q_1x+q_2x^2+\dots+q_Mx^M)^2 \\ - (q_1x+q_2x^2+\dots+q_Mx^M)^3 + \dots$$

Multiplicando esta série pelo polinômio $P_L(x)$ e agrupando os termos de mesma potência. Teremos os coeficientes da série original, em função de q's e p's.

Segue um exemplo com o padé [2/2]:

$$(12) \quad 1+A_1x+A_2x^2+A_3x^3+A_4x^4 = \frac{p_0+p_1x+p_2x^2}{1+q_1x+q_2x^2}$$

$$(13) \quad \frac{1}{1+q_1x+q_2x^2} = 1 - (q_1x+q_2x^2) + (q_1x+q_2x^2)^2 - (q_1x+q_2x^2)^3 \\ + (q_1x+q_2x^2)^4 + 0(x^5)$$

$$= 1 - q_1x + (q_1^2 - q_2)x^2 + (2q_1q_2 - q_1^3)x^3 + (q_2^2 - 3q_1^2q_2 + q_1^4)x^4$$

$$(14) \quad 1+A_1x+A_2x^2+A_3x^3+A_4x^4 = (p_0+p_1x+p_2x^2) \cdot$$

$$\cdot [1 - q_1x + (q_1^2 - q_2)x^2 + (2q_1q_2 - q_1^3)x^3 + (q_2^2 - 3q_1^2q_2 + q_1^4)x^4]$$

De onde obtemos:

$$(15) \quad A_1 = p_1 - q_1p_0$$

$$A_2 = p_2 - q_1p_1 + p_0(q_1^2 - q_2)$$

$$A_3 = -p_2 q_1 + p_1 (q_1^2 - q_2) + p_0 (2q_1 q_2 - q_1^3)$$

$$A_4 = p_2 (q_1^2 - q_2) + p_1 (2q_1 q_2 - q_1^3) + p_0 (q_2^2 - 3q_1 q_2 + q_1^4)$$

Para o padé [2/2] temos o seguinte sistema de equações:

$$(16) \quad \begin{aligned} p_0 &= 1 \\ p_1 &= A_1 + q_1 p_0 \\ p_2 &= A_2 + A_1 q_1 + p_0 q_2 \\ 0 &= A_3 + A_2 q_1 + A_1 q_2 \\ 0 &= A_4 + A_3 q_1 + A_2 q_2 \end{aligned}$$

De onde obtemos as expressões:

$$(17) \quad \begin{aligned} A_1 &= p_1 - p_0 q_1 \\ A_2 &= p_2 - p_1 q_1 + p_0 (q_1^2 - q_2) \\ A_3 &= -p_2 q_1 + p_1 (q_1^2 - q_2) + p_0 (2q_1 q_2 - q_1^3) \\ A_4 &= p_2 (q_1^2 - q_2) + p_1 (2q_1 q_2 - q_1^3) + p_0 (q_1^4 - 3q_1^3 q_2 - q_2^2) \end{aligned}$$

que são as mesmas que as resultantes da expansão do denominador.

IV.a.4 Rapidez de Convergência

Os padés nos fornecem uma convergência mais rápida que simplesmente a expansão de Taylor. Ilustramos esta característica dos padés com dois exemplos que seguem.

Os coeficientes da expansão da função exponencial são simples e conhecidos até a ordem que se queira. Assim se pode calcular qualquer padé.

Padé²⁰, em sua tese, elaborou as propriedades de seus aproximantes com ênfase especial no exemplo da função exponencial: é um belo exemplo de como os aproximantes de Padé devem se comportar em uma situação ideal.

Para a expansão da exponencial temos:

$$(18) \quad e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \quad \text{onde} \quad a_n = \frac{1}{n!}$$

Com esta série construímos uma tabela de padés, o que é um procedimento comum para se analisar a convergência dos padés. Em uma tabela podemos também observar o comportamento dos padés de uma mesma família, que são os padés construídos a partir de um mesmo número de coeficientes da série original.

Para a série da função exponencial construímos a tabela:

$$\begin{pmatrix} [0/0] & [0/1] & [0/2] & [0/3] & [0/4] \\ [1/0] & [1/1] & [1/2] & [1/3] & [1/4] \\ [2/0] & [2/1] & [2/2] & [2/3] & [2/4] \\ [3/0] & [3/1] & [3/2] & [3/3] & [3/4] \\ [4/0] & [4/1] & [4/2] & [4/3] & [4/4] \end{pmatrix}$$

Foram obtidos os seguintes padés:

L	M	0	1	2	3	4
0	i	$\frac{1}{1-x}$	$\frac{2}{2-2x-x^2}$	$\frac{6}{6-6x+3x^2-x^3}$	$\frac{24}{24-24x+12x^2-4x^3+x^4}$	
1	$\frac{1+x}{1}$	$\frac{2+x}{2-x}$	$\frac{6+2x}{6-4x+x^2}$	$\frac{24-6x}{24-18x+6x^2-x^3}$	$\frac{120-24x}{120-96x+36x^2-8x^3+x^4}$	
2	$\frac{2+2x+x^2}{2}$	$\frac{6+4x+x^2}{6-2x}$	$\frac{12+6x+x^2}{12-6x+x^2}$	$\frac{60+24x+3x^2}{60-36x+9x^2-x^3}$	$\frac{360+120x+12x^2}{360-240x+72x^2-12x^3+x^4}$	
3	$\frac{6+6x+3x^2+x^3}{6}$	$\frac{24+18x+6x^2+x^3}{24-6x}$	$\frac{60+36x+9x^2+x^3}{60-24x+3x^2}$	$\frac{120+60x+12x^2+x^3}{120-60x+12x^2-x^3}$	$\frac{840+360x+60x^2+4x^3}{840-480x+120x^2-16x^3+x^4}$	
4	$\frac{24+24x+12x^2+4x^3+x^4}{24}$	$\frac{120+96x+36x^2+8x^3+x^4}{120-24x}$	$\frac{360+240x+72x^2+12x^3+x^4}{360-120x+12x^2}$	$\frac{840+480x+120x^2+16x^3+x^4}{840-360x+60x^2-4x^3}$	$\frac{1680+840x+180x^2+20x^3+x^4}{1680-840x+180x^2-20x^3+x^4}$	

Para $x = 1$, obtemos os seguintes valores numéricos:

L	M	0	1	2	3	4
0		1	∞	2	3	2.66666666
1		2	3	2.66666666	2.72727272	2.71698113
2		2.50000000	2.75000	2.71428571	2.71875000	2.71823204
3		2.66666666	2.722222	2.71794872	2.71820986	2.71827957
4		2.7083333	2.71875000	2.71825397	2.71828358	2.71828172

Sabemos que o resultado exato é $e=2.718281828$

Nesta tabela podemos ver que em uma dada família, a aproximação melhora quando o padé se encontra na diagonal ou perto desta. E calculando os padés diagonais para poucas famílias já obtemos um resultado muito bom.

$$\begin{aligned}
 (19) \quad [1/1] &= 3 \\
 [2/2] &= 2.71428571 \\
 [3/3] &= 2.71830986 \\
 [4/4] &= 2.71828172
 \end{aligned}$$

A série original é dada pelos padés $[L/0]$, para $L \geq 1$. Vemos que, a uma ordem fixada, a série dá uma aproximação de qualidade inferior à dos padés diagonais.

Um outro exemplo é a função

$$(20) \quad f(x) = \sqrt{\frac{1+x}{1+2x}} = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{7}{8}x^2 - \frac{25}{16}x^3 + \dots$$

O raio de convergência desta série é $1/2$, isto é, ela diverge para $|x| > 1/2$.

Foram calculados alguns padés²¹ para esta série, que se encontram no gráfico (IV.1), onde podemos observar que o padé $[1/1]$ não nos fornece a própria função, mas apresenta o mesmo comportamento que esta. Para a construção deste padé utiliza-se a série apenas até o termo quadrático. O padé $[1/2]$ já não fornece um resultado tão bom, uma vez que é claro que ele se anula para grandes valores de x . O outro padé, $[2/2]$ simplesmente coincide com a função.

O erro relativo de vários padés para x variando de 1 a 10^3 se reduz de três ordens de grandeza quando se passa do padé $[1/1]$ para o padé $[3/3]$, o mesmo acontecendo de $[3/3]$ para $[5/5]$.

Os aproximantes de Padé $[n/n+1]$ se aproximam de $f(x)$ por baixo (vide gráfico IV.1) mas não tão rapidamente quanto os aproximantes diagonais, que, por sua vez, se aproximam da função por cima.

Na verdade esta é uma função de Stieltjes, para a qual pode-se provar que (ver referência 20, §5.2, pg. 170).

$$(21) \quad [n/n+1](x) \leq f(x) \leq [n/n](x) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$[n/n](x) \leq [n+1/n+1](x)$$

$$[n/n+1](x) \leq [n+1/n+2](x)$$

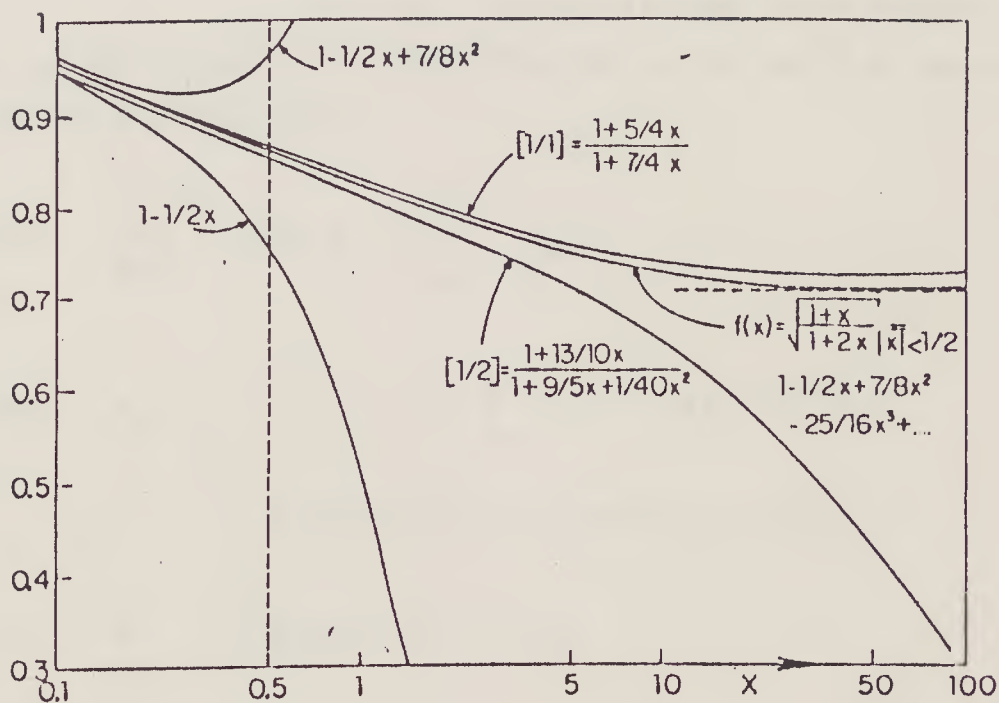


Gráfico (IV.1) Comparação entre as séries parciais,

$1 - \frac{1}{2}x$ e $1 - \frac{1}{2}x + \frac{7}{8}x^2$ e os padés $[1/1]$ e $[1/2]$

para a função $f(x) \equiv \sqrt{\frac{1+x}{1+2x}}$ (ref. 21)

O fato de os padés acelerarem a convergência de uma série nos anima a aplicá-los à série do virial, na esperança de obter alguma informação da transição de fase.

A equação de van der Waals exhibe uma transição de fase, assim como o modelo de Ford-Uhlenbeck. O resultado da aplicação de padés na série do virial destes modelos estão nos apêndices A e B.

IV.b Alguns Resultados da Aplicação de Aproximantes de Padé na Série do Virial

A pressão P de um sistema de N esferas rígidas de diâmetro σ , dispostas em um volume V a uma temperatura T é dada por:

$$(22) \quad \frac{PV}{NkT} \equiv Z(x) = 1 + \sum_{n=1}^6 A_n x^n$$

onde $x \equiv \frac{\rho}{\rho_0}$, $\rho \equiv \frac{N}{V}$, $\rho_0 \equiv \sqrt{2} / \sigma^3$

Padeiza-se esta série na forma:

$$(23) \quad \frac{P}{\rho_0 kT} = x [L/M] (x) \equiv \Pi(x)$$

A tabela a seguir apresenta o comportamento dos padés construídos a partir desta série. Não são apresentados os padés $[L/0]$ com $L = 1, 2, \dots, 6$, porque estes são polinômios com coeficientes todos positivos, isto é, são monotonicamente crescentes.

L	M	Behavior in $0 < x < 1$	max of $P/\rho_0 kT =$ $x[L/M](x)$	Comments
0	1	Pole at $x = 0.3376$	∞	van der Waals
1	1	Pole at $x = 0.5402$	∞	
0	2	Max at $x = 0.5513$	1.5022	~BBGKY
2	1	Pole at 0.7354	∞	
1	2	Max at 0.6571	2.6750	
0	3	Max at 0.7265	3.3572	
3	1	Pole at 0.8787	∞	
2	2	Monotone increasing	—	
1	3	Pole at 0.4470	∞	
0	4	Pole at 0.5951	∞	
4	1	Pole at 0.9569	∞	
3	2	Monotone increasing	—	
2	3	Pole at 0.8731	∞	Third best RCP prediction
1	4	Pole at 0.6901	∞	
0	5	Max at 0.7100	6.0353	
5	1	Pole at 0.9586	∞	
4	2	Pole at 0.9587	∞	
3	3	Pole at 0.8618	∞	Best RCP prediction
2	4	Pole at 0.8624	∞	Second best RCP prediction
1	5	Max at 0.7292	6.8252	
0	6	Max at 0.7303	6.8676	
EXP ($N = \infty$)		Max at $0.667 < x < 0.736$ Pole at 0.8597	> 8.14 ∞	

Tabela (IV.1) do comportamento dos padés para a série do virial. Não são apresentados os padés $[L/0]$, que são polinômios monotonicamente crescentes (ref. 22).

Podemos observar que um dos resultados obtidos é a divergência na densidade de Bernal²³. Os padés que forneceram os melhores valores para esta densidade foram $[3/3]$, $[2/4]$ e $[2/3]$, como podemos observar na tabela reproduzida a seguir, onde se encontram as densidades de divergência x_0 de alguns padés.

L,M	3,3	2,4	2,3	3,1	4,2	4,1
x_0	0.8618	0.8624	0.8731	0.8787	0.9587	0.9569

A divergência de Bernal fornecida por simulações em computador e em outros experimentos é $x_0 = 0.8597$.

O comportamento dos padés que forneceram os melhores resultados da densidade de Bernal pode ser observado no gráfico a seguir²³, onde está plotado o seu inverso. Portanto, a divergência do padé corresponde, no gráfico, ao ponto onde a função se anula. Quando se aumenta a escala, podemos observar que os padés [3/3] e [2/4] difere ligeiramente destes. Os valores indicados por um círculo são resultados de cálculos de dinâmica molecular para 108 esferas rígidas, e os valores indicados por quadrados são resultados do método de Monte Carlo para 32 esferas rígidas.

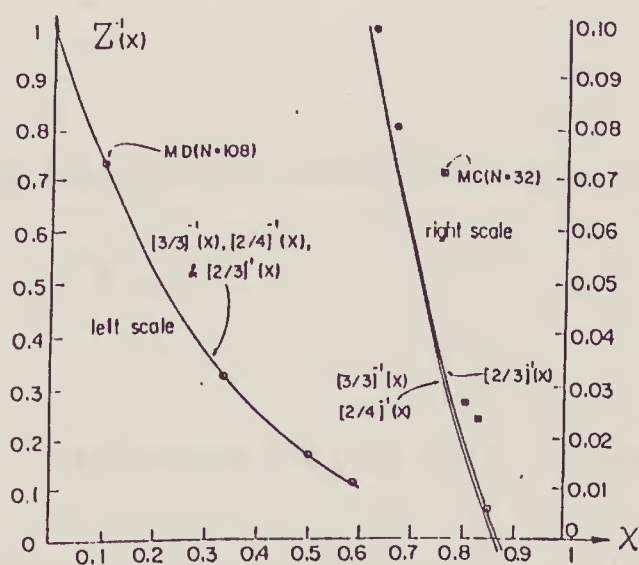


Gráfico (IV.2) do inverso de alguns padés que divergem em densidades próximas da de Bernal (ref. 23).

O padé não-trivial mais simples é o padé [0/1] (x). Chamamos de padé não-trivial aquele que possui um polinômio como denominador.

$$(24) \quad \frac{p}{\rho_0 kT} = x [0/1](x) = \frac{x}{1+q_1 x} \quad x \leq 1 \quad \approx x [1 - q_1 x + \dots]$$

$$\text{onde } q_1 \equiv -A_1 = -\frac{2\pi}{3} \sqrt{2}$$

Esta equação é simplesmente a equação de van der Waals:

$$(25) \quad \frac{p}{kT} = \frac{\rho}{1-b_0 \rho} = \frac{N}{V-b_0 N} \quad \text{com } b_0 \equiv \frac{2\pi}{3} \sigma^3$$

onde b_0 é o volume excluído por partícula.

Um ponto espinodal na equação de estado é caracterizado pela expressão:

$$(26) \quad \left(\frac{dp}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_S} = 0$$

onde ρ_S é a densidade do ponto espinodal, sendo que:

$$(27) \quad 0 < x_S \equiv \frac{\rho_S}{\rho_0} < 1$$

Aplicando (26) em (23), obtemos a condição:

$$(28) \quad \left\{ [L/M(x)]^{-1} x \frac{d}{dx} [L/M](x) \right\}_{x=x_S} = -1$$

O padé mais simples que satisfaz esta condição é o padé [0/2]:

$$(29) \quad \frac{P}{\rho_0 kT} = x [0/2](x) = \frac{x}{1+q_1 x+q_2 x^2}$$

$$= x [1-q_1 x+(q_1^2-q_2)x^2+(2q_1 q_2-q_1^3)x^3+0(x^4)]$$

$$x \leq 1$$

No gráfico a seguir podemos observar os outros padés que também satisfazem a condição (28).

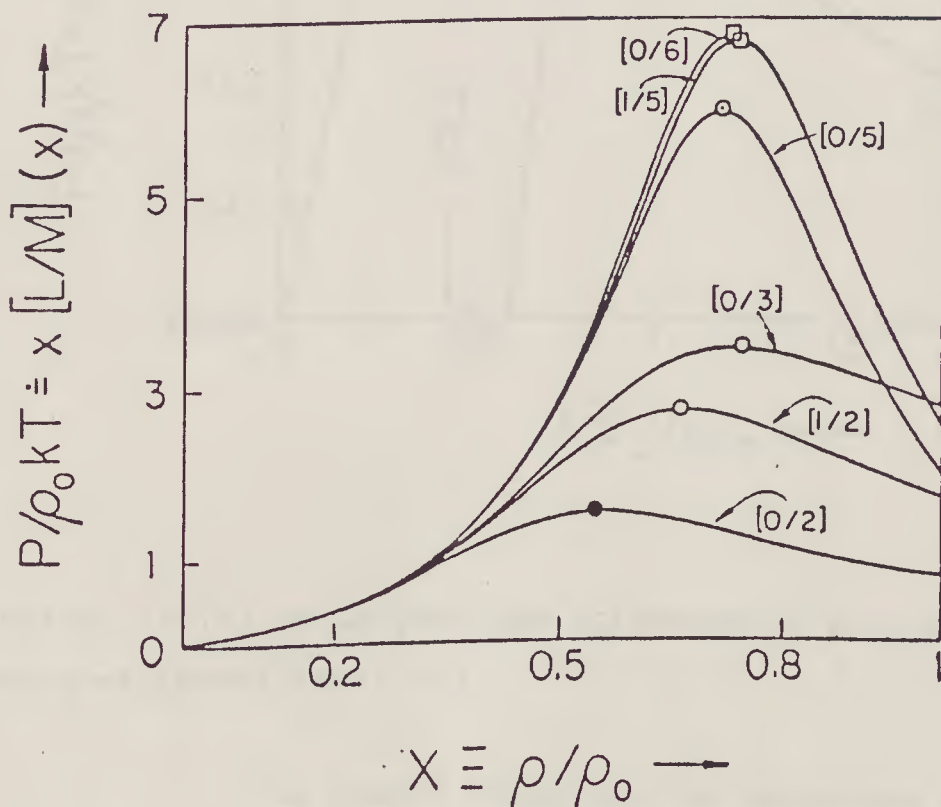


Gráfico (IV.3) dos padés que apresentam ponto espinodal (ref. 22).

Os padés $[L/M]$, tais que $L+M=4$, não apresentam pontos espinodais sem que antes haja alguma divergência. É o que ilustra o gráfico a seguir para $[1/3](x)$.

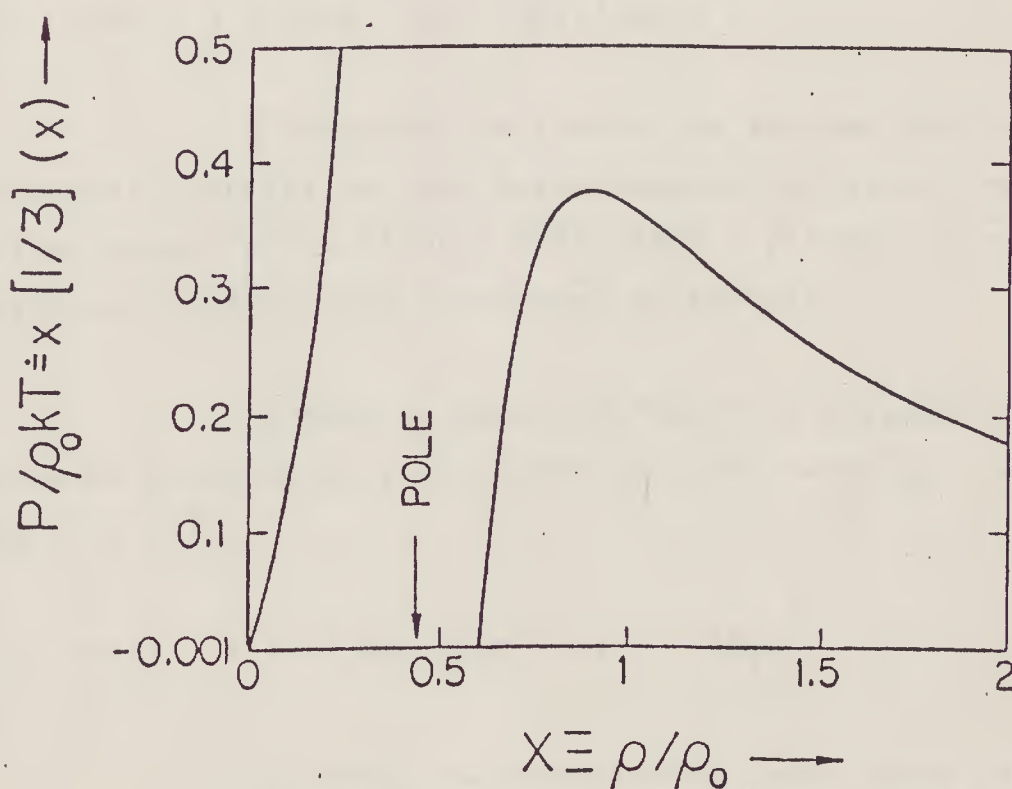


Gráfico (IV.4) de um padé que apresenta um polo antes do ponto espinodal (ref. 22).

Os pontos espinodais se encontram em pressões maiores e densidades mais próximas dos apontados por cálculo numérico, nos padés $[0/5]$, $[1/5]$ e $[0/6]$. O padé $[0/6]$ é o que fornece o melhor ponto espinodal, em $x=0.7303$. Este padé pode ser escrito como uma equação de van der Waals generalizada:

$$(30) \quad \frac{p}{kT} = \rho_0 x [0/6](x) = \frac{\rho}{1-b(x)\rho}$$

$$\text{onde} \quad b(x) \equiv \frac{2\Pi}{3} \sigma^3 \left[1 + \sum_{i=2}^6 \frac{q_i}{q_1} x^i \right]$$

A função $b(x)$ descreve monotonicamente de $(\frac{2\Pi}{3}) \sigma^3$ em $x = 0$ para $\sim 0.2 (\frac{2\Pi}{3}) \sigma^3$ em $x = 1$.

A transição de fase de um sistema pode ser totalmente descrita por uma única equação de estado se o gráfico desta for um "loop". Neste caso o patamar de coexistência é obtido pela construção de Maxwell.

No caso de haver um "loop", a primeira derivada da expansão do virial deve ter dois zeros na região $0 < x < 1$:

$$(31) \quad \Pi'(x) = 1 + 2A_1x + 3A_2x^2 + \dots + 8A_7x^7 + \dots$$

Mas todos os coeficientes desta série são positivos. Esta situação pode ser alterada se multiplicarmos (31) por uma expressão igual à unidade.

$$(32) \quad \Pi'(x) = \frac{1}{(1-x)^n} \left[1 - \binom{n}{1} x + \binom{n}{2} x^2 - \dots + \binom{n}{8} x^8 - \dots \right] (1 + 2A_1x + 3A_2x^2 + \dots + 8A_7x^7 + \dots)$$

$$(33) \quad \Pi'(x) = \frac{1}{(1-x)^n} \sum_{i=0}^{\infty} c_i x^i$$

onde

$$(34) \quad c_i = \sum_{j=0}^i (-1)^{j+1} (j+1) A_j \binom{n}{i-j}, \text{ com } n \text{ positivo}$$

Deste modo, cada um dos coeficientes c_i é uma combinação dos coeficientes do virial A_i :

$$(35) \quad \begin{aligned} c_0 &= - \binom{n}{0} A_0 \\ c_1 &= - \binom{n}{1} A_0 + 2 \binom{n}{0} A_1 \\ c_2 &= - \binom{n}{2} A_0 + 2 \binom{n}{1} A_1 - 3 \binom{n}{0} A_2 \\ c_3 &= - \binom{n}{3} A_0 + 2 \binom{n}{2} A_1 - 3 \binom{n}{1} A_2 + 4 \binom{n}{0} A_3 \\ c_4 &= - \binom{n}{4} A_0 + 2 \binom{n}{3} A_1 - 3 \binom{n}{2} A_2 + 4 \binom{n}{1} A_3 - 5 \binom{n}{0} A_4 \\ c_5 &= - \binom{n}{5} A_0 + 2 \binom{n}{4} A_1 - 3 \binom{n}{3} A_2 + 4 \binom{n}{2} A_3 - 5 \binom{n}{1} A_4 + \\ &\quad + 6 \binom{n}{0} A_5 \\ c_6 &= - \binom{n}{6} A_0 + 2 \binom{n}{5} A_1 - 3 \binom{n}{4} A_2 + 4 \binom{n}{3} A_3 - 5 \binom{n}{2} A_4 + \\ &\quad + 6 \binom{n}{1} A_5 + 7 \binom{n}{0} A_6 \\ c_7 &= - \binom{n}{7} A_0 + 2 \binom{n}{6} A_1 - 3 \binom{n}{5} A_2 + 4 \binom{n}{4} A_3 - 5 \binom{n}{3} A_4 + \\ &\quad + 6 \binom{n}{2} A_5 - 7 \binom{n}{1} A_6 + 8 \binom{n}{0} A_7 \end{aligned}$$

Se a série original for considerada até o k -ésimo coeficiente, devemos considerar na série (33) somente termos até ordem k também. Isto porque se conhecemos os coeficientes A_i 's até A_k , os cálculos de C_{k+1} em diante ficam incompletos.

Com este método pode-se variar n para se encontrar o padé que forneça o "loop". Um polo de ordem n em (32), significa um polo de ordem $n-1$ em $\Pi(x)$.

Considerando os 6 coeficientes conhecidos da expansão do virial (vide tabela III-1), não foi encontrado nenhum "loop" para $n = 1, 2, \dots, 9$.

O passo seguinte foi ajustar um sétimo coeficiente do virial, com o auxílio da curva obtida com os coeficientes já conhecidos, quando aplicado o critério de Cauchy-Hadamard de convergência de uma série (vide gráfico III.3).

Deste modo, Aguilera et al (vide referência 8) obtiveram um valor para o sétimo coeficiente que permitiu calcular uma equação de estado com o comportamento desejado. Isto é, com $A_5 = 8.914$, $A_6 = 9.453$, $A_7 = 9.64$, para $n = 9$, o padé $[3/4]$ apresentou um "loop". O gráfico a seguir ilustra o fato de que para $n = 9$, de todos os padés da família $L+M = 7$, este é o único que apresentou este comportamento.

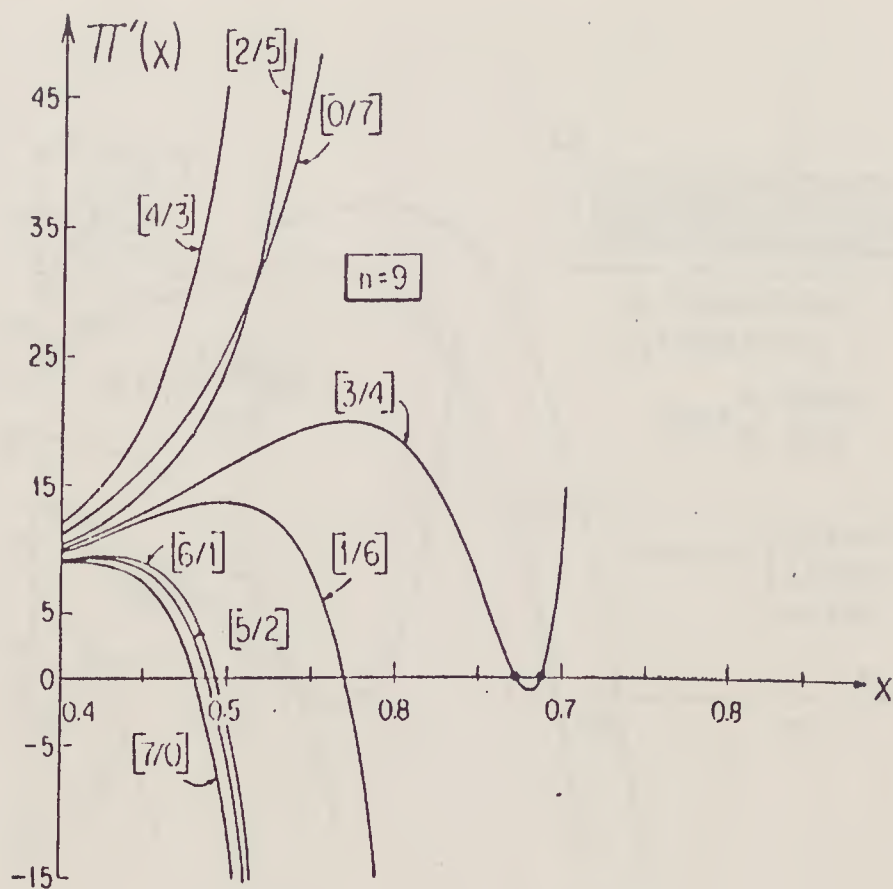


Gráfico (IV.5): $\Pi'(x)$ x x . A primeira derivada do padé que apresenta um "loop" tem 2 zeros para $0 < x < 1$ (ref. 8). Isto acontece somente com o padé $[3/4]$ da família $L+M=7$, para $n = 9$.

Podemos também observar que somente para $n = 9$ o padé $[3/4]$ tem dois pontos espinodais.

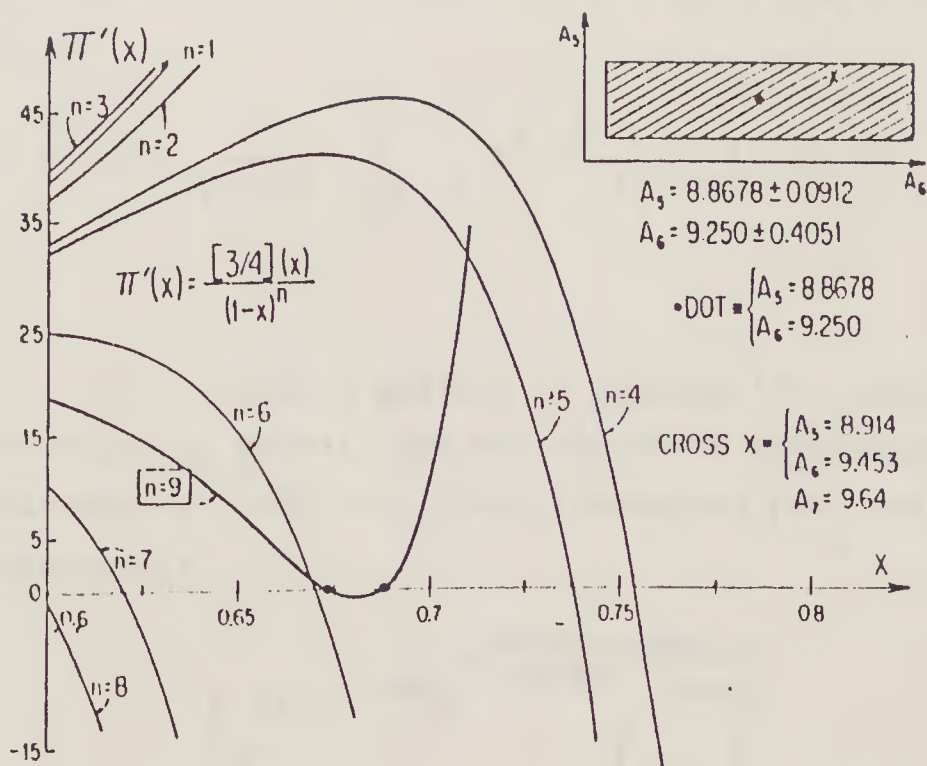


Gráfico (IV.6): neste gráfico podemos observar onde se encontram os pontos A_5 e A_6 utilizados dentro do retângulo de possibilidades criado pelas suas margens de erros. (ref. 8.a).

Este resultado nos fornece, como equação de estado de um sistema de esferas duras,

$$(36) \quad \Pi(x) = \int_0^x dx' \frac{[3/4](x')}{(1-x')^9}$$

ou seja,

$$(37) \quad \Pi(x) = -a_0 \ln(1-x) + \sum_{i=1}^8 \frac{a_i}{(1-x)^i} + \frac{1}{2} C \ln |x^2 - 2cx + d| +$$

$$+ \frac{1}{2} E \ln |x^2 - 2ax + b| + \frac{B+Cc}{\sqrt{d-c^2}} \tan^{-1} \left(\frac{x-c}{\sqrt{d-c^2}} \right)$$

$$+ \frac{D+Ea}{\sqrt{b-a^2}} \tan^{-1} \left(\frac{x-a}{\sqrt{b-a^2}} \right) + K$$

onde a_0, a_i ($i=1, \dots, 8$), B, C, D, E, a, b, c, d e K são constantes determinadas em termos dos p_i 's e q_i 's do padé [3/4] de

$$(38) \quad \Pi'(x) = \frac{1}{(1-x)^n} \sum_{i=0}^{\infty} c_i x^i \hat{=} \frac{1}{(1-x)^n} [L/M](x)$$

Segue o gráfico da equação (37) junto com a construção de Maxwell que nos mostra as densidades de congelamento e fusão e os dados fornecidos por cálculos computacionais.

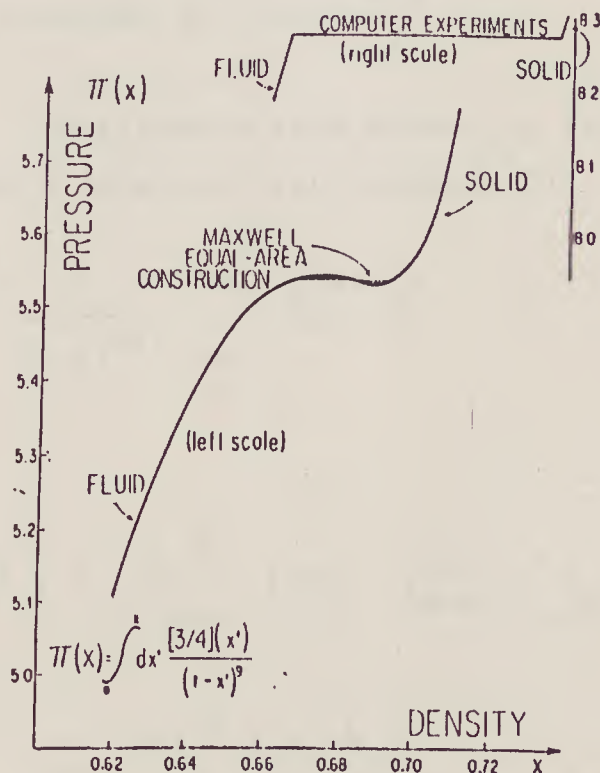


Gráfico (IV.7) do trabalho de Aguilera et al.⁸ onde pode-se observar o "loop" obtido quando se utilizou um sétimo coeficiente.

Vemos que este é um resultado de valor qualitativo, visto que a curva de $\Pi(x)$ não dá os pontos de

transição conhecidos. A ordem do polo da equação (36), resultado do método empregado, parece ser um pouco alta, visto que algumas teorias fornecem valores menores de \underline{n} . Nos trabalhos de Wood & Salsburg²⁴ e Woodcock²⁵ \underline{n} é igual à unidade. A equação de estado de Percus-Yevick obtida da equação da pressão²⁶ fornece $n = 2$ e a obtida da equação de compressibilidade, $n = 3$. Carnahan-Starling¹⁸ obtiveram uma equação de estado com polo de ordem de três, também.

Um resultado melhor quanto aos pontos do patamar de coexistência foi obtido com o uso do tratamento de Euler na expansão do virial^{8.a}.

Utilizando este método, a derivada da equação de estado é dada por (ver apêndice D):

$$(39) \quad \Pi'(x) = \frac{1}{(1-x)^{N+2}} \sum_{m=0}^N C_m^{(N)} x^m$$

onde

$$(40) \quad C_m^{(N)} = (-1)^m \sum_{n=0}^m (1+n) \binom{N-n}{m-n} B_n$$

$$(41) \quad B_n = \sum_{p=0}^n (-1)^p \binom{n}{p} A_p$$

Aplicando aproximantes de Padé na equação (39) e considerando um sétimo coeficiente do virial, obtve-se um "loop" com o padé [3/4] para $N=7$. Para $A_5=8.7766$, $A_6=9.6555$ e $A_7=13.429$ foram obtidos os seguintes valores para o patamar de coexistência:

	Tratamento de Euler	Método de Monte Carlo
Densidade de início da fase de coexistência	$x = 0.699$	$x = 0.667$
Densidade do fim da fase de coexistência	$x = 0.738$	$x = 0.736$
Pressão na fase de coexistência	$\frac{p}{\rho_0 kT} = 7.738$	$\frac{p}{\rho_0 kT} = 8.27 \pm 0.13$

Observa-se que os pontos obtidos estão bem próximos dos determinados pelo método de Monte Carlo, e neste caso a equação de estado do sistema é a equação (37), com constantes diferentes das do caso anterior. Mas esta equação tem também um polo de ordem muito alta. E esta característica estará sempre presente, se aplicarmos qualquer tipo de padé na equação (39). Por isso qualquer outro método para se obter a equação de estado deve partir da série do virial.

Diante do resultado obtido com a aplicação de padés na série do virial tratada pelo método de Euler, nos sentimos motivados a aplicar padés-modificados na série do virial. Estes padés modificados são o padé a um parâmetro, padé-fractal e padé-Hermite, que são expostos nos três capítulos seguintes.

Existem outros aproximantes, semelhantes aos padés. Um deles é o aproximante de Levin, cuja aplicação na série do virial é capaz de fornecer a densidade de Bernal, mas não apresenta pontos espinodais quando se consideram outros coeficientes conhecidos da série, além do segundo (vide apêndice C).

V. APROXIMANTES DE PADÉ A UM PARÂMETRO

Uma das nossas tentativas de se obter informações da transição de fase da expansão virial é a aplicação do padé a um parâmetro, definido por:

$$(1) \quad [L/M] (\beta; z) = 1 - \beta + \frac{\beta + p_1 z + p_2 z^2 + \dots + p_L z^L}{1 + q_1 z + q_2 z^2 + \dots + q_M z^M}$$

Quando $\beta = 1$ ou $M = 0$, temos o padé usual.

Seguem os sistemas de equações de alguns padés a um parâmetro:

$$(2) \quad [1/2] (\beta; x) = f_0 + f_1 x + f_2 x^2 + f_3 x^3 = 1 - \beta + \frac{\beta + p_1 x}{1 + q_1 x + q_2 x^2}$$

$$1 = f_0$$

$$p_1 = f_1 + \beta q_1$$

$$\begin{cases} 0 = f_2 + f_1 q_1 + \beta q_2 \\ 0 = f_3 + f_2 q_1 + f_1 q_2 \end{cases}$$

(3)

$$\begin{aligned} [2/2] (\beta; x) &= f_0 + f_1 x + f_2 x^2 + f_3 x^3 + f_4 x^4 = \\ &= 1 - \beta + \frac{\beta + p_1 x + p_2 x^2}{1 + q_1 x + q_2 x^2} \end{aligned}$$

$$1 = f_0$$

$$p_1 = f_1 + \beta q_1$$

$$p_2 = f_2 + f_1 q_1 + \beta q_2$$

$$\begin{cases} 0 = f_3 + f_2 q_1 + f_1 q_2 \\ 0 = f_4 + f_3 q_1 + f_2 q_2 \end{cases}$$

(4)

$$\begin{aligned} [3/2] (\beta; x) &= f_0 + f_1 x + f_2 x^2 + f_3 x^3 + f_4 x^4 + f_5 x^5 = \\ &= 1 - \beta + \frac{\beta + p_1 x + p_2 x^2 + p_3 x^3}{1 + q_1 x + q_2 x^2} \end{aligned}$$

$$p_1 = f_1 + \beta q_1$$

$$p_2 = f_2 + f_1 q_1 + \beta q_2$$

$$p_3 = f_3 + f_2 q_1 + f_1 q_2$$

$$0 = f_4 + f_3 q_1 + f_2 q_2$$

$$0 = f_5 + f_4 q_1 + f_3 q_2$$

Estes exemplos ilustram uma característica destes padés: para $L \geq M$, as equações dos q 's coincidem com as equações dos q 's dos padés usuais, enquanto que para $L < M$, estas equações dependem de β , o que abre a possibilidade de mudança dos polos do padé usual.

Para a relação entre o padé usual e o padé a um parâmetro, definimos:

$$(5) \quad [L/M] (\beta) = 1 - \beta + \frac{\beta + \tilde{p}_1 x + \tilde{p}_2 x^2 + \dots + \tilde{p}_L x^L}{1 + \tilde{q}_1 x + \tilde{q}_2 x^2 + \dots + \tilde{q}_M x^M}$$

onde \tilde{q}_i e \tilde{p}_i são coeficientes do padé a um parâmetro.

Podemos também escrever:

$$(6) \quad [L/M](\beta) = 1 - \beta + \frac{\beta - 1 + \tilde{p}_1 x + \tilde{p}_2 x^2 + \dots + \tilde{p}_L x^L}{1 + \tilde{q}_1 x + \tilde{q}_2 x^2 + \dots + \tilde{q}_M x^M}$$

Para $L \geq M$, segue que:

(7)

$$\begin{aligned} \tilde{q}_i &= q_i \\ \tilde{p}_1 &= p_1 + (\beta - 1)q_1 \\ \tilde{q}_2 &= p_2 + (\beta - 1)q_2 \\ \tilde{p}_3 &= p_3 + (\beta - 1)q_3 \\ &\vdots \\ \tilde{p}_L &= p_L + (\beta - 1)q_L \end{aligned}$$

Então:

$$\begin{aligned} (8) \quad [L/M](\beta) &= 1 - \beta + \frac{\beta - 1 + [p_1 + (\beta - 1)q_1]x + [p_2 + (\beta - 1)q_2]x^2 + \dots + [p_L + (\beta - 1)q_L]x^L}{1 + q_1 x + q_2 x^2 + \dots + q_M x^M} \\ &= 1 - \beta + \frac{(1 + p_1 x + p_2 x^2 + \dots + p_L x^L) + (\beta - 1)(1 + q_1 x + q_2 x^2 + \dots + q_L x^L)}{1 + q_1 x + q_2 x^2 + \dots + q_M x^M} \end{aligned}$$

Se $L=M$, temos que:

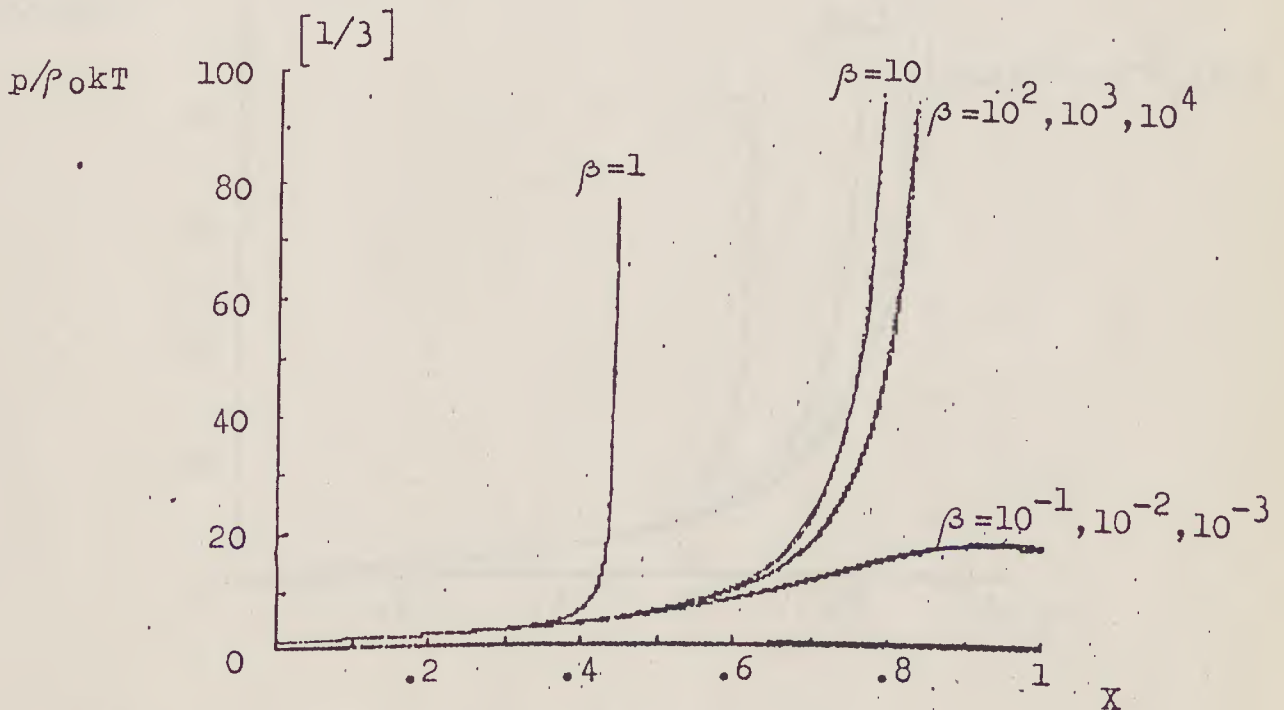
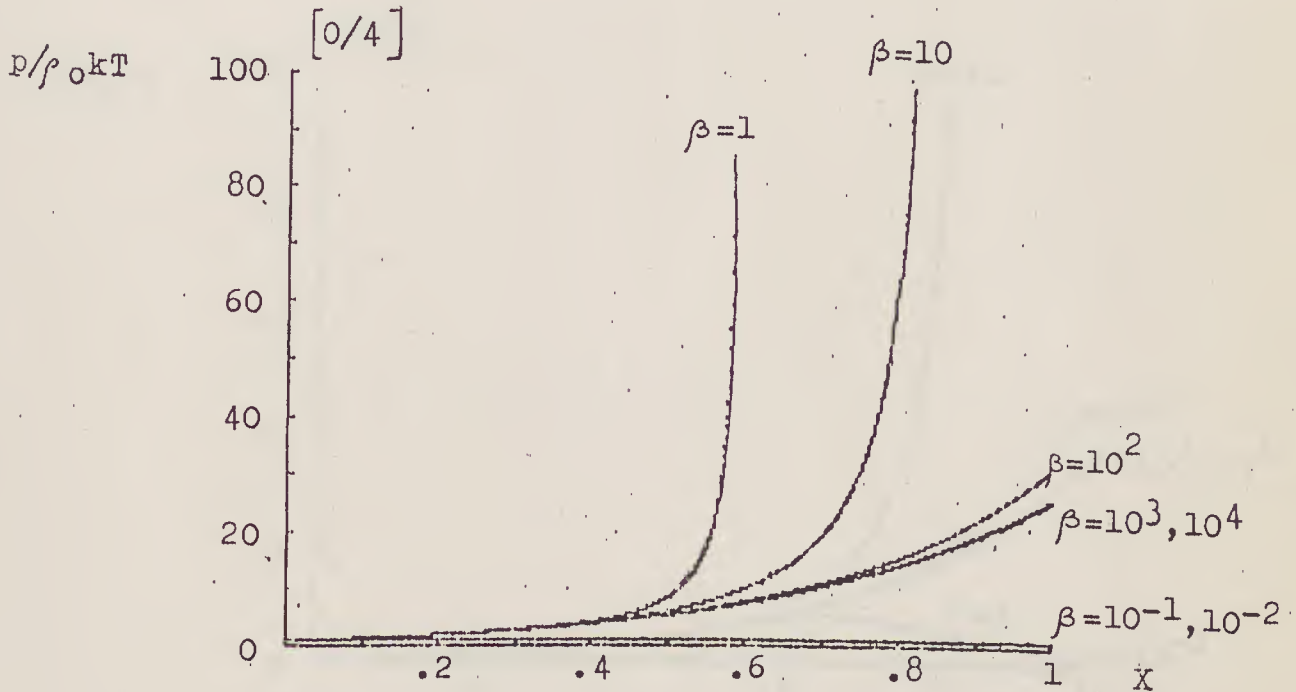
$$(9) \quad [L/M](\beta) \equiv [L/M]$$

Se $L > M$, temos que:

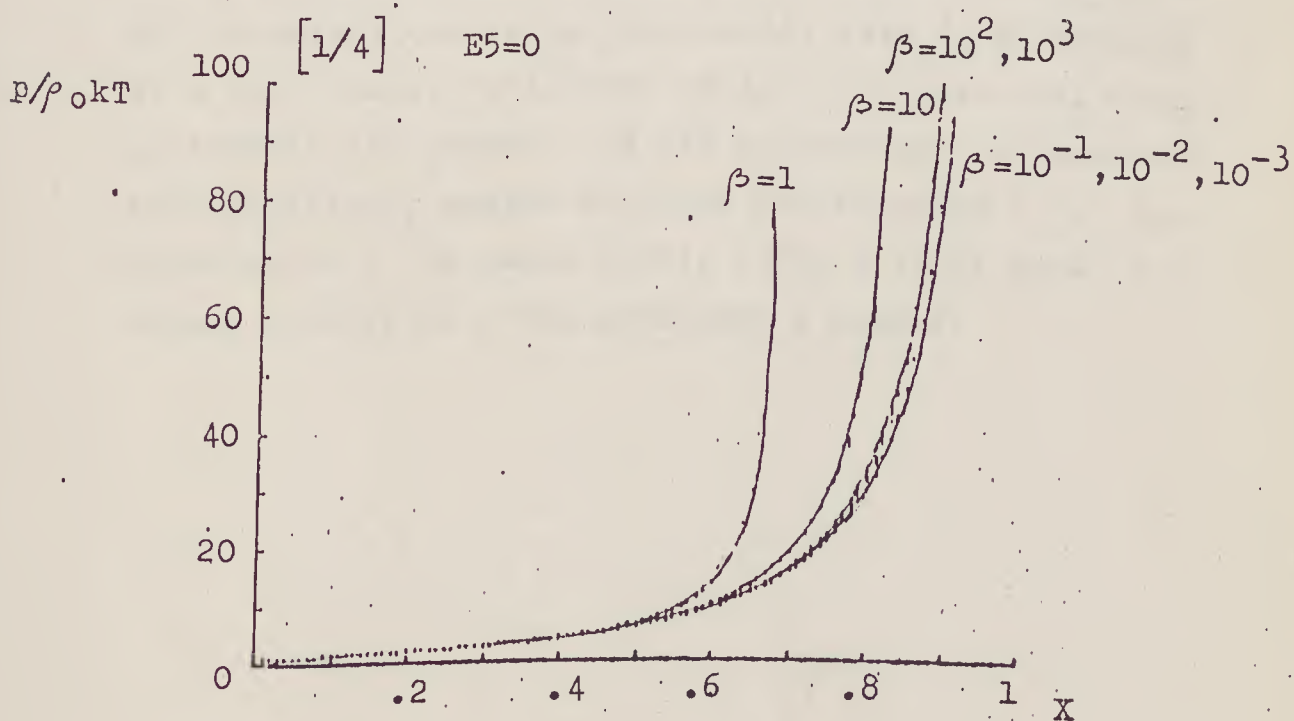
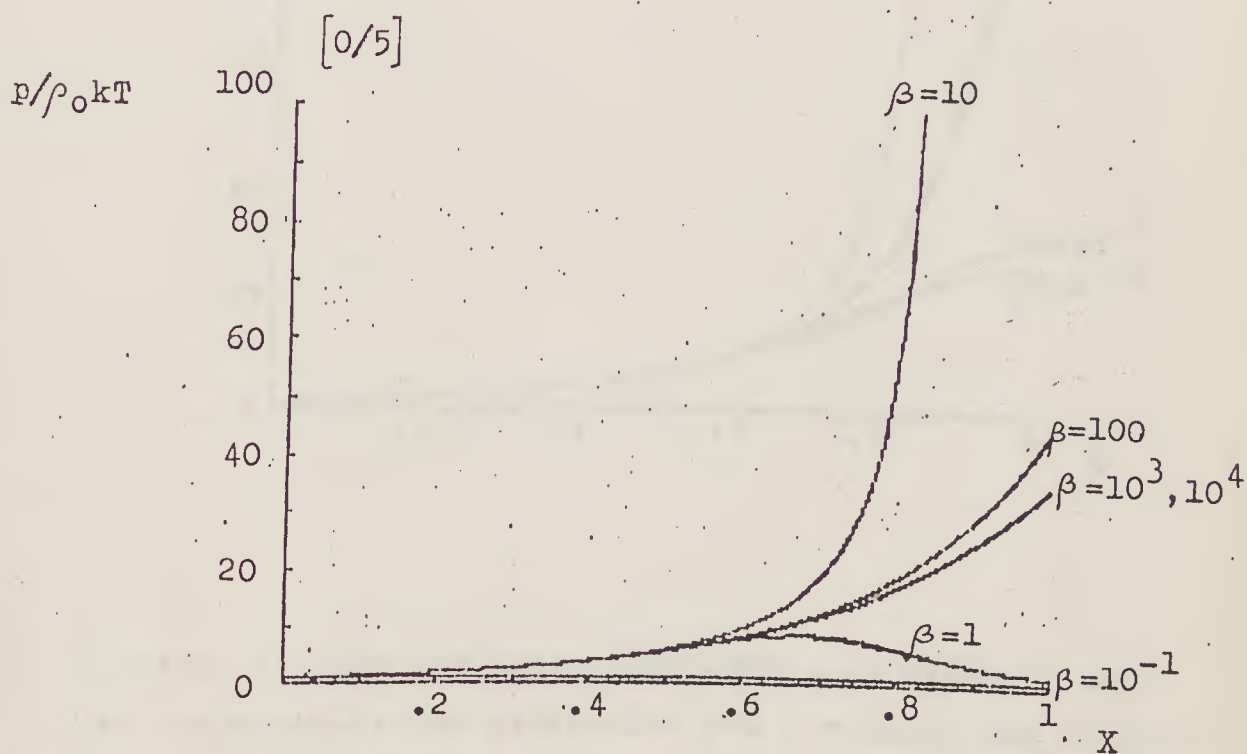
$$(10) \quad [L/M](\beta) \equiv [L/M] + \frac{(\beta - 1)(q_{M+1} x^{M+1} + q_{M+2} x^{M+2} + \dots + q_L x^L)}{1 + q_1 x + q_2 x^2 + \dots + q_M x^M}$$

Os resultados da aplicação destes padrões na série do virial foram os seguintes:

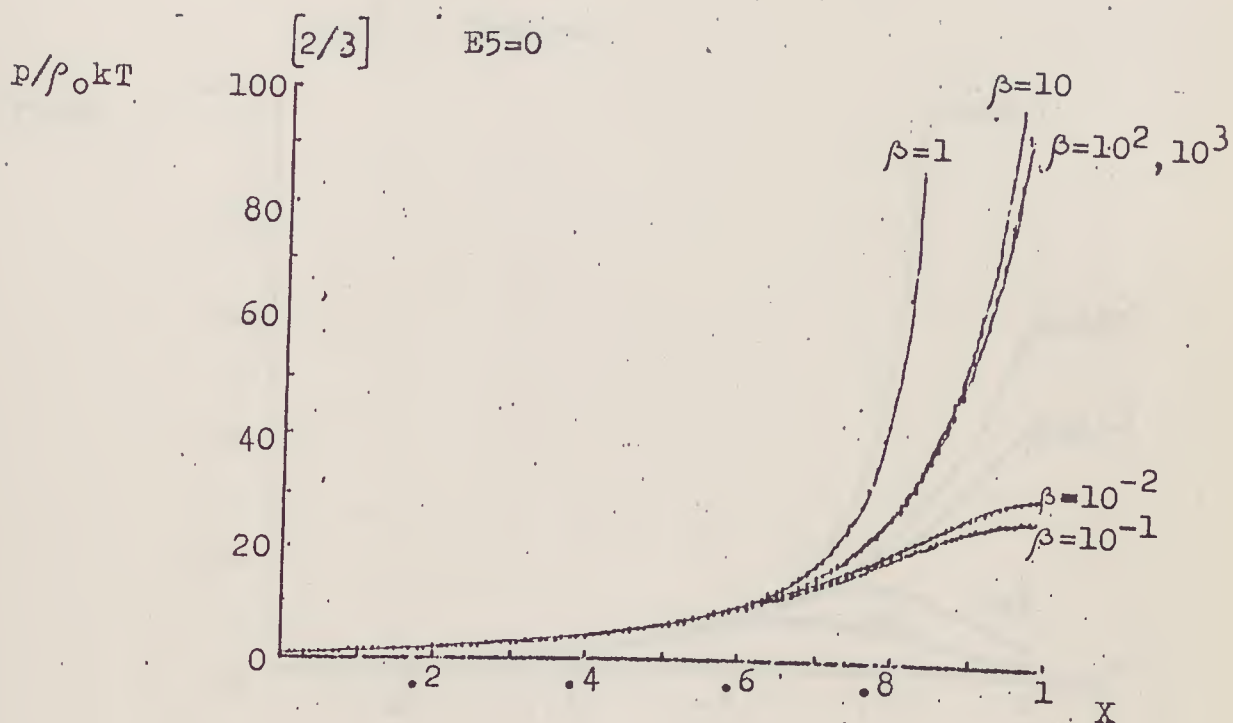
a) com a série até A_4 : os padés [2/2], [3/1] e [4/0] não apresentaram alterações com a mudança dos valores de β . As alterações dos padés podem ser observadas nos gráficos a seguir:



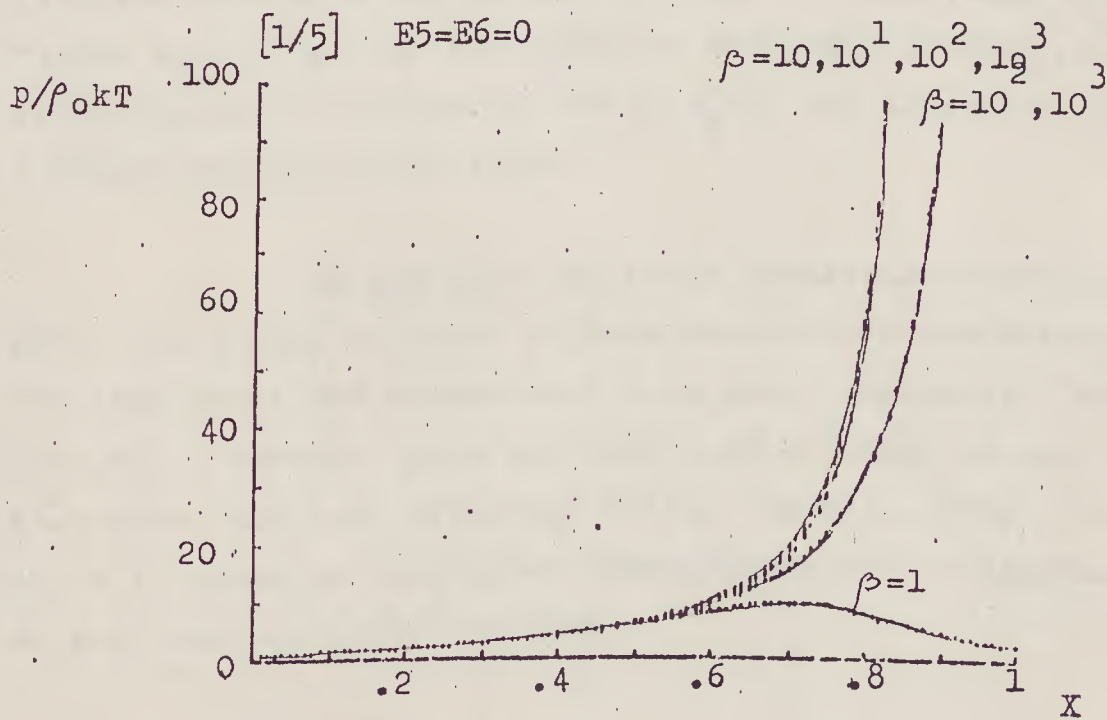
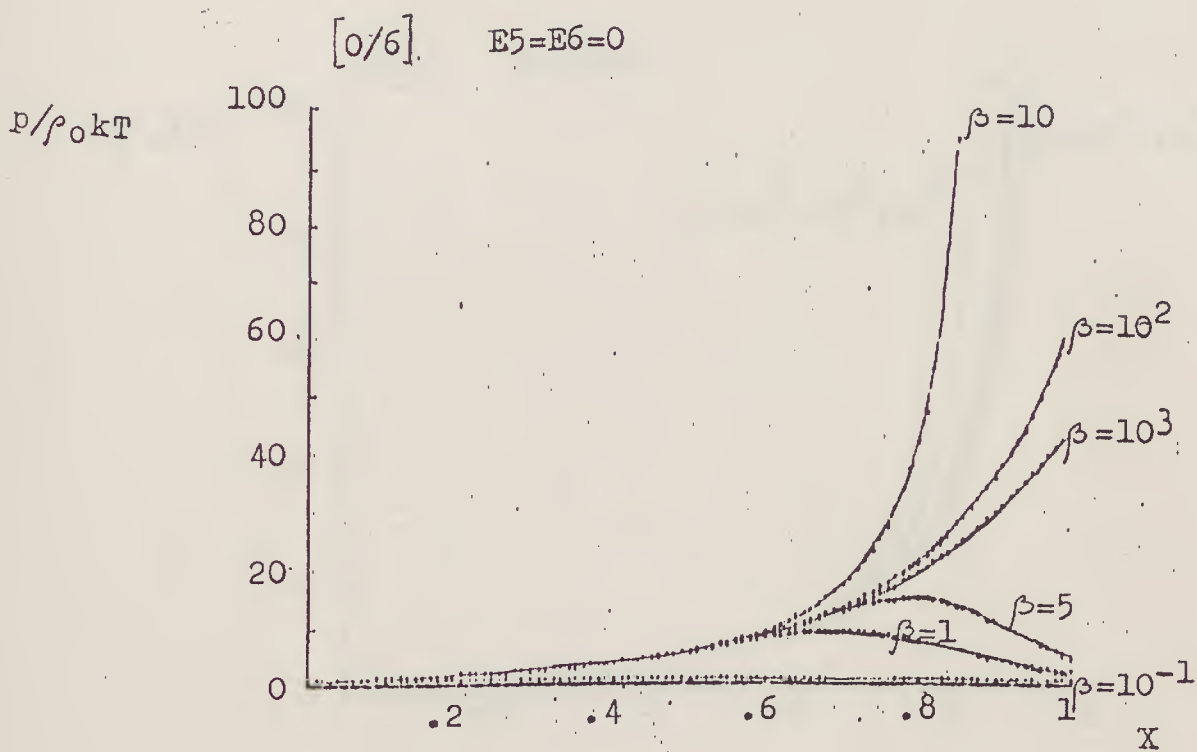
b) com a série até A_5 : os padés $[5/0]$, $[4/1]$ e $[3/2]$ permanecem inalterados. Os gráficos a seguir exibem as mudanças dos padés $[0/5]$, $[1/4]$ e $[2/3]$ para diversos valores de β .

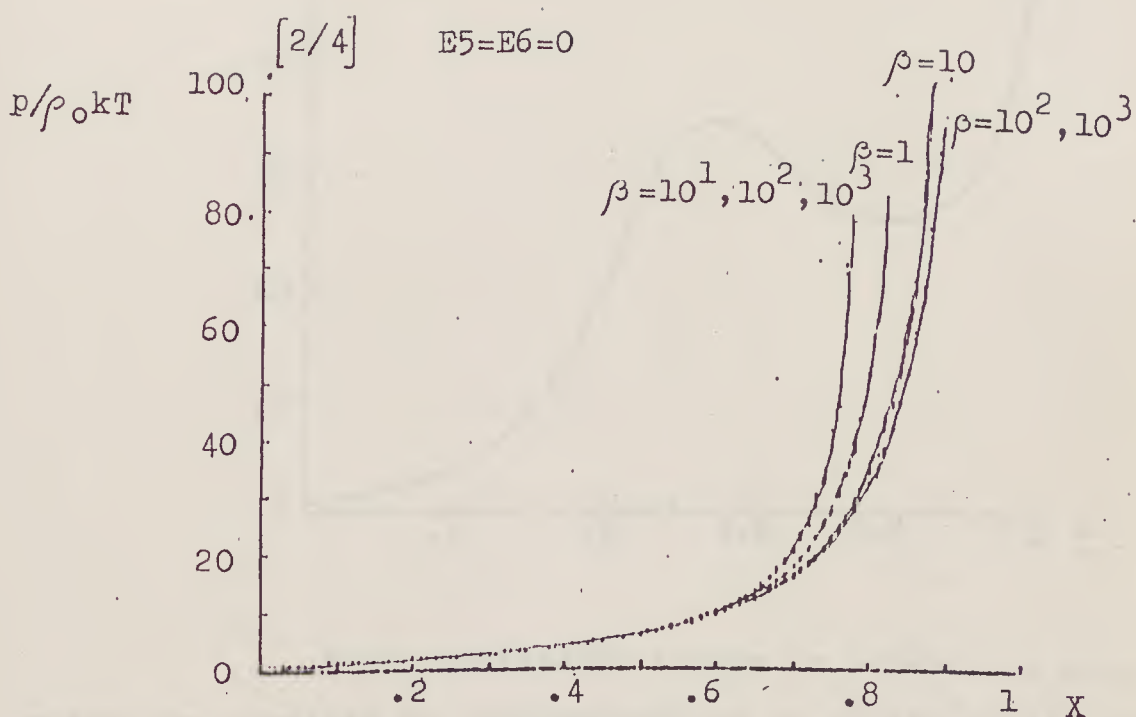


OBS.: E_i é o erro do i -ésimo coeficiente



c) seguindo a linha dos casos anteriores, os padés com $L \geq M$ não apresentaram alterações com a mudança dos valores de β . Como vimos, nestes padés os coeficientes q_i 's são os mesmos que os do caso usual, isto é, a variação de β não é capaz de alterar os polos. E isto dita o comportamento das curvas, que não apresentam alterações significativas, apesar dos seus coeficientes p_i 's dependerem de β . Os padés [2/4], [1/5] e [0/6] para diversos valores de β são mostrados a seguir:

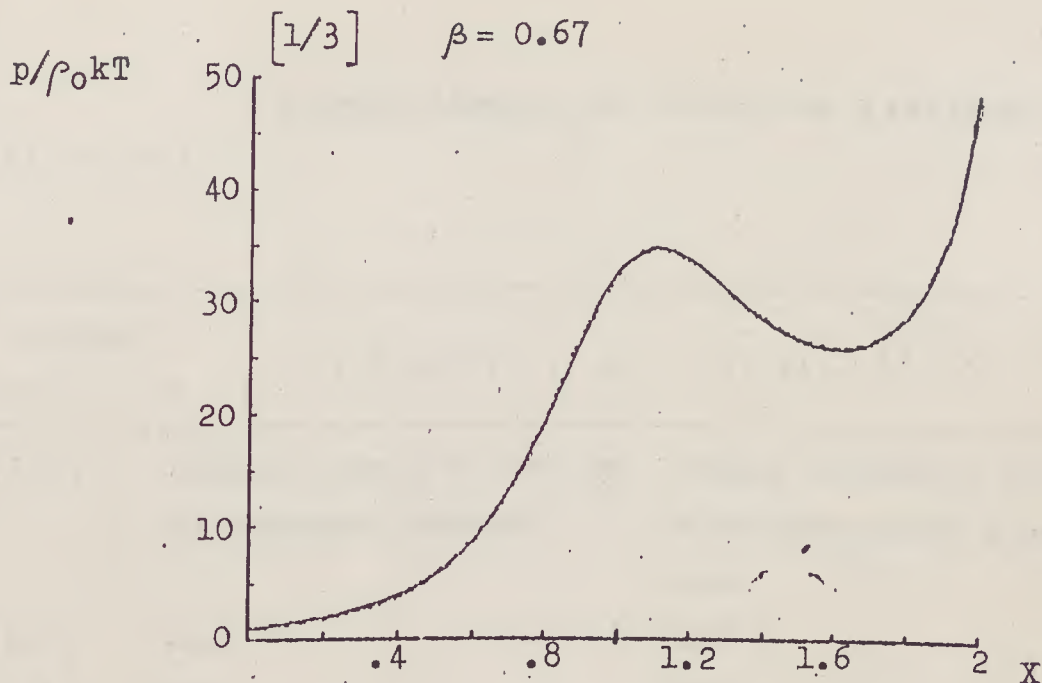




Variando os valores do quinto e sexto coeficientes dentro de sua margem de erro não observamos alterações significativas nos gráficos dos padés. Por isso, são apresentados os resultados com $E_5=E_6=0$, que ilustram bem o comportamento destes padés.

Os gráficos que foram apresentados podem sugerir que exista um valor de β que separe dois comportamentos distintos; uma divergência e um ponto espinodal. Mas isto não é verdade, pois analisando estes padés em uma região maior que a de interesse físico, ou seja, além de $\frac{\rho}{\rho_0} = 1$, vemos que aparentes divergências são fragmentos de gráficos com ponto espinodal.

Estes gráficos podem até apresentar um "loop" para certos valores de β , como podemos observar abaixo:



Foram analisados também os padês a um parâmetro que resultam da consideração de um sétimo coeficiente. Para estimar o valor deste coeficiente $F(7)$ utilizamos o gráfico (III.3), onde as incertezas do quinto e sexto coeficientes produzem um "corredor" de possíveis valores dos coeficientes seguintes. Consideramos a variação de $F(7)$ de 7.0 a 11.0 com passo 0.5 e para cada valor de $F(7)$ variamos β de 10^{-2} a 10^2 . O passo da variação de β é apresentado na tabela que segue:

passo	intervalor
10	$10 < \beta < 10^2$
2	$1 < \beta < 10$
0.10	$10^{-1} < \beta < 1$
0.02	$10^{-2} < \beta < 10^{-1}$

O comportamento dos padés com a variação de $F(7)$ e β foi:

variação padé	$\beta = 1$	$7.0 < F(7) < 11.0$	$F(7)$ fixo $10^{-2} < \beta < 10^2$
[7/0]	nenhuma variação na curva <u>mo</u> notonicamente crescente		nenhuma variação na cur- va monotonicamente cres- cente
[6/1]	idem		idem
[5/2]	idem		idem
[4/3]	idem		pequenas alterações, mas a curva não deixou de ser monotonicamente crescente
[3/4]	pequenas alterações, mas a <u>cur</u> va não deixou de ser monoton <u>i</u> camente crescente		idem
[2/5]	variação do ponto espinodal, tanto com relação ao eixo da pressão quanto ao eixo da den <u>si</u> dade		para alguns valores de a curva apresentava um ponto espinodal, para outros a curva era monotonicamente crescente
[1/6]	idem		variação do ponto espino- dal tanto com relação ao <u>ei</u> xo da pressão quanto ao <u>ei</u> xo da densidade
[0/7]	para $F(7) \geq 9.5$, as curvas e- ram monotonicamente crescen- tes e para $F(7) \leq 9.0$, as <u>cur</u> vas apresentavam um ponto <u>es</u> pinodal		para $\beta \geq 1$ as curvas apresen- tavam um ponto espinodal e para $\beta < 1$ as curvas tinham divergências

Vemos, portanto, que para $7.0 \leq F(7) \leq 11.0$ e $10^{-2} \leq \beta \leq 10^2$ os padés a um parâmetro não apresentaram "loop" dentro da região de interesse físico, isto é,

$$0 \leq \frac{p}{\rho_0 kT} \leq 10 \quad \text{e} \quad 0 \leq \frac{\rho}{\rho_0} \leq 1.$$

O melhor resultado para este tipo de padé é a existência de pontos espinodais, que podem ser interpretados como um indício de um "loop".

VI. APROXIMANTES DE PADÉ-FRACTAL

No cálculo deste padé elevamos a série original a uma determinada potência \underline{m} , obtendo assim uma nova série. Dada a expansão do virial:

$$(1) \quad \Pi(x) = x \sum_{n=0}^6 A_n x^n = xF(x)$$

Elevando a uma potência:

$$(2) \quad \Pi^m(x) = x^m F^m(x) = x^m G(x)$$

onde $G(x)$ é a nova série: $G(x) = F^m(x)$

Aplicando aproximantes de Padé em $G(x)$, temos:

$$(3) \quad \Pi^m(x) = x^m [L/M]$$

Portanto, a equação de estado é dada por:

$$(4) \quad \Pi(x) = x [L/M]^{1/m}$$

Calculemos os coeficientes da série $G(x)$. Sabemos que:

$$(5) \quad (1+Z)^\alpha = 1 + \alpha Z + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2!} Z^2 + \frac{\alpha(\alpha-1)(\alpha-2)}{3!} Z^3 + \dots + \binom{\alpha}{p} Z^p + \dots$$

Com base na expansão do virial podemos definir as seguintes variáveis:

(6)

$$Z_0 = A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 + A_4 x^4 + A_5 x^5 + A_6 x^6 =$$

$$= A_1 x \left(1 + \frac{A_2}{A_1} x + \frac{A_3}{A_1} x^2 + \frac{A_4}{A_1} x^3 + \frac{A_5}{A_1} x^4 + \frac{A_6}{A_1} x^5 \right) = A_1 x (1 + Z_1)$$

$$(7) \quad Z_1 = \frac{A_2}{A_1} x \left(1 + \frac{A_3}{A_2} x + \frac{A_4}{A_2} x^2 + \frac{A_5}{A_2} x^3 + \frac{A_6}{A_2} x^4 \right) = \frac{A_2}{A_1} x (1 + Z_2)$$

$$(8) \quad Z_2 = \frac{A_3}{A_2} x \left(1 + \frac{A_4}{A_3} x + \frac{A_5}{A_3} x^2 + \frac{A_6}{A_3} x^3 \right) = \frac{A_3}{A_2} x (1 + Z_3)$$

$$(9) \quad Z_3 = \frac{A_4}{A_3} x \left(1 + \frac{A_5}{A_4} x + \frac{A_6}{A_4} x^2 \right) = \frac{A_4}{A_3} x (1 + Z_4)$$

$$(10) \quad Z_4 = \frac{A_5}{A_4} x \left(1 + \frac{A_6}{A_5} x \right)$$

Portanto, temos:

$$(11) \quad (1+Z) = 1 + Z_0 = 1 + A_1 x \left(1 + \frac{A_2}{A_1} x \left(1 + \frac{A_3}{A_2} x \left(1 + \frac{A_4}{A_3} x \left(1 + \frac{A_5}{A_4} x \left(1 + \frac{A_6}{A_5} x \right) \right) \right) \right) \right)$$

Utilizando a equação (5):

$$(12) \quad (1+Z)^\alpha = \sum_{n_1=0}^{\alpha} \binom{\alpha}{n_1} Z_0^{n_1} = \sum_{n_1=0}^{\alpha} \binom{\alpha}{n_1} (A_1 x)^{n_1} \sum_{n_1=0}^{n_1} \binom{n_1}{n_2} Z_1^{n_2}$$

$$= \sum_{n_1=0}^{\alpha} \sum_{n_2=0}^{n_1} \sum_{n_3=0}^{n_2} \sum_{n_4=0}^{n_3} \sum_{n_5=0}^{n_4} \sum_{n_6=0}^{n_5} \binom{\alpha}{n_1} (A_1 x)^{n_1} \binom{n_1}{n_2} \left(\frac{A_2}{A_1} x \right)^{n_2} \cdot$$

$$\binom{n_2}{n_3} \left(\frac{A_3}{A_2} x \right)^{n_3} \binom{n_3}{n_4} \left(\frac{A_4}{A_3} x \right)^{n_4} \binom{n_4}{n_5} \left(\frac{A_5}{A_4} x \right)^{n_5} \binom{n_5}{n_6} \left(\frac{A_6}{A_5} x \right)^{n_6}$$

Reescrevendo:

(13)

$$(1+Z)^\alpha = \sum_{n_1=0}^{\alpha} \sum_{n_2=0}^{n_1} \sum_{n_3=0}^{n_2} \sum_{n_4=0}^{n_3} \sum_{n_5=0}^{n_4} \sum_{n_6=0}^{n_5} \binom{\alpha}{n_1} \binom{n_1}{n_2} \binom{n_2}{n_3} \binom{n_3}{n_4} \binom{n_4}{n_5} \binom{n_5}{n_6} .$$

$$\binom{n_4}{n_5} \binom{n_5}{n_6} A_1^{n_1} \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^{n_2} \left(\frac{A_3}{A_2}\right)^{n_3} \left(\frac{A_4}{A_3}\right)^{n_4} \left(\frac{A_5}{A_4}\right)^{n_5} \left(\frac{A_6}{A_5}\right)^{n_6} x^\beta$$

onde $\beta = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6$

Aqui temos a soma sobre todos os índices n_i 's e queremos obter um polinômio em potências de x . Ao invés de efetuarmos a soma variando cada um dos valores de n , podemos somar no valor total da soma destes n 's:

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 \leq N \quad N \leq 6$$

Podemos ver, então, para cada valor de N , como os n_i 's podem se arranjar, e obter assim, o coeficiente de cada potência de x .

$$(14) \quad N = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 \leq 6$$

$$n_i \geq n_j \quad i \geq j$$

N	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6
6	6	0	0	0	0	0
	5	1	0	0	0	0
	4	2	0	0	0	0
	4	1	1	0	0	0
	3	3	0	0	0	0
	3	2	1	0	0	0
	3	1	1	1	0	0
	2	2	2	0	0	0
	2	2	1	1	0	0
	2	1	1	1	1	0
	1	1	1	1	1	1
5	5	0	0	0	0	0
	4	1	0	0	0	0
	3	2	0	0	0	0
	3	1	1	0	0	0
	2	2	1	0	0	0
	2	1	1	1	0	0
	1	1	1	1	1	0
4	4	0	0	0	0	0
	3	1	0	0	0	0
	2	2	0	0	0	0
	2	1	1	0	0	0
	1	1	1	1	0	0
3	3	0	0	0	0	0
	2	1	0	0	0	0
	1	1	1	0	0	0
2	2	0	0	0	0	0
	1	1	0	0	0	0
1	1	0	0	0	0	0

Sabemos que:

$$(15) \quad (1+z)^\alpha = \sum_{N=0}^6 \frac{\alpha! A_1^{n_1-n_2} A_2^{n_2-n_3} A_3^{n_3-n_4} A_4^{n_4-n_5} A_5^{n_5-n_6} A_6^{n_6} x^{(n_1+n_2+n_3+n_4+n_5+n_6)}}{(\alpha-n_1)!(n_1-n_2)!(n_2-n_3)!(n_3-n_4)!(n_4-n_5)!(n_5-n_6)!}$$

Utilizando o arranjo de n_i 's proposto, pela Tabela acima, temos:

(16)

$$\begin{aligned} (1+z)^\alpha = \alpha! \{ & \left[\frac{A_1^6}{(\alpha-6)!6!} + \frac{A_1^4 A_2^2}{(\alpha-5)!4!} + \frac{A_1^2 A_2^4}{(\alpha-4)!2!2!} + \frac{A_1^3 A_3}{(\alpha-4)!3!} + \right. \\ & + \frac{A_2^3}{(\alpha-3)!3!} + \frac{A_1 A_2 A_3}{(\alpha-3)!} + \frac{A_1^2 A_4}{(\alpha-3)!2!} + \frac{A_3^2}{(\alpha-2)!2!} + \frac{A_2 A_4}{(\alpha-2)!} + \frac{A_1 A_5}{(\alpha-2)!} + \\ & + \left. \frac{A_6}{(\alpha-1)!} \right] x^6 + \left[\frac{A_1^5}{(\alpha-5)!5!} + \frac{A_1^3 A_2^2}{(\alpha-4)!3!} + \frac{A_1 A_2^3}{(\alpha-3)!2!} + \frac{A_1^2 A_3}{(\alpha-2)!} + \frac{A_1 A_4}{(\alpha-2)!} + \frac{A_2 A_3}{(\alpha-2)!} \right. \\ & + \left. \frac{A_5}{(\alpha-1)!} \right] x^5 + \left[\frac{A_1^4}{(\alpha-4)!4!} + \frac{A_1^2 A_2^2}{(\alpha-3)!2!} + \frac{A_2^3}{(\alpha-2)!2!} + \frac{A_1 A_3^2}{(\alpha-2)!} + \frac{A_4}{(\alpha-1)!} \right] x^4 + \\ & + \left[\frac{A_1^3}{(\alpha-3)!3!} + \frac{A_1 A_2^2}{(\alpha-2)!} + \frac{A_3^2}{(\alpha-1)!} \right] x^3 + \left[\frac{A_1^2}{(\alpha-2)!2!} + \frac{A_2}{(\alpha-1)!} \right] x^2 + \\ & + \frac{A_1}{(\alpha-1)!} x \} + 1 = F^\alpha(x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (17) \quad F(x) = & 1 + \alpha A_1 x + \left[\frac{1}{2} \alpha(\alpha-1) A_1^2 + \alpha A_2 \right] x^2 + \left[\frac{1}{6} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2) A_1^3 + \right. \\ & + \alpha(\alpha-1) A_1 A_2 + \alpha A_3 \left. \right] x^3 + \left[\frac{1}{24} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2)(\alpha-3) A_1^4 + \frac{1}{2} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2) A_1^2 A_2 + \right. \\ & + \left. \frac{1}{2} \alpha(\alpha-1) A_2^2 + \alpha(\alpha-1) A_1 A_3 + \alpha A_4 \right] x^4 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\frac{1}{120} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2)(\alpha-3)(\alpha-4) A_1^5 + \frac{1}{6} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2)(\alpha-3) A_1^3 A_2 + \right. \\
& + \frac{1}{2} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2) A_1 A_2^2 + \frac{1}{2} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2) A_1^2 A_3 + \alpha(\alpha-1) A_2 A_3 + \\
& + \alpha(\alpha-1) A_1 A_4 + \left. \alpha A_5 \right] x^5 + \left[\frac{1}{720} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2)(\alpha-3)(\alpha-4)(\alpha-5) A_1^6 + \right. \\
& + \frac{1}{24} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2)(\alpha-3)(\alpha-4) A_1^4 A_2 + \frac{1}{4} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2)(\alpha-3) A_1^2 A_2^2 + \\
& + \frac{1}{6} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2)(\alpha-3) A_1^3 A_3 + \frac{1}{6} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2) A_2^3 + \alpha(\alpha-1)(\alpha-2) A_1 A_2 A_3 + \\
& + \frac{1}{2} \alpha(\alpha-1)(\alpha-2) A_1^2 A_4 + \frac{1}{2} \alpha(\alpha-1) A_2^2 + \alpha(\alpha-1) A_2 A_4 + \alpha(\alpha-1) A_1 A_5 + \\
& + \left. \alpha A_6 \right] x^6 + \dots
\end{aligned}$$

Podemos fazer:

$$(18) \quad c_1 = \alpha(\alpha-1)$$

$$(19) \quad c_2 = \alpha(\alpha-1)(\alpha-2) = (\alpha-2) c_1$$

$$(20) \quad c_3 = \alpha(\alpha-1)(\alpha-2)(\alpha-3) = (\alpha-3) c_2$$

$$(21) \quad c_4 = \alpha(\alpha-1)(\alpha-2)(\alpha-3)(\alpha-4) = (\alpha-4) c_3$$

$$(22) \quad c_5 = \alpha(\alpha-1)(\alpha-2)(\alpha-3)(\alpha-4)(\alpha-5) = (\alpha-5) c_4$$

Assim, temos:

(23)

$$F^\alpha(x) = 1 + f_1 x + f_2 x^2 + f_3 x^3 + f_4 x^4 + f_5 x^5 + f_6 x^6, \text{ onde}$$

(24)

$$f_1 = \alpha A_1$$

(25)

$$f_2 = 0.5 c_1 A_1^2 + \alpha A_2$$

(26)

$$f_3 = A_1 \left[c_2 \frac{A_1^2}{6} + c_1 A_2 \right] + \alpha A_3$$

(27)

$$f_4 = 0.5 A_1^2 \left[c_3 \frac{A_1^2}{12} + c_2 A_2 \right] + c_1 \left[0.5 A_2^2 + A_1 A_3 \right] + \alpha A_4$$

(28)

$$f_5 = \frac{A_1^3}{6} \left[c_4 \frac{A_1^2}{20} + c_3 A_2 \right] + 0.5 c_2 A_1 \left[A_2^2 + A_1 A_2 \right] + \\ + c_1 \left[A_2 A_3 + A_1 A_4 \right] + \alpha A_5$$

(29)

$$f_6 = \frac{A_1^4}{24} \left[c_5 \frac{A_1^2}{30} + c_4 A_2 \right] + c_3 A_1^2 \left[0.25 A_2^2 + \frac{A_1 A_3}{6} \right] + \\ + c_2 \left[\frac{A_2^3}{6} + A_1 A_2 A_3 + 0.5 A_1^2 A_4 \right] + c_1 \left[0.5 A_3^2 + A_2 A_4 + \right. \\ \left. + A_1 A_5 \right] + \alpha A_6$$

O parâmetro α pode ser utilizado de duas maneiras:

$$1a) \left[\frac{p}{\rho_0 kT} \right]^\alpha = x^\alpha F^\alpha(x) = x^\alpha [L/M]$$

$$\frac{p}{\rho_0 kT} = x [L/M]^{1/\alpha}$$

$$2a) \left[\frac{p}{\rho_0 kT} \right]^{1/\alpha} = x^{1/\alpha} F^{1/\alpha}(x) = x^{1/\alpha} [L/M]$$

$$\frac{p}{\rho_0 kT} = x [L/M]^\alpha$$

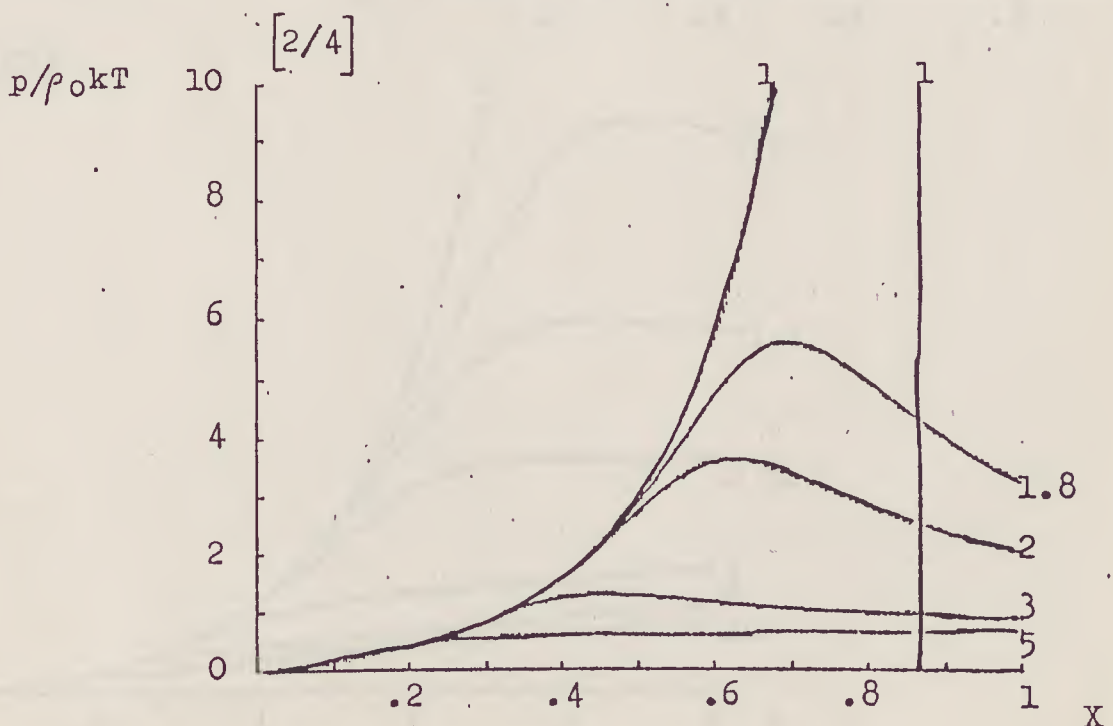
A análise feita considerando-se até o sexto coeficiente do virial nos mostrou que o padé - fractal, dentro da região de interesse físico ($0 \leq x \leq 1$ e

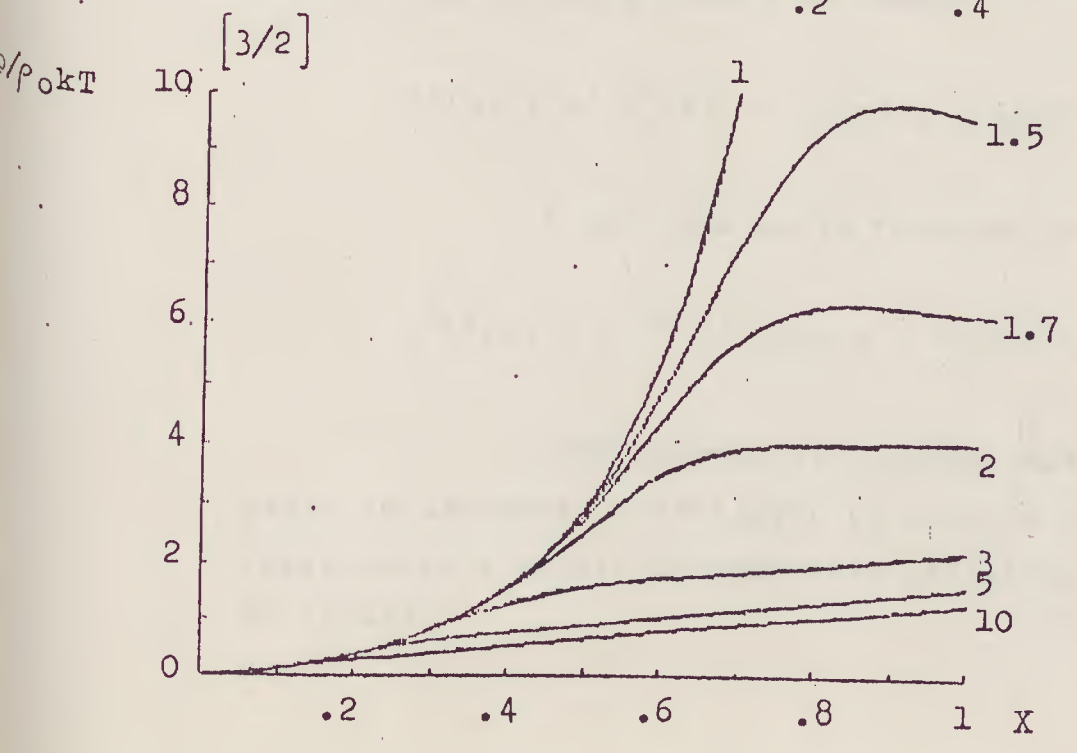
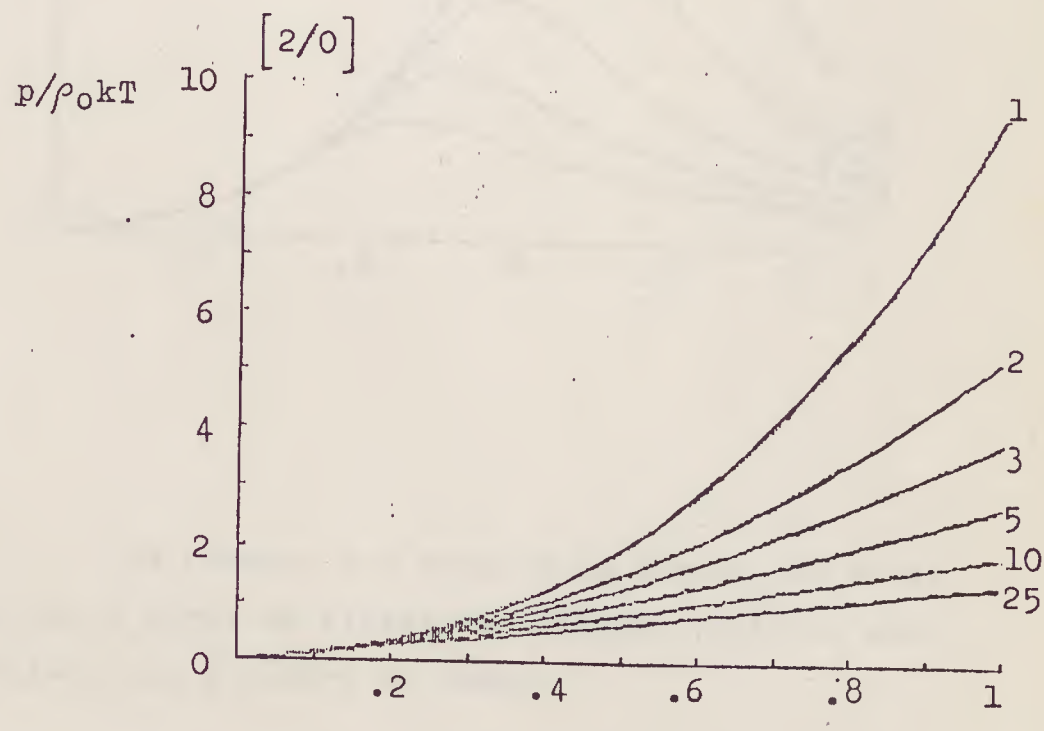
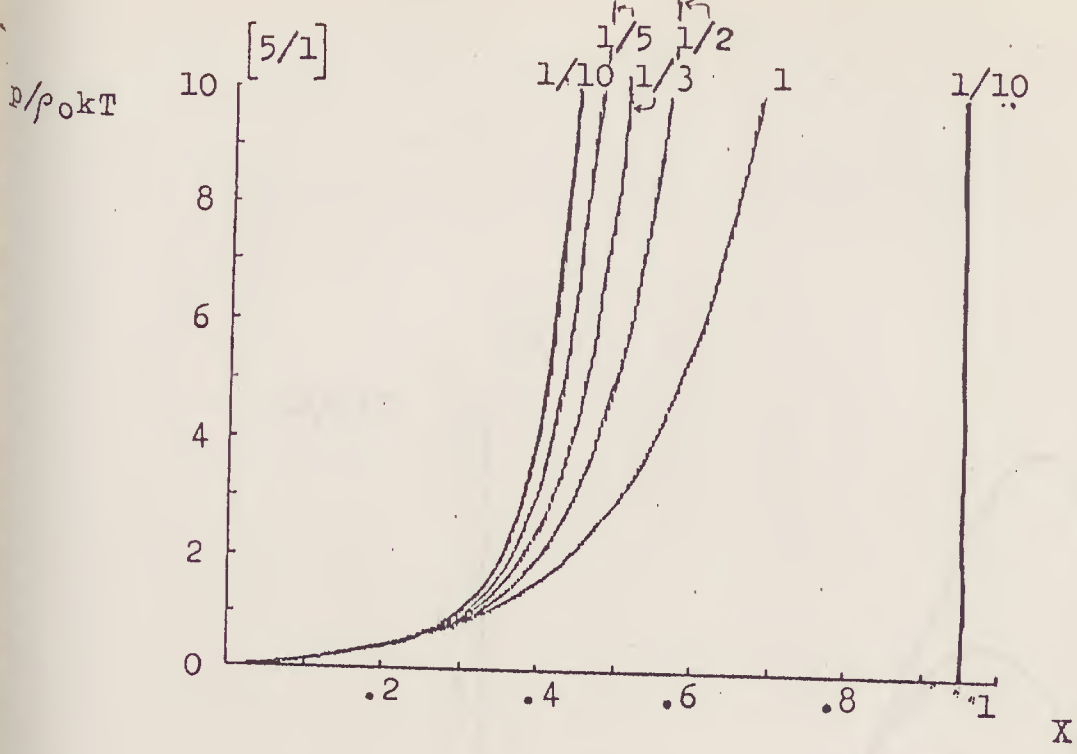
$$0 \leq \frac{p}{\rho_0 kT} \leq 10),$$

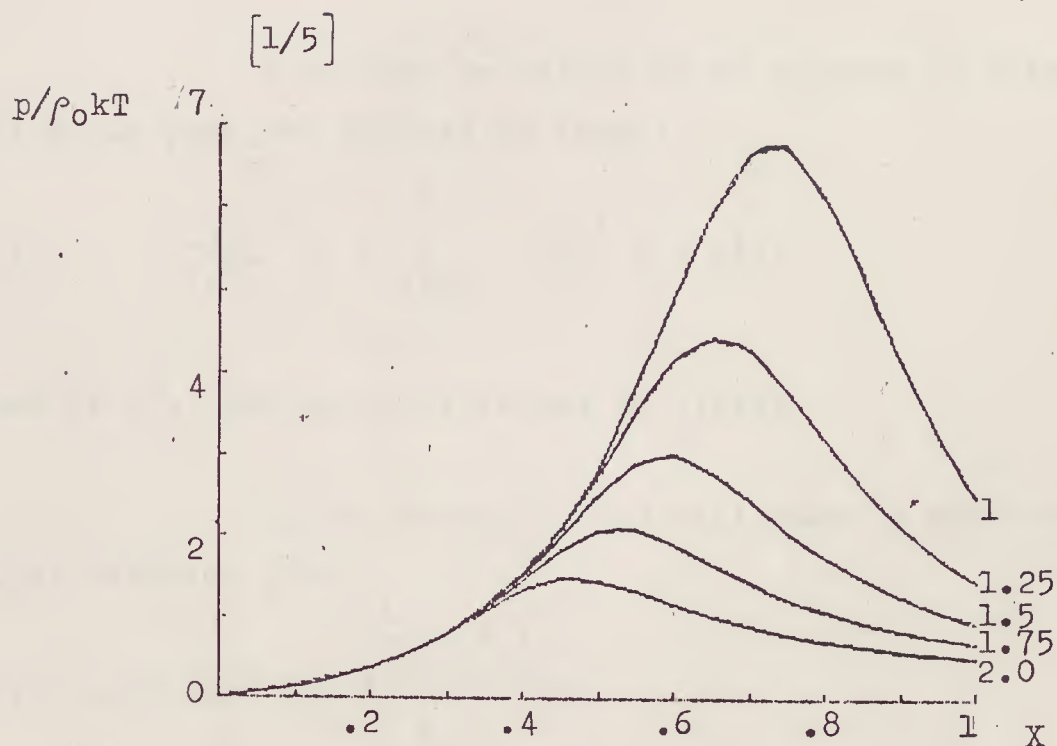
têm curvas com os seguintes comportamentos:

- 1) curvas com polos;
- 2) curvas com pontos espinodais;
- 3) curvas monotonicamente crescentes.

Os gráficos a seguir ilustram estes comportamentos:







Os números que rotulam as curvas são as potências a que a série do virial foi elevada. Isto é, para curva rotulada com o número 2, temos:

$$\Pi^2(x) = x^2 F^2(x) \rightarrow \Pi(x) = x [L/M]^{1/2}$$

E para uma curva rotulada com 1/2:

$$\Pi^{1/2}(x) = x^{1/2} F^{1/2}(x) \rightarrow \Pi(x) = x [L/M]^2$$

Como podemos ver, estes padrões não foram capazes de descrever a transição de fase de um sistema de esferas duras a partir de seus seis primeiros coeficientes do virial.

VII. APROXIMANTES DE PADÉ-HERMITE

A equação de estado de um sistema de esferas duras pode ser escrita da forma:

$$(1) \quad \frac{p}{\rho_0 kT} = x \sum_{i=0}^6 A_i x^i = x \Pi(x)$$

onde os A_i 's são os coeficientes do virial.

Sobre a função $\Pi(x)$ utilizamos o padé-Hermite, definido por:

$$(2) \quad [L/M] \Pi(x) = \frac{\sum_{i=0}^L p_i H_i(x)}{1 + \sum_{i=1}^M q_i H_i(x)}$$

onde $H_i(x)$ é o polinômio de Hermite de ordem i . Substituímos as potências de x por polinômios de mesma ordem.

Se os padés são escritos em termos de polinômios de Hermite, assim deve ser também a função $\Pi(x)$. Para tanto utilizamos as expressões:

$$(3) \quad x = \frac{1}{2} H_1$$

$$x^2 = \frac{1}{4} (H_2 + 2)$$

$$x^3 = \frac{1}{8} (H_3 + 6H_1)$$

$$x^4 = \frac{1}{16} (H_4 + 12H_2 + 12)$$

$$x^5 = \frac{1}{32} (H_5 + 20H_3 + 60H_1)$$

$$x^6 = \frac{1}{64} (H_6 + 30H_4 + 180H_2 + 120)$$

E deste modo obtemos:

(4)

$$\Pi(x) = b_0 + b_1 H_1(x) + b_2 H_2(x) + b_3 H_3(x) + b_4 H_4(x) + b_5 H_5(x) + b_6 H_6(x)$$

onde:

(5)

$$b_0 = 1 + 2a_2 + 12a_4 + 120a_6$$

$$b_1 = a_1 + 6a_3 + 60a_5$$

$$b_2 = a_2 + 12a_4 + 180a_6$$

$$b_3 = a_3 + 20a_5$$

$$b_4 = a_4 + 30a_6$$

$$b_5 = a_5$$

$$b_6 = a_6$$

onde $2^i a_i = A_i$

Podemos observar que os coeficientes desta

série são combinações lineares dos coeficientes do virial. Este fato nos dá esperanças de que seja possível extrair mais informação desta série do que da série do virial.

Com a multiplicação do denominador da expressão (2) pelo polinômio $\Pi(x)$ obtemos um polinômio do numerador do padé que multiplicam polinômios de Hermite de mesma ordem, obtemos um conjunto de equações, cuja resolução nos fornece os coeficientes do padé. Na obtenção destes sistemas de equações, utilizamos a expressão de multiplicação de polinômios de Hermite.

$$(6) \quad H_m(x)H_n(x) = \sum_{k=0}^{\min(m,n)} 2^k k! \binom{m}{k} \binom{n}{k} H_{m+n-2k}(x)$$

Seguem alguns resultados desta expressão:

$$H_1^2 = H_2 + 2$$

$$H_1 H_2 = H_3 + 4H_1$$

$$H_1 H_3 = H_4 + 6H_2$$

$$H_1 H_4 = H_5 + 8H_3$$

$$H_1 H_5 = H_6 + 10H_4$$

$$H_1 H_6 = H_7 + 12H_5$$

$$H_2^2 = H_4 + 8H_2 + 8$$

$$H_2H_3 = H_5 + 12H_3 + 24H_1$$

$$H_2H_4 = H_6 + 16H_4 + 48H_2$$

$$H_2H_5 = H_7 + 20H_5 + 80H_3$$

$$H_2H_6 = H_8 + 24H_6 + 120H_4$$

$$H_3^2 = H_6 + 18H_4 + 72H_2 + 48H_0$$

$$H_3H_4 = H_7 + 24H_5 + 144H_3 + 192H_1$$

$$H_3H_5 = H_8 + 30H_6 + 240H_4 + 480H_2$$

$$H_3H_6 = H_9 + 36H_7 + 360H_5 + 960H_3$$

$$H_4^2 = H_8 + 32H_6 + 288H_4 + 768H_2 + 384H_0$$

$$H_4H_5 = H_9 + 40H_7 + 480H_5 + 1920H_3 + 1920H_1$$

$$H_4H_6 = H_{10} + 48H_8 + 720H_6 + 3840H_4 + 5760H_2$$

$$H_5^2 = H_{10} + 50H_8 + 800H_6 + 4800H_4 + 9600H_2 + 3840H_0$$

$$H_5H_6 = H_{11} + 60H_9 + 1200H_7 + 9600H_5 + 28800H_3 + 23040H_1$$

$$H_6^2 = H_{12} + 72H_{10} + 1800H_8 + 19200H_6 + 86400H_4 + 138240H_2 + 46080H_0$$

Os coeficientes assim obtidos compõem padés do tipo:

$$[L/M] = \frac{p_0 + p_1 H_1 + p_2 H_2 + \dots + p_L H_L}{q_0 + q_1 H_1 + q_2 H_2 + \dots + q_M H_M}$$

Para se obter a equação de estado é necessário substituir os polinômios $H_i(x)$ por suas expressões em termos de x e rearranjar os coeficientes. Deste modo obtêm-se:

$$[L/M] = \frac{\bar{p}_0 + \bar{p}_1 x + \bar{p}_2 x^2 + \dots + \bar{p}_L x^L}{\bar{q}_0 + \bar{q}_1 x + \bar{q}_2 x^2 + \dots + \bar{q}_M x^M}$$

onde \bar{p}_i 's e \bar{q}_i 's são os coeficientes rearranjados.

Os padés-Hermite se mostraram sensíveis a variação dos valores do quinto e sexto coeficientes dentro de suas margens de erro. Por isso analisamos as seguintes situações:

caso	E5	E6
I	0	0
II	-0.0912	-0.4051
III	-0.0912	0.4051
IV	0.0912	0.4051
V	0.0912	0.4051

Os padés-Hermite que apresentaram "loop" foram os [5/0], [4/1] e [4/2], em todos os casos da tabela anterior. A seguir podemos observar a equação e o grá

fico de um caso de cada um desses padés-Hermite:

(1º caso)

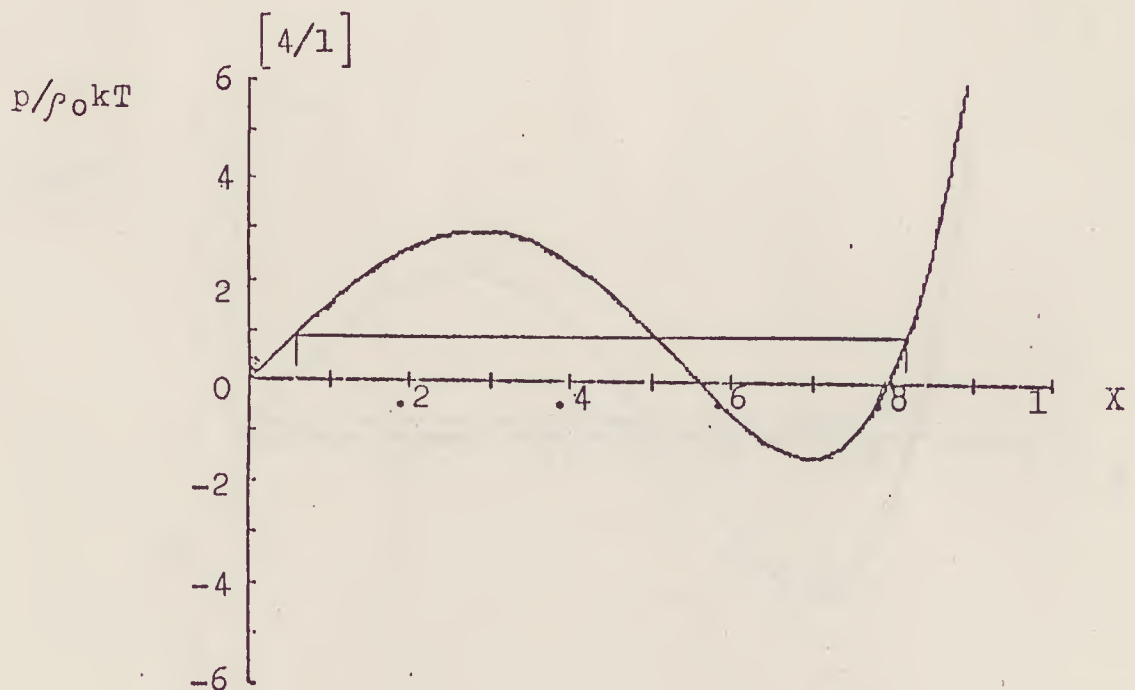
$$[4/2] = \frac{22.34218819 + 19.26229707H_1 + 24.04544824H_2 + 3.973862776H_3 + 2.575314484H_4}{1 - 0.011085295H_1 - 0.016971713H_2}$$

(3º caso)

$$[4/1] = \frac{23.83250121 + 14.46398309H_1 + 28.83721269H_2 + 2.339293957H_3 + 4.117965433H_4}{1 - 0.05986610 H_1}$$

(2º caso)

$$[5/0] = 26.69067034 + 23.52934887H_1 + 32.61236070H_2 + 6.417418815H_3 + 4.676582380H_4 + 0.274268750H_5$$



Pela construção de Maxwell podemos determinar nestes gráficos a pressão, p_t , em que ocorre a transição de fase, a densidade em que termina a fase puramente gasosa e começa a região de coexistência de fases, ρ_1 , e a densidade em que termina esta região e começa a fase puramente sólida, ρ_2 . Deste modo temos para os diversos casos destes padés-Hermite:

[5/0]	Caso	$p/\rho_0 kT$	ρ_1/ρ_0	ρ_2/ρ_0
	I	0.7	0.03	0.87
	II	0.4	0.025	0.855
	III	0.4	0.02	0.86
	IV	0.2	0.01	0.87
	V	0	0	0.87

[4/1]	Caso	$p/\rho_0 kT$	ρ_1/ρ_0	ρ_2/ρ_0
	I	0.8	0.03	0.85
	II	0.8	0.045	0.82
	III	0.9	0.055	0.82
	IV	0.9	0.05	0.85
	V	0.8	0.035	0.85

[4/2]	Caso	$p/\rho_0 kT$	ρ_1/ρ_0	ρ_2/ρ_0
	I	0.55	0.06	0.52
	II	0.6	0.07	0.52
	III	0.2	0.03	0.525
	IV	0.5	0.06	0.53
	V	0.2	0.03	0.54

Vemos que estes padés-Hermite não descrevem a transição predita pelos computadores, que como já dissemos no capítulo II, apontam para a densidade de condensação, $\rho = 0.667\rho_0$ e para a densidade de fusão, $\rho = 0.736\rho_0$, onde ρ_0 é a densidade de máximo empacotamento regular. A pressão em que esta transição ocorre, segundo as simulações, é $\frac{p}{\rho_0 kT} = 8.27 \pm 0.13$.

A divergência do padé-Hermite [5/0] acontece quando $x \equiv \frac{\rho}{\rho_0} = \infty$, pois não há polinômio no denominador deste padé que forneça um polo.

Os polos do padé-Hermite [4/1] são os seguintes:

Caso	Valor do Polo
I	8.78044069
II	8.525547194
III	8.351972151
IV	9.030228582
V	9.217899738

E os polos do padé-Hermite [4/2] são:

Caso	Polo 1	Polo 2
I	- 4.0797	3.7531
II	- 4.0860	3.7441
III	- 4.0936	3.7415
IV	- 4.0543	3.7415
V	- 4.0479	3.7439

A equação de estado que procuramos deve divergir em $x = 1$, que é a máxima densidade possível. Vemos que os "loops" que obtivemos divergem em densidades maiores do que esta.

O valor dos pontos de divergência destes padés e a localização do seu patamar de coexistência de fases é que nos fazem considerar nosso resultado de valor qualitativo.

Um outro modo de avaliar a descrição fornecida por estes padés, além de verificar a existência de "loops", é calcular os expoentes críticos. Como este sistema não tem temperatura crítica, vários expoentes já são eliminados. Um expoente que pode ser calculado é o δ , que descreve como a pressão varia com a densidade na região crítica:

$$(7) \quad p - p_c = \text{cte} (\rho - \rho_0)^\delta \quad T = T_c$$

Para o cálculo deste expoente, substituímos na expressão (2) os polinômios de Hermite e obtemos um padé em termos de potências de x :

$$(8) \quad [L/M] (x) = \frac{\sum_{i=0}^L p'_i x^i}{\sum_{i=0}^M q'_i x^i}$$

onde os p'_i 's e q'_i 's são os novos coeficientes, combinações lineares dos antigos p_i 's e q_i 's.

Expandimos o denominador de (8) e obtemos deste modo um polinômio. Substituímos $x = z + x_c$ e tomamos o limite $z \rightarrow 0$.

Seguem os cálculos do Padé-Hermite [4/1]. Neste caso, após a substituição dos polinômios de Hermite, temos:

$$(9) \quad [4/1] (x) = \frac{(p'_0 - 2p'_2 + 12p'_4) + (2p'_1 - 12p'_3)x + (4p'_2 - 48p'_4)x^2 + 8p'_3x^3 + 16p'_4x^4}{1 + 2q'_1x}$$

$$= \frac{p'_0 + p'_1x + p'_2x^2 + p'_3x^3 + p'_4x^4}{1 + 2q'_1x}$$

Expandindo o denominador, obtemos:

$$(10) \quad [4/1](x) = p'_0 + (p'_1 - 2p'_0 q_1)x + (p'_2 - 2p'_1 q_1 + 4q_1^2 p'_0)x^2 + (p'_3 - 2p'_2 q_1 + 4p'_1 q_1^2)x^3 + (p'_4 - 2p'_3 q_1 + 4q_1^2 p'_2)x^4 + (-2q_1 p'_4 + 4q_1^2 p'_3 - 8p'_2 q_1^3 + 16q_1^4 p'_1 - 32p'_0 q_1^5)x^5$$

$$(11) \quad [4/1](x) = f'_0 + f'_1 x + f'_2 x^2 + f'_3 x^3 + f'_4 x^4 + f'_5 x^5$$

Fazendo a substituição $x = z + x_c$, temos

$$(12) \quad [4/1](z) = (f'_0 + f'_1 x_c + f'_2 x_c^2 + f'_3 x_c^3 + f'_4 x_c^4 + f'_5 x_c^5) + (f'_1 + 2x_c f'_2 + 3x_c^2 f'_3 + 4x_c^3 f'_4 + 5x_c^4 f'_5)z + (f'_2 + 3x_c f'_3 + 6x_c^2 f'_4 + 10x_c^3 f'_5)x^2 + (f'_3 + 4x_c f'_4 + 10x_c^2 f'_5)z^3 + (f'_4 + 5x_c f'_5)z^4 + f'_5 z^5$$

$$(13) \quad [4/1](z) = [4/1](x_c) + f'_1 z + f'_2 z^2 + f'_3 z^3 + f'_4 z^4 + f'_5 z^5,$$

onde f'_i 's são os novos coeficientes, combinações lineares dos antigos f'_i 's.

A pressão dada pela equação (1) pode ser escrita em termos de z :

$$(14) \quad \frac{p}{\rho_0 kT} = (z + x_c) [4/1](z)$$

$$(15) \quad \frac{p}{\rho_0 kT} = \frac{p_c}{\rho_0 kT} + (f'_1 x_c)z + (f'_2 x_c + f'_1)z^2 + (f'_3 x_c + f'_2)z^3 + (f'_4 x_c + f'_3)z^4 + (f'_5 x_c + f'_4)z^5 + z [4/1](x_c) + f'_5 z^6$$

Portanto:

$$(16) \quad \frac{p-p_c}{\rho_0 kT} = z (f_1'' + f_2'' z + f_3'' z^2 + f_4'' z^3 + f_5'' z^4) + z [4/l] (x_c) + f_5' z^6$$

onde, do mesmo modo que nos casos anteriores, f_i'' ,s são os novos coeficientes.

Assim, vemos que $\delta = 1$. E este é também o resultado para os outros padés-Hermite que apresentaram "loop". Aliás, este é o resultado para qualquer padé, pois este é construído com polinômios que são tratados do mesmo modo como foram estes. Portanto, este valor para o expoente crítico δ é uma característica deste tipo de tratamento.

Foi analisado também o comportamento dos padés-Hermite quando se considera um sétimo coeficiente cujo valor pode variar de 7.0 a 11.0, segundo o mesmo critério adotado para o padé a um parâmetro. Os resultados foram:

Padé	$7.0 \leq F(7) \leq 11.0$, passo 0.5
[7/0]	não se observaram alterações na curva monotonicamente crescente
[6/1]	ponto espínodal em $\frac{\rho}{\rho_0} \sim 0.2$. Com o aumento de $F(7)$ a pressão correspondente ao ponto espínodal aumentava e o polo da curva se aproximava de 0.8, pela direita.
[5/2]	curvas crescentes, com sua primeira derivada diminuída mas não nula. Com a alteração de $F(7)$ surgiam curvas paralelas à primeira, isto é, com o mesmo comportamento

[4/3] observaram-se pontos espinodais para valores negativos de pressão, e com o aumento de $F(7)$ a pressão correspondente ao ponto espinodal aumentava, mas a densidade em que ele ocorria não se alterava. O polo também se aproximava de 0.8, pela direita.

[3/4] este padé apresentou um ponto espinodal à pressão negativa que se alterava tanto com relação à densidade quanto com relação à pressão mediante a variação de $F(7)$.

[2/5] este padé apresentou ponto espinodal e polo. Ambos se alteravam com a variação de $F(7)$.

[1/6] as curvas deste padé para os valores de $F(7)$ considerados eram monotonicamente crescentes.

[0/7] as curvas deste padé apresentaram polos em $0.9 < x < 1$ para os vários valores de $F(7)$ considerados.

Vemos que considerando um sétimo coeficiente não obtemos com o padé-Hermite um "loop", que se obtem quando se utiliza a série do virial apenas até o sexto coeficiente.

VIII. CONCLUSÃO E COMENTÁRIOS

A série do virial, pelo critério de Cauchy-Hadamard, apresenta um raio de convergência que abrange toda a região de interesse físico. Neste caso, a aplicação de padés atua no sentido de acelerar a convergência da série, nos aproximando da função representada por esta. Na verdade, pode haver mais de uma função associada a aqueles coeficientes. Portanto, a equação obtida é uma equação fenomenológica, que é boa ou não na medida em que nos descreve bem ou mal o sistema, mas não se pode dizer que seja a equação de estado.

O trabalho presente teve por objetivo melhorar a equação de estado obtida com a utilização do método de Euler no tratamento da série do virial, que apresentam um polo de ordem muito elevada. Vale observar que o "loop" obtido por este método necessitou de um sétimo coeficiente, e para que os valores de pressão e densidade indicados pelo patamar da construção de Maxwell fossem próximos dos indicados por cálculos de Monte Carlo e dinâmica molecular, este sétimo coeficiente precisou assumir um valor que não se encontra dentro do corredor do gráfico obtido quando se utiliza o critério de Cauchy-Hadamard de convergência de uma série.

A idéia era desenvolver empiricamente um método que nos fornecesse a equação de estado a partir dos coeficientes do virial calculados exatamente.

Com a aplicação do padé a um parâmetro e do padé fractal na série do virial não obtivemos curva que

descrevesse a transição de fase do sistema. Mesmo quando assumimos valores para o sétimo coeficiente para o padé a um parâmetro, o resultado foi o mesmo.

Os padés-Hermite forneceram resultados mais promissores, com "loop" em padés de ordem 5 e 6, isto é, padés que utilizam 5 e 6 coeficientes da série original, respectivamente. Estes "loops" não se encontravam na região esperada, mas tinham o comportamento esperado. Neste caso havia uma motivação forte para se assumir um sétimo coeficiente para ver se algum padé-Hermite de ordem 7 tinha um "loop" mais próximo do patamar de transição de fase, ou pelo menos, apresentasse o mesmo comportamento dos anteriores. Infelizmente as curvas dos padés-Hermite de ordem 7 não têm "loops". Isto significa que os "loops" obtidos anteriormente com este padé são instáveis, isto é, o padé-Hermite não apresenta o comportamento esperado de um bom método de tratamento da série do virial para a descrição da transição de fase, a saber, "loops" melhores a medida que são considerados mais coeficientes.

Diante disto podemos afirmar com certeza que os padés modificados não são suficientemente eficientes quando aplicados aos seis primeiros coeficientes do virial.

Devemos considerar também que são conhecidos poucos coeficientes do virial. A ordem do coeficiente do virial indica o número de partículas que compõem os "clusters" que são somados neste coeficiente. Isto é, o quarto coeficiente é a soma da contribuição de todos "clusters" irredutíveis de quatro partículas. Deste modo, o conhecimento de seis coeficientes do virial significa uma

contagem de "clusters" de até seis partículas. E na transição de fase temos correlações de longo alcance, o que leva à formação de "clusters" de um número grande de partículas.

Todos esses cálculos têm por base a função de partição, onde estão computadas todas as configurações que o sistema pode assumir. Mas a expansão do virial é feita de tal modo que os seus coeficientes têm o significado acima e seu truncamento significa perda de parte da informação contida na função de partição.

Sabemos que os coeficientes conhecidos são exatos e que o erro do quinto e sexto coeficientes têm origem numérica. O valor de cada coeficiente é resultado da soma de todos "clusters" irredutíveis de um certo número de partículas. E neste ponto reside a dificuldade do cálculo numérico, pois o número de "clusters" aumenta muito de um coeficiente para outro de ordem maior.

Talvez valha a pena abrir mão da completeza deste tipo de cálculo, onde os coeficientes aparecem como conjuntos de "clusters". Observando a contribuição numérica destes "clusters" para os coeficientes podemos ter uma indicação de qual (ou quais) deles predominam sobre os outros, e assim tentar obter uma expressão analítica para eles, isto é, resolver a função de partição considerando este tipo de configuração. Deste modo, na pior das hipóteses, saberemos qual a contribuição desta configuração para a transição de fase, e na melhor, obteremos a descrição da transição de fase, com um maior conhecimento do que ocorre a nível microscópico.

APÊNDICE A

EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

Em um gás ideal considera-se que não haja interação entre suas partículas. Esta pode ser uma boa aproximação para gases de baixa densidade, mas quando não se pode mais desprezar a interação entre seus constituintes, torna-se necessário um outro tratamento. É isto o que nos fornece van der Waals²⁷ quando na sua equação de estado inclui a informação de que as moléculas têm um tamanho finito e um potencial atrativo.

O tamanho finito das moléculas diminui o volume disponível, portanto esta correção da equação de estado aparece sob a forma:

$$(1) \quad P = \frac{nRT}{(V-nb)}$$

onde b é um parâmetro característico de cada fluido, isto é, um parâmetro fenomenológico.

O fato de que as moléculas se atraem diminui a pressão, pois afeta o momento das mesmas e o número de choques destas com as paredes do recipiente. Para esta correção temos:

$$(2) \quad P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{an^2}{V^2}$$

onde a é também um parâmetro fenomenológico.

A equação de van der Waals pode ser escrita da forma:

$$(2.a) \quad \left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Para temperaturas abaixo da crítica, $T < T_c$, esta equação apresenta um problema:

$$(2.b) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) < 0 \quad ,$$

o que significa uma compressibilidade isotérmica negativa. Isto ocorre porque nesta região temos um comportamento tipo "loop".

Esta questão pode ser resolvida com a construção de Maxwell, que por uma construção ad hoc determina o patamar de coexistência das fases líquida e gasosa. Esta construção restabelece a convexidade do potencial de Helmholtz com relação ao volume, como vemos nos gráficos (A-1) e (A-2).

Gráfico (A-1)

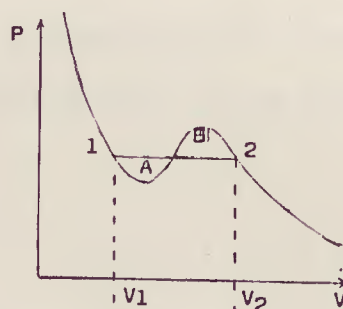
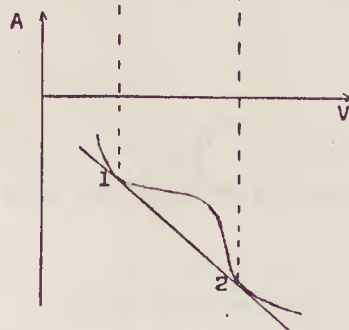


Gráfico (A-2)



Na verdade, a consideração de que as áreas A e B são iguais provem da potencial de Helmholtz, pois a região em que $(\frac{\partial P}{\partial V}) < 0$, corresponde à $(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}) < 0$, pois

$$(2.c) \quad \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right) = - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)$$

É uma condição de estabilidade que o potencial de Helmholtz seja convexo com relação ao volume. Para que isso ocorra substitui-se a curva entre os pontos 1 e 2 do gráfico A-2 por uma reta, o que implica na construção de Maxwell do gráfico A-1.

A equação de van der Waals determina uma superfície de estados estáveis. Nesta superfície temos também um ponto crítico, dado pelas coordenadas T_c , P_c e V_c . A temperatura T_c caracteriza o ponto em que não há mais um patamar de coexistência, isto é, o parâmetro de ordem se anula e $(\frac{\partial P}{\partial V})_{T=T_c} = 0$. Considerando-se também que neste ponto temos uma mudança de concavidade da curva $P \times V$, temos $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_{T=T_c} = 0$.

Portanto, as coordenadas do ponto crítico podem ser encontradas pela resolução de um sistema de três equações:

$$(3) \quad a) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$b) \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

c) a própria equação de van der Waals.

Estes mesmos pontos podem ser encontrados

se observarmos que podemos igualar a equação de van der Waals a um binômio elevado a terceira potência:

$$(4) \quad (V - V_c)^3 = V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3 = 0$$

$$(5) \quad V^3 - \left(b - \frac{RT_c}{P_c}\right)V^2 + \frac{a}{P_c}V - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad (n = 1)$$

Nestas equações considerou-se que $P = P_c$ e $T = T_c$. No ponto crítico, $V = V_c$.

Igualando os termos de mesma potência, obtém-se:

$$(6.a) \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$(6.b) \quad V_c = 3b$$

$$(6.c) \quad RT_c = \frac{8a}{27b}$$

Em termos de densidade a equação de van der Waals fica:

$$(7) \quad \frac{P}{kT} = \frac{\rho}{1 - b\rho} - \frac{a}{kT} \rho^2$$

Utilizando as variáveis:

$$(8) \quad \Pi \equiv \frac{P}{P_c} \quad y \equiv \frac{\rho}{\rho_0} \quad t \equiv \frac{T}{T_c}$$

pode-se reescrever a equação em termos de grandezas adicionais:

$$(9) \quad \Pi(y) = \frac{8yt}{3-y} - 3y^2$$

Expandindo esta função, que tem um polo em $y = 3$, em termo de $y = 0$, temos:

$$(10) \quad \Pi(y) = \frac{8yt}{3} \left[1 + Ay + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{3^n} y^n \right]$$

onde $A \equiv \frac{1}{3} \left(1 - \frac{27}{8t} \right)$

Padeiza-se ²⁷ a série (10):

$$(11) \quad 1 + Ay + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{3^n} y^n \hat{=} [L/M](y)$$

Para $t = 0.9$ obtem-se o resultado expresso no gráfico A-3. Vemos que o padé $[3/0]$ fornece pontos espinodais, enquanto que os padés $[2/1]$ e $[3/2]$ fornecem tanto o loop, quanto o polo em $y = 3$.

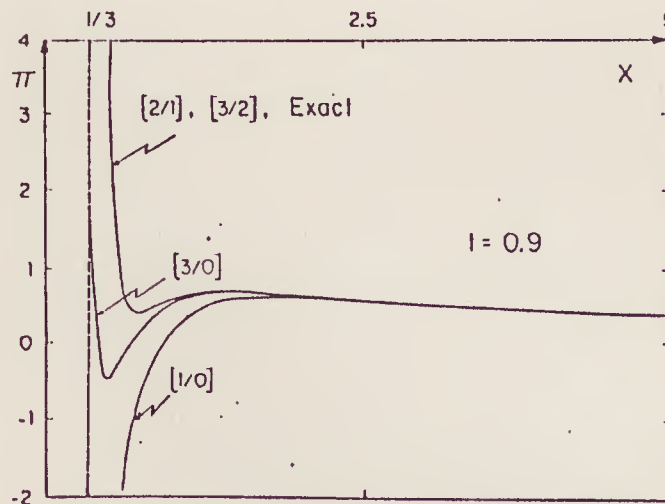


Gráfico (A-3) onde vemos o comportamento dos padés $[2/1]$, $[3/2]$, $[3/0]$ e $[1/0]$ e a própria equação de van der Waals. Esta equação e os padés $[2/1]$ e $[3/2]$ são coincidentes. - (Ref. 21).

Com poucos coeficientes da série (11) já se obtem a própria curva de van der Waals, pois sabemos que são necessários apenas três coeficientes para se construir o padé [2/1]. Este resultado nos encoraja a aplicar os padés na série do virial a fim de obter informações da transição de fase. Isto porque conhecemos poucos coeficientes desta série, dos quais os padés se mostram potencialmente capazes de obter informações que teríamos, se conhecêssemos a função associada a esta série.

APÊNDICE B

MODELO DE FORD-UHLENBECK

Ford e Uhlenbeck²⁸ propuseram uma função de partição gran-canônica, da qual se pode obter a equação de estado do sistemas pelas relações de Mayer. Esta função de partição é dada por:

$$(1) \quad Z_{gr}(V, N) = (1+z)^V \frac{1-z^V}{1-z}$$

Sabemos que:

$$(2) \quad (1+z)^V = \sum_{i=0}^V \binom{V}{i} z^i$$

$$(3) \quad \frac{1-z^V}{1-z} = \sum_{n=1}^V z^{n-1} = \sum_{n=0}^{V-1} z^n$$

Portanto:

$$(4) \quad Z_{gr}(V, T) = \sum_{i=0}^V z^i \binom{V}{i} \sum_{j=0}^{V-1} z^j = \sum_{i=0}^V \sum_{j=0}^{V-1} \binom{V}{i} z^{i+j}$$

$$= \sum_{n=0}^{2V-1} \sum_{j=0}^{V-1} \binom{V}{n-j} z^n \quad \text{com } n = i + j$$

Esta função de partição tem $2V-1$ raízes, sendo que V delas em $Z = -1$ e as outras $V-1$ no círculo unitário $|Z| = 1$.

Pela primeira relação de Mayer²⁸ temos:

$$(5) \quad Z_{gr}(V, T, z) = \exp [V \chi(V, T, z)]$$

onde, por definição:

$$(6) \quad \chi(V, T, z) = \frac{1}{V} \ln Z_{gr}(V, T, z)$$

Pode-se tomar o limite de χ quando o volume vai a infinito:

$$(7) \quad \chi(V, T, z) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_{gr}(V, T, z)$$

No caso do exemplo de Ford-Uhlenbeck:

$$(8) \quad \chi(V, z) = \frac{1}{V} \ln (1+z)^V \frac{(1-z)^V}{(1-z)}$$

$$(9) \quad \chi(V, z) = \ln (1+z) + \frac{1}{V} \ln \left(\frac{1-z}{1-z} \right)^V$$

Para $z < 1$:

$$(10) \quad \tilde{\chi}(z) = \lim_{V \rightarrow \infty} \chi(z) = \ln (1+z)$$

$$(11) \quad \frac{\partial \tilde{\chi}(z)}{\partial z} = \frac{1}{z+1} \quad \text{e} \quad \lim_{z \rightarrow 1} \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial z} = \frac{1}{2}$$

Para $z > 1$:

$$(12) \quad \tilde{\chi}(z) = \ln(1+z) + \ln z$$

$$(13) \quad \frac{\partial \tilde{\chi}(z)}{\partial z} = \frac{1}{z+1} + \frac{1}{z} \quad \lim_{z \rightarrow 1} \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial z} = \frac{3}{2}$$

Portanto, $\tilde{\chi}(z)$ é contínua ao longo do eixo positivo real, mas sua derivada tem uma descontinuidade - em $z=1$.

Para se determinar as equações de estado, utiliza-se as equações de Mayer generalizadas:

$$(14) \quad \frac{1}{v} = z_0 \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial z_0}$$

$$(15) \quad \frac{p}{kT} = \tilde{\chi}(z_0)$$

São analisadas três regiões de z , cujos valores correspondentes de v são determinados pela equação (13):

$$(16) \quad \begin{array}{lll} z < 1 & \rightarrow & v > 2 \\ z > 1 & \rightarrow & \frac{1}{2} < v < \frac{2}{3} \\ z = 1 & \rightarrow & 2 > v > \frac{2}{3} \end{array}$$

E para as equações de estado:

$$(17) \quad \frac{p}{kT} = \begin{cases} \ln \frac{v}{v-1} & v > 2 \\ \ln 2 & 2 > v > \frac{2}{3} \\ \ln \frac{v(1-v)}{(2v-1)^2} & \frac{2}{3} > v > \frac{1}{2} \end{cases}$$

Reescrevendo em termos da densidade,

$$\rho \equiv \frac{1}{v} :$$

$$(18) \quad \frac{p}{kT} = \begin{cases} \ln \frac{1}{1-\rho} & \rho < \frac{1}{2} \\ \ln 2 & \frac{1}{2} < \rho < \frac{3}{2} \\ \ln \frac{\rho-1}{(2-\rho)^2} & \frac{3}{2} < \rho < 2 \end{cases}$$

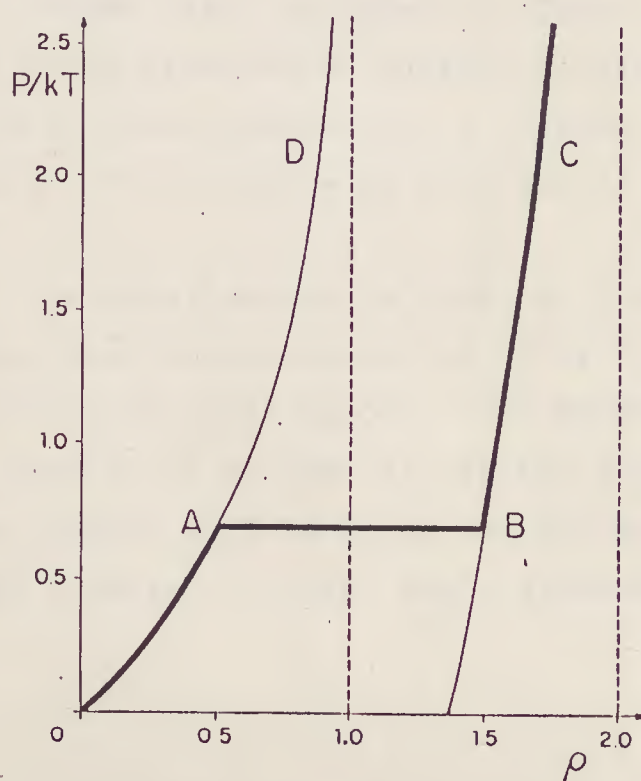


Gráfico (B.1): equação de estado do modelo de Ford-Uhlenbeck

A equação de estado para $\rho < \frac{1}{2}$ pode ser expandida em torno de $z=0$:

$$(19) \quad \frac{p}{kT} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \rho^m \equiv \rho \Pi(\rho)$$

$$(20) \quad \text{onde } \Pi(\rho) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} b_n z^n$$

$$b_n = \frac{1}{n+1}$$

A expressão (20) foi padeizada, e como são conhecidos todos os coeficientes desta expansão, pode-se construir Padés's até a ordem que se queira.

Até ordem $L+M=31$ ²⁷ não se encontrou nenhum ponto espinodal que apontaria para uma transição de fase.

Neste caso, os padés não foram capazes de contornar o polo da expansão da equação de estado para a fase gasosa em $\rho=1$. Mas, neste caso a equação de estado inicial, equação (18), consiste de três partes.

Os aproximantes de Padé não foram capazes de reunir estas três partes em uma só, a partir dos coeficientes da série da parte gasosa. Como espera-se que a transição de fase de um sistema de esferas duras seja descrita por uma equação do tipo da de van der Waals, a aplicação de padés a série do virial deste sistema ainda é promissora.

APÊNDICE C

APROXIMANTES DE LEVIN

Os aproximantes de Levin também representam a série por uma razão de polinômios. Dada a série:

$$(1) \quad F(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n Z^n ,$$

podemos escrever os seguintes aproximantes de Levin²⁹:

$$(2) \quad F[x;N] = \frac{P[x;N]}{Q[x;N]}$$

$$\text{onde } P[x;N] = \sum_{n=0}^{N-2} \alpha_n x^n$$

$$Q[x;N] = \sum_{n=0}^{N-1} \beta_{N-n} x^n$$

$$(3) \quad \alpha_n = \sum_{k=0}^n f_k \beta_{(N-n)+k}$$

$$\beta_n = (-1)^n \binom{N}{n} \frac{n^{N-1}}{f_{n-1}}$$

sendo que $N \cong n + 1$ e \underline{n} é a ordem em que a série foi truncada.

C.a. Aproximante de Levin para e^x

Sabemos que a expansão em série de potências da função e^x é dada por:

$$(4) \quad e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n$$

Para esta série construímos os seguintes a proximantes de Levin:

$$(5) \quad F[x;2] = \frac{2}{2-2x} = \frac{1}{1-x} \equiv [0/1]$$

$$(6) \quad F[x;3] = \frac{P[x;3]}{Q[x;3]} \quad \text{onde} \quad P[x;3] = \sum_{n=0}^1 \alpha_n x^n$$

$$Q[x;3] = \sum_{n=0}^2 \beta_{3-n} x^n$$

$$F[x;3] = \frac{6+2x}{6-4x+x^2} \equiv [1/2]$$

$$(7) \quad F[x;4] = \frac{P[x;4]}{Q[x;4]} \quad \text{onde} \quad P[x;4] = \sum_{n=0}^2 \alpha_n x^n$$

$$Q[x;4] = \sum_{n=0}^3 \beta_{4-n} x^n$$

$$F[x;4] = \frac{96+42x+6x^2}{96-54x+12x^2-x^3}$$

$$(8) \quad F[x;5] = \frac{P[x;5]}{Q[x;5]} \quad \text{onde} \quad P[x;5] = \sum_{n=0}^3 \alpha_n x^n$$

$$Q[x;5] = \sum_{n=0}^4 \beta_{5-n} x^n$$

$$F[x;5] = \frac{-15000 - 7320x - 1440x^2 - 120x^3}{-15000 + 7680x - 1620x^2 + 160x^3 - 5x^4}$$

Para analisar a rapidez de convergência destes aproximantes os calculamos no ponto $x = 1$. Deste modo podemos também comparar seu comportamento com o do padé.

Assim, temos:

$$\begin{aligned}
 (9) \quad F [1;2] &= \sqrt{e} \\
 F [1;3] &= 2.66666666 \\
 F [1;4] &= 2.716981132 \\
 F [1;5] &= 2.718269778
 \end{aligned}$$

Vemos que estes aproximantes convergem rapidamente, visto que o valor exato da função é $e=2.718281828$. É bom observar que um aproximante de Levin $F[x;N]$, utiliza os coeficientes da série original apenas até ordem $N-1$. Portanto, devemos comparar $F[1;4]$ com os padés da família de ordem 3, ou seja:

$$\begin{aligned}
 (10) \quad [3/0] &= 2.66666666 \\
 [1/2] &= 2.75000 \\
 [2/1] &= 2.66666666 \\
 [0/3] &= 3
 \end{aligned}$$

O aproximante $F[1;5]$, por sua vez, deve ser comparado com padés da família de ordem 4:

$$\begin{aligned}
 (11) \quad [4/0] &= 2.7083333 \\
 [3/1] &= 2.7222222 \\
 [2/2] &= 2.71428571 \\
 [1/3] &= 2.72727272 \\
 [0/4] &= 2.66666666
 \end{aligned}$$

Vemos que para um dado número de coeficienen

tes os aproximantes de Levin parecem fornecer resultados melhores que os padés.

C.b. Reprodução dos Coeficientes da Série Básica

Com este aproximante, fizemos os cálculos até $F[x;7]$ para uma série genérica e constatamos que, até esta ordem, estes aproximantes compartilham com os padés a propriedade de reproduzir exatamente os coeficientes da série original.

Segue um exemplo deste cálculo.

Dada a série original

$$(12) \quad G(x) = A_0 + A_1x + A_2x^2, \quad ,$$

podemos construir o seguinte aproximante de Levin:

$$(13) \quad F[x;3] = \frac{P[x;3]}{Q[x;3]}$$

$$(14) \quad \text{onde} \quad P[x;3] = \sum_{n=0}^1 \alpha_n x^n \quad \text{com} \quad \alpha_m = \sum_{k=0}^m A_k \beta_{3-m+k}$$

$$Q[x;3] = \sum_{n=0}^2 \beta_{3-n} x^n \quad \text{com} \quad \beta_m = \frac{(-1)^m}{A_{m-1}} \binom{3}{m} m^2$$

Portanto, os coeficientes dos polinômios que compõem este aproximante são:

$$(15) \quad \beta_1 = -\frac{3}{A_0} \quad \alpha_0 = -A_0 \frac{9}{A_2}$$

$$\beta_2 = \frac{12}{A_1} \qquad \alpha_1 = A_0 \frac{12}{A_1} - A_1 \frac{9}{A_2}$$

$$\beta_3 = -\frac{9}{A_2}$$

Substituindo em (13):

$$\begin{aligned} (16) \quad F[x; 3] &= \frac{\alpha_0 + \alpha_1 x}{\beta_3 + \beta_2 x + \beta_1 x^2} = \\ &= \frac{-\frac{9A_0}{A_2} + \left(12 \frac{A_0}{A_1} - 9 \frac{A_1}{A_2}\right)x}{-\frac{9}{A_2} + \frac{12}{A_1}x - \frac{3}{A_0}x^2} = \\ &= \frac{A_0 + \left[-\frac{12}{9} \frac{A_0 A_2}{A_1} + A_1\right] x}{1 - \left(\frac{12}{9} \frac{A_2}{A_1} x - \frac{3}{9} \frac{A_2}{A_0} x^2\right)} \end{aligned}$$

Expandindo o denominador:

$$\begin{aligned} (17) \quad \frac{1}{1 - \left(\frac{12}{9} \frac{A_2}{A_1} x - \frac{3}{9} \frac{A_2}{A_0} x^2\right)} &= 1 + \frac{12}{9} \frac{A_2}{A_1} x - \frac{3}{9} \frac{A_2}{A_0} x^2 + \left(\frac{12}{9} \frac{A_2}{A_1}\right)^2 x^2 - \\ &\quad - \frac{2 \times 3 \times 12}{9 \times 9} \frac{A_2^2}{A_1 A_0} x^3 \end{aligned}$$

Substituindo o resultado (17) em (16), obtemos:

$$\begin{aligned}
 (18) \quad F[x;3] &= A_0 + \frac{12}{9} \frac{A_0 A_2}{A_1} x + \left[A_0 \left(\frac{12}{9} \frac{A_2}{A_1} \right)^2 - \frac{3}{9} A_2 \right] x^2 - \\
 &- \frac{3 \times 12 \times 2}{9 \times 9} \frac{A_2^2}{A_1} x^3 + \left[A_1 - \frac{12}{9} \frac{A_0 A_2}{A_1} \right] x + \left[\frac{12}{9} A_2 - \frac{12 \times 12}{9 \times 9} \frac{A_0 A_2^2}{A_1^2} \right] x^2 + \\
 &+ \left(A_1 - \frac{12}{9} \frac{A_0 A_2}{A_1} \right) \left[\left(\frac{12}{9} \frac{A_2}{A_1} \right)^2 - \frac{3}{9} \frac{A_2}{A_0} \right] x^3
 \end{aligned}$$

Igualando os termos de mesma potência de x de $F[x;3]$ e $G(x)$, temos:

$$\begin{aligned}
 (19) \quad x^0 &: A_0 \\
 x^1 &: \frac{12}{9} \frac{A_0 A_2}{A_1} + A_1 - \frac{12}{9} \frac{A_0 A_2}{A_1} = A_1 \\
 x^2 &: \frac{12 \times 12}{9 \times 9} \frac{A_0 A_2^2}{A_1^2} - \frac{1}{3} A_2 + \frac{12}{9} A_2 - \frac{12 \times 12}{9 \times 9} \frac{A_0 A_2^2}{A_1^2} = A_2
 \end{aligned}$$

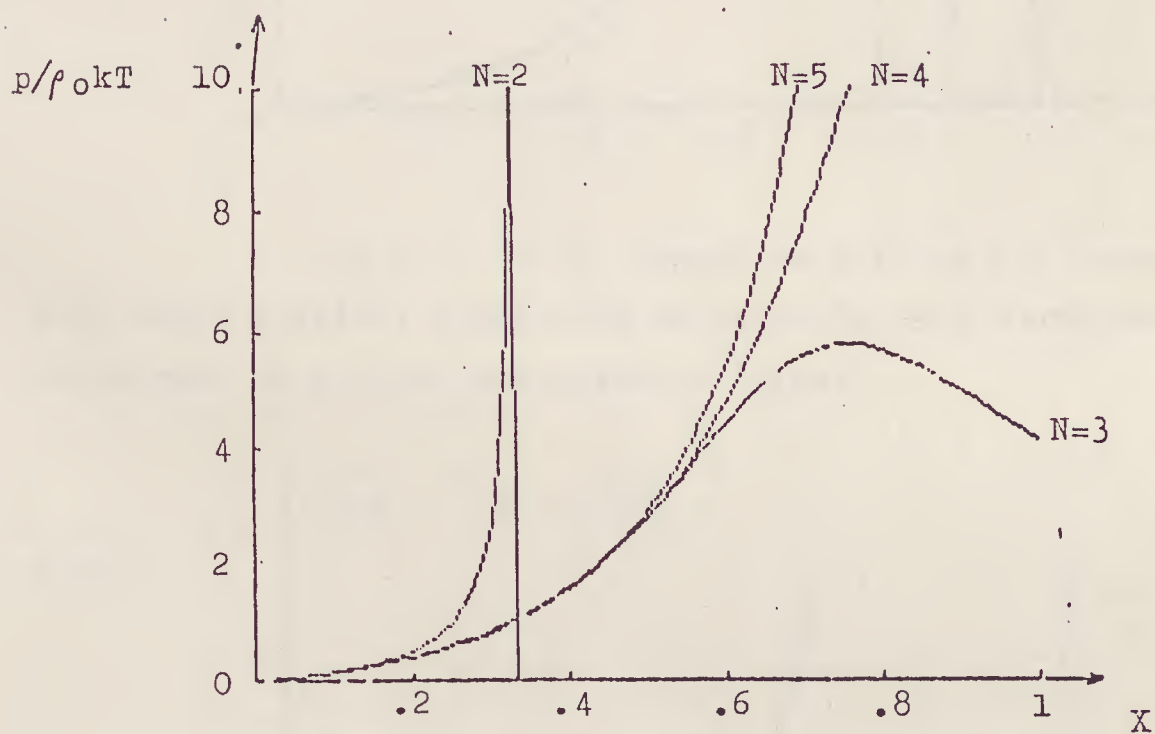
Este exemplo ilustra como podemos verificar a reprodução dos coeficientes da série pelo aproximante.

C.c Resultados dos Aproximantes de Levin para a Série do Virial

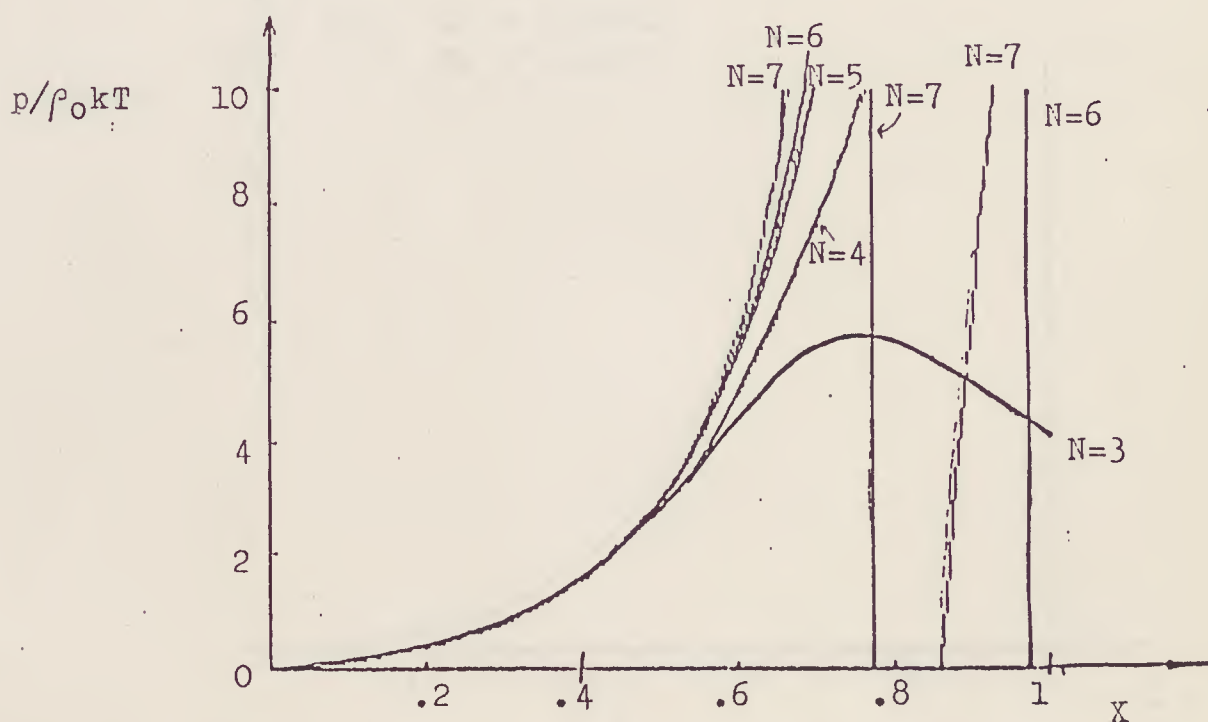
Calculamos os valores dos polos dos aproximantes de Levin construídos com os quatro primeiros coeficientes da série virial, isto é, aproximantes até $N = 5$.

N	Polos
2	0.3376
3	$1.2341 \pm 0.5519 i$
4	2.3376
	$0.8569 \pm 0.4285 i$
5	1.5755
	7.3626
	$0.9328 \pm 0.6323 i$

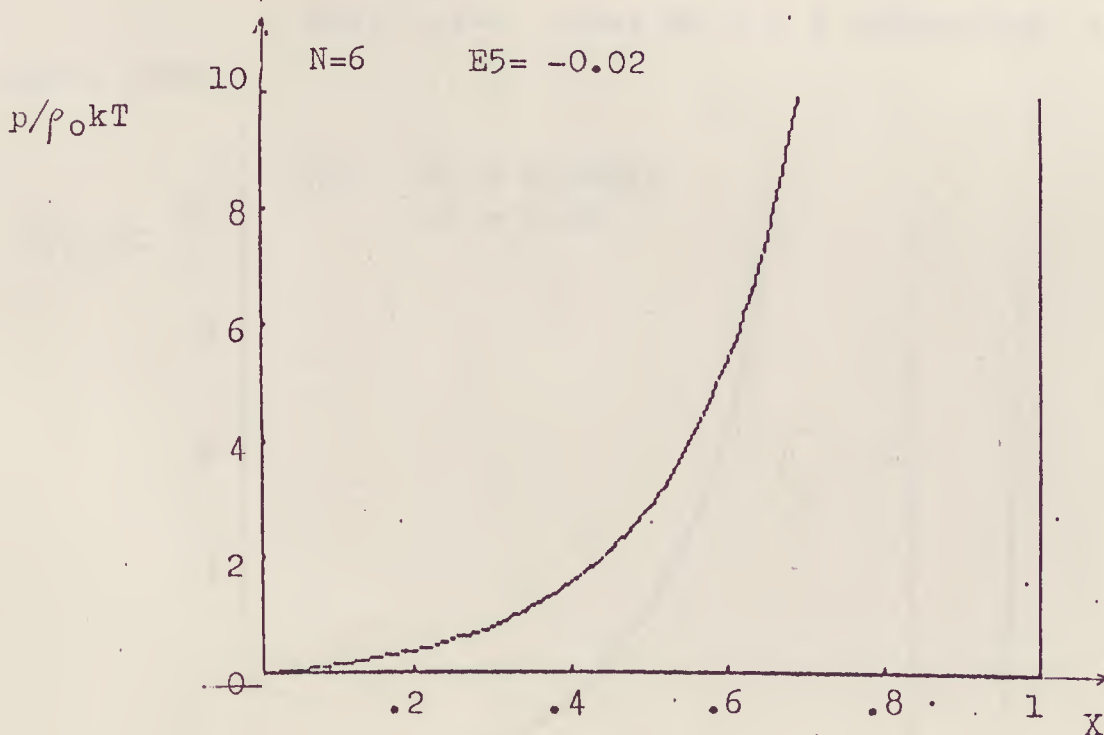
Segue o gráfico destes aproximantes:



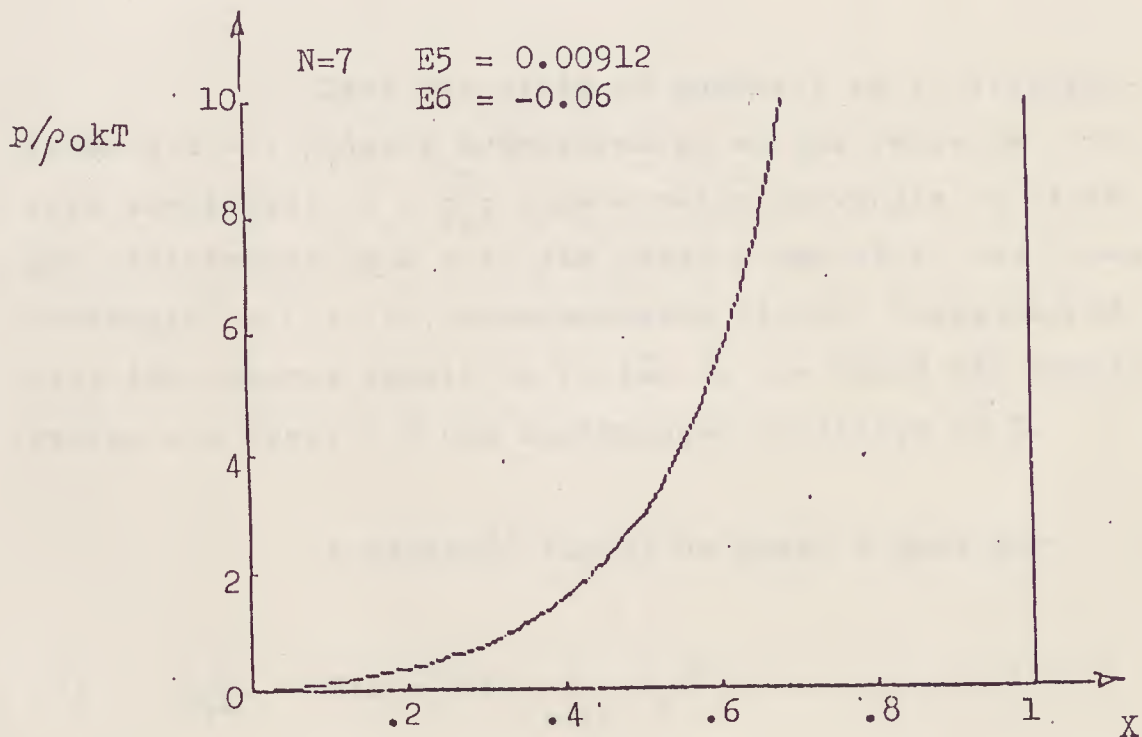
Incluindo o quinto ($N=6$) e sexto ($N=7$) coeficientes viriais, obtemos o gráfico abaixo. Observamos que para $N=6$ o aproximante tem um polo em $x \sim 0.98$ e para $N=7$, um polo em $x \sim 0.76$.



Se $E_5 = -0.02$, tem-se um polo em $x=1$ para $N=6$. Não é possível ajustar-se um valor de E_5 de forma que se obtenha um polo na densidade de Bernal.

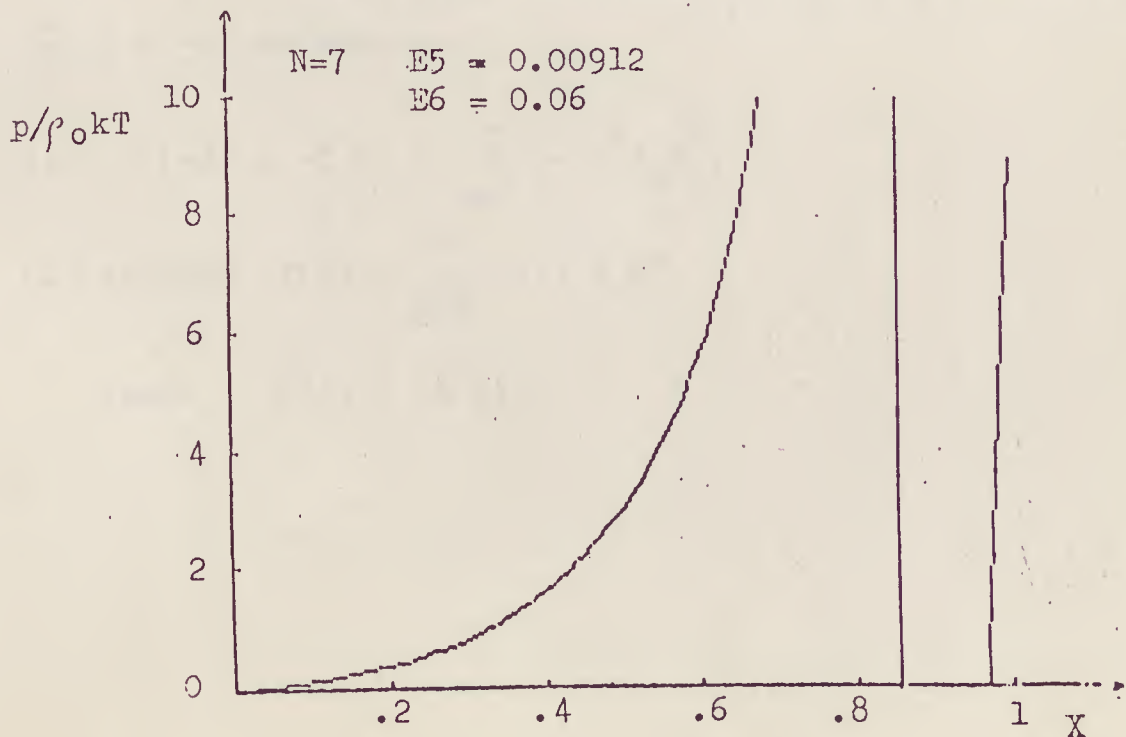


Pode-se ajustar um valor de E_5 e E_6 de tal modo que para $N=7$ se tenha um polo em $x = 1$.



Para $N=7$, temos um polo na densidade de Bernal quando tomamos $E_5 = 0.0912$ e $E_6 = 0.06$.

Neste caso, antes de $x = 1$ aparece um pequeno ramo.



APÊNDICE D

MÉTODO DE EULER NO TRATAMENTO DA SÉRIE DO VIRIAL

Dada uma série de potência em z , divergente em $Z = -1$, pode-se transformá-la em uma série de outras variáveis: $\xi = \frac{Z}{1+Z}$. Se a série convergia ou divergia rapidamente em $Z = 1$, ela passa a uma série que pode convergir em $\xi = 1/2$, moderadamente rápido. Estas duas séries têm valores iguais na região em que ambas são convergentes e a série ξ é uma continuação analítica em Z .

A expansão virial de Mayer é dada por:

$$(1) \quad \frac{p}{\rho_0 kT} = \Pi(Z) = Z \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n Z^n \right)$$

Com a aplicação do método de Euler desejamos obter a seguinte transformação:

$$(2) \quad \Pi(Z) = \frac{Z}{1+Z} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n \quad \text{onde} \quad \xi = \frac{Z}{1+Z}$$

Para tanto se faz inicialmente a substituição $Z \rightarrow -Z$, obtendo-se:

$$(3) \quad \Pi(-Z) = -Z \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n A_n Z^n \right]$$

$$(4) \quad \text{Fazendo } f(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n A_n Z^n, \quad ,$$

$$\text{temos } \Pi(Z) = -Z f(Z)$$

APÊNDICE D

MÉTODO DE EULER NO TRATAMENTO DA SÉRIE DO VIRIAL

Dada uma série de potência em z , divergente em $Z = -1$, pode-se transformá-la em uma série de outras variáveis: $\xi = \frac{Z}{1+Z}$. Se a série convergia ou divergia rapidamente em $Z = 1$, ela passa a uma série que pode convergir em $\xi = 1/2$, moderadamente rápido. Estas duas séries têm valores iguais na região em que ambas são convergentes e a série ξ é uma continuação analítica em Z .

A expansão virial de Mayer é dada por:

$$(1) \quad \frac{p}{\rho_0 kT} = \Pi(Z) = Z \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n Z^n \right)$$

Com a aplicação do método de Euler desejamos obter a seguinte transformação:

$$(2) \quad \Pi(Z) = \frac{Z}{1+Z} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n \quad \text{onde} \quad \xi = \frac{Z}{1+Z}$$

Para tanto se faz inicialmente a substituição $Z \rightarrow -Z$, obtendo-se:

$$(3) \quad \Pi(-Z) = -Z \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n A_n Z^n \right]$$

$$(4) \quad \text{Fazendo} \quad f(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n A_n Z^n, \quad ,$$

$$\text{temos} \quad \Pi(Z) = -Z f(Z)$$

O método será aplicado em $f(Z)$ de modo a obtermos $f(Z) = \frac{1}{1+Z} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n$. A substituição $Z \rightarrow -Z$ é conveniente porque o método de Euler se aplica bem a séries alternadas, como é o caso de $f(Z)$.

Inicia-se multiplicando ambos os lados de (4) por $(1+Z)$:

$$(5) \quad (1+Z) f(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} (1+Z)(-1)^n A_n Z^n$$

Desenvolvendo:

$$(6) \quad (1+Z) f(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n A_n Z^n + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n A_n Z^{n+1}$$

$$= A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n A_n Z^n + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n A_n Z^{n+1}$$

$$= A_0 + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n+1} A_{n+1} Z^{n+1} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n A_n Z^{n+1}$$

$$= A_0 + Z \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (A_n - A_{n+1}) Z^n$$

Definindo-se $\delta A = A_n - A_{n+1}$, temos:

$$(7) \quad f(Z) = \frac{A_0}{(1+Z)} + \xi \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \delta A_n Z^n$$

$$\text{onde} \quad \xi = \frac{Z}{1+Z}$$

Pode-se observar que $f(Z)$ ainda depende de Z e não de ξ como se deseja. Por isso se repete o procedimento anterior com o termo de $f(x)$ que apresenta esta dependência, e que será chamado $G(Z)$:

$$(8) \quad G(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \delta A_n Z^n$$

Multiplicando ambos os lados por $(1+Z)$:

$$(9) \quad (1+Z) G(Z) = \sum_{n=0}^{\infty} (1+Z) (-1)^n \delta A_n Z^n$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \delta A_n Z^n + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \delta A_n Z^{n+1}$$

$$= \delta A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \delta A_n Z^n + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \delta A_n Z^{n+1}$$

$$= \delta A_0 + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n+1} \delta A_{n+1} Z^{n+1} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \delta A_n Z^{n+1}$$

$$= \delta A_0 + Z \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n [\delta A_n - \delta A_{n+1}] Z^n$$

$$(10) \quad G(Z) = \frac{\delta A_0}{1+Z} + \xi \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \delta^2 A_n Z^n$$

onde $\xi = \frac{Z}{1+Z}$ $\delta^2 A_n = \delta A_n - \delta A_{n+1}$

$$(11) \quad \therefore f(Z) = \frac{\delta A_0}{1+Z} + \frac{\delta A_0}{1+Z} \xi + \xi^2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \delta^2 A_n Z^n$$

Utilizando este tratamento com todos os termos que apresentem dependência em Z , obtem-se:

$$(12) \quad f(Z) = \frac{1}{1+Z} [A_0 + \xi \delta A_0 + \xi^2 \delta^2 A_0 + \xi^3 \delta^3 A_0 + \dots]$$

Sabemos que: $\Pi(-Z) = -Z f(Z)$

e $Z = -x$, portanto:

$$\Pi(x) = x f(-x)$$

$$(13) \quad \Pi(x) = \frac{x}{1-x} (A_0 + \xi \delta A_0 + \xi^2 \delta^2 A_0 + \xi^3 \delta^3 A_0 + \dots)$$

$$\text{onde} \quad \xi = \frac{x}{x-1}$$

Os novos coeficientes desta série são dados em termos dos coeficientes da série de Mayer, do seguinte modo:

$$(14) \quad \delta A_n = A_n - A_{n+1}$$

$$(15) \quad \begin{aligned} \delta(\delta A_n) &= \delta A_n - \delta A_{n+1} = A_n - A_{n+1} - A_{n+1} + A_{n+2} \\ &= A_n - 2A_{n+1} + A_{n+2} \end{aligned}$$

$$(16) \quad \begin{aligned} \delta(\delta(\delta A_n)) &= \delta A_n - 2\delta A_{n+1} + A_{n+2} \\ &= A_n - A_{n+1} - 2A_{n+1} + 2A_{n+2} + A_{n+2} - A_{n+3} \\ &= A_n - 3A_{n+1} + 3A_{n+2} - A_{n+3} \end{aligned}$$

Generalizando:

$$(17) \quad \delta^q (A_n) = \sum_{p=0}^q (-1)^p \binom{q}{p} A_{n+p}$$

Explicitando os coeficientes da nova expansão:

$$(18.a) \quad \delta A_0 = A_0 - A_1 = B_{,1}$$

$$(18.b) \quad \delta^2 A_0 = A_0 - 2A_1 + A_2 - B_2$$

$$(18.c) \quad \delta^3 A_0 = A_0 - 3A_1 + 3A_2 - A_3 = B_3$$

$$(18.d) \quad \delta^4 A_0 = A_0 - 4A_1 + 6A_2 - 4A_3 + A_4 = B_4$$

$$(18.e) \quad \delta^5 A_0 = A_0 - 5A_1 + 10A_2 - 10A_3 + 5A_4 - A_5 = B_5$$

$$(18.f) \quad \delta^6 A_0 = A_0 - 6A_1 + 15A_2 - 20A_3 + 15A_4 - 6A_5 + \\ + A_6 = B_6$$

$$(18.g) \quad \delta^7 A_0 = A_0 + 21A_2 - 35A_3 + 35A_4 - 21A_5 + 7A_6 - \\ A_7 - 7A_1 = B_7$$

Estas expressões nos fornecem os seguintes valores numéricos para os coeficientes B_i 's:

$$(19) \quad B_0 = 1 \qquad B_4 = 0.711 \ 108 \ 155$$

$$B_1 = -1.961 \ 921 \ 959 \qquad B_5 = 0.017 \ 932 \ 620$$

$$B_2 = 0.559 \ 269 \ 638 \qquad B_6 = -0.324 \ 974 \ 210$$

$$B_3 = 1.109 \ 211 \ 436 \qquad B_7 = 9.963 \ 096 \ 500 - A_7$$

A busca do padé mais apropriado se deu pela derivada da equação de estado. Buscou-se o padé que gerasse em dois pontos esta derivada.

$$(20) \quad \Pi(x) = \frac{x}{1-x} \left[1 + \frac{x}{x-1} B_1 + \left(\frac{x}{x-1}\right)^2 B_2 + \dots \right]$$

$$= \frac{x}{1-x} \left[\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n B_n \left(\frac{x}{1-x}\right)^n \right]$$

Para o cálculo da derivada utiliza-se:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{x}{1-x}\right)^n = \frac{nx^{n-1}}{(1-x)^{n+1}}$$

$$(21) \quad \Pi'(x) = \frac{1}{(1-x)^2} \left[\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n B_n \left(\frac{x}{1-x}\right)^n \right] +$$

$$+ \frac{x}{1-x} \left[\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n B_n \frac{nx^{n-1}}{(1-x)^{n+1}} \right]$$

$$= \frac{1}{1-x} \left[\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n B_n \frac{x^n}{(1-x)^{n+1}} \right] + \frac{1}{1-x} \left[\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n B_n \frac{nx^n}{(1-x)^{n+1}} \right]$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n B_n x^n \frac{(1+n)}{(1-x)^{n+2}}$$

Multiplica-se a expansão por $(1-x)^{N+2}$, te-

mos:

$$(22) \quad (1-x)^{N+2} \Pi'(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n B_n x^n (1-x)^{N-n} (1+n)$$

Sabemos que:

$$(23) \quad (1-x)^{N-n} = \sum_{k=0}^{N-n} (-1)^k \binom{N-n}{k} x^k$$

Portanto:

$$(24) \quad (1-x)^{N+2} \Pi'(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n B_n (1+n) \sum_{k=0}^{N-n} (-1)^k \binom{N-n}{k} x^{k+n}$$

$$(25) \quad (1-x)^{N+2} \Pi'(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \sum_{k=0}^{N-n} \beta_k x^{n+k}$$

onde:

$$\alpha_n = (-1)^n B_n (1+n) \quad \beta_k = (-1)^k \binom{N-n}{k}$$

Pode-se efetuar uma mudança nos índices de soma $m = n+k$ de tal modo que quando $k=0$, $m=n$ e quando $k = N-n$, $m=N$.

Assim temos:

$$(26) \quad (1-x)^{N+2} \Pi'(x) = \sum_{n=0}^N \left[\sum_{n=0}^m \alpha_n \beta_{m-n} x^m \right] =$$

$$= \sum_{m=0}^N C_m^{(N)} x^m$$

onde:

$$(27) \quad C_m^{(N)} = \sum_{n=0}^m \alpha_n \beta_{m-n} = (-1)^m \sum_{n=0}^m (1+n) \binom{N-n}{m-n} B_n$$

Portanto:

$$(28) \quad \Pi'(x) = \frac{1}{(1-x)^{N+2}} \sum_{m=0}^N (-1)^m \left[\sum_{n=0}^m (1+n) \binom{N-n}{m-n} B_n \right] x^m$$

Esta equação tem um polo de ordem $N+2$ que multiplica todos os termos da somatória, o que foi obtido com a multiplicação dos dois lados da equação (21) por $(1-x)^{N+2}$. Na equação (21) cada coeficiente tem um polo de uma ordem e no cálculo do denominador comum estes coeficientes seriam rearranjados, o que já acontece na equação (28).

A expressão (27) mostra que os coeficientes $C_m^{(N)}$'s são dados em termos dos B_n 's. Cada $C_m^{(N)}$ inclui todos os B_n 's até B_m . Portanto, não é possível se calcular um coeficiente $C_m^{(N)}$ sem se conhecer o m -ésimo coeficiente B_m . Se são conhecidos os coeficientes do virial até B_7 , isto implica que o maior valor que m pode assumir é 7, isto é, $N = 7$.

Considerando-se $N=7$ e os valores de B_n 's expressos em (19), os coeficientes C_i 's são dados por:

$$\begin{aligned}
 (29) \quad C_0 &= 1 & C_4 &= -5.427\ 865\ 465 \\
 C_1 &= -3.076\ 156\ 082 & C_5 &= -16.267\ 722\ 88 \\
 C_2 &= -0.865\ 254\ 596 & C_6 &= 18.168\ 358\ 34 \\
 C_3 &= 11.039\ 768\ 46 & C_7 &= -84.275\ 89976 + 8A_7
 \end{aligned}$$

A derivada da equação de estado é dada neste caso por:

$$(30) \quad \Pi'(x) = \frac{1}{(1-x)^9} \sum_{m=0}^{\infty} C_m^{(7)} x^m = \frac{1}{(1-x)^9} [L/M](x)$$

REFERÊNCIAS

01. D. Mc.Quarrie, "Statistical Mechanics"; 2ª ed., Harper & Row Publishers (New York, 1976) cap. 1, pg. 1
02. C. A. Rogers, Proc. Lond. Math. Soc. 8, 609 (1958)
03. G. D. Scott & D. M. Kilgour, J. Phys. D2, 863 (1969)
04. E. J. Le Feure, Nature (London) 235, 20 (1972)
05. V. M. Visscher & J. E. Gubernatis, in "Dynamical Properties of Solids", editado por G. K. Horton & A. A. Maradudin; North-Holland (Amesterdam, 1980)
06. L. V. Woodcock, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 72, 1667 (1972)
07. W. G. Hoover & F. M. Rec, J. Chem. Phys. 49, 3609 (1968)
B. J. Alder & R. E. Wainwright, J. Chem. Phys. 33, 1439 (1960)
08. V. C. Aguilera-Navarro, R. F. T. Souza, M. de Llano, S. Mini, Physica 128B+C, 190 (1985)
- 8a. Regina F. T. Souza, IFT.TM, 60, 1984
09. Landau & Lifschitz in "Statistical Physics", vol. 5, Course of Theoretical Physics. Pergamon Press (London, 1959) cap. VIII, § 83
10. K. W. Kratky, Physica 87A, 584 (1977)

11. S. Katsura, Phys. Rev. 115, 1417 (1959)
12. J.J.Erpenbeck & W.W. Wood, J. Stat. Phys. 35, 321 (1984)
13. J.F. Lebowitz & O. Penrose, J. Math. Phys. 5, 841 (1964)
14. F.M. Ree, Phys. Rev. 155, 84 (1967)
15. K. Knopp, in "Infinite Sequences and Series" (Dover, 1956) pg. 99
16. J. E. Mayer & M. G. Mayer, in "Statistical Mechanics" (2ª edição) Willey (N.Y., 1977)
17. T. Morita, Prog. Theor. Phys. 20, 920 (1958)
18. N.F.Carnahan & K.E. Starling, J. Chem. Phys. 51, 635 (1960)
19. G.A. Baker Jr., in "Essencials of Padé Approximants", Academic Press (N.Y., 1975) cap. 1
20. G.A. Baker Jr. & P. Graves - Morist, "Padé Approximants" in "Enycl. of Math and its Aplications", editado por G.-C.Rota, Addison - Wesley (1981) vols. 13, 14
21. V.C. Aguilera-Navarro et al, J.Chem. Phys. 81, 1450 (1984)
22. V.C. Aguilera-Navarro et al, J.Stat. Phys. 32, 95 (1983)

23. V.C. Aguilera-Navarro et al, J. Chem. Phys. 76, 749 (1982)
24. W.W. Wood & Z.W. Salsburg, J. Chem. Phys. 37, 798 (1962)
25. L.V. Woodcock, J. Chem. Soc. Faraday 72, 731 (1976)
26. E. Thiele, J. Chem. Phys. 39, 474 (1963)
27. H.E. Stanley, in "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena" editado por W. Marshall & D.H. Wilkinson, Clarendon-Press (Oxford, 1971) cap.5
28. G.W. Ford & G.E. Uhlenbeck, in "Lectures in Statistical Mechanics" American Math. Soc. (Providence, 1963)
29. D. Levin, Intern. J. Computer Math, Seção B, vol. 3, 371 (1973)
30. A. Baram & M. Luban, Jour. of Phys.: Solid State Physics C12, L 659 (1979)

