

Universidade de São Paulo
Curso de Pós-Graduação em Física

**POLÍMERO COM MONÔMEROS E LIGAÇÕES
INTERAGENTES NA REDE QUADRADA**

Tese

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade de São Paulo
para obtenção do grau de
DOUTOR EM FÍSICA

Orientando: Kleber Daum Machado

Orientador: Mário José de Oliveira - USP

Co-orientador: Jürgen Fritz Stilck - UFF

Banca examinadora:

Mário José de Oliveira - USP

Dora Izzo - USP

Roberto Nicolau Onody - USP - São Carlos

Vera Bohomoletz Henriques - UFRJ

Wagner Figueiredo - UFSC



Mário José de Oliveira

São Paulo, Fevereiro de 2001

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

Armando Corbani Ferraz

SBI-IFUSP



305M810T3483

dependen em arquivar

530.413
ML49 p
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Machado, Kleber Daum

Polímero com monômeros e ligações interagentes na rede quadrada. São Paulo, 2001.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Departamento de Física Geral

Orientador: Prof. Dr. Mario José de Oliveira
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Unitermos: 1. Polímeros interagentes;
2. Rede quadrada; 3. Matriz de Transferência;
4. Renormalização Fenomenológica; 5. Finite-size scaling; 6. Transições de fases.

USP/IF/SBI-006/2001

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Matriz de Transferência	3
1.2 <i>Finite-Size Scaling</i>	14
1.2.1 Fundamentação Teórica	14
1.2.2 O Método de <i>Finite-Size Scaling</i>	15
1.3 Renormalização Fenomenológica	18
1.4 Invariância Conforme	21
2 OS MODELOS	29
2.1 Modelo de Ligações Interagentes	32
2.2 Modelo de Monômeros Interagentes	33

2.3	Resolução dos Modelos	35
2.3.1	Construção da Matriz de Transferência	37
2.3.2	Cálculo das Fronteiras de Fase	41
2.3.3	Cálculo do Expoente Crítico ν	42
2.3.4	Cálculo do Expoente Crítico η	42
2.3.5	Cálculo da Densidade de Sítios Ocupados e da Densidade de Interações	43
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
3.1	Resultados para o Modelo de Ligações Interagentes	49
3.2	Resultados para o Modelo de Monômeros Interagentes	72
4	CONCLUSÕES	98
4.1	Modelo de Ligações Interagentes	98
4.2	Modelo de Monômeros Interagentes	102
4.3	Considerações Gerais a Respeito dos Dois Modelos	106
4.4	Considerações Finais sobre as Técnicas Empregadas	109
A	ESTADOS DA MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA PARA $L = 3$	110
	Referências Bibliográficas	117

Agradecimentos

Ao Mário, pela orientação, pelas discussões e pela amizade.

Ao Jürgen, pela co-orientação, pelo apoio, pelas discussões e pela amizade.

Ao Centro Nacional de Supercomputação - CESUP (UFRGS), e ao Núcleo de Atendimento à Computação de Alto Desempenho - NACAD/COPPE (UFRJ), pelo uso dos recursos computacionais.

À FAPESP, pelo indispensável apoio financeiro.

Resumo

Utilizando a técnica da matriz de transferência e as idéias de *finite-size scaling*, de renormalização fenomenológica e de invariância conforme estudamos dois modelos de polímeros interagentes na rede quadrada. Em ambos, a atividade de um monômero pertencente ao polímero vale $x = e^{\beta\mu}$. Quando as interações são entre as ligações primeiras-vizinhas que pertencem ao polímero definimos um fator de Boltzmann y associado à interação como sendo $y = e^{-\beta\epsilon_\ell}$, onde ϵ_ℓ é a energia de interação entre ligações. Se as interações são entre os monômeros que pertencem a sítios primeiros-vizinhos mas não-consecutivos o fator de Boltzmann associado à interação é $z = e^{-\beta\epsilon_m}$, sendo ϵ_m a energia de interação entre os monômeros. Através do estudo de pares de tiras de larguras $L-L'$ obtivemos estimativas para os diagramas de fases dos dois modelos. Ambos apresentam três fases: uma fase não-polimerizada, uma fase polimerizada usual e uma fase polimerizada densa, na qual o polímero se encontra colapsado. Nessa fase, o polímero assume uma configuração que maximiza o número de interações, de modo que a densidade de sítios ocupados pelo polímero tende a 1 e a densidade de interações assume valores muito próximos de 1.

Os diagramas de fases dos dois modelos são qualitativamente semelhantes, havendo diferenças quantitativas, já esperadas. A transição entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada densa é de primeira ordem. A transição entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual é de segunda ordem, e um ponto dessa fronteira, que corresponde

ao modelo sem interações ($y = 1$ ou $z = 1$, dependendo do modelo), é bem conhecido [1–3] e vale $x_c = 0,37905227 \pm 0,00000012$. A transição entre as fases polimerizadas é de primeira ordem para valores pequenos de x , mas muda para uma transição de segunda ordem quando x aumenta. Nessa fronteira existe um ponto tricrítico, que foi estimado em $(x_{\text{PTC}} = 1,5 \pm 0,1, y_{\text{PTC}} = 1,1 \pm 0,1)$, para o modelo de ligações interagentes. No caso do modelo de monômeros interagentes, não foi possível obter uma estimativa conclusiva a respeito da localização do ponto tricrítico. No encontro das três fronteiras existe um ponto crítico terminal, no qual terminam a linha de transições de segunda ordem entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual, a linha de transições descontínuas entre as duas fases polimerizadas e a linha de transições de primeira ordem entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa. Os valores estimados por nós são $(x_{\text{PCT}} = 0,244 \pm 0,002, y_{\text{PCT}} = 3,86 \pm 0,03)$ para o modelo de ligações interagentes e $(x_{\text{PCT}} = 0,345 \pm 0,001, z_{\text{PCT}} = 1,52 \pm 0,01)$ para monômeros interagentes. O ponto θ , no qual termina a fronteira de segunda ordem entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual e onde ocorre pela primeira vez a transição de colapso é um ponto crítico terminal em ambos os modelos.

Os expoentes críticos ν e η associados à fronteira entre a fase não-polimerizada e polimerizada usual também foram calculados, e encontramos os valores $\nu = 0,7507 \pm 0,0008$ e $\eta = 0,2082 \pm 0,0004$, para $y = 1$, e $\nu = 0,7498 \pm 0,0004$ e $\eta = 0,205 \pm 0,003$, para $y = 1, 2$, para o modelo de ligações interagentes. Para o modelo de monômeros interagentes, os dados foram $\nu = 0,7507 \pm 0,0007$ e $\eta = 0,2089 \pm 0,0009$, para $z = 1$, e $\nu = 0,7500 \pm 0,0004$ e $\eta = 0,205 \pm 0,008$, para $z = 1, 2$. Observando os valores dos expoentes, vemos que eles ficam constantes dentro das barras de erros, de modo que a transição é uma transição de segunda ordem usual. Os valores concordam muito bem com os valores esperados, que são (exatamente) $\nu = \frac{3}{4}$ e $\eta = \frac{5}{24}$ [4].

Abstract

Using the transfer matrix technique, finite-size scaling, phenomenological renormalization group, and conformal invariance ideas, we studied the thermodynamic behavior of two interacting models of polymers on the square lattice. In both models one monomer that belongs to the polymer has an activity $x = e^{\beta\mu}$. When the interactions are between first-neighbor bonds that belong to the polymer, we define a Boltzmann factor $y = e^{-\beta\epsilon_\ell}$, where ϵ_ℓ is the interaction energy between two bonds. If the interactions are between monomers located at first-neighbor but non-consecutive sites, the associated Boltzmann factor is $z = e^{-\beta\epsilon_m}$, where ϵ_m is the interaction energy between two monomers. We consider pairs of strips of widths $L-L'$ and found estimates for the phase diagrams of both models. They have three phases: a non-polymerized phase, an usual polymerized phase and a dense phase, in which the polymer is collapsed. In this phase, the configuration of the polymer is that maximizes the number of interactions, and the density of sites occupied by the polymer goes to 1, while the density of interactions is very close to 1.

The phase diagrams of two models are qualitatively similar, but there are quantitative differences between them, as we already expected. The transition between non-polymerized phase and dense phase is of first order. The transition between non-polymerized phase and usual polymerized phase is of second order, and one point of this frontier, which corresponds to the non-interacting model ($y = 1$ ou $z = 1$, depending on the specific model), is well

known [1-3] and has the value $x_c = 0,37905227 \pm 0,00000012$. The transition between the two polymerized phases is of first order for small values of x , and it changes to a second order transition when x increases. At this frontier there is a tricritical point, and we found ($x_{\text{TCP}} = 1,5 \pm 0,1, y_{\text{TCP}} = 1,1 \pm 0,1$) for the interacting bond model. It was not possible to obtain a conclusive estimation of the location of the tricritical point for the model of interacting monomers. At the point that all transition lines meet there is a critical endpoint, in which the second order transition line between non-polymerized phase and usual polymerized phase, the first order transition line between polymerized phases and the first order transition line between non-polymerized and dense polymerized phases finish. We found ($x_{\text{CEP}} = 0,244 \pm 0,002, y_{\text{CEP}} = 3,86 \pm 0,03$) for the interacting bond model and ($x_{\text{CEP}} = 0,345 \pm 0,001, z_{\text{CEP}} = 1,52 \pm 0,01$) for the interacting monomer model. The θ point is where ends the second order transition between non-polymerized phase and usual polymerized phase and at this point the collapse transition happens at the first time. Then, in our models, the θ point is a critical endpoint.

We also found the critical exponents ν and η of the second order transition line between non-polymerized phase and usual polymerized phase. The values we obtained are $\nu = 0,7507 \pm 0,0008$ and $\eta = 0,2082 \pm 0,0004$, for $y = 1$, and $\nu = 0,7498 \pm 0,0004$ and $\eta = 0,205 \pm 0,003$, for $y = 1,2$, to the model of interacting bonds. The interacting monomers model has $\nu = 0,7507 \pm 0,0007$ and $\eta = 0,2089 \pm 0,0009$, for $z = 1$, and $\nu = 0,7500 \pm 0,0004$ and $\eta = 0,205 \pm 0,008$, for $z = 1,2$. Looking at these results we can see that the exponents remain constant within error bars, thus the transition is a usual second order transition. Furthermore, these values are in a very good agreement with the expected values, which are $\nu = \frac{3}{4}$ and $\eta = \frac{5}{24}$ (exactly) [4].

Lista de Figuras

1.1	Um anel de spins de Ising	4
1.2	Calor específico para o modelo de Ising bidimensional para $L = 8, 32$ e ∞	15
1.3	Mapeamento conforme de um plano infinito numa tira de largura L	23
2.1	Uma configuração possível para um polímero numa interface bidimensional	30
2.2	Configuração de um polímero numa rede quadrada	31
2.3	Configuração de um polímero com ligações interagentes	33
2.4	Configuração de um polímero com monômeros interagentes	34
2.5	Configuração de um polímero numa tira de largura $L = 4$	36
2.6	Dois exemplos de configurações para $L = 4$	37
2.7	Configuração de um elemento da matriz de transferência	39
2.8	Elemento da matriz de transferência para o caso de ligações interagentes	39
2.9	Elemento da matriz de transferência para o caso de monômeros interagentes	40
3.1	Diagramas de fases para o modelo de ligações interagentes	50
3.2	Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0, 2$	54
3.3	Densidade ρ_y de interações entre as ligações para $x = 0, 2$	55
3.4	Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0, 2$	56
3.5	Derivada da densidade ρ_y de interações entre as ligações para $x = 0, 2$	57
3.6	Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0, 4$	58

3.7	Densidade ρ_y de interações entre ligações para $x = 0,4$	59
3.8	Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,4$	60
3.9	Derivada da densidade ρ_y de interações entre ligações para $x = 0,4$	61
3.10	Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 2,4$	62
3.11	Densidade ρ_y de interações entre ligações para $x = 2,4$	63
3.12	Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 2,4$	64
3.13	Derivada da densidade ρ_y de interações entre ligações para $x = 2,4$	65
3.14	Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para alguns valores de x , para estimar o ponto tricrítico	67
3.15	Derivada da densidade ρ_y de interações entre ligações para alguns valores de x , para estimar o ponto tricrítico	68
3.16	Esboço do diagrama de fases para o modelo de interações entre ligações para a rede quadrada	70
3.17	Diagramas de fases para o modelo de monômeros interagentes	73
3.18	Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,2$	74
3.19	Densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0,2$	75
3.20	Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,2$	76
3.21	Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0,2$	77
3.22	Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,4$	78
3.23	Densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0,4$	79
3.24	Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,4$	80
3.25	Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0,4$	81
3.26	Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 1,4$	82
3.27	Densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 1,4$	83
3.28	Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 1,4$	84
3.29	Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 1,4$	85

3.30	Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0, 7$	88
3.31	Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0, 7$	89
3.32	Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0, 9$	90
3.33	Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0, 9$	91
3.34	Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 1, 2$	92
3.35	Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 1, 2$	93
3.36	Esboço do diagrama de fases para o modelo de interações entre monômeros para a rede quadrada	97
A.1	Estados-base da matriz de transferência para $L = 3$	112
A.2	Alguns elementos da matriz de transferência para $L = 3$ para o modelo de ligações interagentes	115
A.3	Alguns elementos da matriz de transferência para $L = 3$ para o modelo de monômeros interagentes	116

Lista de Tabelas

3.1	Valores de x_c para $y = 1$, para o modelo de ligações interagentes, juntamente com o valor extrapolado	69
3.2	Valores de ν para $y = 1$, para o modelo de ligações interagentes, juntamente com o valor extrapolado	71
3.3	Valores de η para $y = 1$, para o modelo de ligações interagentes, juntamente com o valor extrapolado	71
3.4	Valores extrapolados de x_c , ν e η para $y = 1, 0$ e $y = 1, 2$, para o modelo de ligações interagentes	72
3.5	Resultados para x_c , ν e η para o modelo de monômeros interagentes	96
A.1	Número de estados da matriz de transferência	111

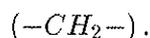
Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Polímeros são estruturas químicas formadas pela repetição, em alguns casos milhares de vezes, de uma unidade básica relativamente simples, chamada monômero. Esse fato pode ser exemplificado pela reação química de formação do polietileno, dada por



na qual o monômero que se repete é a estrutura química



Os polímeros, em geral, formam estruturas em forma de cadeias longas, semelhantes a um pedaço de fio ou cordão. Estes materiais têm grande aplicação prática nos dias de hoje, pois apresentam propriedades físicas importantes. Muitos têm grande resistência mecânica, outros são usados como condutores elétricos e também na fabricação de fibras ópticas. Por causa disso, o estudo das propriedades termodinâmicas desses materiais é bastante relevante. Além disso, alguns modelos de polímeros podem ser mapeados em modelos magnéticos de spins [5–7], o que faz com que estudar e resolver um modelo polimérico pode ser um meio de

resolver ou verificar soluções de modelos magnéticos.

Uma forma de estudar modelos de polímeros é considerar que eles constituem caminhadas auto-excludentes, ou *self-avoiding walks* (SAW) em redes regulares. Em particular, em duas dimensões, as propriedades críticas desses modelos foram estudadas através do uso de várias técnicas, como expansões em séries [1, 2] e estudos envolvendo grupo de renormalização fenomenológico e *finite-size scaling* em polímeros lineares não-interagentes [3], polímeros ramificados [8], polímeros com cruzamentos [9] e polímeros interagentes [10, 11]. Este último, por sinal, tem despertado muito interesse por causa da competição que existe entre a interação de volume excluído, que impede que o polímero passe duas vezes pelo mesmo ponto, e as interações atrativas entre os seus constituintes. Essa competição pode levar a uma situação em que o polímero apresenta-se colapsado, a qual é normalmente associada com o ponto θ , que pode ser definido como o ponto no qual termina a linha de transições entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual.

No modelo de polímeros interagentes, as interações podem ser, por exemplo, entre os monômeros que estejam localizados em sítios primeiros-vizinhos mas não-consecutivos ao longo da cadeia, ou entre as ligações primeiras-vizinhas paralelas entre si, que façam parte do polímero. Entretanto, esses detalhes dos modelos não devem influir nos seus comportamentos qualitativos, e os diagramas de fases devem ser qualitativamente similares. Cálculos baseados em extrapolações envolvendo *finite-size scaling* e matrizes de transferência [10, 11] concluíram que o ponto θ da transição de colapso deve ser um ponto tricrítico, concordando com resultados anteriores [12, 13]. Por outro lado, o estudo de um modelo magnético de interações envolvendo quatro spins numa rede do tipo tabuleiro de damas através de cálculos exatos baseados no *ansatz* de Bethe [7] mostrou que o ponto θ deste modelo, o qual, no limite $n \rightarrow 0$, corresponde a uma caminhada auto-excludente com interações atrativas entre quadrados alternados, não é um ponto tricrítico. Outros cálculos recentes, realizados numa

rede de Husimi [14], tiveram como resultado o fato de que, quando a coordenação da rede é igual a 4, duas fases polimerizadas aparecem no diagrama de fases e, se o modelo supõe que as interações são entre as ligações, o ponto θ é um ponto crítico terminal, ao passo que, se as interações são entre os monômeros localizados em sítios primeiros-vizinhos, ele é um ponto tricrítico. Na rede de Husimi, quando o número de coordenação é 4 temos uma aproximação para uma rede quadrada. Desse modo, esses resultados sugerem que o modelo de polímeros interagentes na rede quadrada deve apresentar um diagrama de fases bastante interessante e, por causa disso, decidimos estudar dois modelos interagentes nessa rede, um considerando as ligações primeiras-vizinhas como sendo interagentes e outro considerando que os sítios primeiros-vizinhos mas não-consecutivos são interagentes. Estes modelos estão definidos no capítulo 2. No capítulo 3 aparecem os resultados obtidos para os dois modelos, enquanto o capítulo 4 apresenta as conclusões finais. O apêndice A traz o número de estados da matriz de transferência para cada largura L e os estados para $L = 3$, além de alguns exemplos de elementos da matriz para essa largura.

Para o estudo dos dois modelos interagentes propostos empregamos alguns métodos e técnicas importantes. Cada um deles é descrito em detalhes a seguir.

1.1 Matriz de Transferência

A técnica da matriz de transferência é antiga e conhecida. Vamos introduzi-la aqui utilizando um exemplo simples que facilita o entendimento das idéias por trás dela [15, 16]. Consideremos um anel com N spins de Ising, de forma que os spins s_i só podem assumir os valores $s_i = \pm 1$. Além disso, como o sistema é um anel, temos a condição de contorno periódica $s_{i+N} \equiv s_i$. Este sistema unidimensional é apresentado na figura 1.1. Sua hamiltoniana é dada

por

$$\mathcal{H}_N = -J \sum_{i=0}^{N-1} s_i s_{i+1} - H \sum_{i=0}^{N-1} s_i,$$

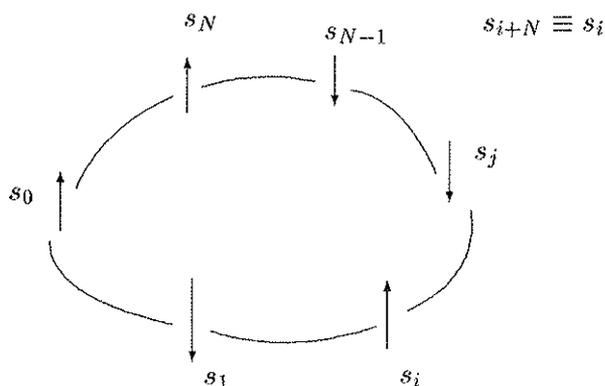


Figura 1.1: Um anel de spins de Ising.

onde J representa a interação entre dois spins e H é o campo magnético externo aplicado. Dessa hamiltoniana obtemos a função de partição como sendo

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{s\}} e^{-\beta \mathcal{H}_N}.$$

Nessa equação, $\beta = 1/k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{J/K}$), T é a temperatura absoluta e $\{s\}$ indica que a soma se dá sobre todas as configurações possíveis para os spins. Podemos reescrever a equação acima expandindo os termos da exponencial, como segue

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

onde foi usada a condição de contorno periódica $s_N \equiv s_0$. Essa expressão pode ser escrita de

uma forma mais simétrica, ou seja,

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{s\}} e^{\beta J s_0 s_1 + \frac{\beta H}{2}(s_0 + s_1)} e^{\beta J s_1 s_2 + \frac{\beta H}{2}(s_1 + s_2)} \dots e^{\beta J s_{N-1} s_0 + \frac{\beta H}{2}(s_{N-1} + s_0)}. \quad (1.1)$$

Podemos agora definir a variável

$$T_{i,i+1} = e^{\beta J s_i s_{i+1} + \frac{\beta H}{2}(s_i + s_{i+1})}$$

de forma que a equação 1.1 fica sendo, explicitando as somatórias,

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{s_0\}} \sum_{\{s_1\}} \dots \sum_{\{s_{N-1}\}} T_{0,1} T_{1,2} \dots T_{N-1,0} \quad (1.2)$$

na qual $\{s_j\}$ representa as configurações de spin com $s_j = \pm 1$. Comparando esta expressão com a do produto de duas matrizes

$$c_{ij} = \sum_k a_{ik} b_{kj},$$

notamos que os $T_{i,i+1}$ podem ser entendidos como sendo elementos de uma matriz T , cujas linhas são referidas pelos s_i e colunas são rotuladas pelos s_{i+1} . Escrevendo a matriz T explicitamente para esse caso, temos

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

Essa matriz T é a matriz de transferência para este problema. Ela age acrescentando um spin ao anel, “transferindo” nossa posição no anel de um passo. Um anel com N spins de Ising com as características definidas anteriormente é obtido aplicando-se a matriz de transferência acima N vezes. Voltando à equação 1.2 e realizando as somas sobre as configurações de todos

os spins, exceto o spin s_0 , obtemos

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{s_0 = \pm 1} T_{0,0}^N.$$

Nessa expressão, \mathcal{Z}_N é a função de partição de um anel com N spins (ou sítios, se pensarmos numa rede unidimensional) e $T_{0,0}^N$ é o elemento da diagonal principal da matriz de transferência após ser multiplicada N vezes. A equação acima pode ser simplificada se escrevermos a matriz T na base em que ela é diagonal. Além disso, a somatória no lado direito é o traço (soma dos elementos da diagonal principal) da matriz, de forma que a função de partição pode ser expressa de um modo simples, como sendo

$$\mathcal{Z}_N = \sum_i \lambda_i^N, \quad (1.3)$$

onde os λ_i são os autovalores da matriz de transferência. A função de partição deste sistema de spins pode ser obtida de uma forma relativamente fácil, dependendo apenas dos dois autovalores de uma matriz 2×2 . Entretanto, à medida que as interações consideradas aumentam, como por exemplo, interações entre spins segundos-vizinhos, o tamanho da matriz de transferência também aumenta, de forma que pode não ser mais possível o cálculo analítico dos autovalores. Devemos então calculá-los numericamente. Para esse modelo de anel de spins em particular, os autovalores são

$$\lambda_{0,1} = e^{\beta J} \cosh \beta H \pm \sqrt{e^{-2\beta J} + e^{2\beta J} \sinh^2 \beta H},$$

e a função de partição fica sendo

$$\mathcal{Z}_N = \left\{ e^{\beta J} \cosh \beta H + \sqrt{e^{-2\beta J} + e^{2\beta J} \sinh^2 \beta H} \right\}^N + \left\{ e^{\beta J} \cosh \beta H - \sqrt{e^{-2\beta J} + e^{2\beta J} \sinh^2 \beta H} \right\}^N .$$

Devemos ressaltar que a técnica da matriz de transferência pode ser utilizada mesmo em sistemas que inicialmente não têm uma hamiltoniana definida, como é o caso dos modelos de polímeros que vamos estudar, e que são definidos no capítulo 2. É preciso apenas que o sistema possa ser “construído” por partes, de maneira iterativa, partindo de uma configuração e obtendo a próxima através da aplicação da matriz de transferência.

Partindo da expressão 1.3, podemos escrevê-la na forma

$$\mathcal{Z}_N = \lambda_1^N \left[1 + \sum_{i \neq 1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^N \right],$$

em que λ_1 é o maior autovalor da matriz de transferência e a fração é sempre menor do que 1 (no caso de haver uma degenerescência d em λ_1 , devemos substituir o 1 que aparece sendo adicionado à somatória por d). Aplicando o logaritmo na equação acima, temos

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z}_N &= \ln \left\{ \lambda_1^N \left[1 + \sum_{i \neq 1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^N \right] \right\} \\ \ln \mathcal{Z}_N &= N \ln \lambda_1 + \ln \left[1 + \sum_{i \neq 1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^N \right]. \end{aligned} \quad (1.4)$$

A expressão acima é muito útil já que, tomando o limite termodinâmico, ficamos com a função

de partição (na verdade o seu logarítmo) para o sistema infinito, ou seja

$$\begin{aligned}
 \ln \mathcal{Z} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \mathcal{Z}_N \\
 &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \left\{ N \ln \lambda_1 + \ln \left[1 + \sum_{i \neq 1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^N \right] \right\} \\
 &= \ln \lambda_1 + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left[1 + \sum_{i \neq 1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^N \right] \\
 \ln \mathcal{Z} &= \ln \lambda_1 .
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

Agora, a energia livre de Helmholtz por spin pode ser obtida através de

$$f = -k_B T \ln \mathcal{Z} ,$$

resultando em

$$f = -k_B T \ln \lambda_1 .$$

Dessa forma, a energia livre de Helmholtz é obtida de uma forma bem simples, dependendo apenas do maior autovalor da matriz de transferência. É importante notar que todas as outras propriedades termodinâmicas do sistema podem ser extraídas através de combinações dessa função e de suas derivadas. Para o caso específico do anel, temos

$$\ln \mathcal{Z} = \ln \left\{ e^{\beta J} \cosh \beta H + \sqrt{e^{-2\beta J} + e^{2\beta J} \sinh^2 \beta H} \right\}$$

e

$$f = -k_B T \ln \left\{ e^{\beta J} \cosh \beta H + \sqrt{e^{-2\beta J} + e^{2\beta J} \sinh^2 \beta H} \right\} .$$

Uma outra grandeza de interesse relevante é chamada função de correlação. Consideremos, como exemplo, uma rede quadrada $L \times L$. Nos sítios desta rede quadrada existem

spins, os quais só podem assumir valores $s_i = \pm 1$. Podemos perguntar o que acontece com a magnetização de um spin situado num sítio j da rede quando ocorre uma flutuação na magnetização de um spin localizado num sítio i desta rede, ou seja, qual é a correlação que existe entre estes spins? Para responder a esta questão, definimos a função de correlação de pares de spins $\Gamma(i, j)$ [15]. Essa grandeza dá uma idéia das interações que ocorrem entre os spins, e matematicamente pode ser expressa por

$$\Gamma(i, j) = \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle, \quad (1.6)$$

onde já fizemos uso do fato da rede ser translacionalmente invariante, sendo que $\langle x \rangle$ denota uma média térmica definida por

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_{\{s\}} x e^{-\beta \mathcal{H}}}{\sum_{\{s\}} e^{-\beta \mathcal{H}}}$$

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_{\{s\}} x e^{-\beta \mathcal{H}}}{\mathcal{Z}}.$$

Na prática, observa-se que a função de correlação decresce com o aumento da distância entre os sítios, o que também é esperado teoricamente. Perto do ponto crítico, a função de correlação segue um comportamento do tipo

$$\Gamma(i, j) \sim \frac{e^{-R/\xi}}{R^\zeta}, \quad R \text{ grande} \quad (1.7)$$

onde R é a distância entre os sítios i e j , ζ está relacionado a um expoente crítico (veja a seção 1.4) e ξ é um parâmetro, com dimensões de comprimento, chamado comprimento de correlação. Esta grandeza está associada ao alcance das correlações que ocorrem no sistema. Quanto mais perto o sistema estiver da região crítica, maior será o comprimento de correlação. Exatamente na região crítica, o comprimento de correlação diverge, se o sistema for infinito,

ou torna-se comparável ao tamanho do sistema, se este for finito. Esta grandeza é fundamental para o nosso estudo, pois podemos relacioná-la aos autovalores da matriz de transferência definida anteriormente. Para mostrar isso, primeiro reescrevemos a equação 1.7 isolando o comprimento de correlação, ou seja,

$$\xi^{-1} = \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{1}{R} \ln \left[\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \right] \right\} \quad (1.8)$$

na qual utilizamos a expressão 1.6. Vamos transladar a origem para o sítio i e calcular, para o nosso anel de N sítios, a grandeza

$$\begin{aligned} \langle s_0 s_R \rangle_N &= \frac{\sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta \mathcal{H}_N}}{\sum_{\{s\}} e^{-\beta \mathcal{H}_N}} \\ \langle s_0 s_R \rangle_N &= \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta \mathcal{H}_N}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Devemos ressaltar que todas as expressões que foram e as que serão obtidas são válidas para qualquer modelo. Apenas é mais simples exemplificar para o caso do anel. Nós conhecemos \mathcal{Z}_N ($\mathcal{Z}_N = \sum_i \lambda_i^N$), e o numerador pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta \mathcal{H}_N} &= \sum_{\{s\}} s_0 T_{0,1} T_{1,2} \cdots T_{R-1,R} s_R T_{R,R+1} \cdots T_{N-1,0} \\ \sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta \mathcal{H}_N} &= \sum_{s_0 s_R} s_0 T_{0,R}^R s_R T_{R,0}^{N-R-1}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Nessa equação, T refere-se à matriz de transferência da seção 1.1. Esta matriz tem autovetores $|u_i\rangle$ associados aos autovalores $\lambda_i, i = 1, 2, \dots, n$. Podemos definir uma matriz diagonal S_j com os valores dos spins no sítio j na diagonal. Seus autovalores s_j são os valores possíveis destes spins, e os autovetores podem ser escritos como sendo $\langle S_j | = (00 \dots 10 \dots 0)$ (a dimensão exata depende dos possíveis valores do spin. No caso do anel, só há duas possibilidades, ± 1 , e o autovetor tem duas componentes, ou seja, $\langle S_j | = (10)$ ou $\langle S_j | = (01)$). Dessa forma,

escrevemos

$$S_j = \sum_{S_j} |S_j\rangle s_j \langle S_j|, \quad (1.11)$$

$$T = \sum_i |u_i\rangle \lambda_i \langle u_i|$$

e também

$$T_{0,R}^R = \sum_i \langle S_0 | u_i \rangle \lambda_i^R \langle u_i | S_R \rangle.$$

Utilizando estas relações na equação 1.10, temos

$$\sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta \mathcal{H}_N} = \sum_{s_0 s_R} \sum_{i,j} s_0 \langle S_0 | u_i \rangle \lambda_i^R \langle u_i | S_R \rangle s_R \langle S_R | u_j \rangle \lambda_j^{N-R-1} \langle u_j | S_0 \rangle.$$

Rearranjando os termos e aplicando a equação 1.11, obtemos

$$\sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta \mathcal{H}_N} = \sum_{i,j} \langle u_j | S_0 | u_i \rangle \lambda_i^R \langle u_i | S_R | u_j \rangle \lambda_j^{N-R-1}.$$

Utilizamos essa equação juntamente com a expressão 1.3 na equação 1.9 e dividimos tudo por λ_1 , que é o maior autovalor, de modo que ficamos com

$$\langle s_0 s_R \rangle_N = \frac{\sum_{i,j} \langle u_j | S_0 | u_i \rangle \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1}\right)^R \langle u_i | S_R | u_j \rangle \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1}\right)^{N-R-1}}{\sum_k \left(\frac{\lambda_k}{\lambda_1}\right)^N}.$$

No limite termodinâmico, sobram apenas os termos em que $j = 1$ e $k = 1$, ou seja,

$$\begin{aligned}
\langle s_0 s_R \rangle &= \lim_{N \rightarrow \infty} \langle s_0 s_R \rangle_N \\
&= \sum_i \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^R \langle u_1 | S_0 | u_i \rangle \langle u_i | S_R | u_1 \rangle \\
&= \langle u_1 | S_0 | u_1 \rangle \langle u_1 | S_R | u_1 \rangle + \sum_{i \neq 1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^R \langle u_1 | S_0 | u_i \rangle \langle u_i | S_R | u_1 \rangle \\
\langle s_0 s_R \rangle &= \langle s_0 \rangle \langle s_R \rangle + \sum_{i \neq 1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^R \langle u_1 | S_0 | u_i \rangle \langle u_i | S_R | u_1 \rangle,
\end{aligned}$$

onde foi usado que

$$\langle s_R \rangle = \langle u_1 | S_R | u_1 \rangle.$$

Finalmente, a função de correlação (equação 1.6) fica sendo

$$\begin{aligned}
\Gamma_R &= \langle s_0 s_R \rangle - \langle s_0 \rangle \langle s_R \rangle \\
\Gamma_R &= \sum_{i \neq 1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^R \langle u_1 | S_0 | u_i \rangle \langle u_i | S_R | u_1 \rangle.
\end{aligned} \tag{1.12}$$

O comprimento de correlação (equação 1.8) fica, então,

$$\xi^{-1} = \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{1}{R} \ln \left[\sum_{i \neq 1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^R \langle u_1 | S_0 | u_i \rangle \langle u_i | S_R | u_1 \rangle \right] \right\}$$

ou

$$\begin{aligned}
\xi^{-1} &= -\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{R} \ln \left[\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^R \langle u_1 | S_0 | u_2 \rangle \langle u_2 | S_R | u_1 \rangle + \sum_{i \neq 1,2} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^R \langle u_1 | S_0 | u_i \rangle \langle u_i | S_R | u_1 \rangle \right] \\
\xi^{-1} &= -\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{R} \ln \left\{ \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^R \langle u_1 | S_0 | u_2 \rangle \langle u_2 | S_R | u_1 \rangle \left[1 + \sum_{i \neq 1,2} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_2} \right)^R \frac{\langle u_1 | S_0 | u_i \rangle \langle u_i | S_R | u_1 \rangle}{\langle u_1 | S_0 | u_2 \rangle \langle u_2 | S_R | u_1 \rangle} \right] \right\}
\end{aligned}$$

ou ainda,

$$\begin{aligned} \xi^{-1} = & - \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{R} \ln \left[\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^R \langle u_1 | S_0 | u_2 \rangle \langle u_2 | S_R | u_1 \rangle \right] \\ & - \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{R} \ln \left[1 + \sum_{i \neq 1,2} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_2} \right)^R \frac{\langle u_1 | S_0 | u_i \rangle \langle u_i | S_R | u_1 \rangle}{\langle u_1 | S_0 | u_2 \rangle \langle u_2 | S_R | u_1 \rangle} \right]. \end{aligned}$$

O segundo termo da equação acima vai a zero no limite. Resta, portanto,

$$\xi^{-1} = - \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{R} \ln \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^R - \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{R} \ln \langle u_1 | S_0 | u_2 \rangle \langle u_2 | S_R | u_1 \rangle$$

que, no limite, nos fornece

$$\xi^{-1} = - \ln \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right). \quad (1.13)$$

Nas equações acima, λ_1 é o maior autovalor e λ_2 é o segundo maior autovalor da matriz de transferência. Assim, para obter ξ é necessário apenas conhecer os dois maiores autovalores da matriz de transferência, mesmo que no caso de matrizes grandes isso só possa ser feito numericamente. Como já foi dito, as expressões 1.12 e 1.13 valem para qualquer modelo que possua uma matriz de transferência e não necessariamente apenas para modelos magnéticos. Portanto, elas valem também para modelos de polímeros, percolação, etc. Deve-se apenas relacionar as grandezas magnéticas com as variáveis específicas de cada sistema, como atividades químicas, densidades, probabilidades, etc. A única condição para que essas equações sejam válidas para um dado modelo é que ele possua uma matriz de transferência associada, de forma que seus autovalores possam ser calculados. Como para o sistema que vamos estudar podemos escrever uma matriz de transferência, nós utilizaremos estas relações para obter suas propriedades.

1.2 *Finite-Size Scaling*

Nesta seção, introduzimos o conceito de *finite-size scaling*, sua fundamentação teórica e o método propriamente dito. Seguimos as apresentações feitas por *Derrida e De Seze* [17] e *M. N. Barber* [18].

1.2.1 Fundamentação Teórica

Como fizemos no caso anterior, iniciamos com um exemplo. Tomemos o calor específico para o modelo de Ising bidimensional numa rede quadrada $L \times L$, com condições periódicas de contorno. No caso do sistema infinito ($L \rightarrow \infty$), essa grandeza diverge em T_c , como mostra a figura 1.2.

Entretanto, no caso de L finito, o calor específico não diverge, mas o gráfico apresenta um pico próximo à região em que, no caso infinito, ocorre a divergência. Além disso, o pico fica mais pronunciado à medida que L aumenta. O que se conclui disso é que o sistema finito apresenta um comportamento semelhante ao do sistema infinito. Se uma grandeza termodinâmica apresenta alguma singularidade no sistema infinito (uma divergência ou uma descontinuidade, por exemplo), essa grandeza apresentará um comportamento “semelhante” no caso do sistema finito. Isso é muito útil e vale para qualquer grandeza termodinâmica de qualquer sistema. Essa propriedade é chamada de *finite-size scaling*, e ela nos fornece um meio de obter estimativas de grandezas perto ou na própria região crítica do sistema infinito. Vejamos então o método de *finite-size scaling*.

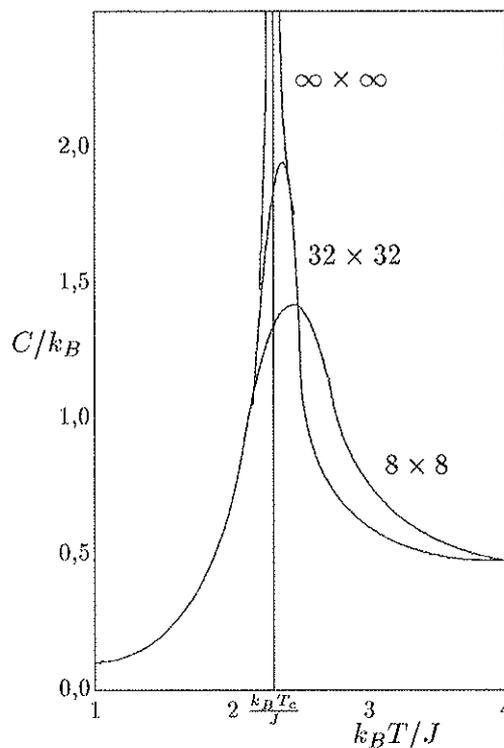


Figura 1.2: Calor específico para o modelo de Ising bidimensional para $L = 8, 32$ e ∞ [18].

1.2.2 O Método de *Finite-Size Scaling*

Vimos anteriormente que o alcance das correlações (representado pelo comprimento de correlação ξ) num sistema infinito torna-se cada vez maior à medida que nos aproximamos do ponto crítico, sendo que, exatamente nesse ponto, ele diverge. Já num sistema finito, ξ é limitado pelo tamanho do sistema, de forma que ele não pode divergir. Ele vai aumentando enquanto nos aproximarmos da região crítica do sistema infinito e, nesse ponto, fica comparável ao tamanho da rede. Dessa forma, podemos definir um parâmetro a como sendo

$$a = \frac{L}{\xi_{\infty}(\epsilon)}$$

onde L é um comprimento característico do sistema finito, ϵ é a grandeza em função da qual queremos estudar o comportamento crítico (temperatura, probabilidade, etc.) e $\xi_\infty(\epsilon)$ é o comprimento de correlação do sistema infinito calculado em ϵ . Por simplicidade, vamos tomar ϵ como sendo a temperatura T e vamos analisar a transição que ocorre em T_c , a temperatura crítica. Além disso, consideraremos, por proximidade com os nossos modelos (veja o capítulo 2), sistemas infinitos bidimensionais e sistemas infinitos unidimensionais de largura L , isto é, infinitos numa direção e finitos na outra, a qual tem uma largura L . Como sempre, as equações finais valem para qualquer grandeza de qualquer modelo, sendo a nossa escolha apenas uma questão de praticidade.

Quando $a \gg 1$, o sistema finito comporta-se como se fosse infinito. Ele não “sabe” que é finito, já que seu tamanho L é muito maior do que $\xi_\infty(T)$, o comprimento de correlação do sistema infinito correspondente. Por outro lado, quando $a \ll 1$, o sistema “sente” fortemente que não é infinito, pois o alcance das correlações no sistema infinito é muito maior do que o tamanho do sistema finito. A transição de um comportamento para outro ocorre quando $a \sim 1$, ou seja, o comprimento de correlação fica da ordem do tamanho do sistema finito.

Vamos supor que estamos numa região próxima ao ponto crítico. Nesta região, uma grandeza termodinâmica Q do sistema infinito pode ter um comportamento singular em T_c . Para representar este comportamento, escolhemos uma forma funcional simples, a saber, uma lei de potências do tipo

$$Q_\infty(T) \sim |T - T_c|^{-\theta}, \quad (1.14)$$

na qual Q_∞ é a grandeza no sistema infinito e θ é um expoente que depende de qual é a grandeza Q em particular. Esta forma de escala é a mais simples e a mais comum, mas em alguns casos a forma correta é outra.

No sistema finito, como já vimos, não ocorrem singularidades, mas somente uma

tendência a apresentar esse comportamento. Deve haver então uma função de escala P_Q de modo que os sistemas finito e infinito possam ser relacionados por

$$Q_L(T) \simeq Q_\infty(T) P_Q\left(L/\xi_\infty(T)\right) = Q_\infty(T) P_Q(a),$$

na qual a foi definido acima ($a = L/\xi_\infty(T)$). Esta é a idéia básica de *finite-size scaling* [19]. Essa função P_Q deve ser válida para L grande e T próximo de T_c . Além disso, Q_L é uma função regular em T_c , de forma que a função de escala $P_Q(a)$ deve compensar as singularidades de Q_∞ , pois elas não podem ocorrer no sistema finito. Como o comprimento de correlação do sistema infinito diverge em T_c seguindo uma lei do tipo

$$\xi_\infty(T) \sim |T - T_c|^{-\nu},$$

onde ν é um expoente crítico, $P_Q(a)$ deve ter a forma (veja a equação 1.14)

$$P_Q(a) \sim a^{\theta/\nu}, \quad a \rightarrow 0.$$

Desse fato segue que $Q_L(T_c)$ deve se comportar em função de L com uma lei do tipo

$$Q_L(T_c) \sim L^{\theta/\nu}, \quad L \text{ grande.}$$

Tomando $Q^{(n)}(T)$ como sendo a n -ésima derivada de $Q(T)$, notamos que essa derivada também é singular em T_c para o sistema infinito, e segue uma lei de potências do tipo

$$\frac{d^n Q_\infty(T)}{dT^n} = Q_\infty^{(n)}(T) \sim |T - T_c|^{-\theta-n}$$

e então,

$$Q_L^{(n)}(T_c) \sim L^{(\theta+n)/\nu} \quad (1.15)$$

Expandindo $Q_L(T)$ numa série de Taylor em torno de T_c , ou seja,

$$Q_L(T) = \sum_{i=0}^{\infty} Q_L^{(i)}(T_c) \frac{(T - T_c)^i}{i!},$$

e usando a equação 1.15, temos

$$Q_L(T) \sim L^{\theta/\nu} R_Q\left(L^{1/\nu} (T - T_c)\right) \quad (1.16)$$

onde R_Q é outra função regular em T_c . Podemos sempre expandir Q_L pois é uma função sem singularidades. Além disso, a forma explícita de R_Q e P_Q depende das condições de contorno e da geometria do problema em questão.

Chegamos a expressões que dependem do tamanho L do sistema e da temperatura crítica T_c . Entretanto, ainda não sabemos como obter, ou pelo menos estimar, a própria temperatura crítica, pois a princípio ela é desconhecida. Um método que pode ser utilizado é apresentado a seguir e chama-se renormalização fenomenológica.

1.3 Renormalização Fenomenológica

Na seção anterior, vimos que qualquer grandeza termodinâmica Q_L de um sistema finito cujo sistema infinito correspondente tenha uma singularidade em Q_∞ pode ser representada por uma lei de escala do tipo mostrado na equação 1.16, ou seja,

$$Q_L(T) \sim L^{\theta/\nu} R_Q\left(L^{1/\nu} (T - T_c)\right).$$

Vamos escrever a equação acima para o comprimento de correlação. Ficamos com

$$\xi_L(T) \sim L R_\xi(L^{1/\nu}(T - T_c)) \quad (1.17)$$

pois o expoente θ no caso do comprimento de correlação vale ν . Aplicando essa equação em T_c , temos

$$\xi_L(T_c) \sim L R_\xi(0). \quad (1.18)$$

Considerando um outro sistema de tamanho L' ao invés de L obtemos

$$\xi_{L'}(T_c) \sim L' R_\xi(0). \quad (1.19)$$

As equações ?? e 1.18 podem ser transformadas numa igualdade acrescentando-se um fator multiplicativo K . Fazendo a razão entre estas expressões obtemos

$$\frac{\xi_L(T_c)}{\xi_{L'}(T_c)} = \frac{L}{L'}$$

ou, de outra forma,

$$\frac{\xi_L(T_c)}{L} = \frac{\xi_{L'}(T_c)}{L'}. \quad (1.20)$$

A equação acima fornece uma estimativa para a temperatura crítica $T_c(L, L')$. Se $L, L' \rightarrow \infty$, temos a temperatura crítica do sistema infinito. Essa expressão pode também ser obtida de uma mais geral, a equação de renormalização fenomenológica, que é [20]

$$\frac{\xi_L(T)}{\xi_{L'}(T')} = \frac{L}{L'}$$

que pode ser entendida como sendo uma mudança de escala de um sistema L a uma temperatura T para outro sistema L' a uma temperatura T' . O ponto fixo da transformação é

a estimativa da temperatura crítica $T_c(L, L')$. A hipótese básica do grupo de renormalização fenomenológica é que a razão entre os comprimentos de correlação depende apenas da razão entre os tamanhos dos sistemas envolvidos, e isto é verificado experimentalmente em um grande número de sistemas.

Podemos calcular também o expoente crítico ν . Para isso, derivamos a equação 1.17 em relação a T , ou seja,

$$\frac{d\xi_L(T)}{dT} = L \dot{R}_\xi(L^{1/\nu} (T - T_c)) L^{1/\nu}$$

onde \dot{R}_ξ é a derivada de R_ξ em relação ao seu argumento. Aplicando esta equação em $T_c(L, L')$, temos

$$\frac{d\xi_L(T_c)}{dT} = L^{(1+\frac{1}{\nu})} \dot{R}_\xi(0).$$

Tomando esta expressão para duas larguras L e L' diferentes e fazendo a razão entre elas, ficamos com

$$\frac{d\xi_L(T_c)}{dT} \bigg/ \frac{d\xi_{L'}(T_c)}{dT} = \left(\frac{L}{L'}\right)^{1+\frac{1}{\nu}}$$

Aplicando o logaritmo e rearranjando os termos encontramos a estimativa do expoente $\nu(L, L')$, ou seja,

$$1 + \frac{1}{\nu} = \frac{\ln \left[\frac{d\xi_L(T_c)}{dT} \bigg/ \frac{d\xi_{L'}(T_c)}{dT} \right]}{\ln(L/L')}. \quad (1.21)$$

Assim, tendo o comprimento de correlação para várias larguras L , podemos obter várias estimativas para a temperatura crítica T_c e para o expoente crítico ν e depois realizar algum tipo de extrapolação desses resultados para o sistema infinito. O comprimento de correlação pode ser calculado através da matriz de transferência, pois ele depende dos dois maiores

autovalores desta matriz, como mostra a equação 1.13. O maior problema está, em princípio, no cálculo dos autovalores da matriz, pois ela pode se tornar muito grande, dependendo do modelo considerado. Além do cálculo do expoente ν , também estamos interessados em outro expoente crítico, o expoente η . No entanto, é necessário primeiro comentar brevemente alguns conceitos de invariância conforme.

1.4 Invariância Conforme

Vamos relembrar a equação 1.7, que dá a forma fenomenológica para o decaimento da função de correlação, quando estamos perto do ponto crítico, isto é,

$$\Gamma(i, j) \sim \frac{e^{-R/\xi}}{R^\zeta}, \quad R \text{ grande.}$$

Como foi visto, R é a distância entre os sítios i e j , ξ é o comprimento de correlação e ζ é um expoente. Este expoente relaciona-se com a dimensionalidade espacial em que o modelo está definido através de

$$\zeta = d - 2 + \eta.$$

Nesta equação, d é a dimensionalidade espacial e η é um novo expoente crítico. A aproximação de campo médio [15] prevê, para este expoente, um valor $\eta = 0$, ou seja, $\zeta = d - 2$. Isto é correto apenas quando a dimensionalidade do sistema é igual, ou maior, que uma dimensão crítica superior, d_{cs} , que depende de cada tipo de sistema. Por exemplo, para o modelo de Ising, $d_{cs} = 4$ [15], e, para polímeros ramificados, $d_{cs} = 8$ [8]. Quando $d < d_{cs}$ ocorrem diferenças entre a teoria de campo médio e a experiência. Dessa forma, acrescenta-se η a ζ e constata-se que isso é suficiente para corrigir as discrepâncias que existem.

Como os modelos que vamos estudar são em duas dimensões, $\zeta = \eta$, pois $\zeta = d - 2 + \eta$ e $d = 2$. Para obter η usamos o fato de que a função de correlação deve ser invariante frente a uma transformação conforme quando estamos no ponto crítico [21, 22]. Isto decorre do fato de que a hamiltoniana também deve ser invariante frente transformações conformes no ponto crítico (uma transformação conforme é um tipo de transformação de escala em que o parâmetro de escala não é constante, mas varia suavemente com a posição) [22].

Consideremos a função de correlação no ponto crítico. Nesse caso ela tem um decaimento algébrico da forma

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \sim |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-2x}, \quad (1.22)$$

em que \vec{r}_1 e \vec{r}_2 são as posições dos sítios 1 e 2 e x é um expoente. Vamos assumir uma transformação conforme bem simples

$$\omega = \frac{L}{2\pi} \ln z. \quad (1.23)$$

Nesta equação, ω e z são números complexos. Esta transformação transforma o plano complexo num cilindro (ou tira) de largura L , com condições periódicas de contorno, como mostra a figura 1.3.

Para que a função de correlação seja invariante, ela deve satisfazer a equação abaixo [21, 22]

$$\Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) = |\dot{\omega}(z_1)|^x |\dot{\omega}(z_2)|^x \Gamma_{\text{tira}}(\omega_1, \omega_2) \quad (1.24)$$

onde Γ_{plano} e Γ_{tira} são as funções de correlação no plano e na tira, respectivamente, e $\dot{\omega}$ é a derivada de ω em relação a z . Invertendo a transformação conforme 1.22 para $z = e^{\frac{2\pi}{L}\omega}$ e supondo que $\omega = a + bi$, obtemos

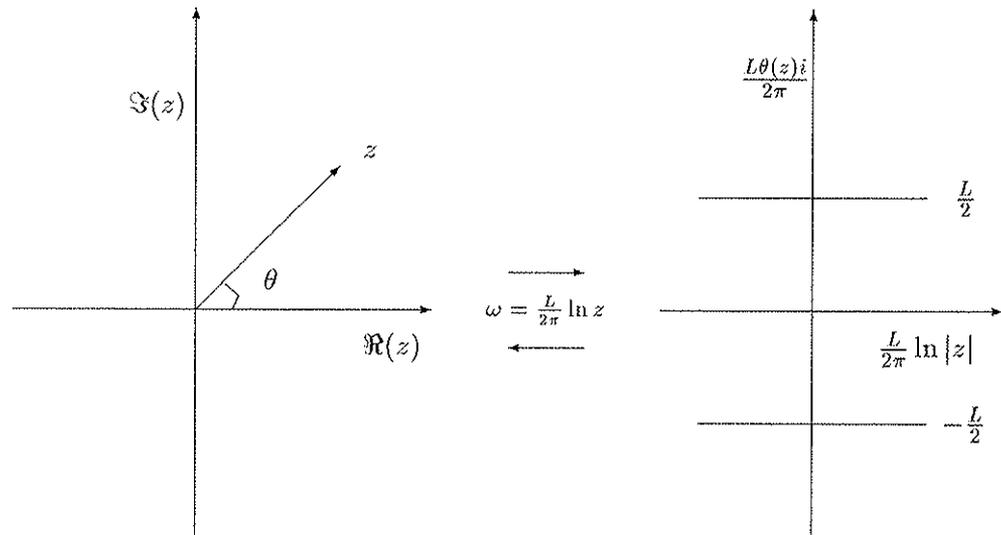


Figura 1.3: Mapeamento conforme de um plano infinito numa tira de largura L .

$$z_1 = \exp \left[\frac{2\pi}{L} (a_1 + b_1 i) \right] \quad (1.25a)$$

$$z_2 = \exp \left[\frac{2\pi}{L} (a_2 + b_2 i) \right] \quad (1.25b)$$

ou

$$z_1 = e^{\frac{2\pi}{L} a_1} \left[\cos \left(\frac{2\pi}{L} b_1 \right) + i \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi}{L} b_1 \right) \right]$$

$$z_2 = e^{\frac{2\pi}{L} a_2} \left[\cos \left(\frac{2\pi}{L} b_2 \right) + i \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi}{L} b_2 \right) \right].$$

Calculando Γ_{plano} usando a equação 1.21, temos

$$\Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) = |z_1 - z_2|^{-2x}$$

$$\Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) = \left| e^{\frac{2\pi}{L} a_1} \left[\cos \left(\frac{2\pi}{L} b_1 \right) + i \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi}{L} b_1 \right) \right] - e^{\frac{2\pi}{L} a_2} \left[\cos \left(\frac{2\pi}{L} b_2 \right) + i \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi}{L} b_2 \right) \right] \right|^{-2x}$$

ou

$$\Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) = \left| \left[e^{\frac{2\pi}{L}a_1} \cos\left(\frac{2\pi}{L}b_1\right) - e^{\frac{2\pi}{L}a_2} \cos\left(\frac{2\pi}{L}b_2\right) \right] + i \left[e^{\frac{2\pi}{L}a_1} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}b_1\right) - e^{\frac{2\pi}{L}a_2} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}b_2\right) \right] \right|^{-2x}$$

Se $z = a + bi$, então

$$\begin{aligned} |z|^2 &= zz^* \\ &= (a + bi)(a - bi) \\ |z|^2 &= a^2 + b^2 \end{aligned}$$

Desse modo, obtemos

$$\Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) = \left\{ \left[e^{\frac{2\pi}{L}a_1} \cos\left(\frac{2\pi}{L}b_1\right) - e^{\frac{2\pi}{L}a_2} \cos\left(\frac{2\pi}{L}b_2\right) \right]^2 + \left[e^{\frac{2\pi}{L}a_1} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}b_1\right) - e^{\frac{2\pi}{L}a_2} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}b_2\right) \right]^2 \right\}^{-x}$$

ou

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) &= \left\{ e^{\frac{2\pi}{L}(2a_1)} \cos^2\left(\frac{2\pi}{L}b_1\right) - 2e^{\frac{2\pi}{L}(a_1+a_2)} \cos\left(\frac{2\pi}{L}b_1\right) \cos\left(\frac{2\pi}{L}b_2\right) + e^{\frac{2\pi}{L}(2a_2)} \cos^2\left(\frac{2\pi}{L}b_2\right) \right. \\ &\quad \left. + e^{\frac{2\pi}{L}(2a_1)} \operatorname{sen}^2\left(\frac{2\pi}{L}b_1\right) - 2e^{\frac{2\pi}{L}(a_1+a_2)} \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}b_1\right) \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}b_2\right) + e^{\frac{2\pi}{L}(2a_2)} \operatorname{sen}^2\left(\frac{2\pi}{L}b_2\right) \right\}^{-x} \end{aligned}$$

ou ainda,

$$\Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) = \left\{ e^{\frac{2\pi}{L}(2a_1)} + e^{\frac{2\pi}{L}(2a_2)} - 2e^{\frac{2\pi}{L}(a_1+a_2)} \cos\left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2)\right] \right\}^{-x}$$

ou então,

$$\Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) = e^{-\frac{2\pi}{L}(a_1+a_2)x} \left\{ \frac{e^{\frac{2\pi}{L}(2a_1)} + e^{\frac{2\pi}{L}(2a_2)}}{e^{\frac{2\pi}{L}(a_1+a_2)}} - 2 \cos \left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2) \right] \right\}^{-x}$$

ou, finalmente,

$$\Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) = e^{-\frac{2\pi}{L}(a_1+a_2)x} \left\{ e^{\frac{2\pi}{L}(a_1-a_2)} + e^{\frac{2\pi}{L}(a_2-a_1)} - 2 \cos \left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2) \right] \right\}^{-x}$$

que pode ser reescrito como

$$\Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) = e^{-\frac{2\pi}{L}(a_1+a_2)x} \left\{ e^{\frac{2\pi}{L}(a_1-a_2)} + e^{-\frac{2\pi}{L}(a_1-a_2)} - 2 \cos \left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2) \right] \right\}^{-x}$$

e, lembrando que $\cosh \theta = \frac{1}{2}(e^\theta + e^{-\theta})$, conseguimos

$$\Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) = e^{-\frac{2\pi}{L}x(a_1+a_2)} \left\{ 2 \cosh \left[\frac{2\pi}{L}(a_1 - a_2) \right] - 2 \cos \left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2) \right] \right\}^{-x}.$$

Nós queremos a função de correlação na tira, que é relacionada à função de correlação no plano pela equação 1.23,

$$\Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) = |\dot{\omega}(z_1)|^x |\dot{\omega}(z_2)|^x \Gamma_{\text{tira}}(\omega_1, \omega_2).$$

Sendo assim, precisamos calcular a derivada de $\omega = \frac{L}{2\pi} \ln z$, ou seja,

$$\dot{\omega} = \frac{L}{2\pi} \frac{1}{z}.$$

Para os valores de z dados pelas expressões 1.24 temos

$$\begin{aligned} \dot{\omega}(z_1) &= \frac{L}{2\pi} \exp \left[-\frac{2\pi}{L}(a_1 + b_1 i) \right] \\ \dot{\omega}(z_2) &= \frac{L}{2\pi} \exp \left[-\frac{2\pi}{L}(a_2 + b_2 i) \right]. \end{aligned}$$

Reescrevendo a equação 1.23, obtemos

$$\Gamma_{\text{tira}}(\omega_1, \omega_2) = \Gamma_{\text{plano}}(z_1, z_2) |\dot{\omega}(z_1)|^{-x} |\dot{\omega}(z_2)|^{-x}.$$

Conseqüentemente, achamos

$$\Gamma_{\text{tira}}(\omega_1, \omega_2) = e^{-\frac{2\pi}{L}x(a_1+a_2)} \left\{ 2 \cosh \left[\frac{2\pi}{L}(a_1 - a_2) \right] - 2 \cos \left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2) \right] \right\}^{-x} \\ \left| \frac{L}{2\pi} \exp \left[-\frac{2\pi}{L}(a_1 + b_1 i) \right] \right|^{-x} \left| \frac{L}{2\pi} \exp \left[-\frac{2\pi}{L}(a_2 + b_2 i) \right] \right|^{-x}$$

ou

$$\Gamma_{\text{tira}}(\omega_1, \omega_2) = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^{2x} e^{-\frac{2\pi}{L}x(a_1+a_2)} \left\{ 2 \cosh \left[\frac{2\pi}{L}(a_1 - a_2) \right] - 2 \cos \left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2) \right] \right\}^{-x} \\ \left| \exp \left[-\frac{2\pi}{L}a_1 \right] \exp \left[-\frac{2\pi}{L}b_1 i \right] \exp \left[-\frac{2\pi}{L}a_2 \right] \exp \left[-\frac{2\pi}{L}b_2 i \right] \right|^{-x}$$

ou ainda,

$$\Gamma_{\text{tira}}(\omega_1, \omega_2) = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^{2x} e^{-\frac{2\pi}{L}x(a_1+a_2)} \left\{ 2 \cosh \left[\frac{2\pi}{L}(a_1 - a_2) \right] - 2 \cos \left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2) \right] \right\}^{-x} \\ \left| \exp \left[-\frac{2\pi}{L}(a_1 + a_2) \right] \exp \left[-\frac{2\pi}{L}(b_1 + b_2) i \right] \right|^{-x}$$

e então,

$$\Gamma_{\text{tira}}(\omega_1, \omega_2) = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^{2x} e^{-\frac{2\pi}{L}x(a_1+a_2)} \left\{ 2 \cosh \left[\frac{2\pi}{L}(a_1 - a_2) \right] - 2 \cos \left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2) \right] \right\}^{-x} \\ e^{\left[\frac{2\pi}{L}(a_1+a_2)x \right]} \left| \exp \left[-\frac{2\pi}{L}(b_1 + b_2) i \right] \right|^{-x}.$$

O módulo de uma exponencial complexa vale um, e assim,

$$\Gamma_{\text{tira}}(\omega_1, \omega_2) = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^{2x} \left\{ 2 \cosh \left[\frac{2\pi}{L}(a_1 - a_2) \right] - 2 \cos \left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2) \right] \right\}^{-x}.$$

Considerando o limite $a_1 - a_2 \gg L$, apenas o termo que envolve o cosseno hiperbólico contribui para a expressão, e ficamos com

$$\Gamma_{\text{tira}}(\omega_1, \omega_2) = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^{2x} e^{-\frac{2\pi}{L}x(a_1 - a_2)}, \quad \left(\frac{a_1 - a_2}{L}\right) \rightarrow \infty$$

que decai exponencialmente com a distância. Considerando a função de correlação dada pela equação 1.7, quando $R \rightarrow \infty$ vemos que a exponencial domina sobre o denominador e podemos admitir que

$$\Gamma(i, j) \sim e^{-R/\xi}, \quad R \rightarrow \infty.$$

Comparando esta equação com a anterior, notamos que os expoentes das duas exponenciais estão relacionados por

$$\frac{2\pi x}{L} \cong \frac{1}{\xi},$$

ou seja, o comprimento de correlação é obtido através de

$$\xi_L \cong \frac{L}{2\pi x}.$$

Podemos relacionar x com η através da equação 1.7 aplicada no ponto crítico, isto é,

$$\Gamma(i, j) \sim |R|^{-\eta}, \quad (T = T_c).$$

Da equação 1.21, vemos que $2x = \eta$ ou $x = \frac{\eta}{2}$. Assim, o comprimento de correlação no ponto

crítico fica

$$\xi_L(T_c) \cong \frac{L}{\pi\eta}$$

ou

$$\frac{\xi_L(T_c)}{L} \cong \frac{1}{\pi\eta}. \quad (1.26)$$

Devemos lembrar que o comprimento de correlação acima deve ser calculado na temperatura crítica do sistema infinito. Dessa equação notamos que a razão entre o comprimento de correlação e o tamanho da tira é uma constante, reafirmando a renormalização fenomenológica discutida na seção 1.3. Ela vale também para o sistema infinito, pois nesse caso tanto L como $\xi_L(T_c)$ divergem, de modo que a razão fica determinada. Com essa expressão podemos obter uma estimativa de η para um sistema de tamanho L desde que se calcule o comprimento de correlação de alguma forma. Isto será feito utilizando-se a matriz de transferência para várias tiras de largura L . Temos então uma série de estimativas e efetuamos uma extrapolação, como no caso do expoente ν . Convém lembrar que todas as equações relevantes obtidas aplicam-se a qualquer sistema, devendo-se apenas definir as grandezas em termos das variáveis adequadas de cada problema.

Com isto encerramos a discussão sobre as técnicas empregadas. No próximo capítulo definiremos os modelos que foram estudados.

Capítulo 2

OS MODELOS

O objetivo deste capítulo é definir os modelos que foram estudados pelas técnicas comentadas no capítulo anterior. Como já foi dito no capítulo 1, nosso interesse está voltado para o estudo de modelos de polímeros em duas dimensões. Nesse caso, uma configuração possível para o polímero é mostrada na figura 2.1.

O estudo de modelos definidos dessa forma genérica é um tanto complicado, e podemos simplificá-lo se considerarmos que o polímero esteja inscrito numa rede e, no nosso caso, essa rede é uma rede quadrada. Um modelo simples consiste em supor que os monômeros situam-se nos sítios da rede, enquanto as ligações estão ao longo das linhas que unem os sítios, como exemplifica a figura 2.2. Os monômeros ativos são aqueles que estão incorporados ao polímero (representados por Δ na figura), ao passo que os inativos não fazem parte dele (são os \diamond). Nesse modelo podemos associar aos monômeros que fazem parte do polímero uma atividade $x = e^{\beta\mu}$, onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ (k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta) e μ é o potencial químico. Além disso, impomos a condição de que o polímero não pode passar por um mesmo sítio duas vezes (condição de auto-exclusão). A função de partição para esse sistema pode ser escrita como

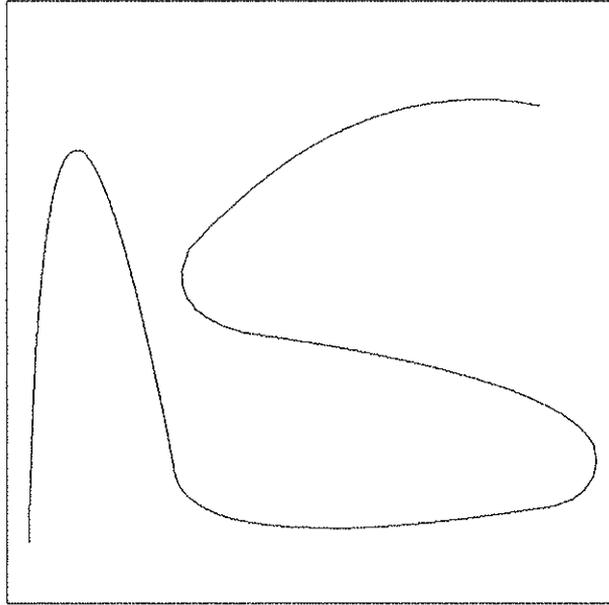


Figura 2.1: Uma configuração possível para um polímero numa interface bidimensional.

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{N_x=0}^N x^{N_x} \Gamma(N_x; N) \quad (2.1)$$

na qual N_x é o número de monômeros que pertencem ao polímero, N é o número total de monômeros, ou sítios, da rede quadrada, e $\Gamma(N_x; N)$ é o número de modos de colocar um polímero com N_x monômeros numa rede com N sítios. Este problema é semelhante ao de se ter, numa rede quadrada, uma caminhada aleatória auto-excludente, ou *SAW* (*Self-Avoiding Walk*), no qual o caminhante não pode passar duas vezes pelo mesmo ponto.

Para que se possa efetivar a resolução desse modelo é necessário “contar” configurações de forma a obter $\Gamma(N_x; N)$. Entretanto, a função de partição acima é um polinômio finito em x , de modo que a função de partição possui derivadas em todas as ordens. Assim, o

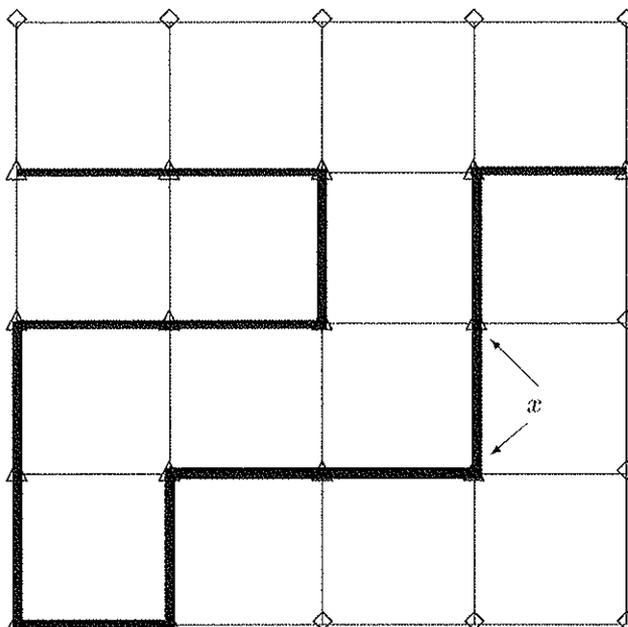


Figura 2.2: Configuração de um polímero numa rede quadrada. Os monômeros ativos são representados por \triangle e os inativos por \diamond . Essa configuração tem um peso estatístico x^{15} .

sistema acima não deve apresentar transições de fases, pois é necessário que haja alguma singularidade função de partição para que o sistema possa sofrer algum tipo de transição. Então, se N_x e N são finitos o sistema não apresenta transições de fases. Entretanto, se tomarmos o limite em que N_x e N vão ao infinito, mantendo x fixo, ou seja, se tomarmos o limite termodinâmico no formalismo grande-canônico, a função de partição poderá exibir alguma singularidade e então poderá ocorrer uma transição de fases. Isto complica ainda mais o processo de contagem das configurações permitidas, o que faz com que tenhamos que encontrar algum outro modo de tentar estudar esse tipo de sistema. De fato, o modelo acima já foi estudado por algumas técnicas [1–3], e a atividade crítica x_c em que ocorre a transição da fase não-polimerizada, quando $x < x_c$, para uma fase polimerizada, quando $x > x_c$, é conhecida, e vale $x_c = 0,37905227 \pm 0,00000012$ [1]. Além disso, essa transição é contínua e seus expoentes críticos são conhecidos, sendo que $\nu = \frac{3}{4}$ e $\eta = \frac{5}{24}$ (exatamente) [4], todos

para o sistema bidimensional infinito. Assim, por enquanto, vamos apenas definir os modelos com os quais desenvolvemos o nosso trabalho.

2.1 Modelo de Ligações Interagentes

Tomando por base o modelo simples definido acima, podemos acrescentar mais uma interação, além daquela de volume excluído. Assumimos que, quando duas ligações são primeiras-vizinhas, ocorre uma interação entre elas, sendo que essa interação é representada por um fator de Boltzmann $y = e^{-\beta\epsilon_\ell}$, onde ϵ_ℓ é a energia de interação entre as ligações. Se $\epsilon_\ell < 0$ temos o caso de ligações atrativas, enquanto que, para $\epsilon_\ell > 0$, as ligações são repulsivas. O caso $\epsilon_\ell = 0$, ou seja, $y = 1$, corresponde ao modelo sem interações atrativas, o qual foi apresentado acima. Então, para este valor específico de y , o nosso modelo deve reproduzir os resultados acima, o que pode ser usado a título de verificação. A figura 2.3 mostra uma das possíveis configurações para um polímero, no caso deste modelo de ligações interagentes.

Para este modelo, a função de partição pode ser escrita como

$$Z_N^\ell = \sum_{N_x, N_y=0}^N x^{N_x} y^{N_y} \Gamma_\ell(N_x, N_y; N) \quad (2.2)$$

onde Z_N^ℓ refere-se à função de partição do modelo de ligações interagentes, N_x é o número de monômeros pertencentes ao polímero, N_y é o número de interações entre as ligações interagentes (também pode ser entendido como sendo o número de pares de ligações primeiras-vizinhas), N é o número total de sítios e $\Gamma_\ell(N_x, N_y; N)$ representa o número de maneiras de colocar, numa rede quadrada de N sítios, um polímero com N_x monômeros, sendo que N_y pares das ligações entre os monômeros devem ser primeiras-vizinhas, ou interagentes. Novamente a função de partição acima é um polinômio e transições de fases só podem ocorrer

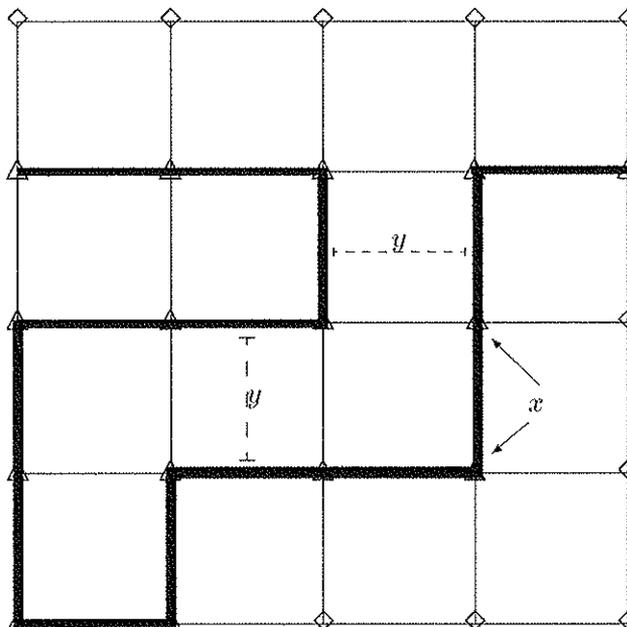


Figura 2.3: Configuração de um polímero com ligações interagentes. Os monômeros ativos são representados por \triangle e os inativos por \diamond . O peso estatístico dessa configuração vale $x^{15}y^5$.

se tomarmos o limite termodinâmico, mantendo x e y fixos. O procedimento de estudo do modelo é mostrado na seção 2.3.

2.2 Modelo de Monômeros Interagentes

Considerando novamente o modelo simples não-interagente descrito no início desse capítulo podemos admitir, ao invés de uma interação entre as ligações primeiras-vizinhas, uma interação entre os monômeros primeiros-vizinhos mas não consecutivos (se eles forem consecutivos, eles estão unidos por uma ligação, e toda a energia envolvida nisto está incorporada na atividade x). Definimos então um fator de Boltzmann z , com $z = e^{-\beta\epsilon_m}$. Aqui, ϵ_m desempenha um papel análogo ao de ϵ_ℓ no modelo de ligações interagentes e, no caso de

$\epsilon_m = 0$, ou seja, $z = 1$, recaímos novamente no modelo não-interagente. A figura 2.4 mostra uma configuração possível para o polímero nesse caso.

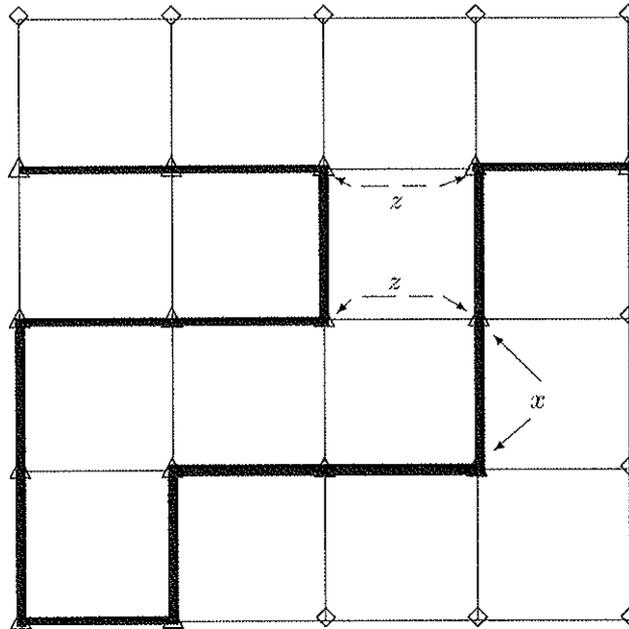


Figura 2.4: Configuração de um polímero com monômeros interagentes. Os monômeros ativos são representados por \triangle e os inativos por \diamond . O peso estatístico dessa configuração vale $x^{15}z^7$.

A função de partição deste modelo fica sendo, então,

$$\mathcal{Z}_N^m = \sum_{N_x, N_z=0}^N x^{N_x} z^{N_z} \Gamma_m(N_x, N_z; N)$$

na qual \mathcal{Z}_N^m se refere ao modelo de monômeros interagentes, N_x é o número de monômeros ativos, N_z é o número de interações entre os monômeros (ou o número de pares de monômeros ativos primeiros-vizinhos mas não consecutivos), N é o número total de sítios da rede e $\Gamma_m(N_x, N_z; N)$ é o número de modos de se ter, numa rede quadrada de N sítios, um polímero com N_x monômeros tendo N_z pares de monômeros primeiros-vizinhos não-consecutivos. Como ocorre no modelo anterior, este só pode apresentar possíveis transições de fases no limite

termodinâmico, sendo que x e z devem ser mantidos fixos nesse limite. O modo de estudo destes dois modelos é apresentado na seção seguinte.

2.3 Resolução dos Modelos

Para obter as possíveis transições de fases e, portanto, o diagrama de fases dos modelos acima, deveríamos resolver o sistema bidimensional infinito, ou seja, precisaríamos conhecer a função Γ quando tomamos o limite termodinâmico e saber qual é a função que corresponde à soma infinita que resulta na função de partição. Isto é virtualmente impossível, pelo menos para esses modelos de polímeros. Devemos, então, tentar seguir por um outro caminho.

Como foi visto na seção 1.2, sistemas finitos apresentam nas suas propriedades termodinâmicas comportamentos semelhantes ao do sistema infinito correspondente, sendo que, quanto maior for o sistema finito, mais próximo ele está de ser “infinito” e suas grandezas termodinâmicas assemelham-se mais àquelas do sistema infinito. Esse fato é conhecido como *finite-size scaling*. Então, para estudar o sistema infinito, podemos considerar uma série de sistemas finitos e, através de um processo de extrapolação dos resultados obtidos para esses sistemas, extrair estimativas das grandezas para o sistema bidimensional infinito.

A seção 1.3 nos sugere que um meio de obter estimativas dos pontos críticos do diagrama de fases de um sistema infinito bidimensional consiste em comparar pares de tiras de largura L e comprimento infinito (equação 1.19). É necessário apenas encontrar o comprimento de correlação nas referidas tiras (uma dessas tiras, para $L = 4$, é apresentada na figura 2.5). É possível, também, fazer estimativas do expoente crítico ν através do uso das derivadas do comprimento de correlação calculadas nos pontos fixos obtidos no cálculo do diagrama de fases (equação 1.20). Além disso, o expoente η , utilizando as idéias de invariância conforme

(seção 1.4), pode ser estimado através da equação 1.25, a qual novamente depende do comprimento de correlação. Cabe esclarecer que uma tira de largura L e comprimento infinito é um sistema infinito unidimensional para qualquer largura L finita. Só torna-se um sistema bidimensional infinito, ou seja, uma rede quadrada, quando tomamos o limite $L \rightarrow \infty$, que é o limite termodinâmico neste caso. Então, quando nos referimos a uma tira de largura L e comprimento infinito usamos o termo sistema finito porque a largura é finita. Quando queremos nos referir à rede quadrada bidimensional, na qual a largura e o comprimento são infinitos, usamos o termo sistema infinito.

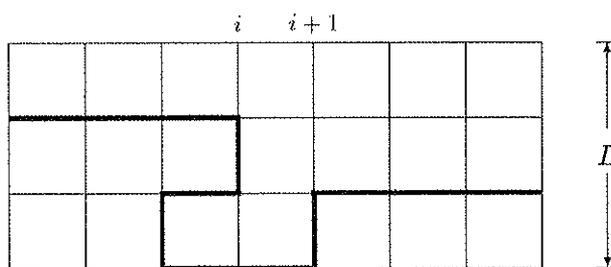


Figura 2.5: Configuração de um polímero numa tira de largura $L = 4$.

Do parágrafo anterior notamos que, tendo o comprimento de correlação, o resto dos cálculos é relativamente simples. Mas, como podemos obter ξ_L ?

Da seção 1.1 vemos que o comprimento de correlação pode ser calculado em termos dos dois maiores autovalores da matriz de transferência por meio da equação 1.13. Então, temos a seguinte seqüência de cálculos: obter os estados da matriz de transferência para duas tiras L e L' , calcular os dois maiores autovalores, extrair o comprimento de correlação e usar a equação de renormalização fenomenológica até obter um ponto do diagrama de fases para este par de larguras. Depois disso, como já temos os estados da matriz, calculamos o comprimento de correlação para novos valores de x e y (ou x e z) e, em seguida, varremos o diagrama de fases de forma a encontrar as fronteiras de fases. Após achar as fronteiras, podemos calcular

os expoentes ν e η para cada par. Finalmente, através de algum processo de extrapolação, chegamos aos resultados do sistema bidimensional infinito. Cada um desses passos é descrito com mais detalhes a seguir.

2.3.1 Construção da Matriz de Transferência

O primeiro passo é construir a matriz de transferência para uma tira de largura L . Consideramos condições de contorno periódicas na direção transversal. Além disso, a origem situa-se sempre à esquerda e não há pontos terminais ou iniciais no interior da tira, ou seja, o polímero deve atravessar toda a tira de uma extremidade até a outra.

Para construir a matriz de transferência devemos saber como conseguimos uma configuração β para as ligações horizontais na coluna $i + 1$ partindo de uma dada configuração α de ligações horizontais incidentes numa coluna i da tira (β pode ser igual a α). A figura 2.6 ilustra um exemplo.

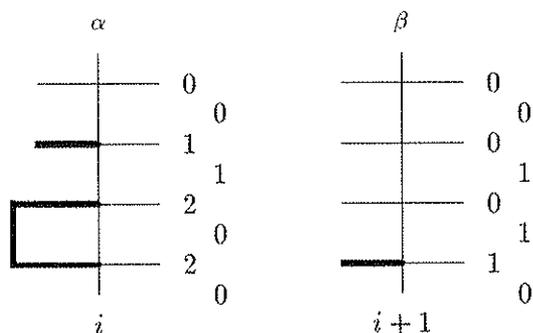


Figura 2.6: Dois exemplos de configurações para $L = 4$. Os índices são explicados no texto.

Como pode ser visto na figura 2.6, as configurações são representadas por duas seqüências verticais de índices. A primeira dessas seqüências (da esquerda para a direita) está associada aos sítios e representa as ligações horizontais que incidem na coluna i vindas da

esquerda. Ela segue a seguinte convenção:

- Se num sítio chega uma ligação horizontal que está conectada diretamente com a origem, ele recebe o índice 1. Como queremos que o polímero atravessasse toda a tira, sempre um dos sítios em cada coluna tem este índice. No exemplo, corresponde ao segundo sítio de cima para baixo na configuração α e ao quarto na β .
- Se num sítio não incide nenhuma ligação horizontal, ele recebe o índice 0. É o caso do primeiro sítio na configuração α e do primeiro, segundo e terceiro sítios na β .
- Se dois sítios estão conectados através de ligações, mas não diretamente com a origem, ambos recebem um índice maior do que 1. Na configuração α , corresponde ao terceiro e quarto sítios, que levam o índice 2. A configuração β não apresenta este caso.

A outra seqüência de índices está associada às ligações verticais que devem ser colocadas na coluna i para se obter a coluna $i + 1$. Dessa forma, temos a seguinte convenção: se a ligação está ausente, temos o índice 0. Caso contrário, temos o índice 1. No caso de α , temos a seguinte ordem: o primeiro sítio não se liga com o segundo (índice 0). Já este conecta-se com o terceiro (índice 1), o qual não se liga ao quarto (índice 0). O quarto, lembrando as condições periódicas de contorno, também não se conecta ao primeiro (último índice 0). No caso de β , as ligações existentes são entre o segundo e o terceiro sítios, e entre este último e o quarto sítio, tendo ambos índice 1. Os outros índices são 0. Devemos lembrar que, para obter a matriz de transferência, todas as configurações possíveis devem ser consideradas. As configurações acima são apenas duas dessas possibilidades.

Mostramos, na figura 2.7, a configuração do elemento da matriz de transferência associado às configurações α e β acima. As interações que devemos considerar para o cálculo do elemento de matriz $\langle \alpha | T | \beta \rangle$, onde T representa a matriz de transferência, são as que ocorrem dentro da região tracejada da figura 2.7. Temos assim dois resultados, dependendo do modelo

considerado.

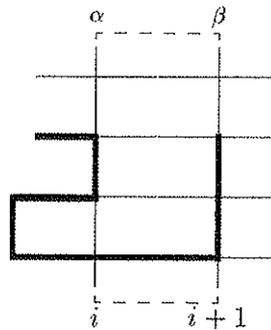


Figura 2.7: Configuração de um elemento da matriz de transferência.

Para o modelo de ligações interagentes, a situação é a apresentada na figura 2.8.

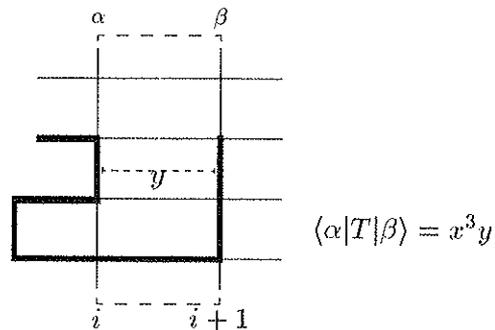


Figura 2.8: Elemento da matriz de transferência para o caso de ligações interagentes.

Nesse caso existe apenas uma interação entre as ligações. Ela ocorre entre as ligações que unem o segundo e o terceiro sítios das colunas i e $i+1$, de cima para baixo. Isto contribui com um fator y para o elemento de matriz. No caso dos sítios, devemos considerar apenas os que estão na coluna da esquerda, pois os da direita serão contados na próxima iteração da matriz de transferência. Por esse mesmo motivo as interações entre as ligações que ocorrem antes da coluna i também não são consideradas agora, pois já o foram na iteração anterior. Como existem três sítios ocupados na coluna i temos uma contribuição x^3 , de forma que o

elemento de matriz fica sendo

$$\langle \alpha | T_l | \beta \rangle = x^3 y.$$

No caso dos monômeros interagentes ocorrem mais interações, como mostra a figura 2.9.

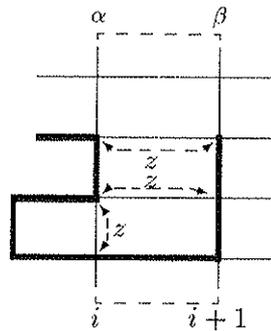


Figura 2.9: Elemento da matriz de transferência para o caso de monômeros interagentes.

Nesse caso temos três interações entre os monômeros, o que resulta num fator z^3 , além dos três sítios da coluna i que contribuem com x^3 como no caso anterior. Então,

$$\langle \alpha | T_m | \beta \rangle = x^3 z^3.$$

Após acharmos todos os elementos teremos a matriz de transferência completa para uma largura L qualquer. No apêndice A todos os estados e alguns dos elementos de matriz para $L = 3$ são apresentados, para ambos os modelos.

2.3.2 Cálculo das Fronteiras de Fases

Após encontrar a matriz de transferência podemos calcular seus autovalores e também o comprimento de correlação através da equação 1.13, que é

$$\xi_L^{-1} = -\ln \left[\frac{\lambda_2(L)}{\lambda_1(L)} \right].$$

Este processo é numérico devido ao tamanho das matrizes de transferência já que, mesmo após uma bloco-diagonalização, que é um processo que explora as simetrias do modelo, o tamanho permanece relativamente grande. O apêndice A apresenta alguns dados referentes às matrizes de transferência para várias larguras L , além dos estados para $L = 3$.

De posse do comprimento de correlação para duas larguras L e L' podemos usar a equação 1.19 para o ponto fixo do grupo de renormalização fenomenológico

$$\frac{\xi_L(T_c)}{L} = \frac{\xi_{L'}(T_c)}{L'}$$

para achar uma estimativa da atividade crítica x_c . Procedemos do seguinte modo: fixamos um valor para y (ou z) num certo valor y_c (ou z_c) e então resolvemos a equação abaixo

$$\frac{\xi_L(x_c)}{L} = \frac{\xi_{L'}(x_c)}{L'}. \quad (2.3)$$

Com isto, obtemos um ponto fixo $x_c(L, L')$ e, conseqüentemente, um ponto no diagrama de fases $y \times x$ (ou $z \times x$) para as larguras L e L' , pois já tínhamos fixado y_c (ou z_c). Variando y_c (ou z_c) extraímos todo o diagrama de fases para esse par de larguras. Podemos então realizar os mesmos cálculos para outro par $L-L'$ e temos um conjunto de dados. Depois, resta extrapolar esses resultados para o sistema bidimensional que queríamos resolver desde o início. Esses resultados são apresentados no capítulo seguinte.

2.3.3 Cálculo do Expoente Crítico ν

Sendo possível obter o comprimento de correlação através da equação 1.13, o expoente crítico ν pode ser estimado mediante a equação 1.20, que fica

$$1 + \frac{1}{\nu} = \frac{\ln \left[\frac{d\xi_L(x_c)}{dx} / \frac{d\xi_{L'}(x_c)}{dx} \right]}{\ln(L/L')}. \quad (2.4)$$

Também aqui y_c (ou z_c) é fixado e temos uma série de estimativas para ν para os vários pares de larguras estudados. Extrapolando essas estimativas achamos o expoente ν do sistema bidimensional.

2.3.4 Cálculo do Expoente Crítico η

Novamente usando o comprimento de correlação podemos estimar o expoente crítico η . Após um rearranjo na equação 1.25 ficamos com

$$\eta \cong \frac{1}{\pi} \frac{L}{\xi_L(x_c)}. \quad (2.5)$$

Vale lembrar que o x_c da equação acima é o do sistema bidimensional, ou seja, primeiro devemos extrapolar as estimativas para x_c obtidas para os pares de larguras e depois calcular o comprimento de correlação na tira de largura L no x_c extrapolado. Isto nos fornece uma seqüência de valores para η , os quais, por sua vez, são extrapolados para o sistema bidimensional. Todos os resultados são discutidos no próximo capítulo.

2.3.5 Cálculo da Densidade de Sítios Ocupados e da Densidade de Interações

O cálculo das densidades de sítios ocupados e da densidade de interações é uma ferramenta auxiliar na identificação das características físicas das fases e na determinação dos tipos de transição que ocorrem entre duas fases do diagrama de fases. Entretanto, ela sozinha não pode determinar com precisão os pontos críticos. As densidades nas tiras podem ser definidas através de

$$\rho_x = \frac{\langle N_x \rangle}{N}$$

e

$$\rho_k = \frac{\langle N_k \rangle}{N},$$

que são as definições estatísticas usuais para qualquer densidade. Aqui, ρ_x representa a densidade de sítios da tira de largura L ocupados pelo polímero enquanto ρ_k , com $k = y, z$, é a densidade de interações, sejam elas entre ligações ou monômeros. $\langle N_x \rangle$ é o número médio de sítios da tira ocupados e $\langle N_k \rangle$ é o número médio de interações. N é o número total de sítios da tira. Os valores médios de N_x e N_k estão relacionados à função de partição através de

$$\begin{aligned} \langle N_x \rangle_N &= \frac{\sum_{N_x, N_k} N_x x^{N_x} k^{N_k} \Gamma_k(N_x, N_k; N)}{\sum_{N_x, N_k} x^{N_x} k^{N_k} \Gamma_k(N_x, N_k; N)} \\ \langle N_k \rangle_N &= \frac{\sum_{N_x, N_k} N_x x^{N_x} k^{N_k} \Gamma_k(N_x, N_k; N)}{\mathcal{Z}_N^k} \end{aligned} \quad (2.6)$$

e

$$\begin{aligned} \langle N_k \rangle_N &= \frac{\sum_{N_x, N_k} N_k x^{N_x} k^{N_k} \Gamma_k(N_x, N_k; N)}{\sum_{N_x, N_k} x^{N_x} k^{N_k} \Gamma_k(N_x, N_k; N)} \\ \langle N_k \rangle_N &= \frac{\sum_{N_x, N_k} N_k x^{N_x} k^{N_k} \Gamma_k(N_x, N_k; N)}{\mathcal{Z}_N^k}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Dessas equações, é fácil perceber que

$$\langle N_x \rangle_N = x \frac{\partial}{\partial x} \ln \mathcal{Z}_N^k$$

e

$$\langle N_k \rangle_N = k \frac{\partial}{\partial k} \ln \mathcal{Z}_N^k.$$

Além disso, a função de partição pode ser obtida em termos dos autovalores da matriz de transferência mediante a equação 1.3. No nosso caso, a tira tem largura L , N sítios e comprimento $M = \frac{N}{L}$ (antes de se tomar o limite termodinâmico). Lembrando que a matriz de transferência leva em conta L sítios por coluna, a função de partição fica

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_N^k &= \sum_i \lambda_i^M \\ \mathcal{Z}_N^k &= \sum_{i \neq 1} \lambda_1^M \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^M \right] \end{aligned}$$

na qual λ_1 é o maior autovalor. Aplicando o logaritmo na expressão acima temos

$$\ln \mathcal{Z}_N^k = M \ln \lambda_1 + \ln \sum_{i \neq 1} \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^M \right].$$

Tomando agora o limite $M \rightarrow \infty$ (e portanto, $N \rightarrow \infty$, pois $M = \frac{N}{L}$), temos a função de

partição para as nossas tiras de largura L e comprimento infinito

$$\begin{aligned}
 \ln Z^k &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N^k \\
 &= \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{ML} \left\{ M \ln \lambda_1 + \ln \sum_{i \neq 1} \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^M \right] \right\} \\
 &= \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \ln \lambda_1 + \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{ML} \left\{ \ln \sum_{i \neq 1} \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^M \right] \right\} \\
 \ln Z^k &= \frac{1}{L} \ln \lambda_1 .
 \end{aligned}$$

O segundo termo do lado direito da equação vai a zero no limite porque a fração que envolve os autovalores é sempre menor que 1. No limite ela tende a zero e resta $\ln 1 = 0$. Tendo a função de partição voltamos às equações 2.6 e 2.7, que ficam

$$\begin{aligned}
 \langle N_x \rangle &= \frac{N}{L} x \frac{\partial}{\partial x} \ln \lambda_1 \\
 \langle N_x \rangle &= \frac{N}{L} \frac{x}{\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial x}
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 \langle N_k \rangle &= \frac{N}{L} k \frac{\partial}{\partial k} \ln \lambda_1 \\
 \langle N_k \rangle &= \frac{N}{L} \frac{k}{\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial k} .
 \end{aligned}$$

As densidades nas tiras de largura L ficam sendo, portanto,

$$\begin{aligned}
 \rho_x &= \frac{\langle N_x \rangle}{N} \\
 \rho_x &= \frac{1}{L} \frac{x}{\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial x}
 \end{aligned}$$

e

$$\rho_k = \frac{\langle N_k \rangle}{N}$$

$$\rho_k = \frac{1}{L} \frac{k}{\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial k}.$$

As equações acima podem ser utilizadas para o cálculo das densidades nas tiras de largura L que foram estudadas. Com relação aos resultados obtidos para essas densidades, não efetuamos nenhum processo de extrapolação para o sistema bidimensional infinito.

A utilidade das densidades vem do fato de que é possível estabelecer diferenças qualitativas entre as fases. Por exemplo, para uma fase não-polimerizada as densidades devem ser próximas de zero, ao passo que, numa fase polimerizada altamente compactada, elas devem ter valores altos, próximos de 1. Isto ajuda na identificação das fases e pode colaborar na classificação das transições que ocorrem entre uma fase e outra. Devemos notar também que as densidades dependem apenas do maior autovalor da matriz de transferência, sendo independentes das hipóteses de renormalização fenomenológica, de *finite-size scaling* ou de invariância conforme, de modo que os cálculos que envolvem as densidades podem ser usados para corroborar os que são obtidos através dessas técnicas.

No próximo capítulo, os resultados para os dois modelos interagentes são apresentados e discutidos.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentamos e discutimos os resultados obtidos para os modelos definidos no capítulo anterior.

Primeiramente, é preciso dizer que esperávamos que os diagramas de fases dos dois modelos interagentes, tanto o de ligações interagentes como o de monômeros interagentes, apresentassem três fases. Uma delas é a fase não-polimerizada (**NP**), na qual a densidade de monômeros pertencentes ao polímero é nula no limite termodinâmico. Nessa fase, o polímero não se encontra polimerizado, e isso ocorre, em geral, na região em que a atividade $x = e^{\beta\mu}$ é pequena.

A segunda fase que deve aparecer no diagrama de fases é a fase polimerizada usual (**PU**), na qual a densidade de sítios ocupados por monômeros varia entre zero e 1, sendo uma função dos parâmetros x e y , no caso de ligações interagentes, ou de x e z , no modelo de monômeros interagentes. A transição entre essa fase e a não-polimerizada deve ser de segunda ordem pelo menos para valores de y ou z pequenos, e um ponto dessa fronteira de fases, o qual corresponde ao caso sem interação, quando então $y = 1$ (ligações interagentes) ou $z = 1$ (monômeros interagentes), é bem conhecido e vale $x_c = 0,37905227 \pm 0,00000012$ [1, 3]. Nossos dados devem estar de acordo com esse resultado e essa é uma verificação que

temos que fazer.

Ainda com relação à segunda fase e a fronteira entre ela e a fase não-polimerizada, podemos lembrar um trabalho de Nienhuis [4] que estabelece que os expoentes críticos de algumas transições de fase podem ser obtidos de forma exata. Nesses casos, os expoentes críticos ν e η são dados pelas expressões

$$\frac{1}{\nu} = 4 - 2t \quad (3.1)$$

e

$$2 - \frac{\eta}{2} = 1 + \frac{3}{4t} + \frac{t}{4}, \quad (3.2)$$

que dependem de um parâmetro t , que deve estar no intervalo $1 \leq t \leq 2$. Para o caso de polímeros lineares não-interagentes, o que corresponde a $y = 1$ ou $z = 1$, sabemos que $t = \frac{4}{3}$, de modo que os expoentes ν e η valem $\nu = \frac{3}{4}$ e $\eta = \frac{5}{24}$. Assim, ao calcularmos os expoentes críticos na fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual para y ou z iguais a um devemos obter esses valores para os expoentes. Isso constitui um novo teste para verificar a correção de nossos dados. Se a transição entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual for uma transição de segunda ordem normal, os expoentes críticos devem permanecer os mesmos ao longo de toda a fronteira. Caso a transição seja de algum tipo especial, como uma transição de *Kosterlitz-Thouless* [18], então os expoentes podem não ser constantes em toda a fronteira. Para verificar o tipo de transição, temos que calcular os expoentes para algum outro valor de y ou z além de $y = z = 1$.

Por fim, a terceira fase que deve existir no diagrama de fases é caracterizada pelo fato de o polímero estar numa configuração muito densa, de forma que a densidade de sítios ocupados por ele vale 1. Neste caso, todos os sítios da rede pertencem ao polímero, e ocorre uma maximização do número de interações entre as ligações ou entre os sítios. Essa fase é

chamada fase de polimerização densa (**PD**), e aparece também noutros modelos [9, 14]. A transição entre a fase não-polimerizada e a fase densa deve ser de primeira ordem, já que a densidade de sítios ocupados é descontínua, e passa de forma descontínua de um valor nulo, dentro da fase não-polimerizada, para um valor 1, dentro da fase densa. Já a transição entre as duas fases polimerizadas precisa ser estudada em detalhes, pois pode ocorrer que numa parte da fronteira a transição seja de um tipo enquanto noutra parte a transição pode ser de um tipo diferente.

Como foi dito nos capítulos anteriores, nós estudamos tiras de largura L e tamanho infinito para poder obter estimativas das fronteiras de fases, expoentes críticos e valores de densidades para os dois modelos interagentes na rede quadrada. Para tanto, comparamos duas tiras, de larguras L e L' , sendo que escolhemos $L' = L + 2$. Com isso, obtivemos resultados para os pares de larguras 1-3, 2-4, 3-5, 4-6 e 5-7. Como o número de configurações para as matrizes de transferência cresce muito rapidamente com L (veja a tabela A.1 do apêndice A), não foi possível ir além de $L = 7$. Vejamos então os resultados obtidos, começando com o modelo de ligações interagentes.

3.1 Resultados para o Modelo de Ligações Interagentes

Para o modelo de ligações interagentes obtivemos estimativas para o diagrama de fases para os pares de larguras 1-3, 2-4, 3-5, 4-6 e 5-7, os quais estão apresentados na figura 3.1.

Nesses diagramas, vemos que existem três regiões ou fases distintas. Para valores pequenos de x , aparece a fase não-polimerizada (**NP**). Para valores de x um pouco maiores, existem duas fases polimerizadas. Quando y é pequeno, temos a fase polimerizada usual (**PU**). Entretanto, à medida que y aumenta, para um valor fixo de x , a fase polimerizada usual sofre uma

características dependem de quais são os tipos de transição de fases que ocorrem nas vizinhanças desse ponto. Para auxiliar na determinação de como se processam as transições de fases, calculamos as densidades de sítios ocupados e de interações entre as ligações e também as derivadas dessas densidades. Porém, antes de apresentarmos os resultados para as densidades vamos discutir um pouco mais sobre o procedimento operacional empregado no cálculo das fronteiras.

Como dissemos na seção 2.3.2, para achar as estimativas para as fronteiras de fases precisamos fixar um valor de y (ou z , no caso de sítios interagentes) e procurar os pontos fixos x_c que fazem com que a expressão 2.3 torne-se verdadeira. Mas, para usar essa equação precisamos calcular o comprimento de correlação ξ_L para as duas larguras que estamos comparando. Para isso, necessitamos dos dois maiores autovalores da matriz de transferência, pois o comprimento de correlação é dado pela equação 1.13,

$$\xi_L^{-1} = -\ln \left[\frac{\lambda_2(L)}{\lambda_1(L)} \right],$$

onde λ_2 é o segundo maior autovalor da matriz, e λ_1 é o maior autovalor. Esses dois maiores autovalores estão associados às fases, e as representam.

Na determinação dos elementos da matriz de transferência, supusemos que existe um polímero que atravessa toda a rede. Entretanto, existe uma outra possibilidade com a qual não nos preocupamos. Ela corresponde à rede vazia, ou seja, nenhum polímero atravessa as tiras de largura L de um lado ao outro. Essa configuração é característica da fase não-polimerizada e precisaria ser contada nos cálculos. Porém, há uma explicação para o nosso aparente descuido. Vamos representar a configuração vazia por $|0\rangle$. Para que não exista nenhum polímero atravessando a rede, é preciso que em cada iteração da matriz de transferência o estado obtido na coluna considerada seja novamente aquele que corresponde à configuração vazia, ou seja,

ao estado $|0\rangle$. Assim, o elemento de matriz de transferência associado às configurações $|0\rangle$ é

$$\langle 0|T|0\rangle = 1.$$

Conseqüentemente, para que não exista um polímero terminando dentro da rede, ou então começando dentro dela, os elementos de matriz que envolvem o estado vazio e qualquer outro estado $|i\rangle$, que não seja $|0\rangle$, valem

$$\langle 0|T|i\rangle = \langle i|T|0\rangle = 0, \quad i = 1, \dots, N$$

onde N é o número de estados em que o polímero passa pela rede. Assim, a matriz de transferência completa tem mais uma linha e uma coluna, que estão associadas ao estado $|0\rangle$. No entanto, a matriz assim formada é uma matriz bloco-diagonal, sendo que um dos blocos tem um único elemento ($\langle 0|T|0\rangle = 1$), e o outro bloco é a matriz de transferência propriamente dita. O autovalor associado ao bloco não-polimerizado vale 1 e é independente dos valores de x e y (ou z , no modelo de monômeros interagentes), ao passo que os autovalores da matriz de transferência dos estados polimerizados precisam ser calculados numericamente.

Se os dois maiores autovalores da matriz de transferência são maiores que 1, estamos na fronteira entre as fases polimerizadas e obtemos estimativas para essa fronteira. À medida que x diminui, o segundo maior autovalor se aproxima de 1. Quando este segundo maior autovalor torna-se menor do que 1, não podemos mais utilizá-lo já que devemos sempre considerar os dois maiores autovalores da matriz de transferência. Nesse caso, precisamos comparar o maior autovalor da matriz e o autovalor da fase não-polimerizada (que vale 1), e achamos estimativas para a fronteira entre essa fase e as fases polimerizadas. Isso explica o fato de a segunda fronteira terminar em algum valor de x , observando-se o diagrama da direita para a esquerda. Note também que, quando L aumenta, o segundo maior autovalor da matriz de transferência se aproxima de 1 mais lentamente e, por isso, a fronteira entre as

fases polimerizadas chega mais perto da outra.

Uma questão relevante refere-se aos tipos de transição que ocorrem entre as fases. Entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa a transição deve ser de primeira ordem já que passamos de uma fase em que a densidade de sítios ocupados por um polímero e a densidade de interações entre ligações valem, respectivamente, $\rho_x = 0$ e $\rho_y = 0$, para uma fase em que essas grandezas têm os valores $\rho_x = 1$ e $\rho_y \approx 1$ (no sistema bidimensional infinito). Como ocorre uma transição descontínua, ela é de primeira ordem.

A transição entre a fase não-polimerizada e polimerizada usual deve ser de segunda ordem, considerando que, pelo menos num ponto dessa fronteira, o qual ocorre quando $y = 1$, a transição é de segunda ordem [1, 3].

Com relação à fronteira entre as fases polimerizadas, a situação é mais complicada. Teoricamente, a renormalização fenomenológica só deveria funcionar apenas para transições de segunda ordem. Com base nisso, essa fronteira seria de segunda ordem. Entretanto, noutros modelos a renormalização fenomenológica também forneceu estimativas para transições de primeira ordem [9, 23]. Além disso, a fronteira entre a fase não-polimerizada e a fase densa também é de primeira ordem, e isso não nos impediu de obter estimativas para essa fronteira para o modelo de ligações interagentes ou para o modelo de monômeros interagentes. Assim, não podemos afirmar, apenas baseados na renormalização fenomenológica, quais os tipos de transição que ocorrem entre as fases polimerizadas. Por causa disso calculamos as densidades de sítios ocupados por monômeros e de interações entre ligações, além das derivadas dessas densidades, para extrair mais dados a respeito dessas transições e para confirmar as características físicas das fases. Esses dados são discutidos a seguir. É importante dizer que os cálculos das densidades e derivadas das densidades dependem apenas do conhecimento da matriz de transferência. Assim, eles não dependem das hipóteses de renormalização fenomenológica ou de *finite-size scaling*. Portanto, os resultados obtidos são independentes

e também servem para verificar a correção dos dados extraídos através da renormalização fenomenológica.

Da figura 3.1 vemos que, se fixarmos um certo valor de x e calcularmos as densidades de sítios ρ_x e de interações entre ligações ρ_y variando o valor de y , estaremos varrendo o diagrama de fases no sentido vertical. Nesse caso, à medida que y aumenta passaremos de uma fase para outra, dependendo do x escolhido. Assim, consideramos alguns valores de x relevantes e efetivamos os cálculos.

Nossa primeira escolha para x foi $x = 0,2$. Observando a figura 3.1 notamos que para valores pequenos de y estamos dentro da fase não-polimerizada, ao passo que, com o aumento de y , ocorre uma transição para a fase polimerizada densa. Assim, as densidades ρ_x e ρ_y devem passar de valores próximos de zero para valores próximos de um de uma forma abrupta. As figuras 3.2 e 3.3 apresentam as densidades para $x = 0,2$.

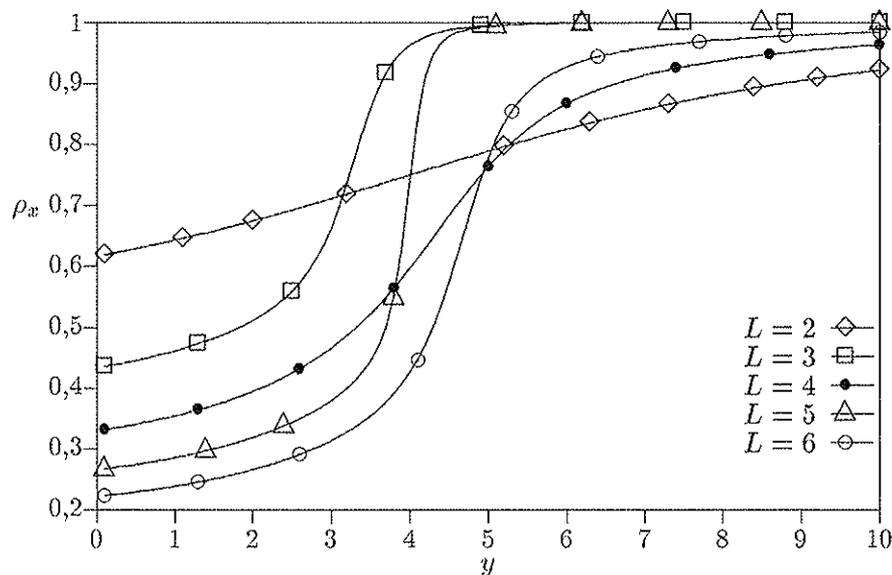


Figura 3.2: Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,2$.

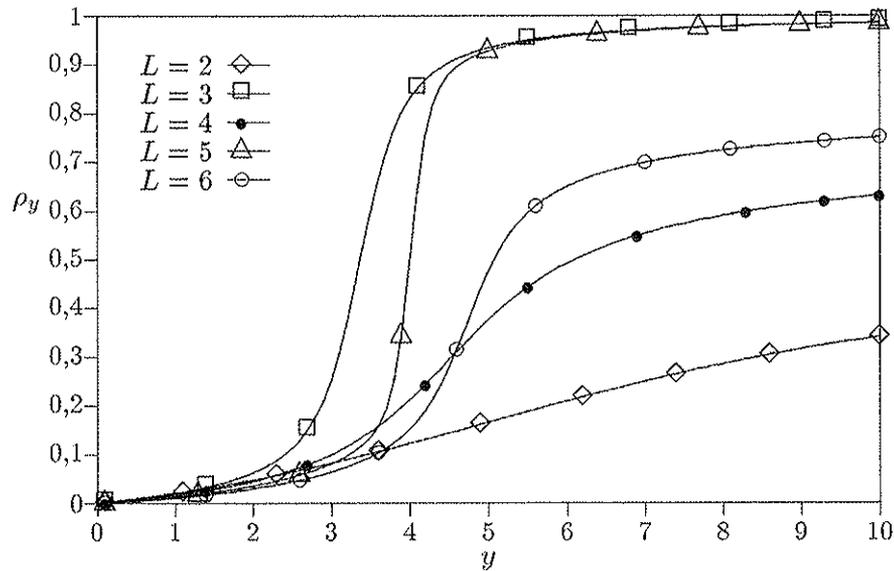


Figura 3.3: Densidade ρ_y de interações entre as ligações para $x = 0, 2$.

Sobre essas figuras podemos fazer alguns comentários. Primeiro, observando a forma dos gráficos vemos que há uma região, em torno de $y = 4$, na qual as densidades passam de valores pequenos para valores próximos da unidade. Além disso, com o aumento do tamanho da largura L essa região torna-se mais estreita e a passagem de um regime para outro fica mais abrupta. Segundo, com o aumento de L os valores de ρ_x e ρ_y se aproximam cada vez mais de zero quando y é pequeno e cada vez mais de 1 quando y é suficientemente grande. Terceiro, observando os diagramas de fases da figura 3.1 vemos que a estimativa para a transição entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa para $x = 0, 2$ é realmente próxima de $y = 4, 5$. Outro fato interessante é que, se considerarmos apenas o conjunto formado pelas larguras pares ou pelas ímpares, o comportamento exibido por um conjunto de larguras é ligeiramente diferente do apresentado pelo outro. Para as larguras ímpares, ρ_x e ρ_y tendem a 1 muito mais rapidamente do que para as pares, isto é, para valores de y menores. Isso pode ser entendido se considerarmos que, para larguras pares, há frustração no modelo, já

que o polímero começa na esquerda e termina na direita. Em cada coluna, necessariamente uma ligação vertical fica vazia nesse caso, ao passo que, numa largura ímpar isso não ocorre. Mas, nos dois casos o comportamento é monotônico com o aumento da largura, e assim, no limite $L \rightarrow \infty$ devemos ter um gráfico do tipo função degrau para as densidades de sítios e de interações entre ligações, sendo a localização do degrau o ponto crítico. Para valores de y menores do que o desse ponto, a fase é não-polimerizada, com $\rho_x = \rho_y = 0$. Para valores de y maiores do que o desse ponto, a fase é polimerizada densa, sendo que $\rho_x = 1$ (o polímero atravessa todos os sítios da rede) e $\rho_y \approx 1$ (como o polímero atravessa todos os sítios da rede, o número de interações entre as ligações é maximizado, e a densidade ρ_y é muito próxima de 1). Portanto, a transição entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa é, de fato, de primeira ordem. Podemos reforçar essa afirmativa calculando a derivada de ρ_x e ρ_y , com relação a y . Se a transição é de primeira ordem existe uma descontinuidade nas densidades, e as derivadas dessas densidades apresentam alguma singularidade. A derivada da densidade de sítios em relação a y ($\frac{\partial \rho_x}{\partial y}$) para $x = 0, 2$ é mostrada na figura 3.4 abaixo.

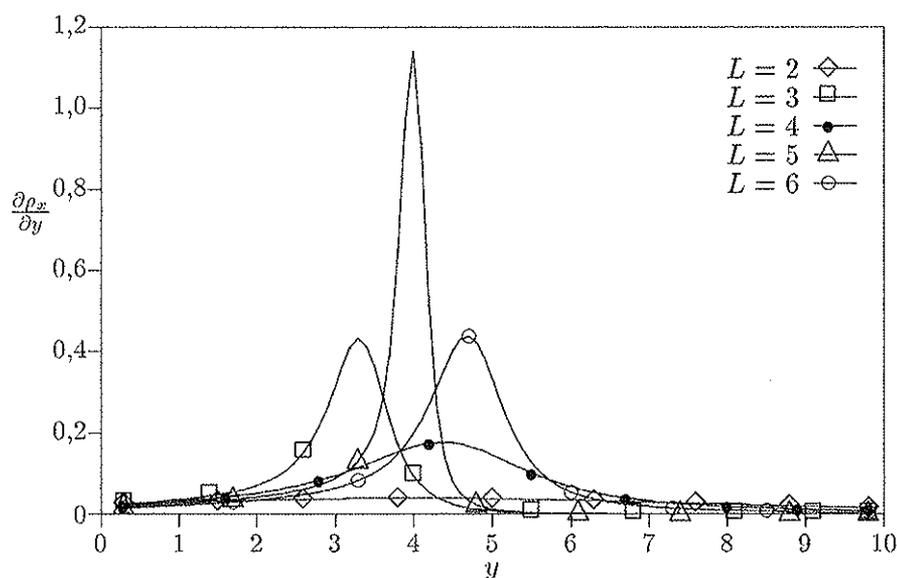


Figura 3.4: Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0, 2$.

Nessa figura, vemos que existe um pico que fica mais pronunciado à medida que a largura aumenta. Considerando apenas as larguras pares, vemos que a posição y do pico fica aproximadamente a mesma, em torno de $y = 4,5$, e que sua altura aumenta de forma mais lenta, mas constante, do que o pico das larguras ímpares. Para as larguras ímpares, o pico é mais pronunciado, mas ele se desloca para a direita em direção aos picos das larguras pares. Nos dois casos a localização dos picos concorda com o valor estimado para o ponto crítico obtido através dos gráficos das densidades e também mediante o diagrama de fases. A figura 3.5 apresenta o gráfico da derivada da densidade de interações entre ligações em relação a y ($\frac{\partial \rho_y}{\partial y}$) para $x = 0,2$.

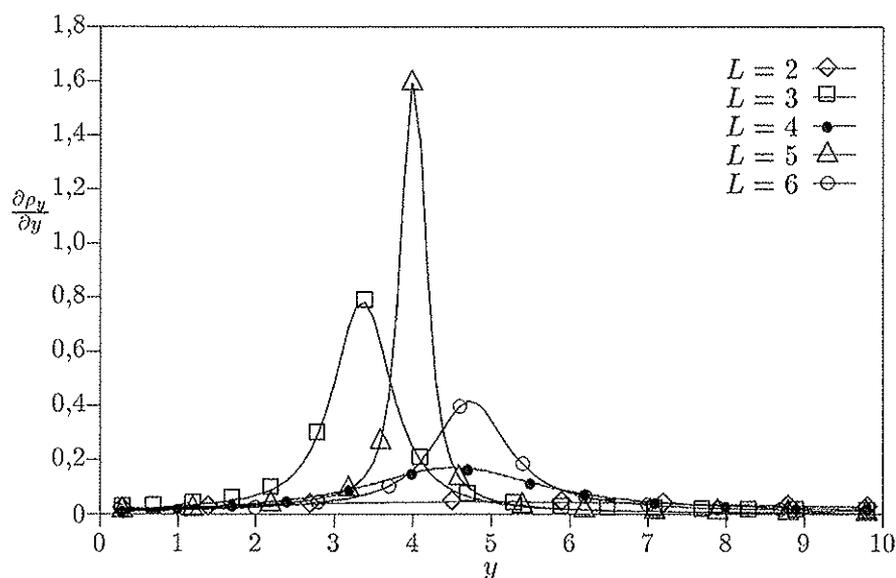


Figura 3.5: Derivada da densidade ρ_y de interações entre as ligações para $x = 0,2$.

Note, nessa figura, que o comportamento qualitativo é idêntico ao da figura 3.4, inclusive no que se refere à posição do pico, em torno de $y = 4,5$. Portanto, reunindo todos os dados, podemos afirmar que a transição entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa é de primeira ordem.

Prosseguindo com o estudo das fases, vamos fixar o valor de x em $x = 0,4$. Observando os diagramas de fases dados pela figura 3.1 vemos que, nesse caso, estamos passando da fase polimerizada usual para a fase polimerizada densa, possivelmente passando ainda por uma pequena parte da fase não-polimerizada para $y \rightarrow 0$. Assim, este valor de x é interessante porque podemos avaliar o que ocorre nas três fases. A densidade de sítios ocupados é apresentada na figura 3.6.

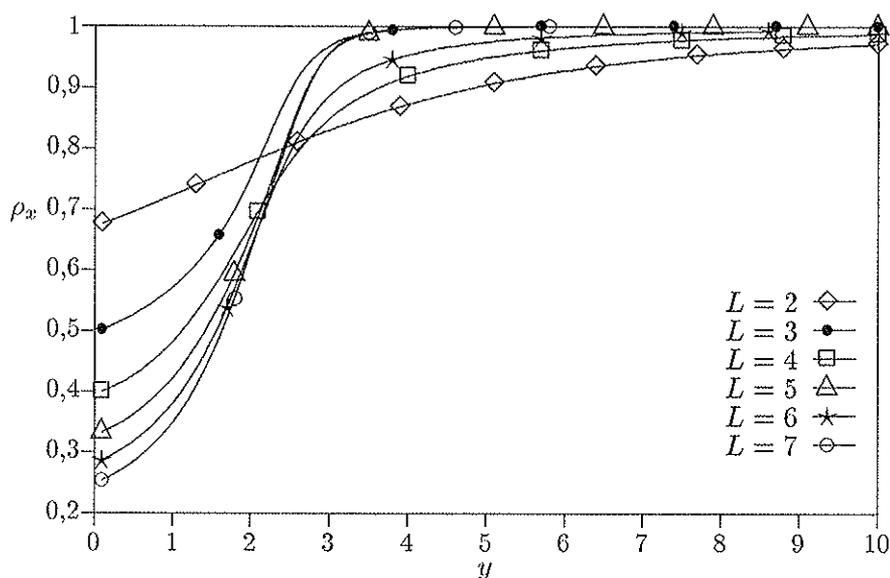


Figura 3.6: Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,4$.

Nessa figura novamente percebemos que, com o aumento do tamanho da largura L , a densidade para valores pequenos de y tende a um valor pequeno, próximo de zero. À medida que y aumenta ocorre a mudança para os valores altos de ρ_x , e o modo pelo qual se processa essa mudança é parecido com o que ocorre quando $x = 0,2$, como pode ser visto ao compararmos as figuras 3.2 e 3.6. A principal diferença quantitativa é que a transição agora acontece em torno de $y = 2,0$. Observe que, se olharmos os diagramas de fases da figura 3.1, veremos que essa transição corresponde a passarmos da fase polimerizada usual para a polimerizada densa.

Como o ponto $x = 0,4$ para valores de y não muito maiores do que um é bastante próximo da fronteira de fases entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual, a fase polimerizada usual deve ter uma densidade baixa de sítios ocupados pelo polímero, já que a transição entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual é de segunda ordem, ou seja, a densidade não apresenta um salto, sendo uma função contínua. Sua derivada segunda é que deve apresentar alguma singularidade. Vejamos agora a densidade de interações entre ligações, mostrada na figura 3.7.

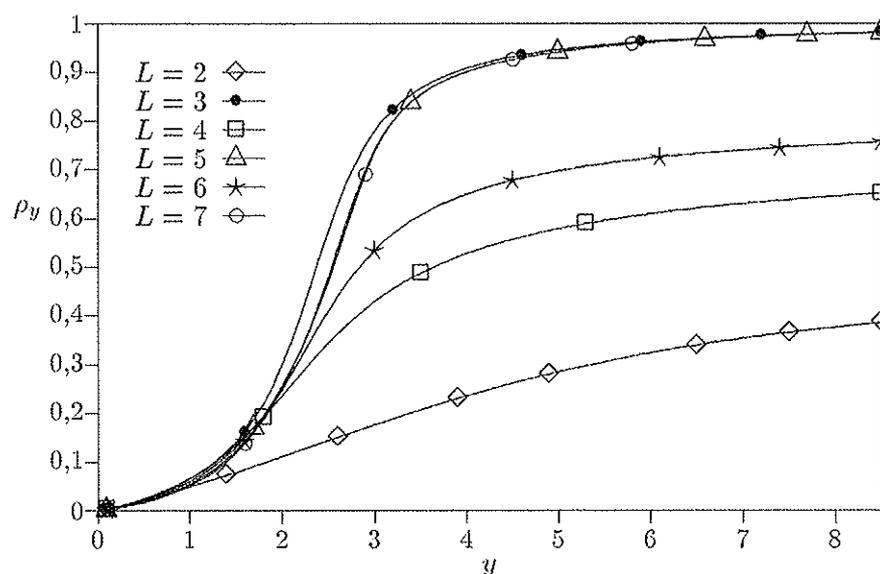


Figura 3.7: Densidade ρ_y de interações entre ligações para $x = 0,4$.

Observando as figuras 3.3 e 3.7, vemos que elas são qualitativamente muito semelhantes. Quantitativamente, a principal diferença ocorre na região em que ocorre a transição, já que para $x = 0,2$ ela ocorre próxima a $y = 4,5$, ao passo que, para $x = 0,4$ ela acontece em torno de $y = 2,0$. Nos dois casos, as larguras podem ser separadas em conjuntos pares e ímpares, e os comportamentos desses dois conjuntos são ligeiramente diferentes, mas ambos são monotônicos. As larguras pares tendem a $\rho_y \approx 1$ mais lentamente do que as ímpares,

embora de forma continuada. As larguras ímpares atingem os valores elevados de ρ_y quase imediatamente após a transição. Vejamos agora o que ocorre com a derivada de ρ_x , cujo gráfico é apresentado na figura 3.8.

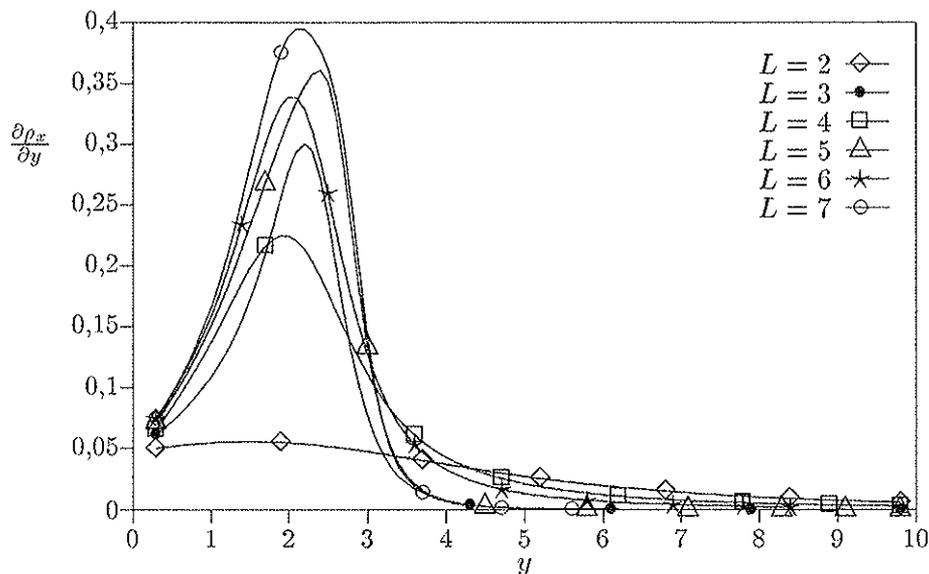


Figura 3.8: Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0, 4$.

A derivada da densidade ρ_x apresenta um comportamento semelhante ao que ocorre na figura 3.4, na qual $x = 0, 2$. Também existe um pico na derivada, cuja altura aumenta com o aumento da largura. Considerando separadamente as larguras pares ou ímpares vemos que o comportamento dos gráficos é monotônico e o pico fica localizado em torno de $y = 2, 0$, concordando com a estimativa feita a partir das densidades. Vejamos agora a derivada da densidade de interações entre ligações ρ_y , cujo gráfico é apresentado na figura 3.9.

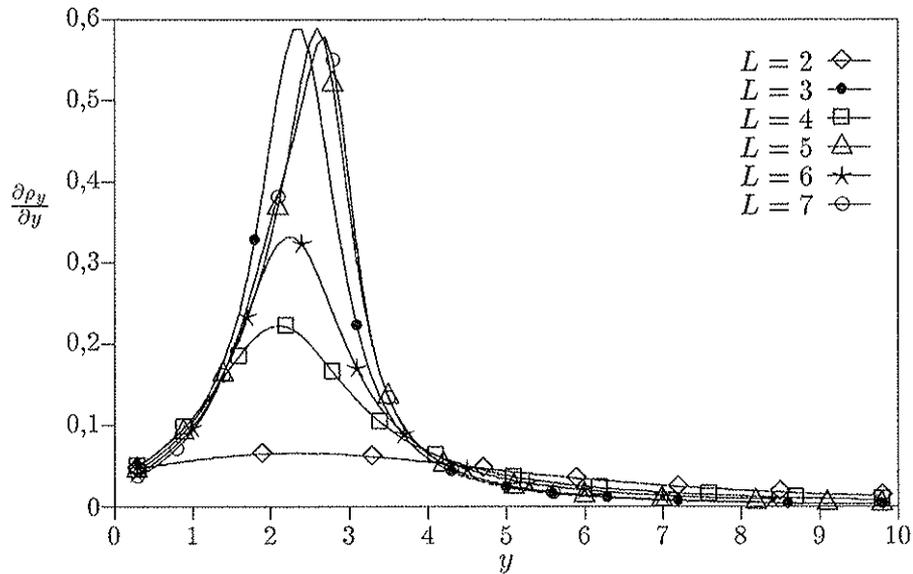


Figura 3.9: Derivada da densidade ρ_y de interações entre ligações para $x = 0, 4$.

Observando a figura, vemos que o comportamento qualitativo é o mesmo que ocorre para $x = 0, 2$. Assim, reunindo todos os resultados obtidos, chegamos à conclusão que, para $x = 0, 4$, a transição entre as fases polimerizada usual e polimerizada densa é de primeira ordem, e ocorre próximo ao ponto $y = 2, 0$.

Aqui é interessante lembrar o diagrama de fases do modelo de ligações interagentes estudado na rede de Husimi [14]. Esse diagrama de fases apresenta três fases, que são a fase não-polimerizada, a fase polimerizada usual e a fase polimerizada densa. A transição entre as fases polimerizadas é de primeira ordem até um certo valor de x , quando então temos um ponto tricrítico e a transição passa a ser de segunda ordem. A transição entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual é de segunda ordem, como no nosso caso, e a transição entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada densa é de primeira ordem, também como ocorre conosco. A transição entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual termina

num ponto crítico terminal, que corresponde ao ponto θ desse modelo.

Como os dois modelos têm muitas características em comum até o momento, é interessante verificar se a fronteira entre as fases polimerizadas torna-se de segunda ordem para algum valor de x . Para verificar isso, calculamos as densidades para um valor grande de x , correspondente a $x = 2, 4$. A figura 3.10 apresenta a densidade de sítios para $x = 2, 4$.

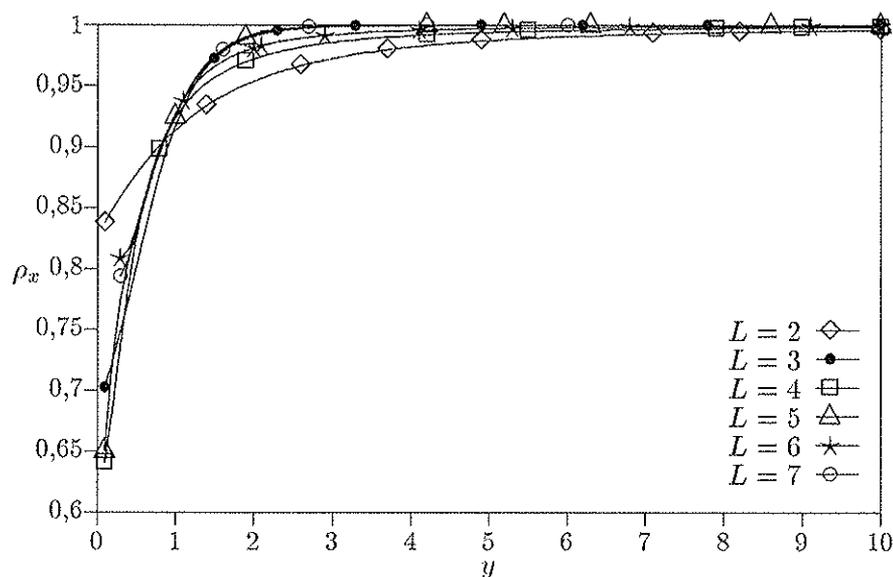


Figura 3.10: Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 2, 4$.

Comparando essa figura com as figuras 3.2 e 3.6 vemos que os comportamentos qualitativos são bastante diferentes. Na figura 3.10 não aparece mais a transição “abrupta” que existe nos gráficos para $x = 0, 2$ e $x = 0, 4$. A densidade inicia já num valor alto, em torno de $\rho_x = 0, 7$, e aumenta continuamente até atingir a saturação, quando então $\rho_x = 1$. A transição de uma fase polimerizada para a outra é suave, e deve ser de segunda ordem, para $x = 2, 4$. Vejamos agora o gráfico da densidade de interações entre ligações, apresentado na figura 3.11.

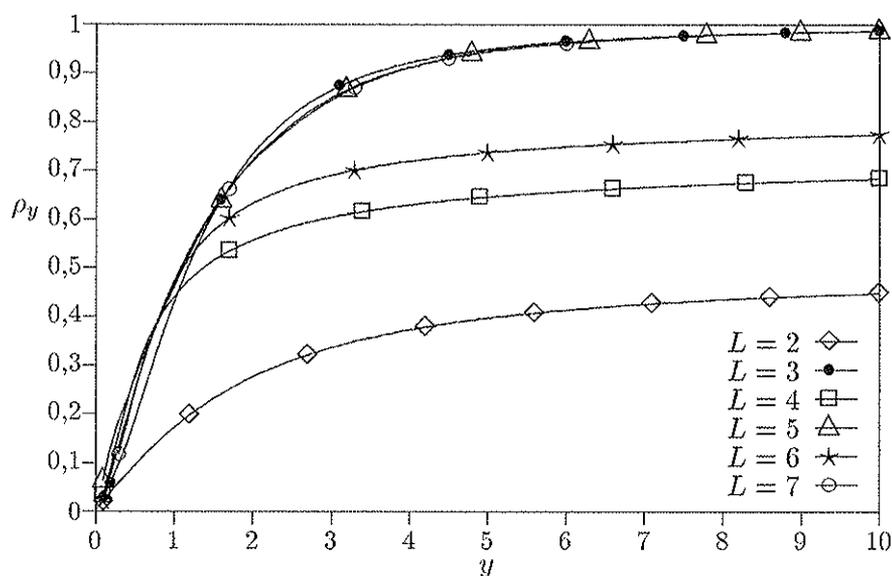


Figura 3.11: Densidade ρ_y de interações entre ligações para $x = 2, 4$.

É interessante notar, nessa figura, que a densidade de interações entre ligações inicia num valor bem pequeno, já que, quando $y \rightarrow 0$, a interação entre as ligações é extremamente repulsiva. Isso porque $y = e^{-\beta\epsilon}$ e, quando $\epsilon > 0$, a interação é repulsiva. Assim, para termos um valor de y próximo de zero, ϵ deve tender ao infinito, o que faz com que seja muito difícil uma ligação ficar próxima de outra. Assim, o número de interações entre as ligações é muito pequeno, apesar de o polímero preencher razoavelmente a rede, considerando que $\rho_x \approx 0,6$. Quando y aumenta e fica maior do que um, a interação torna-se atrativa e ρ_y tende ao valor de saturação. Observe também que o comportamento das larguras pares é qualitativamente diferente do comportamento das ímpares, mas ambos são monotônicos.

Para reforçar a idéia de que a transição entre as fases polimerizadas para $x = 2, 4$ é de segunda ordem calculamos as derivadas das densidades. A figura 3.12 apresenta a derivada de ρ_x .

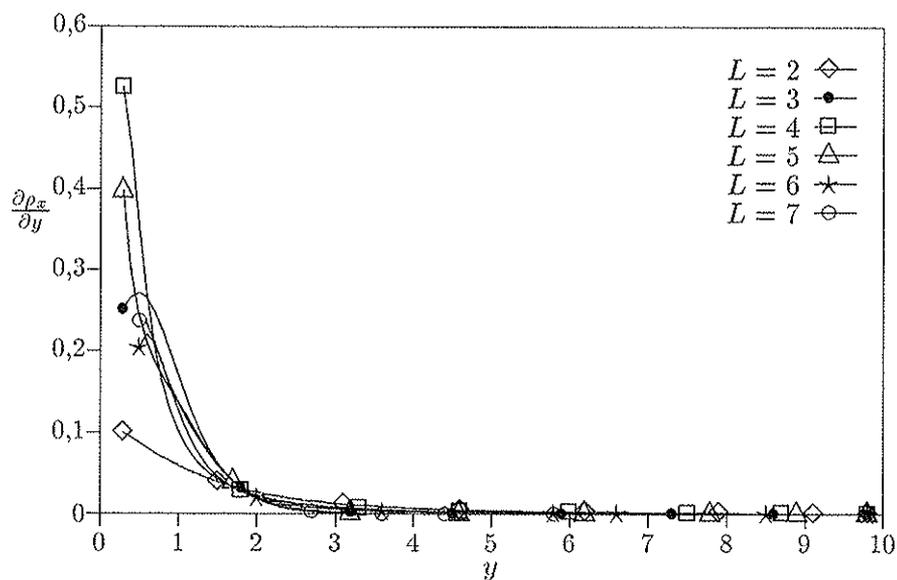


Figura 3.12: Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 2, 4$.

Observe que o comportamento da derivada de ρ_x para $x = 2, 4$ é diferente daquele apresentado nas figuras 3.4 e 3.8. O gráfico não apresenta a formação de um pico bem definido como ocorre nas transições de primeira ordem. Quando y aumenta, a derivada tende a zero, já que a fase polimerizada densa tem uma densidade constante de sítios ocupados ($\rho_x = 1$). Vejamos agora o gráfico da derivada da densidade de interações entre sítios, mostrada na figura 3.13.

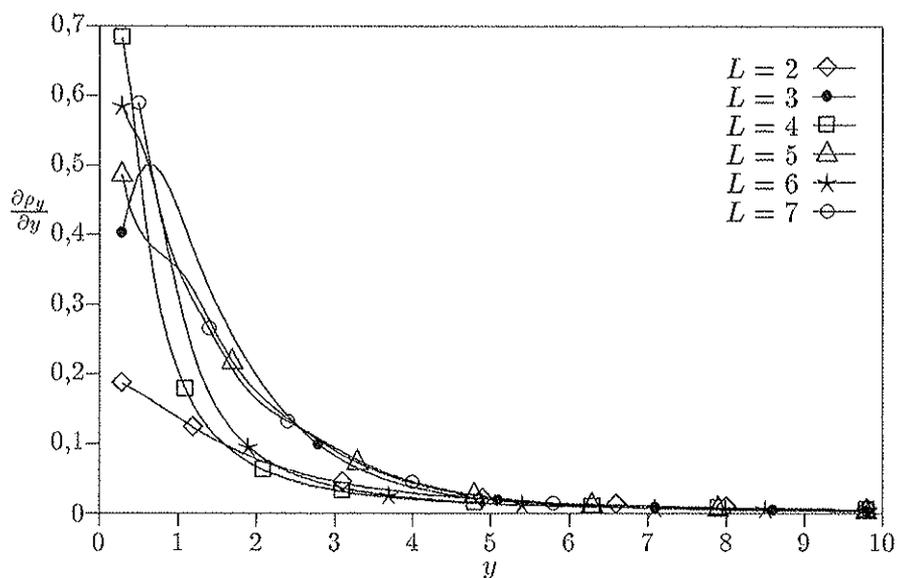


Figura 3.13: Derivada da densidade ρ_y de interações entre ligações para $x = 2, 4$.

Comparando essa figura com as figuras 3.5 e 3.9, vemos que os comportamentos são diferentes. Reunindo todos os dados, concluímos que a transição entre as fases polimerizadas, para $x = 2, 4$, é de segunda ordem.

Como a transição entre as fases polimerizadas começa sendo de primeira ordem e alterna para uma transição de segunda ordem, em algum ponto dessa fronteira existe um ponto crítico com características especiais. Esse ponto crítico é um ponto tricrítico (**PTC**) e é interessante poder obtê-lo de alguma forma. Além disso, a fronteira de segunda ordem que existe entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual termina na fronteira de primeira ordem que existe entre as fases polimerizadas e que continua na fronteira entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada densa. Assim, no ponto onde a fronteira de segunda ordem termina, que é o ponto θ , existe outro ponto crítico com características especiais. Nesse caso, o ponto é um ponto crítico terminal (**PCT**).

Para determinar pontos críticos especiais, uma idéia é utilizar a renormalização fenomenológica de três larguras [8], que consiste em achar pontos (x^*, y^*) que satisfaçam a relação

$$\frac{\xi_L(x^*, y^*)}{L} = \frac{\xi_{L'}(x^*, y^*)}{L'} = \frac{\xi_{L''}(x^*, y^*)}{L''}, \quad (3.3)$$

que pode ser escrita como o sistema de equações

$$\begin{cases} \frac{\xi_L(x^*, y^*)}{L} = \frac{\xi_{L'}(x^*, y^*)}{L'} \\ \frac{\xi_L(x^*, y^*)}{L} = \frac{\xi_{L''}(x^*, y^*)}{L''} \\ \frac{\xi_{L'}(x^*, y^*)}{L'} = \frac{\xi_{L''}(x^*, y^*)}{L''} \end{cases}.$$

Assim, é preciso que o ponto (x^*, y^*) pertença, ao mesmo tempo, às estimativas obtidas para as fronteiras de fases para os pares $L-L'$ e $L'-L''$, ou seja, as fronteiras precisam se cruzar nesse ponto. Observando os diagramas de fases apresentados na figura 3.1 vemos que para a segunda fronteira, que ocorre entre as fases polimerizadas, temos apenas duas estimativas, referentes aos pares 3-5 e 5-7. Essas fronteiras não se cruzam em nenhum ponto. Logo, a renormalização fenomenológica de três larguras não pode ser usada para estimar a localização do ponto tricrítico. Entretanto, considerando novamente a figura 3.1 vemos que as estimativas para as fronteiras entre a fase não-polimerizada e as fases polimerizadas se cruzam num ponto. Esse ponto é uma estimativa para o ponto crítico terminal e aqui sim podemos usar a renormalização fenomenológica de três larguras. O resultado é que o ponto crítico terminal tem as coordenadas $x_{\text{PCT}} = 0,244 \pm 0,002$ e $y_{\text{PCT}} = 3,86 \pm 0,03$. Para efeito de comparação, o modelo de ligações interagentes na rede de Husimi tem um ponto crítico terminal localizado em $x_{\text{PCT}} = 0,28053$ e $y_{\text{PCT}} = 6,35335$. Uma possível explicação para o valor menor obtido para a rede quadrada reside na diferença entre as geometrias das duas redes. Na rede quadrada, as interações entre as ligações são mais fáceis de ocorrer do que na

rede de Husimi, o que permite que a fase densa seja obtida com atividades x e y menores na rede quadrada do que na rede de Husimi.

Para estimar o ponto tricrítico não podemos usar a renormalização fenomenológica de três larguras e, portanto, precisamos proceder de outro modo. Uma idéia é calcular as derivadas das densidades para valores entre $x = 0,4$, em que a fronteira é de primeira ordem, e $x = 2,4$, no qual ela é de segunda ordem, e verificar para que pontos ocorre uma mudança visível de comportamento nas derivadas. Esse método não é muito preciso mas é o único disponível, e foi o que fizemos. Escolhemos a largura $L = 5$ para fazer essa varredura. Para a derivada da densidade de sítios ocupados pelo polímero, os resultados estão apresentados na figura 3.14.

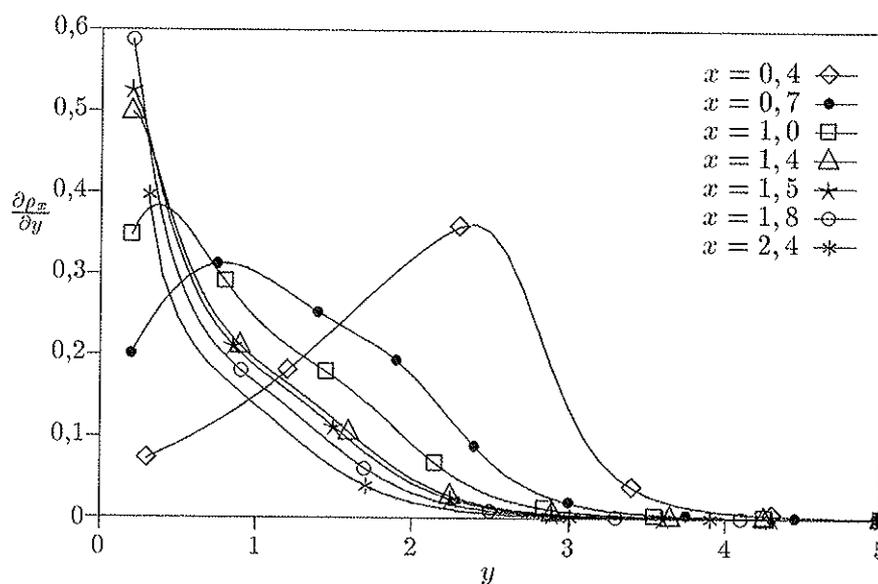


Figura 3.14: Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para alguns valores de x , para estimar o ponto tricrítico.

Observando essa figura percebemos que a mudança de comportamento ocorre perto da região em que $x = 1,5$. A figura 3.15 apresenta o gráfico da derivada da densidade de interações

entre as ligações.

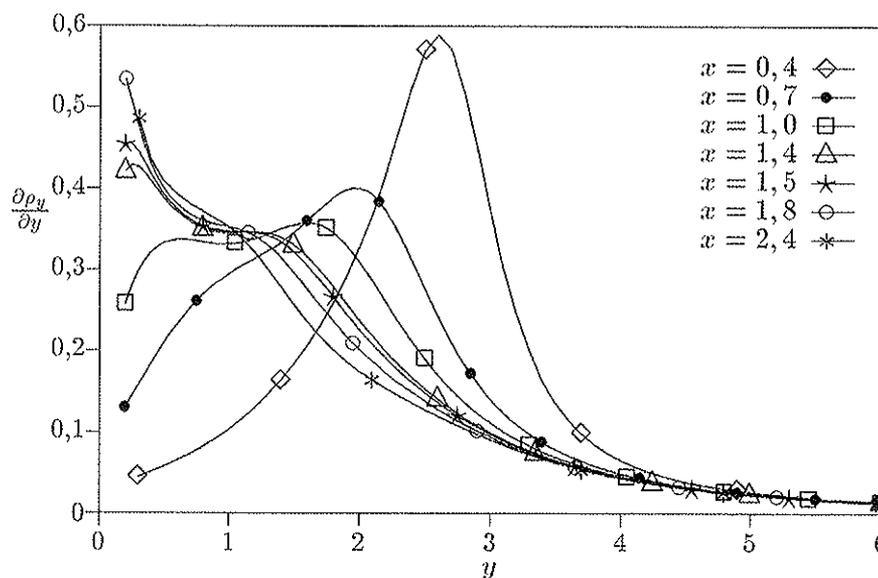


Figura 3.15: Derivada da densidade ρ_y de interações entre ligações para alguns valores de x , para estimar o ponto tricrítico.

Através das figuras 3.14 e 3.15 percebemos que o ponto tricrítico está próximo à região em que $x = 1,5$, que é onde ocorre a mudança de comportamento nas derivadas. Assim, estimamos o ponto tricrítico como tendo as coordenadas $x_{PTC} = 1,5 \pm 0,1$ e $y_{PTC} = 1,1 \pm 0,1$. Novamente para uma comparação as coordenadas do ponto tricrítico para o modelo de ligações interagentes na rede de Husimi [14] são $x_{PTC} = 0,37628$ e $y_{PTC} = 4,60326$.

Além de calcular as densidades e as derivadas das densidades e estimar o ponto crítico terminal e o ponto tricrítico, extrapolamos os valores obtidos para x_c quando $y = 1$. Esse é um ponto da fronteira entre as fases não-polymerizada e polymerizada usual e corresponde ao caso não-interagente, o qual tem um valor conhecido para x_c ($x_c = 0,37905227 \pm 0,00000012$ [1, 3]). Os dados obtidos para as larguras L estão na tabela 3.1, que apresenta também o valor extrapolado usando o algoritmo VBS [19].

Tabela 3.1: Valores de x_c para $y = 1$, para o modelo de ligações interagentes, juntamente com o valor extrapolado.

L	L'	x_c
1	3	0,357100282
2	4	0,369539639
3	5	0,375076826
4	6	0,377291276
5	7	0,378185851
∞		$0,37909 \pm 0,00004$

Reunindo todos os dados obtidos podemos compor um esboço do diagrama de fases para o modelo de ligações interagentes na rede quadrada, o que é feito na figura 3.16 apresentada em seguida. Note que, como essa figura é apenas um esboço, ela é apresentada sem escalas.

Além de calcular o valor de x_c para $y = 1$, obtivemos também estimativas para os expoentes críticos ν e η que caracterizam a fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual, os quais são calculados através das expressões 2.4 e 2.5 que são, respectivamente,

$$1 + \frac{1}{\nu} = \frac{\ln \left[\frac{d\xi_L(x_c)}{dx} / \frac{d\xi_{L'}(x_c)}{dx} \right]}{\ln(L/L')}$$

e

$$\eta \cong \frac{1}{\pi} \frac{L}{\xi_L(x_c)},$$

lembrando que o expoente η deve ser calculado, para cada largura, no valor de x_c extrapolado para o sistema infinito (x_c^∞) e depois os valores obtidos são extrapolados para o sistema infinito. Os dados obtidos estão nas tabelas 3.2 e 3.3. Observe que os valores encontrados para ν e η concordam bem com os valores esperados [4], que são $\nu = \frac{3}{4}$ e $\eta = \frac{5}{24} \cong 0,20833\dots$

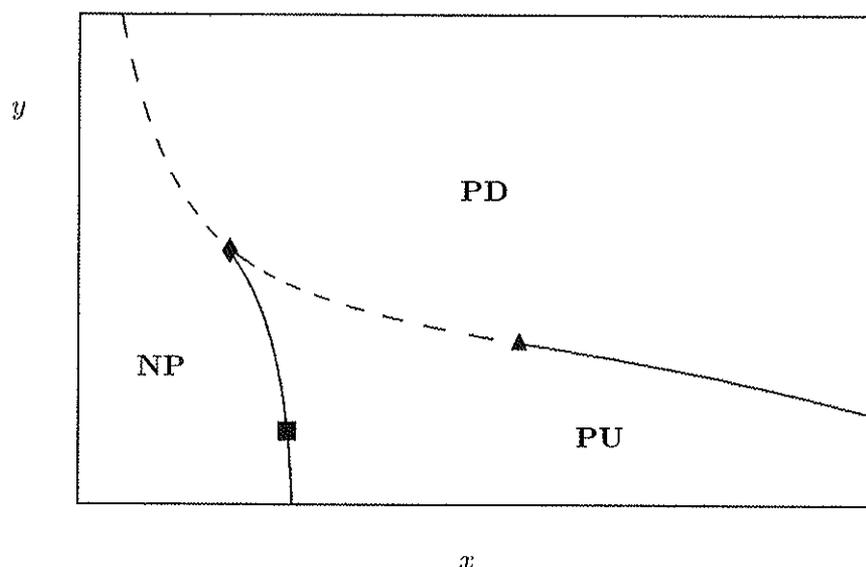


Figura 3.16: Esboço do diagrama de fases para o modelo de interações entre ligações para a rede quadrada. **NP** representa a fase não-polimerizada, **PU** indica a fase polimerizada usual e **PD** é a fase polimerizada densa. O ponto $(x_c^\infty = 0,37909 \pm 0,00004, y_c = 1)$ é indicado por \blacksquare , o ponto crítico terminal de coordenadas $(x_{PCT} = 0,244 \pm 0,002, y_{PCT} = 3,86 \pm 0,03)$ é representado por \blacklozenge e o ponto tricrítico, situado em $(x_{PTC} = 1,5 \pm 0,1, y_{PTC} = 1,1 \pm 0,1)$ é simbolizado por \blacktriangle . As transições de primeira ordem são indicadas por linhas tracejadas e as de segunda ordem são as linhas contínuas.

Para verificar se a transição entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual é uma transição de segunda ordem normal, na qual os expoentes críticos são constantes ao longo de toda a fronteira, e não uma transição em que eles são funções dos parâmetros x e y , como acontece nas transições de *Kosterlitz-Thouless*, nós calculamos os expoentes para outro valor de y , a saber, $y = 1,2$. Os resultados obtidos para esse valor de y são apresentados na tabela 3.4 juntamente com os valores para $y = 1$. É importante notar que os expoentes críticos permanecem constantes dentro da barra de erros, o que caracteriza uma transição de segunda ordem usual. Além disso, como o expoente η é muito sensível à avaliação de x_c , o erro nesse expoente deve ser maior do que o erro em ν , que envolve derivadas numéricas, as quais incorporam parcialmente os erros nos cálculos.

Tabela 3.2: Valores de ν para $y = 1$, para o modelo de ligações interagentes, juntamente com o valor extrapolado.

L	L'	ν
1	3	0,687789870
2	4	0,730770808
3	5	0,741863503
4	6	0,746214976
5	7	0,748253964
∞		$0,7507 \pm 0,0008$

Tabela 3.3: Valores de η para $y = 1$, para o modelo de ligações interagentes, juntamente com o valor extrapolado.

L	η
1	0,32777599
2	0,28147596
3	0,24990429
4	0,22128292
5	0,21588220
6	0,21311582
7	0,21152634
∞	$0,2082 \pm 0,0004$

Tabela 3.4: Valores extrapolados de x_c , ν e η para $y = 1,0$ e $y = 1,2$, para o modelo de ligações interagentes.

y	x_c	ν	η
1,0	$0,37909 \pm 0,00004$	$0,7507 \pm 0,0008$	$0,2082 \pm 0,0004$
1,2	$0,36919 \pm 0,00003$	$0,7498 \pm 0,0004$	$0,205 \pm 0,003$

É importante notar que não calculamos os expoentes críticos para a fronteira entre as fases polimerizadas por dois motivos. Primeiro, uma parte da fronteira corresponde a uma transição de primeira ordem, e não se definem expoentes críticos nesse caso. Segundo, temos apenas duas estimativas para a fronteira entre as fases polimerizadas, e não é possível realizar uma extrapolação tendo apenas dois resultados.

Aqui terminamos de apresentar os dados obtidos para o modelo de ligações interagentes. Em seguida, iniciamos a discussão sobre o modelo de sítios interagentes.

3.2 Resultados para o Modelo de Monômeros Interagentes

As estimativas para o diagrama de fases do modelo de monômeros interagentes estão apresentadas na figura 3.17. Como se observa na figura, para o modelo de monômeros interagentes também temos um diagrama de fases com três fases, como ocorre no caso do modelo de ligações interagentes. Essas fases são a fase não-polimerizada, a fase polimerizada usual e a fase polimerizada densa. As características das fases e os tipos de transição entre elas foram estudadas da mesma forma que fizemos para o modelo de ligações interagentes. Inicialmente calculamos as densidades para um valor de x pequeno ($x = 0,2$) e que estivesse dentro da fase não-polimerizada. A densidade de sítios ocupados pelo polímero é mostrada na figura 3.18.

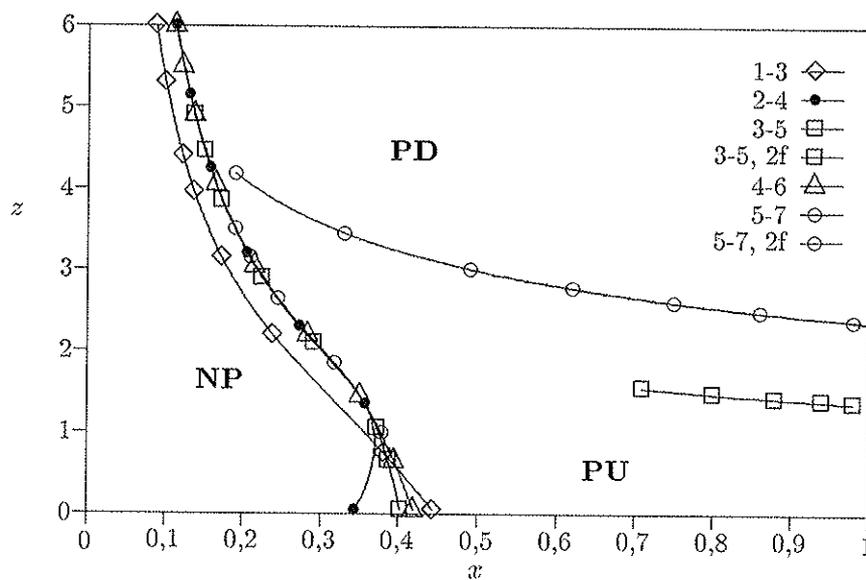


Figura 3.17: Diagramas de fases para o modelo de monômeros interagentes. A fronteira entre as fases polimerizadas é indicada por 2f. NP é a fase não-polimerizada, PU é a fase polimerizada usual e PD é a fase polimerizada densa.

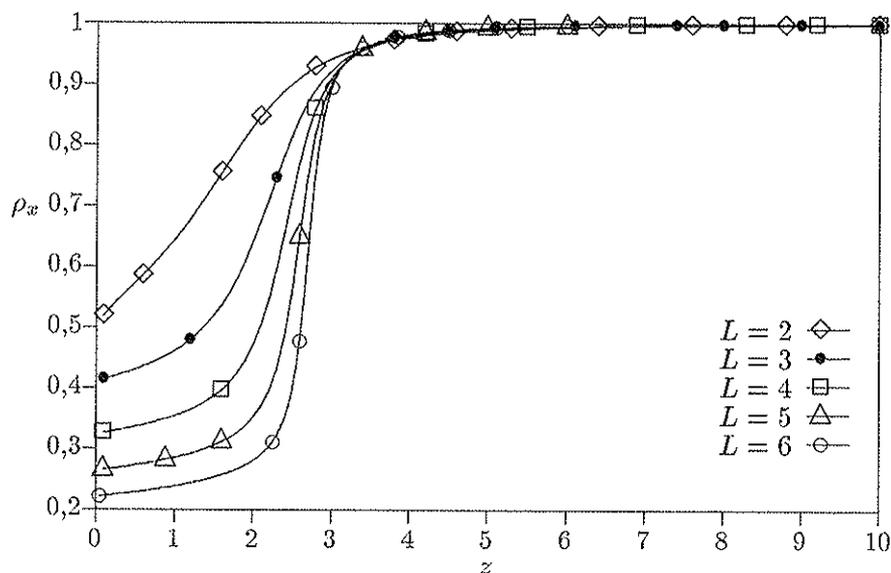


Figura 3.18: Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,2$.

Observando essa figura vemos que ela é muito semelhante à figura 3.2, a qual mostra a densidade de sítios ocupados para $x = 0,2$ para o modelo de ligações interagentes. No caso dos monômeros interagentes também ocorre a variação abrupta, que fica mais pronunciada com o aumento da largura. Comparando as figuras 3.17 e 3.18, vemos que a região de transição se localiza em torno de $z = 3$.

Continuando com a apresentação dos dados, na figura 3.19 mostramos a densidade de interações entre os monômeros (ρ_z) para $x = 0,2$.

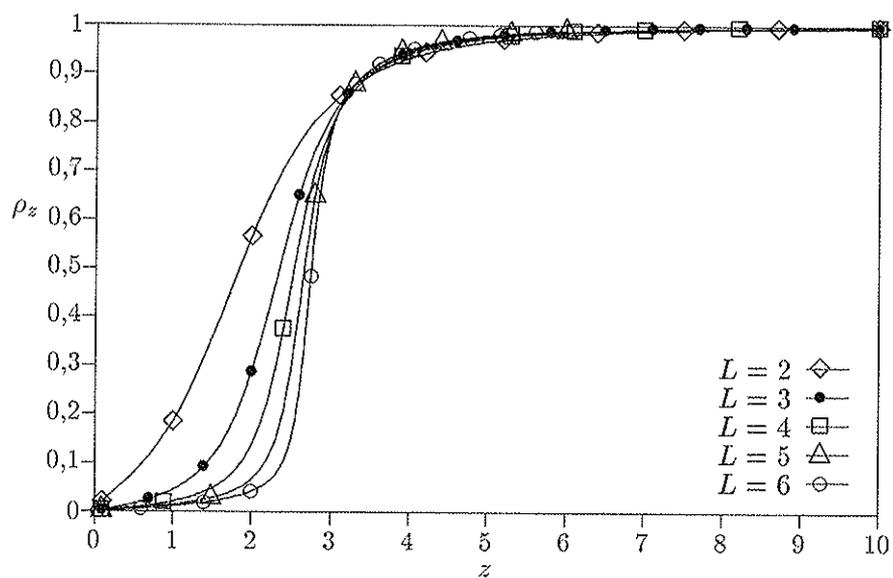


Figura 3.19: Densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0,2$.

Aqui também percebemos o comportamento abrupto em torno de $z = 3$, quando a densidade de interações entre os monômeros passa de um valor nulo, dentro da fase não-polimerizada, para um valor muito próximo de 1, dentro da fase polimerizada densa. A transição entre essas duas fases deve ser de primeira ordem. Para reforçar essa afirmação, na figura 3.20 mostramos a derivada da densidade de sítios ocupados para $x = 0,2$.

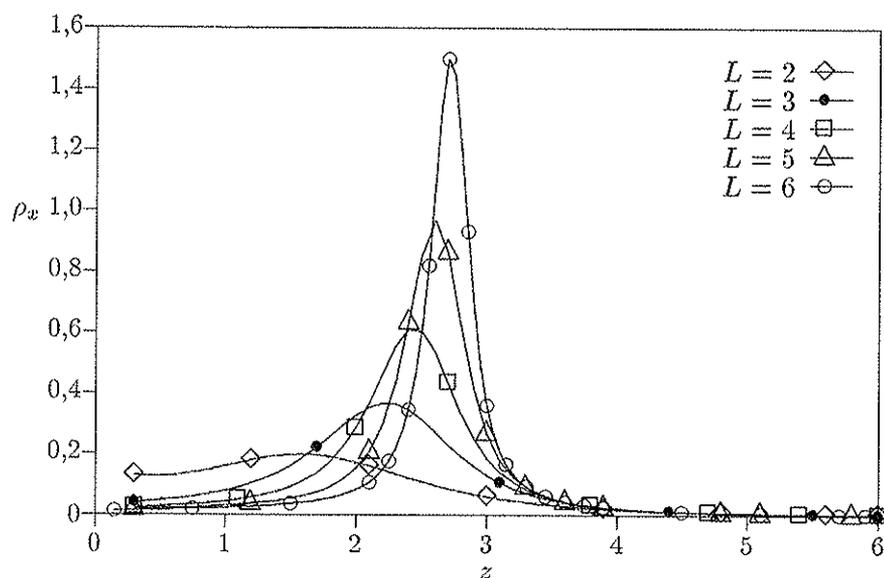


Figura 3.20: Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0, 2$.

Como podemos ver na figura acima, com o aumento da largura o pico na derivada torna-se mais alto e pronunciado e quando $L \rightarrow \infty$ devemos ter uma divergência na derivada, o que caracteriza uma transição de primeira ordem. Além disso, o pico caminha em direção a $z = 3$, concordando com as estimativas anteriores para o valor de z no qual ocorre a transição correspondente a $x = 0, 2$.

Para complementar o estudo da fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa, na figura 3.21 apresentamos a derivada da densidade de interações entre os monômeros para $x = 0, 2$.

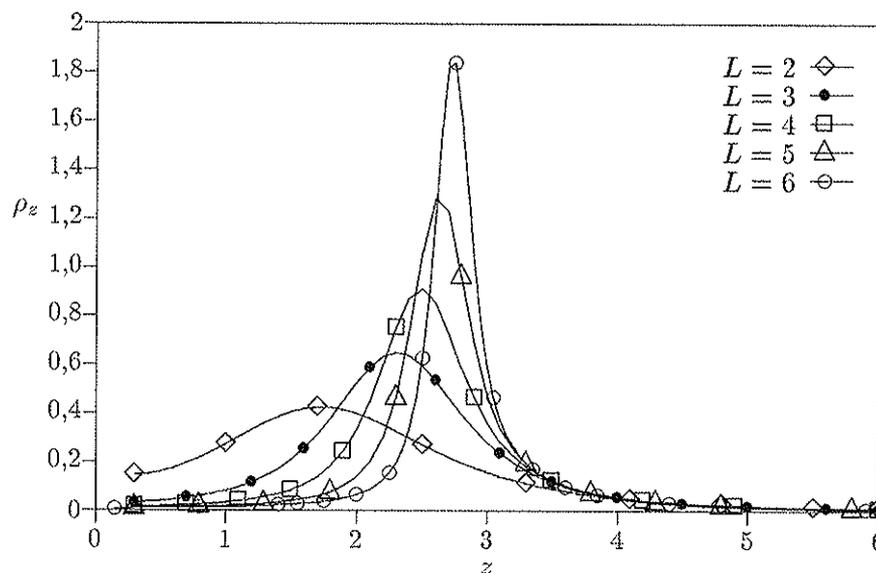


Figura 3.21: Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0,2$.

Da mesma forma que no gráfico da derivada da densidade de sítios ocupados apresentado na figura 3.20, aqui existe um pico em torno de $z = 3$ que fica mais pronunciado à medida que L aumenta. Reunindo todos os dados podemos afirmar que a transição entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada densa é de primeira ordem.

Seguindo os passos executados para o modelo de ligações interagentes vamos apresentar os dados obtidos para um valor de x que está dentro da fase polimerizada usual e verificar o que ocorre com as densidades. Escolhemos novamente $x = 0,4$ para facilitar a comparação entre os resultados. Iniciamos com a figura 3.22, a qual mostra a densidade de sítios ocupados para $x = 0,4$.

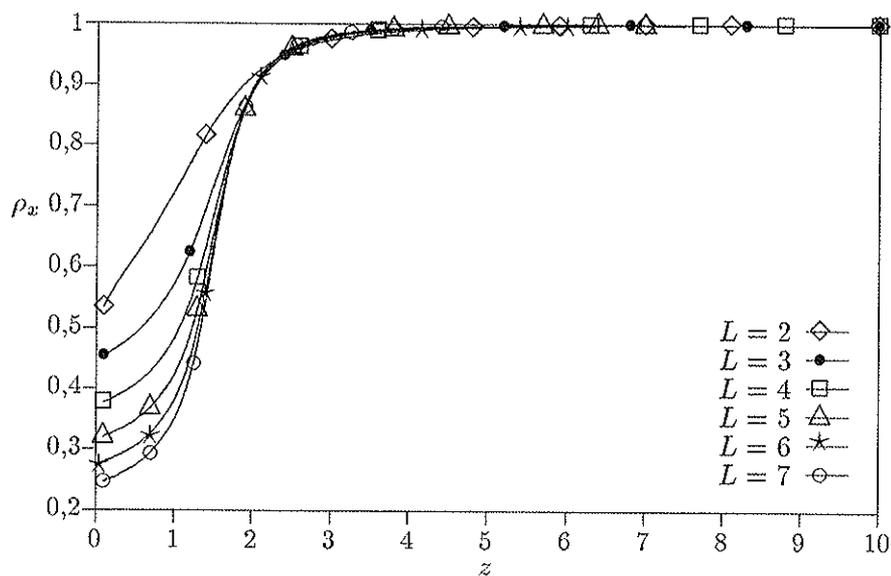


Figura 3.22: Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,4$.

Observando essa figura percebemos que a densidade de sítios ocupados para $x = 0,4$ também apresenta a formação de uma descontinuidade, passando de valores de ρ_x pequenos quando z é pequeno para valores próximos de 1 quando z passa de $z = 1,8$. Esse comportamento fica mais evidente com o aumento das larguras, e a formação da descontinuidade é monotônica. É interessante comparar essa figura com a 3.6, que mostra a densidade de sítios ocupados para o modelo de ligações interagentes, para verificar que ambas têm o mesmo aspecto qualitativo. Vejamos agora a densidade de interações entre os monômeros, que pode ser vista na figura 3.23.

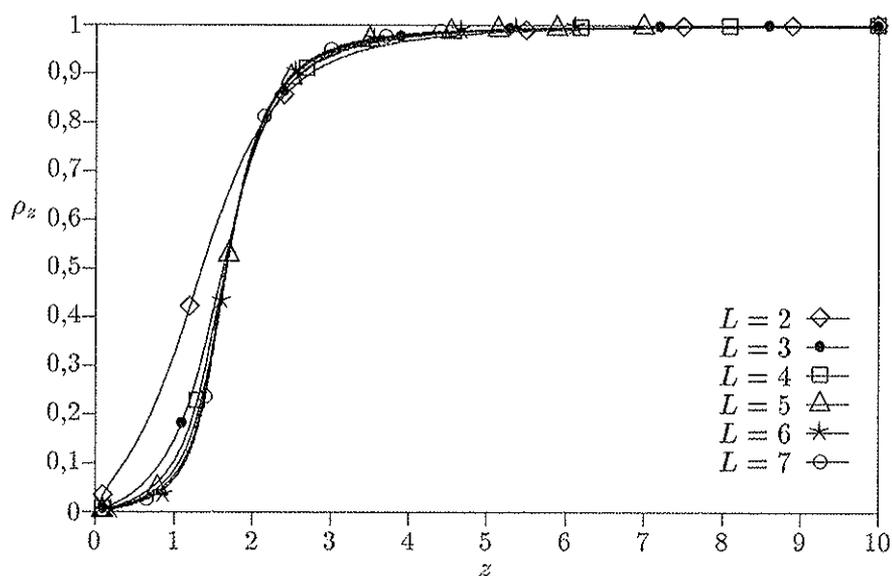


Figura 3.23: Densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0,4$.

A densidade de interações entre os monômeros também apresenta um comportamento característico de transições de primeira ordem. Ela é semelhante à figura 3.7, que é a sua equivalente para o modelo de ligações interagentes. Note que os gráficos 3.22 e 3.23 indicam que a transição ocorre numa região próxima de $z = 1,8$, ao passo que as estimativas para a fronteira entre as fases polimerizadas obtidas pela renormalização fenomenológica para os pares 3-5 e, principalmente, 5-7, que são apresentadas no diagrama de fases 3.17, sugerem um valor maior de z . Essa discrepância também ocorre no modelo de ligações interagentes, só que em menor intensidade. O fato é que as densidades não podem ser utilizadas de forma isolada para obter estimativas dos pontos críticos. Por outro lado, como temos apenas duas estimativas para a fronteira entre as fases polimerizadas, e essas estimativas são menos coincidentes no modelo de monômeros interagentes do que no de ligações interagentes, elas nos informam que existe uma transição entre duas fases polimerizadas, mas os valores dos pontos críticos nessa fronteira só podem ser obtidos de forma aproximada. Observe que a convergência da

fronteira que envolve a fase não-polimerizada e as outras duas fases polimerizadas é muito mais rápida do que a convergência para a fronteira entre as fases polimerizadas e, por isso, os resultados obtidos para a transição entre a fase não-polimerizada e as fases polimerizadas são melhores do ponto-de-vista qualitativo e também quantitativo.

Para completar o estudo do valor $x = 0,4$, vamos mostrar os gráficos das derivadas das densidades de sítios ocupados e de interações entre os monômeros. Iniciamos com a figura 3.24, que apresenta a derivada da densidade de sítios ocupados.

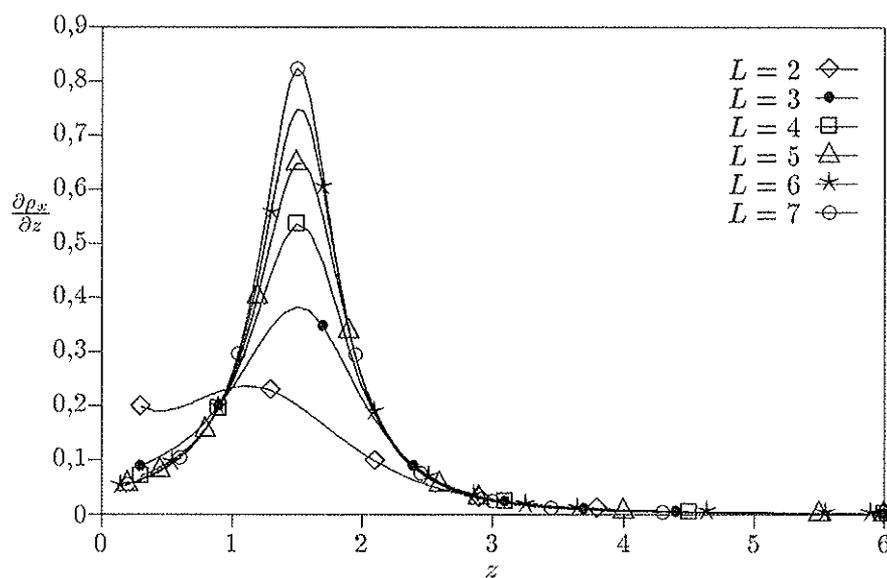


Figura 3.24: Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,4$.

Observando essa figura vemos que com o aumento do tamanho da largura o pico na derivada torna-se mais pronunciado. É interessante ressaltar que o comportamento é monotônico considerando todas as larguras e também se as separarmos em conjuntos de larguras pares e ímpares. Note que o pico se localiza numa região em torno de $z = 1,5$.

O comportamento acima também aparece na derivada da densidade de interações entre os monômeros, como se vê na figura 3.25, apresentada em seguida.

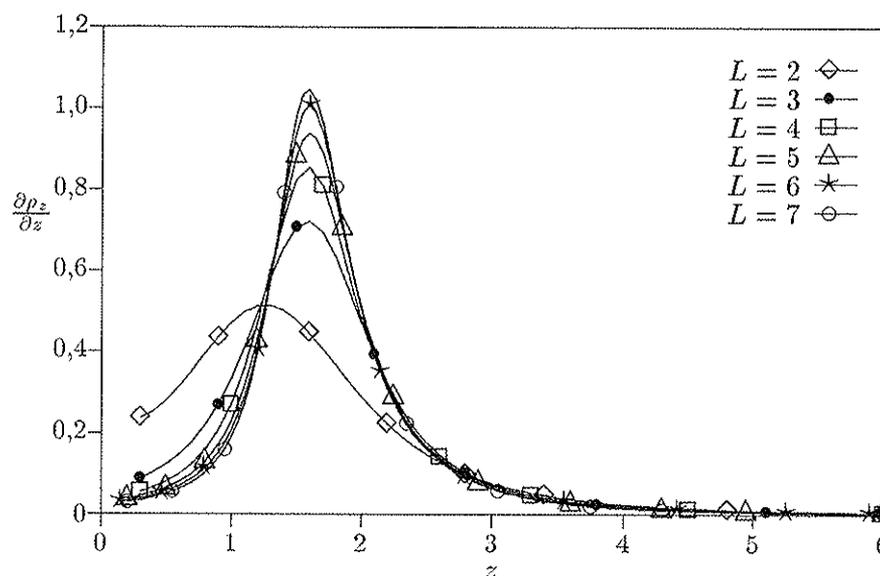


Figura 3.25: Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0,4$.

Da mesma forma como acontece nas figuras 3.21 e 3.24, o comportamento do pico é monotônico e ele torna-se mais pronunciado com o aumento das larguras numa região em torno de $z = 1,5$. A transição para $x = 0,4$ deve ser uma transição de primeira ordem.

A transição entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual é de segunda ordem até um certo ponto em que a transição passa a ser entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa. Nesse ponto ocorre a união entre essas duas fronteiras de fases e aquela correspondente à transição entre as fases polimerizadas. Para $x = 0,4$ obtivemos como resultado que a transição entre a fase polimerizada usual e a fase polimerizada densa é de primeira ordem, e ela deve apresentar esse tipo de comportamento para $x < 0,4$. Assim, no ponto de encontro das três fronteiras incidem duas linhas de primeira ordem e uma de segunda ordem. Esse ponto deve ser, então, um ponto crítico terminal, como acontece no caso do modelo de ligações interagentes. Para estimar a localização desse ponto, podemos utilizar a equação 3.3

para a renormalização fenomenológica de três larguras. O resultado por nós obtido vale $(x_{\text{PCT}} = 0,345 \pm 0,001, z_{\text{PCT}} = 1,52 \pm 0,01)$, que é a estimativa para o ponto crítico terminal.

O nosso próximo passo é calcular as densidades para um valor maior de x . No caso do modelo de ligações interagentes usamos o valor $x = 2,4$. Entretanto, aqui optamos por $x = 1,4$. O gráfico da densidade de sítios ocupados aparece na figura 3.26.

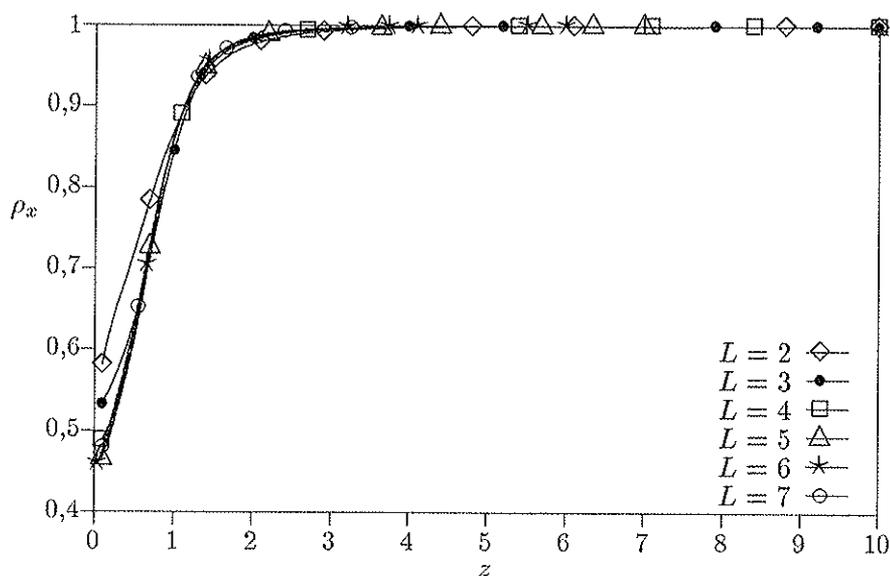


Figura 3.26: Densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 1,4$.

O comportamento da densidade de sítios ocupados para $x = 1,4$ é semelhante ao apresentado na figura 3.10, a qual mostra a densidade de sítios ocupados para o modelo de ligações interagentes. No caso de ligações interagentes a transição é de segunda ordem. Assim, esse gráfico indica que a transição para o modelo de monômeros interagentes para $x = 1,4$ é de segunda ordem, e ocorre numa região em torno de $z = 0,8$. Vejamos também o gráfico da densidade de interações entre os monômeros, apresentado na figura 3.27.

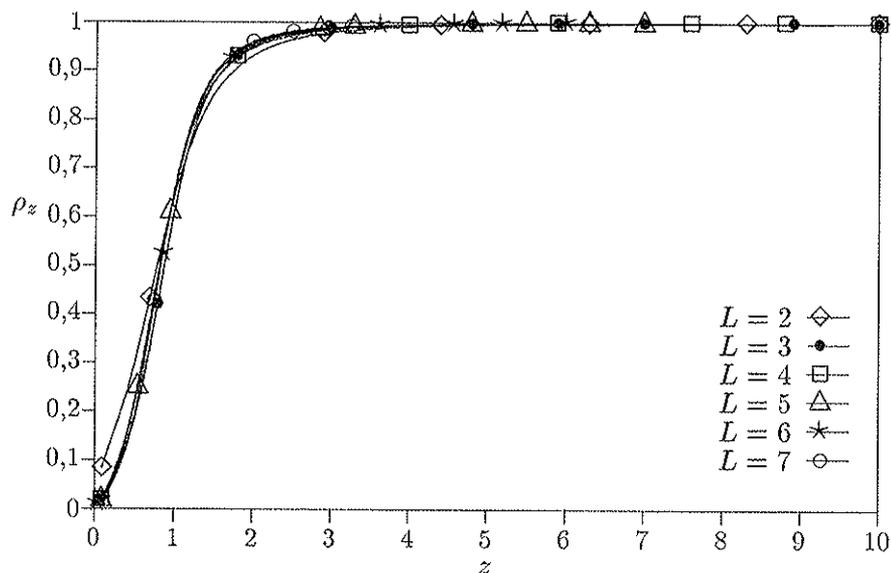


Figura 3.27: Densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 1, 4$.

O gráfico para a densidade ρ_z tem um aspecto intermediário entre os gráficos apresentados nas figuras 3.7 e 3.23, as quais mostram, respectivamente, as densidades de interações entre ligações e entre monômeros para $x = 0, 4$, e o gráfico 3.11, que é a densidade de interações entre ligações para $x = 2, 4$. Assim, a densidade de interações entre monômeros não nos indica o tipo de transição, apenas a região em que ela ocorre, que coincide com a estimativa obtida a partir do gráfico de ρ_x e que fica próxima a $z = 0, 9$.

Para tentar obter um embasamento maior a respeito do tipo de transição, vamos calcular as derivadas das densidades. Iniciamos com a derivada da densidade de sítios, mostrada na figura 3.28.

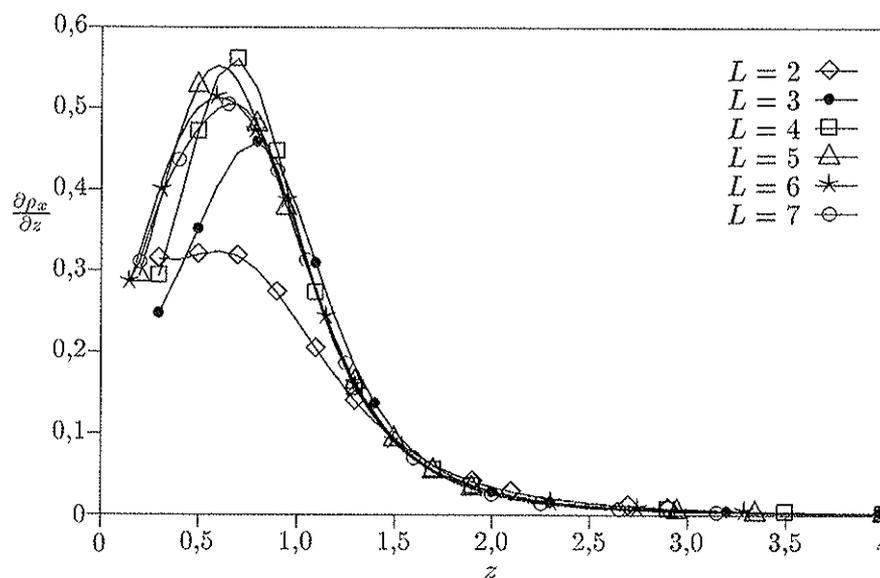


Figura 3.28: Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 1, 4$.

O gráfico da derivada da densidade de sítios ocupados apresenta um pico numa região em torno de $z = 0,65$. Uma análise detalhada deste pico mostra que quando passamos da largura 2 para a largura 3 e dessa para a largura 4 a altura do pico aumenta. Entretanto, quando passamos da largura 4 para a 5 a altura do pico diminui, e isso ocorre também quando passamos da largura 5 para a 6 e, por fim, para a largura 7. Mesmo se considerarmos apenas larguras pares ou ímpares, veremos que o comportamento do pico não é monotônico, e a altura do pico inicialmente cresce e depois decresce. Esse comportamento é diferente do que ocorreu até o momento em todos os gráficos analisados, tanto para o modelo de monômeros interagentes como para o modelo de ligações interagentes. Quando a altura do pico crescia monotonicamente com o aumento da largura, tínhamos uma transição de primeira ordem, porque no sistema infinito esse pico se tornaria uma descontinuidade da derivada das densidades. Nas transições de segunda ordem, a derivada não deve apresentar descontinuidades.

Como o pico que aparece na derivada aumenta para as larguras pequenas e depois diminui para as larguras maiores, quando tomarmos o limite $L \rightarrow \infty$ ele deve desaparecer, e então a derivada das densidades deve ser uma função contínua para $x = 1,4$, o que caracteriza uma transição de segunda ordem nesse ponto. Vejamos também o gráfico da densidade de interações entre os monômeros, apresentado na figura 3.29, para completar nossa discussão.

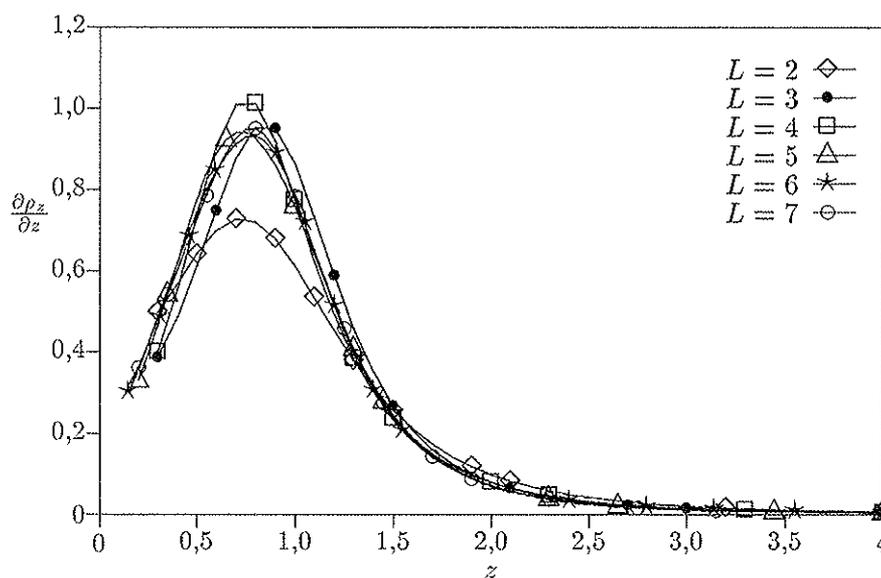


Figura 3.29: Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 1,4$.

Nessa figura também vemos que a altura do pico, que situa-se em torno de $z = 0,75$, aumenta ao passarmos de $L = 2$ para $L = 3$ e de $L = 3$ para $L = 4$, diminuindo em seguida para as larguras maiores. Aqui é interessante ressaltar que mais importante do que os valores numéricos das grandezas é o seu comportamento assintótico, por causa da hipótese de *finite-size scaling*. Assim, as menores larguras podem ainda não estar completamente no regime de *finite-size scaling*, ao contrário das larguras maiores. Se o pico diminuísse para as larguras menores e aumentasse em seguida para as larguras maiores, então nossa análise deveria priorizar essas últimas e esperaríamos uma transição de primeira ordem, não de segunda.

Aqui é importante ressaltar que, comparando as estimativas obtidas pela renormalização fenomenológica para as fronteiras de fases entre as fases polimerizadas para as larguras 3-5 e 5-7 com resultados extraídos do cálculo das densidades e também das derivadas das densidades, vemos que os dados são discordantes entre si. As estimativas dos pontos críticos para as fronteiras de fases da figura 3.17 sugerem valores de z para a transição entre as fases polimerizadas em torno de $z = 2,0$ para $x = 1,4$ (extrapolando-se os comportamentos das curvas para $x = 1,4$). Esses valores são bem mais altos do que as estimativas obtidas através dos gráficos das densidades, que ficam em torno de $z = 0,85$. Essas estimativas, por sua vez, são um pouco mais altas do que as que podem ser obtidas considerando-se as derivadas das densidades, que sugerem que a transição ocorre próximo a $z = 0,7$.

O ponto crítico terminal foi estimado em ($x_{\text{PCT}} = 0,345 \pm 0,001$, $z_{\text{PCT}} = 1,52 \pm 0,01$). Pelo aspecto qualitativo das estimativas para as fronteiras de fases obtidas pela renormalização fenomenológica para as larguras 3-5 e 5-7 (veja a figura 3.17), na transição entre as fases polimerizadas os valores de z devem diminuir à medida que x aumenta, e esse comportamento também era esperado já que, quanto maior for o valor de x , mais monômeros estão incorporados ao polímero e mais interações entre os monômeros primeiros-vizinhos mas não-consecutivos irão ocorrer, de modo que um valor menor de z é necessário para provocar a transição da fase polimerizada usual para a fase polimerizada densa. Portanto, para $x = 1,4$ o valor de z deve ser menor do que o valor dessa coordenada para o ponto crítico terminal, isto é, $z_{\text{PCT}} = 1,52$. Assim, para $x = 1,4$, a renormalização fenomenológica nos fornece uma estimativa quantitativa muito alta para a coordenada z do ponto onde ocorre a transição entre as fases polimerizadas. Por outro lado, as estimativas extraídas das densidades e das derivadas das densidades ($z = 0,85$ e $z = 0,7$) são inconsistentes pois, se a transição para $x = 1,4$ ocorrer para um z tal que $z < 1$, isso significa que, para algum valor de x tal que $x < 1,4$, a transição deve ser verificada quando $z = 1$. Entretanto, $z = 1$ corresponde ao modelo não-interagente, que já foi estudado por vários métodos e que possui apenas duas fases, e a

transição entre elas ocorre num valor de x determinado por várias técnicas diferentes. Assim, ou na fronteira entre as fases polimerizadas a transição ocorre sempre para $z > 1$ ou o modelo não-interagente apresenta três fases polimerizadas distintas, havendo dois pontos críticos que correspondem às transições entre essas duas fases. Um deles ocorreria num valor pequeno de x , que é o valor conhecido por várias técnicas ($x_c = 0,37905227 \pm 0,00000012$), e outro num valor maior de x . Essa última hipótese não é plausível pois o modelo não-interagente foi exaustivamente estudado por vários métodos diferentes e ele possui apenas uma transição entre duas fases polimerizadas distintas, de forma que a transição entre as fases polimerizadas no modelo de monômeros interagentes deve ocorrer sempre para $z > 1$. Conseqüentemente, as densidades e as derivadas das densidades fornecem estimativas quantitativas para os valores de z pequenas demais e não podem ser levadas em consideração. Note que, qualitativamente, os dados referentes às densidades e às derivadas das densidades são consistentes entre si, e sugerem uma transição de segunda ordem para $x = 1,4$. Do ponto-de-vista qualitativo não há discordâncias entre os resultados obtidos mediante o cálculo das densidades ou das derivadas das densidades.

Já que para $x = 0,4$ a transição é de primeira ordem e para $x = 1,4$ ela é de segunda ordem, entre esses dois valores de x existe um ponto tricrítico. Observando as figuras 3.24 até 3.29, vemos que passamos de uma situação em que o pico cresce de forma monotônica, para $x = 0,4$, sendo que a sua altura para a largura L é menor do que para a largura $L + 1$, para uma situação em que os picos, a partir de $L = 4$, diminuem com o aumento da largura. Isso significa que, para algum valor de x , todos os picos têm aproximadamente a mesma altura, e esse valor de x é a nossa estimativa para o ponto tricrítico. As curvas das derivadas das densidades nas figuras 3.28 e 3.29 são bastante próximas umas das outras, o que indica que o ponto tricrítico não deve estar muito longe de $x = 1,4$. Para tentar obtê-lo, calculamos as derivadas das densidades para alguns valores de x . Note que aqui novamente a renormalização fenomenológica de três larguras não pode ser utilizada pois, observando a

figura 3.17, verificamos que existem apenas duas estimativas para a fronteira entre as fases polimerizadas e elas não se cruzam, não existindo solução para a equação 3.3 nessa região. Assim, a estimativa do ponto tricrítico pode ser feita apenas de modo gráfico, como no caso do modelo de ligações interagentes. Porém, infelizmente o cálculo das derivadas das densidades não foi conclusivo a esse respeito. Não é possível, a partir dos gráficos das derivadas das densidades, fazer qualquer tipo de afirmação sobre a localização do ponto tricrítico. Para comprovar isso, apresentamos em seguida os resultados para alguns dos valores de x para os quais calculamos as derivadas das densidades de sítios ocupados e de interações entre monômeros.

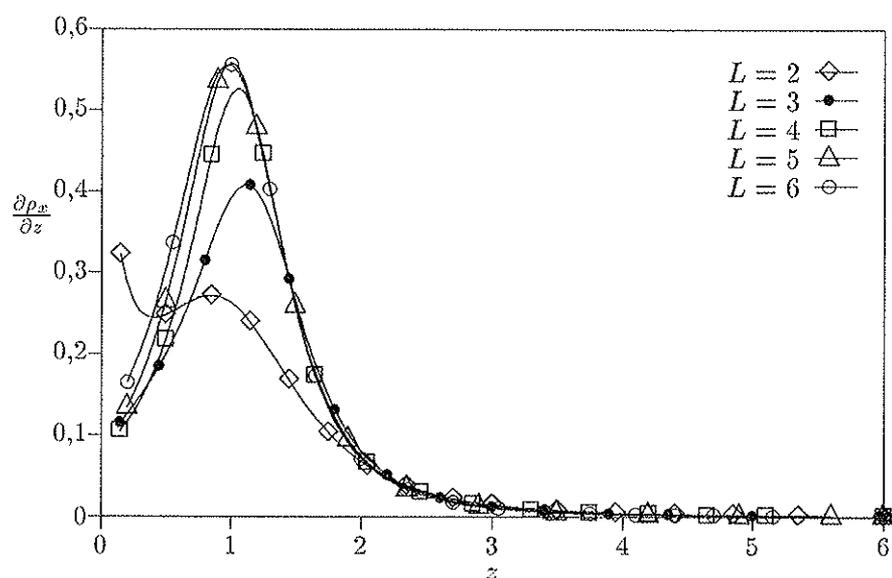


Figura 3.30: Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,7$.

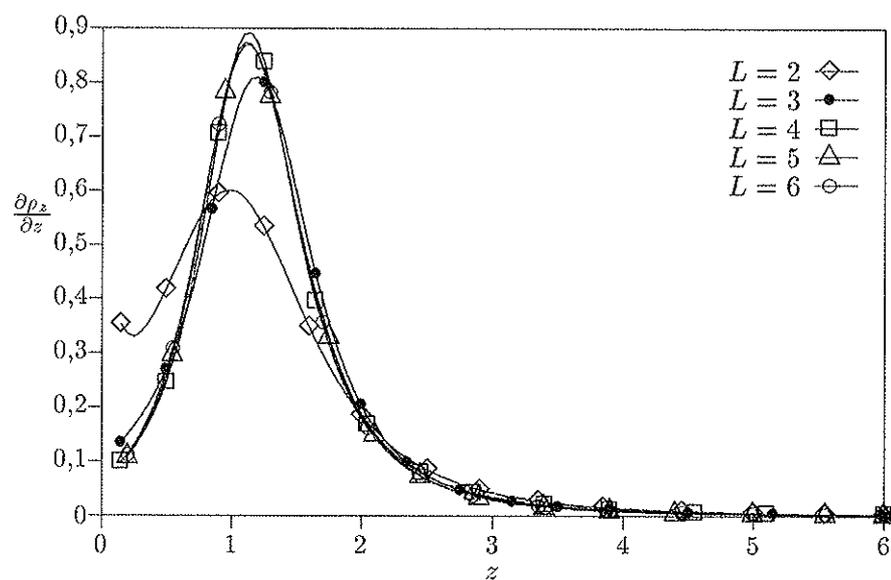


Figura 3.31: Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0,7$.

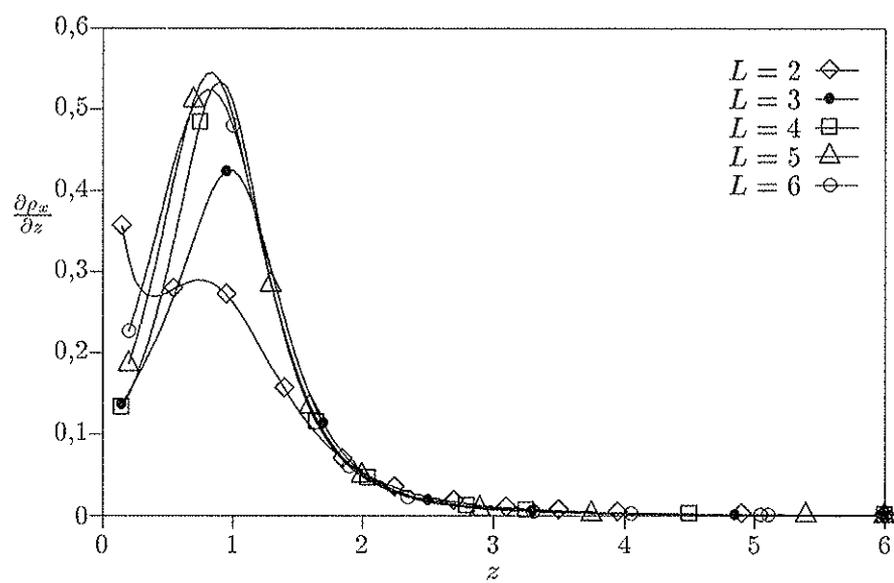


Figura 3.32: Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 0,9$.

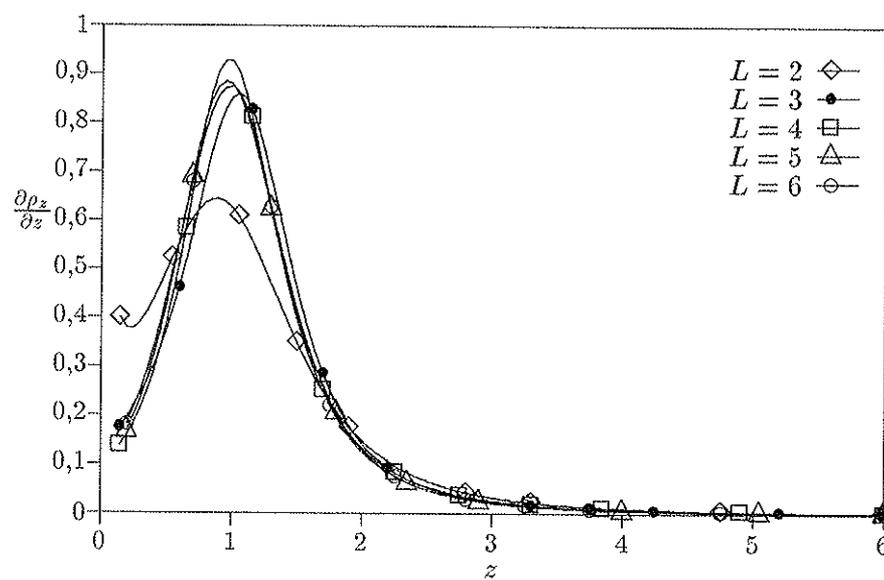


Figura 3.33: Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 0,9$.

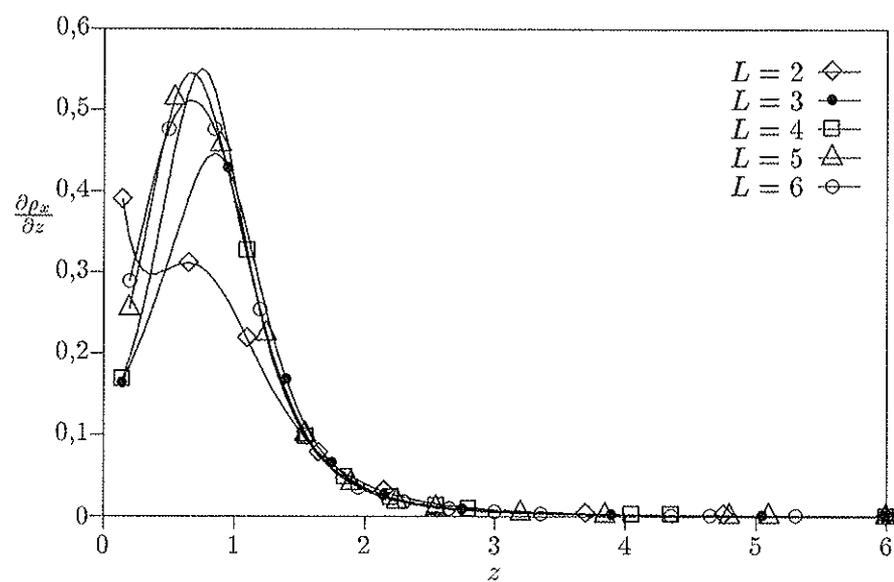


Figura 3.34: Derivada da densidade ρ_x de sítios ocupados para $x = 1, 2$.

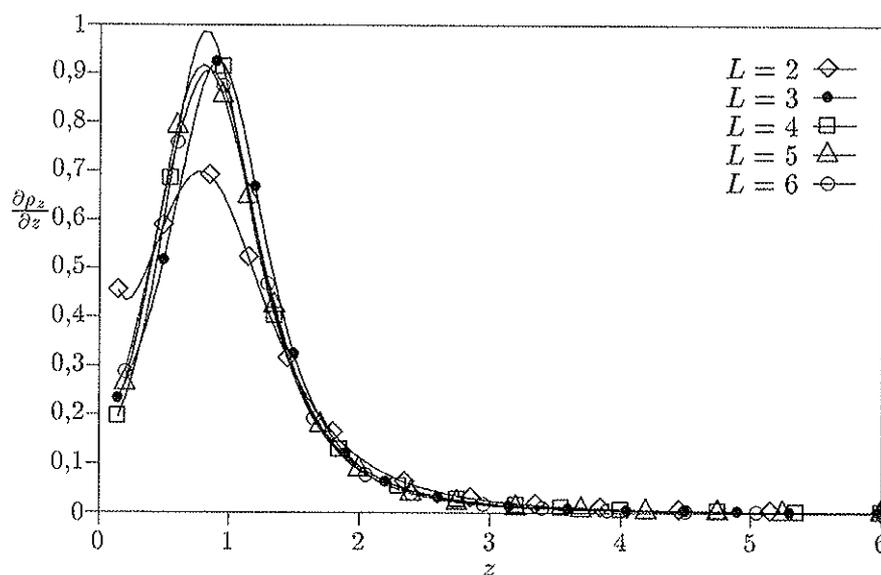


Figura 3.35: Derivada da densidade ρ_z de interações entre os monômeros para $x = 1,2$.

Como se observa nas figuras 3.30 até 3.35, os gráficos para os três valores de x ($x = 0,7$, $x = 0,9$ e $x = 1,2$) são muito parecidos entre si. Não seria prudente afirmar que o ponto tricrítico tem uma determinada coordenada. O que se pode dizer é que o ponto tricrítico deve estar situado entre $x = 0,4$ e $x = 1,4$. No caso da rede de Husimi, o ponto tricrítico para o modelo de monômeros interagentes está localizado em $(x_{\text{PTC}} = 0,32774, z_{\text{PTC}} = 1,84193)$. Aqui é interessante lembrar o diagrama de fases do modelo de monômeros interagentes estudado na rede de Husimi [14]. Considerando apenas a rede de Husimi, o diagrama de fases

para o modelo de monômeros interagentes é qualitativamente diferente do diagrama para o modelo de ligações interagentes. No caso de ligações interagentes, o diagrama de fase da rede de Husimi mostra que a transição de segunda ordem entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual termina num ponto crítico terminal, sendo que, entre as fases polimerizadas a transição é de primeira ordem para valores pequenos de x e passa para uma transição de segunda ordem para valores de x maiores. Existe, portanto, um ponto tricrítico nessa fronteira. Esse comportamento qualitativo é verificado também no nosso modelo de ligações interagentes na rede quadrada, mas ocorrem diferenças quantitativas com relação às localizações dos pontos multicríticos, o que não é nada surpreendente, já que são modelos estudados em redes diferentes, uma real (rede quadrada) e outra matemática (rede de Husimi). Note que a rede de Husimi de coordenação $q = 4$ é uma aproximação para uma rede quadrada melhor do que a rede de Bethe, mas ainda é um cálculo de campo médio.

O modelo de monômeros interagentes na rede de Husimi tem um diagrama de fases qualitativamente diferente. A transição entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual termina num ponto tricrítico localizado em $(x_{\text{PTC}} = 0,32774, z_{\text{PTC}} = 1,84193)$. A partir desse ponto, a transição torna-se de primeira ordem e ela continua na fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa. A transição entre as fases polimerizadas é toda de segunda ordem e termina num ponto crítico terminal ao unir-se com a fronteira que envolve a fase não-polimerizada e as fases polimerizadas. A localização desse ponto crítico terminal é $(x_{\text{PCT}} = 0,24987, z_{\text{PCT}} = 2,82996)$. A explicação para as diferenças qualitativas entre os dois modelos na rede de Husimi baseia-se no fato de que as interações entre monômeros ocorrem com maior frequência do que entre ligações já que, para que ocorra uma interação entre duas ligações, necessariamente existe pelo menos uma interação entre alguns dos monômeros que formam essas ligações. Por outro lado, é possível existir uma interação entre monômeros sem que ocorram interações entre ligações, como ocorre quando o polímero se encontra consigo mesmo de modo que dois monômeros sejam primeiros-vizinhos mas sem que haja duas ligações

primeiras-vizinhas. Uma configuração em que isso ocorre corresponde ao polímero formar um “L” numa certa região e outro “L” noutra, de modo que os vértices dos “L” sejam primeiros-vizinhos mas sem que os lados dos “L”, que seriam as ligações, sejam. Com isso, os monômeros dos vértices interagem entre si, mas não haveria uma interação entre ligações. Assim, fixado um valor de x , para valores iguais de y e z as interações entre os monômeros são mais eficientes do que as interações entre as ligações para produzir configurações de densidades maiores, ou seja, no modelo de monômeros interagentes o polímero atinge a fase densa para valores menores de z do que para o modelo de ligações interagentes. A mesma situação ocorre no caso dos nossos modelos definidos na rede quadrada, o que pode ser verificado comparando os diagramas de fases e também os valores dos pontos multicríticos. Portanto, considerando um mesmo valor de x , a fronteira entre as fases polimerizadas no modelo de monômeros interagentes aparece numa região em que os valores de z são menores do que os valores de y da fronteira entre as fases polimerizadas no modelo de ligações interagentes, e isso ocorre tanto na rede de Husimi como na rede quadrada. Por causa da própria maneira como a rede de Husimi é definida e construída não é possível para as ligações em um quadrado elementar da rede interagir com as ligações em outro quadrado elementar. Dessa forma, uma interação entre duas ligações é bem mais difícil de ocorrer do que uma interação entre monômeros. Isso faz com que a fronteira entre as fases polimerizadas ocorra para valores de interação entre os monômeros bem menores do que entre as ligações, e essa diferença entre os valores de y e z para as duas fronteiras é de tal ordem que muda qualitativamente o diagrama de fases na rede de Husimi.

Considerando agora os modelos definidos na rede quadrada vemos que a questão referente à maior eficiência das interações entre os monômeros do que entre as ligações na produção da fase densa permanece. Contudo, a rede quadrada permite que quadrados adjacentes interajam por meio de ligações, o que é proibido pela rede de Husimi. Assim, a existência de uma interação entre ligações é menos comum de ocorrer do que entre monômeros, mas ainda

é um fato bem mais freqüente na rede quadrada do que na rede de Husimi. Conseqüentemente, os valores da coordenada z dos pontos críticos que pertencem à fronteira entre as fases polimerizadas no modelo de monômeros interagentes são menores do que os valores da coordenada y para os pontos que pertencem à fronteira entre as fases polimerizadas no modelo de ligações interagentes, mas não tanto que leve a uma mudança qualitativa do diagrama. Ela é apenas quantitativa. Além disso, o detalhe de a interação ser entre ligações ou monômeros não deveria ser suficiente para fazer com que os diagramas de fases para os dois modelos na rede quadrada fossem qualitativamente diferentes.

Para o modelo de monômeros interagentes também calculamos a atividade x_c para $z = 1$ e para $z = 1, 2$, além dos expoentes críticos ν e η . Os dados obtidos estão na tabela 3.5 abaixo.

Tabela 3.5: Resultados para x_c , ν e η para o modelo de monômeros interagentes, para $z_c = 1$ e $z_c = 1, 2$. Os expoentes para a rede quadrada para $y = 1$ são $\nu = \frac{3}{4}$ e $\eta = \frac{5}{24} = 0,2083333\dots$

z_c	x_c	ν	η
1,0	$0,37902 \pm 0,00003$	$0,7507 \pm 0,0007$	$0,2089 \pm 0,0009$
1,2	$0,366848 \pm 0,000003$	$0,7500 \pm 0,0004$	$0,205 \pm 0,008$

Como se observa na tabela, os expoentes também permanecem constantes dentro da barra de erros e a transição entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual é uma transição de segunda ordem normal. Da mesma forma como fizemos para o modelo de ligações interagentes na rede quadrada, na figura 3.36 apresentamos um esboço do diagrama de fases para o modelo de monômeros interagentes. Note que os diagramas são qualitativamente similares, mas os valores numéricos dos pontos multicríticos são diferentes.

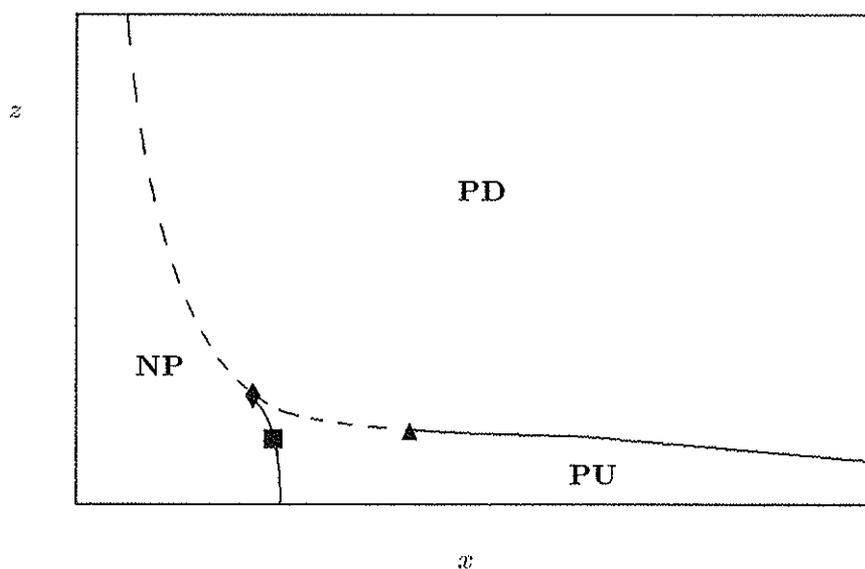


Figura 3.36: Esboço do diagrama de fases para o modelo de interações entre monômeros para a rede quadrada. **NP** representa a fase não-polimerizada, **PU** indica a fase polimerizada usual e **PD** é a fase polimerizada densa. O ponto $(x_c^\infty = 0,37902 \pm 0,00003, z_c = 1)$ é indicado por \blacksquare , o ponto crítico terminal de coordenadas $(x_{\text{PCT}} = 0,345 \pm 0,001, z_{\text{PCT}} = 1,52 \pm 0,01)$ é representado por \blacklozenge . Como não temos a localização exata do ponto tricrítico, apenas indicamos a sua existência por um \blacktriangle . As transições de primeira ordem são indicadas por linhas tracejadas e as de segunda ordem são as linhas contínuas.

Como último comentário, devemos dizer que nossos resultados são consistentes com um ponto θ (o ponto no qual termina a transição de segunda ordem entre a fase não-polimerizada e polimerizada usual) que seja um ponto crítico terminal em ambos os modelos. O próximo capítulo apresenta as conclusões e reúne todos os dados obtidos.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

4.1 Modelo de Ligações Interagentes

Concluindo o estudo por nós realizado, sobre o modelo de ligações interagentes na rede quadrada podemos dizer que:

1. O modelo de ligações interagentes na rede quadrada apresenta um diagrama de fases com três fases distintas. Essas fases são a fase não-polimerizada, a fase polimerizada usual e a fase polimerizada densa. Nesse modelo, x é a atividade de um monômero que pertence ao polímero e $y = e^{-\beta\epsilon_\ell}$ é o peso estatístico associado a uma interação entre ligações. Aqui, ϵ_ℓ é a energia de interação (veja a figura 3.1).
2. A fase não-polimerizada é caracterizada por não ter a formação de um polímero que atravessasse toda a rede. Nessa fase, a densidade de sítios ocupados por um polímero é nula ($\rho_x = 0$) no limite termodinâmico. Da mesma forma, como não há um polímero não há interações entre as ligações e a densidade de interações entre as ligações também é nula ($\rho_y = 0$).
3. A fase polimerizada usual corresponde à fase em que o polímero se encontra polimeri-

zado, com uma densidade que depende dos valores de x e y , ou seja, $\rho_x = \rho_x(x, y)$ e $\rho_y = \rho_y(x, y)$. Na região próxima a fronteira entre a fase não-polimerizada e esta fase as densidades devem ter valores pequenos que vão aumentando quando x e y aumentam.

4. A fase polimerizada densa é caracterizada por ser uma fase em que o polímero torna-se bastante compactado de forma que o número de interações entre as ligações é maximizado. Nessa fase o polímero percorre todos os sítios da rede, o que faz com que a densidade de sítios ocupados atinja seu valor máximo ($\rho_x = 1$). Como o número de interações entre as ligações é maximizado, a densidade de interações entre as ligações também atinge valores muito altos, próximos de 1, isto é, $\rho_y \approx 1$.
5. Ao passarmos da fase não-polimerizada para a fase polimerizada densa as densidades passam de $\rho_x = \rho_y = 0$ para $\rho_x = 1$ e $\rho_y \approx 1$. Essa transição é descontínua e corresponde a uma transição de primeira ordem. Ao calcularmos as densidades e as derivadas das densidades para $x = 0,2$ (figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5) vimos que, ao passarmos da fase não-polimerizada para a fase polimerizada densa, as derivadas das densidades apresentam um pico que aumenta com o tamanho da largura das tiras e que se torna uma descontinuidade no sistema infinito, comprovando, assim, a transição de primeira ordem caracterizada por uma singularidade na primeira derivada da densidade.
6. Ao passarmos da fase não-polimerizada para a fase polimerizada usual as densidades não sofrem nenhuma alteração brusca. Essa transição é de segunda ordem e um ponto dessa fronteira já tinha sido obtido por outras técnicas [1, 3]. Esse ponto corresponde a $y = 1$, ou seja, ao modelo simples de polímeros em que não há interação entre as ligações. Nesse caso, o valor de x já conhecido é $x_c = 0,37905227 \pm 0,00000012$.
7. O valor de x_c para $y = 1$ obtido através de extrapolações [19] foi $x_c = 0,37909 \pm 0,00004$, que está de acordo com o valor anteriormente citado.

8. A transição da fase polimerizada usual para a fase polimerizada densa é de primeira ordem para valores pequenos de x , como comprovamos ao fazermos os gráficos das densidades (figuras 3.6 e 3.7) e das derivadas das densidades (figuras 3.8 e 3.9) para $x = 0,4$. Esses gráficos são muito semelhantes aos gráficos equivalentes para $x = 0,2$, onde ocorre a passagem da fase não-polimerizada para a fase polimerizada densa e existe uma transição de primeira ordem. Para valores maiores de x a transição torna-se de segunda ordem, como pode ser visto nas figuras 3.10 e 3.11, as quais apresentam as densidades de sítios ocupados e de interações entre as ligações, respectivamente, para $x = 2,4$. As derivadas das densidades são mostradas nas figuras 3.12 e 3.13. Nessas figuras podemos ver que não existe mais o pico característico das transições de primeira ordem. A derivada é bastante “suave”, o que caracteriza uma transição de segunda ordem. Portanto, existe uma mudança no tipo de transição na fronteira entre as fases polimerizadas, passando de primeira ordem para segunda ordem em algum ponto. Esse ponto é um ponto tricrítico.
9. A localização do ponto tricrítico não pode ser feita através do método de renormalização fenomenológica de três larguras, já que temos apenas duas estimativas para a fronteira entre as fases polimerizadas, associadas aos pares 3-5 e 5-7, e essas estimativas não se cruzam em nenhum ponto. Assim, para estimar as coordenadas desse ponto calculamos as densidades e derivadas das densidades para vários valores de x para verificar quando havia uma alteração no comportamento dessas funções, passando de características típicas de transição de primeira ordem para características de segunda ordem. Esses cálculos podem ser vistos nas figuras 3.14 e 3.15, nas quais a mudança de um comportamento para outro é facilmente percebida. Com isso, obtivemos para as coordenadas do ponto tricrítico as seguintes estimativas: $x_{PTC} = 1,5 \pm 0,1$ e $y_{PTC} = 1,1 \pm 0,1$. Para uma comparação, o modelo de ligações interagentes na rede de Husimi tem um ponto tricrítico localizado em $(x_{PTC} = 0,37628, y_{PTC} = 4,60326)$.



10. A fronteira de segunda ordem entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual termina na fronteira de primeira ordem entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada densa, como pode ser visto na figura 3.16, a qual apresenta um esboço do diagrama de fases do modelo. Nesse ponto existe um ponto crítico terminal, cujas coordenadas foram estimadas através da renormalização fenomenológica de três larguras em $(x_{\text{PCT}} = 0,244 \pm 0,002, y_{\text{PCT}} = 3,86 \pm 0,03)$. Também para uma comparação, o modelo de ligações interagentes na rede Husimi tem um ponto crítico terminal localizado em $(x_{\text{PCT}} = 0,28053, y_{\text{PCT}} = 6,35335)$. Uma explicação para o motivo de os pontos multicríticos ocorrerem para valores menores de y no modelo na rede quadrada reside no fato de que nessa rede as interações entre ligações podem ocorrer com mais facilidade do que na rede de Husimi. Assim, como há um número maior de interações na rede quadrada do que na rede de Husimi, a intensidade da interação na rede quadrada pode ser menor mas produz o mesmo efeito.
11. O ponto θ é o ponto em que termina a transição entre a fase não-polimerizada e polimerizada usual. É onde ocorre pela primeira vez a transição de colapso, em que o polímero passa da fase polimerizada usual para a fase densa. No modelo de interações entre ligações nossos cálculos indicam que esse ponto corresponde ao ponto crítico terminal discutido acima. Portanto, o ponto θ nesse modelo é um ponto crítico terminal.
12. Calculamos os expoentes críticos para a fronteira de segunda ordem entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual. Para $y = 1$ os expoentes são $\nu = 0,7507 \pm 0,0008$ e $\eta = 0,2082 \pm 0,0004$. Para $y = 1,2$ o valor de x_c correspondente é $x_c = 0,36919 \pm 0,00003$, o expoente ν vale $\nu = 0,7498 \pm 0,0004$ e o expoente η vale $\eta = 0,205 \pm 0,003$. Pelos resultados acima podemos concluir que os expoentes críticos ficam constantes ao longo da fronteira, o que caracteriza uma transição de segunda ordem usual, e não uma transição especial como uma transição de *Kosterlitz-Thouless*, na qual os expoentes

variam. Os valores esperados para os expoentes são $\nu = \frac{3}{4}$ e $\eta = \frac{5}{24}$ [4], de modo que os valores obtidos concordam muito bem com os esperados.

13. O diagrama de fases do modelo de ligações interagentes na rede quadrada é qualitativamente semelhante ao diagrama do mesmo modelo na rede de Husimi [14], apesar de existirem diferenças quantitativas já mencionadas, que estão associadas às características geométricas das duas redes.

4.2 Modelo de Monômeros Interagentes

Com relação ao modelo de monômeros interagentes na rede quadrada podemos concluir que:

1. O diagrama de fases do modelo de monômeros interagentes também apresenta três fases, como ocorre com o modelo de ligações interagentes (veja a figura 3.17). As três fases têm características físicas semelhantes às desse modelo. Na fase não-polimerizada, o polímero não é formado e as densidades de sítios ocupados e de interações entre os monômeros são ambas nulas no limite termodinâmico. Vale lembrar que no modelo de monômeros interagentes a atividade de um monômero é também dada por x , ao passo que $z = e^{-\beta\epsilon_m}$ é o fator de Boltzmann associado com as interações entre os monômeros, onde ϵ_m é a energia de interação entre os monômeros.
2. Na fase polimerizada usual a densidade de sítios ocupados e de interações entre os monômeros depende de x e z , enquanto na fase polimerizada densa as densidades atingem seus valores máximos, isto é, $\rho_x = 1$ e $\rho_z = 1$.
3. A transição da fase não-polimerizada para a fase polimerizada densa é de primeira

ordem, como pode ser visto nas figuras 3.18 até 3.21, as quais apresentam as densidades ρ_x e ρ_z e as derivadas dessas densidades, todas para $x = 0,2$. Note que nas derivadas temos o pico característico associado com as transições de primeira ordem.

4. A transição entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual é de segunda ordem. Quando $z = 1$, o modelo de monômeros interagentes recai no modelo usual de polímeros não-interagentes e o valor de x_c correspondente obtido por nós vale $x_c = 0,37902 \pm 0,00003$, que está de acordo com o valor esperado $x_c = 0,37905227 \pm 0,00000012$ [1, 3].
5. No estudo da transição entre as fases polimerizadas usual e densa procedemos do mesmo modo que no caso do modelo de ligações interagentes. Iniciamos os cálculos com um valor pequeno de x , no caso, $x = 0,4$. As densidades e suas derivadas podem ser vistas nas figuras 3.22 até 3.25. Observe que as derivadas novamente apresentam um pico cuja altura aumenta monotonicamente com o aumento do tamanho da largura das tiras, caracterizando assim uma transição de primeira ordem para $x = 0,4$.
6. Prosseguindo com os cálculos, escolhemos agora $x = 1,4$. Nesse caso, a densidade de sítios ocupados apresentada na figura 3.26 sugere que a transição é de segunda ordem. A densidade de interações entre os monômeros, figura 3.27, não é conclusiva a esse respeito, pois apresenta características intermediárias entre as figuras 3.19 e 3.11, por exemplo, que representam transições de primeira e de segunda ordem, respectivamente. Passando para o estudo das derivadas das densidades, apresentadas nas figuras 3.28 e 3.29, vemos que nelas aparece um pico, sugerindo uma transição de primeira ordem. No entanto, uma análise mais detalhada desses gráficos revela que a altura do pico aumenta de $L = 2$ para $L = 3$, e também de $L = 3$ para $L = 4$, mas diminui de $L = 4$ para $L = 5$, de $L = 5$ para $L = 6$ e de $L = 6$ para $L = 7$. Portanto, como precisamos analisar a tendência de comportamento com o aumento da largura, concluimos que

no sistema infinito, quando $L \rightarrow \infty$ e tivermos uma rede quadrada, as derivadas das densidades não apresentarão esse pico e serão funções analíticas, caracterizando uma transição de segunda ordem. Assim, para $x = 1,4$, a transição é de segunda ordem. Cabe ressaltar que ocorrem discrepâncias entre os valores estimados para a localização da transição entre as fases polimerizadas através da renormalização fenomenológica, através das densidades de sítios ocupados e de interações entre monômeros e através das derivadas dessas densidades. A renormalização fenomenológica fornece estimativas para a transição em valores muito altos de z , ao passo que as densidades e derivadas das densidades nos dão valores de z menores do que 1, o que é inconsistente. Assim, do ponto-de-vista quantitativo não podemos afirmar a localização exata dos pontos críticos. Entretanto, considerando apenas os aspectos qualitativos vemos que os dados obtidos para as densidades e as derivadas das densidades são consistentes entre si e, no caso de $x = 1,4$, indicam que a transição é uma transição de segunda ordem.

7. Como a transição entre as fases polimerizadas muda de primeira para segunda ordem, nessa fronteira também existe um ponto tricrítico, o qual, em princípio, poderia ser estimado usando a renormalização fenomenológica de três larguras. Porém, como acontece no caso de ligações interagentes, temos apenas duas estimativas para essa fronteira (veja a figura 3.17). Logo, precisamos estimar o ponto tricrítico através do cálculo de densidades e suas derivadas, como fizemos para o modelo anterior. Note que para $x = 1,4$ os gráficos das derivadas para as diversas larguras não estão muito separados espacialmente, e esperávamos que o ponto tricrítico ficasse localizado próximo a $x = 1,4$. Entretanto, os resultados obtidos para as derivadas das densidades para alguns valores de x entre $x = 0,4$ e $x = 1,4$ não forneceram dados conclusivos a respeito da localização do ponto tricrítico, como pode ser visto nas figuras 3.30 até 3.35. Assim, não seria prudente fazer qualquer afirmativa sobre a localização exata do ponto tricrítico. O que podemos dizer é que a transição para $x = 0,4$ é de primeira ordem e para $x = 1,4$ ela

é de segunda ordem, de modo que ocorre, em algum ponto entre esses dois valores de x , uma mudança de comportamento para a transição. Esse ponto da fronteira entre as fases polimerizadas é um ponto tricrítico, mas não podemos precisar sua localização. No caso da rede de Husimi, o ponto tricrítico para o modelo de monômeros interagentes situa-se em $(x_{\text{PTC}} = 0,32774, z_{\text{PTC}} = 1,84193)$. É importante ressaltar que o ponto tricrítico para o modelo de monômeros interagentes na rede de Husimi localiza-se na fronteira entre a fase não-polimerizada e polimerizada usual, e não na fronteira entre as fases polimerizadas, como acontece na rede quadrada.

8. A transição de segunda ordem entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual termina ao encontrar a fronteira de primeira ordem entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa. Nesse ponto existe um ponto crítico terminal que pode ser estimado através da renormalização fenomenológica de três larguras. Sua localização é $(x_{\text{PCT}} = 0,345 \pm 0,001, z_{\text{PCT}} = 1,52 \pm 0,01)$. Para uma comparação, o diagrama de fases na rede de Husimi tem um ponto crítico terminal de coordenadas $(x_{\text{PCT}} = 0,24987, z_{\text{PCT}} = 2,82996)$, e ele representa o ponto onde termina a fronteira entre as fases polimerizadas, que nessa rede é toda de segunda ordem. Note que existem diferenças quantitativas e qualitativas entre os diagramas de fase para os modelos interagentes na rede de Husimi, ao passo que na rede quadrada as diferenças são apenas quantitativas, como pode ser visto se compararmos as figuras 3.16 e 3.36, que mostram os esboços dos diagramas de fases dos modelos de ligações e de monômeros interagentes na rede quadrada, respectivamente.
9. Nossos dados sugerem que o ponto θ , no modelo de monômeros interagentes, também é um ponto crítico terminal.
10. Os expoentes críticos para a fronteira de segunda ordem entre a fase não-polimerizada e polimerizada usual também foram calculados. Os valores obtidos para $z = 1$, que

corresponde ao modelo não-interagente, são $\nu = 0,7507 \pm 0,0007$ e $\eta = 0,2089 \pm 0,0009$. Para $z = 1, 2$ os valores encontrados foram $x_c = 0,366848 \pm 0,000003$, $\nu = 0,7500 \pm 0,0004$ e $\eta = 0,205 \pm 0,008$. Vale lembrar que os valores esperados para os expoentes são $\nu = \frac{3}{4}$ e $\eta = \frac{5}{24}$.

11. O diagrama de fases do modelo de monômeros interagentes é qualitativamente semelhante ao diagrama do modelo de ligações interagentes na rede quadrada, apresentando apenas diferenças quantitativas. Porém, ele é qualitativamente diferente se comparado com o modelo de monômeros interagentes na rede de Husimi. Os motivos que levam a essa discrepância são discutidos a seguir.

4.3 Considerações Gerais a Respeito dos Dois Modelos

Observando os vários resultados obtidos, que incluem gráficos, dados para os pontos multicríticos e valores de expoentes críticos, percebemos que há várias semelhanças e algumas diferenças entre os dois modelos interagentes na rede quadrada, e entre os modelos na rede quadrada e na rede de Husimi. Vamos comentar essas características comparando os dois modelos.

Tanto na rede de Husimi como na rede quadrada os pontos da fronteira entre as fases polimerizadas têm valores de coordenadas y ou z menores no modelo de monômeros interagentes do que no modelo de ligações interagentes. Isso tem uma explicação simples, baseada no fato de que, se uma parte do polímero se apresenta numa configuração em que existem duas ligações primeiras-vizinhas, essa configuração tem, no mínimo, dois monômeros primeiros-vizinhos não-consecutivos. Por outro lado, se existem dois monômeros primeiros-vizinhos numa configuração, não necessariamente existem ligações primeiras-vizinhas, como

ocorre, por exemplo, quando duas partes do polímero que formam uma configuração em forma de "L" se aproximam de modo que os vértices dos "L" sejam primeiros-vizinhos mas sem que os lados dos "L", que seriam as ligações, sejam. Assim, considerando um mesmo valor para a energia de interação entre as ligações e entre os monômeros, no caso dos monômeros a densidade de interações será maior do que no de ligações e o polímero se apresentará mais denso no modelo de monômeros do que no de ligações interagentes para um mesmo valor de energia de interação. Conseqüentemente, no caso dos monômeros interagentes a transição para a fase densa ocorre para valores menores de z do que no caso das ligações interagentes, e esse fato independe de o modelo ser na rede quadrada ou na rede de Husimi. Assim, para uma mesma rede, é esperado que a transição entre as fases polimerizadas para o modelo de monômeros interagentes ocorra para valores de z menores, e a transição entre essas fases para o modelo de ligações interagentes deve ocorrer para valores de y , que corresponde ao z , maiores. Isso é facilmente verificado nos nossos diagramas de fases e valores dos pontos multicríticos, e explica as diferenças quantitativas, que já eram esperadas, entre os modelos na rede quadrada.

Na rede de Husimi existem, além das diferenças quantitativas, que deveriam ocorrer, diferenças qualitativas entre os diagramas de fases dos dois modelos interagentes, o que já não ocorre no caso da rede quadrada. Nesse caso, a explicação vem das diferenças geométricas entre as duas redes. Na rede quadrada, é muito mais fácil existir uma interação entre ligações do que na rede de Husimi, por causa do modo como as duas redes são definidas e construídas. Assim, na rede de Husimi existe uma grande diferença entre considerar que as interações são entre monômeros ou ligações. O que ocorre na rede de Husimi é que, no modelo de monômeros interagentes, a transição entre as fases polimerizadas ocorre para valores de z consideravelmente menores do que essa mesma transição para o modelo de ligações interagentes, e isso faz com que o diagrama de fases mude qualitativamente, ocorrendo uma alteração na localização dos pontos multicríticos. Na rede quadrada a fronteira também situa-se em valores de

z menores. Mas, como a geometria da rede é diferente, ocorre apenas uma alteração quantitativa nos valores dos pontos multicríticos. De fato, não parece razoável que o detalhe de ser a interação entre as ligações ou entre os monômeros altere qualitativamente o diagrama de fases do modelo na rede quadrada, que é uma rede real, ao contrário da rede de Husimi que, não sendo uma rede real e sim uma aproximação para uma rede real, é mais susceptível a esses detalhes.

Nos dois modelos na rede quadrada o ponto θ , que é o ponto onde termina a transição entre a fase não-polimerizada e polimerizada usual, é um ponto crítico terminal, já que a fronteira de segunda ordem entre essas fases termina na fronteira de primeira ordem entre a fase não-polimerizada e polimerizada densa, e esta fronteira continua sendo de primeira ordem na transição entre as fases polimerizadas até um ponto tricrítico, quando então ela muda para uma fronteira de segunda ordem. Esse diagrama nos parece bastante razoável, já que na região bem próxima à fronteira de segunda ordem entre a fase não-polimerizada e polimerizada usual, dentro da fase polimerizada e em torno do ponto crítico terminal, as densidades devem ter valores pequenos e, ao aumentarmos o valor da interação entre os monômeros ou ligações, passaremos da fase polimerizada usual para a fase polimerizada densa, que tem densidades iguais a um. Essa transição deve ser descontínua, e o ponto de encontro entre as três fronteiras deve ser mesmo ser um ponto crítico com características de um ponto crítico terminal.

Como última consideração, deve ser dito que nos dois modelos os valores obtidos para os expoentes críticos concordam muito bem com os valores esperados e permanecem constantes ao longo de toda a fronteira de segunda ordem entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual.

4.4 Considerações Finais sobre as Técnicas Empregadas

É importante fazer algumas considerações a respeito das técnicas e métodos utilizados nos cálculos.

1. A técnica da matriz de transferência provou mais uma vez ser extremamente eficiente no estudo de sistemas em que pode ser definida uma matriz de transferência. Várias propriedades termodinâmicas podem ser obtidas através dos autovalores da matriz.
2. A renormalização fenomenológica forneceu estimativas tanto para as transições de segunda ordem quanto para as transições de primeira ordem. Teoricamente, a renormalização fenomenológica só deveria funcionar para as transições de segunda ordem, mas esse não foi o primeiro caso em que isso ocorreu [9, 23].
3. O cálculo das densidades e derivadas das densidades provou ser muito útil na identificação das características físicas das fases e também dos tipos de transição entre elas, apesar de não poder ser usada de forma isolada para estimar a localização exata dos pontos onde ocorrem as transições de fase. Deve ser ressaltado que as densidades são calculadas de forma independente, baseadas apenas na matriz de transferência, e não têm correlação com as suposições feitas para a renormalização fenomenológica. Entretanto, como qualquer grandeza termodinâmica, estão sujeitas ao *finite-size scaling*, e essa propriedade foi utilizada na estimativa dos pontos tricríticos.
4. As propriedades de invariância conforme fornecem muitas informações sobre os sistemas e, no nosso caso específico, o expoente crítico η foi obtido através de considerações que envolvem invariância conforme.

Apêndice A

ESTADOS DA MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA PARA $L = 3$

Neste apêndice apresentamos alguns dados relacionados com a matriz de transferência e também os estados da matriz para $L = 3$. Assim, é interessante relembrarmos como a matriz de transferência é construída.

Para obter a matriz de transferência para uma tira de largura L precisamos saber as configurações que o polímero pode apresentar numa dada coluna i da tira. Para representar essas configurações usamos dois conjuntos de índices numéricos, como foi descrito na seção 2.3.1 (veja também a figura 2.6). No primeiro conjunto os índices podem assumir os valores 1, se no sítio da coluna i considerado chega uma ligação horizontal diretamente ligada à origem (que está situada à esquerda), o que sempre ocorre com um dos sítios da tira, já que queremos que o polímero atravesse toda ela; 0, se o sítio não está conectado por ligações horizontais a nenhum outro; e, se dois sítios estão conectados entre si mas não diretamente com a origem, ambos recebem um par de índices maiores do que 1. Para o segundo conjunto de índices, temos os valores 0, se entre dois sítios consecutivos da coluna i da tira não existe uma ligação vertical, e 1, se ela existe (veja a figura 2.6). Considerando todas as possibilidades que

ocorrem para uma dada largura L temos os estados da matriz de transferência. A partir dos estados da matriz de transferência, que são iguais nos dois modelos interagentes estudados, podemos calcular os elementos da matriz, que diferem de um modelo para o outro.

O número de estados da matriz de transferência cresce muito rapidamente com o aumento da largura, como pode ser visto na tabela A.1, a qual apresenta o número de estados N_S da matriz para as larguras estudadas.

Tabela A.1: Número de estados da matriz de transferência antes (N_S) e após (N_{SBD}) o processo de bloco-diagonalização, em função da largura L .

L	1	2	3	4	5	6	7
N_S	1	6	27	124	570	2652	12439
N_{SBD}	1	3	9	31	114	442	1777

Para reduzir o tamanho da matriz de transferência, utilizamos a simetria de rotação C_L que existe nas configurações dos estados, de forma que pudemos efetuar um processo de bloco-diagonalização da matriz. Com esse processo, passamos de uma matriz $N_S \times N_S$ para L matrizes $N_{SBD} \times N_{SBD}$, cujos valores também estão na tabela A.1. Mesmo assim, a quantidade de memória necessária para alocar matrizes desse tamanho permitiu que nós estudássemos apenas as larguras até $L = 7$, mesmo utilizando os supercomputadores CRAY disponíveis no Centro Nacional de Supercomputação - CESUP (UFRGS) e no Núcleo de Atendimento à Computação de Alto Desempenho - NACAD/COPPE (UFRJ).

Em seguida apresentamos, na figura A.1, os estados-base da matriz de transferência para $L = 3$. Esses estados são aqueles que são rodados para fornecer os demais. Como já foi dito, os estados são iguais para os dois modelos, mas os elementos da matriz não.

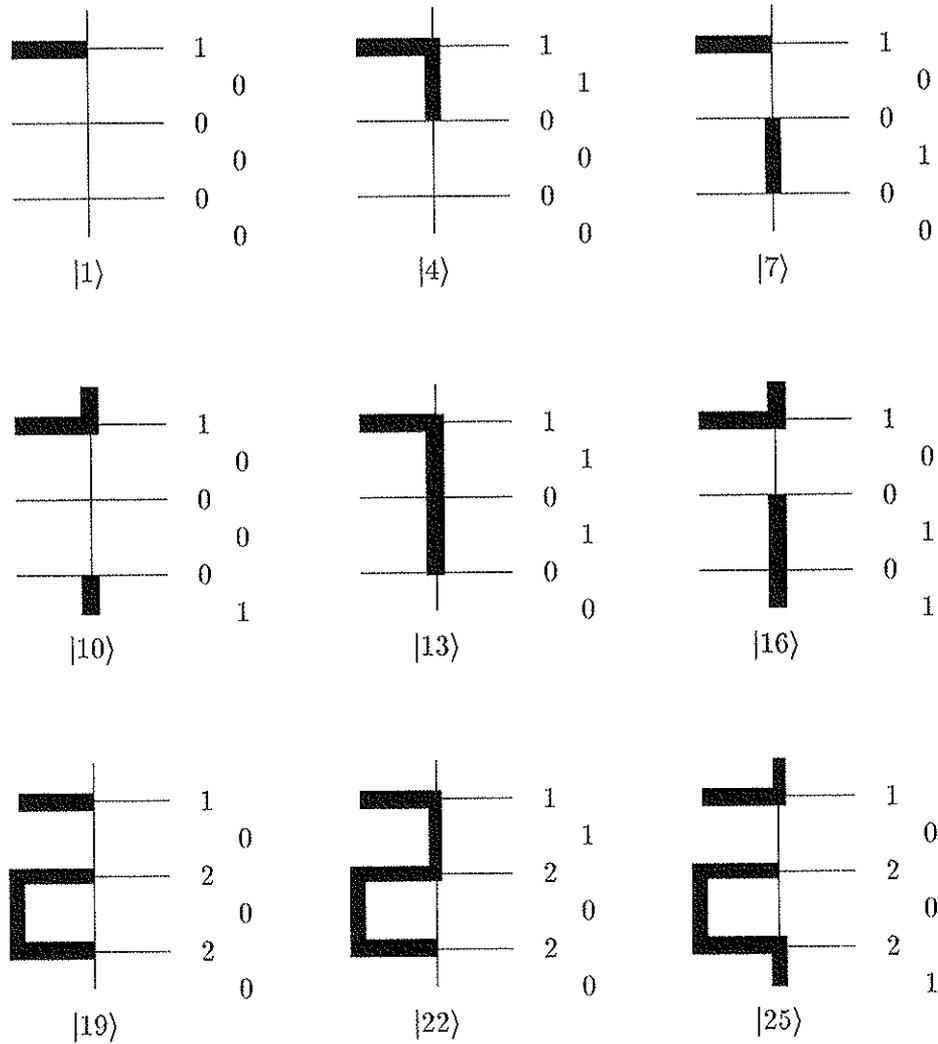


Figura A.1: Estados-base da matriz de transferência para $L = 3$.

Conhecendo os estados-base, os outros são obtidos através da simetria de rotação C_3 , de forma que cada estado gera dois outros por rotação. Após determinar todos os estados, podemos obter a matriz de transferência para a largura $L = 3$ para os dois modelos interagentes estudados. O processo envolve três programas escritos em linguagem FORTRAN, que executam os seguintes passos:

- O primeiro programa acha os estados da matriz de transferência, que são os mesmos para ligações interagentes ou monômeros interagentes. Esse programa é rodado uma

vez para cada largura, e é bastante rápido.

- O segundo programa obtém os elementos da matriz de transferência, que diferem de um modelo para o outro. Assim, ele é executado uma vez para o modelo de ligações interagentes e outra para o de monômeros interagentes, para cada largura L . Ele é rápido para L pequeno, mas fica mais lento à medida que a largura aumenta.
- Por fim, o terceiro programa calcula a matriz de transferência para obter seus autovalores e assim achar a localização de um ponto crítico. Esse programa precisa ser executado para cada ponto do diagrama de fases, para cada par de larguras. Esse programa é rápido para os primeiros pares de larguras, mas para os maiores ele torna-se extremamente lento e as matrizes ocupam uma quantidade muito grande de memória.

Além dos três programas discutidos acima, existem mais quatro auxiliares, que são:

- Um programa que realiza as extrapolações dos dados.
- Um programa que calcula os expoentes críticos ν e η . Esse programa precisa dos valores das estimativas dos pontos críticos e , para o cálculo de ν , é preciso fazer uma derivada numérica dos comprimentos de correlação, o que necessita, por sua vez, dos autovalores da matriz de transferência, que deve ser novamente diagonalizada.
- Um programa para o cálculo das densidades, que envolvem derivadas numéricas dos autovalores da matriz de transferência.
- Um programa que realiza a derivada numérica das densidades.

Voltando à questão dos elementos da matriz de transferência, apresentamos nas figuras A.2 e A.3 alguns elementos de matriz para os modelos de ligações interagentes e monômeros interagentes, respectivamente. Note que as configurações são as mesmas mas alguns dos valores dos elementos são diferentes por causa das diferenças que existem entre os

dois modelos. Sempre que existe uma interação entre ligações existe pelo menos uma entre monômeros. No entanto, pode ocorrer uma interação entre monômeros sem existir uma entre ligações, como acontece nos elementos $\langle 13|T_m|3\rangle$ ou $\langle 16|T_m|11\rangle$, por exemplo.

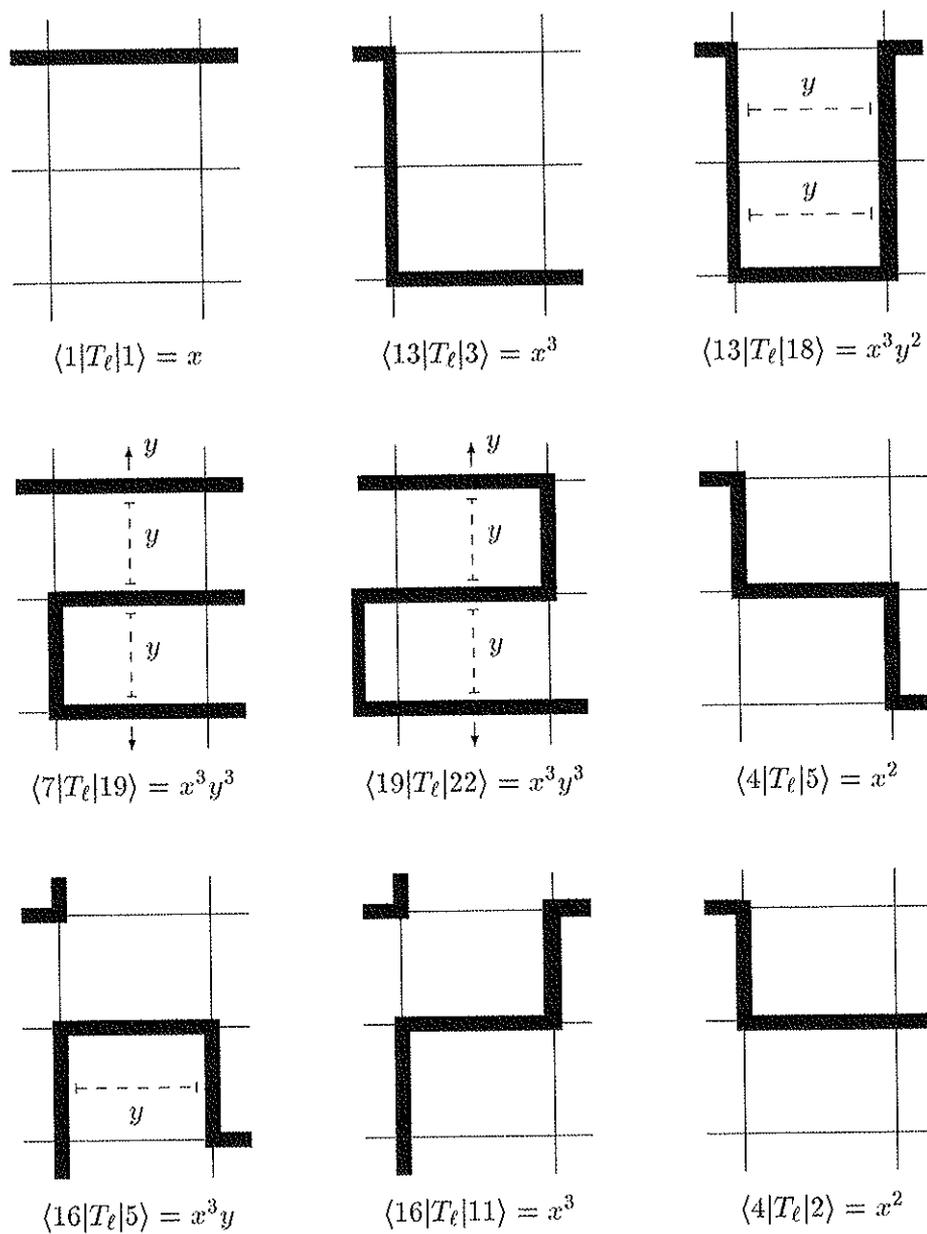


Figura A.2: Alguns elementos da matriz de transferência para $L = 3$ para o modelo de ligações interagentes.

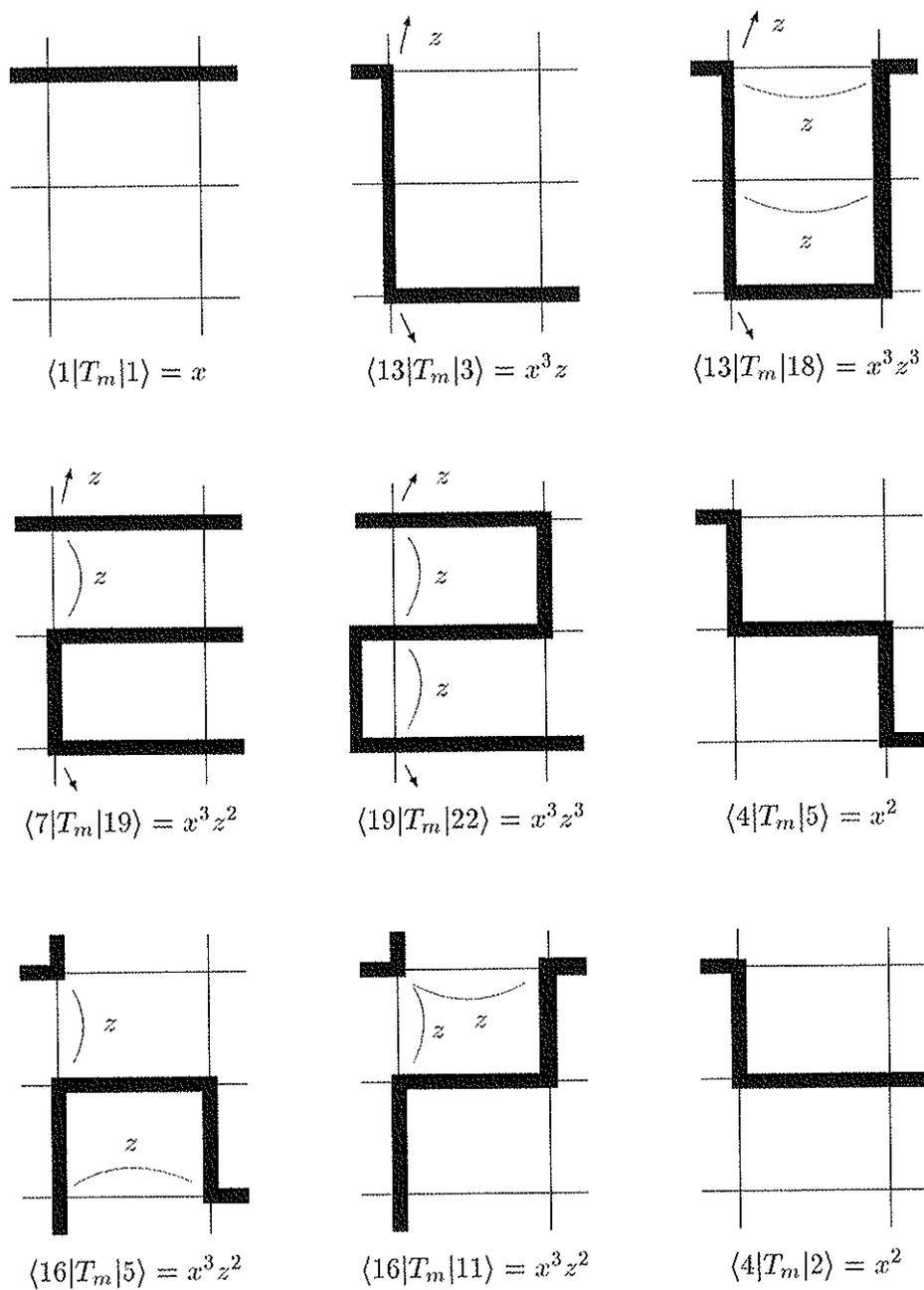


Figura A.3: Alguns elementos da matriz de transferência para $L = 3$ para o modelo de monômeros interagentes.

Referências Bibliográficas

- [1] A. R. Conway e A. J. Guttmann. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:5284, 1996.
- [2] A. J. Guttmann e J. Wang. *J. Phys. A*, **24**:3107–3109, 1991.
- [3] B. Derrida. *J. Phys. A*, **14**:L5–L9, 1981.
- [4] B. Nienhuis. *Phys. Rev. Lett.*, **49**(15):1062–1065, 1982.
- [5] J. C. Wheeler, S. J. Kennedy, e P. Pfeuty. *Phys. Rev. Lett.*, **45**(22):1748–1752, 1980.
- [6] J. C. Wheeler e P. Pfeuty. *Phys. Rev. A*, **24**(2):1050–1062, 1981.
- [7] J. F. Stilck e J. C. Wheeler. *Physica A*, **190**:24–48, 1992.
- [8] B. Derrida e H. J. Herrman. *J. Physique*, **44**:1365–1376, 1983.
- [9] K. D. Machado e J. F. Stilck. *J. Phys. A*, **30**:1445, 1997.
- [10] B. Derrida e H. Saleur. *J. Phys. A*, **18**(L1075), 1985.
- [11] H. Saleur. *J. Stat. Phys.*, **45**:419, 1986.
- [12] P. G de Gennes. *J. Physique*, **36**(L55), 1975.
- [13] P. G de Gennes. *J. Physique*, **39**(L299), 1978.
- [14] J. F. Stilck, K. D. Machado, e P. Serra. *Phys. Rev. Lett.*, **76**:2734, 1996.

- [15] J. M. Yeomans. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Oxford University Press, Walton Street, Oxford, 1992.
- [16] Rodney J. Baxter. *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*. Academic Press Inc, 24-28 Oval Road, London, 1984.
- [17] B. Derrida e L. De Seze. *J. Physique*, **43**:475, 1982.
- [18] M. N. Barber. *Finite-Size Scaling*, vol. 8 de *Phase Transitions and Critical Phenomena*, cap. 2, pág. 146. C. Domb e J. L. Lebowitz, Academic Press Inc., London, 1983.
- [19] M. E. Fisher e A. E. Ferdinand. *Phys. Rev. Lett.*, **19**:169, 1967.
- [20] M. P. Nightingale. *Physica A*, **83**:561, 1976.
- [21] J. L. Cardy. *J. Phys. A*, **17**:L385–L387, 1984.
- [22] John L. Cardy. vol. 11 de *Phase Transitions and Critical Phenomena*, cap. 2, pág. 55. C. Domb e J. L. Lebowitz, Academic Press Inc., London, 1987.
- [23] F. C. Alcaraz, J. R. Drugowich, R. Köberle, e J. F. Stilck. *Phys. Rev. B*, **32**(11):7469–7475, 1985.