



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**Θερμοδυναμική Ανάλυση Βασισμένη στην
Στατιστική Μηχανική και στην Θεωρία Κόμβων**

Ανδρουλάκη Ελένη

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επιβλέποντες: Σοφία Λαμπροπούλου, ΕΜΠ

Ιωάννης Οικονόμου, Δημόκριτος

Περιεχόμενα

Εισαγωγή

Κεφάλαιο 1: Στατιστική Μηχανική

- 1.1. Εισαγωγή
 - 1.2. Στατιστικά Σύνολα
 - 1.2.1. Η έννοια του στατιστικού συνόλου
 - 1.2.2. Μέση τιμή ιδιότητας στο στατιστικό σύνολο
 - 1.2.3. Το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο ($NV\mathcal{E}$)
 - 1.3. Το κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT)
 - 1.3.1. Στατιστικό βάρος κατανομής και υπολογισμός μέσης τιμής ιδιότητας
 - 1.3.2. Η μέθοδος της πιο πιθανής κατανομής
 - 1.3.3. Υπολογισμός των προσδιοριστέων πολλαπλασιαστών α και β
 - 1.3.4. Θερμοδυναμική σύνδεση
 - 1.4. Μη ιδανικά αέρια και η καταστατική εξίσωση
- Παράρτημα 1^ο κεφαλαίου

Κεφάλαιο 2. Θεωρία κόμβων – Πολυώνυμα γραφημάτων

- 2.1. Εισαγωγή στην Θεωρία Κόμβων
- 2.2. Μελέτη των κόμβων
 - 2.2.1. Ισοτοπία κόμβων
 - 2.2.2. Ταξινόμηση κόμβων
- 2.3. Το πολυώνυμο Kauffman bracket και το πολυώνυμο Jones
- 2.4. Στοιχεία της Θεωρίας Γραφημάτων
- 2.5. Κόμβοι και γραφήματα
- 2.6. Το χρωματικό και διχρωματικό πολυώνυμο
- 2.7. Το μοντέλο Ising
- 2.8. Το μοντέλο Potts
- 2.9. Θεωρία Κόμβων και Στατιστική Θερμοδυναμική

Κεφάλαιο 3. Μία μέθοδος υπολογισμού συντελεστών virial

- 3.1. Εισαγωγή
 - 3.2. Το μέγα-κανονικό στατιστικό σύνολο (μVT) και η σημασία της μέγα-κανονικής συνάρτησης επιμερισμού
 - 3.3. Υπολογισμός συντελεστών virial μέσω της μέγα-κανονικής συνάρτησης επιμερισμού
 - 3.4. Οι συντελεστές virial στο κλασσικό όριο
 - 3.5. Ανάλυση των 2-συνεκτικών γραφημάτων
- Παράρτημα 1 3^ο κεφαλαίου
Παράρτημα 2 3^ο κεφαλαίου

Βιβλιογραφία

Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία προσπαθήσαμε να απαντήσουμε σε δύο ερωτήματα: ‘Τι κοινό μπορεί να έχουν η Θεωρία Κόμβων και η Στατιστική Μηχανική;’ Και ‘αν όντως η σύνδεση υπάρχει, πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ακόμα πιο σύνθετα ζητήματα της Θερμοδυναμικής;’

Στο πρώτο ερώτημα η απάντηση έρχεται μέσω του γνωστού πολωνύμου Jones. Όπως θα δούμε, η τοπολογική αναλλοίωτη κόμβων είναι ταυτόχρονα και συνάρτηση διαμέρισης του μοντέλου Potts της Στατιστικής Μηχανικής. Η σχέση αυτή αναλύεται στο Κεφάλαιο 2 όπου αρχίζουμε με μία εισαγωγή στην Θεωρία Κόμβων, αναλύουμε την σχέση της με την Θεωρία Γραφημάτων και τα πολυώνυμα γραφημάτων και καταλήγουμε στην σύνδεση Θεωρίας Κόμβων και Στατιστικής Μηχανικής.

Στο Κεφάλαιο 1 δίνουμε τις κυριότερες έννοιες της Στατιστικής Μηχανικής, όπως την έννοια του στατιστικού συνόλου. Μέσα από την ανάλυση της έννοιας αυτής, ορίζουμε την συνάρτηση επιμερισμού (ή συνάρτηση διαμέρισης) και δείχνουμε πως η κεντρικής σημασίας αυτή συνάρτηση είναι ταυτόχρονα και η γέφυρα που συνδέει την Στατιστική Μηχανική με την Θερμοδυναμική.

Το Κεφάλαιο 3, είναι κατά κάποιο τρόπο, ο στόχος της διπλωματικής αυτής εργασίας. Μετά από την ανάλυση των δύο πρώτων κεφαλαίων, ερχόμαστε στο Κεφάλαιο 3 όπου προσπαθούμε να δώσουμε απάντηση στο δεύτερο ερώτημα που αρχικά θέσαμε. Μελετάμε τα μη ιδανικά αέρια και αναλύουμε την καταστατική εξίσωση virial. Προσπαθούμε με τα εργαλεία των δύο πρώτων κεφαλαίων να προσδιορίσουμε τους συντελεστές virial της καταστατικής εξίσωσης virial. Χρησιμοποιούμε την έννοια του μεγα-κανονικού στατιστικού συνόλου και της συνάρτησης διαμέρισης που ορίζεται σε αυτό για να καταλήξουμε σε μία βολική μορφή των συντελεστών virial. Κατόπιν, χρησιμοποιούμε στοιχεία της Θεωρίας Γραφημάτων για να μεταφράσουμε τους συντελεστές virial σε γραφήματα, οπότε να τους μελετήσουμε σαν γραφήματα. Καταλήγουμε σε μια προσπάθεια απλοποίησης του υπολογισμού των συντελεστών virial την οποία και εφαρμόζουμε για τους 7 πρώτους συντελεστές.

Συγκεκριμένα, τα γραφήματα των συντελεστών virial είναι 2-συνεκτικά γραφήματα που είναι υποσύνολο των συνεκτικών. Ισχυριζόμαστε ότι μπορούμε να παράγουμε όλα τα 2-συνεκτικά γραφήματα με n κορυφές από τα 2-συνεκτικά με $n-1$ κορυφές. Στην εργασία αυτή το αποδεικνύουμε αυτό για 2-συνεκτικά γραφήματα μέχρι και επτά κορυφές. Αν αυτό ισχύει για κάθε $n \in \mathbb{N}$, τότε απλοποιείται πολύ η διαδικασία υπολογισμού των συντελεστών virial.

Ευχαριστίες...

Οφείλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους επιβλέποντες καθηγητές μου, Κα Σοφία Λαμπροπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, και Κο Ιωάννη Οικονόμου, Ερευνητή Α΄ στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», για την συμβολή τους στην περάτωση της παρούσας εργασίας και για την εμπνευσμένη καθοδήγησή τους όλο αυτόν τον χρόνο της συνεργασίας μας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Κο Δώρο Θεοδώρου, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την συνεργασία του ως μέλος της Τριμελούς Επιτροπής.

Κεφάλαιο 1. Στατιστική Μηχανική

1.1. Εισαγωγή

Η *Στατιστική Μηχανική* είναι ο κλάδος της φυσικής που μελετά μακροσκοπικά συστήματα μέσω μικροσκοπικών ιδιοτήτων ή μοριακών καταστάσεων. Ο σκοπός της Στατιστικής Μηχανικής είναι η κατανόηση και η πρόβλεψη μικροσκοπικών μοριακών φαινομένων και ο υπολογισμός μακροσκοπικών ιδιοτήτων από τις ιδιότητες των ξεχωριστών μορίων που απαρτίζουν το σύστημα. Για πολλούς επιστήμονες η Στατιστική Μηχανική παρέχει τη συνταγή που τους επιτρέπει να υπολογίζουν τις ιδιότητες των φυσικών συστημάτων που μελετούν.

Η Στατιστική Μηχανική μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο κλάδους, ο ένας πραγματεύεται τα συστήματα σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, με τα οποία και θα ασχοληθούμε, και ο άλλος τα συστήματα που δεν βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας. Η διαχείριση συστημάτων σε ισορροπία συχνά αναφέρεται ως *Στατιστική Θερμοδυναμική*, αφού δημιουργεί μια γέφυρα μεταξύ Θερμοδυναμικής (ή Κλασική Θερμοδυναμική) και Μοριακής Φυσικής.

Για την μετάβαση από την μικροσκοπική μελέτη στην μακροσκοπική περιγραφή, η Στατιστική Θερμοδυναμική εισάγει μια μεθοδολογία που συνίσταται από δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η μελέτη του συστήματος στο μοριακό επίπεδο και εξάγονται οι νόμοι που διέπουν την συμπεριφορά του στο επίπεδο αυτό, χρησιμοποιώντας κυρίως αρχές Κβαντικής Μηχανικής. Στο δεύτερο στάδιο οι νόμοι αυτοί μετατρέπονται σε εξισώσεις που συνδέουν μοριακά χαρακτηριστικά του συστήματος με τις κύριες θερμοδυναμικές συναρτήσεις του. Από αυτές εξάγονται στην συνέχεια όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος όπως η καταστατική εξίσωση του συστήματος, με απλή εφαρμογή των νόμων της Κλασικής Θερμοδυναμικής.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα εισάγουμε τις βασικές αρχές και υποθέσεις της Στατιστικής Μηχανικής. Κατόπιν θα τις εφαρμόσουμε σε ένα σύστημα που έχει σταθερές τιμές όγκου (V) και αριθμού μορίων (N) και βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον. Θα εξάγουμε τη βασική σύνδεση μεταξύ των κβαντικών ενεργειακών επιπέδων διαθέσιμων σε ένα σύστημα με N μόρια και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του. Αυτή η σύνδεση επιτυγχάνεται όπως θα δούμε μέσω μιας συνάρτησης, που καλείται *συνάρτηση επιμερισμού* (partition function) και είναι κεντρικής σημασίας στην Στατιστική Μηχανική.

1.2. Στατιστικά Σύνολα

Επικαλούμαστε λοιπόν, το έργο του Αμερικανού φυσικού Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903). Η μοντέρνα έκδοση της προσέγγισής του είναι ότι για να υπολογιστεί η τιμή οποιασδήποτε ιδιότητας (για παράδειγμα της πίεσης), υπολογίζεται πρώτα η τιμή της ιδιότητας αυτής σε καθεμία από τις κβαντικές καταστάσεις οι οποίες είναι συνεπείς με τις λίγες παραμέτρους που είναι απαραίτητες για να προσδιοριστεί το σύστημα μακροσκοπικά και κατόπιν, υπολογίζεται η μέση τιμή αυτών. Στη συνέχεια απαιτούμε αυτή η μέση τιμή της ιδιότητας να αντιστοιχεί στην θερμοδυναμική ιδιότητα. Για παράδειγμα, απαιτούμε η μέση τιμή της ενέργειας να αντιστοιχεί στην θερμοδυναμική ενέργεια και η μέση τιμή της πίεσης να αντιστοιχεί στην θερμοδυναμική πίεση.

Αποδεικνύεται ότι ο υπολογισμός της μέσης τιμής μιας μηχανικής ιδιότητας μπορεί εύκολα να εκτελεστεί. Απαραίτητο εργαλείο για τους υπολογισμούς αυτούς είναι η έννοια του στατιστικού συνόλου.

1.2.1. Η έννοια του στατιστικού συνόλου

Θεμελιώδης έννοια στην Στατιστική Μηχανική είναι η έννοια του *στατιστικού συνόλου* που πρώτος εισήγαγε ο Gibbs. Είναι μία από τις σημαντικότερες έννοιες στην Στατιστική Μηχανική καθώς μας επιτρέπει να μελετούμε αδιαίρετα συστήματα σαν μια ολότητα, δηλαδή ως ένα σύνολο που δεν μπορούμε να το διαιρέσουμε σε μικρότερα υποσυστήματα. Παράδειγμα τέτοιου συστήματος είναι ένα σύνολο N αλληλεπιδρώντων σωματιδίων στην φύση. Η περίπτωση όπου τα N αυτά σωματίδια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους είναι πολύ σπάνια στην φύση, συνίσταται μόνο σε πολύ ειδικές περιπτώσεις υψηλής θερμοκρασίας και πολύ χαμηλής πίεσης, οπότε και μιλάμε για ιδανικά συστήματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως, το σύστημα των N σωματιδίων θα πρέπει να το μελετήσουμε σαν μια ολότητα.

Ένα *στατιστικό σύνολο* είναι μία συλλογή από έναν πολύ μεγάλο αριθμό συστημάτων, έστω \mathcal{A} , κάθε ένα κατασκευασμένο να είναι ένα αντίγραφο του προς μελέτη συστήματος σε κάποια θερμοδυναμική κατάσταση. Για παράδειγμα, έστω ότι ένα σύστημα έχει όγκο V , περιέχει N σωματίδια του ίδιου είδους, και είναι γνωστό ότι έχει συγκεκριμένη ενέργεια E . Τότε το στατιστικό σύνολο θα είχε έναν όγκο $\mathcal{A}V$, θα περιείχε $\mathcal{A}N$ μόρια, και θα είχε συνολική ενέργεια $\mathcal{E} = \mathcal{A}E$.

Τα «αντίγραφα» του αρχικού συστήματος, είναι ανεξάρτητα στοιχεία του συνόλου και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι το κάθε ένα αντίγραφο είναι μακροσκοπικά πανομοιότυπο με το σύστημα που μελετάμε. Αποτελούνται, για παράδειγμα, από τον ίδιο αριθμό και τα ίδια είδη σωματιδίων και βρίσκονται κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και όγκου. Διαφέρουν, όμως, τελείως μικροσκοπικά, μια και το καθένα αντιστοιχεί σε διαφορετική κβαντική κατάσταση του αρχικού συστήματος.

Οι τιμές των V και N , μαζί με το νόμο αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων, είναι αρκετά για να προσδιοριστούν από την εξίσωση του Schrödinger οι ιδιοτιμές της ενέργειας E_j που είναι διαθέσιμες στο σύστημα. Σε κάθε μία ενεργειακή στάθμη E_j θα αντιστοιχούν μία ή περισσότερες κβαντικές καταστάσεις j . Ο αριθμός των κβαντικών καταστάσεων $\Omega(E_j)$ που αντιστοιχούν σε ένα ενεργειακό επίπεδο E_j , ονομάζεται *τιμή εκφυλισμού*. Οι εξωτερικές παράμετροι όμως, όπως για παράδειγμα ο όγκος, επηρεάζουν τις κβαντικές καταστάσεις στις οποίες μπορούν να βρεθούν τα μόρια, αφού επηρεάζουν εν γένει τις εξισώσεις κίνησης των μορίων. Επομένως, από όλες τις δυνατές κβαντικές καταστάσεις, το σύστημα μπορεί να προσλαμβάνει μόνο εκείνες που είναι συμβατές με τους περιορισμούς που επιβάλλονται από τις εξωτερικές παραμέτρους. Αυτές οι ιδιοκαταστάσεις ονομάζονται *προσιτές καταστάσεις* του συστήματος.

Αντίστοιχα, έχουμε τον *αριθμό κατάληψης* a_j της προσιτής κβαντικής κατάστασης j να είναι ο αριθμός των συστημάτων του στατιστικού συνόλου που βρίσκονται στην ιδιοκατάσταση j . Το σύνολο των αριθμών κατάληψης $\{a_j\}$ καλείται *κατανομή* και ο προσδιορισμός της μας δίνει την *κατάσταση του στατιστικού συνόλου*. Συχνά σημειώνουμε το σύνολο $\{a_j\}$ σαν \mathbf{a} .

1.2.2. Μέση τιμή ιδιότητας στο στατιστικό σύνολο

Έστω A μια ιδιότητα του συστήματος και έστω A_j είναι η τιμή της ιδιότητας αυτής όταν το στατιστικό σύνολο βρίσκεται στην κατάσταση j , με αντίστοιχη κατανομή $\mathbf{a}=\{a_j\}$. Ορίζουμε ως μέση τιμή της ιδιότητας A πάνω στο στατιστικό σύνολο και την συμβολίζουμε με $\langle A \rangle$ την ποσότητα :

$$\langle A \rangle = \frac{a_0 A_0 + a_1 A_1 + \dots}{\mathcal{A}} = \frac{\sum_j a_j A_j}{\mathcal{A}} \quad (1.1)$$

όπου a_j είναι οι αντίστοιχοι αριθμοί κατάληψης του στατιστικού συνόλου.

1.2.3. Το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο ($NV\mathcal{E}$)

Έστω ένα απομονωμένο σύστημα με αριθμό μορίων N , όγκο V και ενέργεια E σταθερά. Με τον όρο απομονωμένο εννοούμε ότι το σύστημα δεν έχει καμία αλληλεπίδραση με το περιβάλλον του, δηλαδή δεν ανταλλάσσει με αυτό ούτε μάζα ούτε ενέργεια. Το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο που ορίζεται με βάση αυτό το απομονωμένο σύστημα θα έχει \mathcal{A} αντίγραφα του συστήματος, άρα θα έχει έναν όγκο $\mathcal{A}V$, θα περιέχει $\mathcal{A}N$ μόρια, και θα έχει συνολική ενέργεια $\mathcal{E}=\mathcal{A}E$. Και φυσικά οι τιμές αυτών θα είναι σταθερές. Είναι, δηλαδή, και αυτό ένα απομονωμένο σύστημα.

Κάθε ένα από τα συστήματα μέσα σε αυτό το στατιστικό σύνολο είναι ένα απομονωμένο κβαντομηχανικό σύστημα με N αλληλεπιδρώντα μόρια σε έναν χώρο με όγκο V και με ενέργεια E . Προφανώς, η ενέργεια E του αρχικού συστήματος είναι μία από τις διαθέσιμες σ' αυτό μέσω της εξίσωσης του Schrödinger και έχει μια τιμή εκφυλισμού $\Omega(E)$. Σ' αυτό το ενεργειακό επίπεδο αντιστοιχεί ένας αριθμός προσιτών κβαντικών καταστάσεων, κάθε μία από τις οποίες οφείλει να εμφανίζεται ίσες φορές στο στατιστικό σύνολο. Αυτή η ιδιότητα είναι γνωστή στην Στατιστική Μηχανική ως **αρχή των ίσων a priori πιθανοτήτων**. Με άλλα λόγια, κάθε απομονωμένο σύστημα (N , V και E σταθερά) έχει την ίδια πιθανότητα να βρίσκεται σε καθεμία από τις $\Omega(E)$ πιθανές προσιτές κβαντικές καταστάσεις.

Το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο ($NV\mathcal{E}$) είναι ιδιαίτερος χρήσιμο για θεωρητικές συζητήσεις. Για πιο πρακτικές εφαρμογές, ωστόσο, δεν θεωρούμε απομονωμένα συστήματα, αλλά συστήματα τα οποία έχουν την θερμοκρασία (T) σταθερή παρά την ενέργεια. Το στατιστικό σύνολο που χρησιμοποιείται πιο συχνά στη Στατιστική Θερμοδυναμική, και με το οποίο θα ασχοληθούμε στη συνέχεια, είναι το **κανονικό στατιστικό σύνολο**, στο οποίο το κάθε ξεχωριστό σύστημα έχει τον αριθμό μορίων N , τον όγκο V και την θερμοκρασία T σταθερά.

1.3. Το κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT)

Θεωρούμε ένα πειραματικό σύστημα με N , V και T τις ανεξάρτητες θερμοδυναμικές μεταβλητές του σταθερές. Μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα

στατιστικό σύνολο τέτοιων συστημάτων με τον ακόλουθο τρόπο. Εσωκλείουμε κάθε σύστημα σε έναν χώρο όγκου V με τοιχώματα που είναι θερμικά αγωγίμα αλλά στεγανά στην προσπέλαση των μορίων. Άρα, μπορεί να ανταλλάσσει ενέργεια με το περιβάλλον του αλλά όχι ύλη. Ολόκληρο το στατιστικό σύνολο των συστημάτων τοποθετείται σε έναν πολύ μεγάλο θερμό λουτρό σε θερμοκρασία T . Όταν επιτυγχάνεται ισορροπία, ολόκληρο το στατιστικό σύνολο βρίσκεται σε μια σταθερή θερμοκρασία T . Αφού κάθε σύστημα μπορεί να ανταλλάσσει ενέργεια αλλά όχι ύλη, κάθε ένα σύστημα του στατιστικού συνόλου έχει τις ίδιες σταθερές τιμές N , V και T .

Επειδή κανένα από τα συστήματα του κανονικού στατιστικού συνόλου δεν είναι απομονωμένο αλλά βρίσκεται σε μία σταθερή θερμοκρασία T , η ενέργεια του κάθε συστήματος δεν είναι σταθερή. Επομένως θα πρέπει να θεωρήσουμε ολόκληρο το φάσμα των ενεργειακών καταστάσεων για κάθε ένα μέλος του κανονικού στατιστικού συνόλου. Έστω ότι οι ιδιοτιμές της ενέργειας διαθέσιμες στο σύστημα είναι $E_1(N,V)$, $E_2(N,V)$, ..., διατεταγμένες έτσι ώστε $E_{j+1} \geq E_j$. Είναι σημαντικό να καταλάβουμε ότι κάθε ενέργεια, έστω E_i , επαναλαμβάνεται ανάλογα με τον εκφυλισμό της, δηλαδή, συμβαίνει $\Omega(E_i)$ φορές. Κάθε σύστημα μπορεί να βρίσκεται σε οποιαδήποτε από αυτές τις κβαντικές καταστάσεις.

Μπορούμε να περιγράψουμε μια κατάσταση ολόκληρου του στατιστικού συνόλου λέγοντας ότι a_1, a_2, a_3, \dots από τα συστήματα βρίσκονται στις καταστάσεις $1, 2, 3, \dots$, αντίστοιχα, με ενέργειες E_1, E_2, E_3, \dots . Επομένως, μπορούμε να περιγράψουμε κάθε μια κατάσταση του στατιστικού συνόλου γράφοντας :

Κατάσταση No.	1, 2, 3, ..., l ...
Ενέργεια	$E_1, E_2, E_3, \dots, E_l$
Αριθμός κατάληψης	$a_1, a_2, a_3, \dots, a_l, \dots$

Υπενθυμίζουμε ότι το σύνολο των αριθμών κατάληψης $\mathbf{a}=\{a_j\}$ καλείται κατανομή. Προφανώς, οι αριθμοί κατάληψης ικανοποιούν τις παρακάτω συνθήκες :

$$\sum_j a_j = \mathcal{A} \quad (1.2)$$

$$\sum_j a_j E_j = \mathcal{E} \quad (1.3)$$

Η πρώτη συνθήκη εκπροσωπεί όλα τα μέλη του στατιστικού συνόλου, και η δεύτερη αναπαριστά το γεγονός ότι ολόκληρο το κανονικό στατιστικό σύνολο είναι ένα απομονωμένο σύστημα, και ως εκ τούτου έχει μία συγκεκριμένη τιμή για την ενέργεια \mathcal{E} .

Αφού το κανονικό στατιστικό σύνολο έχει απομονωθεί από το περιβάλλον μέσω θερμικής μόνωσης, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την αρχή ίσων πιθανοτήτων για ολόκληρο το στατιστικό σύνολο. Στη μορφή που θέλουμε να την χρησιμοποιήσουμε εδώ, η αρχή ίσων πιθανοτήτων λέει ότι κάθε πιθανή κατάσταση του κανονικού στατιστικού συνόλου, δηλαδή, κάθε κατανομή αριθμού καταλήψεων a_1, a_2, \dots που είναι σύμφωνη με τις Εξ. (1.2) και (1.3) είναι εξίσου πιθανή και πρέπει να της δοθεί ίδιο στατιστικό βάρος όταν υπολογίζουμε μέσες τιμές ιδιοτήτων στο στατιστικό σύνολο.

1.3.1. Στατιστικό βάρος κατανομής και υπολογισμός μέσης τιμής ιδιότητας

Έστω $\mathbf{a}=\{a_j\}$ μια κατανομή αριθμών κατάληψης του κανονικού στατιστικού συνόλου που ικανοποιεί τις Εξ. (1.2) και (1.3). Ο αριθμός των διαφορετικών τρόπων που μπορεί να επιτευχθεί η κατανομή $\mathbf{a}=\{a_j\}$ είναι ο αριθμός των τρόπων που \mathcal{A} διακριτά αντικείμενα μπορούν να οργανωθούν σε σύνολα, τέτοια ώστε a_1 να βρίσκονται στο πρώτο σύνολο, a_2 να βρίσκονται στο δεύτερο, και δίνεται από την σχέση:

$$W(\mathbf{a}) = \frac{\mathcal{A}!}{a_1!a_2!a_3!\dots} = \frac{\mathcal{A}!}{\prod_k a_k!} \quad (1.4)$$

Ο αριθμός $W(\mathbf{a})$ ονομάζεται *στατιστικό βάρος της κατανομής*. Εάν το στατιστικό βάρος μιας κατανομής είναι μεγάλο, τότε η πιθανότητα εμφάνισής της είναι πολύ μεγάλη.

Γενικά, υπάρχουν πολλές κατανομές που είναι σύμφωνες με τις Εξ. (1.2) και (1.3). Σε κάθε κατανομή, a_j/\mathcal{A} είναι το κλάσμα των συστημάτων ή μελών του κανονικού στατιστικού συνόλου που βρίσκονται στην ενεργειακή κατάσταση j (με ενέργεια E_j). Η συνολική πιθανότητα P_j το σύστημα να βρίσκεται στην κβαντική κατάσταση j βρίσκεται παίρνοντας το μέσο όρο a_j/\mathcal{A} πάνω σε όλες τις επιτρεπτές κατανομές, δίνοντας ίσα στατιστικά βάρη σε καθεμία σύμφωνα με την αρχή ίσων πιθανοτήτων. Έτσι η P_j δίνεται από:

$$P_j = \frac{\bar{a}_j}{\mathcal{A}} = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a}) a_j(\mathbf{a})}{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a})} \quad (1.5)$$

Η γραφή $a_j(\mathbf{a})$ δηλώνει ότι η τιμή του a_j εξαρτάται από την κατανομή, και οι αθροίσεις είναι πάνω σε όλες τις κατανομές που ικανοποιούν τις Εξ. (1.2) και (1.3).

Αν η πιθανότητα P_j ένα σύστημα-μέλος του κανονικού στατιστικού συνόλου να βρίσκεται στην κβαντική κατάσταση j είναι γνωστή, τότε μπορεί να υπολογιστεί η μέση τιμή οποιασδήποτε ιδιότητας στο κανονικό στατιστικό από:

$$\bar{M} = \sum_j M_j P_j \quad (1.6)$$

όπου M_j είναι η τιμή του M στην κβαντική κατάσταση j . Επομένως, η συνταγή για τον υπολογισμό της μέσης τιμής οποιασδήποτε ιδιότητας στο κανονικό στατιστικό σύνολο δίνεται από τις Εξ. (1.5) και (1.6) και είναι, αρχικά, ολοκληρωμένη. Ωστόσο, οι αθροίσεις που βρίσκονται στις Εξ. (1.5) είναι πολύ δύσκολο να γίνουν μαθηματικά, και επομένως πρακτικά οι Εξ. (1.5) και (1.6) είναι πολύ δύσκολο να χρησιμοποιηθούν. Η λύση αυτού του προβλήματος έρχεται με την *μέθοδο της πιο πιθανής κατανομής*.

1.3.2. Η μέθοδος της πιο πιθανής κατανομής

Ο πολυωνυμικός συντελεστής $W(\mathbf{a})$ γνωρίζουμε ότι μεγιστοποιείται όταν εξισωθούν τα a_j (βλέπε Παράρτημα 1^{ov}). Επειδή όμως η κατανομή \mathbf{a} υπόκειται σε δύο περιορισμούς, τους (1.2) και (1.3), ο $W(\mathbf{a})$ θα μεγιστοποιείται σε ένα άλλο σύνολο των a_j , ωστόσο, η διασπορά των τιμών θα είναι μικρή. Έστω, λοιπόν, $\mathbf{a}^* = \{a_j^*\}$ το σύνολο των a_j το οποίο μεγιστοποιεί το W . Το εύρος τιμών του W γύρω από την μέγιστη τιμή του μπορεί να γίνει αυθαίρετα μικρό παίρνοντας τα a_j , δηλαδή το \mathcal{A} , αυθαίρετα μεγάλο. Συνεπώς, η τιμή του W στην Εξ. (1.4) σε οποιαδήποτε άλλη κατανομή εκτός της \mathbf{a}^* θα είναι αμελητέα. Συνεπώς, μπορούμε να γράψουμε :

$$P_j = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a}) a_j(\mathbf{a})}{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a})} = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{W(\mathbf{a}^*) a_j^*}{W(\mathbf{a}^*)} = \frac{a_j^*}{\mathcal{A}} \quad (\lim a_j \rightarrow \infty) \quad (1.7)$$

όπου a_j^* είναι η τιμή του a_j στην κατανομή \mathbf{a}^* που μεγιστοποιεί το $W(\mathbf{a})$. Συγκρίνοντας τις Εξ. (1.5) και (1.7) έχουμε :

$$P_j = \frac{\bar{a}_j}{\mathcal{A}} = \frac{a_j^*}{\mathcal{A}} \quad (1.8)$$

Επομένως, για να υπολογίσουμε τις πιθανότητες που χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό των μέσων τιμών στο κανονικό στατιστικό σύνολο, χρειάζεται μόνο να προσδιορίσουμε την κατανομή \mathbf{a}^* που μεγιστοποιεί το $W(\mathbf{a})$ υπό τους περιορισμούς (1.2) και (1.3), δηλαδή, την *πιο πιθανή κατανομή*. Μ' αυτό το πρόβλημα θα ασχοληθούμε στη συνέχεια.

Επομένως έχουμε τον πολυωνυμικό συντελεστή $W(\mathbf{a})$ και ψάχνουμε την κατανομή \mathbf{a}^* που μεγιστοποιεί το στατιστικό βάρος $W(\mathbf{a})$ υπό τους περιορισμούς (1.2) και (1.3). Έχουμε λοιπόν μια άμεση εφαρμογή της μεθόδου πολλαπλασιαστών Lagrange. Οι δύο περιορισμοί πολλαπλασιάζονται με τις σταθερές α και β (οι προσδιοριστέοι πολλαπλασιαστές Lagrange) και προστίθενται στην συνάρτηση $\ln W(\mathbf{a})$ αντί της $W(\mathbf{a})$. Κατόπιν, μηδενίζουμε τις πρώτες μερικές παραγώγους ως προς τα a_j :

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \left\{ \ln W(\mathbf{a}) - \alpha \sum_k a_k - \beta \sum_k a_k E_k \right\} = 0 \quad j = 1, 2, \dots \quad (1.9)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1.4) για το $W(\mathbf{a})$ και την προσέγγιση του Stirling για το $W(\mathbf{a})$:

$$\ln \mathcal{A}! = \mathcal{A} \ln \mathcal{A} - \mathcal{A} \quad (1.10)$$

(η οποία είναι ακριβής εδώ αφού κάθε ένα από τα a_j είναι αυθαίρετα μεγάλο), έχουμε:

$$-\ln a_j^* - \alpha - 1 - \beta E_j = 0 \quad j = 1, 2, \dots \quad (1.11)$$

ή :

$$\alpha_j^* = e^{-a'} e^{-\beta E_j} \quad j = 1, 2, \dots \quad (1.12)$$

όπου $a' = a + I$. Αυτό δίνει την αναμενόμενη κατανομή α_j^* συναρτήσεως των a και β .

1.3.3. Υπολογισμός των προσδιοριστέων πολλαπλασιαστών a και β

Αθροίζοντας και τα δύο μέλη της Εξ. (1.12) και χρησιμοποιώντας την Εξ. (1.2), έχουμε το a συναρτήσεως του β :

$$e^{-a'} = \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (1.13)$$

Και η Εξ. (1.8) γίνεται:

$$P_j = \frac{a_j^*}{\mathcal{A}} = \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}} \quad (1.14)$$

Αντικαθιστούμε στην Εξ. (1.6) παίρνοντας E_j να είναι η μηχανική ιδιότητα κι έχουμε:

$$\bar{E} = \bar{E}(N, V, \beta) = \frac{\sum_j E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}} \quad (1.15)$$

Έχουμε, βέβαια, απαιτήσει αυτή η μέση ενέργεια $\bar{E}(N, V, \beta)$ να αντιστοιχεί στην θερμοδυναμική ενέργεια E .

Μία άλλη πολύ σημαντική μηχανική ποσότητα, είναι η πίεση. Εάν το σύστημα βρίσκεται στην j -κατάσταση και E_j είναι η ενέργεια της κατάστασης αυτής, τότε $dE_j = -p_j dV$ είναι το έργο που δίνεται στο σύστημα όταν ο όγκος του αυξάνεται κατά dV (κρατώντας τον αριθμό των μορίων σταθερό). Οπότε, η πίεση του συστήματος στην κατάσταση j δίνεται από την σχέση :

$$p_j = - \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N \quad (1.16)$$

Επομένως, ο μέσος όρος του κανονικού στατιστικού συνόλου για το p_j είναι :

$$\bar{p} = \sum_j P_j p_j = - \frac{\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right) e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (1.17)$$

Απαιτούμε η \bar{p} να αντιστοιχεί στην θερμοδυναμική πίεση p .

Παρατηρούμε ότι ο παρονομαστής στις Εξ. (1.15) και (1.17) είναι ο ίδιος. Ονομάζουμε τον παρονομαστή $Q(N, V, \beta)$:

$$Q(N, V, \beta) = \sum_j e^{-\beta E_j(N, V)} \quad (1.18)$$

Το άθροισμα αυτό προέκυψε από τις εξισώσεις του κανονικού στατιστικού συνόλου και όπως θα δούμε παρακάτω, η συνάρτηση αυτή είναι η κεντρική συνάρτηση του κανονικού στατιστικού συνόλου, γνωστή ως **κανονική συνάρτηση επιμερισμού**. Η συνάρτηση αυτή θα μας δώσει και την σύνδεση μεταξύ Στατιστικής Μηχανικής και Θερμοδυναμικής.

Μέχρι στιγμής έχουμε δύο συσχετίσεις με την Θερμοδυναμική :

$$\begin{aligned} p &\leftrightarrow \bar{p} \\ E &\leftrightarrow \bar{E} \end{aligned} \quad (\text{απαιτήσεις συνόλου του Gibbs})$$

Η Εξ. (1.15) δίνει το E συναρτήσει του β . Θα σκεφτόταν, λοιπόν, κανείς ότι θα ήταν βολικό να λύναμε ως προς β και να είχαμε μια έκφραση του β συναρτήσει του E . Στην πράξη, όμως, αυτό είναι πολύ δύσκολο. Ευτυχώς, ο υπολογισμός του β δεν είναι τόσο δύσκολος, επομένως, είναι προτιμότερο να έχουμε το E συναρτήσει του β . Στην συνέχεια υπολογίζουμε την τιμή του β .

Αρχικά, παραγωγίζουμε το δύο μέλη της Εξ. (1.15) κρατώντας το N, V και β σταθερά:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{N, \beta} = -\bar{p} + \beta \bar{E} p - \beta \bar{E} p \quad (1.19)$$

όπου:

$$\bar{E} p = \frac{\sum_j p_j E_j e^{-\beta E_j}}{Q} = \frac{\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right) E_j e^{-\beta E_j}}{Q} \quad \text{και} \quad \bar{E} p = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{Q} \cdot \frac{\sum_j p_j e^{-\beta E_j}}{Q}$$

Κατόπιν, παραγωγίζουμε και τα δύο μέλη της Εξ. (1.17):

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \bar{E} p - \bar{E} p \quad (1.20)$$

αφού τα E_j εξαρτώνται μόνο από τα N και V κι όχι και από το β , όπως την \bar{E} . Συνδυάζοντας τώρα τις Εξ. (1.19) και (1.20) έχουμε:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{N,\beta} + \beta \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\bar{p} \quad (1.21)$$

Έχουμε την θερμοδυναμική καταστατική εξίσωση:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{T,N} - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{N,V} = -p \quad (1.22)$$

την οποία και ξαναγράφουμε συναρτήσει του $1/T$ αντί του T :

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{N,1/T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial 1/T}\right)_{N,V} = -p \quad (1.23)$$

Συγκρίνοντας τις Εξ. (1.21) και (2.23) συμπεραίνουμε ότι $\beta = \text{σταθερά}/T$. Συνήθως γράφουμε $\beta = 1/kT$, όπου k είναι η σταθερά του Boltzmann.

1.3.4. Θερμοδυναμική σύνδεση

Η συνάρτηση Q είναι η κεντρική στατιστική θερμοδυναμική συνάρτηση του κανονικού στατιστικού συνόλου (N , V και T σταθερά), καλείται **κανονική συνάρτηση επιμερισμού** [canonical (ensemble) partition function] και όπως είδαμε δίνεται από τον τύπο (Εξ. 1.18):

$$Q(N, V, \beta) = \sum_j e^{-E_j(N,V)/kT}$$

Η συνάρτηση επιμερισμού παρέχει μία γέφυρα μεταξύ των κβαντομηχανικών ενεργειακών καταστάσεων ενός μακροσκοπικού συστήματος και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του. Αν καταφέρουμε να υπολογίσουμε την Q συναρτήσει των N , V και T , τότε είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε κάθε θερμοδυναμική ιδιότητα συναρτήσει κβαντομηχανικών και μοριακών παραμέτρων. Βέβαια, εφόσον τα ενεργειακά επίπεδα E_j αναφέρονται σε ένα σύστημα με N μόρια, όπου το N μπορεί να είναι αυθαίρετα μεγάλο, φαίνεται πρακτικά αδύνατο να υπολογιστούν οι τιμές αυτές. Βέβαια, όπως θα δούμε παρακάτω, στο κεφάλαιο 3, το πρόβλημα αυτό ανάγεται στο πρόβλημα με 1, 2, 3 κτλ. μόρια.

Η πιο σημαντική σύνδεση μεταξύ Θερμοδυναμικής και συνάρτησης επιμερισμού είναι η εξίσωση που μας δίνει την *ελεύθερη ενέργεια του Helmholtz* A συναρτήσει του Q :

$$A(N, V, T) = -kT \ln Q(N, V, T) \quad (1.24)$$

Η ελεύθερη ενέργεια του Helmholtz A είναι η μόνη θερμοδυναμική συνάρτηση που είναι άμεσα ανάλογη του $\ln Q(N, V, T)$. Επιπλέον, οι ανεξάρτητες μεταβλητές του A είναι αυτές του κανονικού στατιστικού συνόλου. Πρακτικά, λοιπόν, μέσω της συνάρτησης

επιμερισμού Q μπορούμε άμεσα να υπολογίσουμε την ελεύθερη ενέργεια του Helmholtz A και μέσω αυτής οποιαδήποτε θερμοδυναμική συνάρτηση θέλουμε.

Ολοκληρώνουμε την σύνδεση μεταξύ Θερμοδυναμικής και κανονικού στατιστικού συνόλου παραθέτοντας τις παρακάτω εξισώσεις, οι οποίες απορρέουν από την (1.24) αν λάβουμε υπ' όψη ότι $A = E - TS$:

- Η Εξ. (1.15) για το \bar{E} μπορεί να γραφεί ως :

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.25)$$

- Επίσης, από την Εξ. (1.17) μπορούμε να πάρουμε :

$$\bar{p} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (1.26)$$

- Η εντροπία S συναρτήσει του Q δίνεται από :

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q \quad (1.27)$$

Έχουμε την ενέργεια E , την πίεση p και την εντροπία S συναρτήσει της συνάρτησης Q , επομένως, είναι δυνατός ο υπολογισμός οποιασδήποτε θερμοδυναμικής ιδιότητας συναρτήσει του Q .

Στον Πίνακα 1.1 που ακολουθεί εμφανίζονται συγκεντρωτικά οι εξισώσεις των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων συναρτήσει της συνάρτησης επιμερισμού του κανονικού στατιστικού συνόλου.

Κανονικό στατιστικό σύνολο, $Q(N, V, T)$

$$A = -kT \ln Q \quad (1.28)$$

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN \quad (1.29)$$

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.30)$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (1.31)$$

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (1.32)$$

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.33)$$

Πίνακας 1.1. Εκφράσεις θερμοδυναμικών ιδιοτήτων συναρτήσει της συνάρτησης επιμερισμού Q του κανονικού στατιστικού συνόλου.

1.4. Μη ιδανικά αέρια και η καταστατική εξίσωση

Στην Φυσική και την Θερμοδυναμική, η *καταστατική εξίσωση* είναι μια σχέση που περιγράφει την κατάσταση της ύλης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, όπως πίεση, όγκο, θερμοκρασία κτλ. Είναι μια εξίσωση ουσιώδους σημασίας στην μακροσκοπική μελέτη συστημάτων καθώς συνδέει μαθηματικά συναρτήσεις όπως η πίεση, ο όγκος, η θερμοκρασία και η εσωτερική ενέργεια. Η πιο μεγάλη χρησιμότητά της έγκειται στην ικανότητά της να προβλέπει την κατάσταση υγρών και αερίων, καθώς και αλλαγές φάσεων (phase transitions). Δηλαδή, τις τιμές πίεσης, χημικού δυναμικού και θερμοκρασίας που έχουμε υγροποίηση ενός αερίου ή στερεοποίηση ενός υγρού. Το ενδιαφέρον του φαινομένου της αλλαγής φάσης είναι ότι στις τιμές πίεσης, χημικού δυναμικού και θερμοκρασίας που παρατηρείται το φαινόμενο, το υγρό και το αέριο ή το υγρό και το στερεό (όπως πάγος – νερό) συνυπάρχουν έχοντας τις ίδιες τιμές σ' αυτές τις παραμέτρους.

Η πιο απλή καταστατική εξίσωση είναι ο νόμος των ιδανικών αερίων :

$$p = \rho kT \quad (1.34)$$

όπου p είναι η πίεση του αερίου, ρ η πυκνότητά του, T η θερμοκρασία του και k η σταθερά του Boltzmann. Στο όριο χαμηλών πυκνοτήτων, όλα τα αέρια προσεγγίζουν την συμπεριφορά ιδανικού αερίου. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι τα μόρια βρίσκονται συνεχώς πολύ μακριά το ένα από το άλλο και έτσι δε "νιώθουν" το διαμοριακό δυναμικό. Επομένως, η παραπάνω καταστατική εξίσωση είναι αρκετά ακριβής στην περιγραφή της συμπεριφοράς τους.

Τι γίνεται, όμως, όταν η θερμοκρασία μειώνεται ή η πίεση αυξάνεται; Τι γίνεται, δηλαδή, όταν η πυκνότητα αυξάνεται; Τότε τα μόρια βρίσκονται πιο κοντά το ένα στο άλλο και το διαμοριακό δυναμικό γίνεται πλέον υπολογίσιμο. Ο νόμος των ιδανικών αερίων αποτυγχάνει πλέον στο να υπολογίζει τις αλλαγές φάσεων των αερίων. Συνεπώς, ένα πλήθος εμπειρικών καταστατικών εξισώσεων έχει καταστρωθεί με σκοπό να περιγραφεί η απόκλιση του εκάστοτε αερίου από την ιδανική κατάσταση. Μέχρι στιγμής, δεν υπάρχει μία μορφή καταστατικής εξίσωσης που να υπολογίζει επακριβώς τις ιδιότητες όλων των ουσιών κάτω από οποιοσδήποτε συνθήκες.

Η πιο θεμελιώδης από τις διάφορες καταστατικές εξισώσεις, υπό την έννοια ότι έχει την πιο σωστή θεωρητική θεμελίωση, είναι η *καταστατική εξίσωση virial* (virial equation of state), που αρχικά προτάθηκε από τον Tiensen και αναπτύχθηκε από τους Karmenlingh – Onnes. Η καταστατική εξίσωση virial εκφράζει την απόκλιση από την συμπεριφορά του ιδανικού αερίου ως μία άπειρη δυναμοσειρά του ρ :

$$\frac{P}{kT} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots \quad (1.35)$$

όπου οι ποσότητες $B_2(T)$, $B_3(T)$, ... καλούνται αντίστοιχα *δεύτερος*, *τρίτος*, ... *συντελεστής virial* και εξαρτώνται μόνο από την θερμοκρασία του εκάστοτε αερίου κι όχι από πυκνότητα ή την πίεσή του.

Παράρτημα 1^{οο} κεφαλαίου

Κύριο λόγο στην μέχρι τώρα ανάλυση είχε ο πολυωνυμικός συντελεστής:

$$W(\mathbf{a}) = \frac{\mathcal{A}!}{a_1! a_2! a_3! \dots} = \frac{\mathcal{A}!}{\prod_k a_k!} \quad (1)$$

παίρνοντας τα a_j , δηλαδή το \mathcal{A} αυθαίρετα μεγάλο. Βρήκαμε την κατανομή που μεγιστοποιεί το $W(\mathbf{a})$ υπό τους περιορισμούς (1.2) και (1.3). Τι θα γινόταν όμως εάν δεν είχαμε τους περιορισμούς αυτούς; Το πρόβλημα τότε θα ήταν τελείως διαφορετικό, οι τιμές των a_j για τις οποίες το $W(\mathbf{a})$ θα έπαιρνε την μέγιστη τιμή του θα ήταν διαφορετικές. Αυτό δείχνει και την σπουδαιότητα των περιορισμών (1.2) και (1.3).

Χωρίς βλάβη της γενικότητας, θα λύσουμε το πρόβλημα για τον διωνυμικό συντελεστή $f(N_1) = N! / N_1! (N - N_1)!$. Ψάχνουμε λοιπόν, την τιμή του N_1 για την οποία ο διωνυμικός συντελεστής $f(N_1)$ μεγιστοποιείται. Εφόσον τα N και N_1 είναι αυθαίρετα μεγάλα, μπορούμε να τα θεωρούμε συνεχείς μεταβλητές. Εφόσον επίσης η συνάρτηση $\ln x$ είναι μονότονη, μπορούμε να μεγιστοποιήσουμε τον συντελεστή $f(N_1)$ απλά μεγιστοποιώντας την συνάρτηση $\ln f(N_1)$. Αυτό μας επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε την προσέγγιση του Stirling:

$$\ln x! = x \ln x - x \quad (2)$$

Το μέγιστο του $f(N_1)$ βρίσκεται τότε από τον μηδενισμό της πρώτης παραγώγου:

$$\frac{d \ln f(N_1)}{dN_1} = 0 \quad (3)$$

να είναι στο $N_1^* = N/2$. Η σειρά Taylor του $\ln f(N_1)$ γύρω από το σημείο $N_1^* = N/2$ είναι:

$$\ln f(N_1) = \ln f(N_1^*) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \ln f(N_1)}{dN_1^2} \right)_{N_1=N_1^*} (N_1 - N_1^*)^2 + \dots \quad (4)$$

Ο γραμμικός όρος $N_1 - N_1^*$ λείπει διότι η πρώτη παράγωγος του $\ln f(N)$ είναι μηδέν στο $N_1 = N_1^*$. Η δεύτερη παράγωγος στην παραπάνω εξίσωση είναι ίση με $-4/N$. Ωστόσο, εάν αγνοήσουμε τους όρους μεγαλύτερης τάξης, η Εξ. (4) γράφεται μορφή:

$$f(N_1) = f(N_1^*) \exp \left\{ -\frac{2(N_1 - N_1^*)^2}{N} \right\} \quad (5)$$

Η σύγκριση με την τυπική μορφή της συνάρτησης του Gauss:

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{(x-x^*)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (6)$$

δείχνει ότι η τυπική απόκλιση είναι της τάξης του $N^{1/2}$. Η Εξ. (5) επομένως, είναι μια καμπανοειδής καμπύλη με κέντρο στο $N_1^* = N/2$ κι έχει εύρος μερικά πολλαπλάσια του $N^{1/2}$. Ως γνωστό, η συνάρτηση Gauss τείνει στο μηδέν όταν το x διαφέρει από το x^* μερικά πολλαπλάσια του σ . Από την στιγμή που ενδιαφερόμαστε για μεγάλες μόνο τιμές του N_1 , περίπου της τάξεως του 10^{20} , έχουμε ουσιαστικά μια καμπανοειδή καμπύλη που περιέχεται μεταξύ $10^{20} \pm$ μερικά πολλαπλάσια του 10^{10} , η οποία αν σχεδιαστεί μοιάζει με την συνάρτηση δέλτα με κέντρο στο $N_1^* = N/2$.

Μέχρι τώρα δείξαμε ότι ο διωνυμικός συντελεστής μεγιστοποιείται στο σημείο $N_1 = N_2 = N/2$ ενώ στα υπόλοιπα σημεία είναι πρακτικά μηδέν. Την ίδια συμπεριφορά έχει και ο πολυωνυμικός συντελεστής. Αν έχουμε s N_j , ο πολυωνυμικός συντελεστής έχει ένα πολύ απότομο μέγιστο στο σημείο $N_1 = N_2 = \dots = N_s = N/s$. Το μέγιστο αυτό γίνεται ακόμα πιο απότομο καθώς οι τιμές των N_j μεγαλώνουν και ο διωνυμικός συντελεστής γίνεται η συνάρτηση δέλτα στο όριο $N_j \rightarrow \infty$, για κάθε j .

Κεφάλαιο 2. Θεωρία κόμβων – Πολυώνυμα γραφημάτων

Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε αφενός με την Θεωρία Κόμβων αφετέρου με πολυώνυμα γραφημάτων, με σκοπό να αναλύσουμε την σχέση ανάμεσα στη Θεωρία Κόμβων και στη Στατιστική Μηχανική. Κατόπιν θα προσπαθήσουμε να δώσουμε την σύνδεση όλων αυτών των πραγμάτων με την Στατιστική Θερμοδυναμική και τις εξισώσεις του πρώτου κεφαλαίου.

2.1. Εισαγωγή στην Θεωρία Κόμβων

Η *Θεωρία Κόμβων* είναι ένα πεδίο μιας ευρύτερης περιοχής των μαθηματικών, γνωστή ως *Τοπολογία*. Η Τοπολογία ασχολείται με τις ιδιότητες γεωμετρικών αντικειμένων που διατηρούνται ακόμα και μετά από συνεχείς αλλοιώσεις στην μορφή ή στο σχήμα των αντικειμένων αυτών. Τα αντικείμενα, δηλαδή, θεωρούνται ελαστικά παραμορφώσιμα. Για παράδειγμα, στην τοπολογία ο κύβος και η σφαίρα θεωρούνται όμοια αντικείμενα καθώς ο κύβος μπορεί να γίνει σφαίρα απλά στρογγυλεύοντας τις οκτώ κορυφές του και τις δώδεκα ακμές του. Κατά τον ίδιο τρόπο και οι κόμβοι θεωρούνται αντικείμενα παραμορφώσιμα, δηλαδή σαν να είναι φτιαγμένοι από ελαστικό υλικό.

Ένας κόμβος, αν και μαθηματικό αντικείμενο, μπορεί εύκολα να κατασκευαστεί από τον οποιοδήποτε με τη χρήση μιας κλωστής ή ενός σχοινού (για παράδειγμα, οι ναυτικοί κόμβοι). Είναι λοιπόν κάτι απτό, κάτι που εάν θελήσουμε να το μελετήσουμε μπορούμε ακόμα και να το κατασκευάσουμε, δεν είναι κάποιο κατασκεύασμα της φαντασίας μας, αλλά ένα αντικείμενο με υπόσταση. Αυτό ακριβώς είναι που κάνει τους κόμβους εύκολους στην κατανόηση τους και ίσως πιο απλούς από άλλα μαθηματικά αντικείμενα στην μελέτη τους.

Η πρώτη ενασχόληση με τους κόμβους γίνεται στις αρχές του δέκατου ένατου αιώνα. Πρόκειται για το Γερμανό μαθηματικό *Carl Frederic Gauss* (1775-1855) ο οποίος εκδήλωσε ενδιαφέρον για τα μαθηματικά αυτά αντικείμενα. Η συνεισφορά του στο χώρο χαρακτηρίζεται από το έργο "*Analysis Situs*" το οποίο ασχολείται με τις μαθηματικές διαφορές μεταξύ απλών και πιο σύνθετων κόμβων.

Στη συνέχεια και ο Άγγλος φυσικός *Lord Kelvin* (*William Thomson*, 1824-1907), καθηγητής στο Πανεπιστήμιο της Γλασκόβης, έδειξε ενδιαφέρον για τους κόμβους. Συγκεκριμένα, πίστευε πως το σύμπαν είναι γεμάτο με ένα αόρατο υγρό το οποίο και ονόμασε "*ether*" και ότι τα άτομα είναι στροβιλισμοί του υγρού σε σχήμα κόμβων. Έτσι, ένα σύμπλεγμα κόμβων απαρτίζει ένα σύνολο στοιχείων και διαφορετικοί κόμβοι αντιστοιχούν σε διαφορετικά στοιχεία της φύσης.

Η παραπάνω θεωρία του Kelvin ήταν που ενέπνευσε τον Σκωτσέζο φυσικό *Peter Guthrie Tait* (1831-1901) να κάνει μια μεγάλη μελέτη και ταξινόμηση των κόμβων, σε μια προσπάθεια να διακρίνει ποτέ δύο κόμβοι είναι "διαφορετικοί". Είναι αξιοσημείωτο ότι αν η θεωρία του Kelvin είχε αποδειχτεί σωστή, τότε η ταξινόμηση του Tait θα ήταν η βάση για έναν απεριόριστο πίνακα στοιχείων. Η θεωρία του Kelvin όμως αργότερα κατέρρευσε, αφού αναπτύχθηκαν νέες ιδέες σχετικά με την ταξινόμηση των στοιχείων της ύλης. Έτσι, η θεωρία κόμβων άρχισε να εγκαταλείπεται μέχρι το 1950. Ήταν η περίοδος οι *James Watson* και *Francis Crick* (1953) ανακάλυψαν πως το DNA είχε σχήμα διπλής έλικας.

2.2. Μελέτη των κόμβων

Πώς ορίζεται όμως ένας κόμβος μαθηματικά;

Ορισμός 2.1: Ένας *κόμβος* είναι η εικόνα μιας *εμφύτευσης* f του κύκλου S^1 στον \mathbb{R}^3 :

$$f : S^1 \rightarrow \mathbb{R}^3$$

Εμφύτευση είναι μια συνάρτηση f , ένα προς ένα και συνεχής, έτσι ώστε να υπάρχει η αντίστροφη της f^{-1} .

Χαρακτηριστικά παραδείγματα κόμβων είναι:



Ο κόμβος trefoil



Ο κόμβος figure-eight

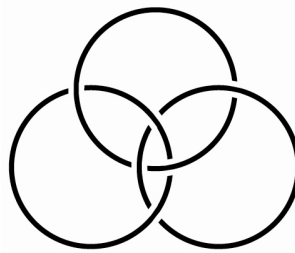
Επαγωγικά έχουμε και την έννοια του *κρίκου*:

Ορισμός 2.2: Ένας *κρίκος* με n συνιστώσες είναι η εικόνα μιας εμφύτευσης f n αντιγράφων του κύκλου S^1 στον \mathbb{R}^3 :

$$f : \underbrace{S^1 \cup \dots \cup S^1}_n \rightarrow \mathbb{R}^3$$



κρίκος Hopf



δακτύλιοι Borromean

π.χ

Δηλαδή, ένας κόμβος είναι μία συνεχής κλειστή καμπύλη στον \mathbb{R}^3 χωρίς αυτοτομές, ενώ ένας κρίκος συντίθεται από ένα σύνολο τέτοιων καμπύλων. Στην συνέχεια πάντως, με τον όρο "κόμβος" θα αναφερόμαστε είτε σε κόμβο είτε σε κρίκο.

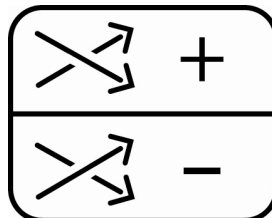
Ενώ οι κόμβοι είναι αντικείμενα του χώρου, η μελέτη τους γίνεται μέσω των κανονικών προβολών τους στο επίπεδο. Η εικόνα μιας τέτοιας προβολής καλείται *διάγραμμα*. Επειδή όμως ένας κόμβος έχει διάφορες προβολές στο επίπεδο, ένα διάγραμμά του είναι τέτοιο ώστε τα σημεία τομής να είναι μόνο διπλά και πεπερασμένα και να δίνουν την πληροφορία "πάνω" ή "κάτω". Τα διπλά σημεία λέγονται *διασταυρώσεις* και οι δύο τύποι διασταυρώσεων είναι οι εξής :



Ένα διάγραμμα κόμβου δεν επιτρέπεται να περιέχει πολλαπλά σημεία προβολής ή σημεία επαφής ή σημεία αναστροφής. Δεν επιτρέπονται, δηλαδή, οι παρακάτω καταστάσεις :



Ορισμός 2.3: Ένας κρίκος θα λέγεται *προσανατολισμένος* εάν σε κάθε συνιστώσα του δοθεί μία κατεύθυνση. Τότε, σε κάθε διασταύρωση θα αντιστοιχεί ένας από τους παρακάτω προσανατολισμούς :



2.2.1. Ισοτοπία κόμβων

Έστω ότι έχουμε δύο διαγράμματα του ίδιου κόμβου. Εάν χρησιμοποιήσαμε σχοινί για να φτιάξουμε τον κόμβο που αντιστοιχεί στην πρώτη προβολή, τότε θα πρέπει να είμαστε ικανοί να μετασχηματίσουμε το σχοινί, χωρίς να το κόψουμε, με τέτοιο τρόπο ώστε να πάρουμε και το δεύτερο διάγραμμα. Αυτή η αλλαγή στο σχοινί, δηλαδή, η κίνηση του σχοινοῦ στον τρισδιάστατο χώρο χωρίς να το αφήσουμε να κοπεί, καλείται *πλήρης ισοτοπία* (ambient isotopy). Ο όρος "ισοτοπία" αναφέρεται στον συνεχή μετασχηματισμό του σχοινοῦ, ενώ ο όρος "πλήρης" αναφέρεται στο γεγονός ότι το σχοινί αλλάζει σχήμα μέσα στον τρισδιάστατο χώρο στον οποίο βρίσκεται. Στην πλήρη

ισοτοπία, δεν επιτρέπεται να συρρικνώσουμε ένα τμήμα του κόμβου σε ένα σημείο έτσι ώστε να χαθεί τοπικά ο κόμβος (Σχήμα 1).

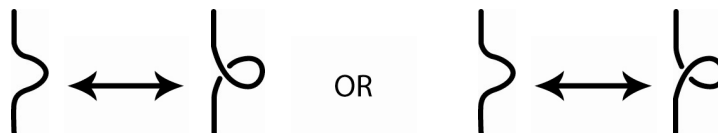
Ορισμός 2.4: Δύο κόμβοι K_1, K_2 λέγονται *ισοτοπικοί* (συμβολισμός $K_1 \sim K_2$) όταν υπάρχει ένας ομοιομορφισμός f του \mathbb{R}^3 στον εαυτό του, δηλαδή μία ένα προς ένα, επί και αμφισυνεχής απεικόνιση, τέτοια ώστε $f(K_1) = K_2$.



Σχήμα 1. Δεν επιτρέπεται να συρρικνώσουμε ένα κομμάτι του κόμβου σε ένα σημείο.

Η αλλαγή ενός διαγράμματος κόμβου καλείται *ισοτοπία επιπέδου* (planar isotopy) εάν η αλλαγή αυτή γίνεται εντός του επιπέδου στο οποίο βρίσκεται το διάγραμμα. Μία ισοτοπία κόμβων στο χώρο, σε επίπεδο διαγραμμάτων μεταφράζεται σε ισοτοπία επιπέδου και κινήσεις Reidemeister.

Μια *κίνηση Reidemeister* είναι ένας από τους τρεις τρόπους να αλλάξει ένα διάγραμμα ενός κόμβου έτσι ώστε να αλλάξει και η σχέση μεταξύ των διασταυρώσεων. Η *κίνηση Reidemeister I* μας επιτρέπει να προσθέσουμε ή να αφαιρέσουμε μια θηλιά σε έναν κόμβο, όπως το Σχήμα 2. Υποθέτουμε ότι το διάγραμμα παραμένει αμετάβλητο εκτός από την αλλαγή που φαίνεται στο σχήμα. Η *κίνηση Reidemeister II* μας επιτρέπει είτε να προσθέσουμε δύο διασταυρώσεις είτε να αφαιρέσουμε δύο διασταυρώσεις όπως το Σχήμα 3. Η *κίνηση Reidemeister III* μας επιτρέπει να μετατοπίσουμε ένα τμήμα του κόμβου από τη μια μεριά μιας διασταύρωσης στην άλλη μεριά της διασταύρωσης, όπως στο Σχήμα 4.



Σχήμα 2. Κίνηση Reidemeister I



Σχήμα 3. Κίνηση Reidemeister II

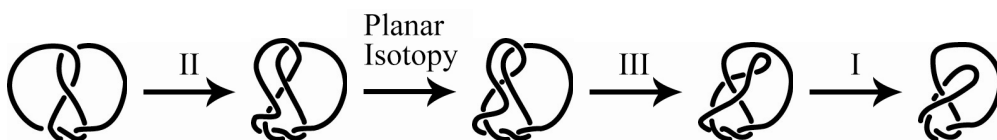


Σχήμα 4. Κίνηση Reidemeister III

Ο Γερμανός μαθηματικός *Kurt Reidemeister* (1893-1971) απέδειξε το 1926 ότι εάν έχουμε δύο διαφορετικά διαγράμματα του ίδιου κόμβου, μπορούμε να πάρουμε το ένα διάγραμμα από το άλλο μέσω μιας σειράς κινήσεων Reidemeister και ισοτοπιών επιπέδου. Για παράδειγμα, τα δύο διαγράμματα του Σχήματος 5 αντιστοιχούν στον ίδιο κόμβο. Επομένως, σύμφωνα με τον Reidemeister υπάρχει μια αλληλουχία κινήσεων Reidemeister που μας πηγαίνουν από το ένα διάγραμμα το άλλο. Στο Σχήμα 6 φαίνεται μια τέτοια αλληλουχία που μας δίνει αυτήν την ισοδυναμία.



Σχήμα 5. Δύο διαγράμματα του ίδιου κόμβου.



Σχήμα 6. Κινήσεις Reidemeister.

Η δύναμη του θεωρήματος Reidemeister έγκειται στο ότι για την μελέτη κόμβων ως προς την ισοτοπία, περνάμε στο επίπεδο αντί για τον τρισδιάστατο χώρο και η ισοτοπία πραγματοποιείται με διακριτές κινήσεις.

Ένα άλλο είδος ισοτοπίας είναι η κανονική ισοτοπία που πραγματοποιείται μέσω των κινήσεων Reidemeister I και II. Εάν μεταξύ δύο κόμβων ισχύουν και οι τρεις κινήσεις Reidemeister τότε εξασφαλίζεται η πλήρης ισοτοπία.

2.2.2. Ταξινόμηση κόμβων

Η πλήρης ταξινόμηση των κόμβων, δηλαδή, η καταγραφή όλων των διαφορετικών μεταξύ τους κόμβων είναι ένα ανοικτό πρόβλημα, που απασχολεί τους μαθηματικούς που ασχολούνται με την τοπολογία χαμηλών διαστάσεων. Πλήρης ταξινόμηση σημαίνει να δοθεί ένας αντιπρόσωπος από κάθε δυνατή κλάση ισοτοπίας. Το ερώτημα εάν δύο κόμβοι είναι ισοτοπικοί γίνεται εξαιρετικά δύσκολο να απαντηθεί ελέγχοντας τον ορισμό της ισοτοπίας όσο αυξάνεται ο αριθμός διασταυρώσεων. Γίνεται λοιπόν απαραίτητη η εύρεση μιας έννοιας που θα μας εξασφαλίζει την ισοτοπία δύο

οποιαδήποτε κόμβων και θα είναι εύκολη στην χρήση της. Η απάντηση έρχεται με την έννοια της *αναλλοίωτης κόμβων*, που δεν είναι τίποτε άλλο από μία απεικόνιση :

Ορισμός 2.5: Μία απεικόνιση I από το σύνολο των κόμβων σε κάποιο άλλο σύνολο (π.χ. αριθμών, πολυωνύμων) λέγεται *αναλλοίωτη ισοτοπίας* εάν :

$$K_1 \sim K_2 \Rightarrow I(K_1) = I(K_2) \quad (2.1)$$

Προφανώς, αν $I(K_1) \neq I(K_2)$ τότε $K_1 \not\sim K_2$, δηλαδή μπορούμε να ξεχωρίσουμε τους δύο κόμβους. Όμως, αν $I(K_1) = I(K_2)$ τότε δεν μπορούμε να αποφανθούμε εάν $K_1 \sim K_2$ ή $K_1 \not\sim K_2$.

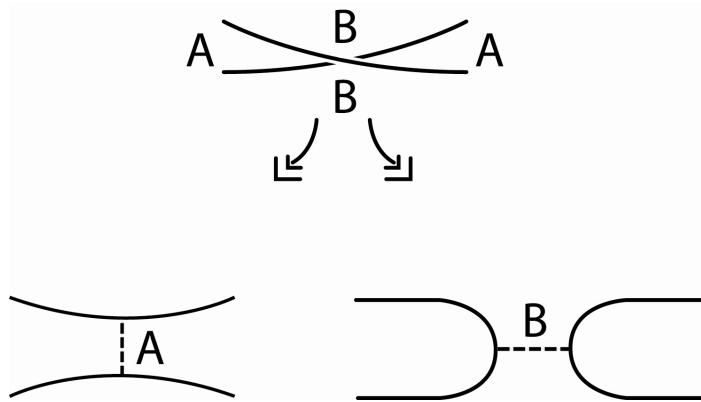
Ο πιο επιτυχημένος και ενδιαφέρων τρόπος να ξεχωρίζουμε κόμβους είναι μέσω των πολυωνύμων. Σε κάθε κόμβο αντιστοιχούμε κάποιο πολυώνυμο μέσω ενός διαγράμματος του κόμβου και σε διαφορετικά διαγράμματα του ίδιου κόμβου αντιστοιχούμε το ίδιο πολυώνυμο. Άρα, το πολυώνυμο είναι μια αναλλοίωτη του κόμβου. Εάν για δύο κόμβους πάρουμε διαφορετικά πολυώνυμα, τότε ξέρουμε αμέσως ότι οι δύο κόμβοι είναι διαφορετικοί. Για να είναι, όμως, μια απεικόνιση κόμβων σε πολυώνυμα αναλλοίωτη θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη των κινήσεων Reidemeister.

Το πρώτο πολυώνυμο που συνδέθηκε με τους κόμβους κατασκευάστηκε από τον J. Alexander περίπου το 1928, και ήταν τότε πολύ καλό στο να ξεχωρίσει κόμβους μεταξύ τους. Για τον λόγο αυτό, το πολυώνυμο αυτό χρησιμοποιήθηκε ευρέως από τους μαθηματικούς. Το 1984, ο Vaughan Jones, ένας μαθηματικός από την Νέα Ζηλανδία, κατασκεύασε ένα καινούργιο πολυώνυμο για κόμβους χρησιμοποιώντας τη θεωρία αλγεβρών von Neumann. Το πολυώνυμο Jones αποδείχθηκε μια νέα πολύ ισχυρή αναλλοίωτη κόμβων, που χάρη σ' αυτήν δύο ξένες μεταξύ τους περιοχές έρευνας, η Θεωρία Κόμβων και η Στατιστική Μηχανική, συσχετίστηκαν άμεσα. Αυτή τη σύνδεση θα αναπτύξουμε παρακάτω, αφού πρώτα μελετήσουμε τον τρόπο σχηματισμού του πολυωνύμου Kauffman bracket, από το οποίο προκύπτει το πολυώνυμο Jones.

2.3. Το πολυώνυμο Kauffman bracket και το πολυώνυμο Jones

Η κατασκευή του πολυωνύμου bracket του Kauffman είναι μια διαδικασία κατά την οποία σε ένα διάγραμμα κόμβου K αντιστοιχεί ένα πολυώνυμο $\langle K \rangle$ τριών μεταβλητών: A , B και d . Το πολυώνυμο bracket είναι η διαγραμματική προσέγγιση που έδωσε ο Kauffman στο πολυώνυμο Jones.

Μια διασταύρωση του διαγράμματος K μπορεί να εξομαλυνθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους. Στον πρώτο τρόπο εξομάλυνσης αντιστοιχεί η μεταβλητή A και στον δεύτερο η B , όπως περιγράφεται στο Σχήμα 7.



Σχήμα 7. Εξομάλυνση μιας διασταύρωσης με δύο τρόπους.

Συγκεκριμένα, σε μια δεδομένη διασταύρωση εάν βαδίζουμε προς το κέντρο της διασταύρωσης στο μήκος του πάνω τόξου, βάζουμε A στην περιοχή που βρίσκεται στο δεξί μας χέρι και B στην περιοχή που βρίσκεται στο αριστερό μας χέρι. Στην συνέχεια, η εξομάλυνση A προκύπτει συνδέοντας μεταξύ τους τις δύο περιοχές A . Αντίστοιχα για την εξομάλυνση B .

Ορισμός 2.6: Μια *κατάσταση* σ είναι μια επιλογή τρόπου εξομάλυνσης για κάθε διασταύρωση του διαγράμματος ενός κόμβου K . Έτσι, το πολυώνυμο bracket του κόμβου K για μια τυχαία κατάσταση σ δίνεται από την σχέση :

$$\langle K | \sigma \rangle = A^i B^j \quad (2.2)$$

όπου i το πλήθος των διασταυρώσεων που εξομαλύνθηκαν με τον πρώτο τρόπο και j το πλήθος των διασταυρώσεων που εξομαλύνθηκαν με τον δεύτερο. Η ολική συνεισφορά μιας κατάστασης σ στο πολυώνυμο bracket $\langle K \rangle$ του κόμβου K είναι :

$$\langle K | \sigma \rangle d^{|\sigma|-1} \quad (2.3)$$

όπου $|\sigma|$ ο αριθμός των κύκλων της κατάστασης σ .

Ορισμός 2.7: Το *πολυώνυμο Kauffman bracket* ενός κόμβου K δίνεται από τον τύπο :

$$\langle K \rangle(A, B, d) = \sum_{\sigma} \langle K | \sigma \rangle(A, B, d) d^{|\sigma|-1} \quad (2.4)$$

όπου η άθροιση γίνεται πάνω σε όλες τις δυνατές καταστάσεις του διαγράμματος.

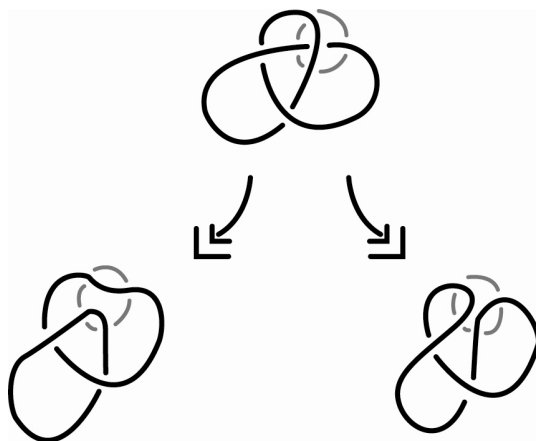
Παρατηρούμε ότι το πολυώνυμο bracket ικανοποιεί τους παρακάτω κανόνες :

$$1. \langle \text{crossing} \rangle = A \langle \text{parallel} \rangle + B \langle \text{cup and cap} \rangle$$

$$2. \langle \bigcirc_K \rangle = d \langle \cdot \rangle$$

$$3. \langle \bigcirc \rangle = d$$

Ο πρώτος κανόνας συνδέει γραμμικά το πολυώνυμο bracket ενός διαγράμματος K με τα πολυώνυμα bracket δύο άλλων διαγραμμάτων σχεδόν πανομοιότυπων με το K , που διαφέρουν από αυτό μόνο στην περιοχή μιας διασταύρωσης του K . Για παράδειγμα :



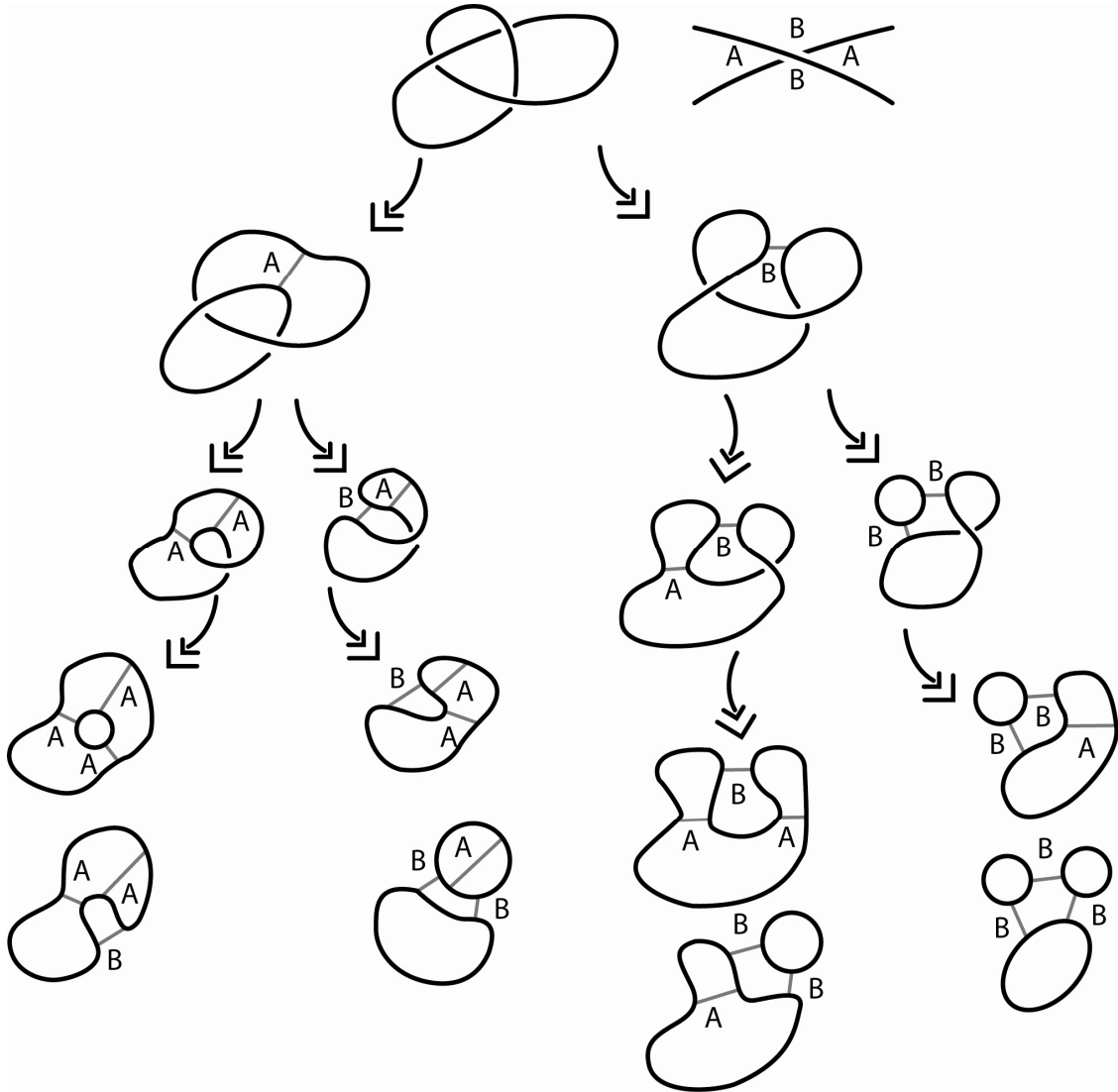
Σχήμα 8. Οι δύο εξομαλύνσεις μιας διασταύρωσης.

Ο κανόνας αυτός μπορεί να εφαρμοστεί σε κάποιο διάγραμμα K επαγωγικά, μέχρις ότου να αναχθούμε σε κάποιο διάγραμμα που να αποτελείται μόνο από μη συνδεδεμένους μεταξύ τους κύκλους. Ο δεύτερος κανόνας λέει πως το πολυώνυμο $\langle K \rangle$ πολλαπλασιάζεται με d κάθε φορά που παρουσιάζεται κάποιος μη συνδεδεμένος με το K κύκλος. Τέλος, ο τρίτος δείχνει πως το πολυώνυμο παίρνει την τιμή d για ένα απλό κυκλικό διάγραμμα χωρίς διασταυρώσεις.

Οι κανόνες 1, 2 και 3 δίνουν έναν ισοδύναμο επαγωγικό ορισμό του $\langle K \rangle$, με επαγωγή στον αριθμό των διασταυρώσεων του K . Πράγματι, από τους κανόνες 2 και 3 εξάγουμε το συμπέρασμα ότι η τιμή του $\langle \cdot \rangle$ σε ένα διάγραμμα που αποτελείται από n κύκλους ισούται με d^n , ενώ η εφαρμογή του κανόνα 1 σε κάθε διασταύρωση ενός διαγράμματος K οδηγεί σε όλες τις δυνατές καταστάσεις του K , δηλαδή σε διαγράμματα που αποτελούνται μόνο από κύκλους. Δεν έχουμε όμως εξασφαλίσει ότι το $\langle K \rangle$ θα παραμείνει αναλλοίωτο από τις κινήσεις Reidemeister.

Προτού εξετάσουμε την συμπεριφορά του πολυωνύμου bracket ως προς τις κινήσεις Reidemeister, ας δούμε ένα παράδειγμα υπολογισμού του πολυωνύμου για έναν

κόμβο K . Παρακάτω φαίνονται όλες οι πιθανές καταστάσεις που προκύπτουν από την εξομάλυνση των διασταυρώσεων του διαγράμματος, καθώς και ο τρόπος υπολογισμού του $\langle K \rangle$.



$$\begin{aligned} \langle K \rangle &= A^3 d^2 + A^2 B d + A^2 B d + A B^2 d + A^2 B d + A B^2 d^2 + A B^2 d^2 + B^3 d^3 = \\ &= A^3 d^2 + 3 A^2 B d + 3 A B^2 d^2 + B^3 d^3 \end{aligned}$$

Ας εξετάσουμε τώρα πώς συμπεριφέρεται το $\langle K \rangle$ ως προς τις κινήσεις Reidemeister, με σκοπό να το κάνουμε αναλλοίωτη κόμβων. Για την δεύτερη κίνηση Reidemeister παρατηρούμε τα παρακάτω :

$$\begin{aligned}
\langle \text{Diagram 1} \rangle &= A \langle \text{Diagram 2} \rangle + B \langle \text{Diagram 3} \rangle \\
&= A^2 \langle \text{Diagram 4} \rangle + AB \langle \text{Diagram 5} \rangle \\
&\quad + BA \langle \text{Diagram 6} \rangle + B^2 \langle \text{Diagram 7} \rangle \\
&= AB \langle \text{Diagram 8} \rangle + (ABd + A^2 + B^2) \langle \text{Diagram 9} \rangle
\end{aligned}$$

Απαιτούμε λοιπόν :

$$1. \quad AB = 1 \Leftrightarrow B = A^{-1} \quad (2.5)$$

$$2. \quad ABd + A^2 + B^2 = 0 \Rightarrow d = -A^2 - A^{-2} \quad (2.6)$$

κι έτσι εξασφαλίζεται ότι το πολυώνυμο παραμένει αναλλοίωτο ως προς την δεύτερη κίνηση Reidemeister. Οι παραπάνω προϋποθέσεις εξασφαλίζουν ότι το $\langle K \rangle$ παραμένει αναλλοίωτο και ως προς την τρίτη κίνηση Reidemeister. Πράγματι :

$$\begin{aligned}
\langle \text{Diagram 1} \rangle &= A \langle \text{Diagram 2} \rangle + B \langle \text{Diagram 3} \rangle \\
&= A \langle \text{Diagram 4} \rangle + B \langle \text{Diagram 5} \rangle \\
&= \langle \text{Diagram 6} \rangle
\end{aligned}$$

Μέχρι στιγμής, με τις απαιτήσεις 1 και 2 [Εξ. (2.5), (2.6)] έχουμε εξασφαλίσει ότι το πολυώνυμο $\langle K \rangle$ είναι μια αναλλοίωτη κανονικής ισοτοπίας. Για να εξασφαλίσουμε και την πλήρη ισοτοπία αρκεί να παρατηρήσουμε ότι :

$$\begin{aligned}
\langle \text{Diagram 1} \rangle &= -A^{-3} \langle \text{Diagram 2} \rangle \\
\langle \text{Diagram 3} \rangle &= -A^3 \langle \text{Diagram 4} \rangle
\end{aligned}$$

Ορίζουμε τον αριθμό συστροφής ενός προσημασμένου διαγράμματος K , $w(K)$ (writhe), ως το άθροισμα των προσήμων όλων των διασταυρώσεων του K . Δηλαδή :

$$w(K) = \sum_{\rho \in C(K)} \varepsilon(\rho) \quad (2.7)$$

όπου :

$$\varepsilon \left(\begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \\ \nearrow \\ \searrow \end{array} \right) = +1$$

$$\varepsilon \left(\begin{array}{c} \searrow \\ \nearrow \\ \searrow \\ \nearrow \end{array} \right) = -1$$

και όπου $C(K)$ συμβολίζει το σύνολο των διασταυρώσεων του K . Για παράδειγμα :

$$w \left(\begin{array}{c} \curvearrowright \\ \curvearrowright \\ \curvearrowright \end{array} \right) = +3$$

Ορίζοντας λοιπόν :

$$f_k(A) = (-A)^{-3w(K)} \langle K \rangle \quad (2.8)$$

έχουμε ότι το f_k είναι μια αναλλοίωτη πλήρους ισοτοπίας για το K . Θέτοντας τώρα :

$$V_K(t) = f_k(t^{-1/4}) \quad (2.9)$$

παίρνουμε το **πολυώνυμο Jones** του κόμβου K , που είναι μια αναλλοίωτη πλήρους ισοτοπίας.

2.4. Στοιχεία της Θεωρίας Γραφημάτων

Για την συνέχεια, είναι χρήσιμο να δώσουμε κάποιους βασικούς ορισμούς της Θεωρίας Γραφημάτων.

Ορισμός 2.8: Ένα **γράφημα** G είναι μία διατεταγμένη τριάδα $(V(\Gamma), E(\Gamma), \phi_G)$, που αποτελείται από το μη κενό σύνολο $V(\Gamma)$, τις **κορυφές**, από το σύνολο $E(\Gamma)$, τις **πλευρές**, με $E(G) \cap V(G) = \emptyset$, και μία **συνάρτηση πρόσπτωσης** ϕ_G που συσχετίζει κάθε πλευρά του G με ένα μη διατεταγμένο ζεύγος κορυφών του G .

Προφανώς, ένα γράφημα μπορεί να παρασταθεί με ένα σχήμα, όπου τα σημεία του αναπαριστούν τις κορυφές και οι γραμμές τις πλευρές.

Ορισμός 2.9: Αν a είναι μία πλευρά και x, y κορυφές τέτοιες ώστε $\phi_G(a) = xy$, τότε λέγεται ότι η πλευρά a *συνδέει* την κορυφή x με την y . Κάθε δύο κορυφές που συνδέονται με μία πλευρά ονομάζονται *γειτονικές*, ενώ μία πλευρά ονομάζεται *προσκειμένη* στις κορυφές που συνδέει. Οι κορυφές ονομάζονται *άκρα* της πλευράς στην οποία είναι προσκειμένες, ενώ μία κορυφή που δεν είναι άκρο κάποιας πλευράς λέγεται *απομονωμένη*.

Ορισμός 2.10: Σε ένα γράφημα G ονομάζουμε βαθμό $\beta_G(x)$ της κορυφής x τον αριθμό των πλευρών που προσπίπτουν στην x .

Ορισμός 2.11: Σε ένα γράφημα G ονομάζουμε *μονοπάτι* μία ακολουθία πλευρών (a_1, a_2, \dots, a_ν) με $a_i \in A(G)$, τέτοια ώστε η τελική κορυφή της πλευράς a_i να συμπίπτει με την αρχική κορυφή της a_{i+1} , για $1 \leq i \leq \nu - 1$.

Ορισμός 2.12: Ένα γράφημα περιέχει *πολλαπλές πλευρές* αν δύο ή περισσότερες πλευρές συνδέουν το ίδιο ζεύγος κορυφών. Αν ένα γράφημα δεν περιέχει πολλαπλές πλευρές λέγεται *απλό*.

Κύριο εργαλείο στην παρακάτω μελέτη είναι η συνάρτηση σ , καθώς και η έννοια της αναλλοίωτης γραφημάτων.

Ορισμός 2.13: Δύο απλά γραφήματα G_1 και G_2 ονομάζονται *ισόμορφα* αν υπάρχει συνάρτηση $\sigma: K(G_1) \rightarrow K(G_2)$, για την οποία ισχύει ότι οι κορυφές x και y είναι γειτονικές στο G_1 , εάν και μόνο εάν οι κορυφές $\sigma(x)$ και $\sigma(y)$ είναι γειτονικές στο G_2 . Η συνάρτηση σ ονομάζεται *ισομορφισμός* από το G_1 στο G_2 .

Ορισμός 2.14: Μία απεικόνιση από το σύνολο των γραφημάτων σε κάποιο σύνολο τιμών θα λέγεται *αναλλοίωτη γραφημάτων* εάν δίνει ίδιες τιμές σε ισόμορφα γραφήματα.

Τέλος, θα δώσουμε τον ορισμό του συνεκτικού γραφήματος :

Ορισμός 2.15: *Συνεκτικό* γράφημα λέγεται το γράφημα εκείνο που για κάθε ζεύγος κορυφών του υπάρχει ένα τουλάχιστον μονοπάτι.

Δηλαδή, από κάθε κορυφή μπορούμε να πάμε σε οποιαδήποτε άλλη χωρίς να σηκώσουμε το μολύβι μας.

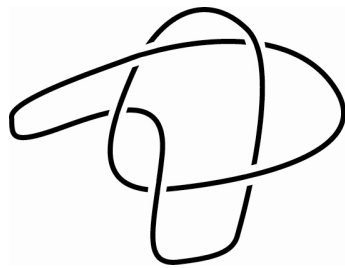
2.5. Κόμβοι και γραφήματα

Ένας άλλος τρόπος μελέτης κόμβων που έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμος στην ταξινόμησή τους αλλά στην χρήση τους για την Στατιστική Μηχανική, είναι μέσω της θεωρίας γραφημάτων. Κάθε κόμβος αντιστοιχεί σε κάποιο επίπεδο γράφημα το οποίο

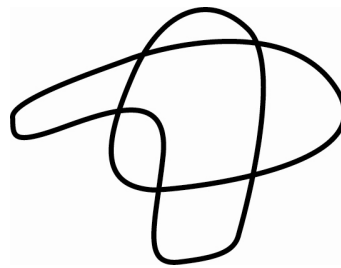
μπορεί να εξαχθεί από κάποιο διάγραμμα του. Προτού δούμε τον τρόπο αντιστοιχίας γραφημάτων και κόμβων, χρειάζεται να δώσουμε τον ορισμό της *προβολής* ενός κόμβου :

Ορισμός 2.16: Η *προβολή* (universe) ενός κόμβου είναι ένα διάγραμμα του κόμβου όπου αγνοείται η πληροφορία "πάνω/κάτω" στις διασταυρώσεις.

Άρα, μια προβολή κόμβου είναι ένα επίπεδο γράφημα με όλες τις κορυφές του βαθμού 4. Για παράδειγμα :

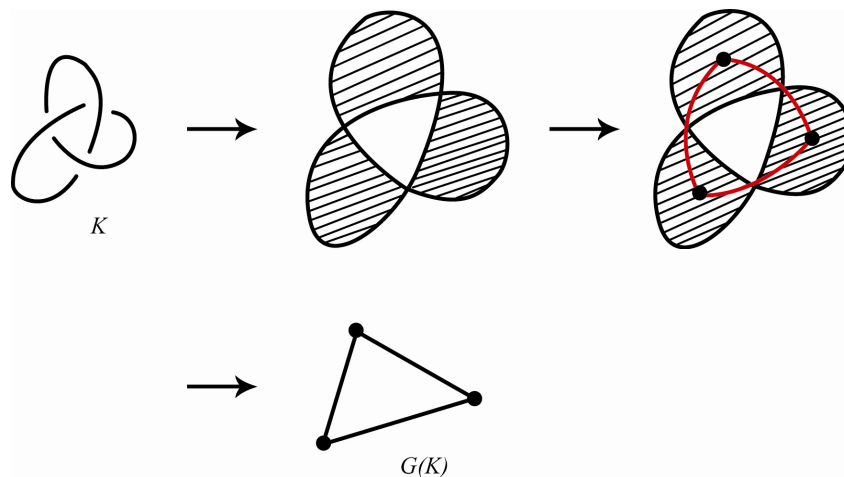


Διάγραμμα κόμβου



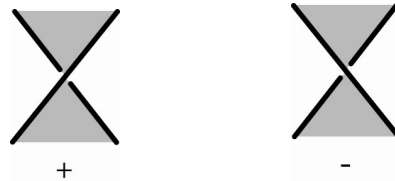
Προβολή κόμβου

Κάθε διάγραμμα κόμβου αντιστοιχεί και σε κάποιο άλλο επίπεδο γράφημα, έστω $G(K)$. Ο τρόπος εύρεσης του γραφήματος $G(K)$ είναι ο εξής. Σκιαγραφούμε το διάγραμμα κατά το σχήμα της σκακιέρας με τέτοιο τρόπο ώστε η "άπειρη" περιοχή να μένει πάντα άσπρη. Έτσι, δύο περιοχές που συνορεύουν κατά μήκος ενός τόξου θα έχουν πάντα διαφορετικό χρώμα. Στη συνέχεια, τοποθετούμε στο εσωτερικό κάθε σκιαγραφημένης περιοχής μία κορυφή και ενώνουμε με μία πλευρά δύο κορυφές που βρίσκονται σε περιοχές που μοιράζονται μια διασταύρωση, βλέπε Σχήμα 9.



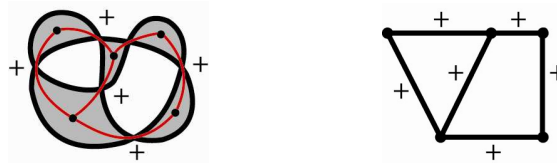
Σχήμα 9. Εύρεση του γραφήματος $G(K)$ από τον αρχικό κόμβο K .

Το πρόβλημα όμως που προκύπτει είναι ότι το γράφημα $G(K)$ δεν μας δίνει καμία πληροφορία για το είδος των διασταυρώσεων. Γι' αυτό, ανάλογα με το είδος κάθε διασταύρωσης, ορίζουμε τη διασταύρωση αυτή να είναι θετικού ή αρνητικού τύπου ως προς την σκιαγράφηση της σκακιέρας (Σχήμα 10). Συγκεκριμένα, μία σκιαγραφημένη διασταύρωση είναι θετικού τύπου όταν βαδίζοντας στο πάνω τόξο προς το κέντρο της διασταύρωσης, έχουμε την σκιαγραφημένη περιοχή δεξιά μας.



Σχήμα 10. Τύπο διασταυρώσεων.

Τέλος, προσημαίνουμε τις πλευρές του γραφήματος $G(K)$ με ένα + ή ένα -, ανάλογα με το εάν η πλευρά περνάει από μια + διασταύρωση ή μια - διασταύρωση, βλέπε Σχήμα 11.



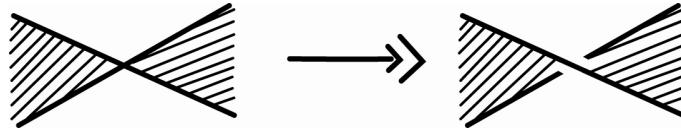
Σχήμα 11. Ένα προσημασμένο επίπεδο γράφημα από ένα διάγραμμα κόμβου.

Τίθεται τώρα το ερώτημα εάν αυτή η διαδικασία είναι αντιστρέψιμη. Εάν, δηλαδή, δοθέντος ενός προσημασμένου γραφήματος $G(K)$, μπορούμε να βρούμε τον κόμβο από τον οποίο προήλθε το γράφημα αυτό. Και η απάντηση είναι ασφαλώς θετική. Από το γράφημα παίρνουμε μια προβολή κόμβου, τοποθετώντας μια διασταύρωση σε κάθε πλευρά του γραφήματος και κατόπιν συνδέοντας τις διασταυρώσεις με απλά τόξα, έτσι ώστε κάθε κορυφή να βρίσκεται σε σκούρα περιοχή κι έτσι να προκύψει μια προβολή κόμβου, βλέπε Σχήμα 12. Προκειμένου, τώρα, να πάρουμε το διάγραμμα του αρχικού κόμβου, προσθέτουμε την πληροφορία για το είδος της διασταύρωσης ανάλογα με το πρόσημο της κάθε πλευράς.

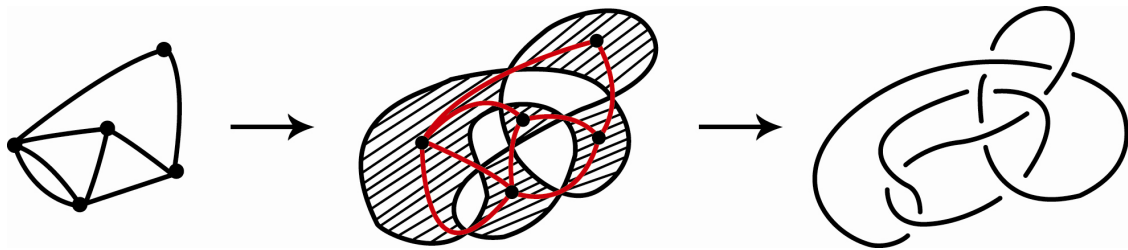


Σχήμα 12. Τοποθέτηση μιας διασταύρωσης σε μια πλευρά του γραφήματος.

Σημείωση : Εάν το γράφημα που έχουμε δεν έχει την πληροφορία για το είδος των διασταυρώσεων, μπορούμε να πάρουμε ένα εναλλασσόμενο διάγραμμα κόμβου κάνοντας την παρακάτω σύμβαση για το είδος κάθε διασταύρωσης :



Συνεχίζοντας εναλλάξ για τις επόμενες διασταυρώσεις φτιάχνουμε ένα διάγραμμα όπου κάθε τόξο περνάει εναλλάξ πάνω και κάτω από τα άλλα τόξα (Σχήμα 13).



Σχήμα 13. Δημιουργία ενός εναλλασσόμενου διαγράμματος.

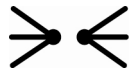
2.6. Το χρωματικό και διχρωματικό πολυώνυμο

Ένα πολυώνυμο γραφημάτων που έχει συσχετιστεί άμεσα με την Στατιστική Μηχανική, είναι το *διχρωματικό πολυώνυμο*. Ωστόσο, η χρήση του είναι πολύ πιο περιορισμένη από την χρήση του πολυωνύμου Jones για κόμβους. Η μεγάλη χρησιμότητά του έγκειται στο ότι μας βοηθάει να κατανοήσουμε άμεσα τον τρόπο συσχέτισης του πολυωνύμου Jones με την Στατιστική Μηχανική. Για τον ορισμό του διχρωματικού πολυωνύμου χρειαζόμαστε το *χρωματικό πολυώνυμο*, γενίκευση του οποίου είναι το διχρωματικό.

Έστω, λοιπόν, G ένα (επίπεδο) γράφημα και έστω q ένα σύνολο χρωμάτων για τις κορυφές του G . Ορίζουμε $C[G](q)$ το πλήθος των κατάλληλων χρωματισμών του G με τα q χρώματα. Κατάλληλοι χρωματισμοί είναι μια επιλογή χρωμάτων στις κορυφές του G έτσι ώστε δύο κορυφές που ενώνονται με την ίδια πλευρά να έχουν διαφορετικό χρώμα. Το πλήθος των χρωματισμών αυτών, ως συνάρτηση του q είναι μια πολυωνυμική συνάρτηση, που λέγεται *χρωματικό πολυώνυμο* και ικανοποιεί τους παρακάτω κανόνες :

$$\begin{aligned}
1. \quad C \left[\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right] &= C \left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right] - C \left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right] \\
& \quad G \qquad \qquad G' \qquad \qquad G'' \\
2. \quad C \left[\bullet \ G \right] &= q C \left[G \right] \\
3. \quad C \left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right] &= 0
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Όπου :



δηλώνει αφαίρεση πλευράς, ενώ



δηλώνει συνένωση των κορυφών τις οποίες ένωνε η πλευρά που αφαιρέθηκε.

Ο πρώτος κανόνας αναφέρει πως αν τρία διαγράμματα G , G' και G'' συσχετίζονται, έτσι ώστε το G' να προκύπτει από το G απαλείφοντας μια πλευρά και το G'' να προκύπτει από το G ενώνοντας τις κορυφές στις οποίες προσέπιπτε η πλευρά που απαλείφθηκε, τότε :

$$C[G] = C[G'] - C[G'']$$

Ο δεύτερος κανόνας αναφέρει ότι ο αριθμός των κατάλληλων χρωματισμών ενός γραφήματος που αυξάνεται κατά μία κορυφή η οποία δεν ενώνεται με το γράφημα, ισούται με q επί τον χρωματικό αριθμό του αρχικού γραφήματος. Το G στον δεύτερο κανόνα μπορεί να είναι και το κενό σύνολο.

Παρατηρήσεις :

1. Από τον ορισμό του χρωματικού πολυωνύμου, το $C[G]$ ενός μη συνεκτικού γραφήματος G , θα είναι το γινόμενο των επιμέρους πολυωνύμων των συνεκτικών συνιστωσών του G .
2. Το χρωματικό πολυώνυμο είναι αναλλοίωτη γραφημάτων. Άρα, αν δύο γραφήματα έχουν διαφορετικά χρωματικά πολυώνυμα θα είναι μη ισόμορφα.

Από τους κανόνες 1,2 και 3 μπορεί να οριστεί το $C[G](q)$ επαγωγικά, με επαγωγή στον αριθμό των πλευρών. Το αποτέλεσμα της επαγωγής είναι ένα άθροισμα από τιμές για το C πάνω σε γραφήματα που έχουν προκύψει από το G κάνοντας μια επιλογή για κάθε πλευρά του G , είτε να αφαιρεθεί είτε να συνενωθούν οι κορυφές τις οποίες ενώνει. Προφανώς, η συνεισφορά στο $C[G](q)$ κάθε ενός γραφήματος είναι

$$(-1)^{\#(\text{πλευρών που κατέρρευσαν και συνενώθηκαν οι πλευρές που ένωναν})} q^{\#(\text{κορυφών})}.$$

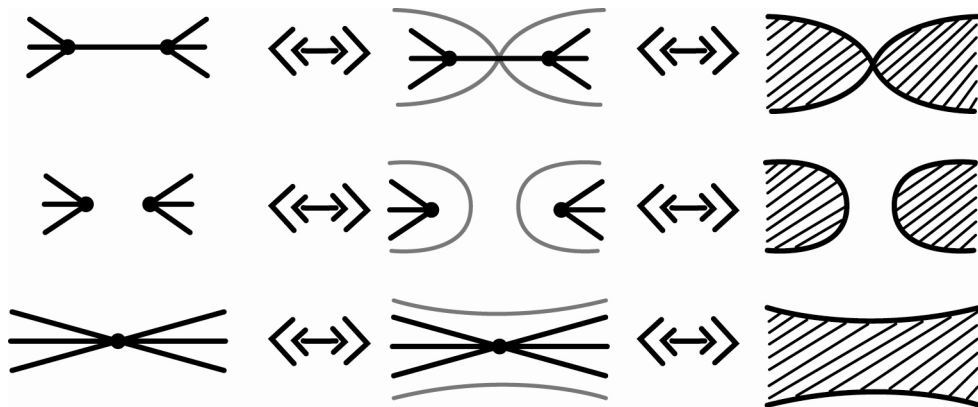
Επομένως, για κάθε γράφημα G μπορούμε να ορίσουμε μια κατάσταση B του G να είναι το αποτέλεσμα της επιλογής για κάθε πλευρά του G να αφαιρεθεί ή να καταρρεύσει και να συνενωθούν οι κορυφές τις οποίες ενώνει. Θέτουμε $\|B\|$ τον αριθμό των κορυφών της κατάστασης B και $I(B)$ τον αριθμό των πλευρών στην

κατάσταση B που κατέρρευσαν και συνενώθηκαν οι κορυφές που ένωναν. Τότε το χρωματικό πολυώνυμο $C[G](q)$ του γραφήματος G θα δίνεται από τον κλειστό τύπο :

$$C[G](q) = \sum_{B(G)} (-1)^{I(B)} q^{\|B\|} \quad (2.11)$$

όπου η άθροιση γίνεται πάνω στο σύνολο $B(G)$ όλων των πιθανών καταστάσεων B του G .

Το χρωματικό πολυώνυμο συνδέεται με προβολές κόμβων, αν μεταφράσουμε τα γραφήματα σε προβολές :



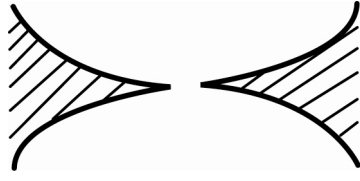
Οπότε και μπορούμε να ξαναγράψουμε τους δύο κανόνες ως εξής :

1. $C \left[\text{shaded knot} \right] = C \left[\text{shaded arc} \cup \text{shaded arc} \right] - C \left[\text{shaded surface} \right]$
2. $C \left[\bullet \cup M \right] = q C \left[M \right]$
3. $C \left[\text{shaded circle with dot} \right] = q = C \left[\bullet \right]$

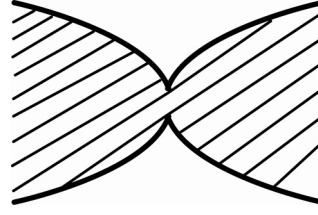
Το \bullet συμβολίζει οποιαδήποτε σκιασμένη απλή κλειστή καμπύλη που δεν συνδέεται με την προβολή M και δεν περιέχει διασταυρώσεις. Το M στον δεύτερο κανόνα μπορεί να είναι και το κενό σύνολο.

Σημείωση: Η αφαίρεση μιας πλευράς στο αρχικό γράφημα αντιστοιχεί σε εξομάλυνση μιας κορυφής στην αντίστοιχη προβολή. Ανάλογα με το πώς γίνεται η εξομάλυνση της κορυφής, μπορούμε να την διακρίνουμε σε :

- α) εξωτερική κορυφή (Σχήμα 14)
- β) εσωτερική κορυφή (Σχήμα 15)



Σχήμα 14. Εξωτερική κορυφή



Σχήμα 15. Εσωτερική κορυφή

Από τους κανόνες 1,2 και 3 μπορεί να οριστεί το $C[M](q)$ επαγωγικά, με επαγωγή στον αριθμό των διασταυρώσεων. Το αποτέλεσμα της επαγωγής είναι ένα άθροισμα από τιμές για το C πάνω σε προβολές που έχουν προκύψει από την M κάνοντας μια επιλογή για κάθε διασταύρωσή της, είτε σε εξωτερική κορυφή είτε σε εσωτερική. Προφανώς, η συνεισφορά στο $C[M](q)$ κάθε προβολής είναι $(-1)^{\#(\text{εσωτερικών κορυφών})} q^{\#(\text{σκιασμένων περιοχών})}$.

Επομένως, για κάθε προβολή M μπορούμε να ορίσουμε μια κατάσταση σ της M να είναι το αποτέλεσμα της διάκρισης κάθε κορυφής της M σε εξωτερική ή εσωτερική. Θέτουμε $\|\sigma\|$ τον αριθμό των σκιασμένων περιοχών της κατάστασης σ και $I(\sigma)$ τον αριθμό των εσωτερικών κορυφών της κατάστασης σ . Τότε το χρωματικό πολυώνυμο $C[M](q)$ της προβολής M θα δίνεται από τον κλειστό τύπο :

$$C[M] = \sum_{\sigma(M)} (-1)^{I(\sigma)} q^{\|\sigma\|} \quad (2.12)$$

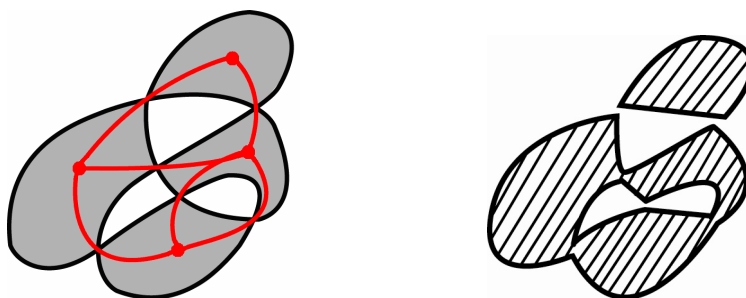
όπου η άθροιση γίνεται πάνω στο σύνολο $\sigma(M)$ όλων των πιθανών καταστάσεων σ της M .

Επίσης ισχύει ότι :

$$\|\sigma\| = \frac{1}{2}(N - I(\sigma) + |\sigma|) \quad (2.13)$$

όπου N ο αριθμός των κορυφών του γραφήματος, $\|\sigma\|$ ο αριθμός των σκιασμένων περιοχών μιας κατάστασης σ του M με $|\sigma|$ κύκλους και $I(\sigma)$ εσωτερικές κορυφές.

Για παράδειγμα :



Σχήμα 16. Σκιασμένη προβολή M με $N = 4$ και κατάσταση σ , όπου $\|\sigma\| = 2$, $|\sigma| = 3$,

$$I(\sigma) = 3. \text{ Τότε } \|\sigma\| = \frac{1}{2}(N - I(\sigma) + |\sigma|).$$

Γενικεύοντας το χρωματικό πολυώνυμο παίρνουμε το διχρωματικό πολυώνυμο $Z[G](q, \nu)$, το οποίο ικανοποιεί τους κανόνες :

$$1. \quad Z \left[\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right] = Z \left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right] + \nu Z \left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]$$

$G \qquad G' \qquad G''$

$$2. \quad Z \left[\bullet \text{---} \right] = q Z \left[\text{---} \right]$$

$$3. \quad Z \left[\text{---} \circ \right] = 0 \tag{2.14}$$

Από τους κανόνες 1,2 και 3 μπορεί να οριστεί το $Z[G](q, \nu)$ επαγωγικά, με επαγωγή στον αριθμό των πλευρών. Το αποτέλεσμα της επαγωγής είναι ένα άθροισμα από τιμές για το G πάνω σε γραφήματα που έχουν προκύψει από το G κάνοντας μια επιλογή για κάθε πλευρά του G , είτε να αφαιρεθεί είτε να συνενωθούν οι κορυφές τις οποίες ενώνει. Προφανώς, η συνεισφορά στο $Z[G](q, \nu)$ κάθε ενός γραφήματος είναι $\nu^{\#(\text{πλευρών που κατέρρευσαν και συνενώθηκαν οι πλευρές που ένωναν})} q^{\#(\text{κορυφών})}$.

Επομένως, για κάθε γράφημα G μπορούμε να ορίσουμε μια κατάσταση B του G να είναι το αποτέλεσμα της επιλογής για κάθε πλευρά του G να αφαιρεθεί ή να καταρρεύσει και να συνενωθούν οι κορυφές τις οποίες ενώνει. Θέτουμε $\|B\|$ τον αριθμό των κορυφών της κατάστασης B και $I(B)$ τον αριθμό των πλευρών στην κατάσταση B που κατέρρευσαν και συνενώθηκαν οι κορυφές που ένωναν. Τότε το διχρωματικό πολυώνυμο $Z[G](q, \nu)$ του γραφήματος G θα δίνεται από τον κλειστό τύπο :

$$Z[G](q, \nu) = \sum_{B(G)} (-1)^{I(B)} q^{\|B\|} \tag{2.15}$$

όπου η άθροιση γίνεται πάνω στο σύνολο $B(G)$ όλων των πιθανών καταστάσεων B του G .

Όπως φαίνεται και από τα παραπάνω, η σχέση που συνδέει το χρωματικό με το διχρωματικό πολυώνυμο είναι :

$$Z[G](q, -1) = C[G](q) \quad (2.16)$$

δηλαδή, το χρωματικό πολυώνυμο είναι μια ειδική περίπτωση του διχρωματικού πολυωνύμου για $\nu = -1$. Επομένως, μπορούμε να έχουμε αντίστοιχα τον κλειστό τύπο του διχρωματικού πολυωνύμου ορισμένο σε προβολές κόμβων :

$$Z[M] = \sum_{\sigma(M)} \nu^{I(\sigma)} q^{\|\sigma\|} \quad (2.17)$$

όπου η άθροιση γίνεται πάνω στο σύνολο $\sigma(M)$ όλων των πιθανών καταστάσεων σ της M .

Για την σύνδεση το bracket χρειαζόμαστε τον εξής ορισμό :

Ορισμός 2.18: Για οποιοδήποτε διάγραμμα κόμβου K , έχουμε το *ειδικό (special) bracket πολυώνυμο* του K που ορίζεται από την σχέση :

$$\{K\} = \langle K \rangle (q^{-1/2} \nu, 1, q^{1/2})$$

Δηλαδή, το $\{K\}$ ικανοποιεί τις σχέσεις :

$$\begin{aligned} 1. \quad \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array} \right\} &= q^{1/2} \nu \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \\ 2. \quad \left\{ \bigcirc K \right\} &= q^{1/2} \{K\} \\ 3. \quad \left\{ \bigcirc \right\} &= q^{1/2} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Παρατήρηση: Είδαμε ότι το $\langle \bullet \rangle (A, B, q)$ γίνεται αναλλοίωτη κανονικής ισοτοπίας αν θέσουμε $B = A^{-1}$ και $d = -A^2 - A^{-2}$. Οπότε το $\{ \bullet \}$ δεν μπορεί να είναι αναλλοίωτη κανονικής ισοτοπίας κόμβων.

Πρόταση: Έστω G επίπεδο γράφημα με N κορυφές, έστω M η αντίστοιχη προβολή και $K(M)$ το αντίστοιχο εναλλασσόμενο διάγραμμα του M . Τότε το διχρωματικό πολυώνυμο προκύπτει από το ειδικό bracket μέσω της σχέσης :

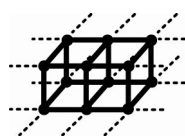
$$Z_M = q^{N/2} \{K(M)\} \quad (2.19)$$

2.7. Το μοντέλο Ising

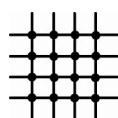
Το μοντέλο Ising αναπτύχθηκε το 1925 από τον E. Ising για την μαθηματική μοντελοποίηση φυσικών συστημάτων. Συστήματα με μεγάλο αριθμό μορίων, των οποίων μας ενδιαφέρει η μακροσκοπική συμπεριφορά. Κατά σύμβαση, στα συστήματα του μοντέλου όπου μόνο κοντινά μόρια αλληλεπιδρούν. Δύο μόρια που δεν είναι γειτονικά έχουν μηδενική αλληλεπίδραση.

Ας δούμε την εφαρμογή του μοντέλου στον μαγνητισμό ενός μετάλλου. Θεωρούμε κάθε μόριο του μετάλλου να βρίσκεται σε μια κορυφή ενός γραφήματος. Οι πλευρές του γραφήματος δείχνουν την αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών μορίων. Μόνο δύο μόρια συνδεδεμένα με μια πλευρά μπορούν να αλληλεπιδράσουν.

Ένα συγκεκριμένο είδος γραφημάτων που εξετάζουμε καλείται **πλέγμα**. Σ' αυτό, οι κορυφές και οι πλευρές σχηματίζουν ένα επαναλαμβανόμενο σχέδιο στο χώρο. Στην πραγματικότητα, τα μέταλλα αποτελούνται από μόρια που βρίσκονται στις κορυφές ενός κυβικού πλέγματος στον τρισδιάστατο χώρο (Σχήμα 17), επομένως τα πλέγματα είναι σχετικά με το πραγματικό κόσμο. Το τετραγωνικό πλέγμα στο επίπεδο είναι ένα απλουστευμένο παράδειγμα πλέγματος (Σχήμα 18). Εδώ, κάθε κορυφή έχει τέσσερις γείτονες με τους οποίους αλληλεπιδρά. Όλα τα άλλα μόρια που βρίσκονται μακριά της δεν μπορούν να την επηρεάσουν.



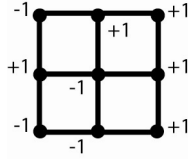
Σχήμα 17. Ένα μέταλλο



Σχήμα 18. Ένα τετραγωνικό πλέγμα στο επίπεδο.

Βέβαια, ένα επίπεδο τετραγωνικό πλέγμα δεν είναι καλό μοντέλο για μια ουσία που είναι σε υγρή κατάσταση, αέρια ή στερεή, αφού τα μόρια της ουσίας θα βρίσκονται στον τρισδιάστατο χώρο κι όχι στο επίπεδο. Ωστόσο, οι εκδοχές αυτού του μοντέλου για τον τρισδιάστατο χώρο έχουν αποδειχθεί εξαιρετικά πολύπλοκες στο να λυθούν. Το δυσδιάστατο όμως μοντέλο έχει λυθεί επιτυχώς και περιγράφει ικανοποιητικά την αναμενόμενη συμπεριφορά για καταστάσεις, όπως η αλλαγή φάσεων.

Στο μοντέλο Ising, κάθε μόριο μπορεί να βρίσκεται σε δύο διαφορετικές καταστάσεις, τις οποίες σημειώνουμε με $+1$ ή -1 στην κορυφή του. Στο παράδειγμα του μαγνητισμού της ράβδου, με $+1$ δηλώνουμε την κατάσταση που το διάνυσμα του spin είναι προσανατολισμένο προς τα πάνω και με -1 δηλώνουμε την κατάσταση κατά την οποία το διάνυσμα του spin είναι προσανατολισμένο προς τα κάτω. Μια κατάσταση σ του φυσικού συστήματος το οποίο περιγράφει το πλέγμα προκύπτει από την επιλογή spin για κάθε κορυφή. Για παράδειγμα, στο Σχήμα 19 φαίνεται μία συγκεκριμένη κατάσταση για το 3×3 τετραγωνικό πλέγμα.



Σχήμα 19. Μία κατάσταση στο 3x3 τετραγωνικό πλέγμα.

Εάν έχουμε ένα πεπερασμένο σύνολο μορίων, μπορούμε να τα αριθμήσουμε με $1, 2, \dots, n$ και να γράψουμε την κατάσταση του i μορίου ως s_i . Μία επιλογή κατάστασης για κάθε μόριο του συστήματος μας δίνει μια κατάσταση S για όλο το σύστημα, την οποία γράφουμε $S = (s_1, s_2, \dots, s_n)$, δηλώνοντας έτσι την κατάσταση κάθε μορίου. Κάθε πλευρά του γραφήματος έχει μια ενέργεια που συνδέεται με αυτήν, την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων στα άκρα της. Αυτή η ενέργεια αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τις καταστάσεις των δύο μορίων στα άκρα της πλευράς, και έτσι θα την συμβολίζουμε $E(s_i, s_j)$. Στο μοντέλο Ising υπάρχουν δύο πιθανές τιμές γι' αυτήν την ενέργεια. Όταν $s_i = s_j$ έχουμε μια ενέργεια αλληλεπίδρασης $E_{=}$ και όταν $s_i \neq s_j$ έχουμε μια διαφορετική τιμή E_{\neq} . Δηλαδή:

$$E_{=} = E(+1, +1) = E(-1, -1)$$

και

$$E_{\neq} = E(+1, -1) = E(-1, +1)$$

Δεν δίνουμε συγκεκριμένες τιμές για την $E_{=}$ και την E_{\neq} επειδή οι τιμές αυτές εξαρτώνται από το συγκεκριμένο σύστημα το οποίο μοντελοποιούμε. Για κάθε πλευρά είναι χρήσιμο να ορίσουμε την *συνάρτηση βάρους* $w(s_i, s_j)$, η οποία δίνεται ως:

$$w(s_i, s_j) = \exp\left(\frac{-E(s_i, s_j)}{kT}\right) \quad (2.20)$$

όπου k είναι η σταθερά του Boltzmann και T είναι η θερμοκρασία του συστήματος σε μονάδες Kelvin. Προφανώς, η συνάρτηση βάρους w παίρνει κι αυτή δύο τιμές $w_{=}$ και w_{\neq} ανάλογα με το εάν τα s_i και s_j συμφωνούν ή όχι.

Η ενέργεια του συστήματος σε μια συγκεκριμένη κατάσταση μπορεί να υπολογιστεί αθροίζοντας τις ενέργειες των πλευρών, δηλαδή:

$$E(S) = \sum E(s_i, s_j)$$

Μας ενδιαφέρει μια συνάρτηση $Q(S)$ η οποία εξαρτάται από την ενέργεια του συστήματος όταν βρίσκεται στην κατάσταση S . Αυτή η συνάρτηση ορίζεται ως:

$$Q(S) = \exp\left(\frac{-E(S)}{kT}\right) \quad (2.21)$$

Παρατηρούμε ότι:

$$Q(S) = \exp\left(\frac{-E(S)}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-\sum E(s_i, s_j)}{kT}\right) = \prod \exp\left(\frac{-E(s_i, s_j)}{kT}\right) = \prod w(s_i, s_j)$$

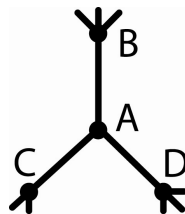
Έτσι, μπορούμε να ορίσουμε την καλούμενη **συνάρτηση διαμέρισης** (partition function) P , η οποία είναι ίση με το άθροισμα αυτών των όρων πάνω σε όλες τις πιθανές καταστάσεις :

$$P = \sum_S Q(S) = \sum_S \exp\left(\frac{-E(S)}{kT}\right) = \sum_S \prod w(s_i, s_j) \quad (2.22)$$

Η συνάρτηση διαμέρισης είναι μια ιδιαίτερος χρήσιμη ποσότητα για την μελέτη του συστήματος. Από αυτήν μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή οποιασδήποτε παρατηρούμενης ιδιότητας. Συγκεκριμένα, μπορούμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα ένα σύστημα μορίων να βρίσκεται σε μία συγκεκριμένη κατάσταση S_0 ως:

$$\frac{\exp(-E(S_0)/kT)}{P}$$

Μέχρι στιγμής εξετάσαμε γραφήματα προερχόμενα από τετραγωνικά πλέγματα. Στη συνέχεια δε θα περιοριστούμε σε τέτοιου τύπου γραφήματα και η μόνη απαίτηση που επιζητούμε πλέον να πληρείται είναι τα υπό μελέτη γραφήματα να είναι επίπεδα. Γενικά, αν το πλήθος των μορίων είναι μεγάλο γίνεται δύσκολος ο υπολογισμός της συνάρτησης διαμέρισης. Για ένα γράφημα με n κορυφές, θα πρέπει να αθροίσουμε πάνω σε 2^n καταστάσεις. Για παράδειγμα, 56 μόρια σημαίνει 2^{56} δυνατές καταστάσεις του συστήματος, που είναι ίσο περίπου με 7.2×10^{16} . Εάν ο υπολογιστής μας μπορεί να υπολογίσει τους όρους της συνάρτησης διαμέρισης με ένα εκατομμύριο καταστάσεις το δευτερόλεπτο, τότε θα χρειαστεί 2283 χρόνια για να υπολογίσει ολόκληρη τη συνάρτηση διαμέρισης. Ως εκ τούτου, χρειαζόμαστε έναν έξυπνο τρόπο υπολογισμού της συνάρτησης διαμέρισης που θα ελαττώσει κατά πολύ τον χρόνο υπολογισμού. Η λύση έρχεται με την χρήση της καλούμενης **εξίσωσης Yang – Baxter**, γνωστής και ως **σχέσης άστρου – τριγώνου**.



Σχήμα 20. Ένα άστρο στο γράφημα.

Έστω ότι έχουμε ένα άστρο στο γράφημα μας, δηλαδή μια κορυφή A με τρεις πλευρές να ξεκινούν από αυτήν. Έστω, επίσης, B , C και D οι τρεις κορυφές που είναι

ενωμένες με την A (Σχήμα 19). Τότε ο όρος $Q(S)$ της συνάρτησης διαμέρισης που αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη κατάσταση S μπορεί να γραφεί σαν γινόμενο από όρους για τις πλευρές που προσπίπτουν στην A επί ένα γινόμενο με όρους για όλες τις υπόλοιπες πλευρές. Ως εκ τούτου, έχουμε:

$$Q(S) = \prod w(s_i, s_j) = w(s_A, s_B)w(s_A, s_C)w(s_A, s_D) \prod w(s_i, s_j) \quad (2.23)$$

Στο δεύτερο γινόμενο $\prod w(s_i, s_j)$ της Εξ. (2.23), και όπου αλλού παρουσιαστεί ξανά, μιλάμε για το γινόμενο όρων που αντιστοιχούν σε πλευρές πέραν των AB , AC και AD . Έστω S μια κατάσταση του συστήματος τέτοια ώστε $s_A = 1$ και S' μια κατάσταση τέτοια ώστε $s_A = -1$. Τότε, η πρόσθεση των όρων $Q(S)$ και $Q(S')$ στην συνάρτηση διαμέρισης θα μας δώσει:

$$\begin{aligned} Q(S) + Q(S') &= w(+1, s_B)w(+1, s_C)w(+1, s_D) \prod w(s_i, s_j) + w(-1, s_B)w(-1, s_C)w(-1, s_D) \prod w(s_i, s_j) = \\ &= [w(+1, s_B)w(+1, s_C)w(+1, s_D) + w(-1, s_B)w(-1, s_C)w(-1, s_D)] \prod w(s_i, s_j) \end{aligned}$$

Αφού μπορούμε να κάνουμε το ίδιο για οποιοδήποτε ζεύγος καταστάσεων που διαφέρουν μόνο ως προς την τιμή της κατάστασης του A , και εφόσον κάθε κατάσταση έχει μια αντίστοιχη με την οποία διαφέρει μόνο ως προς την τιμή της κατάστασης του A , ολόκληρη η συνάρτηση διαμέρισης μπορεί να γραφεί ως:

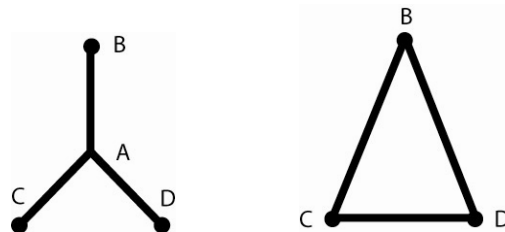
$$P = \sum_S \left[[w(+1, s_B)w(+1, s_C)w(+1, s_D) + w(-1, s_B)w(-1, s_C)w(-1, s_D)] \prod w(s_i, s_j) \right] \quad (2.24)$$

όπου τώρα αθροίζουμε πάνω σε όλες τις καταστάσεις S του συστήματος όλων των μορίων εκτός του A .

Θα θέλαμε να αντικαταστήσουμε τον όρο:

$$w(+1, s_B)w(+1, s_C)w(+1, s_D) + w(-1, s_B)w(-1, s_C)w(-1, s_D)$$

στην Εξ. (2.24) με κάποιον που εξαρτάται από τις ενέργειες αλληλεπίδρασης στις πλευρές μεταξύ B , C και D . Με αυτόν τον τρόπο, θα έχουμε αντικαταστήσει το άστρο με κέντρο το A με ένα τρίγωνο με κορυφές τα B , C και D (Σχήμα 20). Γενικά, δεν θα μπορούσαμε να το κάνουμε αυτό, αλλά οι ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ των τριών νέων πλευρών δε χρειάζεται να είναι ίσες με τις ενέργειες αλληλεπίδρασης των υπολοίπων πλευρών του γραφήματος.



Σχήμα 21. Το άστρο έχει αντικατασταθεί από ένα τρίγωνο.

Έστω $w'(s_i, s_j)$ η ενέργεια αλληλεπίδρασης στις πλευρές μεταξύ B , C και D . Οπότε μπορούμε να βρούμε τιμές για τα $w'(s_B, s_C)$, $w'(s_C, s_D)$ και $w'(s_D, s_B)$ τέτοιες ώστε:

$$\begin{aligned} w(+1, s_B)w(+1, s_C)w(+1, s_D) + w(-1, s_B)w(-1, s_C)w(-1, s_D) = \\ = w'(s_B, s_C)w'(s_C, s_D)w'(s_D, s_B) \end{aligned}$$

Οπότε, θα μπορούμε να αντικαταστήσουμε το άστρο με ένα τρίγωνο. Για παράδειγμα, όταν s_B, s_C και s_D είναι ίσα με $+1$, έχουμε την εξίσωση :

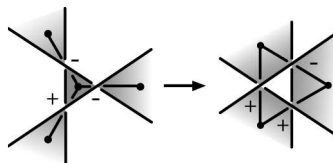
$$w_{=}^3 + w_{\neq}^3 = (w'_{=})^3$$

Όταν γνωρίζουμε τα $w'_{=}$ και w'_{\neq} μπορούμε να αντικαταστήσουμε την συνάρτηση διαμέρισης με την εξίσωση :

$$P = \sum w'(s_B, s_C)w'(s_C, s_D)w'(s_D, s_B) \prod w(s_i, s_j) \quad (2.25)$$

Πρόκειται για τη συνάρτηση διαμέρισης ενός γραφήματος ίδιο με το αρχικό, όπου όμως το άστρο έχει αντικατασταθεί από το τρίγωνο, λαμβάνοντας υπόψη τις ενέργειες αλληλεπίδρασης w' μεταξύ των τριών πλευρών του τριγώνου αντί για τις ενέργειες w μεταξύ των κορυφών του άστρου. Αυτή είναι η σχέση άστρου - τριγώνου, γνωστή και ως *εξίσωση Yang - Baxter*. Με την αντικατάσταση του άστρου από το αντίστοιχο τρίγωνο, υπολογίζουμε τη συνάρτηση διαμέρισης για ένα γράφημα με μια κορυφή λιγότερη. Η αντικατάσταση αυτή θα **μειώσει στο μισό** τον ολικό αριθμό των προς υπολογισμό όρων στη συνάρτηση διαμέρισης, κάνοντας την δουλειά μας πολύ πιο εύκολη.

Ωραία, αλλά πώς οτιδήποτε από αυτά συνδέεται με την Θεωρία Κόμβων; Στην Ενότητα 2.5 δείξαμε πως ένα διάγραμμα κόμβου αντιστοιχεί σε ένα προσημασμένο γράφημα. Στο Σχήμα 22 βλέπουμε ότι η κίνηση Reidemeister III σε ένα διάγραμμα κόμβου είναι μια σχέση άστρου - τριγώνου στα αντίστοιχα προσημασμένα γραφήματα. Και ενώ έχουμε ορίσει συναρτήσεις διαμέρισης επίπεδων γραφημάτων, μπορούμε πολύ εύκολα να επεκτείνουμε τον ορισμό σε προσημασμένα επίπεδα γραφήματα. Αντί να έχουμε μία ενέργεια αλληλεπίδρασης $E(s_i, s_j)$ και την αντίστοιχη συνάρτηση βάρους $w(s_i, s_j)$, τώρα έχουμε δύο τιμές ενέργειας και δύο είδη συνάρτησης βάρους $w_+(s_i, s_j)$ και $w_-(s_i, s_j)$.



Σχήμα 22. Η κίνηση Reidemeister III είναι μια σχέση άστρου - τριγώνου.

Επίσης, κάθε ένα από τα w_+ και w_- παίρνει δύο τιμές ανάλογα με το εάν $s_i = s_j$ ή $s_i \neq s_j$. Με κατάλληλη επιλογή αυτών των τιμών η συνάρτηση διαμέρισης ενός προσημασμένου επίπεδου γραφήματος θα ικανοποιεί τη σχέση άστρου – τριγώνου, θα είναι δηλαδή αναλλοίωτη ως προς την κίνηση Reidemeister III. Επιπλέον, το ότι έχουμε τέσσερις τιμές για το w μας δίνει την ελευθερία να μην υποθέσουμε ότι τα w που αντιστοιχούν στις τρεις καινούριες πλευρές είναι διαφορετικά από αυτά που αντιστοιχούσαν στο αρχικό γράφημα.

Εάν μπορούμε να επιλέξουμε ενέργειες αλληλεπίδρασης τέτοιες ώστε η συνάρτηση διαμέρισης να ικανοποιεί τις σχέσεις που αντιστοιχούν στις κινήσεις Reidemeister I και II, τότε **η συνάρτηση διαμέρισης του μοντέλου γίνεται μια αναλλοίωτη κόμβων**. Η συνάρτηση διαμέρισης για το μοντέλο Ising που δίνει και αναλλοίωτη κόμβων είναι γνωστή ως *αναλλοίωτη Arf*. Αυτή είναι και η βάση για την σύνδεση της Θεωρίας Κόμβων με την Στατιστική Μηχανική.

2.8. Το μοντέλο Potts

Στην προηγούμενη παράγραφο εξετάσαμε το μοντέλο Ising, το οποίο χρησιμοποιείται για την εξήγηση του μαγνητισμού της ράβδου. Το μοντέλο αυτό, όμως, δεν είναι παρά μόνο μια ειδική περίπτωση ενός άλλου μοντέλου, του *μοντέλου Potts*. Το μοντέλο ονομάστηκε έτσι από τον Renfrey B. Potts, ο οποίος και το περιέγραψε στα τέλη του 1952. Το μοντέλο αυτό στοχεύει στην δημιουργία ενός μαθηματικού μοντέλου που να περιέχει τα χαρακτηριστικά ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων μορίων και το οποίο μεταβάλλεται με την αλλαγή θερμοκρασίας. Δηλαδή, το σύστημα θα παρουσιάσει αλλαγή φάσης, που είναι ένα πολύ ενδιαφέρον φυσικό φαινόμενο. Ένα παράδειγμα τέτοιου φαινομένου είναι το λιώσιμο του πάγου. Στην περίπτωση αυτή ο πάγος (από καθαρό νερό) αρχίζει να λιώνει στους 0° Κελσίου. Το νερό που εμφανίζεται σε υγρή κατάσταση και συνυπάρχει με τον πάγο έχει την ίδια θερμοκρασία με τον πάγο. Δηλαδή, αν συνεχίσουμε να θερμαίνουμε τον πάγο, μέχρι την πλήρη μεταβολή του στερεού πάγου σε υγρό νερό, ο πάγος και το νερό έχουν την ίδια θερμοκρασία, 0° Κελσίου.

Όπως και στο μοντέλο Ising, δουλεύουμε με ένα επίπεδο (μη προσημασμένο) γράφημα σε κάθε κορυφή του οποίου θεωρούμε ένα μόριο. Όμως, τώρα, κάθε μόριο μπορεί να βρίσκεται σε μία από ένα σύνολο q καταστάσεων, κι όχι μόνο δύο. Μερικές φορές είναι πιο εύκολο να σκεφτούμε την κάθε μία κατάσταση σαν ένα από q πιθανά χρώματα που μπορεί να έχει μία κορυφή. Μία κατάσταση S του συστήματος προκύπτει από την επιλογή κάποιου spin για κάθε κορυφή. Αντί να μιλούμε, όμως, για επιλογή spin, μπορούμε να μιλούμε για επιλογή χρώματος.

Όπως και στο μοντέλο Ising, δουλεύουμε με ένα πλέγμα άπειρων διαστάσεων στο επίπεδο. Δύο μόρια αλληλεπιδρούν μόνο εάν είναι ενωμένα με μία πλευρά, εάν όμως έχουν διαφορετικό spin τότε η ενέργεια αλληλεπίδρασής τους είναι μηδενική. Η ενέργεια αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων i και j , τα οποία ενώνονται με μία πλευρά, δίνεται από την σχέση :

$$E(S_i, S_j) = \delta(S_i, S_j) \quad (2.26)$$

όπου S_i, S_j είναι οι καταστάσεις των i και j μορίων και $\delta(S_i, S_j)$ είναι το δέλτα του Kronecker, το οποίο ορίζεται ως:

$$\delta(a,b) = \begin{cases} 1 & \text{αν } a=b \\ 0 & \text{αν } a \neq b \end{cases}$$

Η ενέργεια μιας κατάστασης S του συστήματος είναι :

$$E(S) = \sum_{i,j} E(S_i, S_j)$$

όπου η άθροιση γίνεται πάνω σε όλα τα ζευγάρια κορυφών που ενώνονται με μία πλευρά. Όπως και στο μοντέλο Ising, η συνάρτηση διαμέρισης του συστήματός μας είναι:

$$P = \sum_S \exp(-E(S)/kT)$$

όπου η άθροιση γίνεται πάνω σε όλες τις πιθανές καταστάσεις S (χρωματισμού) του συστήματος, $E(S)$ είναι η ενέργεια του συστήματος στην κατάσταση S , T η θερμοκρασία και k η σταθερά του Boltzmann. Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις έχουμε:

$$P = \sum_S \exp(-E(S)/kT) = \sum_S \exp[(-1/kT) \sum_{\langle i,j \rangle} \delta(S_i, S_j)] = \sum_S \prod_{\langle i,j \rangle} \exp[(-1/kT)\delta(S_i, S_j)]$$

Δηλαδή, έχουμε:

$$P = \sum_S \prod_{\langle i,j \rangle} \exp[(-1/kT)\delta(S_i, S_j)] \quad (2.27)$$

Για $v = \exp(-1/kT) - 1$ θέτουμε:

$$\exp[(-1/kT)\delta(x, y)] = 1 + v\delta(x, y) \quad (2.28)$$

και έχουμε:

$$P = \sum_S \prod_{\langle i,j \rangle} [1 + v\delta(S_i, S_j)] \quad (2.29)$$

Η τελευταία μορφή της συνάρτησης διαμέρισης μας οδηγεί στις γνωστές σχέσεις που ικανοποιεί το διχρωματικό πολυώνυμο. Εφόσον το διχρωματικό πολυώνυμο είναι καλά ορισμένο, κάθε πολυώνυμο που ικανοποιεί τους τρεις κανόνες για τον υπολογισμό του διχρωματικού πολυωνύμου οφείλει να είναι το *διχρωματικό πολυώνυμο*. Επομένως, αφού η συνάρτηση διαμέρισης για το μοντέλο Potts ικανοποιεί τους κανόνες του διχρωματικού πολυωνύμου, είναι ακριβώς το διχρωματικό πολυώνυμο του γραφήματος υπό μελέτη.

Όπως είπαμε παραπάνω, στο μοντέλο Ising ο υπολογισμός της συνάρτησης διαμέρισης για ένα προσημασμένο γράφημα μας δίνει μια αναλλοίωτη κόμβων γνωστή ως αναλλοίωτη *Arf*. Έτσι και στο μοντέλο Potts ο υπολογισμός της συνάρτησης διαμέρισης για ένα προσημασμένο γράφημα με κατάλληλη επιλογή τιμών για τη συνάρτηση βάρους w_+ και w_- μας δίνει την συνάρτηση διαμέρισης του

μοντέλου σαν μια αναλλοίωτη κόμβων, **το γνωστό πολυώνυμο Jones** $V(t)$ [Εξ. (2.9)], με q και t να συνδέονται μέσω της εξίσωσης $q = 2 + t + t^{-1}$. Αυτή είναι και η πιο ισχυρή σύνδεση μεταξύ Στατιστικής Μηχανικής και Θεωρίας Κόμβων. Η μελέτη της σχέσης των δύο αυτών τομέων έρευνας δεν έχει σταματήσει ακόμα. Μαθηματικοί και φυσικοί εργάζονται ακόμα και σήμερα στον τομέα αυτό.

2.9. Θεωρία Κόμβων και Στατιστική Θερμοδυναμική

Μέχρι τώρα, ασχοληθήκαμε με διακριτά μοντέλα της Στατιστικής Μηχανικής. Μοντέλα, δηλαδή, που η ενέργεια αλληλεπίδρασης παίρνει τιμές από ένα διακριτό σύνολο ανάλογα με τις τιμές των spins των μορίων που αλληλεπιδρούν. Τα μοντέλα αυτά είναι πολύ χρήσιμα στην Φυσική, όπου συνήθως τα προς μελέτη συστήματα είναι κρυσταλλικά στερεά, με τα μόρια να κλειδώνουν σε συγκεκριμένες θέσεις, όπως, στις κορυφές ενός πλέγματος και έχουν τάξη στην δομή τους. Στην Στατιστική Θερμοδυναμική, από την άλλη, τα συστήματα συνήθως αναφέρονται σε υγρά και αέρια, όπου υπάρχει σημαντική αταξία στην δομή. Μία άλλη σημαντική διαφορά είναι ότι τα συστήματα μελετώνται με *συνεχή μοντέλα*, αφού η ενέργεια αλληλεπίδρασης ή *δυναμικό*, όπως συνήθως αναφέρεται, είναι μια συνάρτηση της θέσης των μορίων με τιμές σ' ένα άπειρο σύνολο.

Για να μπορέσουμε, όμως, να κατανοήσουμε τα συστήματα αυτά χρειάζεται να δώσουμε την αντιστοιχία των όρων για το συνεχές και το διακριτό μοντέλο. Η λογική είναι η ίδια, η ορολογία όμως όχι. Και αυτό είναι λογικό αν σκεφτεί κανείς ότι τα διακριτά μοντέλα χρησιμοποιούνται κυρίως από τους φυσικούς, ενώ τα συνεχή μοντέλα της Στατιστικής Θερμοδυναμικής χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές των χημικών μηχανικών. Διαγραμματικά, λοιπόν, η αντιστοιχία αυτή φαίνεται ως εξής:

Διακριτό μοντέλο		Συνεχές μοντέλο
Επιλογή spin για το μόριο	↔	Θέση του μορίου στον χώρο
Κατάσταση συστήματος S	↔	Διαμόρφωση συστήματος
Ενέργεια συστήματος $E(S)$	↔	Ενέργεια διαμόρφωσης E
Συνάρτηση $Q(S) = \exp(-E(S)/kT)$	↔	$\exp(-E/kT)$
Συνάρτηση διαμέρισης $P = \Sigma Q(S)$	↔	Συνάρτηση επιμερισμού $Q = \sum \exp(-E/kT)$

Κεφάλαιο 3. Μία μέθοδος υπολογισμού συντελεστών virial

3.1. Εισαγωγή

Ο υπολογισμός των *θερμοδυναμικών ιδιοτήτων* μη ιδανικών αερίων και υγρών γίνεται με την χρήση της καταστατικής εξίσωσης, η οποία συνήθως δίνεται ως συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της πυκνότητας (ή όγκου) του συστήματος, με την γενική μορφή $f(p, T, V) = 0$. Μια καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων αερίων σε χαμηλές ή μέτριες πιέσεις είναι η *καταστατική εξίσωση virial*, η οποία έχει την μορφή :

$$\frac{P}{kT} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots \quad (3.1)$$

όπου $B_2(T)$, $B_3(T)$ κλπ. είναι ο δεύτερος, τρίτος κλπ. συντελεστής virial. Οι συντελεστές virial είναι συναρτήσεις μόνο της θερμοκρασίας για ένα καθαρό συστατικό (και της σύστασης για την περίπτωση μειγμάτων που όμως δεν θα μας απασχολήσουν εδώ) και μπορούν να υπολογιστούν με βάση τις αρχές της Στατιστικής Μηχανικής χωρίς την υιοθέτηση κάποιων παραδοχών που γίνονται σε άλλες καταστατικές εξισώσεις.

Έτσι λοιπόν, οι συντελεστές virial έχουν σημαντικό ενδιαφέρον τόσο από πρακτικής άποψης (για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων) όσο και από θεωρητικής άποψης, εφόσον μπορούν να προκύψουν από την Στατιστική Μηχανική και κατ' επέκταση με βάση τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μεθοδολογία υπολογισμού των πρώτων επτά συντελεστών virial με βάση την Θεωρία Γραφημάτων.

3.2. Το μέγα-κανονικό στατιστικό σύνολο (μVT) και η σημασία της μέγα-κανονικής συνάρτησης επιμερισμού

Στο Κεφάλαιο 1 μελετήσαμε το κανονικό στατιστικό σύνολο, στο οποίο κάθε σύστημα N σωματιδίων βρίσκεται σε έναν χώρο όγκου V του οποίου τα τείχη είναι θερμικά αγωγίμα, αλλά στεγανά ως προς την προσπέλαση των σωματιδίων. Ολόκληρο το στατιστικό σύνολο τοποθετείται σε ένα θερμό λουτρό σταθερής θερμοκρασίας T μέχρι όλα τα συστήματα να ισορροπήσουν στην τιμή αυτή, και κατόπιν απομονώνεται από το περιβάλλον του. Κάθε σύστημα του κανονικού στατιστικού συνόλου προσδιορίζεται από τις τιμές N , V και T .

Στην ενότητα αυτή θα ασχοληθούμε με το *μέγα-κανονικό στατιστικό σύνολο* το οποίο σε αντίθεση με το κανονικό στατιστικό σύνολο, δεν αποτελείται από απομονωμένα συστήματα. Στο στατιστικό αυτό σύνολο κάθε σύστημα τοποθετείται σε έναν χώρο όγκου V του οποίου τα τείχη είναι ταυτόχρονα θερμικά αγωγίμα και διαπερατά στην προσπέλαση σωματιδίων. Ωστόσο, ο αριθμός σωματιδίων σε ένα σύστημα μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή, δηλαδή, κάθε σύστημα είναι ανοιχτό στην μεταφορά της ύλης. Κατασκευάζουμε ένα μέγα-κανονικό στατιστικό σύνολο τοποθετώντας μία συλλογή τέτοιων συστημάτων σε ένα θερμό λουτρό θερμοκρασίας T και έχοντας διαθέσιμο ένα μεγάλο απόθεμα σωματιδίων. Μόλις επιτευχθεί θερμική ισορροπία, ολόκληρο το σύνολο απομονώνεται από το περιβάλλον. Αφού ολόκληρο το σύνολο βρίσκεται σε ισορροπία ως προς την μεταφορά θερμότητας και ύλης, κάθε

σύστημα προσδιορίζεται από τις τιμές V , T και μ , όπου μ είναι το χημικό δυναμικό.

Όπως και στο κανονικό στατιστικό σύνολο, κεντρικής σημασίας είναι η μέγα-κανονική συνάρτηση επιμερισμού $\Xi(V, T, \mu)$:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N \sum_j e^{-E_{Nj}(V)/kT} e^{\mu N/kT} \quad (3.2)$$

Όπως η κανονική συνάρτηση επιμερισμού είναι η σύνδεση ανάμεσα σε Θερμοδυναμική και Στατιστική Μηχανική για κλειστά, ισόθερμα συστήματα (N , V και T σταθερά), έτσι και η μέγα-κανονική συνάρτηση επιμερισμού είναι η σύνδεση για ανοικτά, ισόθερμα συστήματα (V , T και μ σταθερά). Αν μπορούμε να προσδιορίσουμε την συνάρτηση επιμερισμού Ξ για ένα σύστημα, τότε μπορούμε να υπολογίσουμε όλες τις θερμοδυναμικές ιδιότητές του μέσω της Ξ .

Ένα μέγα-κανονικό στατιστικό σύνολο μπορεί να θεωρηθεί σαν μία συλλογή από κανονικά στατιστικά σύνολα σε θερμική ισορροπία μεταξύ τους αλλά το κάθε ένα με οποιαδήποτε τιμή για το N . Οπότε αθροίζοντας την (3.1) ως προς j , μπορούμε να έχουμε την παρακάτω μορφή για την συνάρτηση επιμερισμού Ξ :

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N Q(N, V, T) e^{\mu N/kT} \quad (3.3)$$

Ο όρος $e^{\mu/kT}$ συχνά αναφέρεται ως λ .

Εφόσον θεωρούμε τον αριθμό των συστημάτων σε ένα στατιστικό σύνολο να είναι αυθαίρετα μεγάλος, ο αριθμός των σωματιδίων στο στατιστικό σύνολο γίνεται επίσης αυθαίρετα μεγάλος, και ως εκ τούτου ο πιθανός αριθμός σωματιδίων σε κάθε ένα σύστημα μπορεί να προσεγγίσει το άπειρο. Επομένως, η άθροιση στην Εξ. (3.3) μπορεί να γίνει από 0 έως ∞ :

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_0^{\infty} Q(N, V, T) \lambda^N \quad (3.4)$$

Ακόμα και αν φαίνεται από την Εξ. (3.4) ότι η συνάρτηση Ξ είναι πιο δύσκολο να υπολογιστεί απ' ότι η Q , στην πραγματικότητα σε πολλά προβλήματα η Ξ υπολογίζεται πολύ πιο εύκολα, μιας και ο περιορισμός για σταθερό N είναι συχνά μαθηματικά περίεργος. Επιπλέον, όπως θα δούμε παρακάτω, σε πολλές περιπτώσεις ένα πρόβλημα πολλών σωματιδίων μπορεί να περιοριστεί σε προβλήματα ενός, δύο, τριών κτλ. σωματιδίων. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η μέγα-κανονική συνάρτηση επιμερισμού είναι ιδιαίτερος χρήσιμη.

Στον Πίνακα 3.1 έχουμε όλες τις θερμοδυναμικές ιδιότητες συναρτήσει της μέγα-κανονικής συνάρτησης επιμερισμού. Η μέθοδος εξαγωγής των εξισώσεων αυτών είναι παρόμοια με αυτήν που περιγράψαμε στο Κεφ. 1, ωστόσο, δεν κρίνεται απαραίτητη η επανάληψη της μεθόδου, έτσι παραθέτουμε μόνο τις εξισώσεις.

Μέγα κανονικό στατιστικό σύνολο, $\Xi(V, T, \mu)$

$$pV = kT \ln \Xi \quad (3.5)$$

$$d(pV) = SdT + Nd\mu + pdV \quad (3.6)$$

$$S = k \ln \Xi + kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (3.7)$$

$$N = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (3.8)$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\mu, T} = kT \frac{\ln \Xi}{V} \quad (3.9)$$

Πίνακας 3.1. Εκφράσεις θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ως προς την συνάρτηση επιμερισμού Ξ του μέγα-κανονικού στατιστικού συνόλου.

3.3. Υπολογισμός συντελεστών virial μέσω της μέγα-κανονικής συνάρτησης επιμερισμού

Όπως είδαμε [Εξ. (3.4)], η μέγα-κανονική συνάρτηση επιμερισμού δίνεται από τον τύπο :

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q(N, V, T) \lambda^N$$

όπου $\lambda = \exp(\beta\mu)$. Όταν $N=0$, το σύστημα έχει μόνο μία κατάσταση με $E=0$, άρα $Q(N=0, V, T) = 1$. Αυτό μας επιτρέπει να γράψουμε την Εξ. (3.4) στη μορφή :

$$\Xi(V, T, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} Q_N(V, T) \lambda^N \quad (3.10)$$

όπου έχουμε γράψει $Q_N(V, T)$ αντί της $Q(N, V, T)$.

Είδαμε στο Κεφ. 1 ότι η χαρακτηριστική θερμοδυναμική εξίσωση του κανονικού στατιστικού συνόλου που είναι η $A(N, V, T) = -kT \ln Q(N, V, T)$, όπου A η ελεύθερη ενέργεια του Helmholtz. Αντίστοιχα, η χαρακτηριστική θερμοδυναμική εξίσωση του μέγα-κανονικού στατιστικού συνόλου που συνδέεται με την Ξ είναι Εξ. (3.5). Αυτό που επιζητούμε είναι μία μορφή της Εξ. (3.5) που να μπορεί να συγκριθεί με την καταστατική εξίσωση virial [Εξ. (3.1)] έτσι ώστε να βρούμε μια έκφραση για τους συντελεστές virial. Θέλουμε, δηλαδή, μια δυναμοσειρά της πίεσης ως προς την πυκνότητα. Αυτό θα κάνουμε στη συνέχεια.

Από την Εξ. (3.5) έχουμε την πίεση, και ουσιαστικά την πυκνότητα, συναρτήσει του Ξ . Ο μέσος αριθμός μορίων στο σύστημα δίνεται από τον τύπο :

$$N = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{V, T} \quad (3.11)$$

Η τυπική διαδικασία εξάλειψης του Ξ ανάμεσα στην πίεση και την πυκνότητα είναι να πάρουμε μία δυναμοσειρά για το $\ln \Xi$ σε κάποια βολική παράμετρο και κατόπιν να εξαλείψουμε την παράμετρο αυτή μεταξύ των Εξ. (3.5) και (3.11). Θέτουμε λοιπόν $z = \lambda Q_1 / V$ και έτσι η Εξ. (3.11) γίνεται :

$$\Xi(V, T, \mu) = 1 + \sum_0^{\infty} \left(\frac{Q_N V^N}{Q_1^N} \right) z^N \quad (3.12)$$

Είναι βολικό να ορίσουμε την ποσότητα :

$$Z_N = N! \left(\frac{V}{Q_1} \right)^N Q_N \quad (3.13)$$

που όπως θα δούμε παρακάτω, στο κλασσικό όριο δεν είναι τίποτα άλλο παρά το ολοκλήρωμα διαμόρφωσης :

$$Z_N = \int \dots \int e^{-U_N/kT} dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (3.14)$$

Μ' αυτούς τους ορισμούς η Εξ. (3.10) γίνεται :

$$\Xi(V, T, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N(V, T)}{N!} z^N \quad (3.15)$$

δηλαδή, έχουμε μια δυναμοσειρά του Ξ ως προς z .

Έστω τώρα ότι η δυναμοσειρά της πίεσης ως προς z είναι :

$$p = kT \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j \quad (3.16)$$

όπου το μόνο που χρειαζόμαστε είναι ο προσδιορισμός των άγνωστων συντελεστών b_j συναρτήσεως των Z_N της Εξ. (3.13). Αυτό μπορεί να γίνει κατευθείαν αντικαθιστώντας την Εξ. (3.16) στην $\Xi = \exp(pV/kT)$, κατόπιν αναπτύσσοντας το εκθετικό όρο, μαζεύοντας τις ίσες δυνάμεις του z , εξισώνοντας τους συντελεστές με αυτούς της Εξ. (3.16) και τελικά λύνοντας ως προς b_j . Η διαδικασία αυτή δίνει :

$$\begin{aligned} b_1 &= (1!V)^{-1} Z_1 = 1 \\ b_2 &= (2!V)^{-1} (Z_2 - Z_1^2) \\ b_3 &= (3!V)^{-1} (Z_3 - 3Z_2 Z_1 + 2Z_1^3) \\ b_4 &= (4!V)^{-1} (Z_4 - 4Z_3 Z_1 - 3Z_2^2 + 12Z_2 Z_1^2 - 6Z_1^4) \\ &\dots \end{aligned} \quad (3.17)$$

Τώρα λοιπόν, ξέρουμε τα b_j στην Εξ. (3.17) συναρτήσεως των Z_N . Παρατηρείστε ότι ο υπολογισμός του b_2 , για παράδειγμα, περιλαμβάνει τον υπολογισμό μόνο των Z_1 και Z_2 , δηλαδή ουσιαστικά των συναρτήσεων διαμέρισης ενός και δύο μορίων αντίστοιχα. Ομοίως, ο b_3 περιλαμβάνει υπολογισμούς συναρτήσεων διαμέρισης μέχρι και για 3 μόρια. Επομένως, έχουμε αναγάγει το πρόβλημα με N μόρια σε μία σειρά

προβλημάτων με μικρότερο αριθμό μορίων στο καθένα. Αυτό επιτεύχθηκε με τη χρήση της μέγα-κανονικής συνάρτησης επιμερισμού.

Στην πραγματικότητα δεν έχουμε τελειώσει αφού επιζητούμε μια δυναμοσειρά για την πίεση ως προς την πυκνότητα κι όχι ως προς z . Για να βρούμε αυτήν την δυναμοσειρά αρκεί να παρατηρήσουμε ότι αυτό που τελικά μας ενδιαφέρει είναι τι γίνεται στο θερμοδυναμικό όριο. Δηλαδή, όταν ο όγκος παίρνει μεγάλες τιμές και το σύστημα πλησιάζει τις ιδιότητες ενός μακροσκοπικού συστήματος. Αρχικά λοιπόν, χρησιμοποιώντας τις Εξ. (3.5) και (3.11) μπορούμε να πάρουμε μια δυναμοσειρά της πυκνότητας ως προς z :

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

απ' όπου έχουμε :

$$\rho = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j \quad (3.18)$$

Τώρα έχουμε και για την πίεση και για την πυκνότητα δυναμοσειρές ως προς z . Το πρόβλημα λοιπόν ανάγεται στην εξάλειψη του z μεταξύ αυτών των δύο εξισώσεων. Έστω η παρακάτω έκφραση του z :

$$z = a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots$$

Με αντικατάσταση στην Εξ. (3.18) και εξίσωση των συντελεστών των ίδιων δυνάμεων του ρ , παίρνουμε :

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 \\ a_2 &= -2b_2 \\ a_3 &= -3b_3 + 8b_2^2 \\ &\dots \end{aligned}$$

Τώρα που έχουμε το z σαν μια δυναμοσειρά ως προς ρ , μπορούμε να αντικαταστήσουμε το z στην εξίσωση (3.16) για να πάρουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα, δηλαδή, την πίεση p σαν δυναμοσειρά ως προς την πυκνότητα ρ :

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

όπου

$$B_2(T) = -b_2 = -(2!V)^{-1}(Z_2 - Z_1^2) \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} B_3(T) &= 4b_2^2 - 2b_3 = \\ &= -\frac{1}{3V^2} \left[V(Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3) - 3(Z_2 - Z_1^2)^2 \right] \quad (3.20) \end{aligned}$$

...

Τα $B_i(T)$ $i = 2, 3, \dots$ είναι οι συντελεστές virial της καταστατικής εξίσωσης virial [Εξ. (3.1)]. Οι παραπάνω εξισώσεις γίνονται εξαιρετικά περίπλοκες όσο προχωράμε σε συντελεστές virial μεγαλύτερης τάξης. Ωστόσο, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2, οι πρώτοι συντελεστές virial αρκούν για τον υπολογισμό της εξίσωσης virial για πίεση μέχρι και μερικές εκατοντάδες ατμόσφαιρες.

$p(\text{atm})$	$p / \rho kT$
	$1 + B_2\rho + B_3\rho^2 + \text{υπόλοιπο}$
1	$1 - 0.00064 + 0.00000 + \dots (+0.00000)$
10	$1 - 0.00648 + 0.00020 + \dots (-0.00007)$
100	$1 - 0.06754 + 0.02127 + \dots (-0.00036)$
1000	$1 - 0.38404 + 0.68788 + \dots (+0.37232)$

Πηγή: E. A. Manson και T. H. Spurling, *The Virial Equation of State* (Νέα Υόρκη, 1969)

Πίνακας 3.2. Η συνεισφορά των πρώτων όρων στην ανάπτυξη virial του $p / \rho kT$ για το Αργό στους 25°C

3.4. Οι συντελεστές virial στο κλασσικό όριο

Μας ενδιαφέρει ο υπολογισμός των συντελεστών virial στο θερμοδυναμικό όριο όπου ο όγκος γίνεται αυθαίρετα μεγάλος, έτσι ώστε το σύστημά μας να πλησιάζει τις ιδιότητες ενός μακροσκοπικού συστήματος. Στην ανάλυση που ακολουθεί θα αναφερόμαστε για ευκολία μόνο σε μονοατομικά ρευστά.

Στο κλασσικό, λοιπόν, όριο η συνάρτηση επιμερισμού Q δίνεται από τον τύπο:

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N \quad (3.21)$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck και Z_N είναι το ολοκλήρωμα διαμόρφωσης [Εξ. (3.14)]. Είδαμε προηγουμένως ότι για τον υπολογισμό του B_M για κάποιο M χρειαζόμαστε τις συναρτήσεις επιμερισμού Q_N για $N \leq M$. Επομένως, για τον υπολογισμό για παράδειγμα του δεύτερου και τρίτου συντελεστή virial χρειαζόμαστε:

$$Z_1 = \int dx_1 = V \quad (3.22)$$

$$Z_2 = \iint e^{-U_2/kT} dx_1 dx_2 \quad (3.23)$$

και

$$Z_3 = \iiint e^{-U_3/kT} dx_1 dx_2 dx_3 \quad (3.24)$$

Για τον υπολογισμό του δεύτερου συντελεστή virial χρειαζόμαστε το U_2 . Για μονοατομικά μόρια είναι λογικό να υποθέσουμε ότι το δυναμικό $U_2(r_1, r_2)$ εξαρτάται μόνο από την απόσταση μεταξύ των δύο μορίων, επομένως $U_2 = u(r_{12})$, όπου $r_{12} = |r_2 - r_1|$. Μπορούμε να πάρουμε την έκφραση του $B_2(T)$ συναρτήσει του $u(r_{12})$ αντικαθιστώντας τα Z_1 και Z_2 στην Εξ. (3.19) :

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V}(Z_2 - Z_1^2) = -\frac{1}{2V} \iint [e^{-u(r_{12})/kT} - 1] dr_1 dr_2 \quad (3.25)$$

Με την ίδια λογική, για τον υπολογισμό του τρίτου συντελεστή virial χρειαζόμαστε το $U_3(r_1, r_2, r_3)$. Η πιο κοινή προσέγγιση του U_3 είναι η εξής :

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

δηλαδή, θεωρούμε ότι το διαμοριακό δυναμικό ενός συνόλου τριών μορίων να είναι το άθροισμα των τριών -ανά δύο μόρια- δυναμικών. Αντικαθιστώντας τα Z_1, Z_2 και Z_3 στην Εξ. (3.20) έχουμε την έκφραση του $B_3(T)$ συναρτήσει των $u(r_{12})$, $u(r_{13})$ και $u(r_{23})$:

$$\begin{aligned} B_3(T) &= -\frac{1}{3V^2} [V(Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3) - 3(Z_2 - Z_1^2)^2] = \\ &= -\frac{1}{3V} \iiint [e^{-u(r_{12})/kT} - 1][e^{-u(r_{13})/kT} - 1][e^{-u(r_{23})/kT} - 1] dr_1 dr_2 dr_3 \end{aligned} \quad (3.26)$$

Οι όροι στις αγκύλες στις Εξ. (3.25) και (3.26) εμφανίζονται συχνά στις εξισώσεις της θεωρίας των μη ιδανικών αερίων, και είναι γνωστοί ως *f-συνάρτηση Mayer*. Τυπικά ορίζεται ως :

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = e^{-u(r_{ij})/kT} - 1 \quad (3.27)$$

Προφανώς $f(r) \rightarrow 0$ καθώς το r αυξάνει, αφού το διαμοριακό δυναμικό $u(r) \rightarrow 0$ καθώς το r αυξάνει. Επομένως οι Εξ. (3.25) και (3.26) γίνονται:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V} \iint f_{12} dr_1 dr_2 \quad (3.28)$$

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} \iiint f_{12} f_{13} f_{23} dr_1 dr_2 dr_3 \quad (3.29)$$

Ας εξετάσουμε το ολοκλήρωμα στο $B_3(T)$ πιο προσεκτικά. Περιλαμβάνει τρία μόρια και εφόσον $f_{ij} \rightarrow 0$ καθώς το i και το j μόριο απομακρύνονται, το γινόμενο $f_{12} f_{13} f_{23}$ εξαφανίζεται, εκτός και αν τα τρία μόρια βρίσκονται ταυτόχρονα το ένα κοντά στο άλλο.

Ένας τρόπος να αναπαραστήσουμε το ολοκλήρωμα στο $B_3(T)$ είναι ο εξής : σχεδιάζουμε έναν αριθμημένο κύκλο για κάθε διαφορετικό δείκτη που εμφανίζεται στο γινόμενο και μια γραμμή για κάθε ζεύγος μορίων που συνδέονται με μία f -συναρτήση. Για παράδειγμα, τα ολοκληρώματα στον δεύτερο και τρίτο συντελεστή virial μπορούν να αναπαρασταθούν σχηματικά όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1(a). Επομένως, βλέπουμε ότι και τα τρία μόρια στο ολοκλήρωμα του B_3 συνδέονται με f -συναρτήσεις. Αφού, λοιπόν, το κάθε ολοκλήρωμα εκφράζει συσσωματώματα μορίων, καλούμε τα διαγράμματα αυτού του τύπου, όπως αυτά του Σχήματος 3.1, *διαγράμματα συσσωματωμάτων μορίων*. Τα μόνα διαγράμματα συσσωματωμάτων τριών μορίων φαίνονται στο Σχήμα 3.1(b).

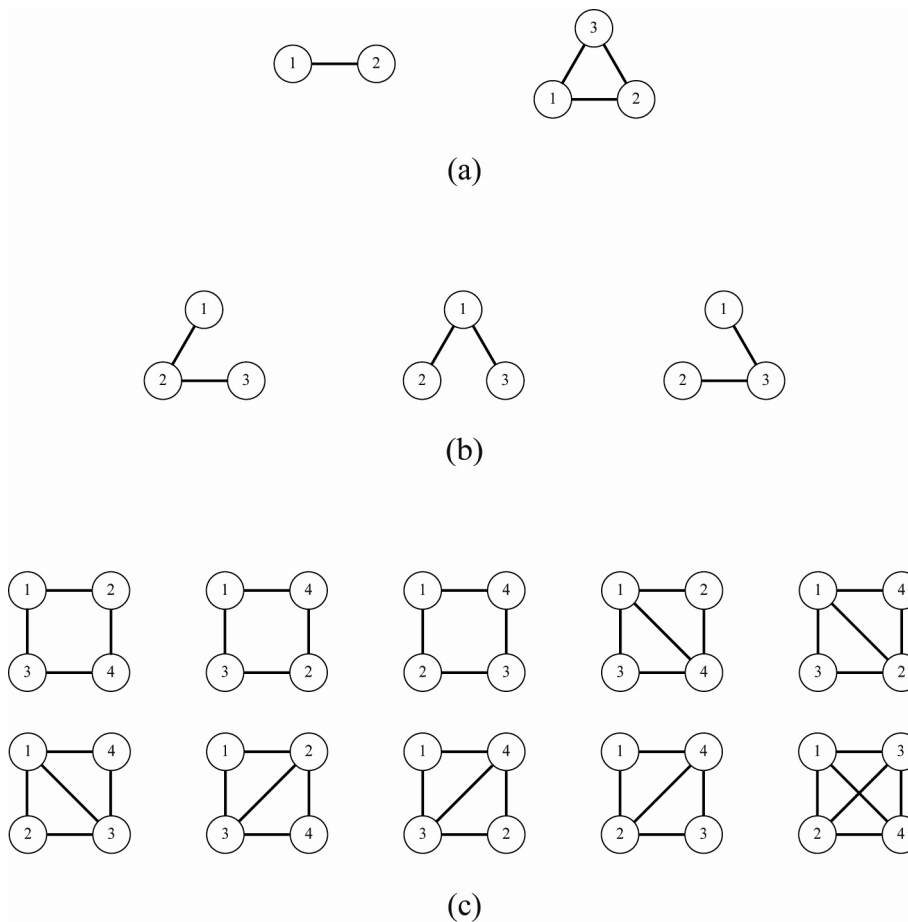
Το γενικό αποτέλεσμα που ισχύει στην Θεωρία των μη-ιδανικών αερίων ανάγει τον υπολογισμό των συντελεστών virial σε εύρεση διαγραμμάτων συσσωματωμάτων μορίων. Το πολύ σημαντικό αυτό αποτέλεσμα λέει ότι κάθε συντελεστής virial δίνεται από τον τύπο :

$$B_{j+1} = \frac{-j}{j+1} \beta_j \quad (3.30)$$

όπου

$$\beta_j = \frac{1}{j!V} \int \dots \int S'_{1,2,\dots,j+1} dx_1 dx_2 \dots dx_{j+1} \quad (3.31)$$

με $S'_{1,2,\dots,j+1}$ να είναι το άθροισμα όλων των γινομένων των f -συναρτήσεων που συνδέουν τα 1, 2, ..., $j+1$ μόρια, έτσι ώστε όλα τα συσσωματώματα να είναι συνδεδεμένα με τέτοιο τρόπο ώστε η αφαίρεση οποιοσδήποτε σημείου και των προσκείμενων σε αυτό γραμμών, να δίνει πάλι ένα συνδεδεμένο (connected) γράφημα, δηλαδή, ένα γράφημα με όλες τις κορυφές-μόρια συνδεδεμένα μεταξύ τους. Για παράδειγμα, όλα τα γραφήματα του Σχήματος 3.1(a) και 3.1(c) είναι συνδεδεμένα με αυτόν τον τρόπο, ενώ αυτά του Σχήματος 3.1(b) δεν έχουν αυτήν την ιδιότητα. Τέτοια γραφήματα λέγονται *2-συνεκτικά (biconnected) γραφήματα*.



Σχήμα 3.1. Μερικά παραδείγματα διαγραμμάτων συσσωματωμάτων μορίων. (a) Τα ολοκληρώματα στον δεύτερο και τρίτο συντελεστή virial. (b) Τα τρία τοπολογικά ισοδύναμα διαγράμματα τριών μορίων που είναι απλά συνεκτικά. (c) Οι τρεις τοπολογικές κλάσεις 2-συνεκτικών γραφημάτων τεσσάρων μορίων.

Όλα τα 2-συνεκτικά γραφήματα μέχρι και επτά κορυφών φαίνονται στο Παράρτημα 2 του Κεφαλαίου 3. Για παράδειγμα, για $n = 3$ υπάρχουν δύο τοπολογικά διαφορετικά συνεκτικά γραφήματα, τα \angle και Δ , και μόνο ένα 2-συνεκτικό γράφημα, το Δ . Θα ονομάζουμε δύο αριθμημένα γραφήματα τοπολογικά ισοδύναμα αν είναι ισόμορφα ως μη αριθμημένα γραφήματα, ενώ είναι μη ισόμορφα ως αριθμημένα. Στο Σχήμα 3.1(c) φαίνονται τα τρία διαφορετικά είδη 2-συνεκτικών γραφημάτων με τέσσερις κορυφές.

Συνοψίζοντας, είδαμε ότι οι συντελεστές virial είναι ολοκληρώματα πάνω σε αθροίσματα 2-συνεκτικών γραφημάτων. Για παράδειγμα, για $n = 2, 3$ και 4 τα αθροίσματα αυτά είναι :

$$S'_{1,2} = -$$

$$S'_{1,2,3} = \Delta$$

$$S'_{1,2,3,4} = 3\Box + 6\blacksquare + \boxtimes$$

όπου οι συντελεστές στο $S'_{1,2,3,4}$ αντιπροσωπεύουν τον αριθμό των τοπολογικά ισοδύναμων 2-συνεκτικών γραφημάτων για γραφήματα με τέσσερις κορυφές [βλέπε

Σχ. 3.1(c)]. Στην επόμενη παράγραφο θα επικεντρώσουμε την προσοχή μας στα 2-συνεκτικά γραφήματα, από την σκοπιά, όμως, της Θεωρίας Γραφημάτων.

3.5. Ανάλυση των 2-συνεκτικών γραφημάτων

Ξεκινάμε την ανάλυσή μας με τους ορισμούς της συνεκτικότητας ενός γραφήματος καθώς και του κ -συνεκτικού γραφήματος. Στην παρακάτω ανάλυση θα αναφερόμαστε πάντα σε απλά γραφήματα (βλ. Ορισμό 2.12).

Ορισμός 3.1: *Συνεκτικότητα* κορυφών ενός γραφήματος G , $σκ(G)$, είναι ο μικρότερος αριθμός κορυφών που πρέπει να διαγράψουμε, μαζί με τις προσκείμενες σ' αυτές πλευρές, ώστε το γράφημα που θα προκύψει να είναι μη συνεκτικό ή να είναι ισόμορφο με την απομονωμένη κορυφή.

Ορισμός 3.2: Ένα γράφημα λέγεται κ -συνεκτικό αν $σκ(G) \geq \kappa$.

Δηλαδή, ένα 2-συνεκτικό γράφημα παραμένει συνεκτικό μετά την αφαίρεση μίας οποιασδήποτε κορυφής του και των προσκείμενων σ' αυτήν πλευρών.

Το πρόβλημα που προκύπτει με την χρήση των 2-συνεκτικών γραφημάτων n κορυφών είναι αρχικά η εύρεσή τους. Δηλαδή, ο διαχωρισμός τους από τα συνεκτικά γραφήματα με n κορυφές. Είναι, βέβαια, προφανές ότι το σύνολο των 2-συνεκτικών γραφημάτων είναι γνήσιο υποσύνολο των συνεκτικών γραφημάτων. Στον Πίνακα 3.3 φαίνεται το πλήθος των συνεκτικών γραφημάτων n κορυφών $C(n)$ και το αντίστοιχο πλήθος των 2-συνεκτικών γραφημάτων $S(n)$, για $n \leq 19$.

$C(n)$	n	$S(n)$
1	1	0
1	2	1
2	3	1
6	4	3
21	5	10
112	6	56
853	7	468
11117	8	7123
261080	9	194066
11716571	10	9743542
1006700565	11	900969091
164059830476	12	153620333545
50335907869219	13	48432939150704
29003487462848061	14	28361824488394169
31397381142761241960	15	30995890806033380784
63969560113225176176277	16	63501635429109597504951
245871831682084026519528568	17	244852079292073376010411280
1787331725248899088890200576580	18	1783160594069429925952824734641
24636021429399867655322650759681644	19	24603887051350945867492816663958981

Πηγή: *The On-Line Encyclopedia of Integer Sequences*
[\(http://www.research.att.com/~njas/sequences/\)](http://www.research.att.com/~njas/sequences/), *Wolfram MathWorld* (<http://mathworld.wolfram.com/>)

Πίνακας 3.3. Το πλήθος των συνεκτικών γραφημάτων $C(n)$ και το πλήθος των 2-συνεκτικών γραφημάτων $S(n)$ για $n \leq 19$.

Το παρακάτω Θεώρημα χαρακτηρίζει τα k -συνεκτικά γραφήματα:

Θεώρημα 3.1: (*Menger*) Έστω G γράφημα. Το G είναι k -συνεκτικό αν και μόνο αν όλα τα ζεύγη κορυφών του συνδέονται με k τουλάχιστον ξένα μονοπάτια. Δηλαδή, τα μονοπάτια δεν έχουν κοινές πλευρές ή κορυφές.

Πόρισμα 3.1: Κάθε κορυφή ενός k -συνεκτικού γραφήματος έχει βαθμό τουλάχιστον 2.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.3, για γραφήματα με n κορυφές ο αριθμός των συνεκτικών γραφημάτων αυξάνει εκθετικά με το n , οπότε γίνεται εξαιρετικά δύσκολο το να ξεχωρίσει κανείς ποια από αυτά είναι 2-συνεκτικά χρησιμοποιώντας τον ορισμό ή το Θεώρημα Menger. Γι' αυτό θα ήταν πολύ χρήσιμο αν μπορούσαμε να κατασκευάσουμε τα 2-συνεκτικά γραφήματα με n κορυφές από τα 2-συνεκτικά γραφήματα με $n-1$ κορυφές. Σ' αυτήν την κατεύθυνση έχουμε τα εξής.

Ορισμός 3.3: *Πρόσθεση μιας κορυφής* x σε ένα γράφημα G είναι η πράξη κατά την οποία προστίθεται μια κορυφή x βαθμού τουλάχιστον 2 στο σύνολο $V(G)$ και οι προσκείμενες σ' αυτήν πλευρές στο σύνολο $E(G)$. *Αφαίρεση μιας κορυφής* x από ένα γράφημα G είναι η αντίστροφη πράξη.

Ορισμός 3.4: *Υποδιαίρεση πλευράς* (*subdivision*) σε ένα γράφημα G είναι η πράξη κατά την οποία σε μία πλευρά που ενώνει δύο κορυφές a και b προστίθεται μία νέα κορυφή x βαθμού 2. Έχουμε επομένως πρόσθεση της κορυφής x από το σύνολο $V(G)$ και αντικατάσταση της πλευράς (ab) από τις πλευρές (ax) και (xb) στο σύνολο $E(G)$. Η αντίστροφη πράξη λέγεται *απλοποίηση πλευράς*. Εδώ, δύο πλευρές ανάμεσα στις οποίες παρεμβάλλεται μία κορυφή x βαθμού 2 αντικαθίστανται από μία πλευρά. Έχουμε επομένως αφαίρεση της κορυφής x από το σύνολο $V(G)$ και αντικατάσταση των δύο πλευρών από την καινούρια στο σύνολο $E(G)$.

Με βάση τους προηγούμενους ορισμούς των πράξεων που επιτρέπουμε στα γραφήματα που μελετάμε, έχουμε τα εξής:

Πρόταση 3.1: Σε κάθε 2-συνεκτικό γράφημα G με $k-1$ η πρόσθεση μιας κορυφής σύμφωνα με τον Ορισμό 3.3 δίνει ένα 2-συνεκτικό γράφημα G' με k κορυφές.

Απόδειξη

Πρέπει να δείξουμε ότι $\sigma_k(G') \geq 2$. Τότε η αφαίρεση οποιασδήποτε κορυφής θα δίνει συνεκτικό γράφημα. Έχουμε τις εξής τρεις περιπτώσεις :

Περίπτωση 1: Έστω ότι από το γράφημα G' αφαιρείται η κορυφή που προσθέσαμε, άρα το γράφημα που προκύπτει είναι το ίδιο ή ισόμορφο με το G , άρα 2-συνεκτικό, άρα συνεκτικό.

Περίπτωση 2: Έστω ότι από το γράφημα G' αφαιρείται μία από τις υπόλοιπες $k-1$

κορυφές η οποία δεν είναι γειτονική με την κορυφή που προσθέσαμε. Τότε το γράφημα που προκύπτει είναι το ίδιο με αυτό που θα προέκυπτε από το G εάν αφαιρούσαμε την ίδια κορυφή και προτού προσθέσουμε την καινούργια κορυφή, με μία όμως επιπλέον κορυφή βαθμού τουλάχιστον 2. Άρα, για κάθε ζεύγος κορυφών υπάρχει τουλάχιστον ένα μονοπάτι που να τις συνδέει $\xRightarrow{\Theta. Merge}$ G' συνεκτικό γράφημα.

Περίπτωση 3: Έστω ότι από το γράφημα G' αφαιρείται μία από τις υπόλοιπες $k-1$ κορυφές η οποία είναι γειτονική με την κορυφή που προσθέσαμε. Τότε το γράφημα που προκύπτει είναι το ίδιο με αυτό που θα προέκυπτε από το G εάν αφαιρούσαμε την ίδια κορυφή και προτού προσθέσουμε την καινούργια κορυφή, με μία όμως επιπλέον κορυφή βαθμού τουλάχιστον 1. Οπότε, η νέα κορυφή, ακόμα και αν συνδεόταν με εκείνη που αφαιρέσαμε θα συνδέεται τουλάχιστον με μία ακόμα. Το ίδιο ισχύει και για κάθε άλλη κορυφή που συνδεόταν με εκείνη που αφαιρέθηκε. Άρα, για κάθε ζεύγος κορυφών υπάρχει τουλάχιστον ένα μονοπάτι που να τις συνδέει $\xRightarrow{\Theta. Merge}$ G' συνεκτικό γράφημα. □

Πρόταση 3.2: Σε κάθε 2-συνεκτικό γράφημα G με $k-1$ κορυφές η υποδιαίρεση μιας πλευράς σύμφωνα με τον Ορισμό 3.4, δίνει ένα 2-συνεκτικό γράφημα G' με k κορυφές.

Απόδειξη

Πρέπει να δείξουμε ότι $\sigma_k(G') \geq 2$. Δηλαδή, ότι η αφαίρεση οποιασδήποτε κορυφής δίνει συνεκτικό γράφημα. Έχουμε τις εξής τρεις περιπτώσεις :

Περίπτωση 1: Έστω ότι από το γράφημα G' αφαιρείται η κορυφή που προσθέσαμε. Τότε το γράφημα που προκύπτει έχει όλες τις κορυφές του βαθμού τουλάχιστον 1. Άρα, για κάθε ζεύγος κορυφών υπάρχει τουλάχιστον ένα μονοπάτι που να τις συνδέει $\xRightarrow{\Theta. Merge}$ G' συνεκτικό γράφημα.

Περίπτωση 2: Έστω ότι από το γράφημα G' αφαιρείται μία από τις υπόλοιπες $k-1$ κορυφές η οποία δεν είναι γειτονική με την κορυφή που προσθέσαμε. Το γράφημα που προκύπτει είναι το ίδιο με αυτό που θα προέκυπτε από το G εάν αφαιρούσαμε την ίδια κορυφή και προτού προσθέσουμε την καινούργια κορυφή με υποδιαίρεση πλευράς, με μία όμως επιπλέον κορυφή βαθμού 2 και δύο καινούριες πλευρές στην θέση αυτής που εξαλείφθηκε. Άρα, για κάθε ζεύγος κορυφών υπάρχει τουλάχιστον ένα μονοπάτι που να τις συνδέει $\xRightarrow{\Theta. Merge}$ G' συνεκτικό γράφημα.

Περίπτωση 3: Έστω ότι από το γράφημα G' αφαιρείται μία από τις υπόλοιπες $k-1$ κορυφές η οποία είναι γειτονική με την κορυφή που προσθέσαμε. Το γράφημα που προκύπτει είναι το ίδιο με αυτό που θα προέκυπτε από το G εάν αφαιρούσαμε την ίδια κορυφή και προτού προσθέσουμε την καινούργια κορυφή με υποδιαίρεση πλευράς, με μία όμως επιπλέον κορυφή βαθμού 1 και μία καινούρια πλευρά στην θέση αυτής που εξαλείφθηκε. Άρα, για κάθε ζεύγος κορυφών υπάρχει τουλάχιστον ένα μονοπάτι που να τις συνδέει $\xRightarrow{\Theta. Merge}$ G' συνεκτικό γράφημα. □

Στη συνέχεια ισχυριζόμαστε τα παρακάτω:

Ισχυρισμός 1: Σε κάθε 2-συνεκτικό γράφημα με k κορυφές υπάρχει μία τουλάχιστον κορυφή που μπορεί να αφαιρεθεί ή μία πλευρά που μπορεί να απλοποιηθεί έτσι ώστε το αποτέλεσμα να είναι ένα 2-συνεκτικό γράφημα με $k-1$ κορυφές. Επιπλέον, αυτή η κορυφή μπορεί πάντοτε να επιλεγεί από το σύνολο των κορυφών ελάχιστου βαθμού του γραφήματος.

Ισοδύναμα:

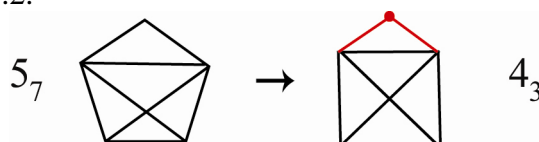
Ισχυρισμός 2: Κάθε 2-συνεκτικό γράφημα με n κορυφές προκύπτει από ένα 2-συνεκτικό γράφημα με $k-1$ κορυφές με πρόσθεση μιας κορυφής ή υποδιαίρεση μιας πλευράς, όπως ορίστηκαν παραπάνω.

Από τον Ισχυρισμό 2 έπεται ότι όλα τα 2-συνεκτικά γραφήματα με k κορυφές προκύπτουν από τα 2-συνεκτικά γραφήματα με $k-1$ κορυφές.

Οι ισχυρισμοί αυτοί δεν είναι εύκολο να αποδειχθούν στην γενική περίπτωση $\forall n \in \mathbb{N}$. Ωστόσο τους έχουμε δείξει αναλυτικά για $n \leq 7$. Τα αποτελέσματα που ακολουθούν έχουν την μορφή λίστας. Κάθε 2-συνεκτικό γράφημα με n κορυφές έχει ονομαστεί σύμφωνα με τις λίστες του Παραρτήματος του Κεφ. 3 και το όνομα που έχει δοθεί στο καθένα είναι της μορφής :

$n_{\#}$ του γραφήματος στις λίστες του Παραρτήματος του Κεφ.3

όπου n είναι ο αριθμός των κορυφών του γραφήματος. Για παράδειγμα, το 7° 2-συνεκτικό γράφημα με 5 κορυφές, δηλαδή το 5_7 , προκύπτει από το 3° 2-συνεκτικό γράφημα 4 κορυφών, δηλαδή το 4_3 , με πρόσθεση μιας κορυφής βαθμού 2, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2.



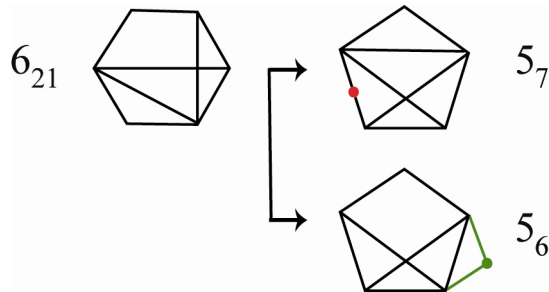
Σχήμα 3.2. Το 5_7 προκύπτει από το 4_3 με πρόσθεση στο 4_3 της κόκκινης κορυφής βαθμού 2.

Η δυσκολία στην διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η πολυπλοκότητα των γραφημάτων και το μεγάλο πλήθος τους, ειδικά για $n = 7$, όπου, όπως είδαμε στον Πίνακα 3.3, υπάρχουν 468 τοπολογικά μη ισόμορφα 2-συνεκτικά γραφήματα. Χρειάζεται εξοικείωση στο μάτι για τον αποτελεσματικό και γρήγορο διαχωρισμό των ισόμορφων και μη ισόμορφων γραφημάτων.

Παρατηρήσεις :

1. Ένας άλλος τρόπος για να ξεχωρίσουμε τα μη ισόμορφα γραφήματα είναι μέσω του χρωματικού πολυώνυμου. Δηλαδή, δύο γραφήματα που έχουν διαφορετικό χρωματικό πολυώνυμο είναι σίγουρα μη ισόμορφα. Ωστόσο, αν δύο γραφήματα έχουν το ίδιο χρωματικό πολυώνυμο δεν μπορούμε να αποφανθούμε αν είναι ισόμορφα ή όχι.

2. Σε πολλά γραφήματα που ελέγχθηκαν υπήρχαν πολλές διαφορετικές επιλογές για το ποια κορυφή να αφαιρέσουμε ή το ποια πλευρά να υποδιαιρέσουμε έτσι ώστε να πάρουμε 2-συνεκτικό γράφημα. Ωστόσο, κάθε φορά υπήρχε μία τουλάχιστον κορυφή ελάχιστου βαθμού που μπορούσε να αφαιρεθεί ή να απλοποιηθεί. Μία τέτοια περίπτωση φαίνεται στο Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3. Το 6_{21} προκύπτει από το 5_7 με υποδιαίρεση πλευράς και από το 5_6 με πρόσθεση κορυφής.

Στη συνέχεια, στο Παράρτημα 1 του 3^{ου} Κεφαλαίου, παρατίθενται οι λίστες με την εξαγωγή των 2-συνεκτικών γραφημάτων με n κορυφές από τα 2-συνεκτικά γραφήματα με $n-1$ κορυφές, όπου $n=1,2,3,4,5,6,7$.

Παράρτημα 1 3^ο Κεφαλαίου

Εξαγωγή γραφημάτων για $n=k$ από $n=k-1$.

Όνομα	Γράφημα	→	Γράφημα	Όνομα
3_1		→		2_1
4_1		→		3_1
4_2		→		3_1
4_3		→		3_1
5_1		→		4_1
5_2		→		4_2
5_3		→		4_2
5_4		→		4_2
5_5		→		4_2
5_6		→		4_3
5_7		→		4_3
5_8		→		4_2
5_9		→		4_3
5_{10}		→		4_3
6_1		→		5_1
6_2		→		5_2
6_3		→		5_2
6_4		→		5_2
6_5		→		5_4
6_6		→		5_4
6_7		→		5_5
6_8		→		5_5

Εξαγωγή γραφημάτων για $n=k$ από $n=k-1$.

Όνομα	Γράφημα	→	Γράφημα	Όνομα
6_9		→		5_2
6_{10}		→		5_5
6_{11}		→		5_6
6_{12}		→		5_6
6_{13}		→		5_6
6_{14}		→		5_4
6_{15}		→		5_4
6_{16}		→		5_5
6_{17}		→		5_5
6_{18}		→		5_5
6_{19}		→		5_7
6_{20}		→		5_7
6_{21}		→		5_7
6_{22}		→		5_7
6_{23}		→		5_6
6_{24}		→		5_8
6_{25}		→		5_8
6_{26}		→		5_2
6_{27}		→		5_3
6_{28}		→		5_7
6_{29}		→		5_7
6_{30}		→		5_7

Εξαγωγή γραφημάτων για $n=k$ από $n=k-1$.

Όνομα	Γράφημα	→	Γράφημα	Όνομα
6 ₃₁		→		5 ₇
6 ₃₂		→		5 ₈
6 ₃₃		→		5 ₈
6 ₃₄		→		5 ₉
6 ₃₅		→		5 ₉
6 ₃₆		→		5 ₅
6 ₃₇		→		5 ₆
6 ₃₈		→		5 ₆
		→		5 ₅
6 ₃₉		→		5 ₆
		→		5 ₈
6 ₄₀		→		5 ₉
6 ₄₁		→		5 ₉
6 ₄₂		→		5 ₇
6 ₄₃		→		5 ₁₀
6 ₄₄		→		5 ₇
		→		5 ₈
6 ₄₅		→		5 ₈
6 ₄₆		→		5 ₈
6 ₄₇		→		5 ₇
6 ₄₈		→		5 ₁₀
6 ₄₉		→		5 ₉

Εξαγωγή γραφημάτων για $n=k$ από $n=k-1$.

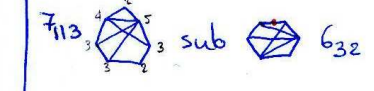
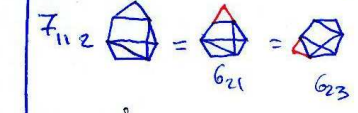
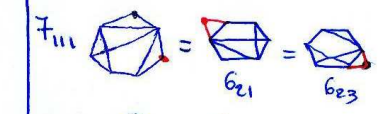
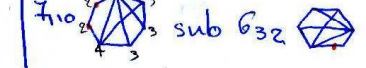
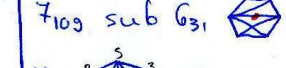
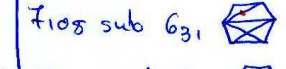
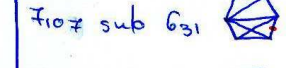
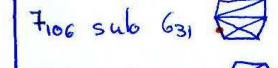
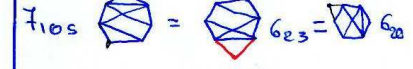
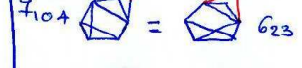
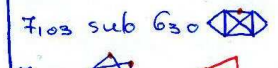
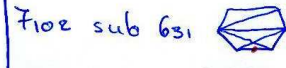
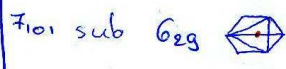
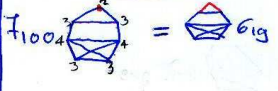
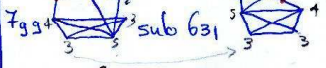
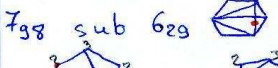
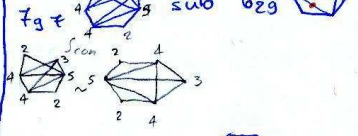
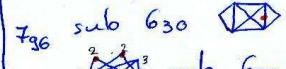
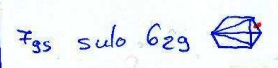
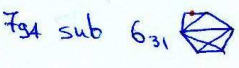
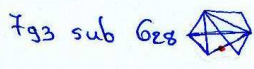
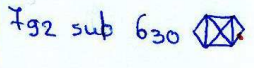
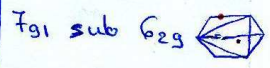
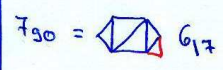
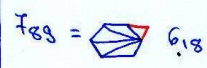
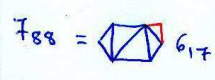
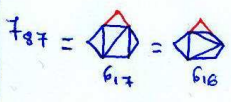
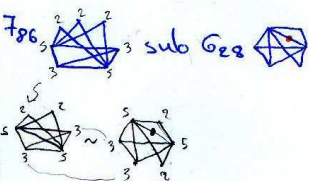
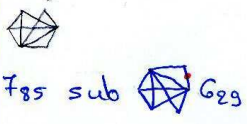
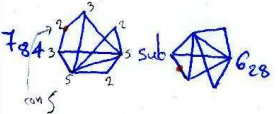
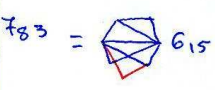
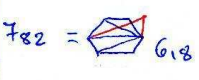
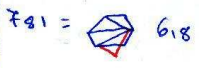
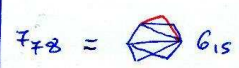
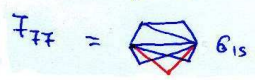
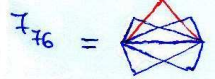
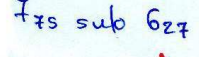
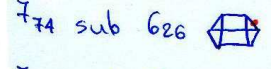
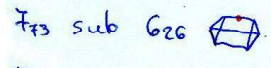
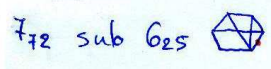
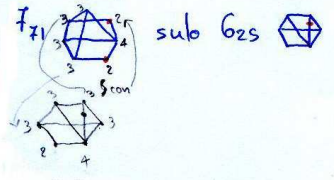
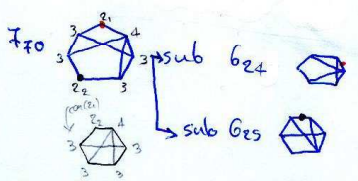
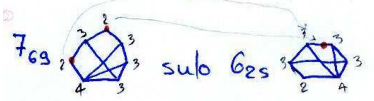
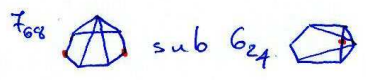
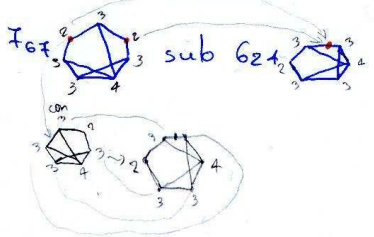
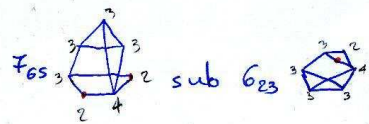
Όνομα	Γράφημα	→	Γράφημα	Όνομα
6_{50}		→		5_9
6_{51}		→		5_9
6_{52}		→		5_8
6_{53}		→		5_{10}
6_{54}		→		5_9
6_{55}		→		5_{10}
6_{56}		→		5_{10}











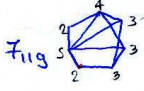





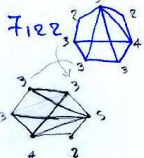





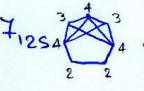



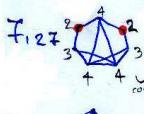





2-συνεκτικά γραφήματα
με $n=7$

































- F_1 sub G_1
- F_2 sub G_2
- F_3 sub G_3
- F_4 sub $G_2 \rightarrow$
- F_5 sub G_4
- F_6 sub $G_5 \rightarrow$
- F_7 sub G_7
- F_8 sub $G_5 \rightarrow$
- F_9 sub G_8
- F_{10} sub G_9
- F_{11} sub G_7
- F_{12} sub G_8
- F_{13} sub G_9
- F_{14} sub $G_5 \rightarrow$
- F_{15} sub G_{11}
- F_{16} sub $G_7 \rightarrow$
- F_{17} sub $G_7 \rightarrow$
- F_{18} sub G_8
- F_{19} sub G_9
- F_{20} sub $G_{10} \rightarrow$
- F_{21} sub $G_{11} \rightarrow$
- sub G_{13}
- F_{22} sub G_{12}
- F_{23} sub $G_{13} \rightarrow$
- F_{24} sub $G_{13} \rightarrow$
- F_{25} sub G_{12}
- F_{26} sub $G_{14} \rightarrow$
- F_{27} sub G_{14}
- F_{28} sub $G_{15} \rightarrow$
- F_{29} sub $G_{15} \rightarrow$
- F_{30} sub $G_{15} \rightarrow$

































- F_{31}
- F_{32} sub G_{16}
- F_{33} sub $G_{15} \rightarrow$
- F_{34} sub G_{17}
- F_{35} sub G_{18}
- F_{36} sub G_{19}
- F_{37} sub $G_{15} \rightarrow$
- F_{38} sub G_{18}
- F_{39} sub G_{17}
- F_{40}
- G_7
- G_9
- F_{41}
- G_8
- G_9
- F_{42} sub G_{20}
- F_{43} sub $G_{17} \rightarrow$
- F_{44} sub $G_{18} \rightarrow$
- F_{45} sub G_{16}
- F_{46} sub $G_{17} \rightarrow$
- F_{47} sub $G_{19} \rightarrow$
- F_{48} sub G_{21}
- F_{49} sub G_{19}
- sub G_{20}
- F_{50} sub G_{21}
- sub G_{18}
- F_{51} sub G_{23}

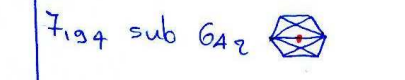
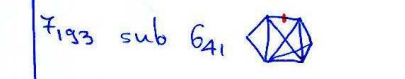
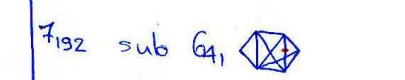
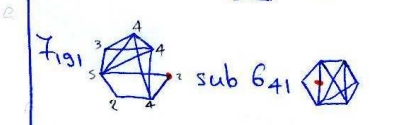
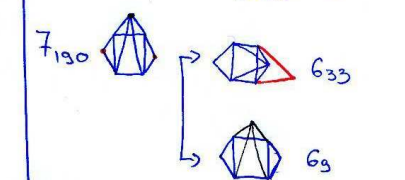
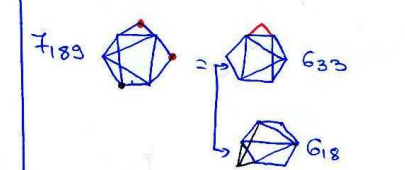
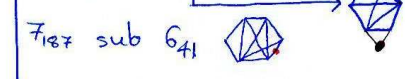
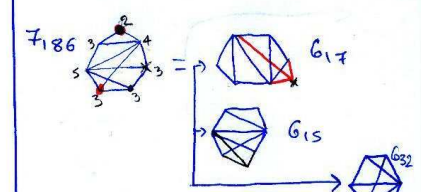
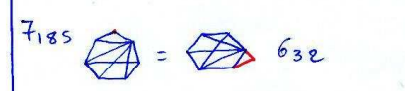
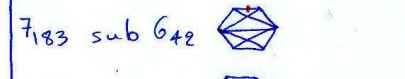
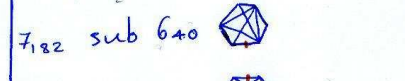
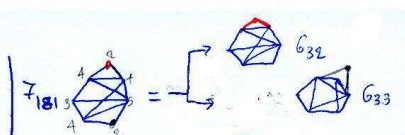
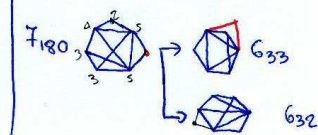
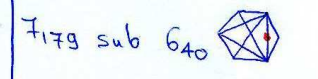
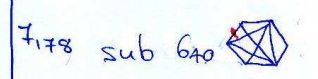
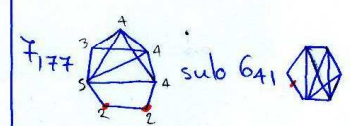
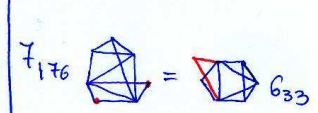
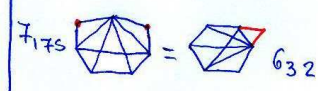
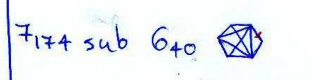
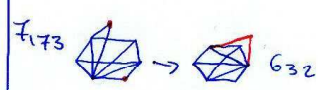
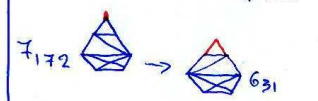
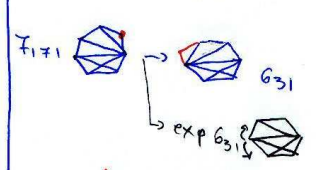
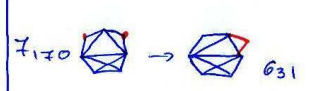
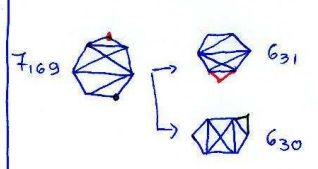
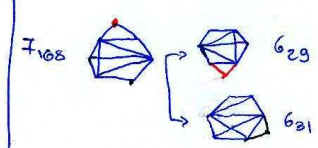
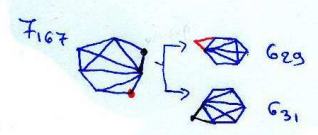
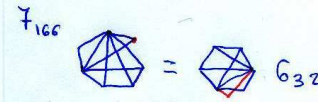
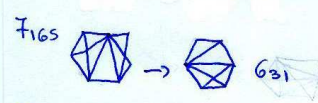
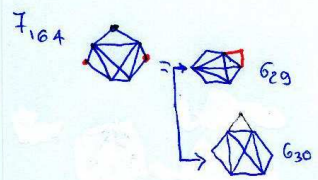
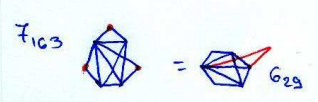
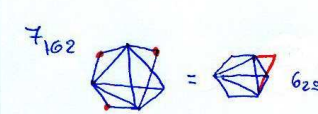
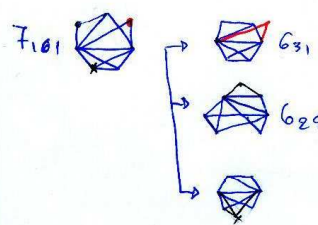
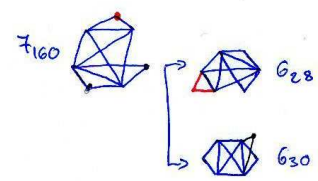
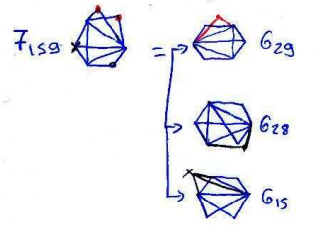
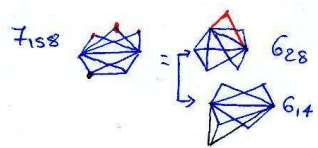
- F_{52} sub G_{19}
- sub G_{22}
- F_{53} sub G_{20}
- sub G_{22}
- F_{54} sub G_{23}
- F_{55}
- G_{11}
- F_{56} sub G_{21}
- sub G_{20}
- F_{57}
- sub G_{21}
- F_{58}
- sub G_{24}
- F_{59} sub G_{21}
- F_{60}
- sub G_{21}
- F_{61}
- sub G_{22}
- sub G_{21}
- F_{62} sub G_{23}
- F_{63} sub G_{23}
- F_{64} sub G_{23}

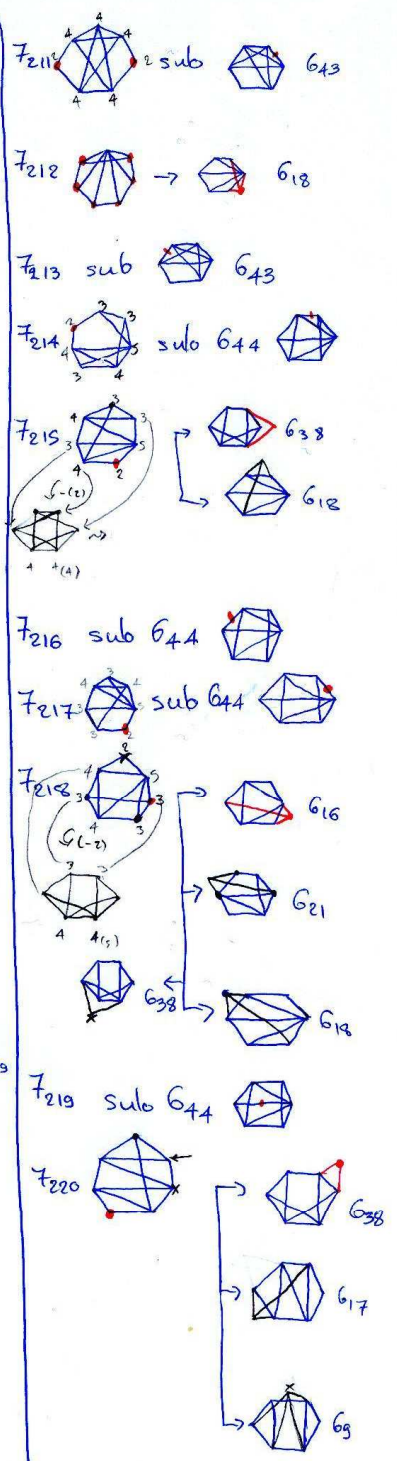
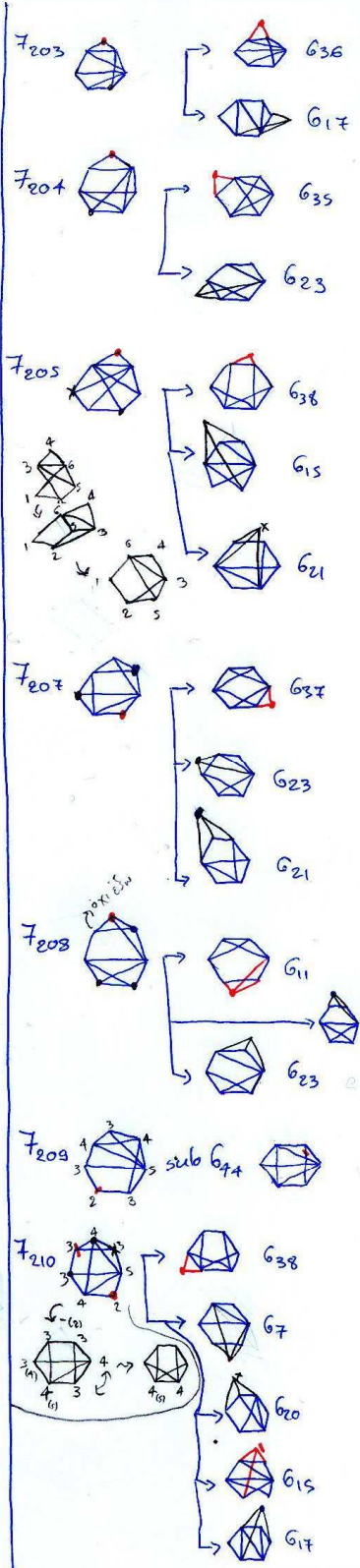
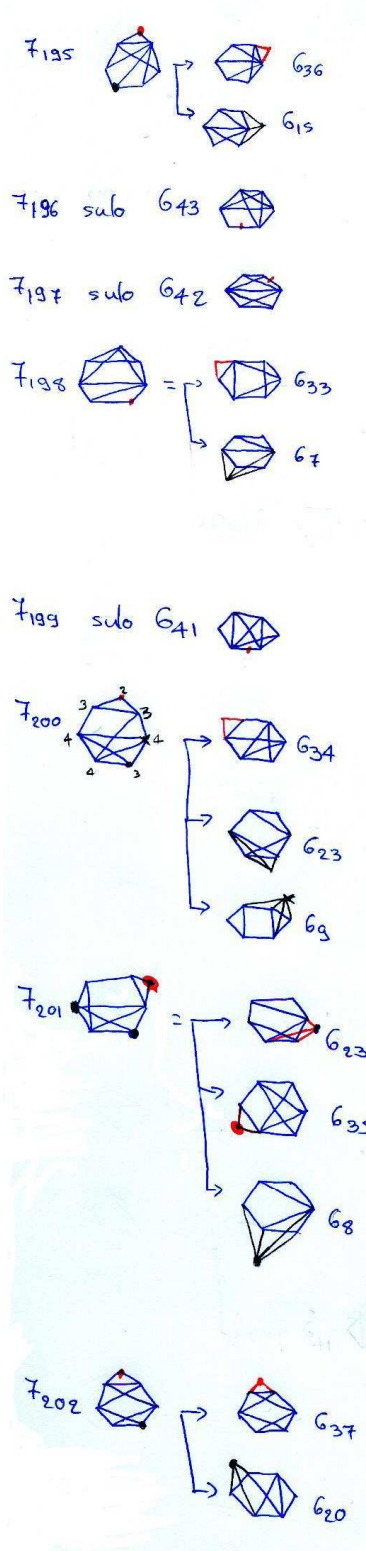


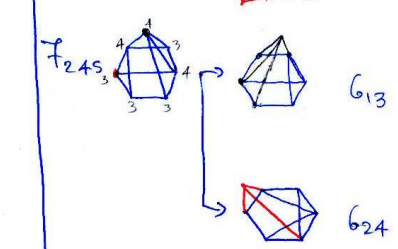
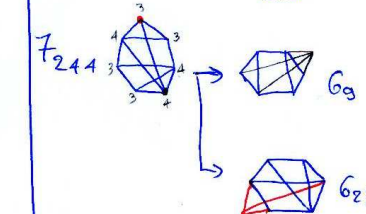
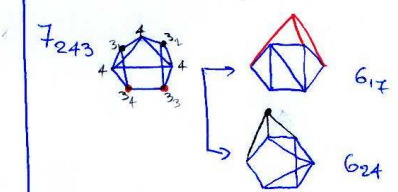
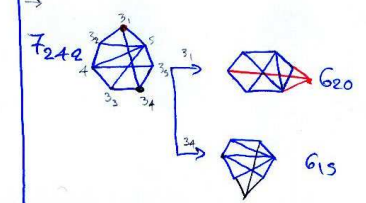
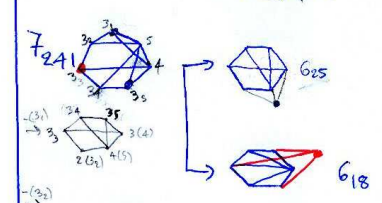
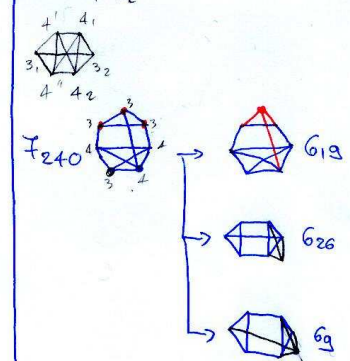
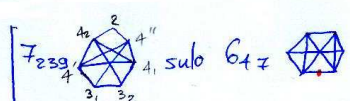
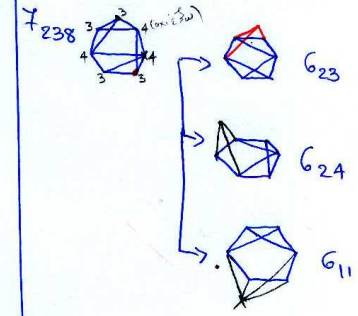
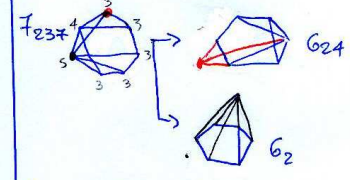
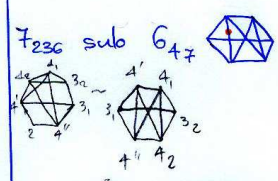
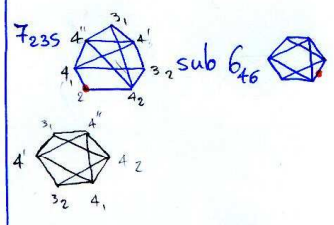
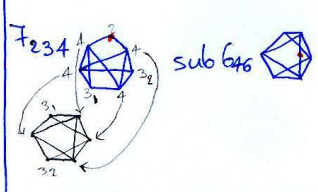
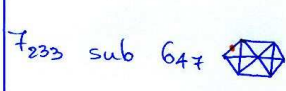
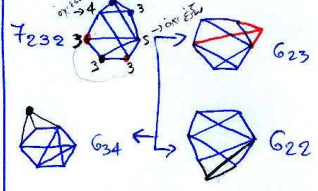
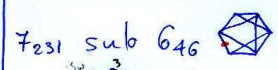
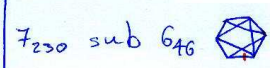
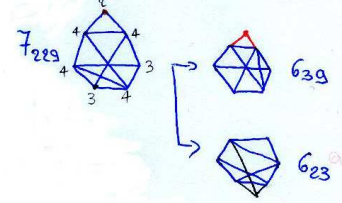
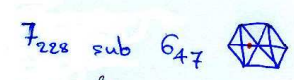
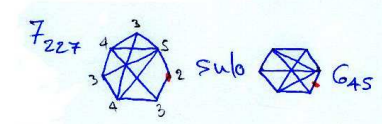
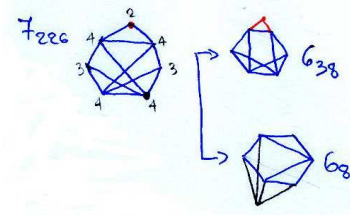
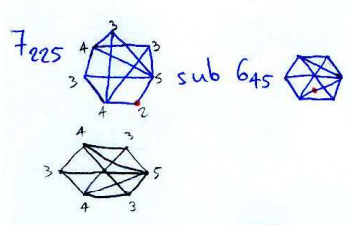
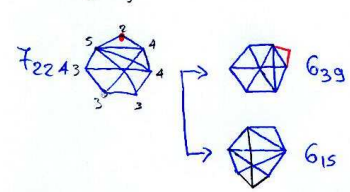
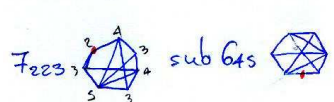
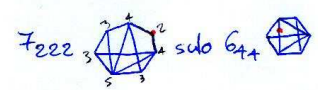
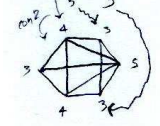
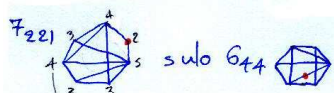
F_{114} sub G_{34}  
 F_{115} sub G_{33}  
 F_{116}  =  G_{23}
 F_{117}  =  G_{23}
 F_{118}  =  G_{23}
 F_{119}  sub G_{32} 
 F_{120} sub G_{32}  
 F_{121} sub G_{32}  
 F_{122}  sub G_{32} 
 F_{123} sub G_{33}  
 F_{124} sub G_{33}  
 F_{125}  sub G_{35} 
 F_{126} sub G_{32}  
 F_{127}  sub G_{34} 
 F_{128}  sub G_{34} 
 F_{129}  sub G_{33} 

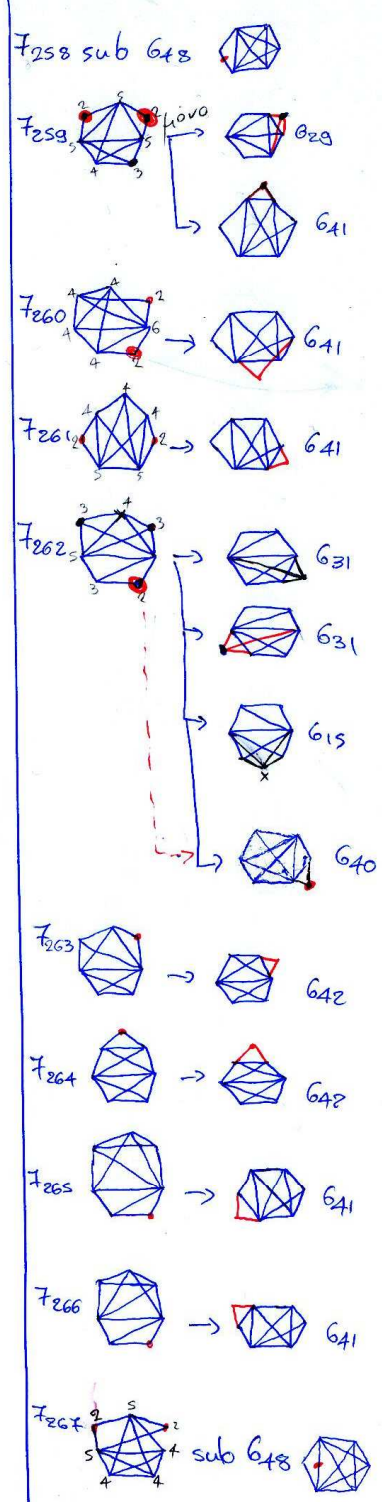
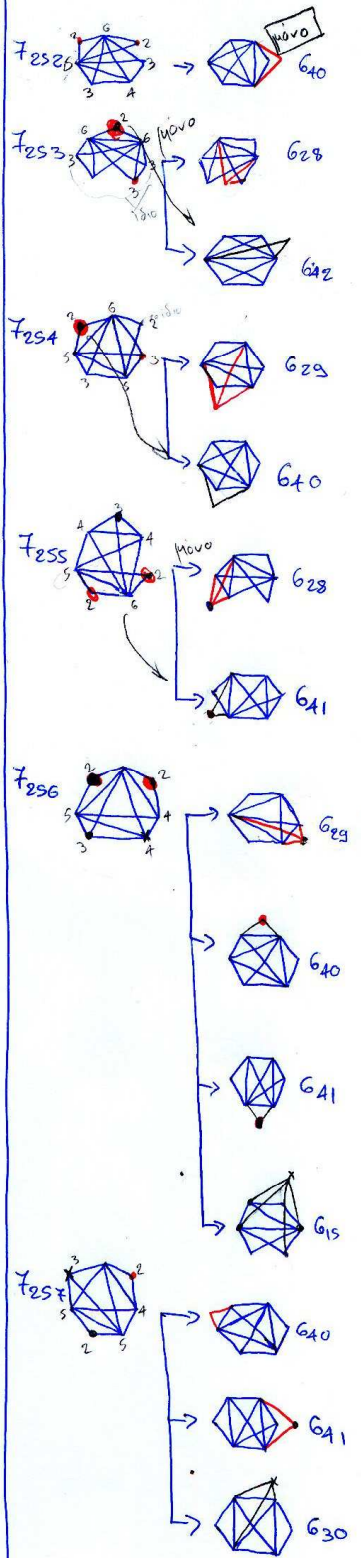
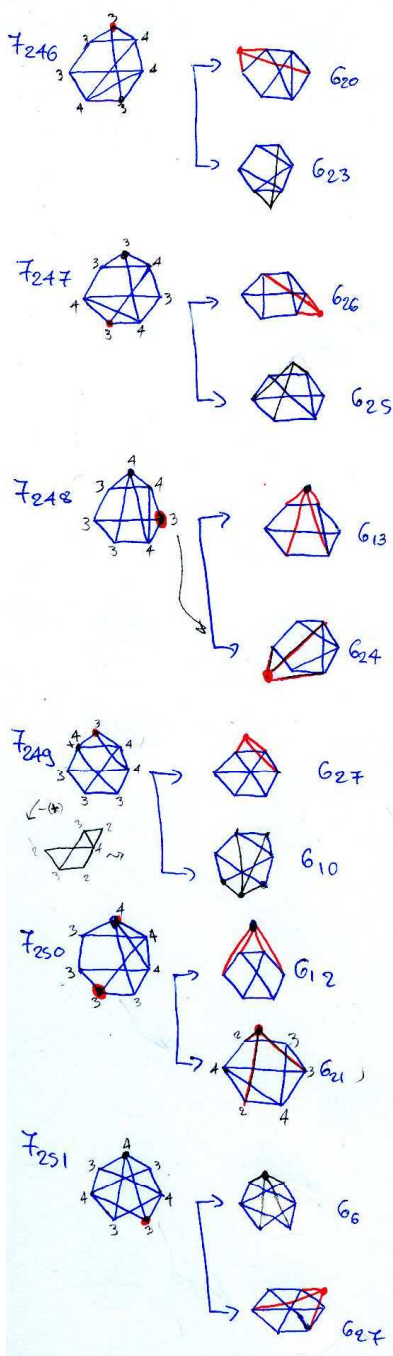
F_{130}  sub G_{33} 
 F_{131}  =  G_{24}
 F_{132}  sub G_{34} 
 F_{133} sub G_{36}  
 F_{134}  sub G_{34} 
 F_{135}  sub G_{35} 
 F_{136}  =  G_{25}
 F_{137}  =  G_{25}
 F_{137}  sub G_{34} 
 F_{138}  sub G_{35} 
 F_{139}  sub G_{37} 
 F_{140} sub G_{36}  
 F_{141}  =  G_{26}
 F_{142} sub G_{37}  
 F_{143}  sub G_{38} 
 F_{144}  =  G_{11}

F_{145}  sub G_{38} 
 F_{146}  =  G_{26}
 F_{147}  sub G_{38} 
 F_{148}  sub G_{38} 
 F_{149} sub G_{38}  
 F_{150} sub G_{39}  
 F_{151} sub G_{38}  
 F_{152}  =  G_{27}
 F_{153}  sub G_{39} 
 F_{154} sub G_{39}  
 F_{155}  =  G_7
 F_{156}  =  G_3
 F_{157}  =  G_4
 F_{158}  =  G_{12}
 F_{159}  =  G_{15}
 F_{160}  =  G_{13}

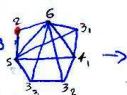
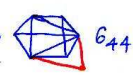


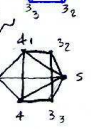







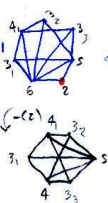
T_{268} sub G_{48} 


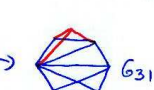
T_{269}  \rightarrow  G_{44}

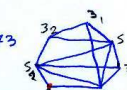
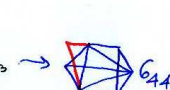
$(-a)$ 

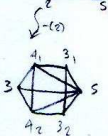
T_{270} sub G_{48} 


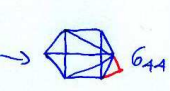
T_{271}  \rightarrow  G_{45}


$(-c)$ 

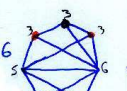
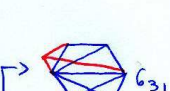
T_{272}  \rightarrow  G_{31}

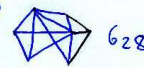
T_{273}  \rightarrow  G_{44}

$(-b)$ 


T_{274}  \rightarrow  G_{44}

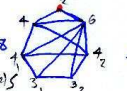
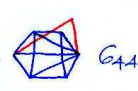
T_{275} sub G_{49} 

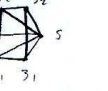
T_{276}  \rightarrow  G_{31}

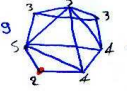
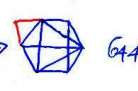
 G_{28}

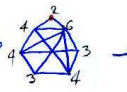

 G_{32}

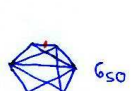
T_{277} sub G_{49} 

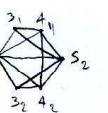
T_{278}  \rightarrow  G_{44}

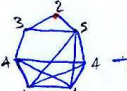
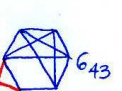
$(-a)$ 

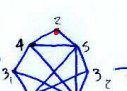

T_{279}  \rightarrow  G_{44}

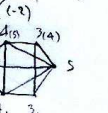
T_{280}  \rightarrow  G_{45}

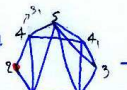

T_{281} sub  G_{50}

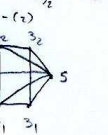
$(-c)$ 


T_{282}  \rightarrow  G_{43}

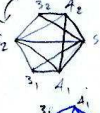
T_{283}  \rightarrow  G_{44}


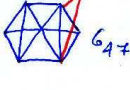
$(-b)$ 

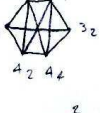
T_{284}  \rightarrow  G_{44}

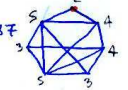

$(-c)$ 

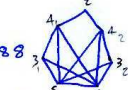
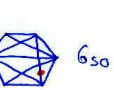
T_{285} sub G_{50} 


$(-a)$ 

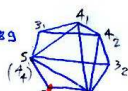

T_{286}  \rightarrow  G_{47}

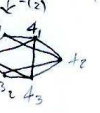
$(-b)$ 


T_{287}  \rightarrow  G_{45}

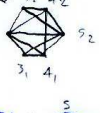
T_{288}  \rightarrow  G_{50}

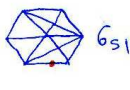
$(-c)$ 

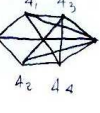
T_{289}  \rightarrow  G_{46}

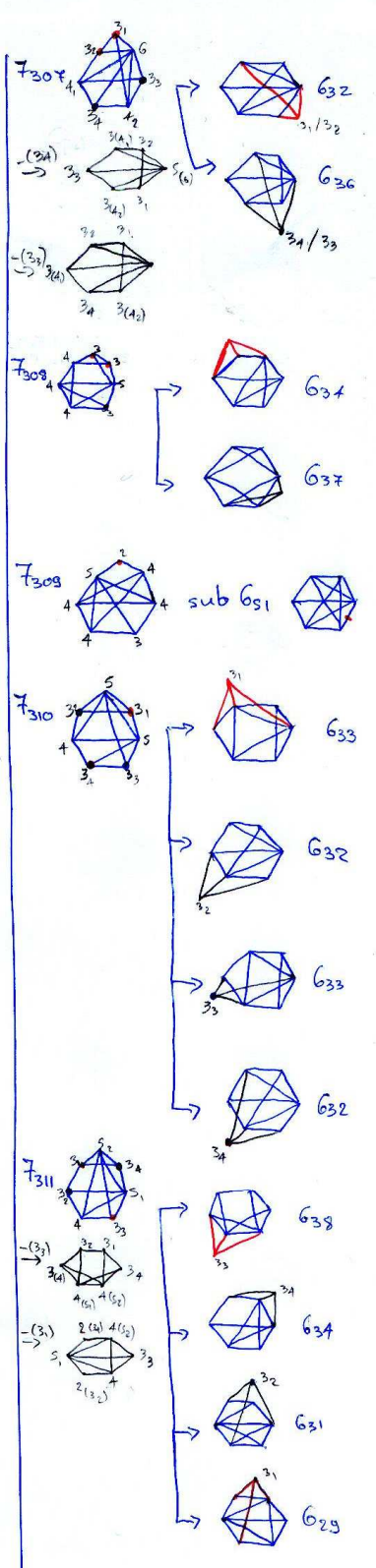
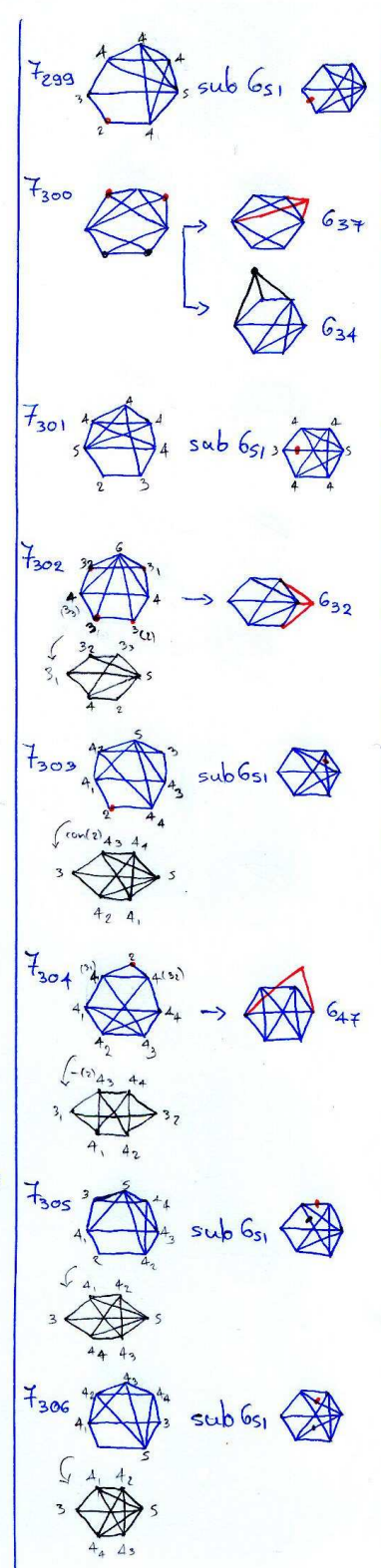
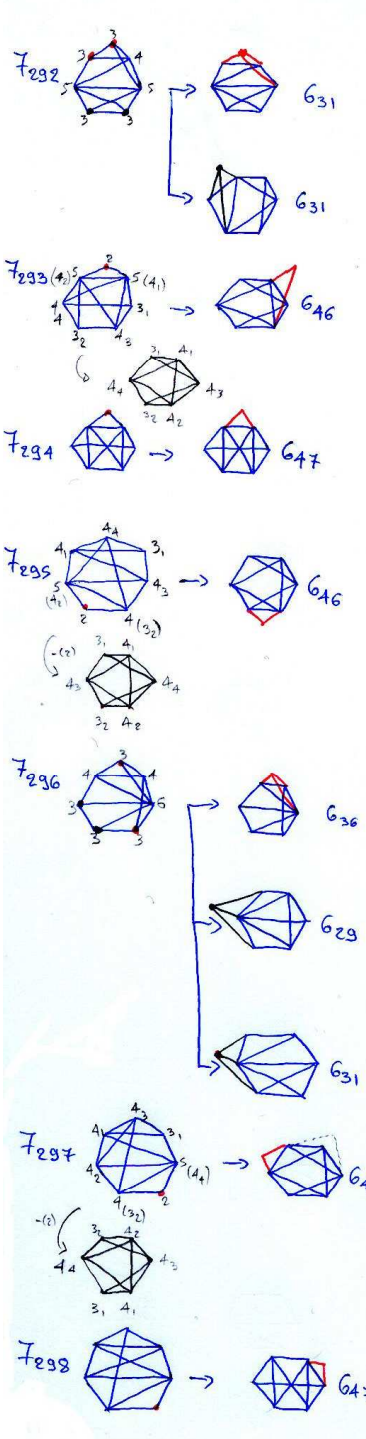
$(-a)$ 

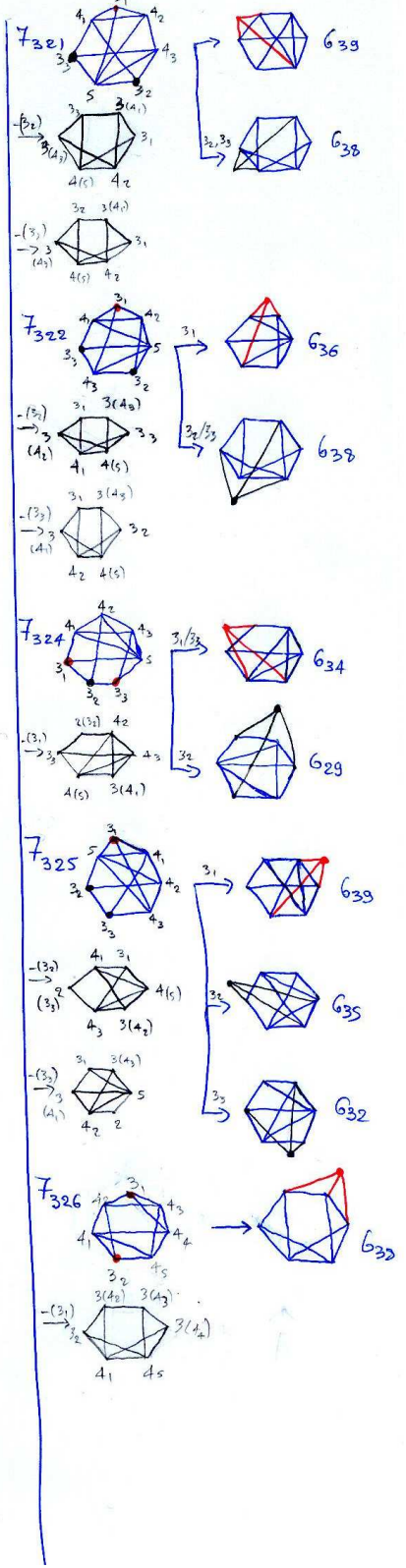
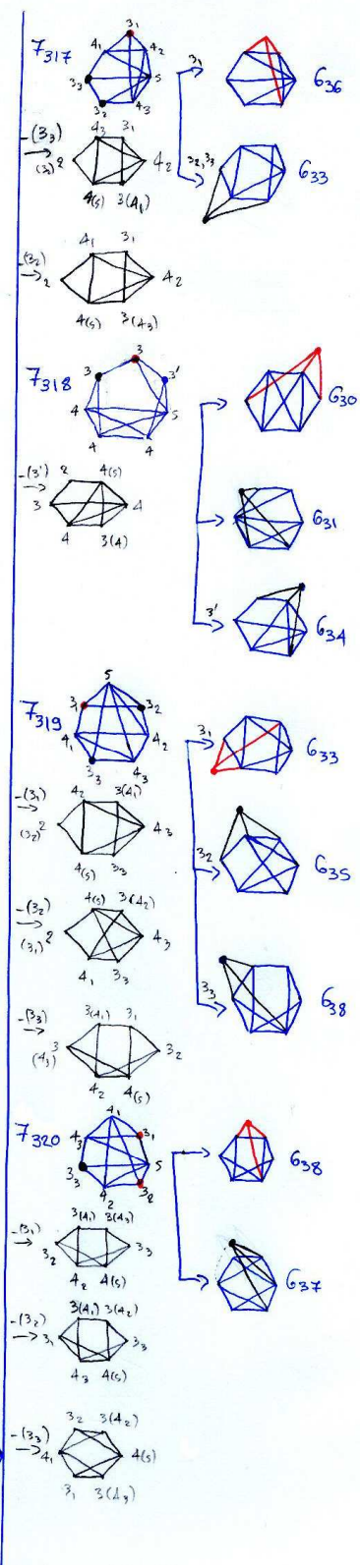
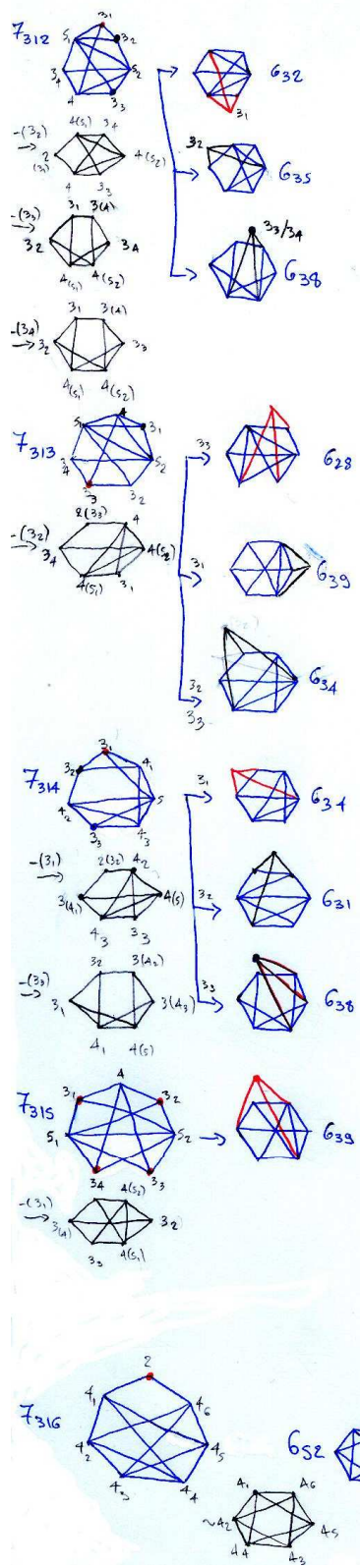
T_{290} sub  G_{50}

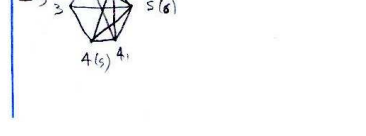
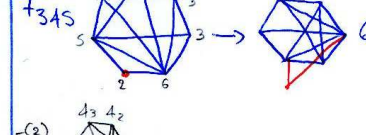
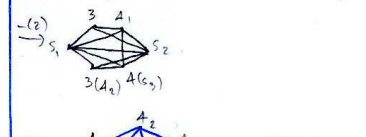
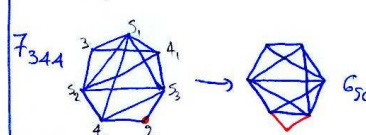
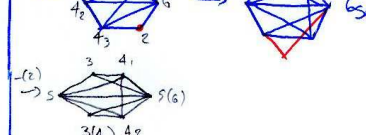
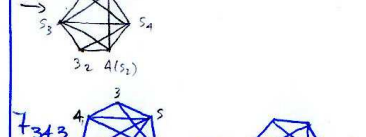
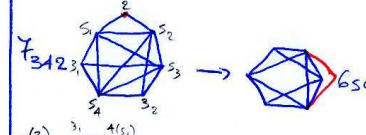
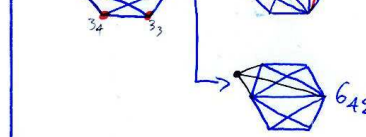
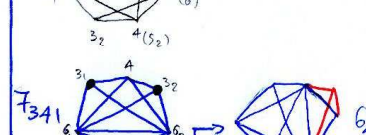
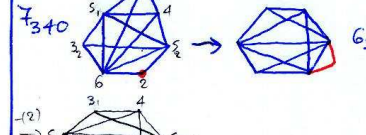
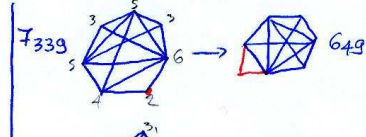
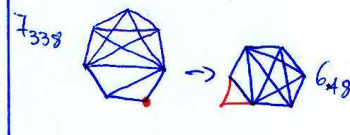
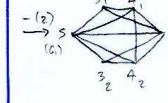
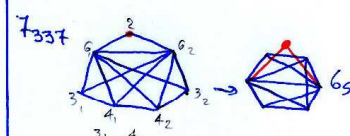
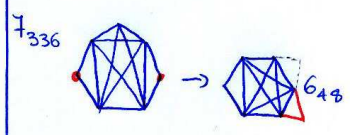
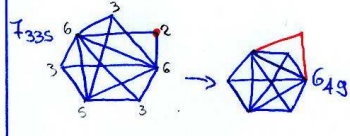
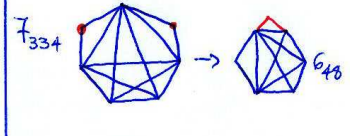
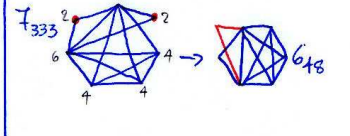
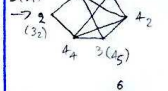
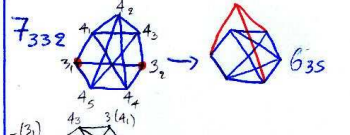
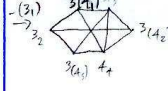
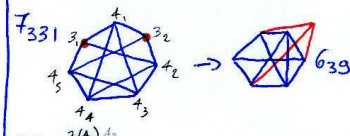
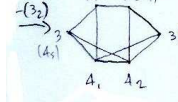
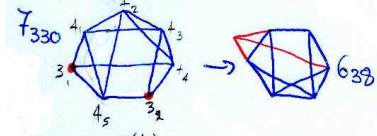
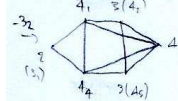
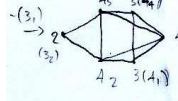
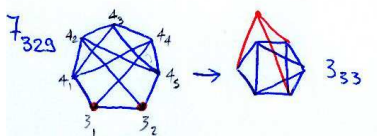
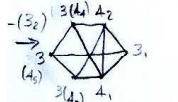
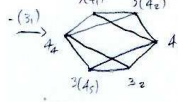
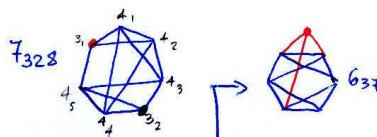
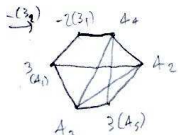
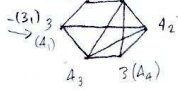
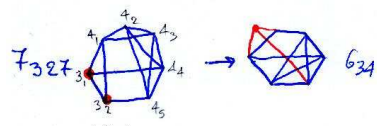
$(-b)$ 

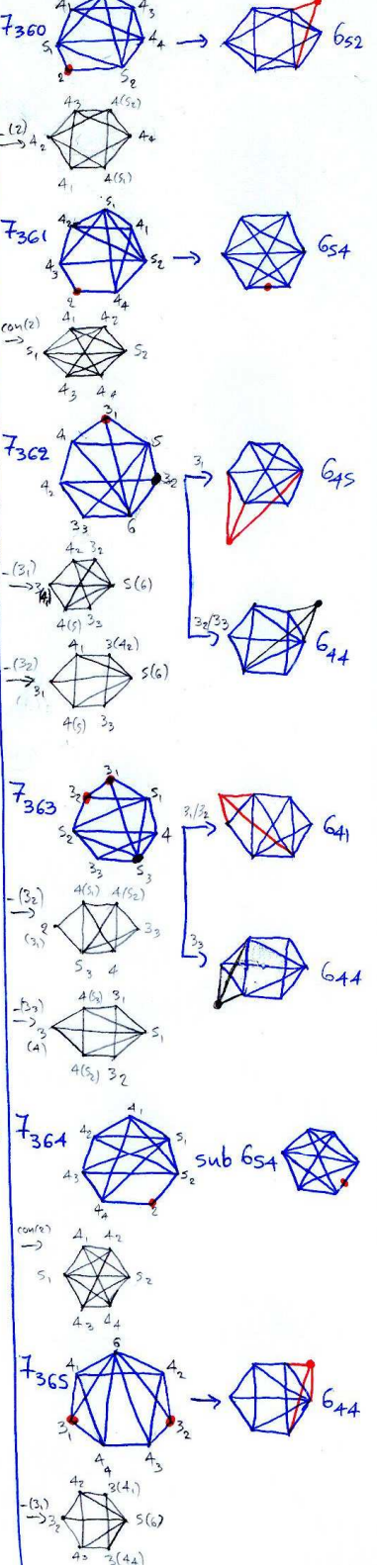
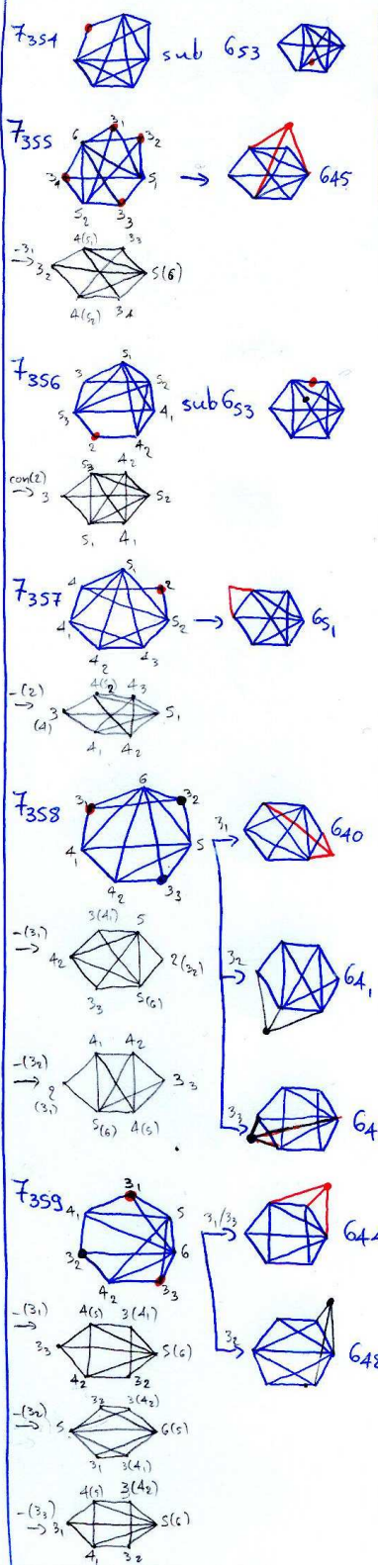
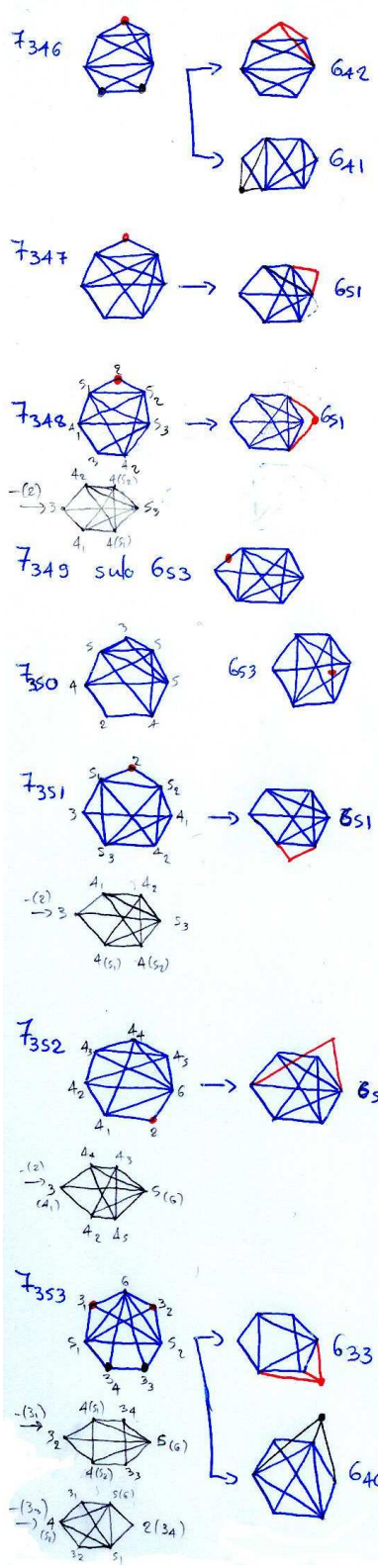
T_{291} sub  G_{51}

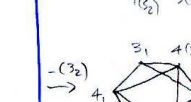
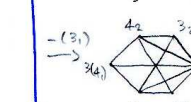
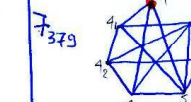
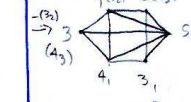
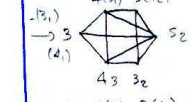
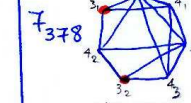
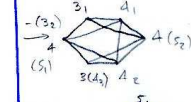
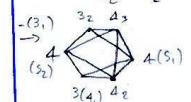
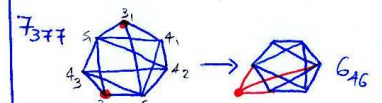
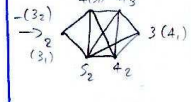
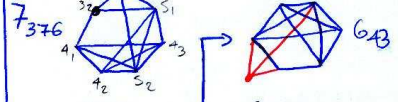
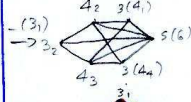
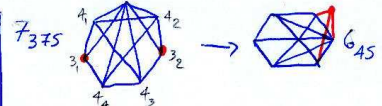
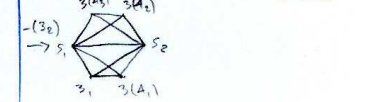
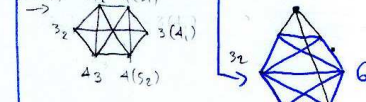
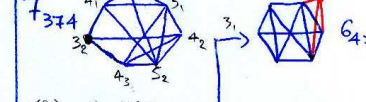
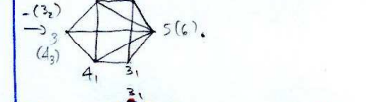
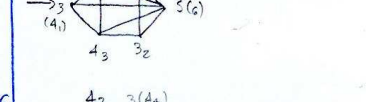
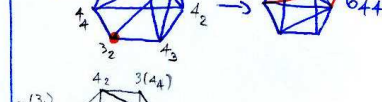
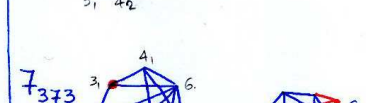
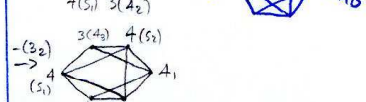
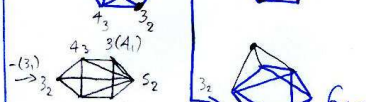
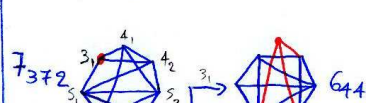
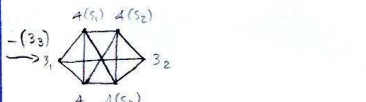
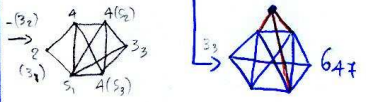
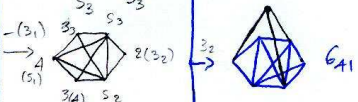
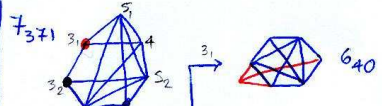
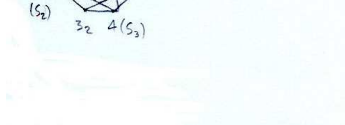
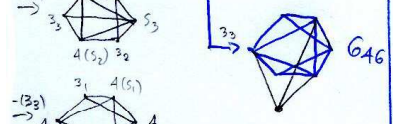
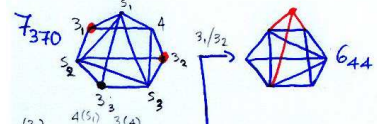
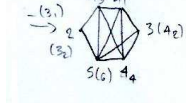
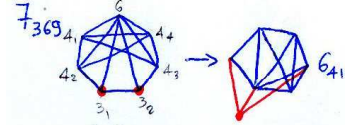
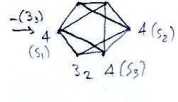
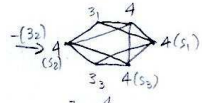
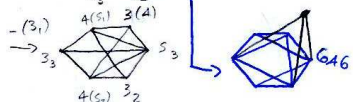
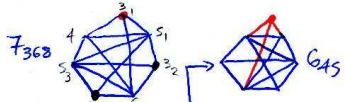
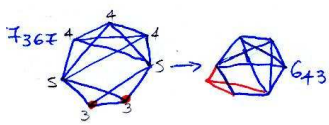
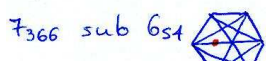
$(-c)$ 

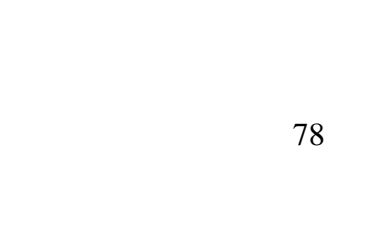
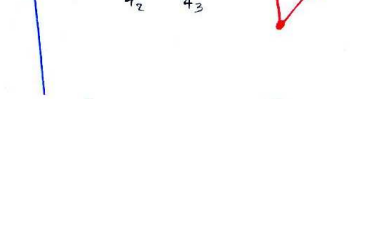
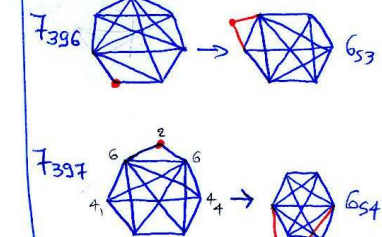
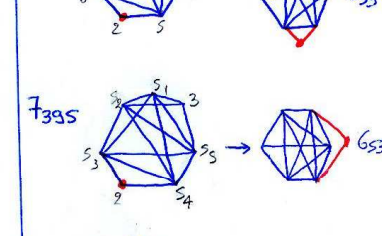
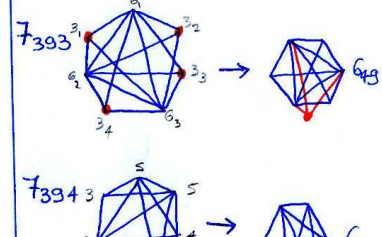
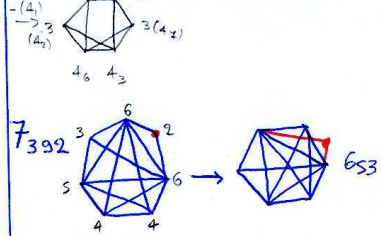
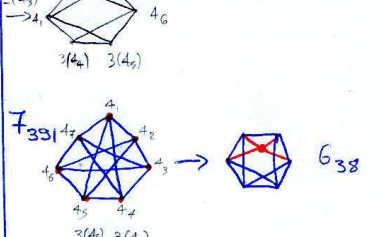
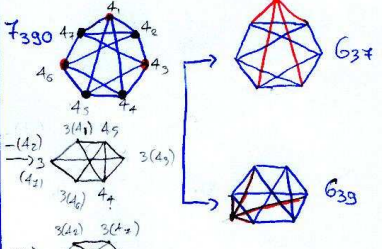
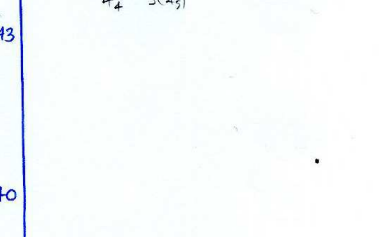
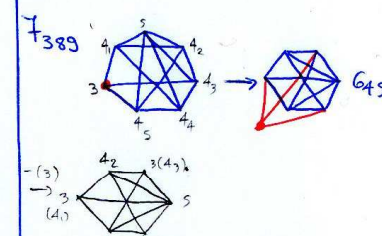
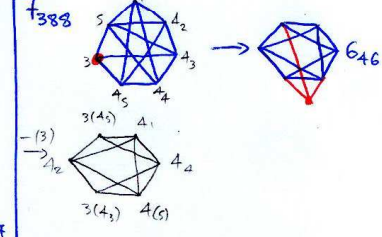
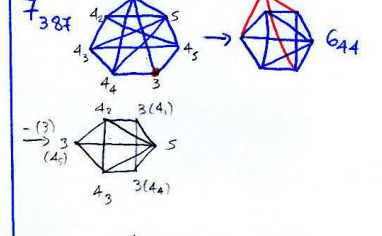
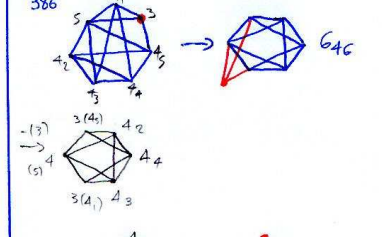
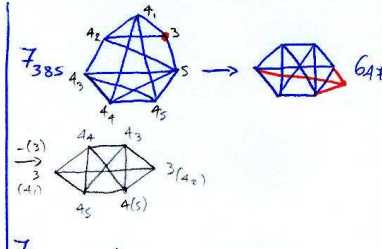
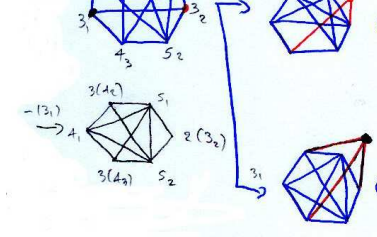
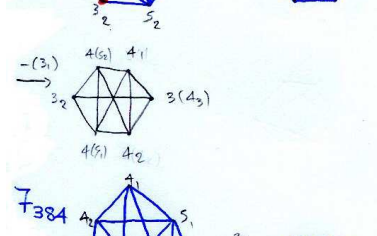
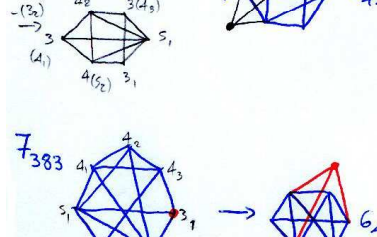
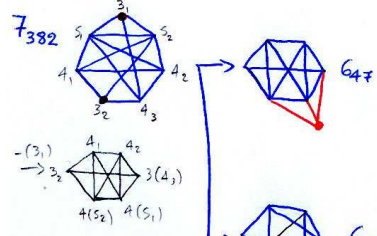
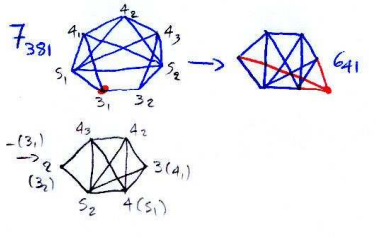
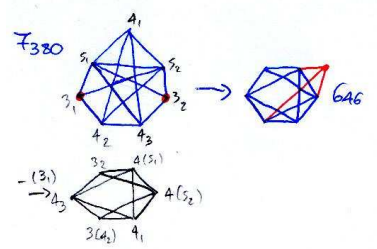


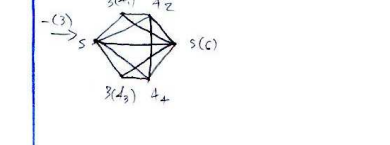
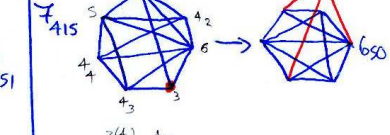
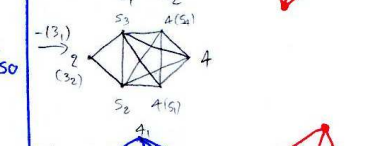
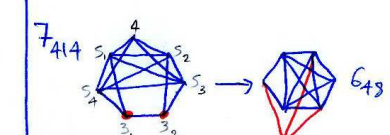
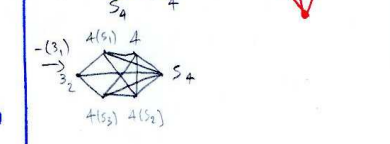
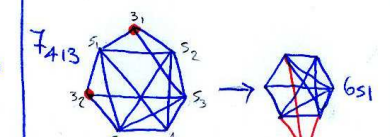
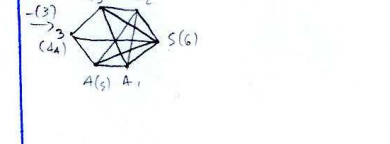
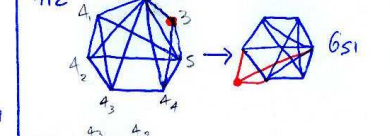
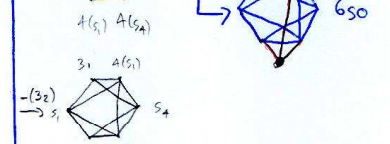
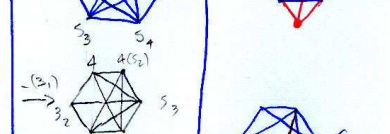
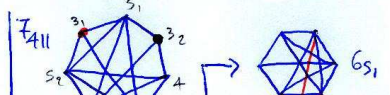
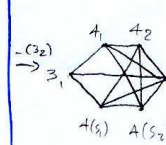
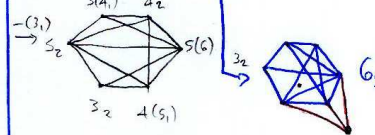
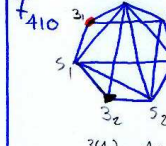
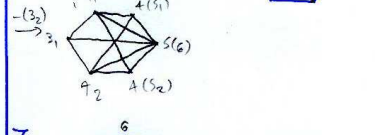
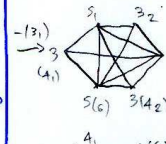
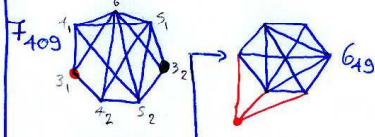
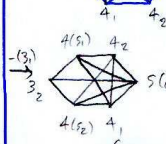
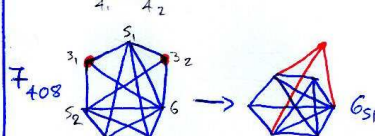
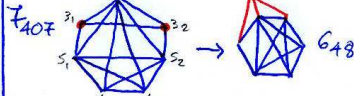
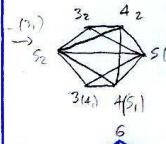
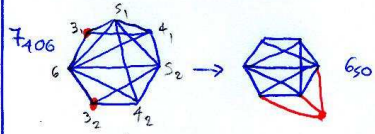
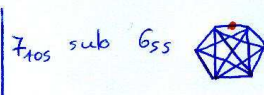
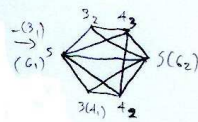
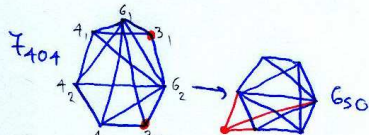
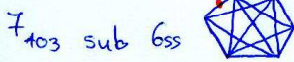
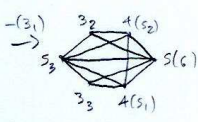
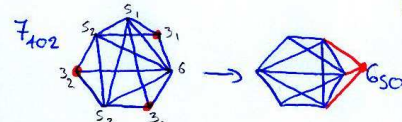
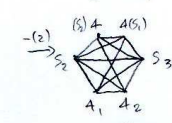
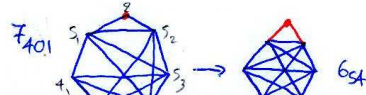
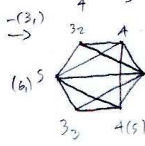
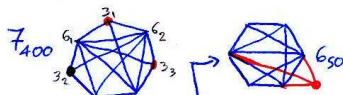
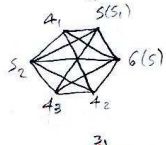
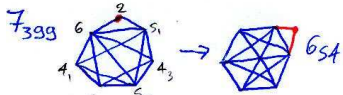
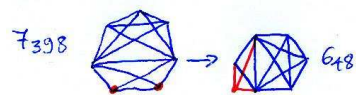


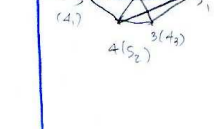
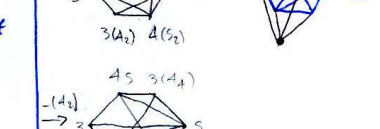
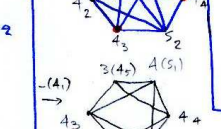
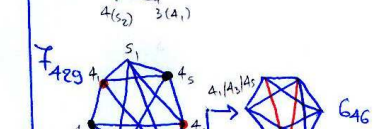
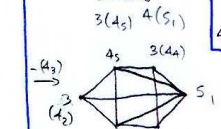
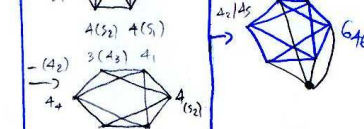
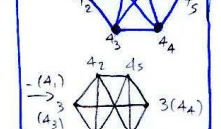
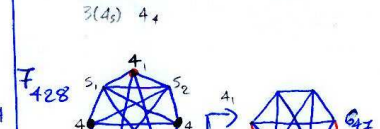
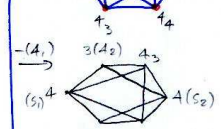
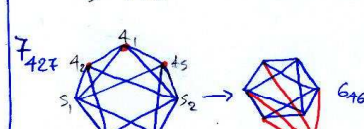
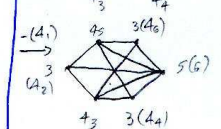
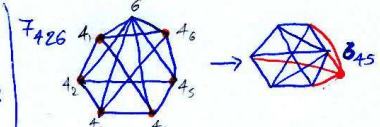
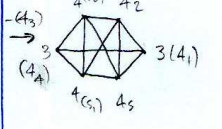
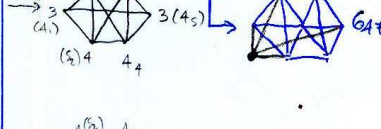
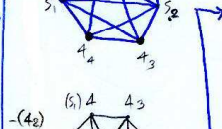
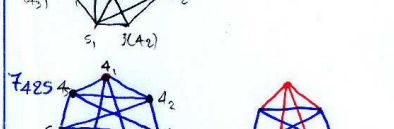
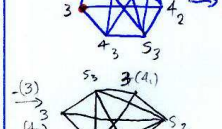
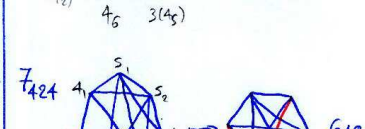
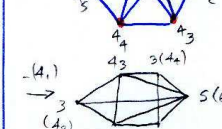
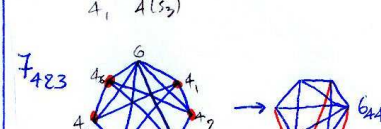
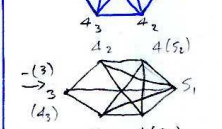
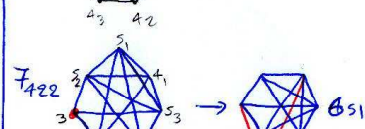
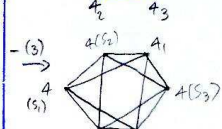
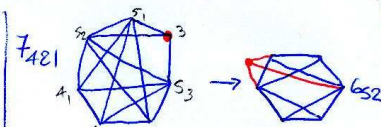
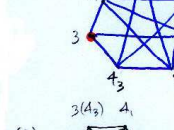
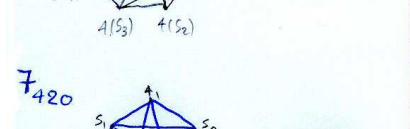
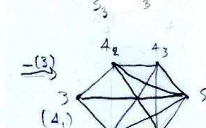
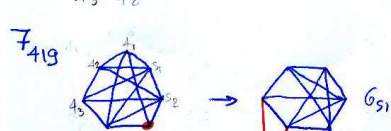
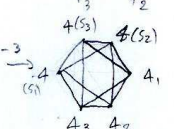
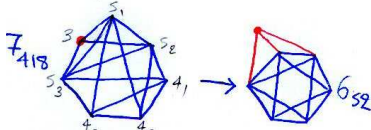
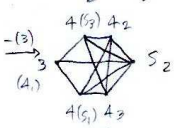
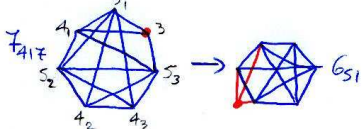
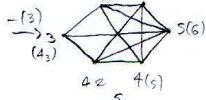
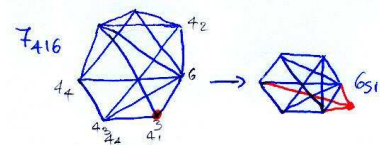


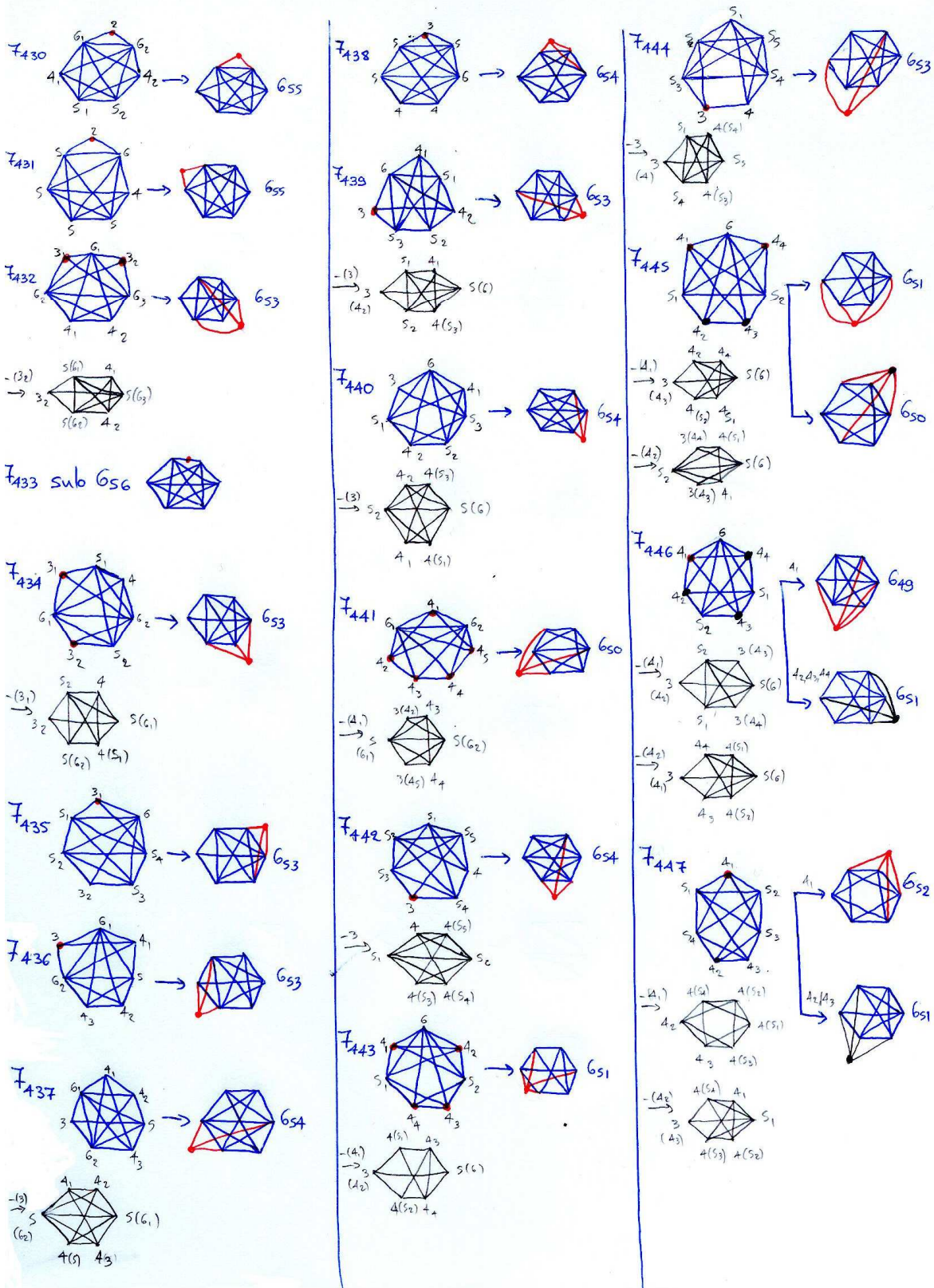


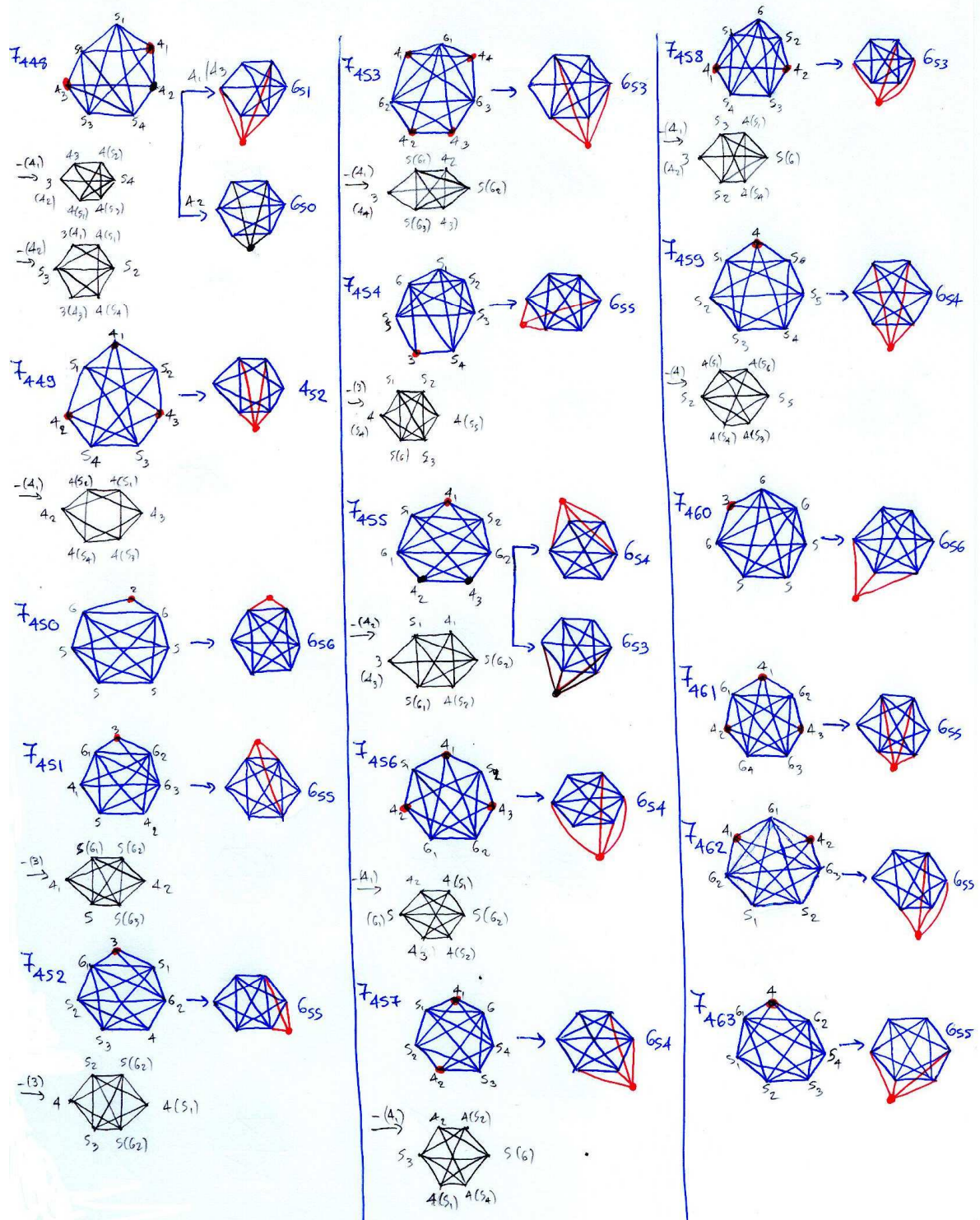


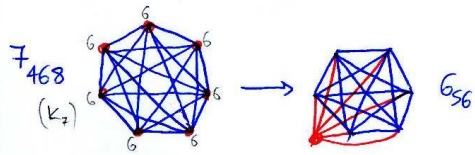
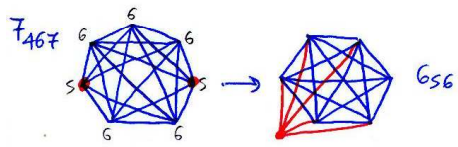
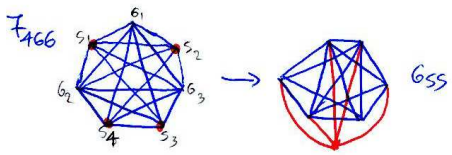
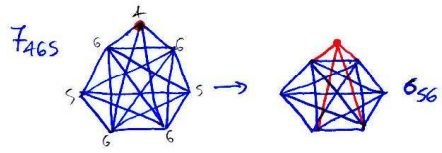
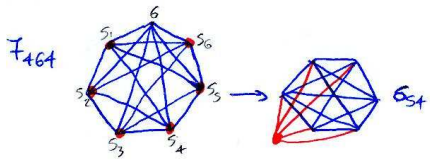












Παράρτημα 2 3^ο κεφαλαίου

Στο Παράρτημα αυτό παρατίθενται οι λίστες με όλα τα 2-συνεκτικά γραφήματα για αριθμό κορυφών $n \leq 7$. Με κάθε γράφημα σχετίζονται τρεις αριθμοί: ο πρώτος, ο αύξων αριθμός του γραφήματος, ο δεύτερος, το g , είναι ο αριθμός των διαφορετικών τρόπων που μπορούν να αριθμηθούν οι κορυφές του κάθε γραφήματος. Είναι θετικός αν ο αριθμός των πλευρών είναι ζυγός και αρνητικός αν ο αριθμός των πλευρών του γραφήματος είναι μονός. Και τέλος, η τιμή του ολοκληρώματος πάνω στο συγκεκριμένο γράφημα, η οποία παίρνεται πάντοτε θετική.

Πηγή: William G. Hoover and Andrew G. De Rocco (1961) *Sixth and Seventh Virial Coefficients for the Parallel Hard-Cube Model*. The Journal of Chemical Physics.

I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value
1		-1	2	10		+1	120	14		-15	1488
1		-1	6	1		+60	2112	15		-360	1396
1		+3	32	2		-360	1756	16		-120	1356
2		-6	28	3		-180	1728	17		-360	1352
3		+1	24	4		-180	1676	18		-360	1352
1		-12	230	5		+180	1552	19		-180	1320
2		+60	196	6		+15	1536	20		-180	1304
3		+10	192	7		+720	1524	21		-720	1288
4		-10	180	8		+360	1504	22		-90	1288
5		-60	174	9		+180	1504	23		-360	1264
6		-30	164	10		+360	1480	24		-360	1236
7		+30	152	11		+180	1444	25		-360	1224
8		+15	144	12		+90	1408	26		-60	1176
9		-10	132	13		+360	1404	27		-10	1152

I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value
28		+90	1240	42		-45	1040	56		-1	720
29		+360	1204	43		-60	1008	1		-360	23548
30		+90	1200	44		-360	992	2		+2520	19284
31		+360	1180	45		-60	984	3		+2520	18996
32		+360	1148	46		-180	964	4		+1260	18176
33		+360	1128	47		-90	960	5		+1260	17724
34		+360	1120	48		+60	960	6		-1260	16648
35		+180	1112	49		+20	936	7		-5040	16384
36		+72	1100	50		+180	916	8		-1260	16176
37		+45	1088	51		+180	888	9		-2520	16098
38		+360	1068	52		+15	864	10		-2520	16098
39		+60	1056	53		-60	840	11		-2520	16008
40		-180	1064	54		-45	816	12		-5040	15896
41		-360	1044	55		+15	768	13		-2520	15896

I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value
56		+5040	13264	70		+5040	12616	84		-630	12816
57		+2520	13216	71		+1260	12544	85		-1260	12744
58		+2520	13168	72		+2520	12432	86		-210	12696
59		+2520	13156	73		+1260	12276	87		-5040	12644
60		+2520	13116	74		+2520	12104	88		-5040	12606
61		+2520	13064	75		+630	11816	89		-2520	12606
62		+2520	13016	76		-21	15120	90		-2520	12606
63		+5040	12976	77		-840	13824	91		-5040	12548
64		+5040	12976	78		-630	13416	92		-1260	12520
65		+1260	12888	79		-1260	13088	93		-2520	12516
66		+2520	12868	80		-2520	13020	94		-2520	12408
67		+2520	12824	81		-2520	13020	95		-5040	12284
68		+1260	12760	82		-2520	12996	96		-630	12216
69		+5040	12630	83		-2520	12996	97		-2520	12196

I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value
14		-420	15780	28		+2520	14688	42		+1260	13812
15		-1260	15700	29		+5040	14460	43		+2520	13808
16		-2520	15616	30		+2520	14320	44		+2520	13808
17		-5040	15498	31		+1260	14320	45		+1260	13776
18		-2520	15428	32		+2520	14236	46		+2520	13704
19		-1260	15428	33		+840	14232	47		+2520	13704
20		-630	15032	34		+5040	14208	48		+5040	13586
21		-5040	14926	35		+5040	14208	49		+1260	13560
22		-1260	14852	36		+1260	14172	50		+5040	13476
23		-840	14592	37		+1260	14144	51		+2520	13336
24		-840	14508	38		+9040	14032	52		+1260	13332
25		-2520	14446	39		+5040	14032	53		+630	13312
26		+21	15360	40		+5040	14032	54		+2520	13276
27		+420	15192	41		+2520	13876	55		+1260	13276

I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value
98		-2520	12184	112		-5040	11926	126		-5040	11510
99		-2520	12168	113		-5040	11848	127		-1260	11460
100		-1260	12168	114		-2520	11828	128		-2520	11448
101		-2520	12156	115		-2520	11816	129		-1260	11444
102		-2520	12144	116		-2520	11792	130		-5040	11438
103		-2520	12120	117		-2520	11792	131		-5040	11418
104		-1260	12080	118		-1260	11740	132		-2520	11406
105		-2520	12052	119		-2520	11712	133		-2520	11388
106		-5040	12006	120		-5040	11710	134		-2520	11364
107		-5040	12006	121		-1260	11672	135		-2520	11332
108		-1260	12000	122		-5040	11622	136		-2520	11332
109		-2520	11940	123		-2520	11606	137		-5040	11298
110		-2520	11928	124		-5040	11598	138		-1260	11248
111		-5040	11926	125		-1260	11588	139		-630	11224

I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value
140		-2520	11184	154		-2520	10732	168		+5040	11218
141		-2520	11112	155		-2520	10604	169		+2520	11180
142		-2520	11084	156		-1260	10332	170		+1260	11052
143		-2520	11082	157		-1260	10244	171		+2520	11004
144		-630	11056	158		+210	12476	172		+2520	11004
145		-5040	11004	159		+2520	11788	173		+1260	11000
146		-1260	10960	160		+630	11720	174		+1260	11000
147		-5040	10930	161		+2520	11532	175		+2520	10972
148		-5040	10910	162		+840	11496	176		+1260	10936
149		-5040	10888	163		+840	11448	177		+2520	10888
150		-1260	10872	164		+2520	11412	178		+2520	10868
151		-2520	10812	165		+1260	11352	179		+630	10816
152		-630	10784	166		+1260	11304	180		+5040	10808
153		-420	10752	167		+5040	11218	181		+5040	10780

I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value
224		+2520	9980	238		+1260	9724	252		-630	10576
225		+840	9972	239		+2520	9684	253		-315	10320
226		+2520	9968	240		+840	9612	254		-1260	10312
227		+1260	9960	241		+2520	9588	255		-1260	10208
228		+630	9928	242		+2520	9544	256		-5040	10100
229		+1260	9880	243		+2520	9536	257		-2520	10072
230		+2520	9848	244		+2520	9496	258		-420	9960
231		+5040	9836	245		+5040	9386	259		-2520	9936
232		+1260	9824	246		+1260	9372	260		-1260	9916
233		+2520	9788	247		+1260	9312	261		-2520	9908
234		+1260	9776	248		+840	9276	262		-2520	9904
235		+5040	9754	249		+1260	9248	263		-2520	9888
236		+1260	9744	250		+2520	9232	264		-630	9840
237		+5040	9740	251		+35	9216	265		-2520	9728

I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value
182		+5040	10750	196		+420	10548	210		+5040	10200
183		+630	10728	197		+2520	10536	211		+630	10192
184		+2520	10720	198		+5040	10516	212		+420	10188
185		+2520	10692	199		+5040	10508	213		+1260	10164
186		+2520	10692	200		+2520	10368	214		+5040	10162
187		+5040	10636	201		+2520	10368	215		+5040	10138
188		+2520	10628	202		+630	10336	216		+5040	10120
189		+2520	10624	203		+2520	10312	217		+5040	10078
190		+1260	10616	204		+2520	10312	218		+5040	10068
191		+1260	10576	205		+2520	10304	219		+2520	10056
192		+2520	10568	206		+2520	10296	220		+5040	10050
193		+5040	10566	207		+420	10296	221		+5040	10022
194		+315	10560	208		+1260	10248	222		+2520	10016
195		+2520	10556	209		+2520	10236	223		+2520	10012

I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value	I	Graph	g	Value
266		-2520	9728	280		-1260	9568	294		-2520	9176
267		-210	9720	281		-2520	9392	295		-2520	9176
268		-1260	9696	282		-840	9348	296		-2520	9112
269		-5040	9654	283		-5040	9336	297		-5040	9106
270		-2520	9636	284		-2520	9320	298		-2520	9076
271		-840	9624	285		-5040	9288	299		-2520	9068
272		-630	9600	286		-1260	9288	300		-630	9048
273		-2520	9508	287		-2520	9280	301		-1260	9016
274		-5040	9488	288		-1260	9280	302		-1260	9004
275		-1260	9464	289		-5040	9266	303		-1260	8992
276		-1260	9456	290		-1260	9244	304		-630	8976
277		-420	9456	291		-5040	9226	305		-5040	8964
278		-2520	9428	292		-1260	9216	306		-2520	8964
279		-5040	9410	293		-1260	9204	307		-1260	8964

I	Graph	g	Value
308		-1260	8936
309		-2520	8932
310		-2520	8922
311		-5040	8878
312		-2520	8824
313		-1260	8792
314		-5040	8786
315		-105	8784
316		-1260	8740
317		-2520	8720
318		-2520	8672
319		-5040	8662
320		-2520	8656
321		-2520	8580

I	Graph	g	Value
322		-2520	8572
323		-5040	8568
324		-2520	8532
325		-2520	8516
326		-2520	8478
327		-1260	8440
328		-1260	8416
329		-1260	8376
330		-2520	8336
331		-210	8280
332		-630	8272
333		+210	9480
334		+1260	9228
335		+420	9216

I	Graph	g	Value
336		+630	9200
337		+1260	9004
338		+840	8940
339		+1260	8872
340		+5040	8858
341		+630	8808
342		+1260	8708
343		+5040	8698
344		+2520	8680
345		+2520	8616
346		+1260	8568
347		+2520	8564
348		+1260	8536
349		+1260	8520

I	Graph	g	Value
392		-1260	8208
393		-75	8208
394		-2520	8068
395		-420	8040
396		-1260	7968
397		-315	7952
398		-210	7920
399		-2520	7864
400		-1260	7864
401		-1260	7776
402		-840	7716
403		-840	7716
404		-1260	7704
405		-630	7696

I	Graph	g	Value
406		-2520	7622
407		-1260	7584
408		-630	7512
409		-1260	7504
410		-5040	7500
411		-2520	7416
412		-2520	7400
413		-1260	7372
414		-630	7360
415		-2520	7324
416		-2520	7292
417		-1260	7272
418		-840	7224
419		-5040	7208

I	Graph	g	Value
420		-2520	7184
421		-1260	7184
422		-1260	7152
423		-420	7128
424		-140	7128
425		-315	7056
426		-70	7056
427		-252	7020
428		-2520	7008
429		-420	6972
430		+630	7456
431		+840	7368
432		+210	7272
433		+105	7200

I	Graph	g	Value
350		+420	8496
351		+5040	8476
352		+1260	8464
353		+1260	8456
354		+1260	8448
355		+105	8448
356		+2520	8436
357		+2520	8376
358		+5040	8294
359		+2520	8288
360		+1260	8272
361		+1260	8244
362		+2520	8232
363		+2520	8212

I	Graph	g	Value
364		+2520	8212
365		+1260	8196
366		+315	8192
367		+210	8160
368		+1260	8104
369		+1260	8092
370		+2520	8084
371		+2520	8060
372		+5040	7990
373		+2520	7988
374		+1260	7960
375		+630	7960
376		+2520	7952
377		+1260	7944








I	Graph	g	Value
378		+2520	7904
379		+2520	7872
380		+2520	7868
381		+2520	7868
382		+5040	7848
383		+630	7848
384		+1260	7816
385		+2520	7748
386		+2520	7692
387		+2520	7672
388		+2520	7640
389		+420	7584
390		+105	7488
391		+360	7476

I	Graph	g	Value
434		+1260	7132
435		+630	7048
436		+1260	7032
437		+1260	6944
438		+2520	6856
439		+2520	6836
440		+1260	6816
441		+252	6780
442		+1260	6728
443		+315	6720
444		+420	6696
445		+2520	6660

I	Graph	g	Value
446		+420	6624
447		+1260	6552
448		+1260	6540
449		+105	6528
450		-105	6960
451		-420	6576
452		-1260	6488
453		-105	6480
454		-420	6360
455		-1260	6312
456		-210	6288
457		-1260	6204

I	Graph	g	Value
458		-630	6192
459		-315	6096
460		+140	6120
461		+75	6048
462		+420	5964
463		+630	5856
464		+105	5760
465		-105	5616
466		-105	5520
467		+21	5280
468		-1	5040

Errata

I	Graph	g	Value
158		+210	12456
217		+5040	10078
326		-2520	8478
327		-1260	8440
348		+1260	8536
360		+1260	8272
419		-5040	7204

Βιβλιογραφία:

- DONALD A. MCQUARRIE, *Statistical Mechanics*. New York: Harper & Row.
- ΣΟΓΟΜΩΝ ΜΠΟΓΟΣΙΑΝ, *Φυσικοχημεία, Τόμος Α', Χημική Θερμοδυναμική*. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.
- ΒΛΑΣΗΣ ΜΑΥΡΑΝΤΖΑΣ, *Φυσικοχημεία, Τόμος Β', Στατιστική Θερμοδυναμική*, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.
- J. RICHARD ELLIOTT, *A Practical Guide to the Fundamentals of Fluid Structure* (2005).
- WILLIAM G. HOOVER AND ANDREW G. DE ROCCO, *Sixth and Seventh Virial Coefficients for the Parallel Hard-Cube Model*, *The Journal of Chemical Physics* (1961).
- LOUIS H. KAUFFMAN, *Knots and Physics*, World Scientific..
- COLIN ADAMS, *The Knot Book*, Freeman (1994).
- ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Γ. ΣΠΥΡΟΥ, *Θεωρία Γραφημάτων*, Πανεπιστήμιο Αθηνών (1997).
- FRANK HARARY, *Graph Theory*, Addison-Wesley Publishing Company.
- ΜΠΑΡΜΠΑΓΙΑΝΝΕΡΗΣ ΚΩΣΤΗΣ, *Διπλωματική εργασία: Κόμβοι, Κοτσίδες και Στατιστική Μηχανική*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2005).