

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DE PONTOS TRICRÍTICOS

EM MODELOS DE POLÍMEROS SOBRE REDES



*M. Mustafa;*  
*Carlos Henrique F. Azevedo*  
*[Signature]*  
*J. Stilck*

Tese de Doutorado  
Apresentada no  
Instituto de Física da  
Universidade de São Paulo por

Pablo Serra

Orientador :

Jürgen Fritz Stilck

São Paulo

1991

*Defesa: 05/06/91*

SBI-IFUSP



305M810T1773

530.13

5487e

T

e. 1

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DE PONTOS TRICRÍTICOS

EM MODELOS DE POLÍMEROS SOBRE REDES

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Serra, Pablo

Estudo de pontos tricríticos em modelos  
de polímeros sobre redes. São Paulo, 1991.

Tese (Doutorado) - Universidade de São  
Paulo. Instituto de Física. Departamento de  
Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado  
Sólido

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Jürgen Fritz Stilck

Unitermos: 1. Mecânica estatística; 2.  
Polímeros; 3. Fenômenos críticos; 4. Pontos  
tricríticos.

USP/IF/SBI - 12/91

Agradecimentos

Entre as muitas pessoas do Instituto de Física que colaboraram comigo nestes anos, desejo agradecer ao Sr. Jürges, ao Prof. Salinas, ao Marcelo e à Tereza.

Agradeço também o firme apoio dado pelo FAPESP neste empreendimento, e ao CNPq pela ajuda financeira.

A quem que  
Patricia  
Y  
Fernanda

## RESUMO

Estudamos vários modelos de polímeros (Caminhadas auto- e mutuamente excludentes sobre redes) que apresentam pontos tricríticos em seus diagramas de fases. Concentramos a nossa atenção nos problemas de polímeros com interações atrativas, nos quais o ponto tricrítico é conhecido como ponto  $\Theta$  na literatura, e de polímeros na presença de diluição recozida. Analisamos o comportamento termodinâmico desses modelos na rede de Bethe e em gaxetas de Sierpinski bi- e tridimensionais, bem como na rede quadrada. Nas redes de Bethe e fractais foi possível obter soluções exatas. Já na rede quadrada empregamos métodos baseados na teoria de escala para sistemas finitos através do cálculo da matriz de transferência. Enfatizamos o estudo dos pontos tricríticos, dando particular atenção ao cálculo de seus expoentes nas redes fractais e quadrada. Na rede de Bethe, onde os expoentes são clássicos, foi possível estudar em detalhe o diagrama de fases do modelo com diluição e interações atrativas.

## ABSTRACT

We study several polymer models (self- and mutually avoiding walks on lattices) which display tricritical points in their phase diagrams. We concentrated our attention on the problems of polymers with attractive interactions, where the tricritical point is known as  $\Theta$  point in the literature, and of polymers in the presence of annealed dilution. We considered the thermodynamic behavior of these models on the Bethe lattice, on the two- and three-dimensional Sierpinski gaskets, and on the square lattice. On the Bethe and the Sierpinski gaskets an exact solution could be obtained. On the square lattice we used finite size scaling methods together with transfer matrix calculations. We stressed the study of the tricritical points, paying particular attention to the calculation of their exponents on the fractal and the square lattice. On the Bethe lattice, where the exponents are classical, it was possible to study in detail the phase diagram of the model with dilution and attractive interactions.

# ÍNDICE

CAPÍTULO I.- INTRODUÇÃO . . . . .	1
CAPÍTULO II.- DEFINIÇÃO DO MODELO . . . . .	5
II.1. Caminhadas na Rede . . . . .	5
II.2. Polímeros Auto-Interagentes . . . . .	8
II.3. Polímeros na Presença de Diluição . . . . .	9
II.3.a. Obtenção do Problema de Polímeros Interagentes Como Caso Particular do Problema de Polímeros na Presença de Diluição . . . . .	10
II.4. Polímeros Sobre Aglomerados de Percolação .	12
CAPÍTULO III.- POLÍMEROS NA REDE DE BETHE . . . . .	14
III.1. A Rede de Bethe . . . . .	15
III.2. O Problema de Polimerização . . . . .	16
III.2.a. Casos Limites . . . . .	21
III.2.a.i. Polímeros não Interagentes . . . . .	21
III.2.a.ii. Polímeros Interagentes . . . . .	22
III.2.a.iii. Caso Puro Interagente Como Limite do Caso Diluído não Interagente . . . . .	28
III.2.b. Estudo dos Pontos Tricríticos e Diagramas de Fases . . . . .	30
III.3. Polímeros Interagentes na Rede de Husimi .	38

CAPÍTULO IV.-	POLÍMEROS EM REDES FRACTAIS . . . . .	44
IV.1.	Polímeros na Gaxeta de Sierpinski em $d_E=2$ .	47
IV.1.a.	Polímero Auto-Interagente . . . . .	47
IV.1.b.	Polímero Auto-Interagente na Presença de Diluição . . . . .	49
IV.2.	Polímeros na Gaxeta de Sierpinski em $d_E=3$ .	53
IV.2.a.	Polímero Auto-Interagente . . . . .	53
IV.2.b.	Polímero Auto-Interagente na Presença de Diluição . . . . .	55
CAPÍTULO V.-	POLÍMEROS NA REDE QUADRADA . . . . .	59
V.1.	Teoria de Escala para Sistemas Finitos .	60
V.2.	Polímeros na Rede . . . . .	65
V.2.a.	A Matriz de Transferência . . . . .	65
V.2.b.	Método da Transição de Primeira Ordem .	67
V.2.c.	Grupo de Renormalização Fenomenológico .	73
V.2.d.	Extrapolação dos Resultados . . . . .	76
V.3.	Polímero com Diluição e Auto-Interação .	80
V.3.a.	Polímero Interagente : Caso Anisotrópico .	85
V.3.b.	Polímero na Presença de um Solvente . .	90
V.3.b.i.	O Limite $z \rightarrow 0$ . . . . .	92
V.3.b.ii.	A Linha de Pontos Tricríticos de Diluição . . . . .	95
CAPÍTULO VI.-	COMENTARIOS FINAIS E PERSPECTIVAS . . . . .	107
APÊNDICE A.-	CORRESPONDENCIA ENTRE O MODELO N-VETORIAL E POLÍMEROS NA REDE . . . . .	111

APÊNDICE B.-	RELAÇÕES DE RECORRÊNCIA NA GAXETA DE SIERPINSKI EM DIMENSÃO TRÊS . . . .	117
APÊNDICE C.-	A MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA . . . . .	119
	REFERÊNCIAS . . . . .	129



# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

Neste trabalho apresentamos a mecânica estatística de modelos de polímeros definidos sobre redes, dando especial ênfase no estudo do comportamento tricrítico da transição de fase de polimerização em condições de equilíbrio químico.

Um exemplo experimental bem conhecido de polimerização em condições de equilíbrio químico é o do enxofre (Larkin et al (1967), Knobler e Scott (1984)), do qual já se conheciam alguns diagramas de fase no século passado. A baixas temperaturas, o enxofre é um líquido de cor amarela, formado microscopicamente por anéis, predominando os de oito átomos ( $S_8$ ). A uma temperatura perto dos 160 °C, o líquido se obscurece e torna-se viscoso, sendo que estes anéis começam a se quebrar e a se unir, formando cadeias da ordem de  $10^6$  átomos, dando lugar a uma transição contínua ou de segunda ordem, já que se observa que a densidade de polímeros na temperatura crítica é nula, aumentando rapidamente com a temperatura.

Se o enxofre é diluído em certos solventes orgânicos, a temperatura de transição aumenta com a diluição, até que a transição se torna de primeira ordem, apresentando um ponto tricrítico de diluição.

A mecânica estatística de modelos de polímeros é um tema de ativa investigação desde os pioneiros trabalhos de Flory. Um modelo muito usado para descrever polímeros são as caminhadas auto- e mutuamente excludentes sobre redes. Mencionamos em particular a teoria de campo médio de Flory-Huggins (Flory (1966), Huggins (1942)) e os chamados argumentos de Flory para o cálculo de um dos expoentes críticos (Flory (1966), Fischer (1969), de Gennes (1979)), que dão o resultado exato em  $d=1$  e  $d=4$ ; o valor presumivelmente exato em  $d=2$ , e um valor muito perto

dos resultados numéricos em  $d=3$ .

A idéia de definir um modelo de polímeros sobre redes é essencialmente a mesma que é usada no tratamento do gás de rede (Stanley (1971)). Dado um fluido confinado num volume  $V$ , dividimos o volume em  $N$  células de volume  $v$  da ordem do tamanho de uma molécula (um anel de  $S_8$  no exemplo do enxofre). Assim, associando um ponto da rede a cada célula, dizemos que o sítio está ocupado se o centro da molécula está na célula. Temos que cada ponto da rede terá um monômero, o qual pode estar inativo (anel de  $S_8$ ), ou ativado (anel de  $S_8$  com uma ligação quebrada), neste último caso poderá ou não formar parte de uma cadeia, que é representada pelas ligações unindo os sítios da rede ocupados por monômeros incorporados ao polímero.

Este modelo pode ser generalizado naturalmente para tratar o problema de polimerização na presença de um solvente (Wheeler e Pfeuty (1981.b)). Para isto imaginamos que o fluido é formado pela mistura de duas substâncias. Uma delas apresenta a propriedade de polimerizar, e a outra atua como um solvente. Podemos ainda agregar uma interação entre elas. Nós usaremos o modelo proposto por Wheeler e Pfeuty (1981.b), onde a interação é do tipo gás de rede de Ising.

O modelo mais simples de caminhadas na rede corresponde às caminhadas aleatórias, que possuem a vantagem de sua simplicidade matemática (uma revisão do tema, que inclui as aplicações a polímeros, é feita por Weiss e Rubin (1983)), mas o modelo não resulta suficientemente realista para descrever alguns fatos experimentais, tais como a dependência do tamanho do polímero com o número de moléculas (ou passos) incorporadas.

Um modelo mais realista, ainda que de tratamento matemático mais complicado, são as caminhadas auto- e mutuamente excludentes sobre redes, isto é, caminhadas aleatórias que devem cumprir o vínculo de não passar por um sítio já visitado por alguma cadeia, incluindo ela própria.

Um outro trabalho fundamental na área foi desenvolvido por de Gennes (1972), que mostrou que a grande função de partição de uma caminhada auto-excludente na rede é equivalente à expansão em altas temperaturas da função de partição do modelo  $n$ -vetorial

clássico no limite formal  $n \rightarrow 0$  na ausência de campo externo. Posteriormente des Cloiseaux (1975) tratou o problema do cálculo da grande função de partição de cadeias auto- e mutuamente excludentes, mostrando que sua grande função de partição corresponde à função de partição do modelo  $n$ -vetorial no limite  $n \rightarrow 0$  na presença de um campo externo.

Notamos que este modelo exclui a possibilidade de ter cadeias fechadas, sendo que a existência de anéis pode ser considerada uma suposição razoável. Cordery (1981) mostrou que um modelo que incorpore estas configurações é equivalente ao modelo de Ising (modelo  $n$ -vetorial com  $n=1$ ). Não parece ser possível resolver experimentalmente se os expoentes críticos correspondem a um ou outro modelo, porém se espera que em situações reais a densidade de cadeias abertas seja muito maior que a densidade de anéis (Knobler e Scott (1984)).

Com a conexão entre o comportamento de modelos de polímeros sobre redes e o conhecido modelo  $O(n)$  do magnetismo no limite  $n \rightarrow 0$ , iniciou-se o estudo da transição de polimerização no contexto das teorias modernas de fenômenos críticos, aplicando métodos característicos para sistemas magnéticos, tais como tratamentos de campo médio (Wheeler e Pfeuty (1981a, 1981b)), rede de Bethe (Stilck e Wheeler (1987)), grupo de renormalização (Shapiro (1978)), teoria de escala para sistemas finitos (Derrida (1981)), etc.

No capítulo II definimos os modelos usados para estudar a polimerização, incluindo os casos de polímeros auto- e mutuamente interagentes e na presença de diluição. Também são mostradas as relações entre estes modelos.

No capítulo III consideramos o problema geral de polímeros auto- e mutuamente interagentes na rede de Bethe de forma exata. Obtemos os distintos casos limites analiticamente, mostramos os diagramas de fases e linhas tricríticas. Finalmente, o modelo de polímeros interagentes é tratado na rede de Husimi introduzindo uma anisotropia no parâmetro de interação.

No capítulo IV o problema de uma cadeia auto-interagente em presença de diluição é tratado em gaxetas de Sierpinski embebidas

em espaços euclidianos de dimensão dois e três.

No capítulo V tratamos o problema de polimerização na rede quadrada usando métodos baseados na teoria de escala para sistemas finitos e técnicas de matriz de transferência. Estudamos em particular o problema mais simples de uma caminhada auto-excludente na rede por distintas variantes, comparando os resultados entre si e com os existentes na literatura.

Também é discutido o problema de um polímero auto-interagente com anisotropia no parâmetro de interação, os resultados são comparados com os obtidos por Saleur (1986) no caso isotrópico e com os obtidos na rede de Husimi (capítulo III).

Finalmente é tratado o problema de um polímero em presença de diluição. É testada a relação com o problema de uma cadeia auto-interagente (não diluída) descrita no capítulo II. Especial interesse é posto no cálculo da linha tricrítica e expoentes tricríticos.

Usaremos em todo o trabalho o modelo direto de polímeros lineares (caminhadas auto- e mutuamente excludentes na rede), mas devido a sua importância, incluímos a relação deste modelo com o modelo  $n$ -vetorial clássico no apêndice A.

No apêndice B descrevemos os algoritmos utilizados para a construção das relações de recorrência do grupo de renormalização usadas na gaxeta de Sierpinski em dimensão euclidiana três.

No apêndice C são mostrados aspectos técnicos e algoritmos de cálculo da matriz de transferência do modelo de polímeros na rede quadrada.

## CAPÍTULO II

### DEFINIÇÃO DO MODELO

Neste trabalho usaremos como modelo de polímeros lineares as chamadas caminhadas auto- e mutuamente excludentes definidas sobre uma rede. Será útil discutir também a analogia entre o modelo de polímeros e o modelo n-vetorial clássico. Este modelo, no caso de n inteiro, tem sido amplamente usado no estudo de propriedades magnéticas (Stanley (1971)), tendo como casos particulares importantes o modelo de Ising (n=1), o modelo X-Y clássico (n=2), o modelo de Heisenberg clássico (n=3) e o modelo esférico (n→∞). A constatação da equivalência entre o modelo n-vetorial no limite formal n→0 e o modelo de polímeros (de Gennes (1972)) permitiu aplicar os métodos da moderna teoria de fenômenos críticos ao problema de polimerização.

Assim, ainda que neste trabalho trataremos sempre o modelo direto de polimerização, a analogia com o limite n→0 do modelo n-vetorial, mostrada no apêndice A, permitirá utilizar indistintamente a linguagem de polímeros, ou a muito mais familiar linguagem do magnetismo.

#### II.1. Caminhadas na Rede

Começaremos com o caso mais simples, a própria caminhada auto-excludente, estudando depois algumas generalizações.

Consideramos uma rede de N sítios e definimos o polímero como uma caminhada auto-excludente que começa e termina em pontos sobre o contorno. A (semi)grande função de partição será

$$Y_N(x) = \sum_{n=0}^{\infty} x^n \Gamma_N(n) \quad (\text{II.1})$$

onde x é a atividade de uma ligação polimérica, n é o número de

passos ou ligações da cadeia e  $\Gamma_N(n)$  é o número de maneiras distintas com que podemos colocar uma cadeia de  $n$  passos na rede cumprindo as condições de contorno. A soma pode ser feita de zero a infinito, já que, para qualquer  $n$  que não satisfaça os vínculos temos  $\Gamma_N(n)=0$ .

De forma mais geral, podemos escrever a grande função de partição "completa" de polímeros na rede, isto é, consideramos configurações com qualquer número de polímeros de peso molecular arbitrário, os quais podem começar e terminar em qualquer ponto da rede (Wheeler e Pfeuty (1981.a)), obtendo

$$\Xi_N(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} x^n \frac{K^m}{2^l} \Gamma_N(m,n,l) \quad (\text{II.2})$$

onde  $x$  tem o mesmo significado que em (II.1),  $(2K)^{1/2}$  é a atividade de um ponto extremo da cadeia,  $m$  é o número de polímeros,  $n$  é o número total de ligações dos  $m$  polímeros, e  $l$  é o número de polímeros de um sítio. O fator  $1/2$  pode ser entendido como corrigindo o fato de que um polímero de um sítio é um monômero ativado que pode propagar-se em duas direções, sendo que, numa cadeia mais longa o monômero do extremo tem só uma ponta livre. Este argumento, devido a Wheeler e Pfeuty (1981.a), faz plausível o fator  $1/2$ , mas a razão última para inclui-lo é o mapeamento com o modelo  $n$ -vetorial no limite  $n \rightarrow 0$  (ver apêndice A), cujo hamiltoniano é

$$H = -\tilde{\beta} \mathcal{H} = J \sum_{\langle i, j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \vec{h} \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad (\text{II.3})$$

onde  $\vec{S}$  é um vetor de  $n$  componentes normalizado a  $\sqrt{n}$

$$|\vec{S}|^2 = S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_n^2 = n$$

$J$  é o parâmetro de interação ferromagnética entre primeiros vizinhos, e  $\vec{h}$  é o campo externo.

A relação com o modelo  $n$ -vetorial (apêndice A) mostra que a diferença entre  $Y_N$  e  $\Xi_N$  está na forma de quebrar a simetria. Neste apêndice vemos que (II.2) é equivalente à função de

partição do modelo n-vetorial no limite  $n \rightarrow 0$  em presença de um campo externo e (II.1) corresponde ao mesmo modelo a campo nulo quebrando-se a simetria no contorno, já que definir os sítios onde uma única cadeia começa e termina é equivalente a fixar os spins desses sítios. Também podemos incluir um campo superficial, como faremos no tratamento do problema na rede de Bethe, o que equivale no problema direto a não definir o número de polímeros, mas estes só podem começar e terminar num ponto da superfície.

Uma informação muito útil extraída da analogia com o modelo magnético é que, se existir uma transição de fase, esta ocorre a campo nulo. Isto significa que para o estudo do comportamento crítico é suficiente trabalhar com a expressão (II.1) correspondente a uma cadeia na rede, a qual possui um só índice de soma e envolve um número muito menor de configurações que a expressão (II.2), o que facilita todos os cálculos a fazer.

O ponto crítico  $x_c$ , como veremos, corresponde a uma transição de primeira ordem em  $d=1$ , e de segunda ordem para  $d>1$ , incluindo redes fractais com dimensão fractal menor que dois, com exceção das chamadas redes quasi-lineares (curva de Koch, curvas de Koch ramificadas, etc.) de dimensão fractal maior que um, nas quais a transição de fase é de primeira ordem (Rammal et al (1984)).

Um cálculo de grande interesse no estudo do comportamento crítico de polímeros é a relação entre o comprimento de uma cadeia longa e o número médio de passos no ponto crítico, o que define o expoente universal  $\nu$

$$\langle n \rangle_N^\nu(x_c) \sim R_N \quad ; \quad N \rightarrow \infty \quad (II.4)$$

onde  $R_N$  é o comprimento da cadeia com extremos fixos no contorno, o qual diverge com  $N$  da maneira adequada, segundo a rede, e  $\langle n \rangle$  é calculado a partir de (II.1) no limite termodinâmico como

$$\langle n \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle n \rangle_N \quad ; \quad \langle n \rangle_N = x \frac{\partial \ln Y_N(x)}{\partial x} \quad (II.5)$$

A densidade de pontos ocupados pelo polímero é dada por

$$\rho = \lim_{N \rightarrow \infty} \rho_N \quad ; \quad \rho_N = \frac{\langle n \rangle_N}{N} \quad (II.6)$$

Novamente o motivo pelo qual este expoente é chamado de  $\nu$  é devido ao fato de que na analogia magnética corresponde ao expoente do comprimento de correlação  $\xi$ . Assim, todos os expoentes críticos da transição de polimerização são identificados segundo seu equivalente no modelo n-vetorial no limite  $n \rightarrow 0$ .

Para  $d=1$  em que a transição é de primeira ordem (Pfeuty e Wheeler (1983)), a densidade (II.6) salta bruscamente de  $\rho=0$  para  $x < x_c$  a  $\rho=1$  para  $x > x_c$ . Para  $d > 1$  em que o ponto crítico é de segunda ordem, a densidade de polímeros em  $x_c$  é nula, motivo pelo qual é chamada de fase diluída.

## II.2. Polímeros Auto-Interagentes

Uma generalização interessante ao problema de polimerização consiste em incluir uma interação de primeiros vizinhos entre monômeros não consecutivos na cadeia (de Gennes (1975)). Neste caso a grande função de partição correspondente a uma cadeia será

$$Y_N(x, \omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} x^n \omega^m \Gamma_N(n, m) \quad (\text{II.7})$$

onde  $n$ ,  $x$  e  $\Gamma$  têm o mesmo significado que em (II.1),  $\omega$  é o fator de Boltzmann correspondente à interação de primeiros vizinhos entre monômeros não consecutivos na cadeia e  $m$  é o número destes pares. Uma configuração típica na rede quadrada é mostrada na figura II.1.

De Gennes (1975) tratou este sistema usando a teoria fenomenológica de Landau, mas não é conhecida uma versão microscópica (hamiltoniana) deste modelo, exceto mediante um limite particular do modelo n-vetorial diluído que será tratado em detalhe neste trabalho.

Os polímeros auto-interagentes mostram, para  $d > 1$ , um ponto tricrítico conhecido como ponto  $\Theta$  no diagrama de fases (Flory (1966)), no qual passamos de uma transição de segunda ordem, chamada de fase diluída (já que a densidade de polímeros é  $\rho(x_c(\omega), \omega) = 0$ ) para  $\omega < \omega_\Theta$ , a uma transição de primeira ordem



correspondendo a uma fase colapsada para  $\omega > \omega_{\Theta}$ . No ponto tricrítico os polímeros apresentam características próprias distintas das de ambas as fases. Isto significa que o expoente  $\nu$  definido por (II.3), avaliado em  $x=x_c(\omega)$  é dado por

$$\nu = \begin{cases} \nu_d & \omega < \omega_{\Theta} \\ \nu_t & \omega = \omega_{\Theta} \\ \nu_{CH} & \omega > \omega_{\Theta} \end{cases} ; \quad (II.8)$$

onde  $\nu_d$  (ou simplesmente  $\nu$ ) é o valor do expoente para caminhadas auto-excludentes;  $\nu_t$  é chamado de expoente tricrítico; e  $\nu_{CH}$  é o expoente correspondente à fase colapsada, o qual é igual ao expoente da chamada caminhada de Hamilton (Duplantier e Davis (1988)). Esta corresponde a configurações em que o polímero percorre todos os sítios da rede, o que equivale a ter  $\rho=1$ , e é obtida a partir do modelo de polímeros auto-interagentes tomando o limite  $\omega \rightarrow \infty$ .

Considerando que  $\omega$  é uma variável tipo temperatura, podemos então definir

$$\beta = \ln(\omega) \cdot$$

Temos que as caminhadas de Hamilton correspondem ao estado fundamental  $T=0$ , enquanto que as caminhadas auto-excludentes correspondem a  $T \rightarrow \infty$  ( $\omega=1$ ).

### II.3. Polímeros na Presença de Diluição

O modelo que apresentamos foi proposto por Wheeler e Pfeuty (1981.b) para explicar a polimerização em condições de equilíbrio químico do enxofre na presença de um solvente.

O polímero é novamente representado por uma caminhada auto-excludente, mas cada sítio da rede pode estar agora ocupado por um monômero ou um solvente. Os sítios ocupados por um solvente são sítios proibidos para a caminhada; além disso, é introduzida uma interação tipo gás de rede. A grande função de partição para uma cadeia será

$$Y_N(x, y, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} x^n y^l z^m \Gamma_N(n, m, l) \quad (\text{II.9})$$

onde  $y$  é o fator de Boltzmann devido à interação primeiros vizinhos entre monômeros, estejam ou não incorporados à cadeia;  $z$  é a atividade de um monômero;  $m$  é o número de monômeros; e  $l$  é o número de pares de monômeros primeiros vizinhos.  $x$ ,  $n$  e  $\Gamma_N$  têm o mesmo significado que nos modelos já explicados.

A analogia com o modelo  $n$ -vetorial é obtida considerando o sistema monômero-solvente como um gás de rede tipo Ising, resultando assim a generalização do hamiltoniano (II.3), o chamado modelo  $n$ -vetorial diluído (Wheeler e Pfeuty (1981.b))

$$H = J \sum_{\langle i, j \rangle} \nu_i \nu_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + h \cdot \sum_i \nu_i \vec{S}_i + K \sum_{\langle i, j \rangle} \nu_i \nu_j + \Delta \sum_i \nu_i \quad (\text{II.10})$$

$\nu_i$  é uma variável de ocupação tipo Ising

$$\nu_i = \begin{cases} 1 & \text{se o sítio } i \text{ está ocupado por um monômero} \\ 0 & \text{solvente} \end{cases}$$

$J$  e  $\vec{h}$  têm o mesmo significado que em (II.3),  $K$  é o parâmetro de interação atrativa entre monômeros, e  $\Delta$  é a diferença de potenciais químicos do monômero e do solvente (estritamente (II.9) corresponde ao hamiltoniano (II.10) com  $\vec{h}=0$ ).

### II.3.a. Obtenção do Problema de Polímeros Interagentes como Caso Particular do Problema de Polímeros na Presença de Diluição

O caso de polímeros auto-interagentes descrito anteriormente pode ser obtido como caso particular do modelo diluído. Tomando o limite  $z \rightarrow 0$  em (II.9) qualquer configuração com monômeros ( $m \neq 0$ ) teria peso nulo, exceto se considerarmos também um limite adequado na atividade de polimerização  $x$ .

Se tomamos o limite  $z \rightarrow 0$  e conjuntamente tomarmos  $x \rightarrow \infty$  de maneira que  $x \cdot z = \text{cte.}$ , podemos definir

$$\tilde{x} = x z$$

assim (II.9) toma a forma

$$Y_N(\tilde{x}, y, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \tilde{x}^n y^l z^{m-n} \Gamma_N(n, m, l) \quad (\text{II.11})$$

No limite  $z \rightarrow 0$ , sobrevivem os termos com  $m=n$ , o que significa que só teremos monômeros nos sítios onde passa a cadeia, definindo

$$\alpha = \tilde{x} y$$

(II.11) se reduz a

$$Y_N(\alpha, y) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m'=0}^{\infty} \alpha^n y^{m'} \Gamma_N(n, m') \quad (\text{II.12})$$

onde  $m'$  é o número de pares de monômeros primeiros vizinhos não consecutivos na cadeia, já que o fator  $y^n$  foi absorvido pela definição de  $\alpha$ . Assim (II.12) é idêntica a (II.7) identificando  $x \rightarrow \alpha$  e  $\omega \rightarrow y$ .

Este resultado, obtido independentemente por Maez e Vanderzande (1990), indica que o modelo diluído serve também para descrever o ponto  $\Theta$ . Esta correspondência, discutida por Duplantier e Saleur (1989), foi testada nos tratamentos do problema na rede de Bethe (capítulo III) e na rede quadrada (capítulo V). No tratamento do problema em redes fractais (capítulo IV) se define, por conveniência nos cálculos, o problema de uma maneira que impossibilita testar esta relação entre os modelos.

Uma generalização imediata que surge dos modelos apresentados é o estudo de polímeros interagentes na presença de diluição. Usando (II.7) e (II.9) escrevemos a grande função de partição deste caso mais geral

$$Y_N(x, y, z, \omega) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} x^n y^l z^m \omega^k \Gamma_N(n, m, l, k) \quad (\text{II.13})$$

Uma configuração típica deste modelo é mostrada na figura II.1. Este caso será tratado na rede de Bethe (capítulo III), onde a redução a casos particulares é obtida analiticamente.

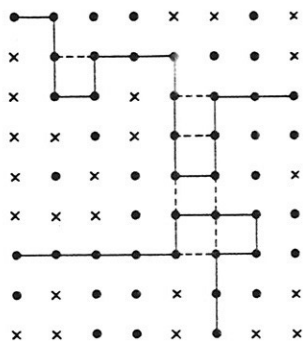


Figura II.1. Uma configuração de polímeros interagentes na presença de diluição : • monômero ; x solvente ; | ligação polimérica ; - - - interação entre primeiros vizinhos não consecutivos pertencentes a cadeias. O peso estatístico da configuração é  $x^{26} y^{64} z^{48} \omega^7$ .

#### II.4. Polímeros Sobre Aglomerados de Percolação

O problema de polímeros sobre aglomerados de percolação só será tratado neste trabalho como caso particular de um gás de rede não interagente do modelo diluído, o qual equivale ao problema de percolação de sítios.

Entretanto é interessante definir este modelo, que em certos casos apresenta um ponto tricrítico em  $d=2$ , conhecido como ponto  $\Theta'$  (Coniglio et al (1987)) e a discussão sobre a classe de universalidade a que pertencem os pontos tricríticos  $\Theta$ , de diluição e  $\Theta'$  em  $d=2$  é hoje uma pergunta em aberto.

O problema de polimerização sobre aglomerados de percolação em  $d=2$  não apresenta um ponto tricrítico nos casos mais simples de percolação de sítios e percolação de ligações. Duplantier e

Saleur (1987,1989) estudaram o problema com percolação de hexágonos na rede hexagonal e percolação de quadrados na rede quadrada, encontrando em ambos os casos um ponto tricrítico no limiar de percolação. Este ponto tricrítico, o ponto  $\Theta'$ , é identificado pelos autores com o ponto  $\Theta$ , mas esta identificação é hoje discutida (Duplantier e Saleur (1989) e referências).

Para  $2 < d < 4$  Duplantier (1988) mostrou que no limite contínuo destes modelos de percolação, o ponto tricrítico obtido pertence à mesma classe de universalidade que o ponto  $\Theta$ . Por argumentos de universalidade se espera que isto continue sendo válido em redes, mas os resultados não podem ser estendidos a  $d=2$ .

É claro das referências citadas que os métodos baseados na teoria de escala para sistemas finitos e na técnica de matriz de transferência (métodos usados neste trabalho), não fornecem resultados suficientemente precisos para distinguir o ponto  $\Theta$  do ponto  $\Theta'$ , sendo porém, úteis para esclarecer a relação entre o ponto  $\Theta$  e o ponto tricrítico de diluição em  $d=2$  (capítulo V).

Nós acreditamos que o modelo mais simples em que o ponto  $\Theta'$  é encontrado na rede quadrada corresponde a percolação de ligações tal que os sítios extremos de uma ligação ausente são sítios proibidos para a cadeia.

Este modelo possui um equivalente hamiltoniano, o limite  $n \rightarrow 0$  do seguinte modelo n-vetorial

$$H = J \sum_{\langle i, j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \gamma \sum_{\langle i, j \rangle} (S_i^{(1)})^2 (S_j^{(1)})^2 \quad (\text{II.14})$$

onde  $S_i^{(1)}$  é a componente do spin na direção arbitrária 1.

Assim, o estudo da versão diluída do hamiltoniano (II.14) poderia esclarecer o caráter dos pontos tricríticos  $\Theta$  e  $\Theta'$  e de diluição.

## CAPÍTULO III.

### POLÍMEROS NA REDE DE BETHE

Neste capítulo resolveremos os modelos para polimerização em condições de equilíbrio químico descritos no capítulo II na rede de Bethe, isto é, na região interna de uma árvore de Cayley.

Esta aproximação é chamada assim já que, para modelos simples, a solução exata nesta rede corresponde à aproximação de Bethe em redes regulares com o mesmo número de coordenação (Baxter (1982)). Ela é clássica, no sentido que fornece os mesmos expoentes que em cálculos de campo médio, mas em geral apresenta uma melhora quantitativa na construção de diagramas de fase.

A vantagem de trabalhar nesta rede é que permite tratar o problema no caso geral de polímeros interagentes com diluição, sendo possível mostrar analiticamente os casos limite de polímeros interagentes e de polímeros em solução, assim como o problema de polímeros interagentes como caso particular de polímeros em presença de diluição.

O problema de polimerização na presença de um solvente foi tratado na aproximação de campo médio por Wheeler e Pfeuty (1981.b) e na rede de Bethe por Stilck e Wheeler (1987), usando na construção dos diagramas de fase uma parametrização para os pesos estatísticos  $x$ ,  $y$  e  $z$  de (II.9) apropriada para descrever enxofre em solução, tornando difícil em alguns casos a comparação dos resultados.

Por último, para a comparação dos cálculos feitos na rede quadrada (capítulo V), se resolverá o caso de polímeros interagentes introduzindo uma anisotropia no parâmetro de interação. Este cálculo será feito numa árvore decorada, chamada árvore de Husimi (Husimi (1950)). O caso isotrópico servirá para comparar com alguns resultados obtidos na rede de Bethe.

### III.1. A Rede de Bethe

A árvore de Cayley de coordenação  $q$  (Baxter (1982)) pode ser construída tomando um sítio central que chamaremos 0 e ligando-o com  $q$  sítios, chamados de primeira geração. Cada sítio da primeira geração é conectado com  $(q-1)$  sítios que formam a segunda geração, e assim recursivamente se constrói a árvore de coordenação  $q$  e  $M$  gerações. Na figura III.1 mostramos uma árvore de Cayley com coordenação  $q=3$  e  $M=2$  gerações.

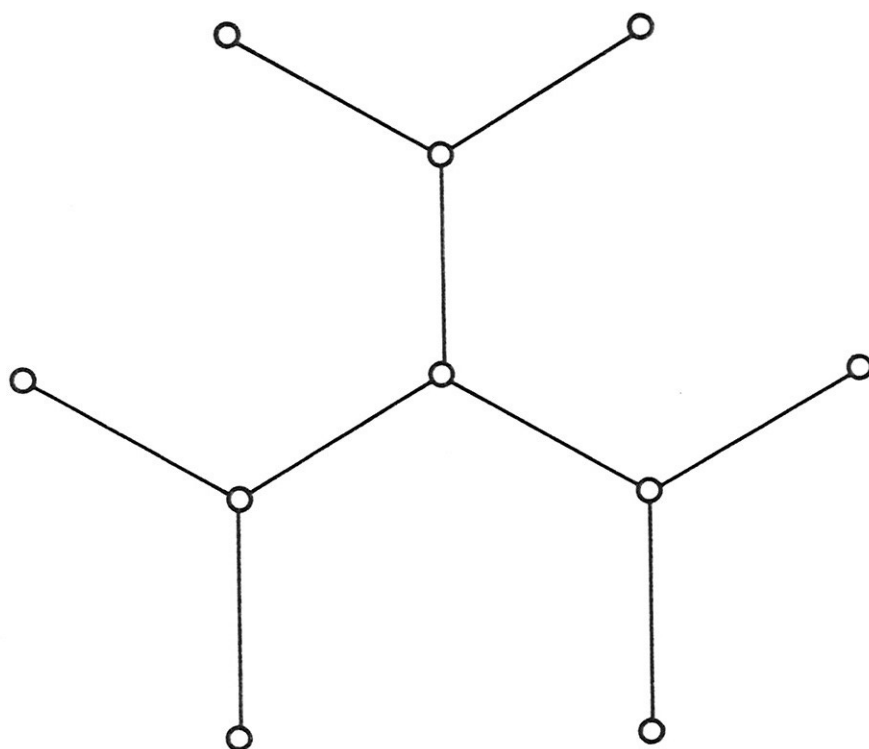


Figura III.1. Uma árvore de Cayley de coordenação  $q=3$  e  $M=2$  gerações.

A solução de modelos mecânico-estatísticos nesta árvore apresenta em geral características estranhas devido ao fato de que, no limite termodinâmico  $M \rightarrow \infty$ , o número de pontos na superfície é da mesma ordem que o número de pontos no volume. Calculando as grandezas de interesse no sítio central, a solução obtida coincide, no caso de sistemas simples com interação entre

primeiros vizinhos, com a aproximação de Bethe para redes regulares com o mesmo número de coordenação (Baxter (1982)).

As figuras foram feitas, exceto nos casos expressamente indicados, na rede de Bethe com número de coordenação  $q=3$ .

### III.2. O Problema de Polimerização

Para efetuar os cálculos, notamos que a árvore de Cayley é construída a partir de  $q$  sub-árvores de  $M$  gerações (figura III.2).

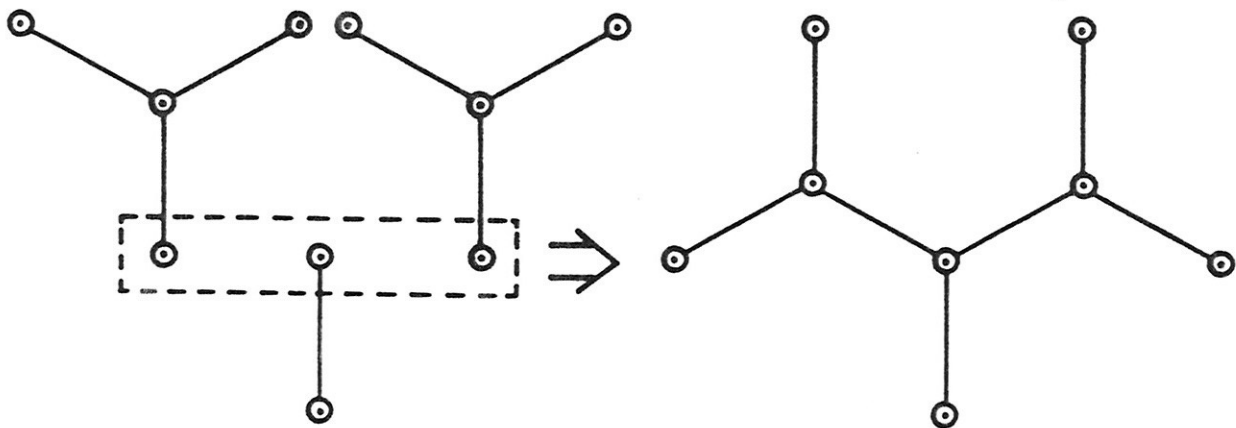
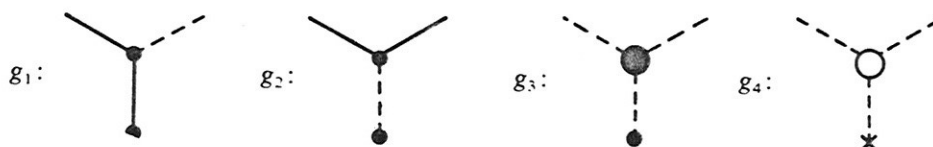


Figura III.2. Construção de uma sub-árvore com  $q=3$  e  $M=3$  partindo de duas sub-árvores com  $q=3$  e  $M=2$ .

O modelo é resolvido definindo uma função de partição parcial para cada possível configuração da raiz da sub-árvore. No caso mais geral de polimerização com diluição e interação entre cadeias é preciso definir quatro funções de partição parciais segundo a configuração da raiz:





onde

- : monômero (pertencente ou não a uma cadeia).
- | : ligação ou passo de uma cadeia.
- × : solvente.
- : monômero (não incluído numa cadeia) ou solvente.
- : monômero ou solvente.

e as condições de contorno são tais que os extremos dos polímeros só podem estar no contorno.

Seja  $g_i^{(M)}$  uma função de partição parcial, que é a soma (II.13) para todas as configurações da sub-árvore compatíveis com a raiz correspondente. Então podemos construir  $g_i^{(M+1)}$  unindo  $(q-1)$  sub-árvores de  $M$  gerações numa nova raiz. Assim obtemos quatro relações de recorrência  $g_i^{(M+1)}(\{g_j^{(M)}\})$

$$g_1^{(M+1)} = (q-1) x y z^{2/q} g_1^{(M)} (\omega g_2^{(M)} + g_3^{(M)})^{q-2} \quad (\text{III.1a})$$

$$g_2^{(M+1)} = \frac{1}{2} (q-1) (q-2) y z^{2/q} (g_1^{(M)})^2 \cdot (\omega g_2^{(M)} + g_3^{(M)})^{q-3} \quad (\text{III.1b})$$

$$g_3^{(M+1)} = z^{1/q} \left[ y z^{1/q} (g_2^{(M)} + g_3^{(M)})^{q-1} + (g_4^{(M)})^{q-1} \right] \quad (\text{III.1c})$$

$$g_4^{(M+1)} = z^{1/q} \left[ \frac{1}{2} (q-1) (q-2) (g_1^{(M)})^2 (\omega g_2^{(M)} + g_3^{(M)})^{q-3} + (g_2^{(M)} + g_3^{(M)})^{q-1} \right] + (g_4^{(M)})^{q-1} \quad (\text{III.1d})$$

A grandeza  $x$  corresponde a uma ligação na cadeia,  $y$  é o peso estatístico da interação tipo gás de rede entre monômeros. O fator  $z^{1/q}$  para cada monômero na raiz fornece o fator  $z$  correto ao unir  $q$  ligações. Finalmente, a grandeza  $\omega$  corresponde à interação de primeiros vizinhos entre monômeros não consecutivos pertencentes a cadeias.

Na primeira relação de recorrência, por exemplo, temos uma cadeia que atravessa a raiz. Esta cadeia deve vir de uma das  $(q-1)$  raízes das árvores de  $M$ -gerações, o que contribui com um fator  $(q-1)g_1$ . As outras  $(q-2)$  raízes podem ou não ter uma cadeia no sítio vizinho, o que contribui com o fator  $(\omega g_2 + g_3)^{q-2}$ . Da mesma maneira são construídas as demais relações.

Considerando que o valor crítico de  $x$  para a transição de polimerização no caso puro não interagente ( $\omega=1$  ;  $z \rightarrow \infty$ ) é  $x_c = 1/(q-1)$  (Stilck e Wheeler (1987)), torna-se conveniente definir o parâmetro  $\chi = (q-1)x$ , obtendo-se, neste limite,  $\chi_c = 1$  para todo  $q$ .

As condições iniciais são obtidas da solução exata para  $M=1$

$$\begin{aligned} g_1^{(0)} &= \frac{\chi}{q-1} y z^{2/q} \\ g_2^{(0)} &= 0 \\ g_3^{(0)} &= z^{1/q} (1 + yz^{1/q}) \\ g_4^{(0)} &= 1 + z^{1/q} \end{aligned} \tag{III.2}$$

e a função de partição para a árvore de Cayley para  $M$  genérico é construída somando sobre todas as possíveis formas de unir  $q$  sub-árvores no sítio central (figura III.3). Assim, obtemos

$$\begin{aligned} Y_M &= \frac{1}{2} q (q-1) (g_1^{(M)})^2 (\omega g_2^{(M)} + g_3^{(M)})^{q-2} + \\ &\quad (g_2^{(M)} + g_3^{(M)})^q + (g_4^{(M)})^q \end{aligned} \tag{III.3}$$

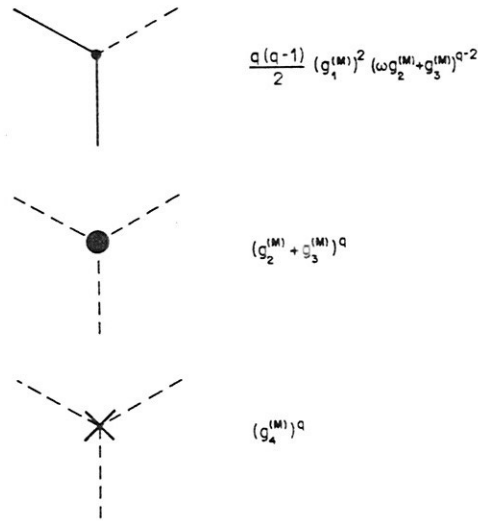


Figura III.3. Configurações na vizinhança do sítio central que contribuem à função de partição.

Podemos reduzir o número de equações definindo as razões

$$A = \frac{g_1}{g_3} \quad ; \quad B = \frac{g_2}{g_3} \quad ; \quad C = \frac{g_4}{g_3} . \quad (\text{III.4})$$

Esta definição dos parâmetros A, B e C permite estudar o problema em geral e seus casos limites, com exceção do caso  $z \rightarrow 0$ ,  $\chi \rightarrow \infty$ , em que  $g_3 \rightarrow 0$ . Este limite relaciona o caso interagente com o caso diluído, e deverá ser tratado a partir de (III.1). Notamos que o limite  $z \rightarrow 0$  com  $\chi$  finito corresponde ao caso sem relevância de ausência total de monômeros. As relações de recorrência ficam

$$A' = \chi y z^{2/q} (\omega B + 1)^{q-2} \frac{A}{D} \quad (\text{III.5a})$$

$$B' = \frac{1}{2} (q-1) (q-2) y z^{2/q} (\omega B + 1)^{q-3} \frac{A^2}{D} \quad (\text{III.5b})$$

$$C' = \frac{1}{D} \left\{ z^{1/q} \left[ \frac{1}{2} (q-1) (q-2) (\omega B + 1)^{q-3} A^2 + \right. \right. \\ \left. \left. (B + 1)^{q-1} \right] + C^{q-1} \right\} \quad (\text{III.5c})$$

onde

$$D = z^{1/q} \left[ y z^{1/q} (B + 1)^{q-1} + C^{q-1} \right] . \quad (\text{III.5d})$$

As propriedades do modelo na árvore de Cayley são obtidas da função de partição (III.3) no limite termodinâmico  $M \rightarrow \infty$ . Neste limite o vetor  $V^{(M)} = (A^{(M)}, B^{(M)}, C^{(M)})$  tende a um ponto fixo estável das relações (III.5), isto é, a matriz

$$\mathcal{M} = \frac{\partial V'}{\partial V} \Big|_{V^*} \quad ; \quad V = (A, B, C) \quad (\text{III.6})$$

deve ter todos os autovalores menores que 1.

Notamos que a função de partição se calcula iterativamente para o modelo em árvores cada vez maiores, com os parâmetros do modelo mantidos fixos. As equações de recorrência têm um caráter distinto das equações obtidas em cálculos de grupo de renormalização, que correspondem a transformar os parâmetros do sistema, deixando invariante a função de partição.

A solução na rede de Bethe é obtida estudando as propriedades do sistema no sítio central no limite termodinâmico. Assim, as densidades de monômeros, de polímeros e de sítios primeiros vizinhos não consecutivos pertencentes a polímeros são

$$\rho_m = \frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{2} q (q-1) g_1^2 (\omega g_2 + g_3)^{q-2} + (g_2 + g_3)^q \right]$$

$$\rho_p = \frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{2} q (q-1) g_1^2 (\omega g_2 + g_3)^{q-2} \right]$$

$$\rho_\omega = \frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{2} q (q-1) \omega g_1^2 g_2 (\omega g_2 + g_3)^{q-3} \right]$$

ou, usando (III.5)

$$\rho_m = \frac{1}{\Delta} \left[ \frac{1}{2} q (q-1) (\omega B + 1)^{q-2} A^2 + (B + 1)^q \right] \quad (\text{III.7a})$$

$$\rho_p = \frac{1}{\Delta} \left[ \frac{1}{2} q (q-1) (\omega B + 1)^{q-2} A^2 \right] \quad (\text{III.7b})$$

$$\rho_\omega = \frac{1}{\Delta} \left[ \frac{1}{2} q (q-1) \omega (\omega B + 1)^{q-3} A^2 B \right] \quad (\text{III.7c})$$

onde

$$\Delta = \frac{1}{2} q (q-1) (\omega B + 1)^{q-2} A^2 + (B + 1)^q + C^q \quad (\text{III.7d})$$

e as grandezas A, B, C são pontos fixos estáveis das relações (III.5).

Antes de resolver o problema mais geral, veremos como obter os casos limites de interesse a partir das equações (III.1).

### III.2.a. Casos Limites

#### III.2.a.i. Polímeros não Interagentes

Este caso corresponde a  $\omega=1$ . Notamos que somando as equações (III.1b) e (III.1c) as relações resultantes dependem de  $g_1$ ,  $(g_2+g_3)$ , e  $g_4$ , o que permite definir novas funções de partição parciais

$$\tilde{g}_1 = g_1 \quad ; \quad \tilde{g}_2 = (g_2 + g_3) \quad ; \quad \tilde{g}_3 = g_4 \quad .$$

Isto é fácil de entender, já que as funções  $g_2$  e  $g_3$  têm ambas monômeros como raiz, e sua diferença consiste em distinguir se passa ou não um polímero no sítio vizinho, o que não tem importância para  $\omega=1$ . O problema se reduz ao caso não interagente, o qual foi estudado em detalhe por Stilck e Wheeler (1987). É evidente que para  $d=1$  não existe interação atrativa.

Vemos que neste caso, que corresponde a  $q=2$ , (III.1b) é nula. Este problema também foi amplamente estudado (Pfeuty e Wheeler (1983), Stilck e Wheeler (1987)). Algumas características importantes serão discutidas no capítulo V.

### III.2.a.ii. Polímeros Interagentes sem Diluição

Este caso é obtido tomando o limite  $z \rightarrow \infty$ ; teremos assim só monômeros na rede. As equações (III.1) ficam

$$\frac{g_1^{(M+1)}}{y z^{2/q}} = \chi g_1^{(M)} (\omega g_2^{(M)} + g_3^{(M)})^{q-2}$$

$$\frac{g_2^{(M+1)}}{y z^{2/q}} = \frac{1}{2} (q-1) (q-2) (g_1^{(M)})^2 (\omega g_2^{(M)} + g_3^{(M)})^{q-3}$$

$$\frac{g_3^{(M+1)}}{y z^{2/q}} = (g_2^{(M)} + g_3^{(M)})^{q-1} + o(1/z^{1/q})$$

$$\frac{g_4^{(M+1)}}{y z^{2/q}} = o(1/z^{1/q}) .$$

Em primeira ordem em  $z^{-1}$  a equação para  $g_4$  é nula, e as três equações restantes podem ser reduzidas definindo

$$A = \frac{g_1}{g_3} \quad ; \quad B = \frac{g_2}{g_3} \quad \text{(III.8)}$$

sendo as relações de recorrência para A e B dadas por

$$A' = \chi A \frac{(\omega B + 1)^{q-2}}{(B + 1)^{q-1}} \quad \text{(III.9a)}$$

$$B' = \frac{1}{2} (q-1) (q-2) A^2 \frac{(\omega B + 1)^{q-3}}{(B + 1)^{q-1}}. \quad (\text{III.9b})$$

Neste caso, temos para as densidades

$$\rho_p = \frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{2} q (q-1) g_1^2 (\omega g_2 + g_3)^{q-2} \right]$$

$$\rho_\omega = \frac{1}{Y} \left[ \frac{1}{2} q (q-1) \omega g_1^2 g_2 (\omega g_2 + g_3)^{q-3} \right]$$

e claramente,  $\rho_m=1$  neste caso. Escrevemos as densidades usando (III.9)

$$\rho_p = \frac{1}{\Delta} \left[ \frac{1}{2} q (q-1) A^2 (\omega B + 1)^{q-2} \right] \quad (\text{III.10a})$$

$$\rho_\omega = \frac{1}{\Delta} \left[ \frac{1}{2} q (q-1) \omega A^2 B (\omega B + 1)^{q-3} \right] \quad (\text{III.10b})$$

onde

$$\Delta = \frac{1}{2} q (q-1) A^2 (\omega B + 1)^{q-2} + (B + 1)^q. \quad (\text{III.10c})$$

Estas equações apresentam um ponto fixo correspondente à fase não polimerizada  $A_{np}=0$  ;  $B_{np}=0$  , obtendo-se de (III.6)

$$M_{np} = \begin{bmatrix} \chi & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

resultando em  $\lambda_{np} = \chi$  . A condição limite de estabilidade da fase não polimerizada é dada por  $\lambda_{np}=1 \Rightarrow \chi_{np}(\omega)=1$ .

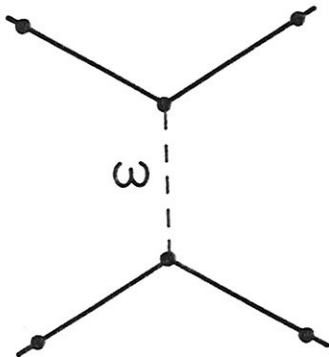
O fato de ser  $\chi(\omega)$  independente do valor de  $\omega$  é devido à não existência de caminhos fechados nesta rede, o que torna impossíveis auto-interações na cadeia (figura III.4.a). Assim, quando nos aproximamos da linha crítica vindos da região correspondente à fase polimerizada, vemos que as densidades definidas em (III.10) se comportam como

$$\rho_p \sim A^2 \rightarrow 0 \quad ; \quad \chi \rightarrow \chi(\omega)$$

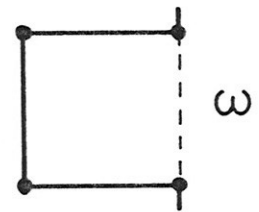
$$\rho_\omega \sim A^2 B \rightarrow 0 \quad ; \quad \chi \rightarrow \chi(\omega)$$

$$\frac{\rho_\omega}{\rho_p} \sim B \rightarrow 0 \quad ; \quad \chi \rightarrow \chi(\omega)$$

Numa aproximação algo mais sofisticada, chamada de rede de Husimi (Husimi (1950)), na qual os únicos caminhos fechados permitidos são quadrados elementares, já é possível ter uma cadeia auto-interagente, como mostramos na figura III.4.b. Como veremos na seção III.3.a, no tratamento do problema na rede de Husimi, perto da linha crítica, sobre a qual os valores de  $\rho_p$  e  $\rho_\omega$  são nulos, o quociente  $\rho_p / \rho_\omega$  permanece finito devido às contribuições de auto-interação, e a linha crítica de segunda ordem, tal como nas redes fractais e quadrada, depende de  $\omega$  :  $\chi(\omega) \neq \text{cte.}$



a. Única interação possível entre cadeias permitidas na rede de Bethe.



b. Auto-interação de um polímero em um quadrado.

Figura III.4.



Os pontos fixos correspondentes à fase polimerizada ( $A_p, B_p \neq 0$ ) são soluções não triviais de (III.9), obtendo-se

$$A_p = \left[ \frac{2 (B_p + 1)^{q-1} B_p}{(q-1) (q-2) (\omega B_p + 1)^{q-3}} \right]^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

onde  $B_p$  é calculado a partir de (III.9a) como uma raiz positiva do polinômio de grau  $(q-1)$

$$P(B) = (B + 1)^{q-1} - \chi (\omega B + 1)^{q-2} . \quad (\text{III.12})$$

Sobre a linha de estabilidade da fase não polimerizada  $\chi=1$ , o termo de ordem zero em  $P(B)$  é nulo, e um dos pontos fixos dados por (III.12) se iguala ao ponto fixo não polimerizado com autovalor 1.

Para o estudo da estabilidade, consideramos  $P(B)$  na vizinhança de  $\chi=1$ . Assim, em primeira ordem em  $\varepsilon \equiv (\chi-1)$  tem-se que

$$B_p^{(1)} = \frac{\varepsilon}{(q-1) - (q-2) \omega} \quad ; \quad \lambda_p = 1 - 2 \varepsilon$$

onde  $B_p^{(1)}$  é a raiz de  $P(B)$  que se anula em  $\chi=1$ . Deve se ter  $\varepsilon > 0$  para cumprir a condição  $\lambda_p < 1$ , e para que  $B_p^{(1)}$  seja positivo  $\omega$  deve satisfazer:  $\omega < (q-1)/(q-2)$ . Isto indica que as linhas de estabilidade de ambas as fases coincidem para  $\omega < (q-1)/(q-2)$ , identificando-se esta com uma linha de transição de segunda ordem. No ponto  $\omega = (q-1)/(q-2)$  vemos que o termo de ordem um em  $P(B)$  também é nulo, havendo uma terceira solução que se torna indistinguível de  $B_{np}$  e  $B_p^{(1)}$ . Este ponto em que as linhas de estabilidade deixam de ser coincidentes, ou equivalentemente, o ponto em que três pontos fixos coincidem com autovalor igual à unidade, é identificado como o ponto tricrítico  $\Theta$

$$\chi_\Theta = 1 \quad ; \quad \omega_\Theta = \frac{(q-1)}{(q-2)} . \quad (\text{III.13})$$

No ponto  $\Theta$  a transição de polimerização passa de segunda ordem a primeira ordem para valores crescentes de  $\omega$ , definindo a condição  $\lambda=1$  as linhas de estabilidade de cada fase. Deve-se então calcular a linha de transição pela condição de igualdade das energias livres, ou equivalentemente, fazendo uma construção de Maxwell.

A não existência de outros pontos fixos fisicamente aceitáveis foi testada numericamente para vários valores de  $q$ . Em particular, para coordenação  $q=3$ , o polinômio (III.12) é de segundo grau, sendo possível encontrar a linha de estabilidade da fase polimerizada na região de primeira ordem analiticamente. De (III.12) com  $q=3$  temos

$$B_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \chi \omega - 2 \pm \left[ (\chi \omega - 2)^2 + 4 (\chi - 1) \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{III.14})$$

e os autovalores de  $M$  são

$$\lambda_{\pm}^2 - \frac{1}{(B_{\pm} + 1)^2} \left[ \chi (\omega B_{\pm} + 1) - 2 B_{\pm} (B_{\pm} + 1) \right] \lambda - 2 \chi \frac{B_{\pm} (\omega - 1)}{(B_{\pm} + 1)^3} = 0 \quad (\text{III.15})$$

Na figura III.5 mostramos  $\lambda$  vs.  $\chi$  a  $\omega = \text{cte.}$  para as três soluções de  $B$  no caso  $q=3$ ;  $\omega = 3 > \omega_{\Theta}$ .

A linha de estabilidade da fase polimerizada é dada pela condição  $\lambda_{+} = 1$

$$\chi_p = \frac{4 (\omega - 1)}{\omega^2} \quad ; \quad \omega > \omega_{\Theta} = 2 \quad (\text{III.16})$$

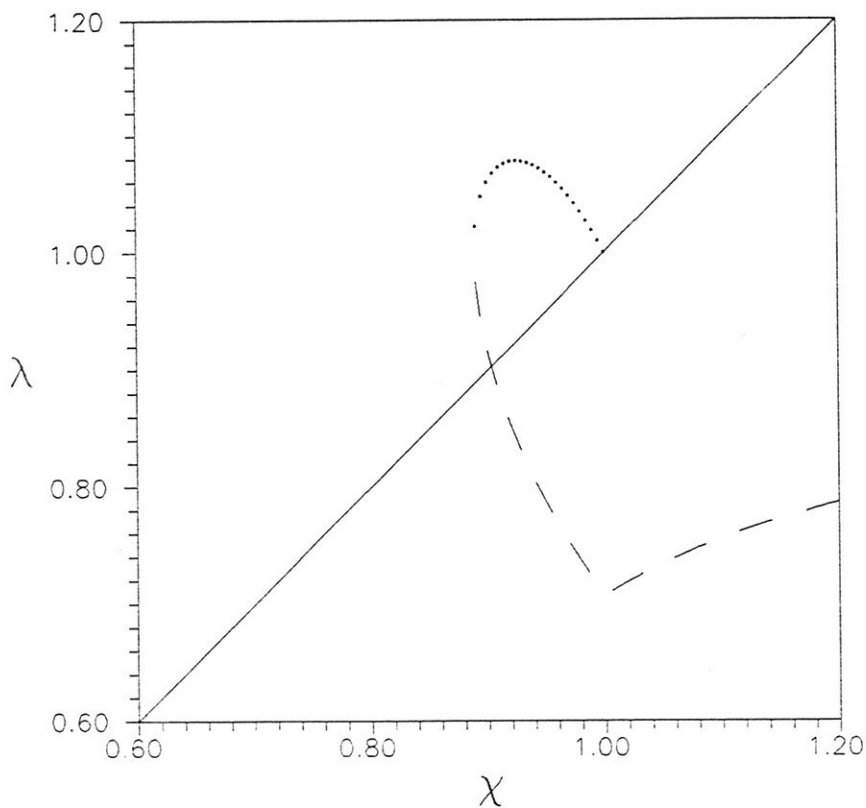


Figura III.5. Gráfico do maior autovalor correspondente às três soluções de B encontradas no caso interagente em função de  $\chi$  a  $\omega = \text{cte.} = 3$ . —  $\lambda = \lambda_{np}$  ; - - -  $\lambda = \lambda_+$  ; . . .  $\lambda = \lambda_-$

A linha de transição de fase é calculada usando a densidade de polímeros no sítio central (III.10a). Na fase não polimerizada  $\rho_p$  é igual a zero e na fase polimerizada, usando (III.9) e (III.16), obtemos

$$\ln(\chi(\rho_p)) = \ln \left[ \frac{(B(\rho_p) + 1)^{q-1}}{(\omega B(\rho_p) + 1)} \right] \quad (\text{III.17})$$

e a linha de primeira ordem é obtida pela regra das áreas

calculando  $\int \ln(x) d\rho_p$  a  $\omega = \text{cte}$ . O diagrama de fases é mostrado na figura III.6.

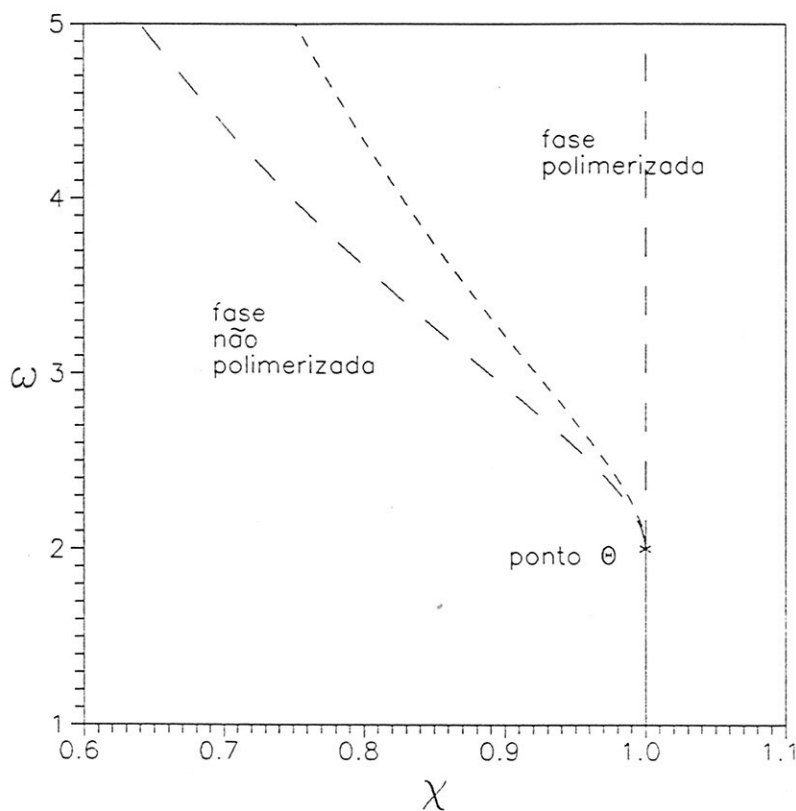


Figura III.6. Diagrama de fases  $\omega$  vs.  $\chi$  para polímeros interagentes. — transição de segunda ordem ; - - transição de primeira ordem ; — — linhas de estabilidade (espinoidais) de ambas as fases.

### III.2.a.iii. Caso Puro Interagente como Limite do Caso Diluído não Interagente

Mostraremos que, no limite

$$\omega = 1 \quad ; \quad z \rightarrow 0 \quad ; \quad \chi \rightarrow \infty \quad ; \quad \chi z = \text{cte.}$$

as equações (III.1) se reduzem as relações (III.9). Tomando  $\omega=1$  em (III.1) definimos

$$h_1 = z^{(q-2)/2q} g_1 \quad ; \quad h_2 = z^{-1/q} (g_2 + g_3) \quad ; \quad h_3 = g_4$$

as relações de recorrência para as funções  $h_i$  são

$$h_1' = \alpha h_1 h_2^{q-2}$$

$$h_2' = \frac{1}{2} (q-1) (q-2) y h_1^2 h_2^{q-3} + h_3^{q-1} + O(z)$$

$$h_3' = \frac{1}{2} (q-1) (q-2) h_1^2 h_2^{q-3} + h_3^{q-1} + O(z)$$

onde  $\alpha \equiv \chi y z$ .

Estas equações são as correspondentes ao caso não diluído, mas foram construídas de uma maneira distinta das equações (III.9). Definimos, então, novas funções  $f_i$  como combinação linear das funções  $h_i$

$$f_1 = h_1 \quad ; \quad f_2 = \frac{h_2 - h_3}{y - 1} \quad ; \quad f_3 = \frac{y h_3 - h_2}{y - 1}$$

cujas relações de recorrência são

$$f_1' = \alpha f_1 (y f_2 + f_3)^{q-2} \tag{III.18a}$$

$$f_2' = \frac{1}{2} (q-1) (q-2) f_1^2 (y f_2 + f_3)^{q-3} \tag{III.18b}$$

$$f_3' = (f_2 + f_3)^{q-1} . \tag{III.18c}$$

Reduzindo o número de equações da maneira usual

$$A = \frac{f_1}{f_3} \quad ; \quad B = \frac{f_2}{f_3}$$

as novas relações de recorrência ficam

$$A' = \alpha A \frac{(yB + 1)^{q-2}}{(B + 1)^{q-1}} \quad (\text{III.19a})$$

$$B' = \frac{1}{2} (q-1) (q-2) A^2 \frac{(yB + 1)^{q-3}}{(B + 1)^{q-1}} . \quad (\text{III.19b})$$

Identificando  $\alpha$  com  $\chi$  e  $y$  com  $\omega$  as equações (III.19) são idênticas às equações (III.9).

### III.2.b. Estudo dos Pontos Tricríticos e Diagramas de Fases.

Retomamos o problema geral de polímeros interagentes na presença de diluição. Devemos estudar os pontos fixos das relações (III.5), correspondendo à fase não polimerizada (aqueles com  $A=B=0$ ), e à fase polimerizada (aqueles que tiverem alguns destes parâmetros não nulos).

Consideramos os pontos fixos da fase não polimerizada. Tomando  $A_{np}=B_{np}=0$  em (III.5) obtemos para  $C_{np}$

$$z^{1/q} C_{np}^q - C_{np}^{q-1} + y z^{2/q} C_{np} - z^{1/q} = 0 . \quad (\text{III.20})$$

a matriz  $M$  neste ponto fixo será

$$\begin{bmatrix} \frac{\chi y z^{1/q}}{y z^{1/q} + C_{np}^{q-1}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{(q-1) C_{np}^{q-1} (1 - y z^{1/q})}{z^{1/q} (y z^{1/q} + C_{np}^{q-1})^2} & \frac{(q-1) C_{np}^{q-2} (y-1)}{(y z^{1/q} + C_{np}^{q-1})^2} \end{bmatrix}$$

Os autovalores não nulos serão

$$\lambda_{gr} = \left. \frac{\partial C'}{\partial C} \right|_{\mathbf{V}_{np}} = \frac{(q-1)(y-1) C_{np}^{q-2}}{(y z^{1/q} + C_{np}^{q-1})^2} \quad (\text{III.21})$$

$$\lambda_{np} = \left. \frac{\partial A'}{\partial A} \right|_{\mathbf{V}_{np}} = \frac{\chi y z^{1/q}}{y z^{1/q} + C_{np}^{q-1}} \quad (\text{III.22})$$

$\lambda_{gr}$  é o autovalor correspondente ao bem conhecido problema do gás de rede tipo Ising (Baxter (1982), Stilck e Wheeler (1987)) e não o estudaremos em detalhe.

O autovalor  $\lambda_{np}$  é função de  $\chi$  e dá o limite de estabilidade da fase não polimerizada. Notamos que, analogamente ao que ocorre no caso não diluído,  $\lambda_{np}$  é independente de  $\omega$ . A condição de estabilidade  $\lambda_{np}=1$  em (III.22) resulta em

$$C_{np}^{q-1} = (\chi-1) y z^{1/q} \quad (\text{III.23})$$

e substituindo em (III.20) obtemos

$$z_{np} = \frac{[1 + (\chi-1) y]^{q-1}}{(\chi-1) \chi^{q-1} y^q} \quad (\text{III.24})$$

Vemos que, no caso puro  $z \rightarrow \infty$  recuperamos  $\chi_{np}=1$ . O mesmo valor é obtido para  $\alpha \equiv \chi y z$  no limite  $z \rightarrow 0$ ;  $\chi \rightarrow \infty$ ;  $\chi z = \text{cte}$ .

Para o estudo da fase polimerizada, procuramos pontos fixos  $A_p, B_p, C_p$  não nulos. Das equações (III.5) temos

$$A_p = \left[ \frac{2 \chi B_p (\omega B_p + 1)}{(q-1)(q-2)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.25})$$

$$C_p = \left\{ y z^{1/q} \left[ \chi (\omega B_p + 1)^{q-2} - (B_p + 1)^{q-1} \right] \right\}^{1/(q-1)} \quad (\text{III.26})$$

onde  $B_p$  é uma raiz positiva do polinômio de grau  $(q-1)^2$

$P(B) =$

$$\chi^{q-1} y^q z (\omega B + 1)^{(q-1)(q-2)} \left[ \chi (\omega B + 1)^{q-2} - (B+1)^{q-1} \right] - \left[ \chi (y + B) (\omega B + 1)^{q-2} - (y - 1)(B + 1)^{q-1} \right]^{q-1} \quad (\text{III.27})$$

$P(B)$  é um polinômio de grau 4 para o menor valor de interesse do número de coordenação  $q=3$ , o que dificulta um estudo analítico como no caso não diluído, mas podemos analisar (III.27) sobre a superfície de estabilidade da fase não polimerizada (III.24). Vemos que, sobre esta superfície o termo constante em  $P(B)$  é nulo, logo temos uma raiz  $B_p$  que se anula sobre a linha de estabilidade da fase não polimerizada, com autovalor  $\lambda_p=1$ . Como no caso não diluído, procuramos os pontos tricríticos como os pontos em que o zero seja uma raiz de multiplicidade dois de  $P(B)$ , obtendo

$$\omega_{TC} = \frac{(q-1)}{(q-2)} \frac{\chi^2 - (q-2)(y-1)(\chi-1)}{y\chi^2 - (y-1)[q(\chi-1) + 1]} \quad (\text{III.28})$$

onde  $z_{TC}(\chi, y)$  é dado por (III.24).

Notamos que os casos particulares tratados podem ser obtidos tomando os limites correspondentes em (III.24) e (III.28). Assim temos que, para  $z \rightarrow \infty \Rightarrow \chi \rightarrow 1$ , recuperamos o ponto  $\Theta$

$$\omega_{TC} \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \frac{(q-1)}{(q-2)} \left[ 1 - \frac{(y-1)}{(y z^{1/q})^2} + O(1/z^{3/q}) \right] = \omega_{\Theta} + O(1/z^{2/q}),$$

tomando o limite  $z \rightarrow 0$ ,  $\chi \rightarrow \infty$ ,  $\alpha \equiv \chi y z$  temos

$$\alpha_{TC} = 1 \quad ; \quad \omega_{TC} = \frac{q-1}{q-2} \frac{1}{y} + O(\chi^{-1}) \Rightarrow (\omega y)_{TC} = \frac{q-1}{q-2} = \omega_{\Theta}.$$

O ponto tricrítico de diluição é obtido de (III.28) tomando  $\omega_{TC}=1$

$$\chi_{TC} = \frac{1}{(q-2)y - (q-1)} + 1.$$



Esta expressão corresponde à fórmula (5.16) do trabalho de Stilck e Wheeler (1987) se identificamos  $\chi$  com  $(q-1)K_p$  e  $y$  com  $\omega_y$ .

Notamos também que no caso  $y=1$ , em que o gás de rede é não interagente, a expressão (III.28) se reduz a  $\omega_{TC}=\omega_{\Theta}$  e o ponto tricrítico de diluição desaparece. Para  $\omega_{TC}=1$  existe ponto tricrítico só para  $y \geq y_{\Theta}=(q-1)/(q-2)$ , onde a igualdade corresponde ao limite  $z \rightarrow 0$ ,  $\chi \rightarrow \infty$ .

O cálculo dos autovalores da matriz  $M$  e o estudo da estabilidade destes, o que permite construir os diagramas de fase, devem ser feitos numericamente devido à complexidade das equações.

Resulta conveniente usar nos diagramas de fase, em substituição da fugacidade, a fração de atividade

$$\zeta = \frac{z}{(1+z)} \quad (\text{III.29})$$

que toma valores no intervalo  $[0,1]$ .

Na figura III.7 se mostra a curva  $\zeta_{TC}$  vs.  $y$  para  $\omega=1$ ,  $\omega=1.5$  e  $\omega=1.999$ . Notamos que, para  $\omega=2$ , temos que  $\zeta_{TC}=1$  independentemente do valor de  $y$ , e o ponto  $\zeta_{TC}=0$  é identificado com o ponto  $\Theta$ . A linha tricrítica nas grandezas  $\omega_{TC}$  vs.  $\zeta$  com  $y=\text{cte}$ . é mostrada na figura III.8;  $\omega_{TC}=1$  é alcançada só para  $y \geq (q-1)/(q-2)$ . O ponto  $\Theta$  e o ponto tricrítico de diluição pertencem à mesma linha tricrítica.

Para a construção dos diagramas de fase procedemos ao estudo das linhas de estabilidade dos pontos fixos de ambas as fases. Quando estas são coincidentes, a transição é de segunda ordem e a linha de estabilidade é a linha de transição. No ponto tricrítico, as linhas de estabilidade de ambas as fases se separam e são identificadas com as curvas espinoidais, características das transições de primeira ordem. A linha de transição deve ser calculada usando a regra das áreas, efetuando a integral  $\int \ln(x) d\rho_p$  mantendo  $y, z, \omega$  constantes.

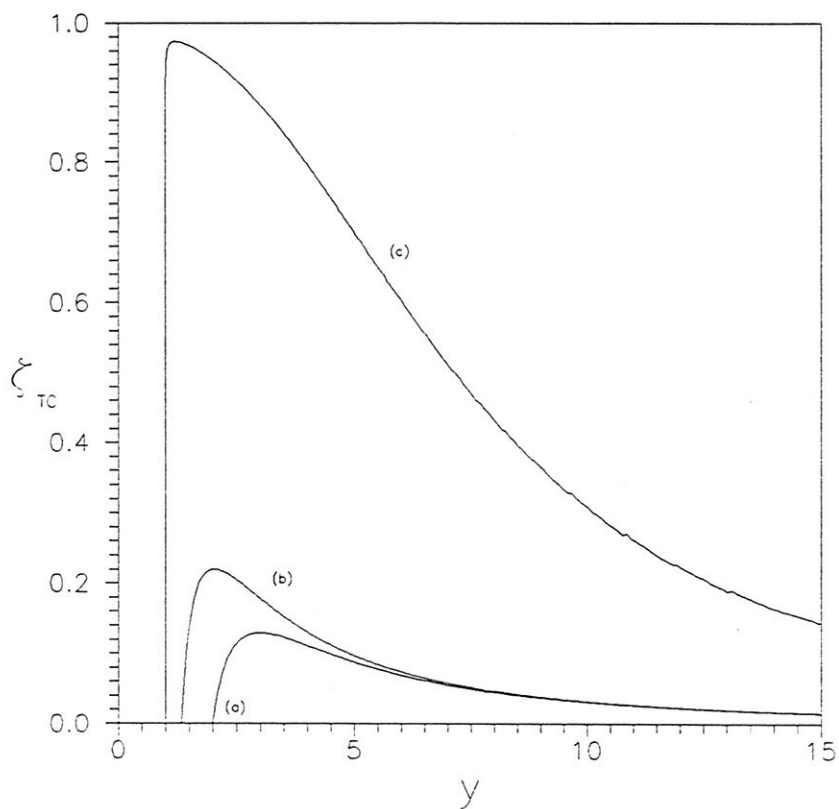


Figura III.7. Linha de pontos tricríticos  $\zeta_{Tc}$  vs.  $y$  a  $\omega = \text{cte.}$   
 (a)  $\omega = 1$  (caso não interagente). (b)  $\omega = 1.5$  (c)  $\omega = 1.999$   
 ( $\omega = 2 = \omega_{\Theta}$  corresponde a  $\zeta_{Tc} = 1$ , independente do valor de  $y$ ).

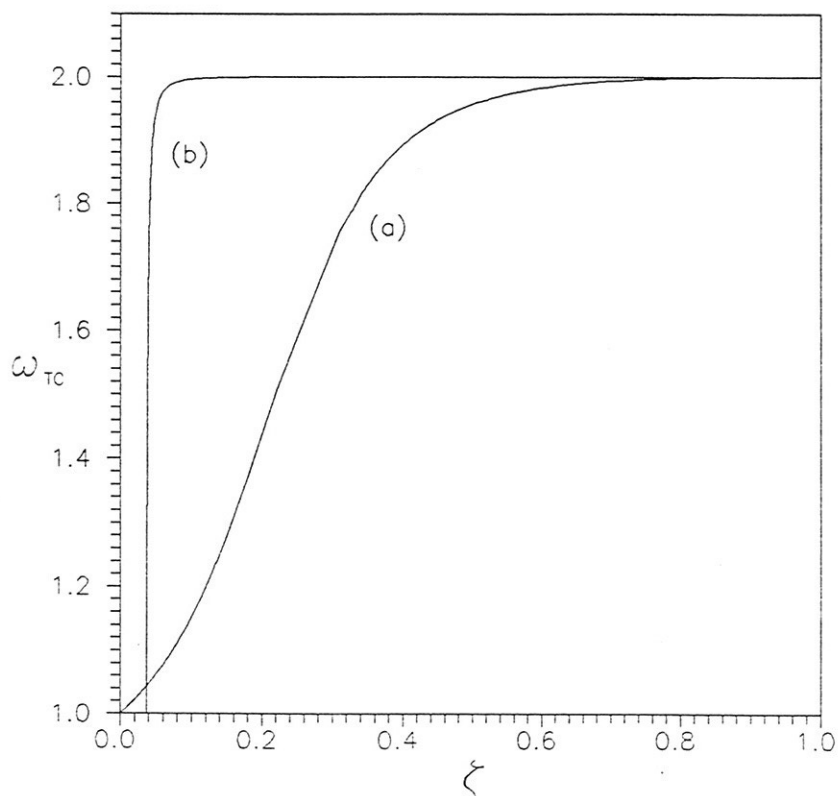


Figura III.8. Linha de pontos tricríticos  $\omega_{TC}$  vs.  $\zeta$  a  $y = \text{cte.}$   
 (a)  $y = y_{gr} = (q/q-2)^2 = 9$ . (b)  $y = (q-1)/(q-2) = y_{\Theta}$ .

Na figura III.9 vemos três curvas de  $\chi$  vs.  $\rho_p$  calculadas com  $\omega < \omega_{TC}$ ;  $\omega = \omega_{TC}$ ; e  $\omega > \omega_{TC}$  respectivamente. Na curva correspondente a  $\omega > \omega_{TC}$  observamos uma região termodinamicamente instável, característica das transições de primeira ordem em aproximações deste tipo. O diagrama de fase  $\omega$  vs.  $\chi$  com  $\zeta = \text{cte.}$  é mostrado na figura III.10 para três valores de  $\zeta$ .  $\zeta = 1$  corresponde ao caso não diluído;  $\zeta = .065$  e  $\zeta = .055$  que corresponde a  $\omega_{TC} = 1$ . Também incluímos a linha de pontos tricríticos que une estes dois casos particulares. Curvas de  $\omega$  vs.  $\rho_p$  são mostradas na figura III.11.

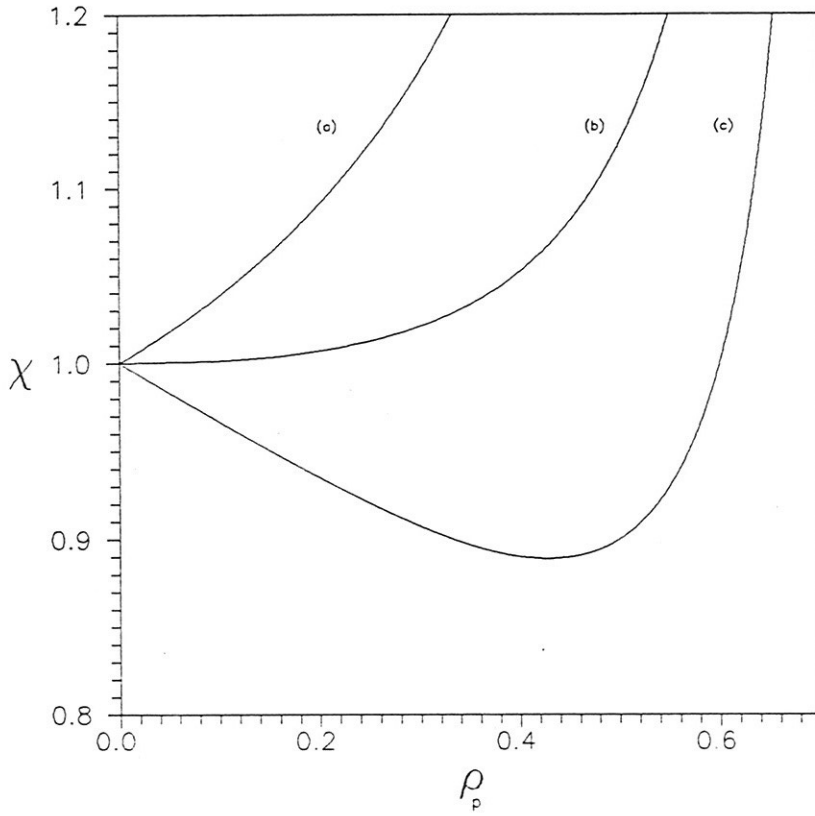


Figura III.9. Curvas de  $\chi$  vs.  $\rho_p$  para  $\zeta=1$  e  $\omega=\text{cte}$ .  
 (a)  $\omega=1 < \omega_{Tc}$  (b)  $\omega=2 = \omega_{Tc}$  (c)  $\omega=3 > \omega_{Tc}$ .

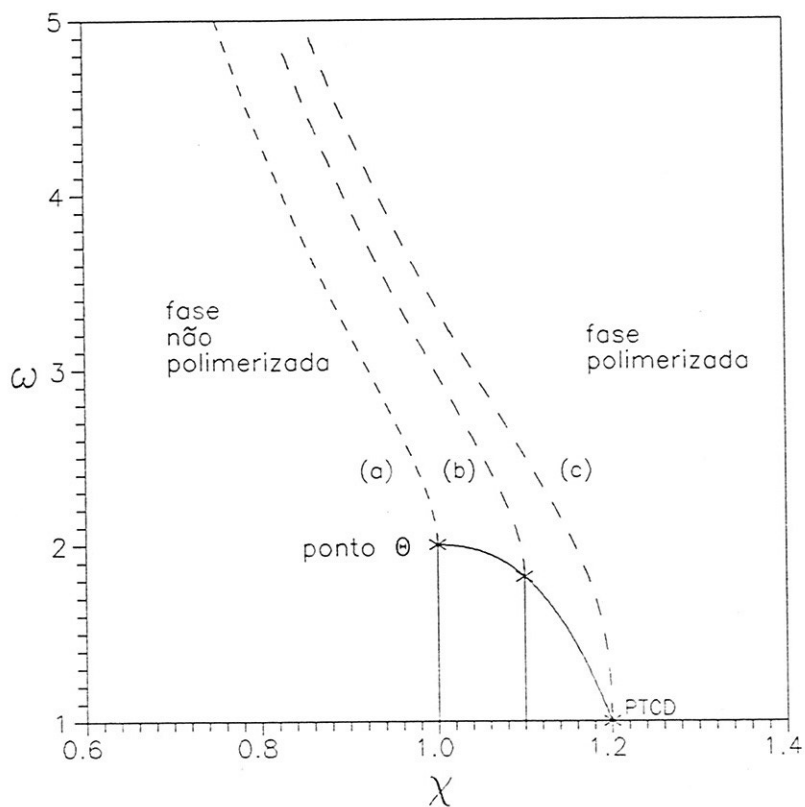


Figura III.10. Diagrama de fases no plano  $\omega$ - $\chi$  com  $y = \text{cte.} = 7$  e  $\zeta = \text{cte.}$  (a)  $\zeta = 1$  (b)  $\zeta = .065$  (c)  $\zeta = .055$  ( $\omega_{TC} = 1$ ). Também mostramos a linha de pontos tricríticos que liga o ponto  $\Theta$  ao ponto tricrítico de diluição.

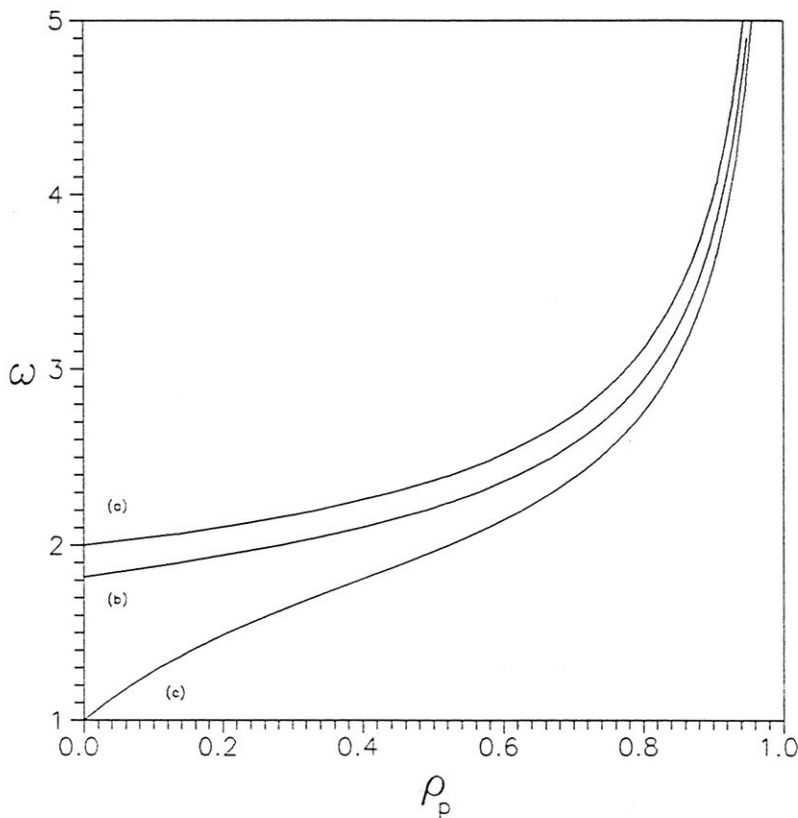


Figura III.11. Curvas de  $\omega$  vs.  $\rho_p$  com os mesmos valores de  $\gamma$  e  $\zeta$  que na figura III.10.

### III.3. Polímeros Interagentes na Rede de Husimi

Estudaremos o problema de polímeros interagentes com anisotropia, isto é, com  $\omega_x \neq \omega_y$ . Devido às características da árvore de Cayley, não temos uma maneira clara de definir duas direções perpendiculares, o que dificulta a colocação deste problema na rede de Bethe.

A generalização mais simples que permite definir naturalmente duas direções ortogonais é a chamada árvore de Husimi (Husimi(1950)), na qual, os elementos básicos, ao invés de serem linhas como na árvore de Cayley, são quadrados. Assim definimos árvores com um número  $\sigma$  de quadrados em cada sítio, o que

corresponde a um número de coordenação  $q=2\sigma$ . Na figura III.12 se mostra uma árvore de Husimi com  $\sigma=2$  e duas gerações. A existência de caminhos fechados nesta rede é importante no problema de polímeros, já que permite ter cadeias auto-interagentes, as quais fazem com que a linha de transição de segunda ordem não seja a  $x=cte$ .

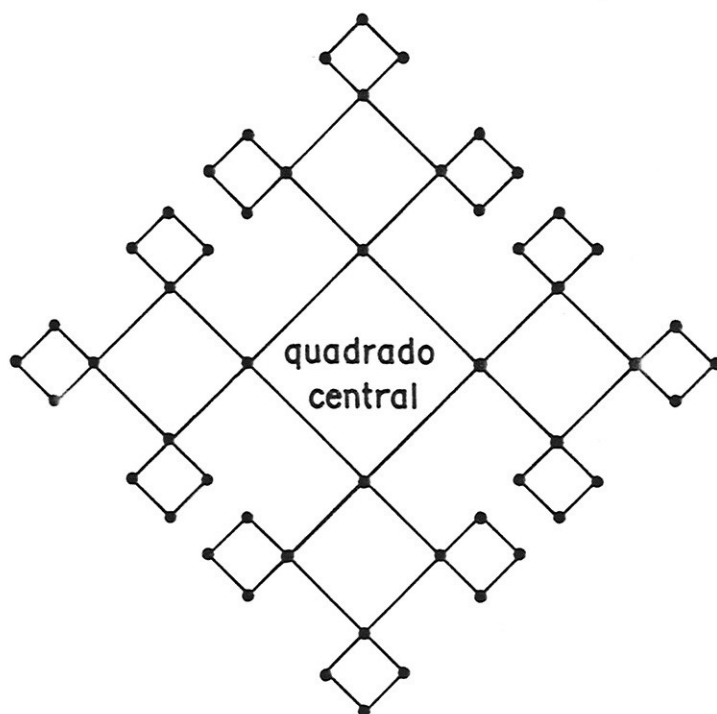


Figura III.12. Uma árvore de Husimi de coordenação  $q=4$  ( $\sigma=2$ ) e  $M=2$  gerações.

Como na árvore de Cayley, no limite termodinâmico o número de sítios na superfície cresce da mesma maneira que o número de sítios no volume, portanto as propriedades do modelo devem ser estudadas na região central, eliminando assim os efeitos de superfície, chamamos à solução assim obtida de solução na rede de Husimi.

O interesse deste cálculo é para posterior comparação com os resultados que se apresentarão no capítulo V para o mesmo modelo na rede quadrada, e assim trabalharemos tomando  $\sigma=2 \Rightarrow q=4$ . O estudo do caso isotrópico permitirá mostrar que a dependência da curva de segunda ordem com o parâmetro  $\omega$  é devida à possibilidade

de existência de polímeros com auto-interações.

Por simplicidade na definição do modelo, introduzimos a interação entre cadeias só para polímeros com ligações no mesmo quadrado. Seguindo os passos feitos no tratamento do problema na árvore de Cayley, definimos três funções de partição parciais:  $g_1$  para configurações com uma cadeia que atravessa a raiz;  $g_2$  para configurações com um polímero que passa pela raiz sem atravessá-la;  $g_3$  no caso que não passe uma cadeia pela raiz. Assim, obtemos as seguintes relações de recorrência para as funções de partição parciais

$$g'_1 = x g_1 \left[ 2 (g_2 + g_3)^2 + 2 x (g_2 + g_3) g_3 + (\omega_x + \omega_y) x^2 g_3^2 + (\omega_x^2 + \omega_y^2) x g_1^2 \right] \quad (\text{III.30a})$$

$$g'_2 = x^2 g_1^2 \left[ g_2 + g_3 + (\omega_x + \omega_y) x g_3 \right] \quad (\text{III.30b})$$

$$g'_3 = (g_2 + g_3)^3 + 2 x g_1^2 (g_2 + g_3) + x^2 g_1^2 g_3 \quad (\text{III.30c})$$

definindo

$$A = \frac{g_1}{g_3} \quad ; \quad B = \frac{g_2}{g_3}$$

obtemos as novas relações de recorrência

$$A' = x \frac{A}{D} \left[ 2 (B + 1)^2 + 2 x (B + 1) + (\omega_x + \omega_y) x^2 + (\omega_x^2 + \omega_y^2) x A^2 \right] \quad (\text{III.31a})$$

$$B' = x^2 \frac{A^2}{D} \left[ B + 1 + (\omega_x + \omega_y) x \right] \quad (\text{III.31b})$$



onde

$$D = (B + 1)^3 + x A^2 \left[ 2 (B + 1) + x \right] \quad (\text{III.31c})$$

O ponto fixo correspondente à fase não polimerizada é dado por  $A_{np}=0$  ;  $B_{np}=0$  , obtendo-se para o autovalor

$$\lambda_{np} = x \left[ 2 + 2x + (\omega_x + \omega_y) x^2 \right]$$

e a condição de estabilidade  $\lambda_{np}=1$  dá

$$\omega_y = \frac{1 - 2x - 2x^2 - \omega_x x^3}{x^3} \quad (\text{III.32})$$

Notamos que, nesta aproximação, ao contrário do que ocorre na aproximação de Bethe, a linha de estabilidade da fase não polimerizada depende de  $\omega$  (ver seção III.3.a).

A fase polimerizada estará caracterizada pelos pontos fixos não triviais das relações (III.31)

$$A_p = \left[ \frac{B_p (B_p + 1)^3}{x \left[ x^2 (\omega_x + \omega_y) + x - 2 B_p (B_p + 1) \right]} \right]^{1/2} \quad (\text{III.33})$$

e  $B_p$  é uma raiz positiva do polinômio de grau 4 resultante da substituição de (III.33) em (III.31a) e (III.31c). Os coeficientes são dados por

$$C_0 = x^4 (\omega_x + \omega_y)^2 + 3 x^3 (\omega_x + \omega_y) + 2 x^2 (\omega_x + \omega_y + 1) - x (\omega_x + \omega_y - 2) - 1$$

$$C_1 = 2 x^3 (\omega_x + \omega_y) + 2 x^2 (\omega_x + \omega_y + 1) - 3 x (\omega_x + \omega_y) + \omega_x^2 + \omega_y^2 - 8$$

$$C_2 = 3 [ (\omega_x^2 + \omega_y^2) - x (\omega_x + \omega_y + 2) - 6 ]$$

$$C_3 = 3 (\omega_x^2 + \omega_y^2) - x (\omega_x + \omega_y + 4) - 16$$

$$C_4 = (\omega_x^2 + \omega_y^2) - 5 \cdot$$

Como na rede de Bethe,  $C_0$  é nulo sobre a linha de estabilidade da fase não polimerizada, e a condição de ponto tricrítico é dada pelo ponto sobre esta curva em que se anula  $C_1$ . Usando (III.32) temos

$$\omega_x|_{TC} = \frac{1}{2 x^3} \left\{ 1 - 2 x - 2 x^2 + \left[ 4 x^8 + 16 x^7 + 8 x^6 - 16 x^5 + 2 x^4 - 8 x^3 + 4 x - 1 \right]^{1/2} \right\}. \quad (\text{III.34})$$

A curva tricrítica no plano  $\omega_x - \omega_y$  será mostrada no capítulo V, onde é comparada com os resultados obtidos para este problema na rede quadrada.

### III.3.a. O Caso Isotrópico

Tomando  $\omega_x = \omega_y = \omega$  em (III.32) obtemos para a condição de estabilidade

$$\omega = \frac{1 - 2 x - 2 x^2}{2 x^3}. \quad (\text{III.35})$$

Em particular, o ponto crítico do sistema não interagente é dado pela solução de (III.35) com  $\omega=1$

$$2 x^3 + 2 x^2 + 2 x - 1 = 0 \Rightarrow x_c \cong .3425$$

e o ponto  $\Theta$  dado pela condição  $C_0=0$  ;  $C_1=0$  com  $\omega_x=\omega_y$

$$x_{\Theta} \cong .3203 \quad ; \quad \omega_{\Theta} \cong 2.349 \cdot$$

As densidades  $\rho_p$  e  $\rho_{\omega}$  são definidas da mesma maneira que na rede de Bethe, obtendo

$$\rho_p = \frac{2 A^2}{\Delta} \left[ \omega^2 x^2 A^2 + 2 \omega x^3 + 2 x (B + 1)^2 + 2 x^2 (B + 1) \right] \quad (\text{III.36a})$$

$$\rho_{\omega} = \frac{2 A^2}{\Delta} \left[ \omega^2 x^2 A^2 + 2 \omega x^3 \right] \cdot \quad (\text{III.36b})$$

Sobre a linha de transição de segunda ordem, usando (III.36) conjuntamente com (III.35), temos que

$$\frac{\rho_{\omega}}{\rho_p} \sim \frac{1 - 2x - 2x^2}{2x(x^2 + x + 1)} \neq 0 \quad ; \quad x \rightarrow x_c \cdot \quad (\text{III.37})$$

O primeiro termo de (III.36.b), que é de ordem  $A^4$ , provem de configurações correspondentes a dois polímeros interagindo; e o segundo termo, de ordem  $A^2$ , o qual leva a (III.37), é devido às contribuições de uma cadeia auto-interagindo dentro de um quadrado.

## CAPÍTULO IV

### POLÍMEROS EM REDES FRACTAIS

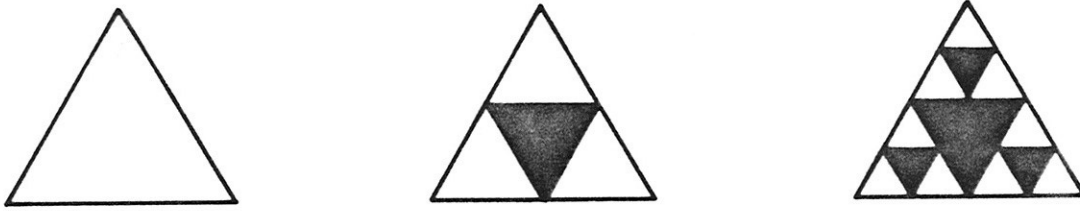
Neste capítulo estudaremos o problema de polimerização em condições de equilíbrio químico definido sobre redes fractais de ordem de ramificação finita (gaxeta de Sierpinski em dimensão euclidiana dois e três). A estrutura autosimilar destas redes permite usar o método de grupo de renormalização em forma exata para construir o diagrama de fases e calcular os expoentes críticos e tricríticos.

O problema de polímeros interagentes (no caso não diluído), foi resolvido em redes fractais embebidas em espaços de dimensão euclidiana dois e três (Rammal et al (1984), Dhar e Vannimenus (1987), Vannimenus (1989)), encontrando-se que a transição de polimerização é de segunda ordem em  $d_E = 2$ , para todo valor de  $\omega$ , enquanto que, em  $d_E = 3$ , existe  $\omega_{TC}$  tal que a transição passa a ser de primeira ordem para  $\omega > \omega_{TC}$ .

Para incluir o efeito de diluição é necessário estudar o problema de gás de rede tipo Ising nestas redes. Gefen et al (1980) mostraram que o modelo de Ising não apresenta transição de fase a temperatura não nula em fractais de ordem de ramificação finita. A ordem de ramificação é o número de cortes que se precisa fazer para isolar um pedaço arbitrário do fractal, isto define uma ordem mínima  $R_m$  e uma ordem máxima  $R_M$ , para gaxetas de Sierpinski estas obedecem à relação  $R_M = 2 \cdot R_m - 2$  (Gefen et al (1980, 1984)). Em nosso caso precisamos resolver o gás de rede, que é equivalente ao modelo de Ising com campo não nulo, o que nos obriga a aumentar o número de equações nas relações de recorrência do grupo de renormalização.

As redes fractais são construídas definindo um gerador e substituindo recursivamente determinadas figuras geométricas pelo gerador partindo de uma figura chamada de iniciador (Gefen et al (1980)), assim, para a gaxeta de Sierpinski em  $d_E = 2$  o iniciador,

o gerador e a segunda geração serão



A dimensão fractal  $d_F$  é calculada da maneira usual (Mandelbrot (1977)): se cada figura é substituída por  $N$  figuras de comprimento  $1/b$  definimos  $d_F$  pela relação

$$b^{d_F} = N \Rightarrow d_F = \frac{\ln(N)}{\ln(b)} \quad (\text{IV.1})$$

Para a gaxeta de Sierpinski embebida num espaço euclidiano de dimensão dois teremos

$$d_E = 2 : b = 2 ; N = 3 \Rightarrow d_F = \frac{\ln(3)}{\ln(2)} \approx 1.58$$

e no caso tridimensional

$$d_E = 3 : b = 2 ; N = 4 \Rightarrow d_F = \frac{\ln(4)}{\ln(2)} = 2$$

Notamos que redes regulares como a triangular e a quadrada podem ser construídas desta maneira, obtendo-se a dimensão euclidiana coincidente com a dimensão fractal.

Mostraremos o esquema de grupo de renormalização usado e como obter o expoente  $\nu$  definido em (II.4) no caso mais simples em que existe um só parâmetro  $x$ , a generalização a casos mais complicados é direta. Se temos uma cadeia cujos extremos estão fixos no contorno da rede (novamente isto é equivalente a trabalhar a campo externo nulo na analogia magnética, onde a

simetria  $O(n)$  é quebrada nos sitios exteriores nos quais a cadeia tem inicio), a grande função de partição (II.1) será

$$Y_k(x) = \sum_{n=0}^{\infty} x^n \Gamma_k(n) \quad (\text{IV.2})$$

onde  $x$  e  $\Gamma$  e  $n$  tem o mesmo significado que em capítulos anteriores, e  $k$  é o número de iterações, o que é equivalente a dar o número de pontos  $N$  da rede.

Notamos que o esquema usado é essencialmente o usual em cálculos de grupo de renormalização no espaço real em redes regulares (Niemeijer e Van Leeuwen (1976)), onde a partir da exigência de que a grande função de partição não se altere ao iterar, obtém-se uma relação de recorrência para os parâmetros do Hamiltoniano; isto é

$$Y_{k+1}(x') = Y_k(x) \Rightarrow x' = f(x)$$

e desta última equação obtém-se o ponto fixo  $x^* = f(x^*)$ .

As redes fractais possuem invariança de escala (propriedade que em redes regulares só vale no ponto crítico), assim calculamos a função de partição do sistema finito a partir do iniciador da rede

$$Y_{k+1} = G(Y_k) \quad ; \quad Y_0 = f(x) \quad (\text{IV.3})$$

onde  $Y_0$  é a função de partição do iniciador. Se existe uma transição de fase teremos que, no limite termodinâmico  $k \rightarrow \infty$  deverá existir  $x^*$  tal que obtenhamos um ponto fixo não trivial da equação de recorrência.

Conhecido o ponto fixo, procedemos calculando o expoente  $\nu$  usando a definição (II.4). A relação entre o número médio de passos e o comprimento da cadeia é

$$\langle n \rangle_k \propto R_k^{1/\nu} \quad \text{para } k \rightarrow \infty$$

da expressão para  $Y_k$  teremos

$$\langle n \rangle_k = x \left. \frac{\partial \ln(Y_k)}{\partial x} \right|_{x^*}$$

e, como  $R_k = b^k$  obtemos

$$b^{k/\nu^{(k)}} = \frac{x}{Y_k} \left( \frac{\partial G(Y)}{\partial Y_k} \right)^k \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_{x^*}$$

assim

$$\nu^{(k)} = \frac{\ln(b)}{\ln\left(\frac{\partial G}{\partial Y}\right)_{Y^*} + \frac{1}{k} \ln\left(\frac{x}{Y_k} \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x^*}\right)}$$

onde  $Y^* = f(x^*)$ . No limite termodinâmico

$$\nu = \lim_{k \rightarrow \infty} \nu^{(k)} = \frac{\ln(b)}{\ln\left(\frac{\partial G}{\partial Y}\right)_{Y^*}} \quad (\text{IV.4})$$

Em casos mais gerais precisaremos de I funções de partição parciais e relações de recorrência:  $Y_{k+1}^{(i)} = G_i(\{Y_k^{(j)}\})$ ;  $i, j=1, \dots, I$ , devendo substituir  $\partial G / \partial Y$  pelo maior autovalor da matriz  $\partial G_i / \partial Y^{(j)} \Big|_*$ .

#### IV.1. Polímeros na Gaxeta de Sierpinski em $d_E = 2$

Os resultados obtidos em dimensão euclidiana dois não são de grande interesse, já que a transição de fase é sempre de segunda ordem em todos os casos estudados, porém é conveniente tratar o problema para a melhor compreensão do caso  $d_E = 3$  onde se torna necessário obter as relações de recorrência no computador, por terem da ordem de cem termos cada uma.

##### IV.1.a. Polímero Auto-Interagente

Este caso foi tratado por Rammal et al. (1984). Devido ao

efeito de volume excluído quando uma cadeia atravessa um triângulo, devemos guardar na memória se esta passou ou não pelo terceiro vértice , definindo assim duas funções de partição parciais



Isto permite introduzir naturalmente o caso de polímeros auto-interagentes tomando como condições iniciais

$$P_1^{(0)} = x \quad ; \quad P_2^{(0)} = \omega x^2$$

Notamos que não estamos considerando uma "verdadeira" cadeia auto interagente, já que a grandeza  $\omega$  entra só nas condições iniciais, isto é, temos interação atrativa só entre ligações no mesmo triângulo. No entanto este fato não é importante no estudo do comportamento crítico. Um tratamento completo do problema foi feito por Klein e Seitz (1984), que acharam essencialmente o mesmo resultado.

As relações de recorrência que conectam uma geração com a seguinte serão

$$P_1' = P_1^2 + P_1^3 + 2 P_1 P_2 + P_2^2 + 2 P_1^2 P_2 \quad (\text{IV.5a})$$

$$P_2' = P_1^2 P_2 + 2 P_1 P_2^2 \quad (\text{IV.5b})$$

obtendo-se um único ponto fixo não trivial

$$P_1^* = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \quad ; \quad P_2^* = 0$$

Para o cálculo dos expoentes críticos precisamos do maior autovalor da matriz



$$\frac{\partial \dot{P}'}{\partial \dot{P}} \Big|_{\dot{P}^*} = \begin{pmatrix} 2 P_1^* + 3 (P_1^*)^2 & 2 [ P_1^* + (P_1^*)^2 ] \\ 0 & (P_1^*)^2 \end{pmatrix}$$

cujos autovalores são

$$\lambda_1 = \frac{7 - \sqrt{5}}{2} \approx 2.38 \quad ; \quad \lambda_2 \approx .38$$

obtendo-se segundo (IV.4)


$$\nu = \frac{\ln (b)}{\ln (\lambda_1)} = \frac{\ln (2)}{\ln (2.38)} \approx .789 \quad (\text{IV.6})$$

O valor de  $\nu$  obtido está entre os valores correspondentes a redes regulares em  $d_E=1$  ( $\nu=1$ ) e  $d_E=2$  ( $\nu=.75$ ).

#### IV.1.b. Polímero Auto-Interagente na Presença de Diluição

Para o tratamento deste caso necessitamos resolver o problema do gás de rede, o que equivale a estender o tratamento feito por Gefen et al (1984) considerando um campo externo não nulo.

Precisamos definir 4 funções de partição parciais  $g_i$ ,  $i=1,2,3,4$  para configurações com 3,2,1 ou 0 vértices ocupados por monômeros, com as condições iniciais



$$g_1^0 = y^3 z^{3/2} \quad ; \quad g_2^0 = y z \quad ; \quad g_3^0 = z^{1/2} \quad ; \quad g_4^0 = 1$$

As relações de recorrência ficam

$$g'_1 = g_1^3 + 3 g_1 g_2^2 + 3 g_2^2 g_3 + g_3^3$$

$$g'_2 = g_1^2 g_2 + 2 g_1 g_2 g_3 + g_2^3 + g_2^2 g_4 + 2 g_2 g_3^2 + g_3^2 g_4$$

$$g'_3 = g_1 g_2^2 + 2 g_2^2 g_3 + g_1 g_3^2 + 2 g_2 g_3 g_4 + g_3^3 + g_3 g_4^3$$

$$g'_4 = g_2^3 + 3 g_2 g_3^2 + 3 g_3^2 g_4 + g_4^3$$

definindo  $f_i \equiv g_i / g_4$ ,  $i=1,2,3$  tem-se as seguintes equações para as funções  $f_i$

$$f'_1 = ( f_1^3 + 3 f_1 f_2^2 + 3 f_2^2 f_3 + f_3^3 ) / D \quad (\text{IV.7a})$$

$$f'_2 = ( f_1^2 f_2 + 2 f_1 f_2 f_3 + f_2^3 + f_2^2 + 2 f_2 f_3^2 + f_3^2 ) / D \quad (\text{IV.7.b})$$

$$f'_3 = ( f_1 f_2^2 + 2 f_2^2 f_3 + f_1 f_3^2 + 2 f_2 f_3 + f_3^3 + f_3 ) / D \quad (\text{IV.7c})$$

onde

$$D = f_2^3 + 3 f_2 f_3^2 + 3 f_3^2 + 1 \quad (\text{IV.7d})$$

obtemos os pontos fixos abaixo :

a) Ponto fixo instável de temperatura nula

$$f_1^* = 1 \quad ; \quad f_2^* = f_3^* = 0$$

$$\lambda_1 = 3 \quad ; \quad \lambda_2 = \lambda_3 = 1$$

b) Ponto fixo estável de temperatura infinita

$$f_1^* = f^3 \quad ; \quad f_2^* = f^2 \quad ; \quad f_3^* = f$$

$$\lambda_1 = 1 \quad ; \quad \lambda_2 = \lambda_3 = 0$$

Para agregar as configurações correspondentes a polímeros devemos introduzir três novas funções de partição parciais  $P_i$ ,  $i=1,2,3$ . Se o polímero não passa pelo terceiro vértice, definimos  $P_1$  se este está ocupado por um monômero e  $P_2$  se está ocupado por um solvente. A função de partição  $P_3$  corresponde a configurações em que o polímero passa pelo terceiro vértice. Assim, as condições iniciais serão



$$P_1^0 = g_1^0 x \quad ; \quad P_2^0 = g_2^0 x \quad ; \quad P_3^0 = g_1^0 \omega x^2 .$$

Definindo  $R_i \equiv P_i/g_i$ ,  $i=1,2,3$ , as relações de recorrência ficam

$$R_1' = ( f_1 R_1^2 + 2 f_2 R_1 R_2 + f_3 R_2^2 + R_1 ( R_2^2 + R_3^2 ) + 2 R_3 ( f_1 R_1 + f_2 R_2 ) + f_1 R_3^2 + 2 R_1^2 R_3 ) / D \quad (IV.8a)$$

$$R_2' = ( f_2 R_1^2 + 2 f_3 R_1 R_2 + R_2^2 + R_2 ( R_1^2 + R_2^2 ) + 2 R_3 ( f_2 R_1 + f_3 R_2 ) + f_2 R_3^2 + 2 R_1 R_2 R_3 ) / D \quad (IV.8b)$$

$$R_3' = ( R_3 ( R_1^2 + R_2^2 ) + 2 R_1 R_3^2 ) / D \quad (IV.8c)$$

onde  $D$  é dado por (IV.7.d).

Como as equações para o gás de rede são independentes das equações (III.8), para achar os pontos fixos calculamos as  $f_i$  nos pontos fixos do gás de rede; obtendo os resultados

a) Pontos fixos de temperatura nula

$$1) R_1^* = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \quad ; \quad R_2^* = R_3^* = 0 \cdot$$

$$2) R_1^* = 0 \quad ; \quad R_2^* = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \quad ; \quad R_3^* = 0 \cdot$$

$$\text{Ambos com } \lambda_1 = \frac{7 - \sqrt{5}}{2} > 1 \quad ; \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{3 - \sqrt{5}}{2} < 1 \cdot$$

$$3) R_1^* = R_2^* = \frac{1}{2} \quad ; \quad R_3^* = 0$$

$$\text{com } \lambda_1 = \frac{5}{2} \quad ; \quad \lambda_2 = \frac{3}{2} \quad ; \quad \lambda_3 = \frac{1}{2} \cdot$$

b) Ponto fixo de temperatura infinita

$$R_1^* = f R \quad ; \quad R_2^* = R \quad ; \quad R_3^* = 0 \quad ; \quad R = \frac{\sqrt{5} - 1}{2}$$

$$\text{com } \lambda_1 = \frac{7 - \sqrt{5}}{2} > 1 \quad ; \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{3 - \sqrt{5}}{2} < 1 \cdot$$

Do estudo dos fluxos e da condição de obter o caso não diluído no limite  $z \rightarrow \infty$  concluímos que os pontos fixos de interesse são os correspondentes a temperatura infinita. Vemos que o maior autovalor é igual ao calculado no caso não diluído, obtendo-se assim os mesmos expoentes críticos.

## IV.2. Polímeros na Gaxeta de Sierpinski em $d_E = 3$

### IV.2.a. Polímero Auto-Interagente

Este caso foi estudado por Dhar e Vannimenus (1987) na rede 4-simplex, a qual pertence à mesma classe de universalidade que a gaxeta de Sierpinski embutida em  $d_E=3$  (Dhar (1978)). A gaxeta de Sierpinski em  $d_E=3$  é a generalização direta da gaxeta de Sierpinski em  $d_E=2$ . Na figura IV.1 mostramos uma projeção da gaxeta de Sierpinski no plano, onde os pontos unidos por linhas tracejadas devem ser entendidos como um só ponto (isto distingue a gaxeta de Sierpinski da rede 4-simplex, onde estes pontos são distintos).

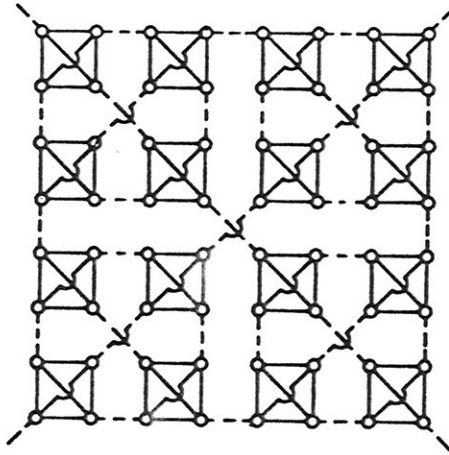


Figura IV.1. Projeção da gaxeta de Sierpinski no plano.

Para a solução do problema na gaxeta de Sierpinski precisamos definir 4 funções de partição parciais  $P_i$ ,  $i=1,2,3,4$ . As três primeiras para o caso que um polímero atravessasse o quadrado passando por 2,1 ou 0 vértices respectivamente, a quarta função corresponde a configurações com o polímero entrando duas vezes em um quadrado. As condições iniciais serão

$$\begin{array}{ccccccc}
 \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array} & & \begin{array}{c} \diagdown \\ \square \\ \diagup \end{array} & & \begin{array}{c} \diagdown \\ \square \\ \diagdown \end{array} & & \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagup \end{array} \\
 P_1^0 = x^3 \omega^3 & ; & P_2^0 = x^2 \omega & ; & P_3^0 = x & ; & P_4^0 = x^2 \omega^4 .
 \end{array}$$

As equações de recorrência são muito extensas e , como nos outros casos que trataremos em  $d_E=3$ , foram calculadas no computador. O algoritmo usado é explicado no apêndice B, assim não há sentido em escrevê-las. Os pontos fixos estão em  $P_1^* = P_2^* = 0$  ; com  $P_3^*$  e  $P_4^*$  solução de

$$P_3 = P_3^2 + 2 P_3^3 + 2 P_3^4 + 4 P_3^3 P_4 + 6 P_3^2 P_4^2 \quad (\text{IV.9a})$$

$$P_4 = P_3^4 + 4 P_3^3 P_4 + 22 P_4^4 \quad (\text{IV.9b})$$

o que resulta em três pontos fixos não triviais

a) Ponto fixo correspondente à transição de segunda ordem

$$P_3^* \approx .4294 \quad ; \quad P_4^* \approx .04998$$

$$\lambda_1 \approx 2.8658 \quad ; \quad \lambda_2 \approx .386 \quad \Rightarrow \quad \nu_a = .674 \cdot$$

b) Ponto fixo correspondente à transição de primeira ordem

$$P_3^* = 0 \quad ; \quad P_4^* = \frac{1}{22^{1/3}}$$

$$\lambda_1 = 4 \quad ; \quad \lambda_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \nu_b = \frac{1}{d_F} = \frac{1}{2}$$

esta relação entre  $\nu$  e  $d$  é característica de transições de fase de primeira ordem (Nienhuis e Nauenberg (1975)).

c) Ponto fixo totalmente instável correspondente ao ponto tricrítico

$$P_3^* = P_4^* = \frac{1}{3}$$

$$\lambda_1 = \frac{100}{27} \quad ; \quad \lambda_2 = \frac{20}{9} \quad \Rightarrow \quad \nu_c \approx .529 \cdot$$

Destacamos este trabalho (Dhar e Vannimenus(1987)) como um instrutivo exemplo de grupo de renormalização, onde o ponto tricrítico e expoentes tricríticos não clássicos podem ser

calculados analiticamente.

#### IV.2.b. Polímero Auto-Interagente na Presença de Diluição

De maneira similar ao tratamento em  $d_E=2$ , começamos resolvendo o gás de rede na gaxeta de Sierpinski.

Definimos neste caso 5 funções de partição parciais  $g_i$ ,  $i=1,2,3,4,5$  para quadrados com 4,3,2,1 ou 0 vértices ocupados por monômeros. As condições iniciais serão (ver figura IV.2):

$$\begin{aligned} g_1^0 &= y^6 z^2 & ; & & g_2^0 &= y^3 z^{3/2} & ; & & g_3^0 &= y z \\ g_4^0 &= z^{1/2} & ; & & g_5^0 &= 1 \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

As relações de recorrência são construídas da mesma forma que no caso  $d_E=2$ , e definindo  $f_i = g_i/g_5$ ,  $i=1,2,3,4$ . Obtemos para o ponto fixo de temperatura infinita (que tal como ocorre em  $d_E=2$ , resulta o único de interesse para o nosso problema)

$$\begin{aligned} f_1^* &= f^4 & ; & & f_2^* &= f^3 & ; & & f_3^* &= f^2 & ; & & f_4^* &= f \\ \lambda_1 &= 1 & ; & & \lambda_2 &= \lambda_3 = \lambda_4 = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.11})$$

Para incluir as configurações com polímeros precisamos de 7 funções de partição parciais, seis delas para configurações com uma cadeia atravessando o quadrado:

- Se os quatro vértices estão ocupados por monômeros definimos  $P_1, P_2, P_3$  para cadeias que visitam 2,1 ou 0 vértices.
- Se temos um vértice ocupado por um solvente, definimos  $P_4$  e  $P_5$  para polímeros que passem por 1 ou 0 vértices.
- Se temos dois vértices ocupados por solvente definimos  $P_6$ .

Finalmente  $P_7$  descreve configurações com a cadeia atravessando duas vezes o quadrado.

Na figura IV.2 mostramos as condições iniciais para  $g_i$  e  $P_i$ .

$\boxtimes g_{1,0} = y^6 z^2$	$\boxtimes g_{2,0} = y^3 z^{3/2}$
$\boxtimes g_{3,0} = y z$	$\boxtimes g_{4,0} = z^{1/2}$
$\boxtimes g_{5,0} = 1$	
$\boxtimes P_{1,0} = g_{1,0} \bar{x}^3 \omega^3$	$\boxtimes P_{2,0} = g_{1,0} \bar{x}^2 \omega$
$\boxtimes P_{3,0} = g_{1,0} \bar{x}$	$\boxtimes P_{4,0} = g_{2,0} \bar{x}^2 \omega$
$\boxtimes P_{5,0} = g_{2,0} \bar{x}$	$\boxtimes P_{6,0} = g_{3,0} \bar{x}$
$\boxtimes P_{7,0} = g_{1,0} \bar{x}^2 \omega^4$	

Figura IV.2. Condições iniciais para as funções de partição parciais na gaxeta de Sierpinski tridimensional.

As relações de recorrência têm tipicamente da ordem de cem termos e foram calculadas no computador (ver apêndice B). Seguindo a análise feita em  $d_E=2$  e no caso não diluído em  $d_E=3$ , definimos  $R_i \equiv P_i/g_5$ ,  $i=1, \dots, 7$  e calculamos  $f_i$  no ponto fixo de temperatura infinita (IV.11), obtendo

$$R_1^* = R_2^* = R_4^* = 0 \quad ; \quad R_3^* = f^2 R \quad ; \quad R_5^* = f R \quad ; \quad R_6^* = R$$

onde as equações para  $R$  e  $R_7^*$  ficam



$$u^6 R = u^5 R^2 + 2 u^4 R^3 + 2 u^3 R^4 + 4 u^2 R^3 R_7 + 6 u R^2 R_7^2 \quad (\text{IV.12a})$$

$$u^6 R_7 = u^4 R^4 + 4 u^3 R^3 R_7 + 22 R_7^4 \quad (\text{IV.12b})$$

com  $u = 1 + f^2$ .

Definindo

$$A \equiv \frac{R}{u} \quad ; \quad B \equiv \frac{R_7}{u^2} \quad (\text{IV.13})$$

as equações para A e B ficam iguais a

$$A = A^2 + 2 A^3 + 2 A^4 + 4 A^3 B + 6 A^2 B^2 \quad (\text{IV.14a})$$

$$B = A^4 + 4 A^3 B + 22 B^4 \quad (\text{IV.14b})$$

Estas equações são idênticas as relações (IV.9), já obtidas por Dhar e Vannimenus (1987) para o caso não diluído, o que indica que os pontos fixos, e portanto a temperatura crítica, tricrítica e outras grandezas não universais dependem de  $y$  e  $z$  através de  $f$ , de  $x$  e de  $\omega$ , mas os expoentes críticos e tricríticos são os mesmos que em ausência de diluição.

Na figura IV.3 comparamos o diagrama de fases no caso puro nesta rede e na rede de Bethe com coordenação seis.

Por último notamos que o comportamento tricrítico do sistema nesta rede é qualitativamente distinto ao encontrado na rede quadrada (capítulo V) onde o expoente tricrítico  $\nu_t$  salta do valor esperado para o ponto  $\Theta$  para  $z \rightarrow 0$  ao valor característico de modelos tipo Ising para valores finitos de  $z$ . É natural supor que este fato é devido a que o gás de rede que suporta o polímero não apresenta transição de fase em redes fractais, esperando-se portanto que em qualquer rede com estas características, se existir uma linha tricrítica para o sistema diluído, esta não mude de classe de universalidade. Este argumento é válido ainda para o ponto  $\Theta'$ , já que o limiar de percolação nestas redes é  $P_c=1$  (Gefen et al (1984)), esperando-se então que o ponto  $\Theta$

domine o comportamento tricrítico destes modelos em redes onde o sistema que suporta o polímero não apresente transição de fase.

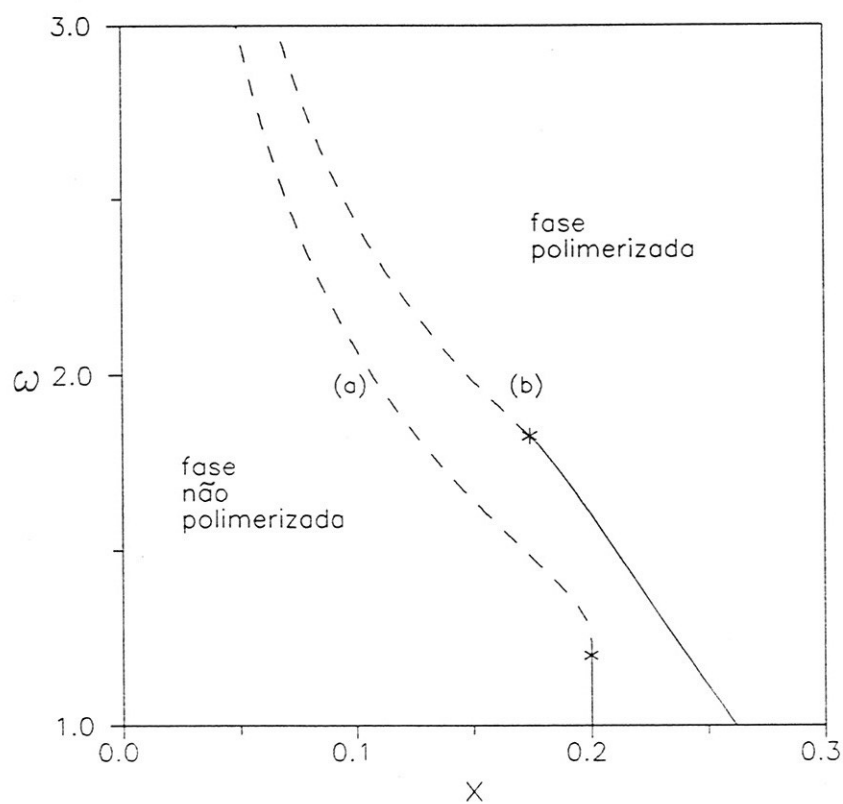


Figura IV.3. Caso não diluído, diagrama de fases  $\omega$  vs.  $x$ .  
(a) Rede de Bethe com  $q=6$ . (b) Gaxeta de Sierpinski em  $d_F=3$

## CAPÍTULO V

### POLÍMEROS NA REDE QUADRADA

Neste capítulo estudaremos o problema de polimerização em condições de equilíbrio químico na rede quadrada.

O comportamento crítico do sistema simples de caminhadas auto-excludentes já foi estudado em  $d=2$  utilizando diversos métodos (grupo de renormalização no espaço real, Shapiro(1978); grupo de renormalização fenomenológico, Derrida (1981); Monte Carlo, Berretti e Sokal (1985); etc). Os expoentes críticos são conhecidos em forma exata (mas não rigorosa) pela aplicação da analogia com o modelo  $n$ -vetorial no limite  $n \rightarrow 0$  (Nienhuis (1982)), obtendo-se o mesmo expoente  $\nu$  que o dado pelo argumento de Flory  $\nu_F = 3/(d+2)$  em  $d=2$  (Flory (1966), Fischer (1969)).

Estudaremos as caminhadas auto-excludentes usando dois métodos baseados na teoria de escala para sistemas finitos, o que será útil para a discussão dos métodos e comparação dos resultados com os existentes na literatura.

Em capítulos anteriores mostramos diversas generalizações de modelos de polímeros que apresentam um ponto tricrítico no diagrama de fases. Alguns destes sistemas já foram tratados em  $d=2$  por métodos baseados na teoria de escala para sistemas finitos, (polímeros auto-interagentes, Derrida e Saleur (1985), Saleur (1986); polímeros sobre aglomerados de percolação, Duplantier e Saleur (1987, 1989)).

Trataremos de polímeros auto-interagentes com anisotropia no parâmetro de auto-interação. A anisotropia é introduzida definindo um parâmetro  $\varepsilon$  pela relação  $\omega_y = \omega_x^\varepsilon$ , e os casos limite  $\varepsilon=0,1,\infty$  serão comparados.

Estudaremos, também, o comportamento tricrítico do modelo diluído. Em redes fractais, o ponto  $\Theta$  e o ponto tricrítico de diluição pertencem à mesma classe de universalidade (acreditamos que também o ponto  $\Theta'$  tem expoentes tricríticos idênticos nestas

redes). Este fato é trivialmente verificado na rede de Bethe, já que os expoentes serão clássicos para qualquer sistema. Assim, o caso  $d=2$ , em que o problema da classificação dos pontos tricríticos e multicríticos é hoje um problema aberto, apresenta especial interesse. Em particular Duplantier e Saleur (1989) afirmam que o modelo  $n$ -vetorial diluído no limite  $n \rightarrow 0$  não descreve o ponto  $\Theta$ , argumentando que as propriedades geométricas de uma cadeia são modificadas pelo gás de rede, o qual não é sensível à presença do polímero. Este argumento, segundo estes autores, é suficiente para assegurar que os expoentes tricríticos serão os correspondentes ao gás de rede (modelo  $n$ -vetorial com  $n=1$ ) e não ao ponto  $\Theta$  (modelo  $n$ -vetorial com  $n=0$ ), em contradição com a equivalência entre o modelo diluído e o modelo auto-interagente num caso limite mostrada no capítulo II.

Usaremos a teoria de escala para sistemas finitos para tratar os problemas definidos na rede quadrada.

#### V.1. Teoria de Escala para Sistemas Finitos

A teoria de escala para sistemas finitos (Fisher (1971)), usando diversas variações do método da matriz de transferência, tem dado excelentes resultados no cálculo do comportamento crítico de sistemas bidimensionais (modelos de Ising generalizados, Nightingale (1976, 1977, 1979); modelos de gás de rede, Ràcz (1980); modelos de vértices, Stilck et al (1984); percolação, Derrida e De Seze (1982); etc). Em particular, a teoria de escala para sistemas finitos tem sido aplicada com sucesso ao problema de polímeros em  $d=2$  (caminhadas de Hamilton, Schmalz et al (1984); polímeros na rede, Derrida (1981); modelo  $n$ -vetorial no limite  $n \rightarrow 0$ , Saleur (1987); polímeros ramificados, Derrida e Herrmann (1983); polímeros auto-interagentes (ponto  $\Theta$ ), Derrida e Saleur (1985), Saleur (1986); polímeros sobre aglomerados de percolação (ponto  $\Theta'$ ), Duplantier e Saleur (1987, 1989); etc).

A teoria de escala para sistemas finitos pode ser aplicada em sistemas de dimensão arbitrária (Barber (1983)), sendo o sistema finito em ao menos uma das dimensões, mas cálculos concretos em

dimensões maiores que 2 são difíceis devido ao tamanho da matriz de transferência.

Consideraremos tiras de comprimento  $N$  na direção  $y$ , e largura  $L$ , com condições periódicas de contorno na direção  $x$ , tomando sempre o limite  $N \rightarrow \infty$  com  $L$  fixo. Apresentamos o problema para um sistema com só um parâmetro (geralmente a temperatura, no caso de polímeros a atividade de polimerização  $x$ ). Supomos que exista uma transição de fase de segunda ordem quando  $x=x_c$  em  $d=2$ , generalizando logo a casos com mais parâmetros, que podem apresentar pontos tricríticos no diagrama de fases.

A idéia do método é definir uma temperatura pseudo-crítica para um sistema de tamanho  $L$ , e usando hipóteses da teoria de escala para sistemas finitos obter resultados para o sistema bidimensional estudando valores crescentes de  $L$ . Seguiremos a apresentação feita por Derrida e De Seze (1982).

Consideremos uma grandeza física  $Q(x)$ , que no sistema bidimensional que perto do ponto crítico tenha um comportamento dado por

$$Q(x) \sim |x - x_c|^\Delta \quad ; \quad x \rightarrow x_c \quad . \quad (V.1)$$

A hipótese de teoria de escala para sistemas finitos (Fischer (1971)) consiste em supor que, para um sistema de largura  $L$ , existe uma função  $F_0$  tal que

$$Q_L(x) \sim Q(x) F_0(L/\xi(x)) \quad ; \quad x \rightarrow x_c \quad (V.2)$$

onde  $\xi(x)$  é o comprimento de correlação para o sistema bidimensional. A divergência de  $\xi$  na transição define o expoente crítico  $\nu$

$$\xi(x) \sim |x - x_c|^{-\nu} \quad ; \quad x \rightarrow x_c \quad (V.3)$$

combinando as equações (V.1), (V.2) e (V.3) obtemos

$$Q_L(x) \sim |x - x_c|^\Delta F_0(L |x - x_c|^\nu) \quad ; \quad x \rightarrow x_c \quad . \quad (V.4)$$

Como  $Q_L$  deve ser regular em  $x=x_c$  temos que  $F_0$  deve compensar a

singularidade, e, portanto, deve satisfazer

$$F_Q(\eta) \sim \eta^{-\Delta/\nu} \quad ; \quad \eta \rightarrow 0 \quad (V.5)$$

avaliando (V.4) em  $x=x_c$  e usando (V.5)

$$Q_L(x_c) \sim L^{-\Delta/\nu} \quad (V.6)$$

Como a derivada n-ésima de  $Q(x)$  deve ter um comportamento do tipo  $|x-x_c|^{\Delta-n}$  perto de  $x_c$  temos que

$$\left. \frac{\partial^n Q_L}{\partial x^n} \right|_{x_c} \sim L^{-(\Delta-n)/\nu} \quad ; \quad L \rightarrow \infty \quad (V.7)$$

A função  $Q_L$  é regular em  $x_c$  e pode ser expandida em série de Taylor

$$Q_L(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^n Q_L}{\partial x^n} \right|_{x_c} (x-x_c)^n$$

e usando (V.7) temos que

$$Q_L(x) \sim L^{-\Delta/\nu} G_0(L^{1/\nu}(x-x_c)) \quad (V.8)$$

onde a função de escala  $G_0$  é regular em  $x_c$ . Para  $x=x_c$  tem-se

$$Q_L(x_c) \sim G_0(0) L^{-\Delta/\nu} \quad (V.9)$$

e a constante  $G_0(0)$  pode ser eliminada usando dois sistemas de larguras  $L$  e  $L'$ .

Usaremos duas variações do método baseadas na teoria exposta:

a) Usando o fato que a transição de polimerização é de primeira ordem em  $d=1$  (Pfeuty e Wheeler (1983)), e para qualquer  $L$  finito, calculamos  $x_c(L)$  correspondente à transição de primeira ordem, igualando as energias livres das fases polimerizada e não polimerizada. Identificamos  $Q(x)$  com a densidade de sítios ocupados pelo polímero  $\rho(x)$  definida por (II.5) e (II.6) (Derrida

e Herrmann (1983)). Quando  $L \rightarrow \infty$ , esta densidade se anula para  $x \rightarrow x_c$  com  $\Delta_\rho = 2\nu - 1$  (apêndice A, (A.15)), e de (V.9) concluimos que

$$\rho_L(x_c) \sim L^{(1-2\nu)/\nu} \quad ; \quad L \rightarrow \infty$$

assim, o quociente entre duas larguras  $L$  e  $L'$  elimina  $G_\rho(0)$

$$\frac{\rho_{L'}(x_c(L'))}{\rho_L(x_c(L))} = \left[ \frac{L'}{L} \right]^{(1-2\nu)/\nu} .$$

Tomando o logaritmo nesta expressão obtemos o expoente  $\nu$

$$\nu(L, L') = \left[ \frac{\ln \left[ \frac{\rho_{L'}(x_c(L'))}{\rho_L(x_c(L))} \right]}{\ln \left[ \frac{L'}{L} \right]} + 2 \right]^{-1} . \quad (V.10)$$

b) Grupo de renormalização fenomenológico.

Calculados os comprimentos de correlação para duas larguras  $L$ ,  $L'$ , definimos  $x_c(L, L')$  como o ponto fixo da equação de renormalização fenomenológica

$$\frac{1}{L} \xi_L(x) = \frac{1}{L'} \xi_{L'}(x') .$$

Esta equação, introduzida fenomenologicamente por Nightingale (1976), pode ser obtida das hipóteses de teoria de escala para sistemas finitos (dos Santos e Sneddon (1981)). Tomando  $Q(x) = \xi(x)$ , neste caso  $\Delta = -\nu$ , e de (V.9) podemos definir  $x_c(L, L')$

$$\frac{\xi_L(x_c(L, L'))}{\xi_{L'}(x_c(L, L'))} = \frac{L}{L'} \quad (V.11)$$

sendo o expoente  $\nu$  é dado por

$$\nu(L, L') = \left[ \frac{\ln \left[ \frac{\xi'_L(x_c(L, L'))}{\xi'_L(x_c(L, L'))} \right]}{\ln \left[ \frac{L'}{L} \right]} - 1 \right]^{-1} \quad (V.12)$$

onde  $\xi'(x) = \frac{\partial \xi}{\partial x}$ .

Nos dois casos todas as grandezas de interesse podem ser calculadas conhecendo os autovalores da matriz de transferência (apêndice C).

A melhor maneira de escolher  $L$  e  $L'$  já foi estudada por diversos autores (Nightingale (1976), Derrida e De Seze (1982)), concluindo-se que a convergência é otimizada minimizando  $\Delta L = L' - L$ . Esta condição nem sempre implica tomar  $\Delta L = 1$ . Em alguns casos, por razões de simetria, deve se tomar  $\Delta L = 2$ , já que as transformações de renormalização devem preservar o estado fundamental (van Leeuwen (1975)). Pode, então, suceder que para sistemas finitos com paridade diferente isto não ocorra. Um exemplo onde este fato é notável é no modelo de Ising antiferromagnético, tratado através de renormalização fenomenológica por Ràcz (1980), em que para  $L$  pares o estado fundamental a campo pequeno corresponde à fase de Neél, mas para  $L$  ímpares o sistema é frustrado.

Efeitos de paridade foram observados também em caminhadas de Hamilton (Schmalz et al (1984)). Como pode se esperar, já que as caminhadas de Hamilton são o estado fundamental numa região dos parâmetros para polímeros auto-interagentes e para polímeros com diluição, estes sistemas também apresentam problemas de paridade, sendo necessário tomar  $\Delta L = 2$ . No caso mais simples de uma caminhada na rede (Derrida (1981)) a escolha  $\Delta L = 1$  dá os melhores resultados (seção V.2), o que leva a dizer que é na auto-interação e na diluição que introduzimos o problema de paridade.

O problema de extrapolação dos dados obtidos para  $L \rightarrow \infty$  não é trivial e será discutido na seção (V.2) para o caso particular de caminhadas auto-excludentes.



## V.2. Polímeros na Rede

Nesta seção trataremos o caso mais simples de um polímero na rede. Este problema apresenta uma transição de fase de segunda ordem cuja temperatura e expoentes críticos já foram calculados utilizando renormalização fenomenológica (Derrida (1981)) e será usado como exemplo para mostrar as generalidades do método.

A grande função de partição de um polímero definido sobre uma rede de comprimento  $N$  e largura  $L$  ( $N \gg L$ ) com condições periódicas de contorno na direção  $x$ , é dada em (II.1)

$$Y_N^{(L)}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} x^n \Gamma_N^{(L)}(n) \quad (V.13)$$

onde todos os parâmetros têm o mesmo significado que em capítulos anteriores, e o limite termodinâmico significa tomar  $N \rightarrow \infty$  com  $L$  fixo. Os pontos extremos da cadeia estão fixados no contorno.

### V.2.a. A Matriz de Transferência

A grande função de partição (V.13) pode ser reescrita em termos da matriz de transferência da seguinte maneira

Sejam  $|i, L\rangle$ ;  $i=1, \dots, I_L$  vetores de estado que dão as  $I_L$  possíveis configurações do sistema numa linha dada (Apêndice C), onde chamaremos  $|1, L\rangle$  ao vetor que descreve o estado do sistema no contorno.

Definimos uma função de partição parcial  $Y_k^{(L)}(i)$  que corresponde a um sistema de comprimento  $k$ , cuja condição de contorno num extremo é dada pelo vetor  $|i, L\rangle$ . Assim, podemos escrever

$$Y_{k+1}^{(L)}(i) = \sum_{i'=1}^{I_L} T^{(L)}(i, i') Y_k^{(L)}(i') \quad (V.14)$$

onde  $T^{(L)}(i, i')$  é o elemento da matriz de transferência que relaciona o estado  $i'$  numa linha com o estado  $i$  na seguinte, e a condição inicial é dada por

$$Y_1 = Y_1 = 1 \cdot$$

Temos então para a função de partição, aplicando (V.14) recursivamente,

$$Y_N^{(L)} = Y_N^{(L)}(i=1) = \sum_{i_1, \dots, i_N}^{I_L} T^{(L)}(1, i_1) \cdot T^{(L)}(i_1, i_2) \cdots T^{(L)}(i_N, 1)$$

o que pode ser escrito como

$$Y_N^{(L)} = (1, L | (T^{(L)})^N | 1, L) \cdot \quad (V.15)$$

Na base em que a matriz de transferência é diagonal teremos

$$Y_N^{(L)} = \sum_{i=1}^{I_L} |c_i|^2 (\lambda_i^{(L)})^N \quad (V.16)$$

onde os coeficientes  $c_i$  dão a expansão do vetor  $|1, L\rangle$  na nova base.

Escrevemos (V.16) na forma

$$Y_N^{(L)} = (\lambda_1^{(L)})^N \left[ |c_1|^2 + \sum_{i=2}^{I_L} |c_i|^2 \left( \lambda_i^{(L)} / \lambda_1^{(L)} \right)^N \right] \quad (V.17)$$

onde  $\lambda_1^{(L)}$  é o maior autovalor de  $T^{(L)}$ . Assim, teremos que

$$\lambda_i^{(L)} / \lambda_1^{(L)} < 1 \quad ; \quad i = 2, \dots, I_L \cdot$$

A energia livre é calculada a partir de (V.17) no limite termodinâmico

$$f(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln ( Y_N^{(L)}(x) ) = \ln \lambda_1^{(L)} \cdot \quad (V.18)$$

Da mesma maneira, seguindo procedimentos conhecidos (Domb (1960)), o comprimento de correlação toma a forma

$$\xi^{(L)} = \frac{1}{\ln \left( \lambda_1^{(L)} / \lambda_2^{(L)} \right)} \quad (V.19)$$

onde  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são o maior e o segundo maior autovalores da matriz de transferência.

Neste caso a fase não polimerizada corresponde à rede vazia (ou totalmente ocupada por monômeros não interagentes), sendo o autovalor  $\lambda_{np}=1$  para qualquer L. A construção da matriz de transferência e o cálculo do maior autovalor são explicados no apêndice C.

Descreveremos os dois métodos de cálculo baseados na técnica de matriz de transferência que usaremos neste capítulo.

#### V.2.b. Método da Transição de Primeira Ordem

Neste caso o parâmetro crítico  $x^{(L)}$  é obtido pela condição de igualdade das energias livres das fases polimerizada e não polimerizada. Da equação (V.18) temos

$$\lambda^{(L)}(x^{(L)}) = 1 \quad (V.20)$$

de (II.5) e (II.6) a densidade de polímeros será

$$\rho^{(L)}(x) = \begin{cases} 0 & x < x^{(L)} \\ \frac{x}{L \lambda^{(L)}} \frac{d\lambda^{(L)}}{dx} & x > x^{(L)} \end{cases} \quad (V.21)$$

Como a transição é de primeira ordem, temos uma descontinuidade em  $\rho^{(L)}(x^{(L)})$  para todo L finito, mas se espera que, obedecendo às leis de escala, a descontinuidade tenda a zero para valores de L grandes, já que para  $d=2$  a transição é contínua e a densidade de polímeros no ponto crítico deve se anular. Das hipóteses de teoria de escala para sistemas finitos sobre a densidade de polímeros, o expoente  $\nu$  é dado por (V.10)

$$\nu^{(L, L')} = \frac{\ln \left( \frac{L'}{L} \right)}{\ln \left[ \frac{\rho^{(L')}(\mathbf{x}^{(L')})}{\rho^{(L)}(\mathbf{x}^{(L)})} \right] + 2 \ln \left( \frac{L'}{L} \right)} . \quad (V.22)$$

Para  $L$  pequenos ( $L \leq 3$ ) os cálculos são feitos em forma analítica. Usando a notação explicitada no apêndice C, temos:

### L=1

Este caso se reduz à cadeia linear, o qual foi tratado em detalhe por Pfeuty e Wheeler (1983), que resolveram o problema de forma exata usando o método da matriz de transferência e o método do grupo de renormalização, estudando o modelo de forma direta e através da analogia com o limite  $n \rightarrow 0$  do modelo  $n$ -vetorial.

O único vetor de estado é  $|1,1\rangle = |1,1\rangle$ , obtendo-se

$$T^{(1)} = \langle 1,1 | T | 1,1 \rangle = x = \lambda^{(1)} .$$

A condição  $\lambda=1$  dá  $x^{(1)}=1$  e  $\rho^{(1)}=1$  para  $x > 1$ , o expoente  $\nu(d=1)$  (não confundir com o expoente  $\nu$  de (V.22)) é dado pela relação entre o comprimento da cadeia e o número de passos,  $\langle R^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ , obtendo-se  $\nu(d=1)=1$ . Notamos que a descontinuidade em  $\rho$  e o valor de  $\nu=1/d$  são característicos de uma transição de primeira ordem (Nienhuis e Nauenberg (1975)).

### L=2

O bloco  $a$  que pertence o maior autovalor também é de tamanho  $1 \times 1$  neste caso

$$|1,2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} ( |1,1\rangle + |1,2\rangle ) \Rightarrow T^{(2)} = x ( 1 + 2x ) = \lambda^{(2)}$$

o parâmetro crítico é dado por

$$x ( 1 + 2x ) = 1 \Rightarrow x^{(2)} = \frac{1}{2} ; \rho^{(2)}(x) = \frac{4x + 1}{4x + 2}$$

assim, a densidade crítica é

$$\rho^{(2)}(x^{(2)}) = \frac{3}{4} .$$

L=3

Neste caso, o bloco de interesse na matriz de transferência é de tamanho 2x2, sendo os dois vetores de estado, na base que bloco-diagonaliza  $T^{(3)}$ , dados por

$$|1,3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} ( |1,3\rangle + |2,3\rangle + |3,3\rangle )$$

$$|2,3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} ( |4,3\rangle + |5,3\rangle + |6,3\rangle ) .$$

A matriz de transferência é

$$T^{(3)} = \begin{bmatrix} x + 2x^2 + 2x^3 & x^4 \\ 2x^2 & x^3 \end{bmatrix} \Rightarrow$$

$$\lambda^{(3)} = \frac{x}{2} \left\{ (1+x)^2 + 2x^2 + \left[ (1+x)^4 + 8x^4 \right]^{1/2} \right\}$$

$x^{(3)}$  é raiz de um polinômio de grau 5, e deve ser calculada numericamente. A densidade de polímeros é

$$\rho^{(3)} = \frac{1}{3} \left\{ 1 + \frac{(3x+1)x^2}{\lambda^{(3)}} \left[ 1 + \frac{3x^2+1}{[(1+x)^4 + 8x^4]^{1/2}} \right] \right\} .$$

Para larguras maiores os cálculos foram feitos numericamente. Os resultados obtidos estão na tabela V.1.

L	$x^{(L)}$	$\rho^{(L)}$	$\nu^{(L,L')}$	
			L'= L+1	L'= L+2
1	1	1	.630930	.659039
2	.5	.75	.713370	.719807
3	.436746	.588468	.729079	.732560
4	.415117	.491146	.737097	.739014
5	.404749	.425467	.741374	.742434
6	.398762	.377839	.743692	.744323
7	.394890	.341533	.745053	.745455
8	.392194	.312813	.745911	.746189
9	.390218	.289439	.746501	.746718
10	.388712	.269984	.746958	_____
11	.387532	.253495	_____	_____

Tabela V.1 - Dados obtidos pelo método da transição de primeira ordem.

Na figura V.1 mostramos  $x^{(L)}$  vs.  $1/L$ , e na figura V.2 temos  $\rho^{(L)}$  vs.  $1/L$  com  $L=2, \dots, 11$ . Na figura V.3 vemos  $\rho^{(L)}$  vs.  $x$  para  $L=1, \dots, 11$ ; incluímos para comparação a curva  $\rho$  vs.  $x$  para polímeros na rede de Bethe com  $q=4$ . Esta curva é qualitativamente correta, mas a densidade se anula com o expoente clássico 1,  $\rho \sim (x-x_c)$ ,  $x \rightarrow x_c$ .

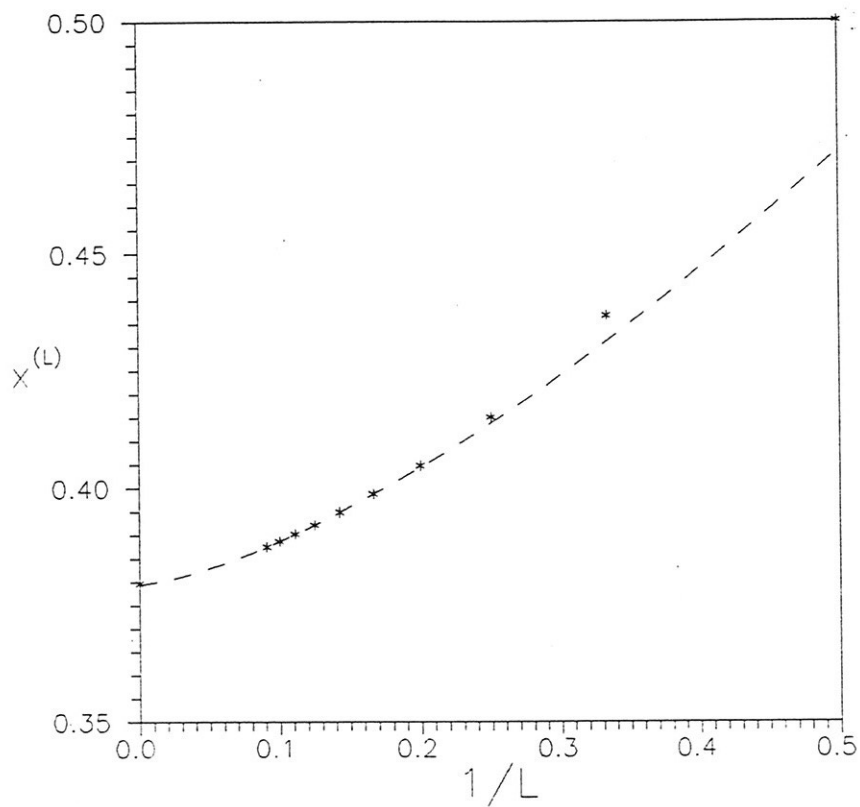


Figura V.1.  $x^{(L)}$  vs.  $1/L$  ;  $L=2, \dots, 11$ . A curva de extrapolação foi calculada usando (V.25) com os valores obtidos para  $L = 9, 10, 11 \Rightarrow x^{(\infty)} = .37945$  ;  $\alpha = 1.4305$  ;  $\gamma = .24947$ .

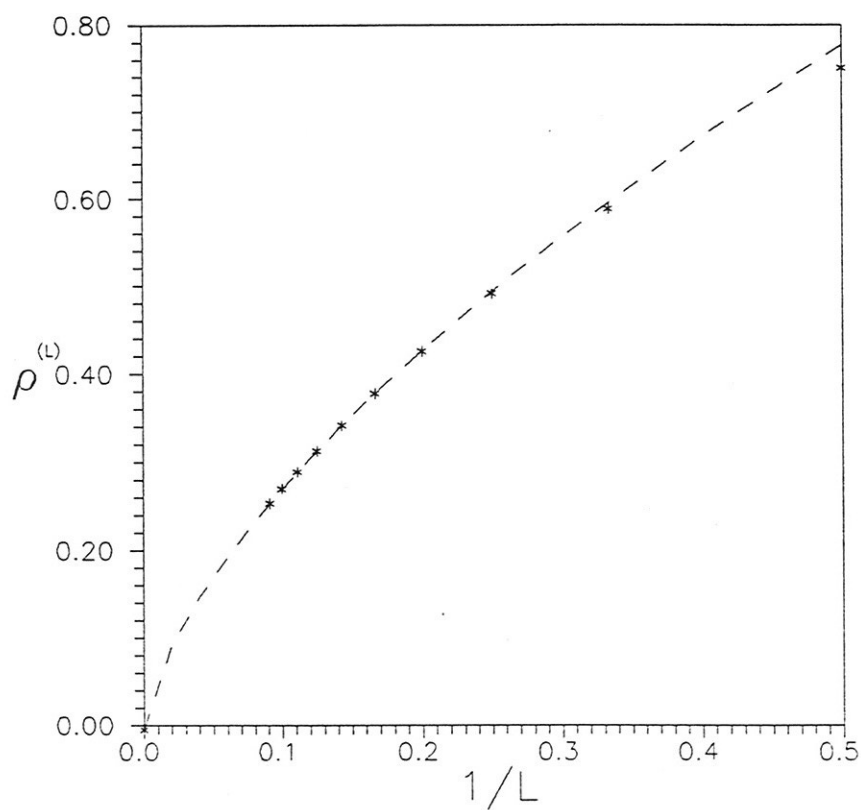


Figura V.2.  $\rho^{(L)}$  vs.  $1/L$  ;  $L=2, \dots, 11$ . A curva de extrapolação foi calculada usando (V.25) com os valores obtidos para  $L=9, 10, 11 \Rightarrow \rho^{(\infty)} = -.0049$  ;  $\alpha = .6490$  ;  $\gamma = 1.225$



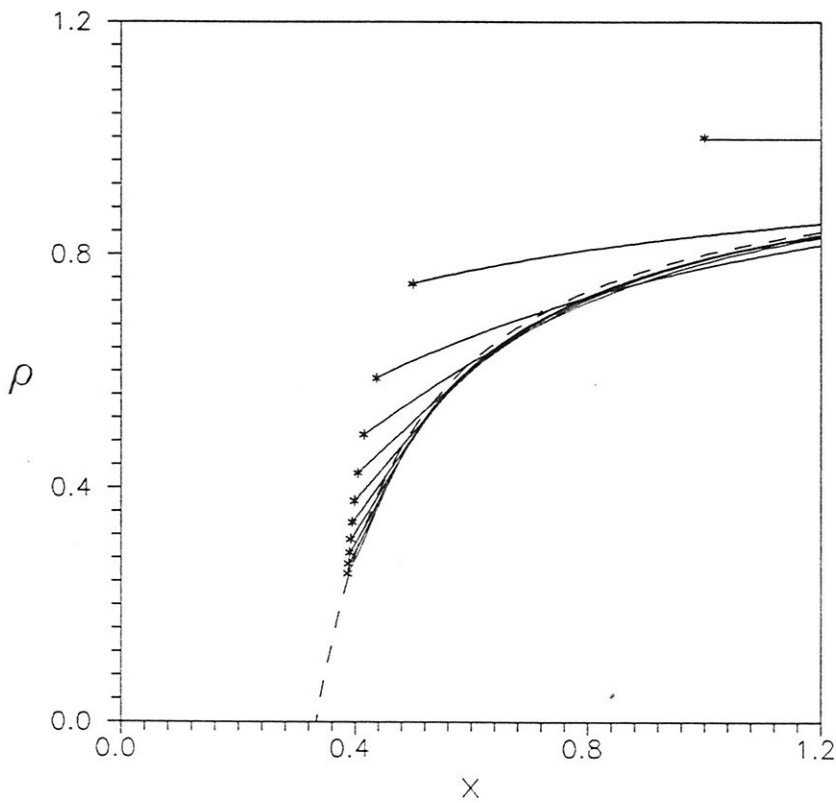


Figura V.3.  $\rho^{(L)}$  vs.  $x$  ;  $L=1, \dots, 11$ . A curva tracejada corresponde a  $\rho_p(x)$  calculada na rede de Bethe com  $q=4$ .

#### V.2.c. Grupo de Renormalização Fenomenológico

Para aplicar a equação (V.11) e obter o parâmetro pseudocrítico  $x(L, L')$ , usamos (V.19) para obter o comprimento de correlação em função do segundo maior autovalor da matriz de transferência (lembrando que o maior autovalor é igual a 1 neste caso)

$$\xi_L(x) = - \frac{1}{\ln(\lambda^{(L)}(x))} . \quad (V.23)$$

Assim, podemos escrever a equação (V.11) como

$$\left( \lambda^{(L)}(x(L, L')) \right)^L = \left( \lambda^{(L')} (x(L, L')) \right)^{L'} \quad (V.24)$$

e o expoente  $\nu(L, L')$  é dado por (V.12).

Estes cálculos foram feitos com  $L'=L+1$  por Derrida (1981), cujos resultados são reproduzidos na tabela V.2, junto com nossos cálculos para  $L'=L+2$ .

Vemos que os resultados obtidos com  $L'=L+1$  são satisfatórios, observando que os dados calculados com  $L'=L+2$  obedecem a

$$\alpha(L, L+1) < \alpha(L, L+2) < \alpha(L+1, L+2)$$

onde  $\alpha$  pode ser  $x$  ou  $\nu$ , descartando-se qualquer problema de paridade. Na figura V.4 mostramos os cálculos de  $\nu(L, L')$  feitos com  $L'=L+2$ , observando que os valores obtidos pelos dois métodos são sensivelmente distintos.

L	x(L, L')		v(L, L')	
	L' = L+1	L' = L+2	L' = L+1	L' = L+2
1	.3478104	.357100	.668473	.687790
2	.3653048	.369540	.724477	.730617
3	.3733995	.375077	.739124	.741719
4	.3766329	.377291	.745005	.746214
5	.3779095	.378186	.747680	.748254
6	.3784477	.378576	.748928	.749207
7	.3786984	.378764	.749527	.749669
8	.3788280	.378865	.749826	.749905
9	.3789013	.378924	.749983	.750031
10	.3789459	—————	.750067	—————

Tabela V.2 - Dados obtidos usando grupo de renormalização fenomenológico. Os resultados correspondentes a  $L'=L+1$  foram extraídos do trabalho feito por Derrida (1981).

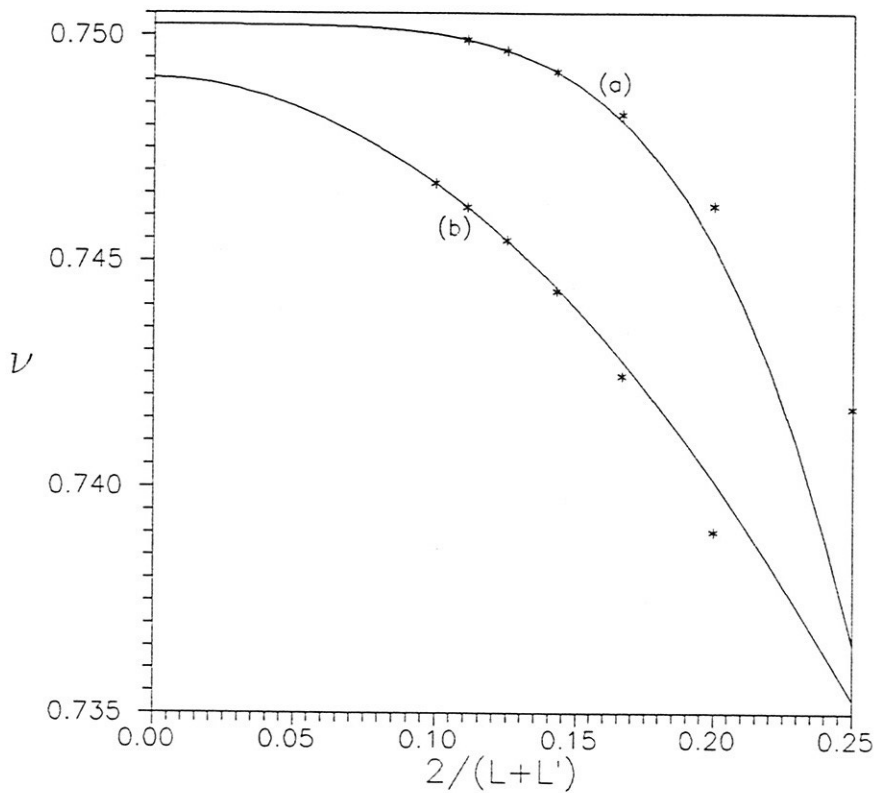


Figura V.4.  $\nu$  vs.  $2/(L+L')$  calculado pelos dois métodos descritos na seção V.2. (tabelas V.1 e V.2) com  $L'=L+2$ . As curvas de extrapolação foram calculadas usando (V.25) com  $L = 7, 8, 9$ .  
 (a) Método da transição de primeira ordem:  $\nu^{(\infty)} = .74901$  ;  
 $\alpha = 1.9325$  ;  $\gamma = -.2005$ .  
 (b) Renormalização fenomenológica:  $\nu^{(\infty)} = .75023$  ;  
 $\alpha = 4.603$  ;  $\gamma = -8.086$

#### V.2.d. Extrapolação dos Resultados

Calculadas as diversas grandezas para várias larguras, devemos extrapolar os resultados para  $L \rightarrow \infty$ , de maneira a obter os valores correspondentes a  $d=2$ . Partindo de argumentos de teoria de escala para sistemas finitos, propomos como forma assintótica para uma grandeza  $Q$ :

$$Q^{(L)} \sim Q^{(\infty)} + \gamma L^{-\alpha} \quad \text{para } L \rightarrow \infty \quad (V.25)$$

A escolha da variável independente não é única, podendo usar-se por exemplo:  $(1/L')$  ;  $(1/L+1/L')$  ;  $(2/(L+L'))$  ; etc.

Não existe uma forma única de extrapolar os dados. Na literatura são utilizados diversos métodos, inclusive vários trabalhos se limitam a expor os resultados sem explicitar o método usado. Apresentamos três formas de fazer a extrapolação, discutindo as vantagens de cada uma

a) Método dos mínimos quadrados. Dada a equação (V.25) podemos usar o método usual dos mínimos quadrados, isto é, calcular os parâmetros que minimizam o desvio quadrático médio

$$\Delta = \frac{1}{N} \sum_i (Q_i - Q^{(\infty)} - \gamma x_i^\alpha)^2$$

onde N é o número total de pontos,  $i=1, \dots, N$  numera os pontos e x é a variável escolhida  $(1/L ; 2/(L+L')) ; \text{etc}$ ). Este método apresenta a vantagem de que sempre teremos uma solução para as equações resultantes, mas dá o mesmo peso a todos os pontos, motivo pelo qual não é muito confiável se a forma assintótica (V.25) não foi ainda alcançada.

b) Método de mínimos quadrados modificado. Um método que tem sido muito usado para extrapolar resultados obtidos por grupo de renormalização fenomenológico (Nightingale (1976), Ràcz (1980), Derrida e De Seze (1982)) consiste em uma modificação do método dos mínimos quadrados usual. Linearizando a equação (V.25) e tomando o logaritmo tem-se

$$\ln(|Q_i - Q^{(\infty)}|) = b + \alpha x_i$$

onde  $b = \ln(|\gamma|)$  e x é  $\ln(1/L)$  ou  $\ln(2/(L+L')) ; \text{etc}$  , os módulos são tomados para não termos argumentos negativos no logaritmo. Definindo uma variável  $y_i = \ln(|Q_i - Q^{(\infty)}|)$  calculamos os parâmetros  $\alpha$  e b por mínimos quadrados lineares e minimizando o desvio quadrático médio

$$\Delta = \sum \left[ y_i(Q^{(\infty)}) - b(Q^{(\infty)}) - \alpha(Q^{(\infty)}) x_i \right]^2$$

em relação a  $Q^{(\infty)}$  obtemos uma equação para  $Q^{(\infty)}$ .

Assim como no método descrito em a) devemos assegurar que o regime assintótico tenha sido alcançado, razão pela qual geralmente se desprezam os primeiros pontos obtidos com  $L$  pequenos. Outro problema deste método é que nem sempre a equação proposta para  $Q^{(\infty)}$  tem solução.

c) Uma terceira forma de extrapolar os resultados (Stilck et al (1984)) consiste em tomar ternos de dados e calcular os coeficientes "exatos" de (V.25). Assim obtemos um conjunto de valores  $Q^{(\infty, L)}$ . A desvantagem de fazer isto é que não temos um único valor de  $Q^{(\infty)}$  nem de seu erro, mas o método permite mais claramente verificar se o regime assintótico foi alcançado.

Estes métodos de extrapolação apresentam algumas arbitrariedades, que para larguras pequenas podem ser importantes, como a definição da variável  $x$ . Uma exigência para que o método b) seja usado é que a sucessão de pontos obtidos seja monotônica. No caso c) a restrição é ainda mais forte, já que os ternos de pontos devem estar sobre uma curva do tipo (V.25). Quando isto não ocorre, uma possível causa deste comportamento é que as correções de maior ordem à escala sejam ainda importantes nas larguras em que se está trabalhando (Derrida e De Seze (1982)).

Na tabela V.3 mostramos os valores de  $\nu^{(\infty)}$  calculados pelos diversos métodos, extrapolando os dados da tabela V.1 com  $L'=L+1$ . Já na figura V.5 comparamos os três métodos, mostrando no caso do método c) duas curvas calculadas com os dois maiores valores de  $L$  possíveis, observando-se que, o valor de  $\nu^{(\infty)}$  depende sensivelmente do método usado para as larguras utilizadas.

Neste trabalho usamos, sempre que seja possível, o método c) para a extrapolação dos resultados.

	$\nu^{(\infty)}$	$\alpha$	$\gamma$
método a)	.74909	2.109	-.2758
método b)	.74871	2.205	-.3144
método c)			
1;2;3	.73903	2.815	-.3385
2;3;4	.75815	1.284	-.1452
3;4;5	.75139	1.772	-.2054
4;5;6	.74859	2.319	-.3762
5;6;7	.74833	2.424	-.4338
6;7;8	.74832	2.432	-.4394
7;8;9	.74867	2.164	-.2831
8,9,10	.74996	1.417	-.0839

Tabela V.3. Extrapolação dos resultados para  $\nu^{(L, L+1)}$  da tabela V.1. Para os cálculos com os métodos a) e b) se usou  $L \geq 3$ .

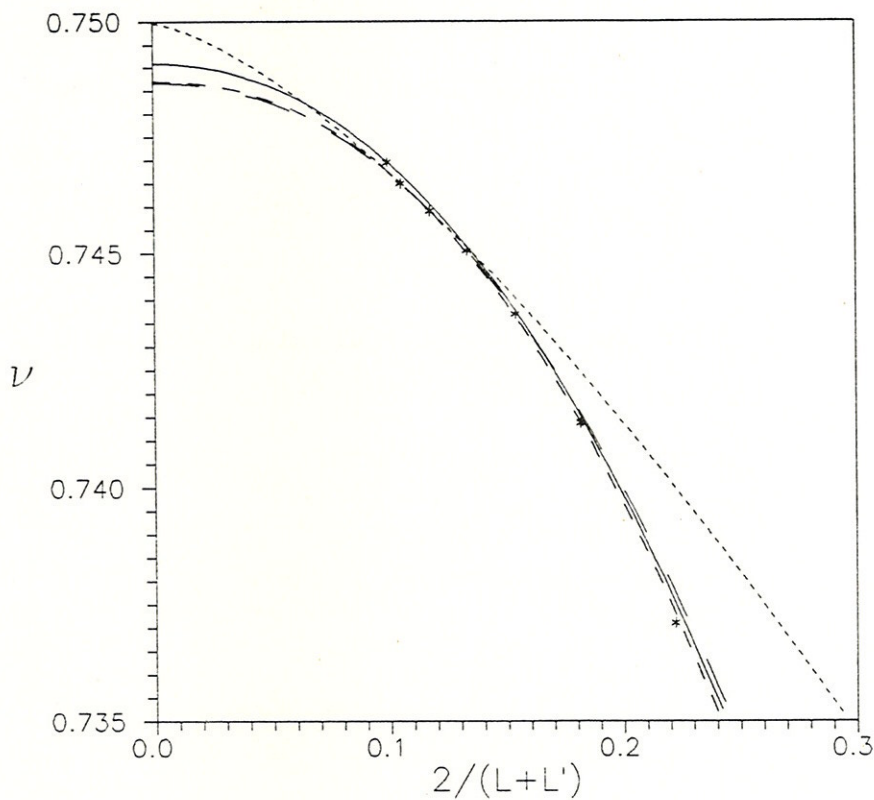


Figura V.5. Extrapolação dos dados obtidos pelo para  $\nu^{L, L+1}$ ; método da transição de primeira ordem (tabela V.1). — mínimos quadrados. - - - mínimos quadrados modificados. — — equação (V.25) com  $L=8,9,10$ . - - - equação (V.25) com  $L=9,10,11$ .

### V.3. Polímero com Diluição e Auto-Interação

Neste ponto trataremos os problemas de um polímero auto-interagente e em presença de diluição, e a relação entre eles em  $d=2$ , utilizando uma generalização dos métodos descritos no item V.1.

As idéias de Fischer sobre teoria de escala para sistemas finitos (Fischer (1971)) foram estendidas ao caso de sistemas que apresentam fenômenos de "crossover" por dos Santos e Stinchombe (1981), que as aplicaram ao modelo x-y na presença de um campo



transverso à temperatura nula. A teoria de escala para sistemas finitos foi usada para calcular um ponto tricrítico e seus expoentes em diversos modelos em  $d=2$ : modelo de Ising antiferromagnético com interações competitivas, Rikvold et al (1983); diversos sistemas de polímeros que apresentam um ponto tricrítico : polímeros ramificados, Derrida e Herrmann (1983); polímeros auto-interagentes, Derrida e Saleur (1985), Saleur (1986); polímeros sobre aglomerados de percolação, Duplantier e Saleur (1987, 1989).

Nesta seção aplicaremos os métodos baseados na teoria de escala para sistemas finitos ao problema de um polímero auto-interagente (Derrida e Saleur (1985), Saleur (1986)) introduzindo uma anisotropia no parâmetro de interação e ao problema de polímeros em presença de um solvente.

No caso do polímero interagente introduzimos, além da atividade de polimerização  $x$ , o parâmetro de interação  $\omega$ , o qual está associado à temperatura pela relação  $\omega=e^\beta$ .

Perto do ponto tricrítico (neste caso, o ponto  $\Theta$ ), a densidade de polímeros obedece à lei de escala (Derrida e Herrmann (1983))

$$\rho_L(x_c(\beta), \beta) \sim L^{1/\nu_t - 2} F_\rho^{(TC)} \left[ (\beta_\Theta - \beta) L^{\phi_t/\nu_t} \right] \quad (V.26)$$

onde  $x_c(\beta)$  é o valor de  $x$  em que ocorre a transição de primeira ordem no sistema finito à temperatura  $1/\beta$  dado por

$$\lambda_L(x_c(\beta), \beta) = 1$$

e  $\nu_t$  relaciona o tamanho do polímero com o número de passos no ponto tricrítico, sendo  $\phi_t$  é o expoente de "crossover".

Assim, definindo a grandeza

$$X_L(\beta) = \frac{\ln \left[ \frac{L'}{L} \right]}{\ln \left[ \rho_L(\beta) / \rho_L(\beta) \right] + 2 \ln \left[ \frac{L'}{L} \right]} \quad (V.27)$$

esta deve ser, segundo (V.26), independente de  $L$  no ponto tricrítico  $\beta_\Theta$ , sendo seu valor dado por

$$X_L(\beta_\Theta) = \nu_t \quad (V.28)$$

No uso do grupo de renormalização fenomenológico, o problema de polimerização apresenta algumas peculiaridades. Em princípio as duas equações necessárias para obter os parâmetros tricríticos são

$$\frac{\xi_L(x_\Theta, \beta_\Theta)}{L} = \frac{\xi_{L'}(x_\Theta, \beta_\Theta)}{L'} = \frac{\xi_{L''}(x_\Theta, \beta_\Theta)}{L''} \quad (V.29)$$

sendo o expoente  $\nu_t$  dado por (V.12) avaliado nos valores tricríticos.

As equações (V.29) foram usadas para calcular o ponto e expoentes tricríticos de polímeros ramificados (Derrida e Herrmann (1983)); e de polímeros sobre aglomerados de percolação (Duplantier e Saleur (1987,1989)).

No caso do polímero auto-interagente, estas relações não têm solução, pelo menos num intervalo razoável dos parâmetros  $x$  e  $\beta$ , mas nos trabalhos de Derrida e Saleur (1985) e Saleur (1986) o método de renormalização fenomenológica é usado calculando o expoente  $\nu$  sobre a curva pseudo-crítica segundo (V.11) e (V.12). Assim, para altas temperaturas o valor de  $\nu$  corresponde a polímeros não interagentes e para baixas temperaturas temos o valor correspondente a polímeros colapsados  $\nu \approx .5$ , encontrando que, as curvas  $\nu_L(\beta)$  se cortam aproximadamente no mesmo ponto independentemente do valor de  $L$ . Este ponto é identificado com o ponto  $\Theta$  e o valor de  $\nu$  nessa temperatura com  $\nu_t$ .

Este mesmo comportamento foi encontrado no caso anisotrópico e no tratamento de polímeros em presença de um solvente, motivo pelo qual utilizamos a maneira empregada por Derrida e Saleur (1985) e Saleur (1986) para calcular parâmetros tricríticos por renormalização fenomenológica.

Observamos que para o estudo dos pontos tricríticos, tal como acontece no caso do ponto  $\Theta$  (Saleur (1986)), foi preciso tomar  $L'=L+2$  devido a problemas de paridade nos dois métodos utilizados.

Vamos, agora, reproduzir alguns resultados importantes sobre pontos tricríticos em modelos bidimensionais de polimerização

existentes na literatura.

Os polímeros auto-interagentes foram estudados em  $d=2$  usando o método da transição de primeira ordem e o grupo de renormalização fenomenológico (Derrida e Saleur (1985); Saleur (1986)) resultando nos seguintes valores para o expoente  $\nu_t$  e a temperatura tricrítica  $\beta_{\Theta}$

$$\nu_t = ( .55 \pm .01 ) \quad ; \quad \beta_{\Theta}^{-1} = ( 1.42 \pm .04 ) \quad . \quad (V.30)$$

Posteriormente, Duplantier e Saleur (1987) calcularam os expoentes tricríticos exatos para o problema de polímeros na rede hexagonal com diluição de hexágonos, o qual apresenta um ponto tricrítico, conhecido como ponto  $\Theta'$ , no limiar de percolação. Estes autores asseguram que o ponto  $\Theta$  e o ponto  $\Theta'$  pertencem à mesma classe de universalidade, embora isto é hoje uma pergunta em aberto (Duplantier e Saleur (1989) e referências).

Cálculos feitos com um modelo contínuo de polímeros em presença de impurezas (Duplantier (1988)) mostram que, para  $2 < d < 4$  o ponto  $\Theta$  e o ponto  $\Theta'$  pertencem à mesma classe de universalidade, mas os resultados não podem ser estendidos para  $d=2$ .

O valor encontrado para  $\nu_{\Theta'}$ , obtido no modelo de rede (Duplantier e Saleur (1987)) e no modelo contínuo (Duplantier (1988)), é

$$\nu_{\Theta'} = \frac{4}{7} = .57143 \quad . \quad (V.31)$$

Os expoentes  $\nu_t$  e  $\nu_{\Theta'}$ , foram calculados em  $d=2$  por diversos métodos. Além dos valores já dados temos:

- Técnicas de matriz de transferência (Duplantier e Saleur (1989))

$$\nu_{\Theta'} = ( .57 \pm .003 )$$

- Método de Monte Carlo (Poole et al (1989))

$$\nu_t = ( .60 \pm .05 ) \quad ; \quad \nu_{\Theta'} = ( .57 \pm .01 )$$

- Enumeração exata de polímeros de N passos ( $N \leq 28$ ) (Maes e Vanderzande (1990))

$$\nu_t = (.58 \pm .01) \cdot$$

Vemos que os métodos numéricos não são suficientemente precisos para decidir se ambos os pontos tricríticos pertencem ou não à mesma classe de universalidade. Notamos em particular que o valor exato de  $\nu_{\Theta}$ , cai fora das barras de erro do valor de  $\nu_t$  (V.30), mas este valor e seu erro foram avaliados graficamente a partir de três pontos. Nós calculamos um ponto a mais pelo método da transição de primeira ordem, que compara larguras  $L=4$ ,  $L'=6$ ,  $L''=8$ . Os valores obtidos se encontram na tabela V.4. Este último valor de  $\nu_t$  obtido mostra que o valor (V.30) estimado por Saleur (1986) é aparentemente demasiado baixo, o que poderia explicar a diferença com o valor exato de  $\nu_t$  no ponto  $\Theta'$  dado em (V.31).

Não foi possível fazer o ajuste de dados da tabela V.4 por uma curva do tipo (V.25), o que pode ser devido a um ou vários dos seguintes fatos

- A forma assintótica ainda não foi alcançada.
- A maneira de calcular  $\beta_{\Theta}^{(L)}$  e  $\nu_t^{(L)}$  como o ponto de intersecção das curvas  $X_L(\beta)$  e  $X_{L+2}(\beta)$  tem certa arbitrariedade. Assim, podemos pensar que (V.27) permite só uma estimação gráfica destes valores.
- Os efeitos de paridade nos obrigam a usar uma expressão do tipo (V.25) para expoentes calculados comparando larguras pares, e outra utilizando larguras ímpares, como acontece no caso de caminhadas de Hamilton (Schmalz et al (1984)). Isto nos forçaria, para conseguir só um valor dos parâmetros tricríticos (desprezando como é usual  $L=1$ ), chegar a fazer cálculos com largura  $L=10$ , o que significa trabalhar com matrizes de tamanho  $8524 \times 8524$ , o que resulta impossível nos computadores disponíveis.

L	$\beta_{\Theta}^{(L)}$	$\nu_t^{(L)}$
1	.724848	.544424
2	.718547	.546711
3	.706250	.549030
4	.689752	.556274

Tabela V.4.  $\beta_{\Theta}$  e  $\nu_t$  para o polímero auto-interagente calculados com  $L' = L+2$  ;  $L'' = L+4$ .

### V.3.a. Polímero Interagente : Caso Anisotrópico

Estudaremos o caso anisotrópico, em que temos parâmetros de interação distintos nas direções x e y.

O modelo é essencialmente o mesmo que foi apresentado no capítulo dois e resolvido na rede de Husimi. Introduzimos uma grandeza de interação em cada direção  $\omega_x \neq \omega_y$  e definindo o parâmetro de anisotropia  $\epsilon$  tal que  $\omega_y = \omega_x^\epsilon$ , temos que o caso isotrópico corresponde a  $\epsilon=1$ , quando  $\epsilon < 1$  teremos interações atrativas mais fortes na direção x.

Na rede bi-dimensional as duas direções são equivalentes, portanto a solução do problema com  $\epsilon$  dado é igual á solução com  $\epsilon'=1/\epsilon$  e o sistema girado em  $\pi/2$ . Para L finito isto não é correto, e em princípio os resultados para  $\epsilon \rightarrow 0$  podem ser apreciavelmente distintos dos obtidos para  $\epsilon \rightarrow \infty$  nas larguras em que trabalhamos ( $L \leq 8$ ).

Torna-se assim interessante comparar a convergência dos dados para o caso anisotrópico com os correspondentes ao caso isotrópico. A priori diríamos que o valor de  $\epsilon$  que otimiza os resultados é o correspondente ao caso isotrópico  $\epsilon=1$ , já que a introdução de uma anisotropia tende a aumentar os efeitos de sistema finito.

Devemos notar que o sistema totalmente anisotrópico com  $\epsilon=0$ , isto é  $\omega_y=1$ , introduz um novo argumento a considerar. Ao não ter interação entre sítios primeiros vizinhos pertencentes a distintas

linhas, para construir a matriz de transferência não precisamos guardar informação de todos os sítios pelos quais a cadeia passou, sendo suficiente para definir o estado do sistema numa linha indicar o sítio unido à origem e os pares de sítios unidos entre si por um caminho anterior à linha dada. Isto significa que o tamanho da matriz de transferência é o mesmo que para o caso de polímeros não interagentes tratado na seção V.2 e no apêndice C, o que permite chegar a larguras maiores e obter mais pontos para extrapolar resultados do que no caso isotrópico.

Esperamos também que o comportamento assintótico seja alcançado mais rapidamente no caso isotrópico, motivo pelo qual não podemos assegurar a priori qual dos cálculos é mais conveniente. Temos ainda a desvantagem que o estudo do caso anisotrópico serve para obter quantidades universais como o expoente  $\nu_t$ , mas a temperatura tricrítica é uma grandeza não universal e dependerá do parâmetro  $\varepsilon$ .

Na tabela V.5 mostramos os valores de  $\nu(\xi)$  e  $\beta(\xi)$ , calculados com  $L=3$  ;  $L'=5$  e  $L''=7$  pelo método da transição de primeira ordem.

O gráfico de  $\nu_t^{(L)}(\varepsilon)$  é mostrado na figura V.6. Na figura V.7 vemos  $X_L$  vs.  $\beta$  para o caso totalmente anisotrópico  $\omega_y=1$ . Observamos que os resultados para larguras pequenas não são confiáveis, sendo os valores de  $\nu_t$  obtidos muito menores que o esperado.

Finalmente, na figura V.8 comparamos a curva tricrítica  $\omega_{y,TC}$  vs.  $\omega_x$  obtida para  $L=3$ , com a calculada no capítulo III na rede deHusimi. Notamos que a concordância das duas curvas é muito pobre, indicando que os resultados obtidos na rede de Husimi são pouco confiáveis no que concerne à localização do ponto tricrítico.

$\kappa$	$\kappa = \epsilon$		$\kappa = 1/\epsilon$	
	$\beta$	$\nu^{(t)}$	$\beta$	$\nu^{(t)}$
0	2.52622	.515389	1.76971	.578518
.1	1.74248	.526151	1.43737	.568575
.2	1.42308	.532081	1.24796	.563475
.3	1.22981	.536175	1.11758	.560144
.4	1.09516	.539249	1.01968	.557671
.5	.993870	.541673	.942314	.555681
.6	.913862	.543651	.879008	.554001
.7	.848475	.545307	.825886	.552551
.8	.793679	.546721	.780442	.551258
.9	.746865	.547949	.740968	.550092
1	.706250	.549030		

Tabela V.5 - Dados obtidos pelo método da transição de primeira ordem para o polímero com anisotropia no parâmetro de interação.

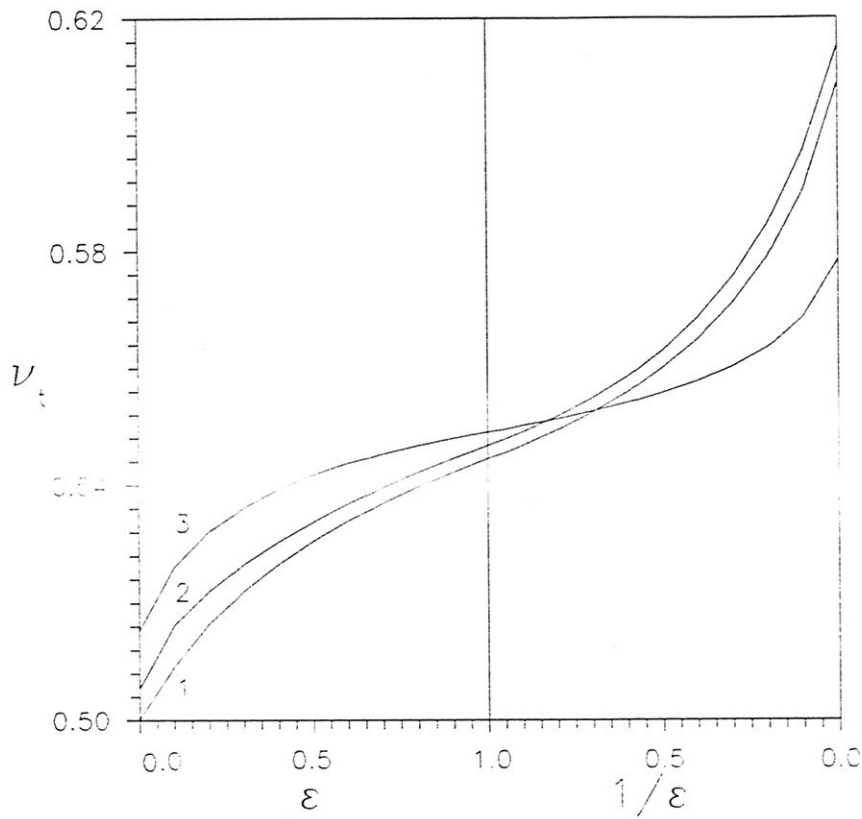


Figura V.6.  $\nu_t^{(L)}$  vs.  $\epsilon$  ( $\epsilon \leq 1$ ) e vs.  $1/\epsilon$  ( $\epsilon \geq 1$ );  $L=1, 2, 3$ .



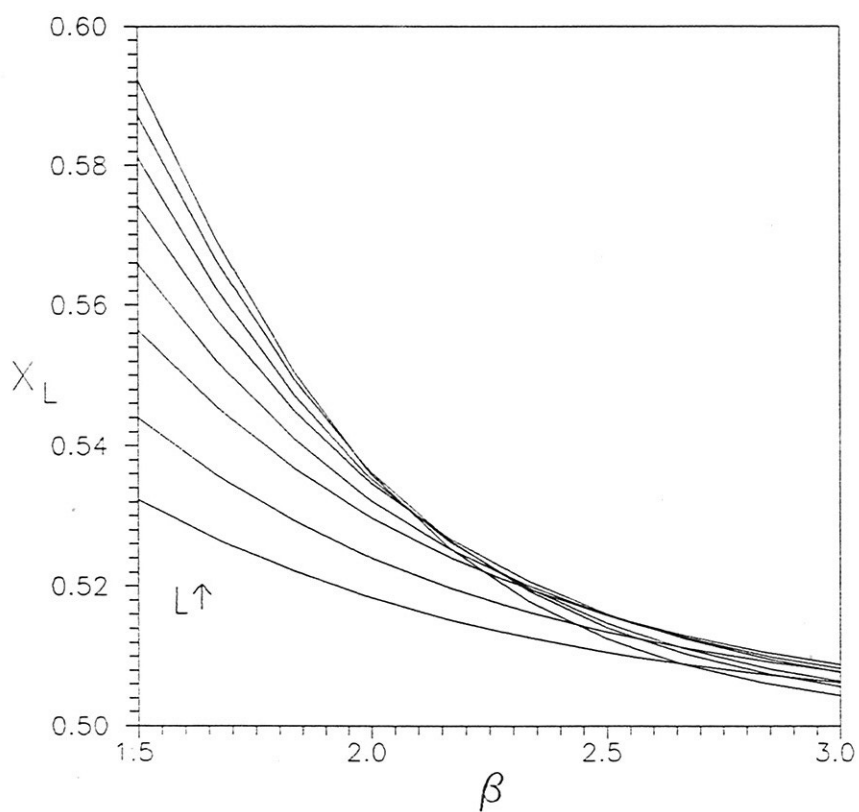


Figura V.7.  $X^{(L)}$  vs.  $\beta$  ;  $L=1, \dots, 8$ ; para o caso totalmente anisotrópico  $\varepsilon = 0$ .

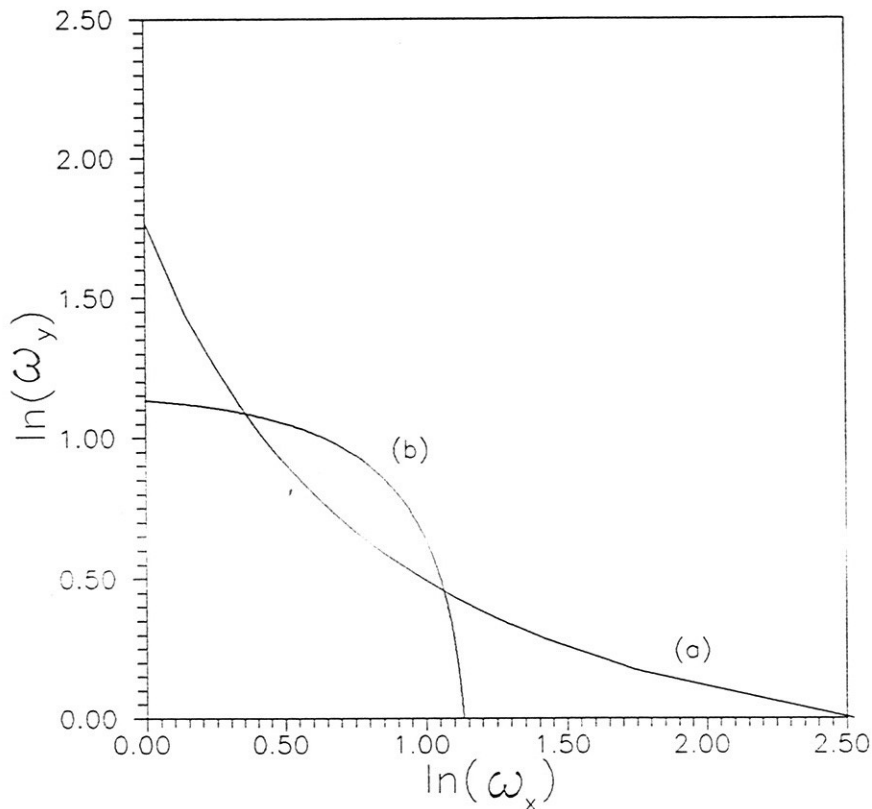


Figura V.8.  $\ln(\omega_{y,TC})$  vs.  $\ln(\omega_x)$  . (a)  $L=3$  ;  $L'=5$  ;  $L''=7$ .  
 (b) Rede de Husimi.

V.3.b. Polímero na Presença de um Solvente.

Existem poucos e contraditórios resultados sobre o modelo diluído em  $d=2$ . Em particular o modelo n-vetorial diluído tem sido apresentado como modelo válido para reproduzir polímeros auto-interagentes (ver capítulo II; Seno, Stella e Vanderzande (1988), Vanderzande (1988); Maes e Vanderzande (1990)), motivo pelo qual o ponto tricrítico neste modelo seria identificado com o ponto  $\Theta$ .

A relação entre o modelo diluído e o modelo interagente foi

apresentada no capítulo II e mostrada explicitamente no tratamento do modelo na rede de Bethe no capítulo III. Esta relação mostra que no limite  $z \rightarrow 0$  ;  $x \rightarrow \infty$  ;  $x \cdot z = \text{cte.}$  do modelo diluído obtemos o modelo interagente, onde a atividade de polimerização e o parâmetro de interação são dados por  $xyz$  e  $y$  respectivamente.

Assim, neste limite em que os dois modelos se reduzem ao mesmo problema, os expoentes tricríticos devem coincidir, ficando em aberto a pergunta se toda a linha tricrítica do modelo diluído pertence à mesma classe de universalidade.

Estas idéias são discutidas por Duplantier e Saleur (1989). Estes autores argumentam que no modelo diluído, a termodinâmica será sempre dominada pelo gás de rede, o qual não é sensível à existência do polímero, tal como ocorre no caso de uma cadeia sobre aglomerados de percolação, em que as características do ponto  $\Theta'$  são dadas pelo problema de percolação (Duplantier e Saleur (1987)). Os autores argumentam que, ainda num caso generalizado em que o gás de rede de Ising é substituído por qualquer modelo de spins  $M$  que apresente uma transição de segunda ordem (por exemplo o mesmo gás de rede de Ising, o modelo de Potts de três estados, etc.) se encontrará o mesmo comportamento. Também foram calculados nessa referência os expoentes tricríticos do modelo  $n$ -vetorial diluído obtendo, usando técnicas de gás de Coulomb

$$\nu_t = \frac{8}{11} \cong .727 \quad (\text{V.32a})$$

e usando métodos de matriz de transferência

$$\nu_t = (.728 \pm .003) \cdot \quad (\text{V.32b})$$

Com base nestes resultados, que dão um valor muito maior que o esperado para o ponto  $\Theta$ :  $\nu_t \cong .57$  , Duplantier e Saleur (1989) asseguram que o modelo  $n$ -vetorial diluído, e, portanto, o modelo de polímeros em presença de diluição, estariam excluídos como modelos válidos para obter o ponto  $\Theta$ , em contradição com a equivalência exposta.

Usaremos a teoria de escala para sistemas finitos para

calcular o expoente  $\nu_t$  do modelo diluído. Mostraremos que, no limite  $z \rightarrow 0$  ;  $x \rightarrow \infty$  ;  $x \cdot z = \text{cte.}$ , os resultados obtidos coincidem com os reportados para o modelo interagente não diluído (Derrida e Saleur (1985); Saleur (1986)), usando os mesmos métodos de cálculo. Concluimos que, nesse limite, o ponto tricrítico de diluição e o ponto  $\Theta$  pertencem à mesma classe de universalidade.

Veremos que, para  $z$  finito, temos uma mudança na classe de universalidade sobre a linha tricrítica do modelo diluído, sendo válidos, fora do limite  $z \rightarrow 0$ , os argumentos de Duplantier e Saleur. Nossos cálculos resultam em um valor de  $\nu_t$  de acordo com (V.32).

#### V.3.b.i. O Limite $z \rightarrow 0$

No caso particular de um polímero numa faixa infinita de largura  $L$ , devido à exigência de que a cadeia atravessasse a rede, ainda no limite  $z \rightarrow 0$  o polímero estará presente. Esta condição faz com que a grandeza  $x$  tome o valor necessário para que existam monômeros na rede que sustentem o polímero; assim, encontramos que  $x_c(z)$  obedece a

$$\lim_{z \rightarrow 0} x_c(\beta, z) \cdot z = \text{cte.}$$

Portanto esta condição não precisa ser exigida independentemente, como deveríamos fazer, por exemplo, se trabalharmos com o número de cadeias variável (equivalente a trabalhar com campo não nulo no equivalente magnético).

O estudo do bloco gás de rede neste limite é direto, obtendo-se que o maior autovalor é dado por

$$\lim_{z \rightarrow 0} \lambda_{gr} = 1$$

e todos os outros autovalores tendem a zero, reproduzindo o fato conhecido de que no caso de polímeros não diluídos o maior autovalor é igual à unidade.

Para usar os métodos expostos no início da seção V.3, da identificação entre  $\omega$  e  $y$  dada neste limite, como em capítulos

anteriores definimos :

$$\beta = \ln(y) \quad ; \quad \alpha = x y z \cdot$$

Assim, perto do ponto tricrítico a lei de escala (V.26) continuará sendo válida

$$\rho_L(\alpha_c(\beta), \beta) \sim L^{1/\nu_t - 2} F_\rho^{(TC)} \left[ (\beta_{TC} - \beta) L^{\phi_t/\nu_t} \right] \quad (V.33)$$

e de (V.27) obtemos as curvas que, no ponto de encontro, darão a temperatura e o expoente tricríticos.

As curvas  $X_L(\beta)$  vs.  $\beta$  obtidas para o modelo diluído, com a fração de atividade  $\zeta=10^{-6}$ , são dadas na figura V.9. Esta figura é indistinguível graficamente da figura (7.a) do trabalho de Saleur (1986) para a obtenção do ponto  $\Theta$  e o expoente  $\nu_t$  no modelo interagente não diluído.

Com o mesmo valor de  $\zeta$  calculamos também o expoente  $\nu$  usando o grupo de renormalização fenomenológico

$$\frac{\xi_L(\alpha_c(\beta), \beta)}{L} = \frac{\xi_{L+2}(\alpha_c(\beta), \beta)}{L+2} \quad (V.34)$$

Os dados obtidos são mostrados na figura V.10, e novamente esta figura é idêntica à apresentada por Saleur para polímeros interagentes (figura (5.a) de Saleur (1986)).

Os resultados apresentados dão uma forte sustentação numérica à equivalência entre o limite  $z \rightarrow 0$  do modelo de polímeros em presença de diluição e o modelo interagente não diluído dada no capítulo II, a qual é posta em dúvida na literatura (Duplantier e Saleur (1989)).

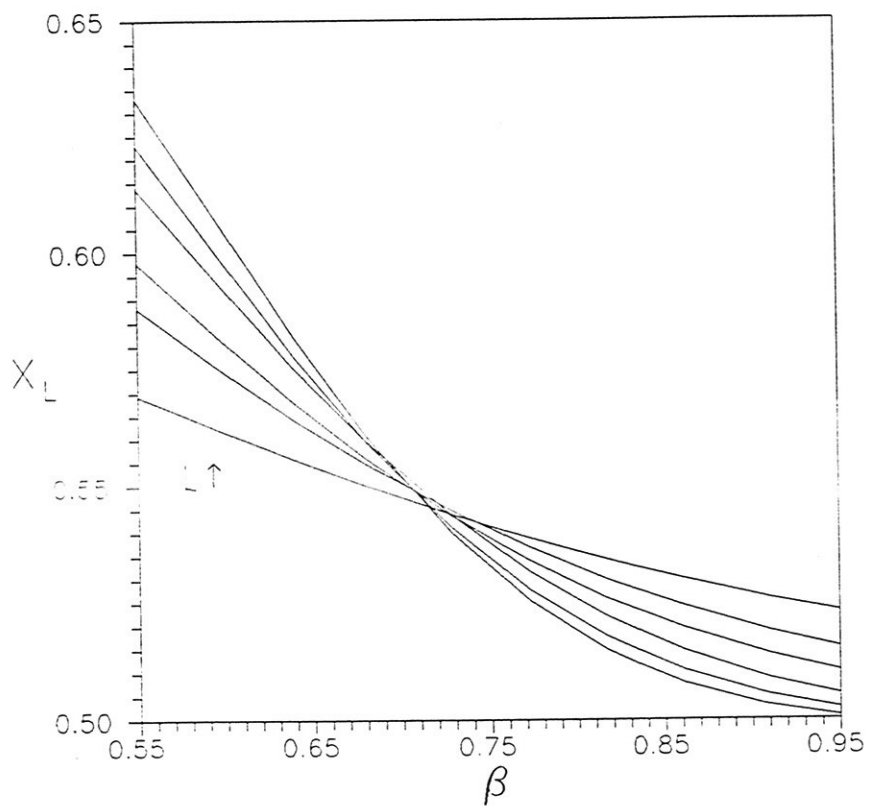


Figura V.9.  $X_L$  vs.  $\beta$  para o modelo diluído com  $\zeta=10^{-6}$  ;  $L=1, \dots, 6$  usando o método da transição de primeira ordem. (comparar com a figura (7.a), Saleur (1986))

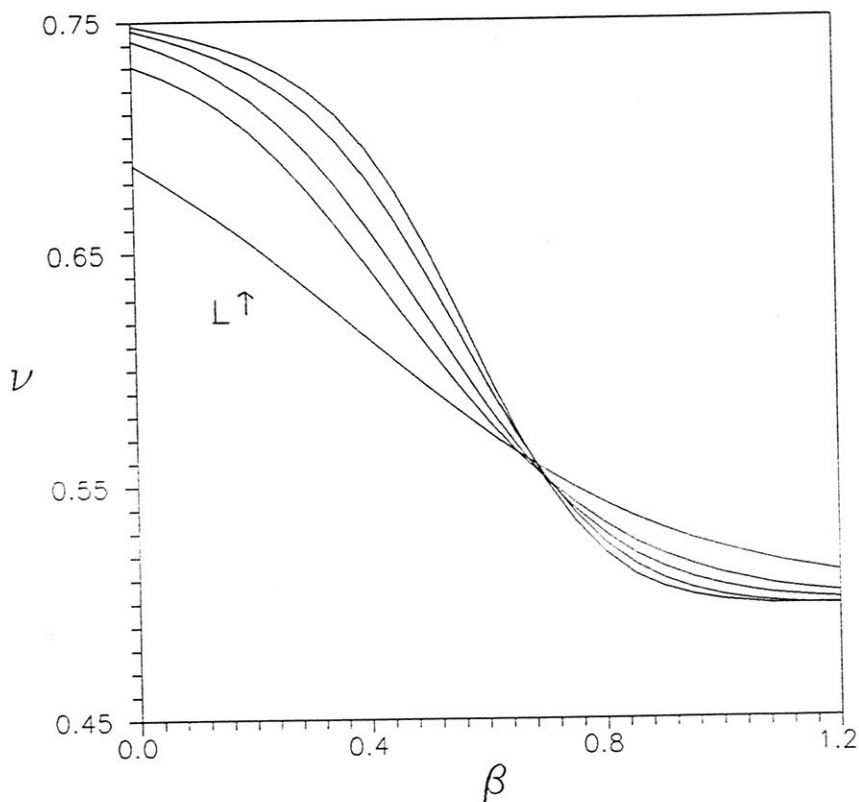


Figura V.10.  $\nu_L$  vs.  $\beta$  para o modelo diluído com  $\zeta=10^{-6}$  ;  $L=1, \dots, 5$  usando o grupo de renormalização fenomenológico. (comparar com a figura (5.a), Saleur (1986))

V.3.b.ii. A Linha de Pontos Tricríticos de Diluição

Vimos que, no limite  $z \rightarrow 0$ , o ponto tricrítico obtido para o problema de polimerização na presença de um solvente equivale ao ponto  $\Theta$ , observado no modelo de polímeros interagentes.

Estudaremos agora as características da linha de pontos tricríticos de diluição  $z_{TC}(y)$ , ou usando variáveis mais adequadas já definidas,

$$\zeta_{TC}(\beta) \quad ; \quad \beta = \ln(y) \quad ; \quad \zeta = \frac{z}{(1+z)} .$$

Se o comportamento do modelo na rede de Bethe for qualitativamente correto, baseados na figura (III.7) que mostra a curva  $\zeta_{TC}$  vs.  $y$ , deveríamos esperar que, para  $0 < \zeta < \zeta_{max}$  existam dois pontos tricríticos quando estudamos o sistema a  $\zeta = cte.$ . No limite  $\zeta \rightarrow 0$  um deles corresponderá ao ponto  $\Theta$  e o outro se situa em  $\beta \rightarrow \infty$ . Este comportamento foi testado na rede quadrada estudando a densidade no ponto crítico versus o inverso da temperatura a  $\zeta = cte.$

Em particular vemos na figura V.11a o gráfico de  $\rho_c(\beta)$  a  $\zeta = 10^{-5}$ . Os valores obtidos para  $\rho_c^{(L)}$  em  $\beta = 0$  são os valores da densidade crítica na fase diluída correspondentes a uma transição de segunda ordem (tabela V.1). Para  $\beta \neq 0$  a densidade crítica cresce rapidamente e alcança valores perto da unidade em  $\beta \approx 1.5$ , o que corresponderia a uma fase colapsada. Isso equivale a dizer que a transição é de primeira ordem, indicando a existência de um ponto tricrítico nesse intervalo de temperaturas. A densidade crítica novamente cai a valores correspondentes à fase diluída no intervalo  $4.2 \leq \beta \leq 5.7$  e mantém esse valor para  $\beta$  maiores, o que indica a presença de um segundo ponto tricrítico nesse intervalo. A figura V.11b de  $\rho_c^{(L)}$  vs.  $\beta$  com  $\zeta = .05$ , mostra o mesmo comportamento qualitativo, mas com a região de primeira ordem menor. Finalmente comprovamos que, para  $\zeta$  grandes, a densidade crítica é constante e igual ao valor correspondente à fase diluída, o que está de acordo com o quadro qualitativo obtido na rede de Bethe.



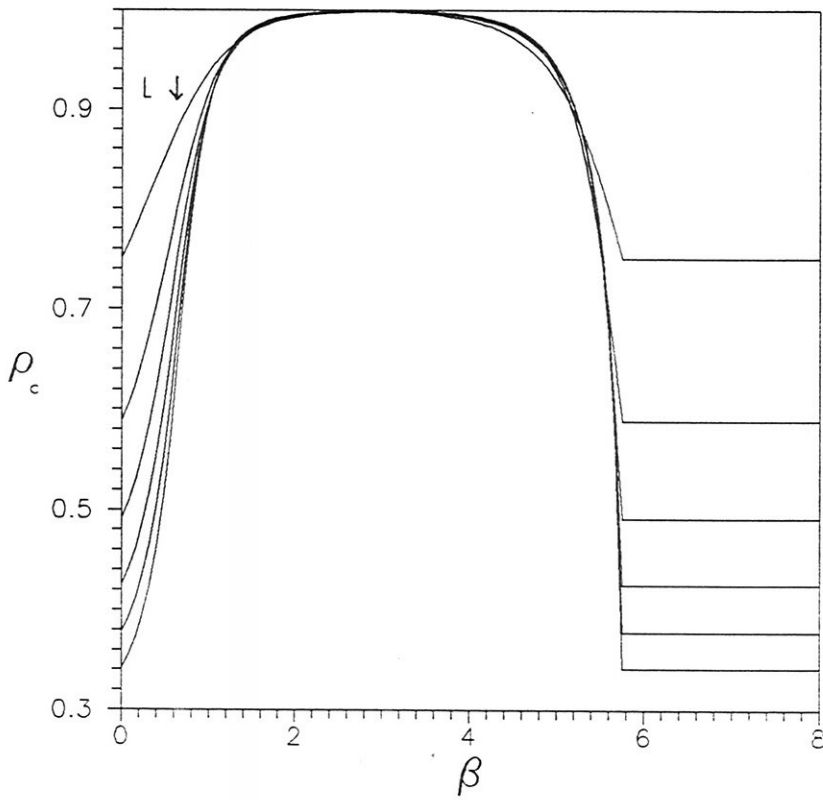


Figura V.11a.  $\rho^{(L)}$  vs.  $\beta$  ;  $L=2, \dots, 7$  ; para o modelo diluído com  $\zeta=10^{-5}$  usando o método da transição de primeira ordem.

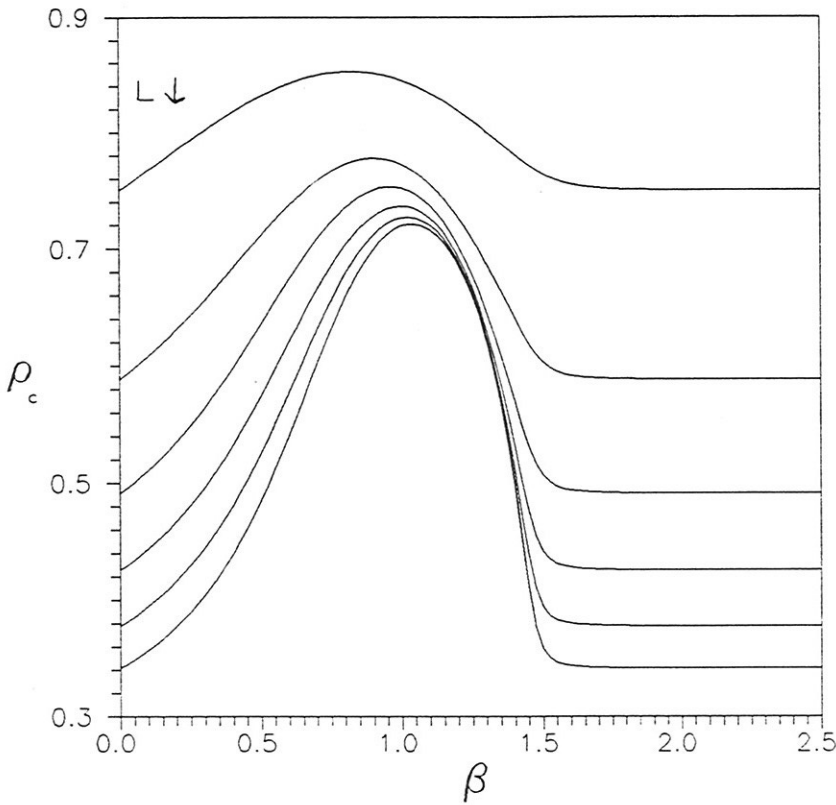


Figura V.11b.  $\rho_c^{(L)}$  vs.  $\beta$  ;  $L=2, \dots, 7$  ; para o modelo diluído com  $\zeta=.05$  usando o método da transição de primeira ordem.

Calculada a densidade, e supondo que a lei de escala, a  $\zeta=\text{cte.}=\zeta_0$ , segue sendo da forma dada em (V.26)

$$\rho_L(x_c(\beta), \beta, \zeta_0) \sim L^{1/\nu_t - 2} F_\rho^{(TC)} \left[ (\beta_{TC}(\zeta_0) - \beta) L^{\phi_t/\nu_t} \right] \quad (V.35)$$

onde  $x_c(\beta)$  é dado pela condição:

$$\lambda^{(L)}(x, \beta, \zeta_0) = 1 \cdot$$

Podemos novamente calcular  $\beta_{TC}(\zeta_0)$  como o ponto de corte das curvas  $X_L(x_c, \beta, \zeta_0)$  vs.  $\beta$ , onde o expoente tricrítico  $\nu_t^{(L, L+2)}$

será dado pelo valor de  $X_L$  nesse ponto.

Destes dados vemos que, tal como sugerem as curvas de densidade crítica vs.  $\beta$ , existem dois pontos tricríticos a  $\zeta = \text{cte}$  para  $0 < \zeta < \zeta_{\max}$ , onde  $\zeta_{\max}$  corresponde ao máximo valor de  $\zeta$  sobre a curva  $\zeta_{TC}$  vs.  $\beta$ .

Construímos assim a curva tricrítica  $\zeta_{TC}$  vs.  $\beta$  comparando larguras  $L$ : 1→3→5 ; 2→4→6 e 3→5→7 mostradas na figura V.12. A curva tricrítica correspondente à solução na rede de Bethe de cordenação quatro também é reproduzida para comparação, mostrando uma forma qualitativamente similar, e um exelente acordo quantitativo para  $\beta$  grandes (longe do limite de polímeros interagentes).

O expoente  $\nu_t$  foi calculado sobre a curva tricrítica para as mesmas larguras, resultando que o valor correspondente ao ponto  $\Theta$  é rapidamente abandonado para  $\beta$ 's crecentes. Isto é, ao nos afastarmos do limite já tratado  $z \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow \infty$ ,  $x \cdot z = \text{cte.}$ , estabiliza-se num valor maior ( $\approx .725$  para  $L=3$ ) para valores grandes de  $\beta$  (Figura V.13).

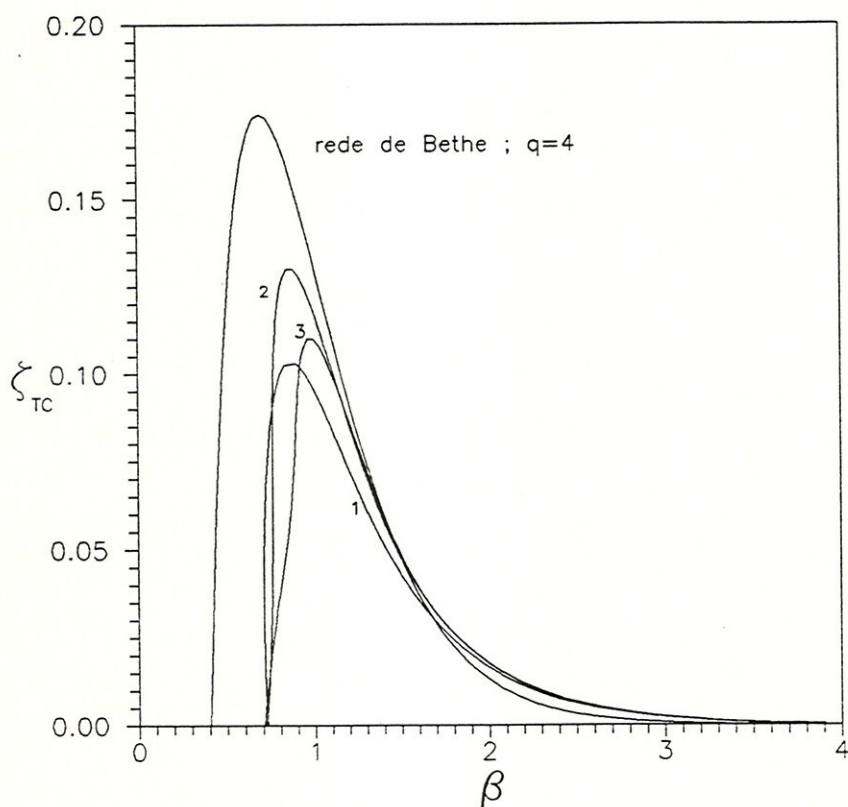


Figura V.12.  $\zeta^{(TC)}$  vs.  $\beta$  ;  $L=1, 2$  e  $3$  ; para o modelo diluído com o método da transição de primeira ordem. A curva tricrítica calculada na rede de Bethe é mostrada para comparação.



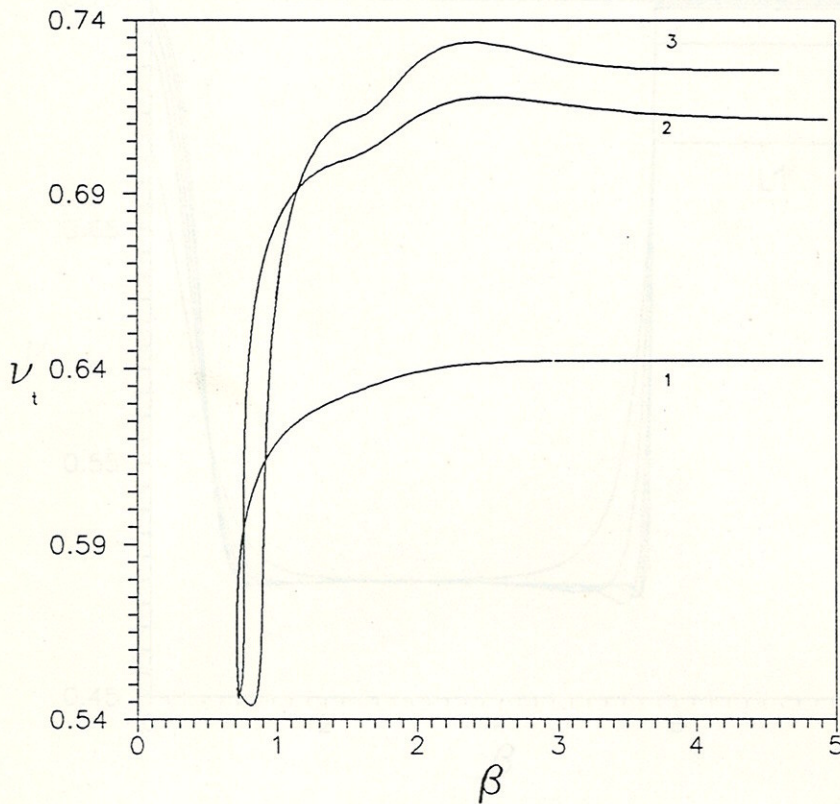


Figura V.13.  $\nu_t$  vs.  $\beta$  ;  $L=1, 2$  e  $3$  ; para o modelo diluído usando o método da transição de primeira ordem.

Os cálculos do expoente  $\nu_t$  usando o grupo de renormalização fenomenológico precisam de uma análise detalhada. Na figura V.14 mostramos o gráfico de  $\nu$  vs.  $\beta$  para  $\zeta_0=10^{-5}$ , cujo resultado está de acordo com o calculado pelo método da transição de primeira ordem.

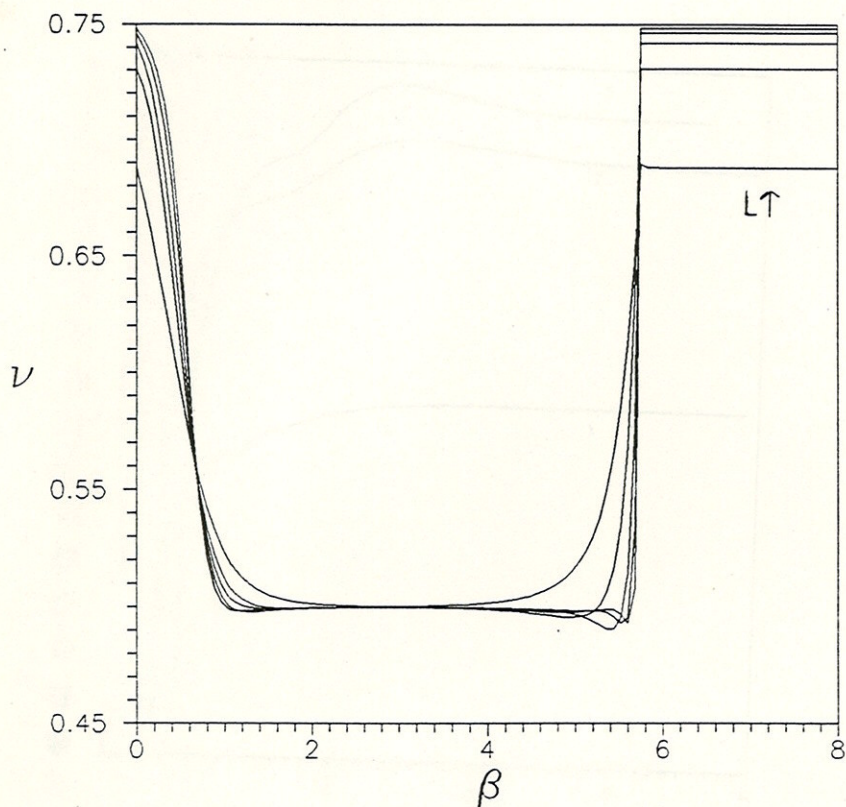


Figura V.14.  $\nu$  vs.  $\beta$  ;  $L=1, \dots, 5$  ; para o modelo diluído com  $\zeta = 10^{-5}$  usando o grupo de renormalização fenomenológico.

Um estudo do comportamento dos três maiores autovalores da matriz de transferência mostra que, na temperatura  $\beta^* \approx 1.6$  (dependendo este valor das larguras consideradas), o segundo autovalor corresponde a diferentes blocos nas duas larguras usadas. Isto é, chamando  $\lambda_{gr}^{(L)}$  ;  $\lambda_p^{(L)}$  aos maiores autovalores do bloco gás de rede e do bloco polímero respectivamente, e  $\lambda_2^{(L)}$  ao segundo autovalor do bloco gás de rede, para temperaturas do ordem de  $\beta^*$  observamos que sobre a "curva crítica" se verifica

$$\lambda_{gr}^{(L+2)} > \lambda_p^{(L+2)} > \lambda_2^{(L+2)}$$

$$\lambda_{gr}^{(L)} > \lambda_2^{(L)} > \lambda_p^{(L)} .$$

Esta situação nos leva a dizer que o método é confiável só a temperaturas maiores que  $1/\beta^*$ , onde o segundo autovalor da matriz de transferência é sempre o maior autovalor do bloco de polímero para as duas larguras envolvidas no cálculo. Pensamos que este fato é devido à proximidade do ponto crítico do gás de rede ( $\beta_{gr} \cong 1.76$  na rede quadrada), no qual o maior autovalor do bloco gás de rede é assintoticamente degenerado para  $L \rightarrow \infty$ .

Para  $\beta$  maior que  $\beta_{gr}$ , encontramos que, definindo

$$\tilde{\xi}^{(L)} = \ln^{-1} \left[ \frac{\lambda_{gr}^{(L)}}{\lambda_p^{(L)}} \right]$$

sobre a linha dada pela equação

$$\frac{\tilde{\xi}^{(L)}}{L} = \frac{\tilde{\xi}^{(L+2)}}{L+2}$$

o segundo autovalor do bloco de gás de rede é sempre maior que o maior autovalor do bloco de polímero. Novamente isto pode ser devido à proximidade da linha de transição de fase do gás de rede com a linha tricrítica. Na figura V.15 reproduzimos um detalhe da figura V.12 com a curva tricrítica calculada pelo método da transição de primeira ordem para largura  $L=3$ , na qual incluímos a curva exata da transição do gás de rede (Osanger (1944))

$$z = e^{-2\beta} \quad ; \quad \beta \geq \beta_{gr} = -\frac{1}{2} \ln(\sqrt{2} - 1) \cong 1.76$$

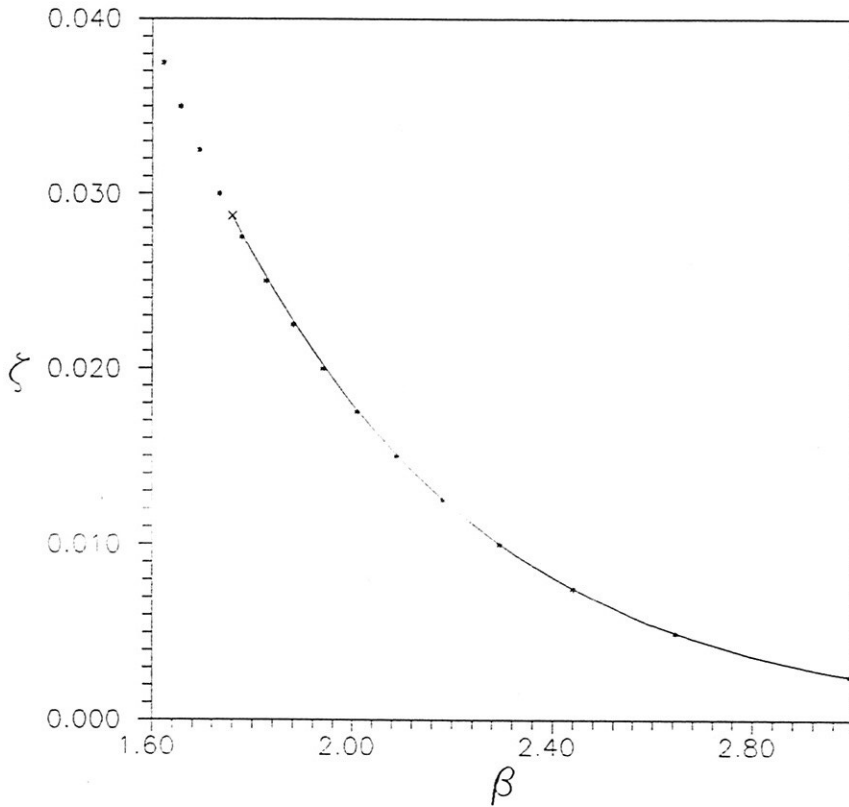


Figura V.15.  $\zeta^{(TC)}$  vs.  $\beta$  ;  $L=3$  (pontos); para o modelo diluído usando o método da transição de primeira ordem. A curva contínua corresponde à linha crítica exata do modelo de gás de rede.

No caso do método da transição de primeira ordem não existe este problema já que as curvas são construídas usando a condição

$$\lambda_{gr}^{(L)} = \lambda_p^{(L)}$$

e o teorema de Perron-Fronebius (Domb (1960)) assegura que o maior autovalor do bloco gás de rede não é degenerado para  $L$  finito. Este teorema não é aplicável ao bloco de polímero, já que este bloco tem elementos de matriz nulos. Nas larguras usadas ( $L \leq 8$ ) também não é observada uma "degenerescência numérica" dos



autovalores do bloco gás de rede.

Notamos então que para  $\beta < \beta^*$ , na região em que o segundo autovalor da matriz de transferência corresponde ao maior autovalor do bloco de polímero, as curvas  $\nu_t^{(L)}$  vs.  $\beta$  (figura V.16) mostram claramente uma mudança de classe de universalidade na curva tricrítica tal como achamos nos cálculos feitos pelo método da transição de primeira ordem.

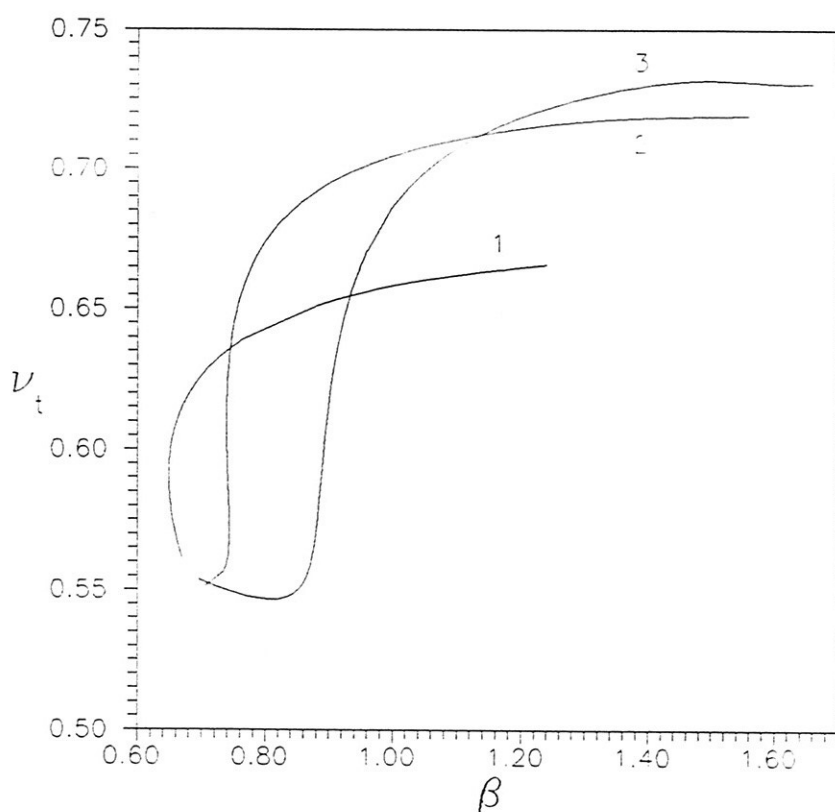


Figura V.16.  $\nu_t$  vs.  $\beta$ ;  $L=1, 2$  e  $3$ ; para o modelo diluído usando o grupo de renormalização fenomenológico.

Estes resultados indicam fortemente que, para  $z$  finito, o argumento dado por Duplantier e Saleur (1989) é válido, e os expoentes tricríticos do modelo de polímeros com diluição são

definidos pelo gás de rede que serve de substrato ao polímero, já que a termodinâmica deste sistema não é modificada pela presença da cadeia. Mas este argumento deixa de ser válido no limite  $z \rightarrow 0$ ;  $x \rightarrow \infty$ ;  $x \cdot z = \text{cte.}$ , no qual as configurações possíveis de gás de rede estão dominadas pela atividade do polímero  $x$ , que diverge no limite.

Assim, acreditamos que o ponto tricrítico do modelo diluído em  $d=2$  possui a mesma classe de universalidade que o modelo de Ising (modelo  $O(n)$  com  $n=1$ ) para  $z \neq 0$ . No limite  $z \rightarrow 0$ ;  $x \rightarrow \infty$ , os expoentes tricríticos têm uma descontinuidade, saltando ao valor correspondente ao ponto  $\Theta$  (modelo  $O(n)$  com  $n=0$ ). O gráfico do expoente  $\nu_t$  sobre a curva tricrítica que, conjecturamos, corresponde exatamente ao expoente tricrítico do sistema diluído na rede quadrada é mostrado na figura V.17.

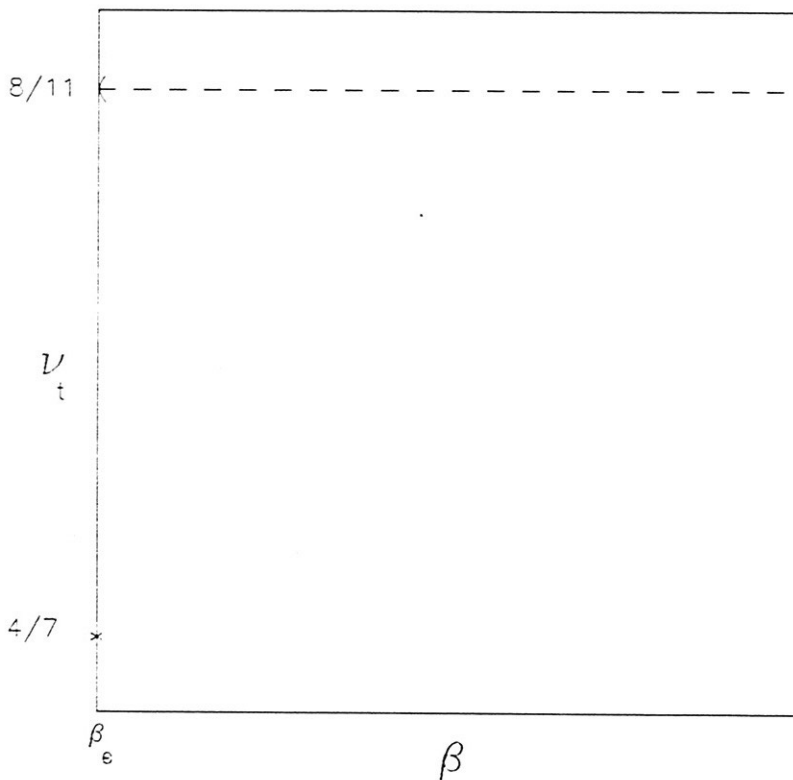


Figura V.17. Gráfico que supomos exato em  $d=2$  para  $\nu_t(\beta)$ .

## CAPÍTULO VI

### COMENTÁRIOS FINAIS E PERSPECTIVAS

Resumimos aqui os principais resultados obtidos neste trabalho, assim como também discutimos algumas perspectivas.

No capítulo II, no qual descrevemos os modelos de polímeros usados, destacamos a relação mostrada entre os sistemas de polímeros interagentes e de polímeros em presença de diluição. Este resultado, obtido independentemente por Maez e Vanderzande (1990), permite associar uma versão Hamiltoniana, conhecida para o modelo diluído, ao problema de polímeros interagentes.

No capítulo III tratamos o modelo de polímeros interagentes na presença de diluição na rede de Bethe. Nesta aproximação, que fornece expoentes críticos clássicos, resulta interessante estudar os diagramas de fases e curvas tricríticas.

Obtivemos em particular, os distintos casos limites de forma analítica:

- Recuperamos os resultados de Stilck e Wheeler (1987) para o caso diluído (não interagente).
- Tratamos o caso de polímeros interagentes (sem diluição), encontrando a expressão exata para o ponto  $\Theta$ . Analizamos em detalhe o diagrama de fases, e mostramos que o fato da linha de segunda ordem não depender de  $\omega$  é devido à não existência de uma cadeia auto-interagente nesta rede.
- Obtivemos, de forma analítica, as equações de recorrência para o modelo de polímeros interagentes partindo das equações correspondentes ao modelo de polímeros não interagentes na presença de diluição. Comprovamos neste caso a relação mostrada no capítulo II entre esses dois modelos.

No caso mais geral de polímeros interagentes em presença de diluição encontramos uma expressão analítica para a superfície

tricrítica, e estudamos o comportamento de linhas tricríticas calculadas deixando um parâmetro constante. Também são apresentados neste caso alguns diagramas de fases de interesse.

Finalmente, para comparação com resultados obtidos na rede de Bethe e na rede quadrada, resolvemos o modelo de polímeros interagentes na rede de Husimi, incluindo uma anisotropia no parâmetro de interação.

No capítulo IV tratamos o problema de polímeros interagentes em presença de diluição em gaxetas de Sierpinski embebidas em espaços de dimensão euclidiana dois e três.

Os resultados obtidos nos cálculos feitos em  $d_E=2$ , mostram que, tal como ocorre no modelo não diluído (Rammal et al (1984)) a transição de fase é de segunda ordem e não existem pontos tricríticos neste problema.

Em  $d_E=3$ , em que a gaxeta de Sierpinski tem  $d_F=2$ , encontramos uma linha de pontos tricríticos em função da diluição, os quais pertencem à mesma classe de universalidade que o ponto  $\Theta$ , tratado na rede 4-simplex por Dhar e Vannimenus (1987). Pensamos que este comportamento, diferente ao encontrado na rede quadrada, seja devido à não existência da transição de gás de rede a temperatura finita. Neste caso não foi possível comprovar o limite de polímeros interagentes no sistema diluído, devido à forma em que tratamos a auto-interação na cadeia.

Finalmente, no capítulo V tratamos o problema de polimerização na rede quadrada, usando métodos baseados na teoria de escala para sistemas finitos e na técnica da matriz de transferência.

Primeiramente estudamos o caso mais simples de uma cadeia auto-excludente na rede. Comparamos os resultados obtidos por Derrida (1981), usando o grupo de renormalização fenomenológico, com nossos resultados obtidos usando o método da transição de primeira ordem. Estudamos a possível existência de efeitos de paridade, comuns neste tipo de cálculo, sem observar problemas desta natureza nos dois métodos utilizados.

O modelo da cadeia auto-interagente foi estudado introduzindo uma anisotropia no parâmetro de interação. Para o caso

isotrópico, se obteve um dado a mais que em trabalhos anteriores (Derrida e Saleur (1985), Saleur (1986)), o que explicaria porque estes autores encontram um valor apreciavelmente menor para o expoente tricrítico  $\nu_t$  que o considerado exato (Duplantier e Saleur (1987)).

Para o modelo totalmente anisotrópico, com interação só no sentido em que o sistema é finito, é possível obter mais dados que no caso isotrópico, devido à diminuição no tamanho da matriz de transferência, mas os efeitos de tamanho finito são maiores, obtendo-se resultados piores que no caso isotrópico.

Já para o tratamento do problema de um polímero em presença de diluição obtivemos os seguintes resultados:

- Testamos numericamente a relação com o modelo interagente proposta no capítulo II, recuperando, no limite descrito, os resultados obtidos por Saleur (1986) para o caso interagente.
- Estudamos o comportamento tricrítico do sistema em função da diluição, encontrando que, fora do limite de polímero interagente, o expoente tricrítico muda de classe de universalidade, tomando rapidamente o valor característico do modelo n-vetorial com  $n=1$  (modelo de Ising). Os dados obtidos permitem conjecturar o comportamento exato do expoente  $\nu_t$  em  $d=2$ , como assim também explicar os resultados contraditórios da literatura (Vanderzande (1988), Seno et al (1988), Duplantier e Saleur (1988, 1989), Maez e Vanderzande (1990)) sobre a classe de universalidade do ponto  $\Theta$  e o ponto tricrítico do modelo n-vetorial diluído.

Finalmente, discutimos alguns problemas que surgem ao aplicar o grupo de renormalização fenomenológico a este modelo.

## Perspectivas

Restam ainda muitas perguntas em aberto sobre a classificação dos pontos multicríticos em modelos de polímeros em dimensão dois. Os métodos de matriz de transferência utilizados neste trabalho, que demonstraram ser poderosos no cálculo de propriedades termodinâmicas de diversos modelos bidimensionais (Barber (1983)), não são suficientemente precisos para

distinguir, por exemplo, se o ponto  $\Theta$  e o ponto  $\Theta'$  pertencem o não à mesma classe de universalidade (Duplantier e Saleur (1989) e referências). A aplicação de outros métodos de grande utilidade em  $d=2$ , como teoria de invariância conforme (Cardy (1987)), e técnicas de gás de Coulomb (Nienhuis (1987)), aplicados a sistemas hamiltonianos que apresentem os pontos tricríticos  $\Theta$ ,  $\Theta'$  e de diluição, como o apresentado no capítulo II (II.14), poderiam responder a esta pergunta.

Outros problemas, de interesse tanto teórico como experimental, que podem ser tratados são, por exemplo, a inclusão de uma parede que simule polímeros num recipiente (Izzo et al (1991)); ou a inclusão de distintos tipos de polímeros, que pode ser descrita por uma teoria de campos baseada no modelo  $n$ -vetorial com  $n=0$  (Freed (1985)) ou pelo modelo  $n$ -vetorial com  $n > 0$  (Duplantier e Pfeuty (1982)).

## APÊNDICE A

### CORRESPONDÊNCIA ENTRE O MODELO N-VETORIAL E POLÍMEROS NA REDE

Neste apêndice seguimos maneira utilizada por Wheeler e Pfeuty (1981.a) para mostrar que a expansão em serie de altas temperaturas da função de partição do modelo n-vetorial clássico no limite  $n \rightarrow 0$  corresponde à grande função de partição de polímeros na rede.

Partindo do hamiltoniano (II.3)

$$H = - \tilde{\beta} \mathcal{H} = J \sum_{\langle i, j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + h \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad (\text{A.1})$$

onde  $\vec{S}$  é um vetor de n componentes normalizado a  $\sqrt{n}$

$$|\vec{S}|^2 = (S^{(1)})^2 + (S^{(2)})^2 + \dots + (S^{(n)})^2 = n \quad (\text{A.2})$$

J é o parâmetro de interação ferromagnética primeiros vizinhos, e  $\vec{h}$  é o campo externo, que aponta em uma direção arbitrária que chamaremos de direção 1. Escrevemos  $\tilde{\beta}$  como a inversa da temperatura no modelo magnético já que esta não corresponde à inversa da temperatura  $\beta$  do problema de polímeros.

A função de partição correspondente a (A.1) será

$$Z = \text{Tr} ( e^H ) = \langle e^H \rangle \quad (\text{A.3})$$

onde

$$\langle g(\Omega^{(n)}) \rangle = \frac{\int d\Omega^{(n)} g(\Omega^{(n)})}{\int d\Omega^{(n)}} \quad (\text{A.4})$$

$\Omega^{(n)}$  é o angulo sólido em dimensão n

$$d\Omega^{(n)} = \text{sen}^{n-2}\theta_1 \cdots \text{sen}\theta_{n-2} d\theta_1 \cdots d\theta_{n-1}$$

e  $g(\Omega^{(n)})$  é uma função arbitraria de  $\Omega^{(n)}$ .

O cálculo das integrais sobre o angulo sólido pode ser feito de forma explícita para qualquer n (Wheeler e Pfeuty (1981.a)). Nós seguiremos o método empregado por Sarma (1979). Definimos uma função característica

$$\Phi(\vec{k}) = \langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{S}} \rangle \tag{A.5}$$

onde  $\vec{k}$  é um vetor arbitrário de n componentes. Qualquer media sobre o angulo sólido pode ser calculada conhecendo  $\Phi(\vec{k})$

$$\langle S^{(\alpha_1)} \cdots S^{(\alpha_j)} \rangle = (i)^j \frac{\partial^j \Phi}{\partial k^{(\alpha_1)} \cdots \partial k^{(\alpha_j)}} \Big|_{\vec{k}=0} .$$

Derivando duas vezes (A.5) respecto de  $k_1$ , vemos que  $\Phi$  satisfaz

$$\left[ \nabla_n^2 + n \right] \Phi(\vec{k}) = 0 . \tag{A.6}$$

Por argumentos de simetria temos

$$\Phi(\vec{k}) = \Phi(k) \quad ; \quad \langle (S^{(\alpha)})^2 \rangle = 1 . \tag{A.7}$$

Assim, de (A.6) e (A.7) temos para n=0

$$\Phi(k) = 1 - k^2 \tag{A.8}$$

o que leva a

$$\langle (S^{(\alpha)})^1 \rangle = \delta_{1,0} + \delta_{1,2} . \tag{A.9}$$

Retomando o problema do cálculo de  $Z$ , escrevemos (A.3) como



$$z = \left\langle \exp \left( J \sum_{\langle i, j \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) \exp \left( h \sum_i s_i^{(1)} \right) \right\rangle =$$

$$= \left\langle \prod_{\langle i, j \rangle} \exp \left( J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \right) \prod_i \exp \left( h s_i^{(1)} \right) \right\rangle$$

e expandindo as exponenciais

$$z = \left\langle \prod_{\langle i, j \rangle} \left( 1 + J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j + \frac{J^2}{2} (\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j)^2 \right) \cdot \right.$$

$$\left. \prod_i \left( 1 + h s_i^{(1)} + \frac{h^2}{2} (s_i^{(1)})^2 \right) \right\rangle \quad (\text{A.10})$$

onde os termos de maior ordem em (A.10) se anulam devido a (A.9). As médias que aparecem em (A.10) são da forma

$$\left\langle \prod_{\alpha} (s_i^{(\alpha)})^{k_{\alpha}} \right\rangle ; \quad k_{\alpha} = 0, 2$$

qualquer termo que não seja desta forma se anulará ao se tomar a média.

Fazendo uma expansão gráfica associando uma ligação na rede a um termo de interação entre sítios primeiros vizinhos vemos que:

- Gráficos que se cruzam no sítio  $i$  contêm termos de ordem  $\langle (s_i^{(1)})^4 \rangle$  e portanto são nulos.

- Caminhos fechados : analisamos em particular um caminho fechado simples, tomamos um quadrado, e chamando seus vértices de 1, 2, 3 e 4, a contribuição deste termo será

$$\rightarrow \langle S_1 \cdot S_2 \quad S_2 \cdot S_3 \quad S_3 \cdot S_4 \quad S_4 \cdot S_1 \rangle =$$

$$= \sum_{i, j, k, l=1}^n \langle S_1^{(i)} S_2^{(i)} S_2^{(j)} S_3^{(j)} S_3^{(k)} S_4^{(k)} S_4^{(l)} S_1^{(l)} \rangle$$

usando (A.9) esta soma se reduz a

$$\sum_{i, j, k, l=1}^n \delta_{i, j} \delta_{j, k} \delta_{k, l} \delta_{l, i} = n \rightarrow 0$$

e estes caminhos fechados também não contribuem.

- Caminhos abertos sem campo. O termo mais simples deste tipo é da forma

$$1 \text{-----} 2 \quad \rightarrow \quad \langle S_1 \cdot S_2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle S_1^{(i)} \rangle \langle S_2^{(i)} \rangle = 0 .$$

Os termos que dão uma contribuição não nula serão caminhos auto e mutuamente excludentes que começam e acabam em sítios lineares no campo externo, denotados por  $x$ , por exemplo

$$\rightarrow \langle S_1^{(1)} S_1 \cdot S_2 \quad S_2 \cdot S_3 \quad S_3 \cdot S_4 \quad S_4^{(1)} \rangle =$$

$$= \sum_{i, j, k=1}^n \langle S_1^{(i)} S_1^{(i)} S_2^{(i)} S_2^{(j)} S_3^{(j)} S_3^{(k)} S_4^{(k)} S_4^{(1)} \rangle =$$

$$= \sum_{i, j, k=1}^n \delta_{1,i} \delta_{i,j} \delta_{j,k} \delta_{k,1} = 1$$

e a contribuição deste caminho será  $h^2 J^3$ . Notamos que a cadeia não pode continuar depois do sítio com campo, já que isto levaria a um termo do tipo  $\langle (S_1^{(1)})^3 \rangle = 0$ .

Por último temos uma contribuição não nula dos termos em  $h^2/2$  na expansão (A.10), os quais podem ser entendidos como "polímeros de um sítio" ou monômeros ativados (anéis de  $S_8$  abertos, no caso do enxofre descrito no capítulo I), e justificam a inclusão do fator 1/2 na grande função de partição (II.2).

Assim a função de partição será idêntica à grande função de partição para polímeros (II.2) se identificarmos

$$J \rightarrow x \quad ; \quad \frac{1}{2} h^2 \rightarrow K \quad . \quad (A.11)$$

Da relação entre  $h$  e  $K$  vemos que ao anular o campo magnético não podemos ter cadeias que comecem em pontos interiores da rede. Devemos assim quebrar a simetria no contorno para possibilitar a existência de cadeias, correspondendo este caso à grande função de partição (II.1).

Obtemos desta maneira uma identificação entre qualquer grandeza na linguagem de polímeros e na linguagem de sistemas magnéticos.

Notamos por exemplo que a temperatura no modelo magnético não é a temperatura do modelo de polímeros, mas que estão ligadas por

$$J = \tilde{\beta} \tilde{J} \rightarrow x = e^{\beta\mu}$$

dando uma relação exponencial entre a temperatura no sistema magnético  $\tilde{\beta}^{-1}$  e a temperatura do modelo de polímeros  $\beta^{-1}$ .

Uma grandeza usada nos cálculos feitos na rede de Bethe (capítulo III) e na rede quadrada (capítulo V) é a densidade de ligações ocupadas por polímeros

$$\rho_p = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{x}{N} \frac{\partial \ln Y_N}{\partial x} \rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{J}{N} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial J} = -(j f + s) \quad (A.12)$$

perto do ponto crítico teremos

$$\rho_p \sim \tilde{t}^{\Delta_f - 1} \quad \tilde{t} \rightarrow 0 \quad (\text{A.13})$$

onde  $\tilde{t}$  é a temperatura reduzida do modelo magnético e  $\Delta_f$  dá o comportamento singular de  $f$  (notamos que a relação exponencial entre as temperaturas de os dois modelos não muda o comportamento singular). Temos assim que  $\Delta_\rho = \Delta_f - 1$ . Usando a definição de calor específico e do expoente  $\alpha$

$$c = \tilde{T} \frac{\partial s}{\partial \tilde{T}} \quad ; \quad c \sim \tilde{t}^{-\alpha} \quad \tilde{t} \rightarrow 0$$

temos

$$\alpha = 1 - \Delta_\rho \quad (\text{A.14})$$

combinando (A.14) com a relação de hiper-escala que liga o expoente  $\alpha$  com o expoente  $\nu$  (Stanley (1971))

$$d \nu = 2 - \alpha$$

obtemos

$$\Delta_\rho = d \nu - 1 \quad (\text{A.15})$$

que é a relação usada no capítulo V para obter o expoente  $\nu$  para  $d=2$  a partir de cálculos da densidade em sistemas finitos.

O modelo de polímeros em presença de diluição corresponderá ao hamiltoniano (II.10) (Wheeler e Pfeuty (1981.b)). A obtenção da grande função de partição (II.9) neste caso é uma generalização direta do problema no diluído já descrito.

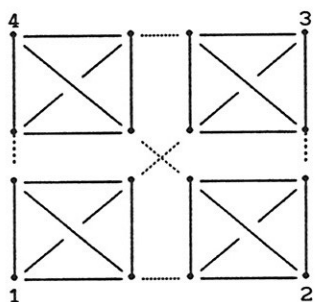
## APÊNDICE B

### RELAÇÕES DE RECORRÊNCIA NA GAXETA DE SIERPINSKI EM DIMENSÃO TRÊS

Neste apêndice mostramos o algoritmo usado para obter no computador as relações de recorrência analíticas correspondentes aos problemas tratados na gaxeta de Sierpinski embebida no espaço euclidiano tridimensional (capítulo IV). A notação a usada é a mesma do capítulo IV.

#### O Problema do Gás de Rede

Começamos por numerar os pontos de uma gaxeta de Sierpinski de geração dois da seguinte maneira



Os pontos 1, 2, 3 e 4 são fixados segundo a função de partição parcial que se quer obter ( $g_i$  ;  $i=1,2,3,4,5$  ). Sobre os pontos interiores traçamos todas as configurações possíveis, as quais são dadas pelos números 1 a  $2^6$  escritos na base binária. Para cada configuração somamos sobre os quatro vértices de cada quadrado é, conforme o valor somado seja 4,3,2,1,0, contribuirá com um fator  $g_1, g_2, g_3, g_4, g_5$  respectivamente.

#### O Problema das Caminhadas Auto-Excludentes

No caso não diluído (lembramos que nesta rede isso significa polímero interagente) devemos numerar as ligações de cada quadrado. Novamente usamos a nomenclatura binária, correspondendo

0	ligação polimérica	ausente
1		presente

levando em consideração que o vínculo de caminhada auto-excludente não permite ter mais de três ligações por quadrado.

Para cada configuração vemos

a) Se existe um caminho auto-excludente que una os pontos 1 e 2.

b) Se este caminho usa todas as ligações, então verificamos se passa ou não pelos pontos 3 e 4 para saber se contribui a  $P_1, P_2$  ou  $P_3$ .

c) Se não passar por todas as ligações, observamos se todas as restantes formam uma caminhada auto-excludente que una os pontos 3 e 4, e neste caso contribui a  $P_4$ .

O tratamento do problema diluído mistura os dois algoritmos explicados para obter todas as caminhadas possíveis sobre todas as configurações do sistema monômero-solvente.

## APÊNDICE C

### A MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA

Neste apêndice apresentamos detalhes sobre a construção da matriz de transferência e o cálculo de seus autovalores.

Novamente desenvolveremos o caso mais simples de um polímero na rede, e depois veremos como tratar o caso diluído.

O sistema a considerar consiste de uma cadeia que atravessa uma rede de comprimento  $N$  (na direção que chamaremos  $y$ ) e largura  $L$  (na direção que chamaremos  $x$ ), onde  $N \gg L$ . Definimos condições de contorno periódicas na direção  $x$ , e o limite termodinâmico significa tomar  $N \rightarrow \infty$  com  $L$  fixo.

Para a construção da matriz de transferência, devemos definir os possíveis estados do sistema numa linha dada. A matriz de transferência resulta assim bloco-diagonalizada, já que existe um estado do sistema que representa a fase não polimerizada, no qual não temos cadeia na rede. Evidentemente a matriz de transferência é da forma

$$T = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & T_p \end{bmatrix} \quad (C.1)$$

onde  $T_p$  é o bloco da matriz de transferência correspondente à fase polimerizada.

Vemos aqui uma vantagem de trabalhar quebrando a simetria no contorno. Se tivéssemos um número não definido de cadeias com extremos em qualquer sítio da rede (o que equivale a ter um campo não nulo na analogia magnética), além de ter um número maior de configurações, a matriz de transferência não ficaria bloco-diagonalizada.

Os estados correspondentes ao bloco de polímero serão denotados por  $|i, L\rangle$ ;  $i=1, \dots, I_L$ , onde  $I_L$  é o número total de estados para uma rede de largura  $L$  (no tratamento deste caso suprimiremos o sub-índice  $p$ , já que só devemos calcular os

autovalores do bloco de polímero). Assim, um elemento da matriz de transferência

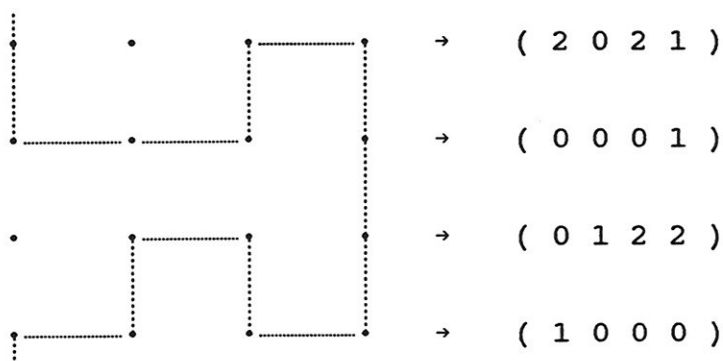
$$T_{m,n}^{(L)} = (m,L | T^{(L)} | n,L) \quad (C.2)$$

poderá ser calculado somando, com o fator de Boltzmann adequado, todas as possíveis formas em que podemos passar de um estado  $m$  numa linha, ao estado  $n$  na linha seguinte. Notamos que a matriz de transferência assim definida não é simétrica.

Para a construção dos vetores de estado vemos que, para especificar uma configuração numa linha, é preciso dar

- O sítio da linha unido à origem pela cadeia.
- Os pares de sítios unidos entre si por um caminho anterior à linha dada.

Mostramos uma configuração para  $L=4$ , e os vetores de estado correspondentes de cada linha desenhada.



Denotamos 1 o sítio unido à origem, e por pares de números inteiros maiores que um os pares de sítios unidos entre si por um caminho anterior à linha dada, finalmente associamos um zero aos pontos restantes da linha.

Os  $I_L$  vetores de estado para  $L \leq 4$  são

$$L = 1$$

$$|1,1) = ( 1 ) \quad (C.3a)$$

$$L = 2$$

$$|1,2) = ( 1 \ 0 ) \ ; \ |2,2) = ( 0 \ 1 ) \quad (C.3b)$$



$$L = 3$$

$$\begin{aligned} |1,3) &= ( 1 0 0 ) ; & |2,3) &= ( 0 1 0 ) ; \\ |3,3) &= ( 0 0 1 ) \end{aligned}$$

(C.3c)

$$\begin{aligned} |4,3) &= ( 1 2 2 ) ; & |5,3) &= ( 2 1 2 ) ; \\ |6,3) &= ( 2 2 1 ) \end{aligned}$$

$$L = 4$$

$$\begin{aligned} |1,4) &= ( 1 0 0 0 ) ; & |2,4) &= ( 0 1 0 0 ) ; \\ |3,4) &= ( 0 0 1 0 ) ; & |4,4) &= ( 0 0 0 1 ) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |5,4) &= ( 1 0 2 2 ) ; & |6,4) &= ( 2 1 0 2 ) ; \\ |3,4) &= ( 2 2 1 0 ) ; & |4,4) &= ( 0 2 2 1 ) \end{aligned}$$

(C.3d)

$$\begin{aligned} |9,4) &= ( 1 2 0 2 ) ; & |10,4) &= ( 2 1 2 0 ) ; \\ |11,4) &= ( 0 2 1 2 ) ; & |12,4) &= ( 2 0 2 1 ) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |13,4) &= ( 1 2 2 0 ) ; & |14,4) &= ( 0 1 2 2 ) ; \\ |15,4) &= ( 2 0 1 2 ) ; & |16,4) &= ( 2 2 0 1 ) \end{aligned}$$

A forma de construir a matriz de transferência é a seguinte: dados os estados  $|i,L)$  e  $|j,L)$ , o elemento  $T_{i,j}^{(L)}$  é calculado somando as contribuições de cada configuração possível que ligue o estado  $i$  numa linha com o estado  $j$  na linha seguinte, contribuindo cada configuração com um fator  $x^n$ , onde  $n$  é o número de ligações que foram agregadas. Mostramos, a título de exemplo, alguns elementos de matriz para  $L=4$ :

$$T_{1,1}^{(4)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & & & \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = x$$

$$T_{1,2}^{(4)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & & & \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & & & \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = x^2 + x^4$$

$$T_{1,5}^{(4)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 & 2 \\ \vdots & & & \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = x^4$$

$$T_{5,4}^{(4)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ \vdots & & & \\ 1 & 0 & 2 & 2 \end{pmatrix} = x^3$$

onde  $\vdots$  representam as ligações acrescentadas.

Em geral, o número total de estados  $I_L$ , que corresponde ao tamanho da matriz de transferência, é dado por:

$$I_L = \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{L+1}{2} \rfloor} I_k(L) \quad (C.4a)$$

onde  $I_k(L)$  é o número de estados com  $k$  pares de pontos unidos entre si por um caminho anterior à linha dada

$$I_k(L) = \frac{L!}{k! (k+1)! [L-(2k+1)]!} \quad (C.4b)$$

Esta expressão foi proposta por inspeção e testada numericamente.

O número de estados, e portanto o tamanho da matriz de transferência, cresce muito rapidamente com  $L$ , torna-se assim importante para o cálculo computacional, usar as simetrias do problema para bloco-diagonalizar a matriz de transferência e achar o bloco em que se encontra o maior autovalor.

Evidentemente, devido às condições periódicas de contorno, o problema possui simetria de rotação num angulo

$$\phi_L(n) = \frac{2\pi n}{L} \quad ; \quad n=0,1,\dots,L-1 \quad (C.5)$$

O sistema apresenta também simetria por inversão. Isto significa que, dados os estado  $i,j$  ;  $i',j'$  tais que

$$|i',L\rangle = C_L(n) \sigma^k |i,L\rangle \quad ; \quad |j',L\rangle = C_L(n) \sigma^k |j,L\rangle$$

onde  $C_L(n)$  é o operador rotação num angulo  $\phi_L(n)$ ,  $\sigma$  o operador inversão, e  $k$  toma os valores zero ou um. A matriz de transferência obedece a

$$T_{i,j}^{(L)} = T_{i',j'}^{(L)} \quad .$$

Dizemos então que a simetria do problema corresponde ao grupo

definido pelo produto direto do grupo das rotações em  $2\pi n/L$   $C_L$ , e o grupo das inversões  $S_2$  (Hamermesh (1962))

$$C_{L,h} = C_L \otimes S_2 \quad (C.6)$$

Podemos agora aplicar técnicas usuais de teoria de grupos finitos para bloco-diagonalizar a matriz de transferência. Não daremos detalhes das técnicas de teoria de grupos usadas, as quais podem ser encontradas em livros sobre o tema (ver por exemplo Hamermesh (1962)). Entretanto, mostraremos a forma de obter os vetores de estado correspondentes ao bloco em que se encontra o maior autovalor na base em que a matriz de transferência fica bloco-diagonalizada.

Dos  $I_L$  vetores de estado podemos tomar  $I'_L = I_L/L$  destes tais que, aplicando o operador rotação obtemos todos os estados. Destes  $I'_L$  existem  $J_L$  vetores nos quais a aplicação do operador de inversão é equivalente à aplicação do operador  $C_L(n)$  para algum  $n$ , e outros  $I'_L - J_L$  estados para os quais isto não ocorre, exemplificamos para o caso  $L=4$ , cujos estados foram listados em (C.3d)

$$C_4(1) |1,4) = |2,4) ; C_4(2) |1,4) = |3,4) ; C_4(3) |1,4) = |4,4)$$

assim, os estados  $|i,4) ; i=2,3,4$  são gerados aplicando o operador  $C_4(n)$  ao estado  $|1,4)$ . Como exemplo da aplicação do operador inversão temos

$$\begin{aligned} \sigma |1,4) &= |4,4) = C_4(3) |1,4) ; \\ \sigma |5,4) &= |16,4) \neq C_4(n) |5,4) \end{aligned}$$

Vemos que a aplicação de  $\sigma$  ao vetor  $|1,4)$  não gera um novo estado, mas a aplicação dos operadores de simetria ao vetor  $|5,4)$  gera os estados  $|i,4) ; i=6,7,8,13,14,15,16$ .

Nós concluímos que, o tamanho  $N_L$  do bloco em que se encontra o maior autovalor é igual ao número mínimo de vetores necessários para construir os  $I_L$  estados a partir de operações de simetria, que é dado por

$$N_L = \frac{I'_L + J_L}{2} . \quad (C.7)$$

Encontramos também que os vetores que definem este bloco são construídos a partir dos  $N_L$  vetores "base" (escolhidos arbitrariamente tais que cumpram a condição de gerar todos os estados por operações de simetria) tomando cada um deles e construindo um vetor como a soma vetorial normalizada das aplicações de todos os operadores de simetria sobre o vetor dado. Isto é, denotando os vetores novos por  $|\alpha, L\rangle$ , temos

$$|\alpha, L\rangle = N_\alpha (1 + \sigma) \sum_{n=0}^{L-1} C_L(n) |i, L\rangle \quad ; \quad \alpha, i = 1, \dots, N_L$$

onde  $N_\alpha$  é uma constante de normalização. Isto é equivalente a construir os novos vetores utilizando a tabela de caracteres do grupo  $C_{L,h}$  (Hamermesh (1962)).

Assim, para  $L \leq 4$ , os vetores que definem o bloco da matriz de transferência ao qual pertence o maior autovalor são

$$L = 1$$

$$|1, 1\rangle = |1, 1\rangle$$

$$L = 2$$

$$|1, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |1, 2\rangle + |2, 2\rangle \right]$$

$$L = 3$$

$$|1, 3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ |1, 3\rangle + |2, 3\rangle + |3, 3\rangle \right]$$

$$|1, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ |4, 3\rangle + |5, 3\rangle + |6, 3\rangle \right]$$

$$L = 4$$

$$|1, 4\rangle = \frac{1}{2} \left[ |1, 4\rangle + |2, 4\rangle + |3, 4\rangle + |4, 4\rangle \right]$$

$$|2,4\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[ |5,4\rangle + |6,4\rangle + |7,4\rangle + |8,4\rangle + \right. \\ \left. |13,4\rangle + |14,4\rangle + |15,4\rangle + |16,4\rangle \right]$$

$$|3,4\rangle = \frac{1}{2} \left[ |9,4\rangle + |10,4\rangle + |11,4\rangle + |12,4\rangle \right]$$

Os elementos de matriz são calculados da maneira já explicada com os vetores "antigos".

Para larguras maiores nos vemos obrigados a construir a matriz de transferência no computador. Para isto desenvolvemos um programa em linguagem FORTRAN em matemática inteira, que realiza os seguintes passos para uma largura L dada

a) Construimos os  $I'_L$  vetores de estado  $|i,L\rangle$  escolhendo o primeiro sítio como sítio unido á origem, e colocando nos L-1 sítios restantes todas as possíveis maneiras de agregar  $\left[\frac{L-1}{2}\right]$  pares de números tais que cumpram com a condição de corresponder a uma caminhada auto-excludente e não dêem configurações equivalentes. Como exemplo de "configurações" que não obedecem a estas condições, temos para L=5

(1 2 3 2 3) → não corresponde a uma caminhada autoexcludente.

(1 2 2 3 3) = (1 3 3 2 2) ∴ só uma delas deve ser considerada.

b) De a), aplicando operações de simetria, obtemos os coeficientes da expansão da base nova na antiga.

c) Calculamos os elementos de matriz  $T_{i,j}$  na base antiga, contando o número de passos dos possíveis caminhos que unem o estado i e o estado j como já foi explicitado, logo construimos o bloco de interêsse utilizando os coeficientes calculados em b).

Uma vês construída a matriz T, se utilizaram programas convencionais de cálculo numérico para achar o maior autovalor (Press et al (1986)).

## Polímero na Presença de Diluição

Estudamos agora como generalizar o problema para construir a matriz de transferência no caso em que a diluição é introduzida como um gás de rede tipo Ising.

A primeira modificação que notamos é que (C.1) deixa de ser válida, já que a fase não polimerizada corresponde ao sistema monômero-solvente, o qual interage como um gás de rede tipo Ising. As condições de contorno são as mesmas que as usadas no caso não diluído, motivo pelo qual a matriz de transferência ainda será bloco-diagonal neste caso, devendo substituir-se (C.1) por

$$T = \begin{bmatrix} T_{gr} & 0 \\ 0 & T_p \end{bmatrix} \quad (C.8)$$

onde  $T_{gr}$  é a matriz de transferência do modelo de gás de rede tipo Ising. Este problema, na forma equivalente do modelo de Ising, foi resolvido em forma exata a campo nulo em função de  $L$  e no caso bidimensional  $L \rightarrow \infty$  (Onsager (1944)). Também tem sido amplamente estudado por métodos baseados em teoria de escala para sistemas finitos (Nightingale (1975, 1976, 1979); Ràcz (1980)), e a maneira de construir a matriz de transferência é dada nesses trabalhos. Além disso, a matriz de transferência, ao contrário de  $T_p$ , é simétrica, o que facilita os cálculos numéricos.

Para o cálculo da matriz  $T_p^{(L)}$  se procede da seguinte maneira

a) Se constroi os  $I'_L$  vetores de estado do problema não diluído.

b) De cada vetor de estado dado em a) se criam os vetores correspondentes a configurações com solvente, tendo em conta todas as possíveis maneiras de agregar diluição no estado dado. Assim, por exemplo, tomando o vetor  $|1,4\rangle$  dado em (C.3d) temos

$$|1,4\rangle = (1 \ 0 \ 0 \ 0) \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (1 \ 0 \ 0 \ 0) \\ (1 \ x \ 0 \ 0) ; (1 \ 0 \ x \ 0) ; (1 \ 0 \ 0 \ x) \\ (1 \ 0 \ x \ x) ; (1 \ x \ 0 \ x) ; (1 \ x \ x \ 0) \\ (1 \ x \ x \ x) \end{array} \right.$$

onde  $x$  denota um sítio ocupado pelo solvente.

c) Uma vez calculados os  $I'_{L,d}$  vetores de estado (o sub-índice  $d$  significará que corresponde ao caso diluído), calculamos  $J_{L,d}$  da mesma maneira que calculamos  $J_L$ , e, seguindo os argumentos dados para o caso puro, temos que o tamanho do bloco de  $T_p$  ao qual pertence o maior autovalor é dado por

$$N_{L,d} = \frac{I'_{L,d} + J_{L,d}}{2} . \quad (C.9)$$

d) O cálculo dos elementos de matriz é feito da mesma maneira que no caso não diluído, tendo em conta agora que para cada configuração possível, além do número de passos (igual à potência de  $x$ ), devemos armazenar o número de monômeros (igual à potência de  $z$ ), e o número de monômeros primeiros vizinhos (que dá a potência de  $y$ ).

No caso diluído, como podemos apreciar do ponto b), o número de estados é muito maior que no caso puro. Além disto, como se vê no ponto d), devemos armazenar mais dados por cada elemento de matriz. Isto faz com que no caso diluído podemos chegar a tratar sistemas com valores máximos de  $L$  menores que no caso puro. Na tabela C.1 mostramos os tamanhos do bloco polímero e do bloco ao qual pertence o maior autovalor para os dois casos.

L	caso puro		caso diluído	
	$I_L$	$N_L$	$I_L$	$N_L$
1	1	1	1	1
2	2	1	4	2
3	6	2	15	4
4	16	3	56	10
5	45	7	210	26
6	126	13	792	76
7	357	32	3003	232
8	1016	70	11440	750
9	2907	179	43758	2494
10	8350	435	167960	8524
11	24068	1142	646646	29624

Tabela C.1 - Tamanho do bloco polímero da matriz de transferência  $I_L$  e do bloco ao que pertence o maior autovalor  $N_L$  para os casos puro e diluído.



## REFERÊNCIAS

- Barber M.N. (1983), "Finite-size Scaling", Phase Transitions and Critical Phenomena, vol. 8 ed. por Domb C. e Lebowitz J.L. (Academic press, London)
- Baxter R.J. (1982) "Exactly Solved Models in Statistical Mechanics" (Academic Press, London)
- Berreti A. e Sokal A.D. (1985) J. Stat. Phys. **40**, 483
- Cardy J.L. (1987) "Conformal Invariance", Phase Transitions and Critical Phenomena, vol. 11 ed. por Domb C. e Lebowitz J.L. (Academic press, London)
- Coniglio A., Jan N., Majid I. e Stanley H.E. (1987) Phys. Rev. B **35**, 3617
- Cordery R. (1981) Phys. Rev. Lett. **47**, 457
- de Gennes P.G. (1972) Phys. Lett. A **38**, 339
- de Gennes P.G. (1975) J. Physique **36**, L55
- de Gennes P.G. (1979) "Scaling Concepts in Polymer Physics" (Cornell University Press, New York)
- Derrida B. (1981) J. Phys. A **14**, L5
- Derrida B. e De Seze L. (1982) J. Physique **43**, 475
- Derrida B. e Herrmann H.J. (1983) J. Physique **44**, 1365
- Derrida B. e Saleur H. (1985) J. Phys. A **18**, L1075

- des Cloiseaux J. (1975) J. Physique 36, 281
- Dhar D. (1978) J. Math. Phys. 19, 5
- Dhar D. e Vannimenus J. (1987) J. Phys.A 20, 199
- Domb C. (1960) Adv. Phys. 9, 149
- dos Santos R.R. e Sneddon L. (1981) Phys.Rev. B 23, 3541
- dos Santos R.R. e Stinchcombe R.B. (1981) J. Phys.A 14, 2741
- Duplantier B. (1988) Phys. Rev. A 38, 3647
- Duplantier B. e Davis F. (1988) J. Stat. Phys. 51, 327
- Duplantier B. e Pfeuty P. (1982) J. Phys. A 15, L127
- Duplantier B. e Saleur H. (1987) Phys. Rev. Lett. 59, 539
- Duplantier B. e Saleur H. (1988) Phys.Rev. Lett. 61, 1521
- Duplantier B. e Saleur H. (1989) Phys.Rev. Lett. 62, 1368
- Fisher M.E. (1969) J. Phys. Soc. Japan 26 (suppl.), 44
- Fisher M.E. (1971) "The theory of critical point singularities",  
Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi,  
course 51, ed. por Green M.S., (Academic, London)
- Flory P.J. (1966) "Principles of Polymer Chemistry" 5<sup>th</sup> ed.  
(Cornell University Press, New York)
- Freed K.L. (1985) J. Phys. A 18, 871
- Gefen Y., Aharony A., Shapir Y. e Mandelbrot B.B. (1984) J. Phys.  
A 17, 435

Gefen Y., Mandelbrot B.B. e Aharony A. (1980) Phys. Rev. Lett. 45, 855

Hamermesh M. (1962) "Group Theory and its Applications to Physical Problems" (Addison-Wesley).

Huggins M. (1942) J. Phys. Chem. 46, 151.  
J. Am. Chem. Soc. 64, 1712

Husimi K. (1950) J. Chem. Phys. 18, 682

Izzo D., Stilck J.F. e de Oliveira M.J. (1991) preprint IFUSP

Klein D.J. e Seitz W.A. (1984) J. Physique Lett. 45, L241

Knobler C.M. e Scott R.L. (1984) "Multicritical Points in Fluid Mixtures: Experimental Studies", Phase Transitions and Critical Phenomena, vol. 9 ed. por Domb C. e Lebowitz J.L (Academic Press, London)

Larkin J.A., Katz J., e Scott R.L. (1967) J. Phys. Chem. 71, 352

Maes D. e Vanderzande C. (1990) Phys. Rev. A 41, 3074

Mandelbrot B.B. (1977) "Fractals: Form, Chance and Dimensions" (Freeman, San Francisco)

Niemeijer T. e van Leeuwen J.M.J (1976) "Renormalization: Ising-like Systems", Phase Transitions and Critical Phenomena, vol. 6 ed. por Domb C. e Green M.S. (Academic press, London)

Nienhuis B. (1982) Phys. Rev. Lett. 49, 1062

Nienhuis B. (1987) "Coulomb Gas Formulation of Two-dimensional Phase Transitions", Phase Transitions and Critical Phenomena, vol. 11 ed. por Domb C. e Lebowitz J.L. (Academic press, London)

Nienhuis B. e Nauenberg M. (1975) Phys. Rev. Lett. 35, 477

Nightingale M.P. (1976) Physica A 83, 561

Nightingale M.P. (1977) Phys. Lett. A 59, 486

Nightingale M.P. (1979) Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, serie B, volume 82.

Osanger L (1944) Phys. Rev. 65, 117

Pfeuty P.M. e Wheeler J.C. (1983) Phys. Rev. A 27, 2178

Poole P.H., Coniglio A., Jan N. e Stanley H.E. (1989) Phys. Rev. B 39, 495

Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A. e Vetterling W.T (1986) "Numerical Recipes" (Cambridge University Press)

Ràcz Z. (1980) Phys. Rev. B 21, 4012

Rammal R., Toulouse G. e Vannimenus J. (1984) J. Physique 45, 389

Rikvold P.A., Kinzel W., Gunton J.D. e Kaski K. (1983) Phys. Rev. B 28, 2686

Saleur H. (1986) J. Stat. Phys. 45, 419

Saleur H. (1987) Phys. Rev. B 35, 3657

Sarma G. (1979) "Conformation des Polymères en Solution", Les Houches Lectures XXX1, ed. por Balean R., Toulouse G. e Meynard R. (North-Holland, Amsterdam)

Schmalz T.G., Hite G.E. e Klein D.J. (1984) J. Phys. A 17, 445

Seno F., Stella A.L. e Vanderzande C. (1988) Phys. Rev. Lett. 61, 1520

Shapiro B. (1978) J. Phys. C 11, 2829

- Stanley H.E. (1971) "Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena" (Oxford University press, London)
- Stilck J.F., de Oliveira M.J. e Salinas S.R. (1984) Phys. Rev. B 30, 5326
- Stilck J.F. e Wheeler J.C. (1987) J. Stat. Phys. 46, 1
- Vanderzande C. (1988) Phys. Rev. B 38, 2865
- van Leeuwen J.M.J. (1975) Phys. Rev. Lett. 34, 1056
- Vannimenus J. (1989) Physica D 38, 351
- Webman I., Lebowitz J.L., e Kalos M.H. (1981) Macromolecules 14, 1495
- Weiss G.H. e Rubin R.J. (1983) Adv. Chem. Phys. LII, 363
- Wheeler J.C. e Pfeuty P.M. (1981.a) Phys. Rev. A 24, 1050
- Wheeler J.C. e Pfeuty P.M. (1981.b) J. Chem. Phys. 74, 6415