

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DE CADEIAS

INSCRITAS NA REDE DE BETHE

Dissertação de Mestrado
apresentada no Curso de
Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal
de Santa Catarina por

Evaldo Botelho

Orientador:

Jürgen F. Stilck

Florianópolis

1991

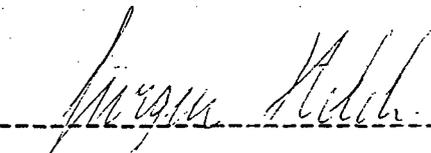
COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DE CADEIAS INSCRITAS NA REDE DE BETHE

Evaldo Botelho

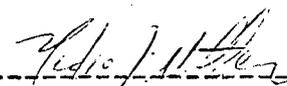
Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de

MESTRE EM CIÊNCIAS - ESPECIALIDADE FÍSICA

e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Jürgen F. Stilck
(orientador)



Prof. Dr. Hélio José Müller
(coordenador)

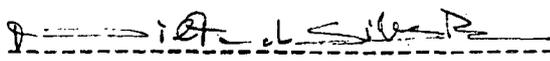
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Jürgen F. Stilck, UFSC



Prof. Dr. Wagner Figueiredo, UFSC



Prof. Dr. Nilton da S. Branco, UFSC

Agradecimentos:

Entre as pessoas que colaboraram comigo no desenvolvimento deste trabalho, desejo agradecer especialmente ao Jürgen pela competente orientação, ao grupo de Mecânica Estatística do Departamento de Física-UFSC pelo apoio recebido e à CAPES pela ajuda financeira.

RESUMO

Consideramos modelos de cadeias auto- e mutuamente excludentes formadas por M monômeros consecutivos inscritas na rede de Bethe. Associamos uma energia a cada configuração das cadeias na rede, a qual pode estar relacionada ao grau de flexibilidade da cadeia (cadeias semi-flexíveis), às interações atrativas entre monômeros primeiros vizinhos não-consecutivos numa mesma cadeia (cadeias auto- e mutuamente interagentes) ou à orientação espacial das ligações das cadeias na rede (modelo anisotrópico). Definindo uma atividade z associada a cada monômero, e um fator de Boltzmann ω associado a cada configuração correspondente a um estado excitado de energia ϵ , obtemos a densidade $\rho(z)$ de sítios ocupados por monômeros e a energia livre $\phi(\rho)$ por sítio da rede, bem como os diagramas de fases ω versus z . Comparamos os nossos resultados com outros obtidos anteriormente. No caso de polímeros $(M+\infty)$ numa rede de Bethe anisotrópica com coordenação $q=4$, obtemos duas fases polimerizadas distintas.

ABSTRACT

We consider models of self- and mutually avoiding chains formed by M consecutive monomers, placed on the Bethe lattice. We associate an energy to each configuration of the chains on the lattice, which may be related to the grade of flexibility of the chains (semi-flexible chains), to the attractive interactions between next-neighbor monomers which are not consecutive on the same chain (self- and mutually interacting chains) or to the spatial orientation of bonds on the lattice (anisotropic model). Defining an activity z for each monomer and a Boltzmann factor ω for each configuration corresponding to an excited state of energy ε , we obtain the density $\rho(z)$ of sites occupied by monomers and the free energy per lattice site $\phi(\rho)$, as well as phase diagrams ω versus z . We compare our results with earlier ones. In the case of polymers ($M \rightarrow \infty$) on an anisotropic Bethe lattice with coordination number equal to four, we obtained two different polymerized phases.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	4
II.1 - Fundamentação Teórica	4
II.2 - Solução na Rede de Bethe	6
CAPÍTULO III - CADEIAS SEMI-FLEXÍVEIS	9
III.1 - Relações de Recorrência	10
III.2 - A Energia Livre	16
III.3 - A Transição de Polimerização	24
CAPÍTULO IV - CADEIAS AUTO- E MUTUAMENTE INTERAGENTES	27
IV.1 - Relações de Recorrência e Solução no Ponto Fixo	28
IV.2 - A Descontinuidade na Densidade	36
IV.3 - O Ponto Tricrítico	39
IV.4 - A Construção de Maxwell	42
IV.4.a - Diagramas de Fase	42
IV.4.b - Energia Livre na Região de Transição...	46
CAPÍTULO V - REDE ANISOTRÓPICA	50
V.1 - A Árvore de Cayley Anisotrópica	51
V.2 - O Problema de Dímeros	53
V.2.a - Solução da Equação de Ponto Fixo	59
V.2.b - Redes de Coordenação $q=3$	64
V.3 - O Problema de Polímeros	67
V.3.a - Relações de Recorrência	67
V.3.b - A Transição de Polimerização	74
V.3.c - A Equação de Ponto Fixo na Fase Polimerizada	75
V.3.d - Solução para $q=4$	80

CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO	85
APÊNDICE A - CADEIAS DE COMPRIMENTO M INSCRITAS NUMA REDE ANISOTRÓPICA	87
APÊNDICE B - ENERGIA LIVRE PARA O PROBLEMA ANISOTRÓPICO DE POLÍMEROS	97
REFERÊNCIAS	101

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O problema combinatorial de dispor cadeias auto- e mutuamente excludentes sobre redes, está relacionado com o fenômeno de adsorção de moléculas em superfícies cristalinas, e tem sido extensivamente estudado por uma variedade de métodos estatísticos tais como aproximações de campo médio (Flory, 1941,1942; Huggins, 1941,1942a,1943), expansões de séries (Nagle, 1966a; Gaunt, 1966), métodos de matriz de transferência (Duplantier e Saleur, 1987) e abordagens em teoria de campo (Orland et alli, 1985; Nemirowsky e Coutinho-Filho, 1989).

De maneira geral consideramos que uma fração ρ de sítios da rede está ocupada por monômeros pertencentes a cadeias cujo comprimento (número de monômeros ou peso molecular) é denotado por M , sendo que cada sítio pode ser ocupado por somente uma cadeia. Quando cada cadeia é formada por apenas dois monômeros ($M=2$) temos o problema de dímeros, o qual apresenta uma solução exata sobre a rede quadrada (Temperley e Fisher, 1961; Fisher, 1961; Kasteleyn, 1961; Nagle, 1966b,1966c) para o caso em que a rede está inteiramente preenchida ($\rho=1$). Um outro caso particular que tem sido extensivamente considerado na literatura é o problema de polímeros (de Gennes, 1979), o qual corresponde ao limite onde as cadeias são muito longas ($M \rightarrow \infty$), e apresenta uma solução exata sobre redes de Manhattan bidimensionais inteiramente preenchidas (Kasteleyn, 1962).

No caso geral de cadeias de comprimento M , o problema de cadeias flexíveis não-interagentes foi resolvido recentemente (Stilck e de Oliveira, 1990), onde a partir das soluções sobre as as redes de Bethe (Baxter, 1982) e de Husimi (Husimi, 1950), obteve-se valores para a entropia muito próximos dos melhores valores conhecidos nas redes de Bravais correspondentes (mesmo número de coordenação).

Neste trabalho, usaremos técnicas semelhantes àquelas usadas

por Stilck e de Oliveira (1990), para abordar modelos onde além das interações de volume excluído, associamos uma energia a cada configuração das cadeias na rede, a qual pode estar associada ao grau de flexibilidade das cadeias (modelo de cadeias semi-flexíveis), às interações atrativas entre monômeros primeiros vizinhos não ligados entre si (modelo de cadeias auto- e mutuamente interagentes) ou à orientação espacial das ligações da cadeia na rede (modelo anisotrópico).

O modelo de cadeias semi-flexíveis é caracterizado pela existência de uma interação intramolecular do tipo isomérico-rotacional (Volkstein, 1963), de tal forma que a conformação dos elos da cadeia correspondente ao estado fundamental (conformação *trans*) pode ser alterada (dobrada) através de uma rotação, e gerar um estado excitado (conformação *gauche*) com energia igual àquela usada para produzir tal rotação. No limite $M \rightarrow \infty$ (polímeros) este problema foi estudado por teorias clássicas como as aproximações de Flory-Huggins (Flory, 1956; Huggins, 1942b) e de Bethe-Slater (Bethe, 1935; Slater, 1941). Se conhece também algumas adaptações para este problema a partir de modelos bidimensionais exatamente solúveis (Nagle, 1974).

No modelo de cadeias auto- e mutuamente interagentes, as cadeias são flexíveis, mas possuem uma interação atrativa entre monômeros primeiros vizinhos não ligados entre si. No caso de dímeros ($M=2$), o primeiro modelo incluindo interações foi proposto por Fowler (1936), usando a aproximação de Bragg-Williams, e subsequentemente por Peierls (1936) usando a aproximação de Bethe, ambos os métodos tendo sido empregados para investigar as transições do tipo ordem-desordem (Chang, 1939). No caso limite $M \rightarrow \infty$ (polímeros) o problema tem sido analisado em presença de solvente (Wheeler e Pfeuty, 1981; Stilck e Wheeler, 1987), e apresenta um comportamento tricrítico particular no limite sem diluição (Serra e Stilck, 1990).

No modelo anisotrópico analisado neste trabalho, consideramos a situação em que a energia das ligações das cadeias depende de sua orientação espacial, de forma que existe uma dada orientação da rede que corresponde a um estado excitado para as ligações, ou seja, a energia das ligações dispostas nesta orientação é

diferente daquela associada às outras orientações, as quais correspondem ao estado fundamental. No caso de dímeros, este problema foi resolvido exatamente para redes totalmente preenchidas ($\rho=1$), apresentando uma transição de fases peculiar no caso de redes bidimensionais de coordenação três, tais como a rede hexagonal ou a rede tipo "parede de tijolos" (Kasteleyn, 1963; Nagle et alli, 1989).

Todos os cálculos neste trabalho serão realizados sobre uma rede especial tipo árvore conhecida como rede de Bethe (Baxter, 1982), na qual as cadeias não podem descrever caminhadas fechadas. Os cálculos sobre esta rede podem ser considerados como aproximações do tipo campo médio para as soluções sobre as redes de Bravais correspondentes, tendo em vista o fato de que eles fornecem expoentes clássicos no caso de modelos que apresentam transições de fases.

No capítulo II apresentamos a fundamentação teórica do problema, bem como as características gerais de sua solução sobre a rede de Bethe.

No capítulo III abordamos o modelo de cadeias semi-flexíveis, onde analisamos a dependência da densidade, atividade e energia livre com o grau de flexibilidade das cadeias.

No capítulo IV analisamos o problema de cadeias flexíveis auto- e mutuamente interagentes, onde investigamos o comportamento da densidade de monômeros sobre a rede como função da atividade de cada monômero e da interação atrativa entre os mesmos.

No capítulo V analisamos um modelo anisotrópico de rede, no qual a energia das ligações das cadeias depende de sua orientação espacial. Particularmente, investigamos a relação entre a densidade de estados excitados devido à anisotropia da rede, e o fator de Boltzmann associado.

No capítulo VI apresentamos um sumário de conclusões, bem como algumas perspectivas de continuação.

No apêndice A obtemos as relações de recorrência para o problema anisotrópico de cadeias de comprimento M qualquer.

No apêndice B mostramos como obter os valores da energia livre como função da densidade ρ para o problema anisotrópico de polímeros.

CAPÍTULO II

DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

II.1 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Considere uma rede de N sítios, na qual são inscritas p cadeias, cada qual ocupando M sítios consecutivos na rede, de forma que o número de sítios da rede visitados pelas cadeias seja $m=Mp$. A cada modo particular de distribuição das cadeias na rede, associamos uma energia total $E=n\varepsilon$, onde n é o número de configurações às quais associamos uma energia ε . Em particular nos concentraremos em três casos específicos:

a) o caso em que as cadeias são semi-flexíveis, de forma que n corresponde ao número de "dobras" nas cadeias (conformações *gauche*).

b) o problema de cadeias auto- e mutuamente interagentes, onde n é o número de monômeros primeiros vizinhos que não estão ligados entre si.

c) o modelo anisotrópico de rede, no qual n corresponde ao número de ligações das cadeias com energia não-nula, isto é, correspondentes ao estado excitado de energia ε .

Para os propósitos de nossos cálculos, vamos trabalhar no ensemble grande canônico, tal que o número de cadeias colocadas sobre a rede não será mantido fixo. A função de partição grande canônica do modelo deve ser:

$$Y_N(z, \omega) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} z^m \omega^n \Gamma_{N,M}(m, n), \quad (\text{II.1})$$

onde z é a atividade de um monômero pertencente a uma cadeia, ω é o fator de Boltzmann associado às configurações correspondentes à estados excitados (configurações de energia ε), e $\Gamma_{N,M}(m, n)$ é o

número de maneiras distintas de se distribuir as cadeias na rede, de forma que satisfaçam os vínculos descritos acima. O somatório é feito sobre todos os valores de m e n entre zero e infinito, visto que para os valores de m e n que não satisfizerem os vínculos, devemos ter $\Gamma_{N,M}(m,n)=0$ (caso em que m não seja múltiplo de M , por exemplo).

Neste ensemble o potencial termodinâmico associado à função de partição é dado por:

$$\Phi(z, \omega) = N^{-1} \ln [Y_N(z, \omega)], \quad (\text{II.2})$$

No limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$), fazendo uma transformada de Legendre, podemos expressar $\Phi(z, \omega)$ em termos da densidade de de monômeros sobre a rede $\rho = m/N$, na forma:

$$\Phi(z, \omega) = \max_{\rho} \left\{ \rho \ln z - \varphi(\rho, \varepsilon) \right\}, \quad (\text{II.3})$$

onde a função $\varphi(\rho, \varepsilon) = F/NkT$ é a energia livre adimensional por sítio da rede, dada pela expressão:

$$\varphi(\rho, \varepsilon) = -\frac{1}{N} \ln \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \omega^n \Gamma_N(m, n) \right\}. \quad (\text{II.4})$$

Visto que no equilíbrio $\Phi(z, \omega)$ deve ser máximo, então para um dado valor fixo do parâmetro ε devemos ter:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} = \ln z. \quad (\text{II.5})$$

Assim sendo a energia livre adimensional $\varphi(\rho, \varepsilon)$ deve ser dada pela relação:

$$\varphi(\rho, \varepsilon) = \int_0^{\rho} \ln[z(\rho')] d\rho' \quad (\text{II.6})$$

visto que a constante de integração deve ser nula, para que seja satisfeita a condição $\varphi(0, \varepsilon) = 0$ (rede vazia).

Por outro lado ϕ deve obedecer à relação termodinâmica:

$$\phi = u - s, \quad (\text{II.7})$$

onde $u = \langle n\varepsilon \rangle / NkT$ e $s = S / Nk$ são respectivamente a energia média e a entropia (adimensionais) por sítio da rede. Assim sendo, no limite $\varepsilon = 0$, a energia média u deve ser nula, de forma que obtemos a relação:

$$\phi = -s \quad (\text{II.8})$$

conforme os resultados conhecidos para o problema atérmico (Stilck e de Oliveira, 1990).

II.2 - SOLUÇÃO NA REDE DE BETHE

Uma árvore de Cayley (Baxter, 1982) de coordenação q e K camadas, é construída de acordo com o procedimento abaixo. Dado um ponto central 0 , conectamos a ele q pontos chamados de primeira camada. Em seguida, tomamos cada um dos pontos da primeira camada, e conectamos a ele $q-1$ novos pontos. Repetindo iterativamente o processo, construímos as camadas $2, 3, \dots, K$, sendo que cada camada é construída tomando-se cada um dos pontos da camada anterior, e conectando a ele $q-1$ novos pontos (fig. II.1). Cada ponto da figura obtida representa um sítio da rede, e as linhas unindo dois sítios vizinhos representam as arestas da rede.

A solução de modelos mecânico-estatísticos nesta árvore apresenta em geral características peculiares, devido ao fato de que no limite termodinâmico ($K \rightarrow \infty$), o número de pontos na superfície é da mesma ordem que o número de pontos dentro do volume encerrado por esta superfície.

Quando consideramos a região central da árvore de Cayley, temos a chamada rede de Bethe, a qual é caracterizada pelo fato de

que as funções termodinâmicas calculadas sobre o sítio central, no caso de sistemas com interação de primeiros vizinhos, tem valores coincidentes com aqueles obtidos pela aproximação de Bethe-Peierls nas redes de Bravais com o mesmo número de coordenação (Eggarter, 1974).

Por outro lado, os resultados da solução destes modelos sobre a árvore de Cayley completa são esperados serem qualitativamente diferentes daqueles obtidos sobre redes com invariância translacional, devido ao efeito não desprezível dos sítios da superfície, quando tomamos o limite termodinâmico (Müller-Hartmann e Zittartz, 1974).

Observando a figura (II.1) vemos que uma árvore de Cayley de coordenação q e K gerações (camadas) é obtida conectando-se q sub-árvores de geração K ao sítio central 0 . Por sua vez, cada sub-árvore de geração K , é construída repetindo-se iterativamente a operação de conectar $q-1$ sub-árvores de geração k ($k=1,2,\dots,K$), numa nova raiz, como mostramos na figura (II.2).

A solução do problema na rede de Bethe consiste em definir funções de partição parciais associadas às possíveis configurações da raiz das sub-árvores, sendo que cada função de partição parcial corresponde à soma (II.1) calculada sobre todas as configurações compatíveis com a raiz da sub-árvore correspondente.

A função de partição parcial associada a uma sub-árvore de geração k é obtida tomando-se as contribuições devido às $q-1$ sub-árvores de geração $k-1$ conectadas à nova raiz. Desta forma podemos obter relações de recorrência entre funções de partição parciais associadas a sub-árvores de gerações sucessivas, cujos parâmetros convergem para valores de ponto fixo quando o número de gerações da árvore de Cayley torna-se muito grande ($K \rightarrow \infty$), ou seja, após um número infinito de iterações das relações de recorrência.

A função de partição do modelo na árvore de Cayley, é obtida tomando-se as contribuições devido às q sub-árvores conectadas ao sítio central, e somando sobre todas as configurações possíveis para suas raízes.

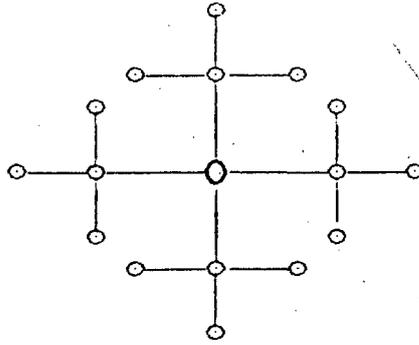


Fig. II.1 - Uma árvore de Cayley com coordenação $q=4$ e $K=2$ gerações (camadas).

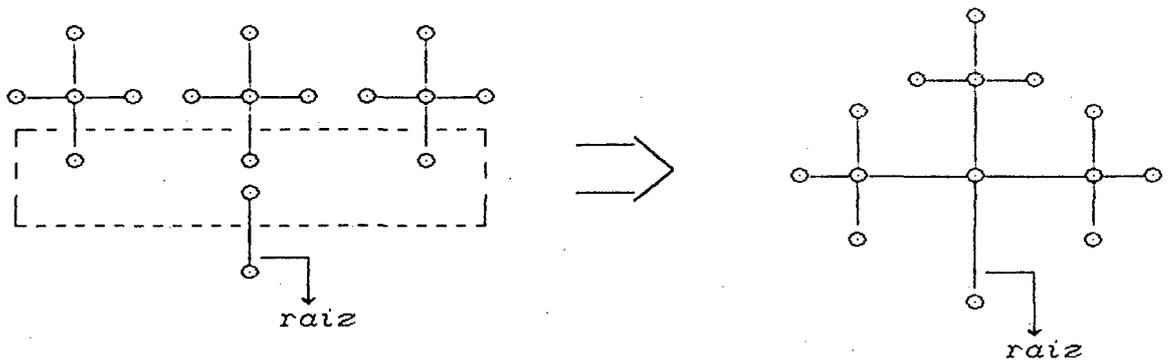
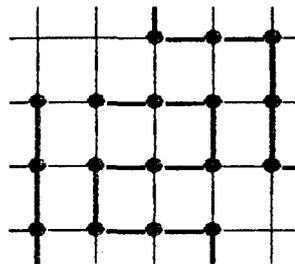


Fig. II.2 - Construção de uma sub-árvore de coordenação $q=4$ e geração $K=3$, a partir de 3 sub-árvores de coordenação $q=4$ e geração $K=2$.

CAPÍTULO III

CADEIAS SEMI-FLEXÍVEIS

Neste capítulo vamos abordar o problema de cadeias semi-flexíveis inscritas sobre redes hipercúbicas, onde consideramos um modelo caracterizado por interações intramoleculares do tipo isomérico-rotacional (Volkstein, 1963), de forma que a conformação dos elos das cadeias, correspondente ao estado fundamental (conformação *trans*), pode ser alterada por uma rotação e gerar um estado excitado (conformação *gauche*), cuja energia corresponde à mesma usada para produzir a rotação. Mais especificamente vamos considerar que ligações sucessivas na mesma direção (conformação *trans*) correspondem ao estado fundamental (energia nula), enquanto que ligações sucessivas em direções diferentes (conformação *gauche*) correspondem a um estado excitado de energia ϵ , que é a energia necessária para gerar uma conformação *gauche* a partir de uma conformação *trans*.



- sitio ocupado (monômero);
- aresta ocupada (ligação);
- conformação *trans* ($\epsilon=0$);
- └— conformação *gauche* ($\epsilon \neq 0$);

Fig. III.1 - Modelo de cadeias semi-flexíveis para uma rede quadrada (coordenação $q=4$).

III.1 - RELAÇÕES DE RECORRÊNCIA

Este problema pode ser resolvido exatamente na rede de Bethe definindo-se M funções de partição parciais, designadas de acordo com a configuração do sitio raiz da sub-árvore associada.

Assim g_1 é a função de partição parcial associada às sub-árvores que não tem cadeias incidentes sobre seu sitio raiz, e g_i ($2 \leq i \leq M$) é a função de partição parcial referente às sub-árvores cujo sitio raiz está ocupado pelo i -ésimo monômero de uma cadeia "vinda de cima", isto é, iniciada em gerações anteriores.

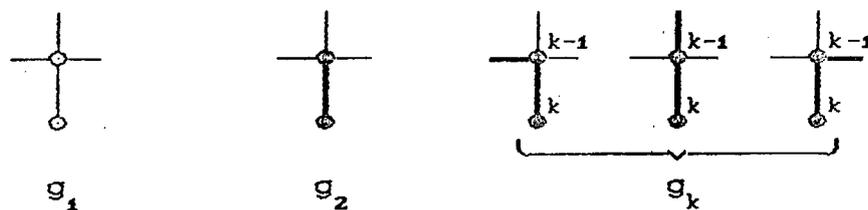


Fig. III.2 - Funções de partição parciais para o problema de cadeias semi-flexíveis na rede de Bethe.

As funções de partição parciais g'_i associadas a cada sub-árvore de uma nova geração são obtidas a partir das funções de partição parciais g_i associadas às $r=q-1$ sub-árvores da geração anterior conectadas à nova raiz, conforme o procedimento descrito na seção II.2.

A função de partição parcial g'_1 é construída tomando-se três tipos de configurações:

a) A configuração em que todas as r sub-árvores conectadas à nova raiz, têm seu sitio raiz vazio (fig. III.3a). A contribuição associada deve ser portanto g_1^r .

b) A configuração em que uma das r sub-árvores conectadas à

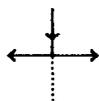
nova raiz tem seu sítio raiz ocupado pelo extremo (M-ésimo monômero) de uma cadeia vinda de cima, ou seja, é uma sub-árvore do tipo g_M (fig. III.3b), enquanto as $r-1$ restantes têm seu sítio raiz vazio (sub-árvores do tipo g_1). Visto que existem r possibilidades de se obter esta configuração, então a contribuição associada deve ser dada pelo termo:

$$rzg_M g_1^{r-1},$$

onde o fator z é a atividade do monômero localizado sobre o sítio raiz da sub-árvore do tipo g_M .

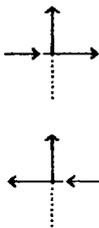
c) A configuração em que duas das r sub-árvores conectadas a nova raiz são dispostas de maneira que uma cadeia "entre" por uma delas e "saia" pela outra (fig. III.3c). Se a cadeia entra por uma sub-árvore do tipo g_j , deve sair por uma do tipo g_{M-j+1} , ($j=2, \dots, M-1$), tal que a junção das duas partes forme uma cadeia de M monômeros. Para cada dupla de sub-árvores existem r "entradas" e $r-1$ "saídas" possíveis. Para uma destas "entradas" todas as $r-1$ "saídas" associadas geram conformações *gauche*, enquanto para as outras $r-1$ "entradas" restantes existe uma "saída" que gera uma conformação *trans* e $r-2$ "saídas" que geram conformações *gauche*. O raciocínio acima é esquematizado na figura abaixo, para uma rede de coordenação $q=4$.

(a)



Uma "entrada" e suas duas "saídas" *gauche* associadas.

(b)



Duas "entradas" e suas "saídas" associadas. Para cada entrada existe uma saída *trans* e uma saída *gauche*.

Assim sendo, para cada g_j devemos ter $(r-1)/2$ possibilidades de gerar uma conformação *trans* e $(r-1)^2/2$ possibilidades de gerar uma conformação *gauche*, de forma que somando as contribuições sobre todos os valores possíveis para j , obtemos a contribuição total associada:

$$\frac{\alpha(r-1)}{2} z g_1^{r-2} \sum_{j=2}^{M-1} g_j g_{M-j+1}$$

onde

$$\alpha = 1 + (r-1)\omega.$$

Na expressão acima, z é a atividade do monômero localizado sobre o sitio raiz comum à cada dupla $g_j g_{M-j+1}$, e ω é o peso estatístico associado à presença de uma "dobra" na cadeia (conformação *gauche*).

Portanto a relação de recorrência para a função de partição parcial g'_1 é dada por:

$$g'_1 = g_1^r + r z g_M g_1^{r-1} + \frac{\alpha(r-1)}{2} z g_1^{r-2} \sum_{j=2}^{M-1} g_j g_{M-j+1} \quad (\text{III.1})$$

A função de partição parcial g'_2 é construída tendo-se em conta que a nova raiz deve ser ocupada pela primeira ligação de uma cadeia vinda de cima (fig. III.4a), e conseqüentemente todas as sub-árvores a ela conectadas devem ter raiz vazia. Portanto, a relação de recorrência associada deve ser:

$$g'_2 = z g_1^r, \quad (\text{III.2})$$

onde z é a atividade do monômero localizado sobre o novo sitio raiz.

As funções de partição parciais g'_k ($3 \leq k \leq M$) são construídas tendo-se em conta que o novo sitio raiz deve ser ocupado pelo k -ésimo monômero de uma cadeia. Isto implica que o $(k-1)$ -ésimo monômero desta cadeia deve estar localizado sobre o sitio raiz de uma das r sub-árvores conectadas a nova raiz, e conseqüentemente as $r-1$ sub-árvores restantes devem ter raiz vazia (fig. III.4b). Visto que existe uma possibilidade da configuração obtida gerar uma conformação *trans* e $r-1$ possibilidades dela gerar conformações *gauche*, então a relação de recorrência associada têm a forma:

$$g'_k = \sigma z g_{k-1} g_1^{r-1}, \quad (\text{III.3})$$

onde z é atividade do monômero localizado sobre o novo sitio raiz, e $\sigma = 1 + (r-1)\omega$ representa o fator estatístico associado ao número total de conformações possíveis para a ligação incidente sobre o novo sitio raiz.

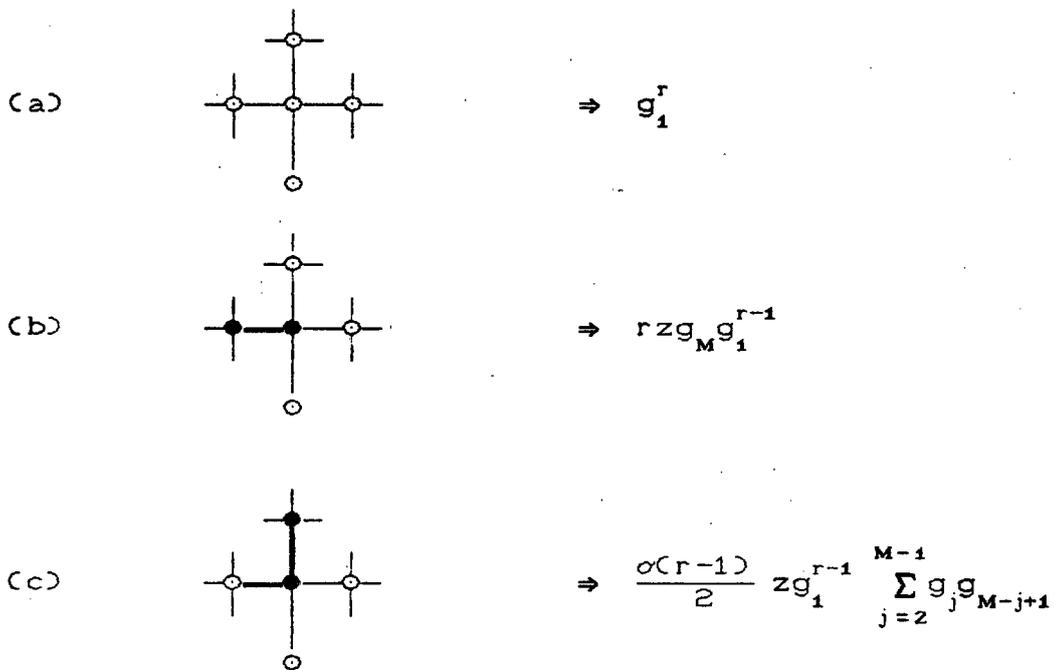


Fig. III.3 - Configurações que geram a função de partição parcial g'_1 .

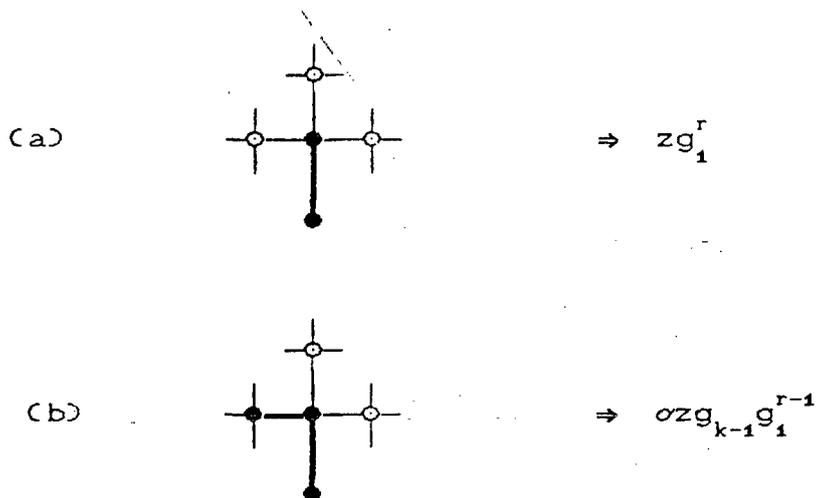


Fig. III.4 - Configurações que geram as funções de partição parciais: (a) g_2' , (b) g_k' .

A função de partição do modelo na árvore de Cayley é obtida conectando-se q sub-árvores ao sítio central. Assim sendo, fazendo a soma sobre todas as configurações possíveis nas vizinhanças do sítio central (fig. III.5) obtemos a expressão:

$$Y = g_1^q + r z g_M g_1^{q-1} + \frac{1}{2} q \sigma z g_1^{q-2} \sum_{j=2}^{M-1} g_j g_{M-j+1} \quad (\text{III.4})$$

onde o primeiro termo corresponde à situação em que não há cadeias incidentes sobre o sítio central, enquanto os outros dois termos referem-se aos casos em que há um monômero terminal (segundo termo) ou interno (terceiro termo) de uma cadeia, localizado sobre o sítio central.

Assim sendo a densidade de monômeros sobre o sítio central deve ser dada pela expressão:

$$\rho = z \left[r g_M g_1^{q-1} + \frac{1}{2} q \sigma g_1^{q-2} \sum_{j=2}^{M-1} g_j g_{M-j+1} \right] / Y \quad (\text{III.5})$$

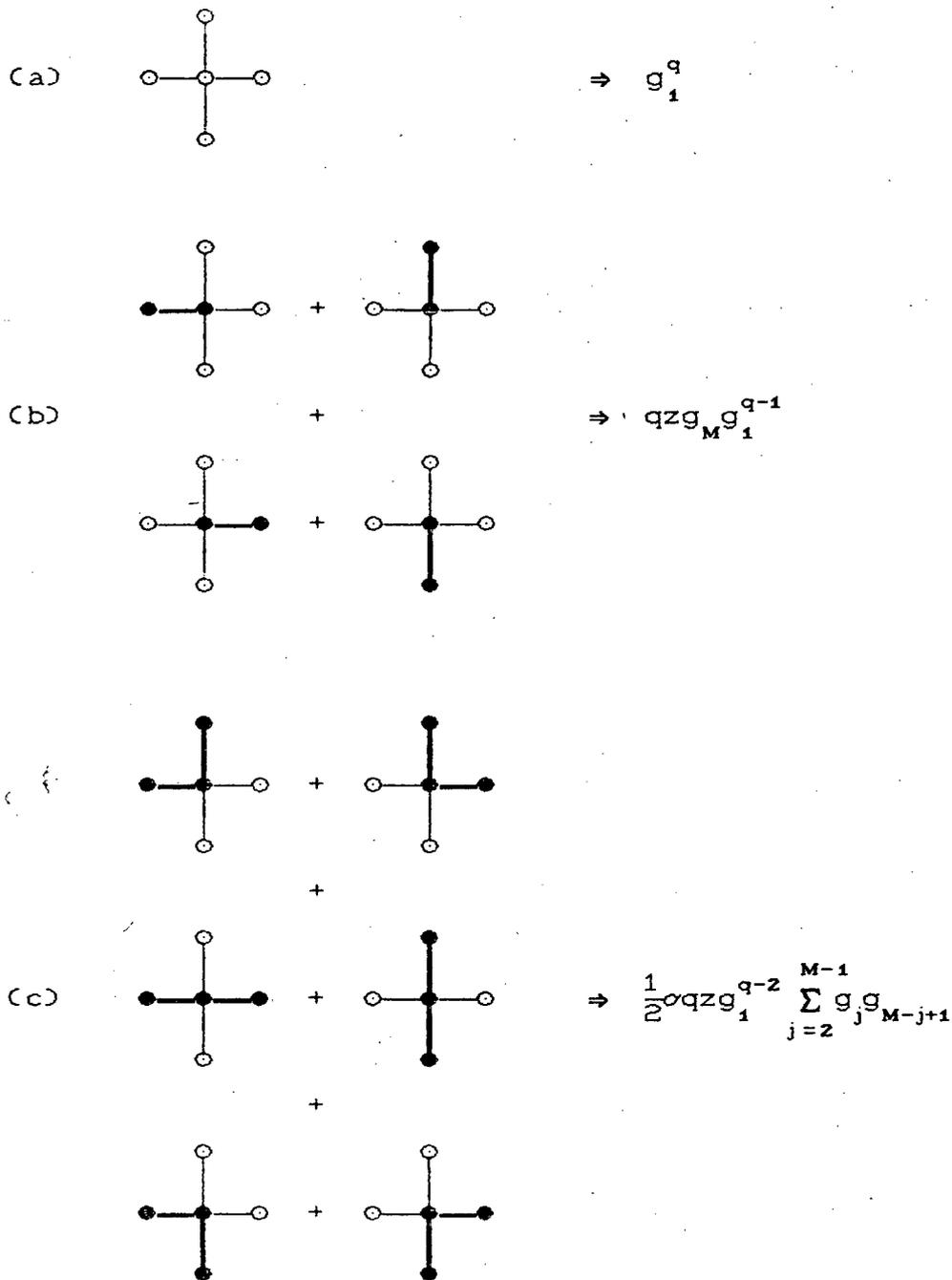


Fig. III.5 - Configurações que contribuem para a função de partição do modelo de cadeias semi-flexíveis.

III.2 - A ENERGIA LIVRE

Definindo as razões $R_j = g_{j+1}/g_j$, podemos expressar as relações de recorrência dadas por (III.1) a (III.3), na forma compactada:

$$R'_1 = z/D, \quad (\text{III.6})$$

$$R'_k = \alpha z R_{k-1}/D, \quad (\text{III.7})$$

onde:

$$D = 1 + z \left[r R_{M-1} + \frac{\alpha(r-1)}{2} \sum_{j=2}^{M-1} R_{j-1} R_{M-j} \right]. \quad (\text{III.8})$$

Das equações (III.6) e (III.7), vemos que os valores de ponto fixo R_j^* ($j=1,2,\dots,M-1$) obedecem à progressão geométrica:

$$R_j^*/R_{j-1}^* = \alpha R_1^*.$$

Assim sendo, introduzindo o parâmetro $\alpha = \alpha R_1^*$, obtemos a relação:

$$R_j^* = \alpha^j / \alpha, \quad (\text{III.9})$$

de forma que substituindo (III.9) nas relações (III.6) a (III.8), obtemos a equação de ponto fixo:

$$\alpha z = \alpha + \frac{r z \alpha^M}{\alpha} \left[1 + \frac{(r-1)(M-2)}{2r} \right]. \quad (\text{III.10})$$

No limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$), a densidade ρ pode ser expressa em termos do parâmetro α , na forma:

$$\rho = \frac{qz M \alpha^{M-1} / 2\alpha}{1 + qz M \alpha^{M-1} / 2\alpha} \quad (\text{III.11})$$

Por outro lado, rearranjando (III.10) têm-se:

$$z = \frac{2r\alpha}{2r\sigma - \frac{r}{\sigma} [2 + (r-1)M]\alpha^M} \quad (\text{III.12})$$

de forma que, combinando (III.11) e (III.12), e lembrando que $r=q-1$, obtêm-se:

$$\alpha = \left[\frac{2\sigma^2 \rho}{qM + 2(M-1)\rho} \right]^{1/M} \quad (\text{III.13})$$

Assim sendo, substituindo (III.13) em (III.12) obtemos:

$$z = z_0 \left[1 - \frac{2}{q} \left(1 - \frac{1}{M} \right) \rho \right]^{1 - \frac{1}{M}} \quad (\text{III.14})$$

onde:

$$z_0 = \left(2q\rho/M \right)^{\frac{1}{M}} \left(\frac{1 + (q-2)\omega}{q} \right)^{\frac{2}{M}-1} / q(1-\rho)$$

A energia livre (adimensional) por sítio da rede é obtida fazendo-se a integração:

$$\phi = \int_0^\rho \ln [z(\rho')] d\rho', \quad (\text{III.15})$$

de forma que substituindo (III.14) em (III.15) obtêm-se a expressão:

$$\phi = - \left[\rho\phi_\varepsilon + \phi_\rho \right] \quad (\text{III.16})$$

onde:

$$\phi_\varepsilon = \left(1 - \frac{2}{M} \right) \ln \left(\frac{1 + (q-2)\omega}{q} \right)$$

$$\begin{aligned} \phi_\rho = & s_{f,CM}(\rho) + \left(1 - \frac{1}{M} \right) \rho \\ & + \left[\frac{q}{2} - \left(1 - \frac{1}{M} \right) \rho \right] \ln \left[1 - \frac{2}{q} \left(1 - \frac{1}{M} \right) \rho \right]. \end{aligned}$$

O parâmetro $s_{f,CM}(\rho)$ na expressão acima, é a entropia de campo médio para o problema de cadeias flexíveis (Stilck e de Oliveira, 1990), isto é:

$$s_{f,CM}(\rho) = -\left[1 - \rho\right] \ln\left[1 - \rho\right] - \frac{\rho}{M} \ln\left[2\rho/M\right] \\ + \left[1 - \frac{1}{M}\right] \rho \left[\ln q - 1\right].$$

No limite $\omega=1$, usando a equação (II.8) e a relação:

$$\lim_{\omega \rightarrow 1} \phi_\varepsilon = \left[1 - \frac{2}{M}\right] \ln\left[1 - \frac{1}{q}\right],$$

na equação (III.15), recuperamos o resultado obtido para o problema de cadeias flexíveis na rede de Bethe (Stilck e de Oliveira, 1990).

Os gráficos da energia livre por sítio da rede como função da densidade para pentâmeros ($M=5$), octâmeros ($M=8$) e polímeros ($M \rightarrow \infty$) numa rede de coordenação $q=4$, são apresentados nas figuras (III.6), (III.7) e (III.8) respectivamente.

No caso de cadeias de comprimento finito, vemos que as curvas ρ versus $z/(1+z)$ mostradas nas figuras III.9 (pentâmeros) e III.10 (octâmeros) são funções contínuas e monotônicas, o que caracteriza a ausência de transições nestes modelos.

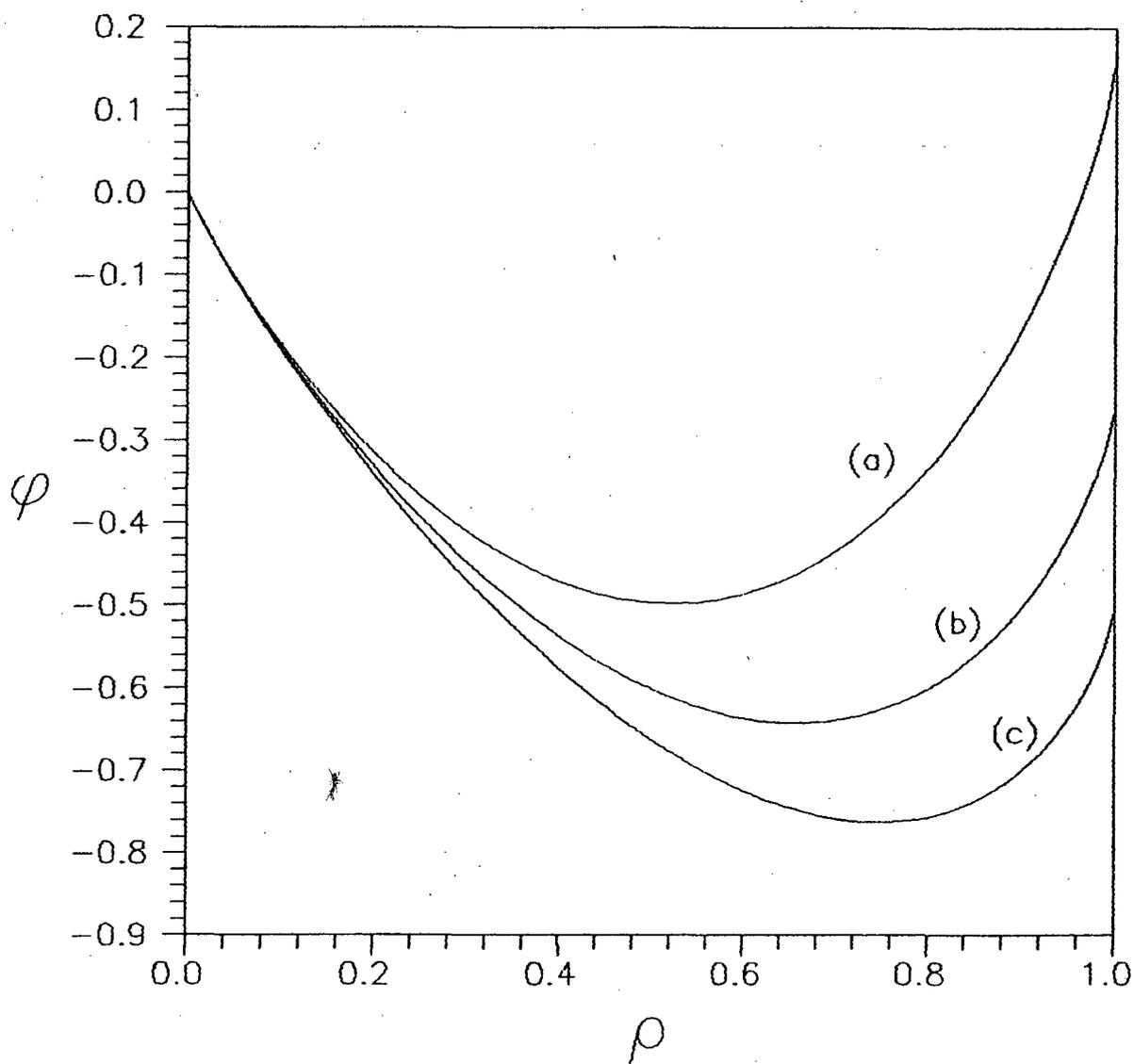


Fig. III.6 - Curvas φ versus $z/(1+z)$ para $q=4$ e $M=5$.
 (a) $\omega=0$, (b) $\omega=0.5$, (c) $\omega=1$.

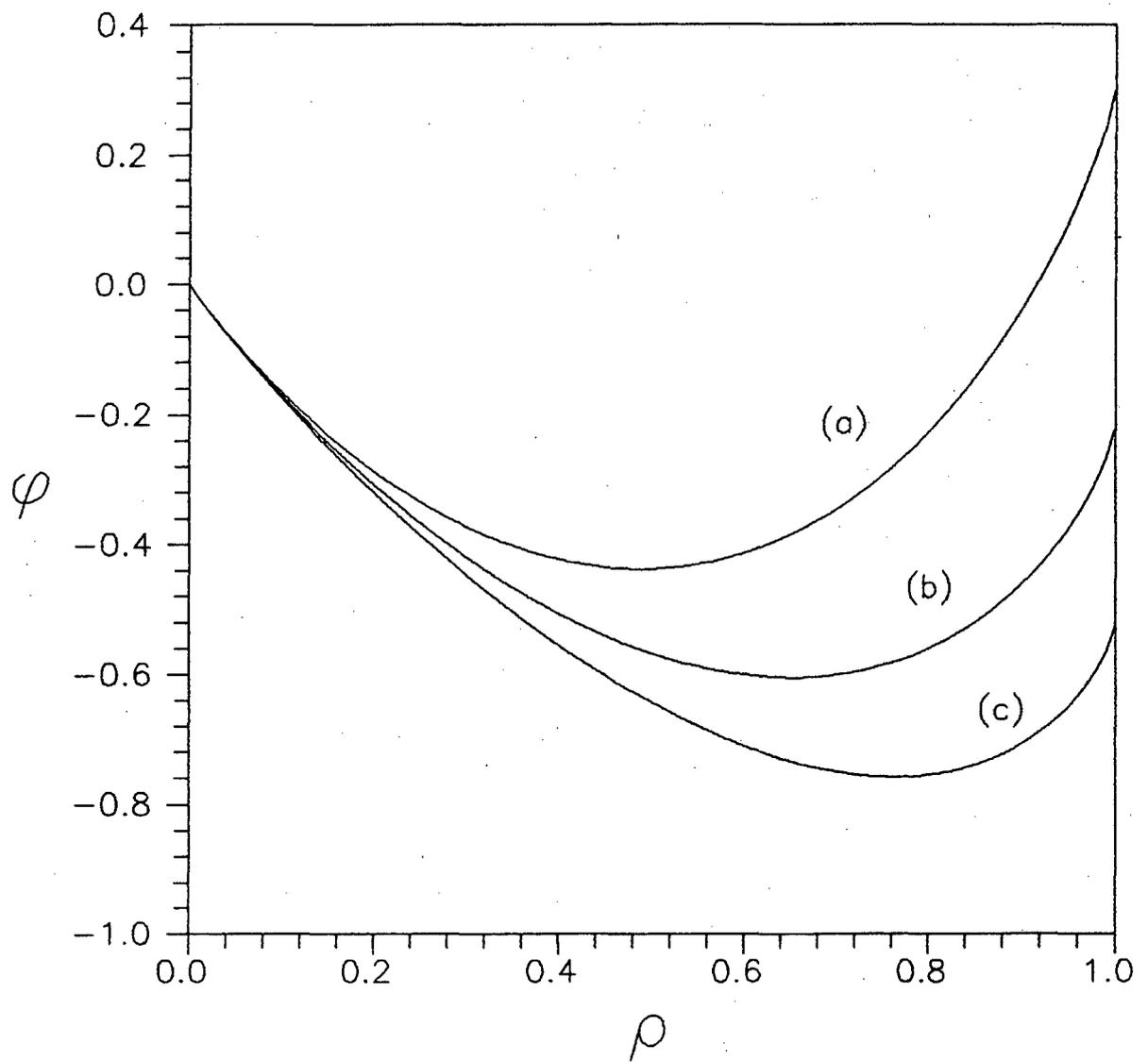


Fig. III.7 - Curvas φ versus ρ para $q=4$ e $M=8$.

(a) $\omega=0$, (b) $\omega=0.5$, (c) $\omega=1$.

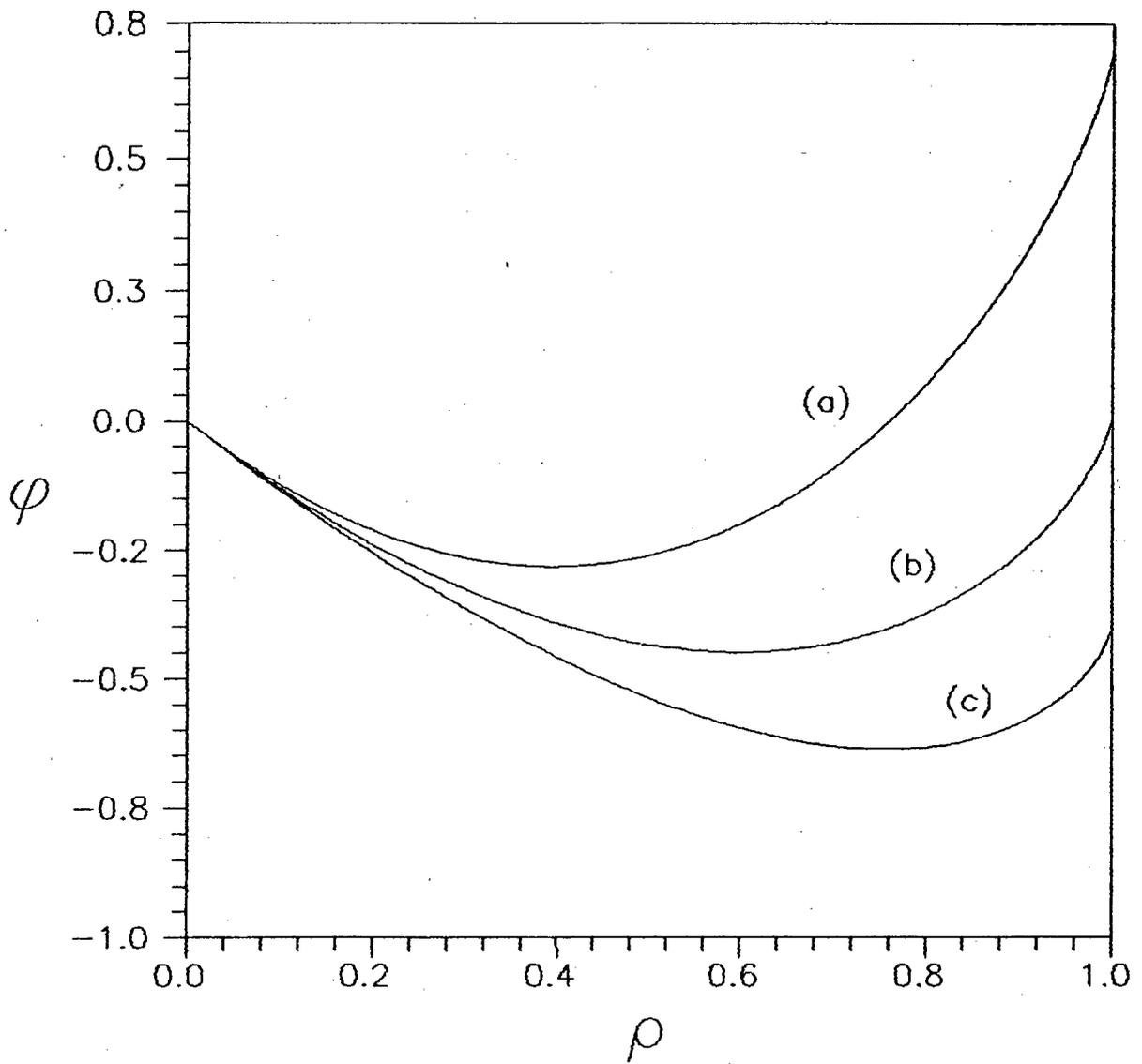


Fig. III.8 - Curvas φ versus ρ para $q=4$ e $M \rightarrow \infty$.
(a) $\omega=0$, (b) $\omega=0.5$, (c) $\omega=1$.

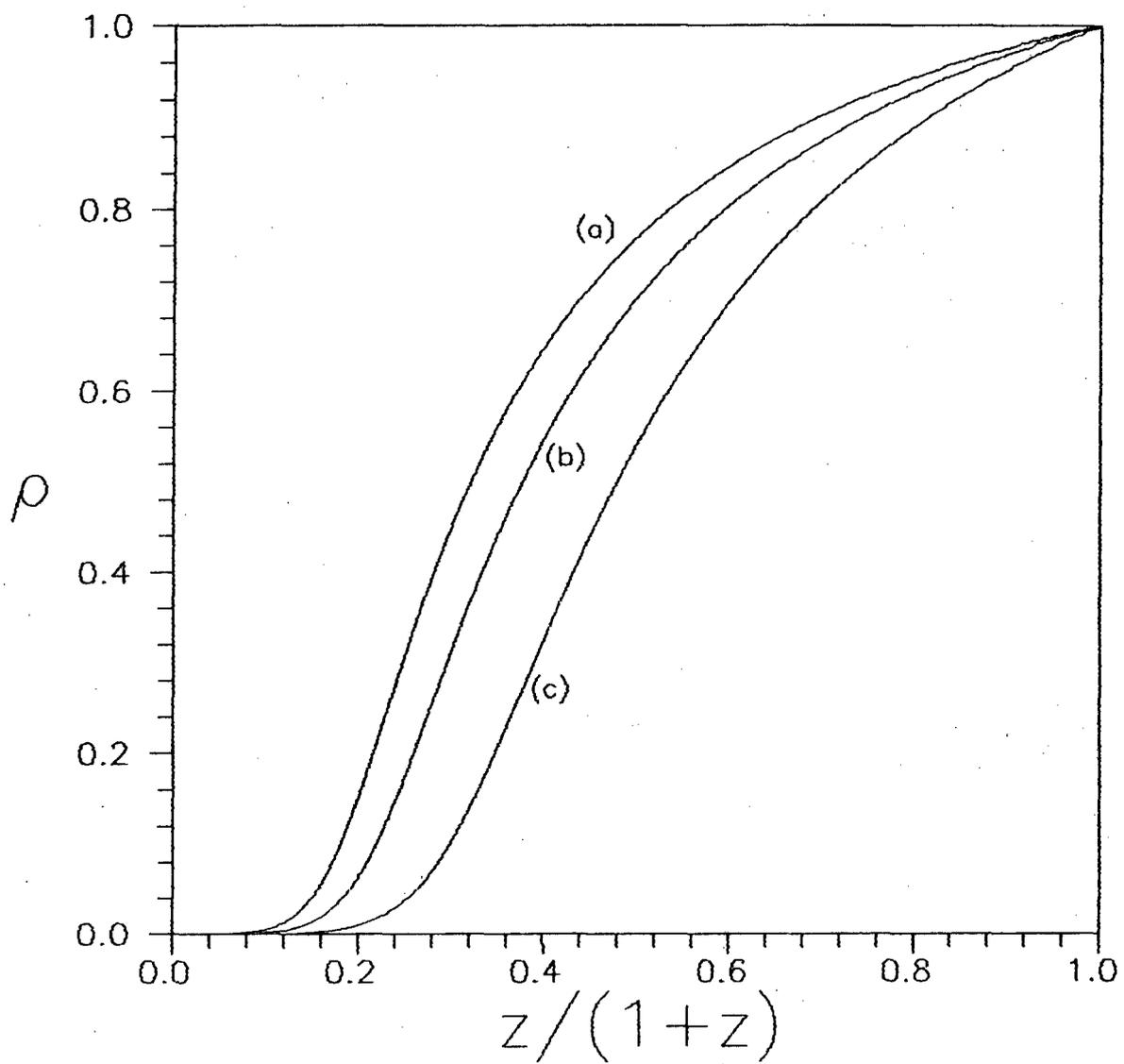


Fig. III.9 - Curvas ρ versus $z/(1+z)$ para $q=4$ e $M=5$.
 (a) $\omega=1$, (b) $\omega=0.5$, (c) $\omega=0$.

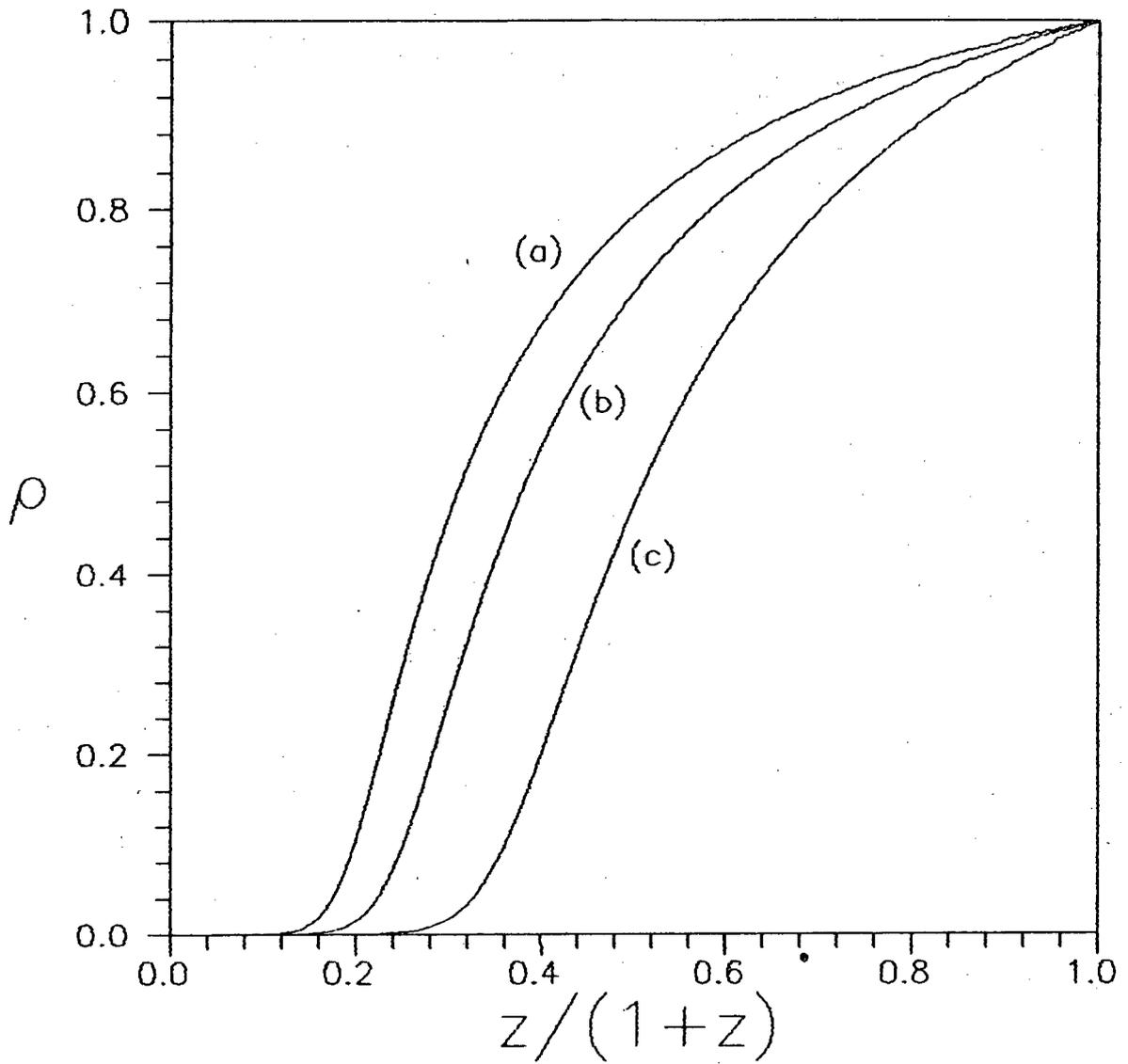


Fig. III.10 - Curvas ρ versus $z/(1+z)$ para $q=4$ e $M=8$.
 (a) $\omega=1$, (b) $\omega=0.5$, (c) $\omega=0$.

III.3 - A TRANSIÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Analisando a eq. (III.10) vemos que no limite $M \rightarrow \infty$ (polímeros) duas situações devem ser consideradas:

a) Se $\sigma z \leq 1$, para que a igualdade seja satisfeita devemos ter $\alpha = \sigma z$ e $M\alpha^M = 0$, ou seja, nesta região a solução de ponto fixo é $\alpha = \sigma z$, a qual corresponde a uma fase não-polimerizada ($\rho = 0$).

b) Se $\sigma z > 1$, para que o termo $M\alpha^M$ seja finito devemos ter $\alpha = 1$, e conseqüentemente a solução de ponto fixo:

$$M\alpha^M = \frac{2\sigma(\sigma z - 1)}{z(q-2)} \quad (\text{III.17})$$

correspondente a uma fase polimerizada ($\rho \neq 0$), na qual a densidade é dada pela expressão:

$$\rho = \frac{q(\sigma z - 1)}{q-2 + q(\sigma z - 1)} \quad (\text{III.18})$$

Da expressão acima vemos que a densidade ρ se anula quando z satisfaz a relação $\sigma z - 1 = 0$. Como uma densidade deve ser sempre uma grandeza positiva, vemos que quando z assume valores abaixo do valor crítico z_c dado por:

$$z_c = 1 / \left[1 + (q-2)\omega \right] \quad (\text{III.19})$$

a solução de ponto fixo (III.17) deixa de ser estável, visto que nesta região ela fornece um valor negativo para a densidade. Uma vez que na região onde $z < 1/\sigma$ a solução de ponto fixo associada gera uma densidade nula, então no ponto crítico $z = z_c$ deve ocorrer uma descontinuidade na derivada $d\rho/dz$ (fig. III.11), o que caracteriza uma transição de fases de segunda ordem.

O diagrama de fases ω versus z para a transição de polimerização é mostrado na figura III.12.

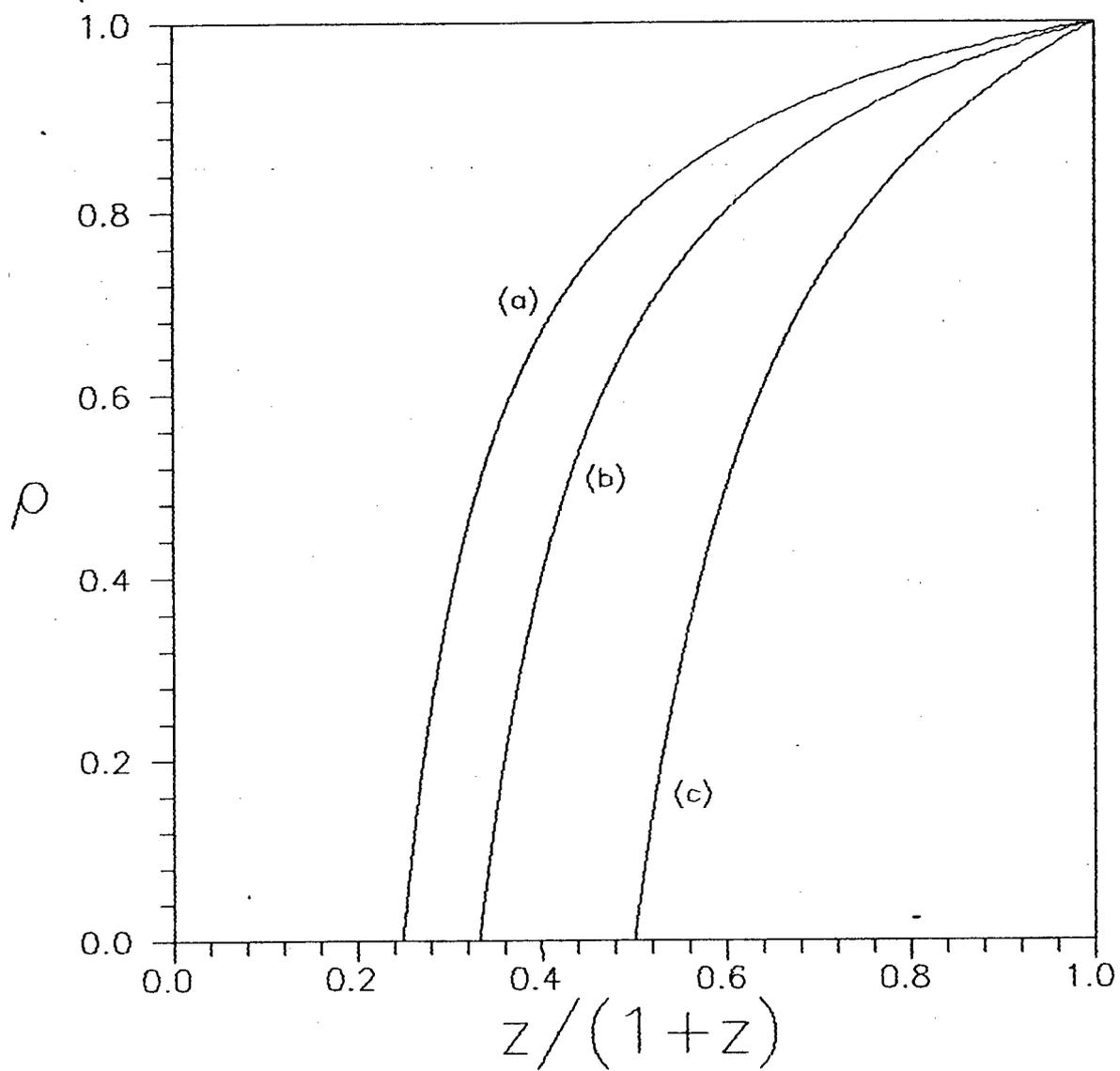


Fig. III.11 - Curvas ρ versus $z/(1+z)$ para $q=4$ e $M \rightarrow \infty$.
 (a) $\omega=1$, (b) $\omega=0.5$, (c) $\omega=0$.

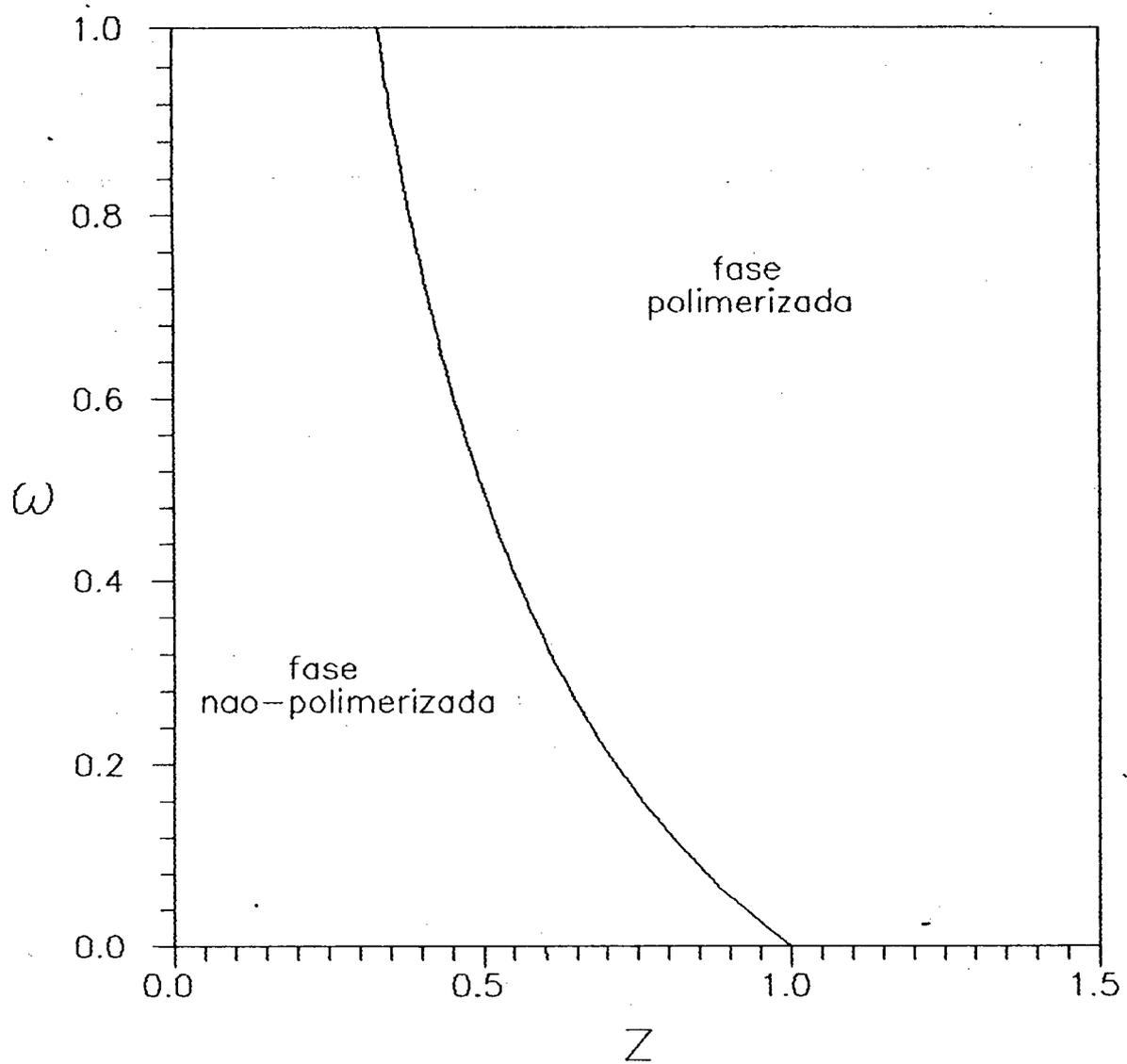
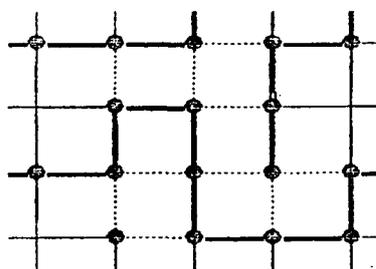


Fig. III.12 - Diagrama de fases ω versus z para $q=4$ e $M \rightarrow \infty$.

CAPÍTULO IV

CADEIAS AUTO- E MUTUAMENTE INTERAGENTES

O modelo de cadeias auto- e mutuamente interagentes é caracterizado pelas interações atrativas entre monômeros primeiros vizinhos não-ligados entre si (fig. IV.1), de forma que cada par de sitios primeiros vizinhos ocupados por monômeros não ligados entre si corresponde a um estado excitado de energia ϵ , a qual corresponde a energia de interação atrativa entre os monômeros.



- aresta da rede (vazia);
- interação atrativa entre dois monômeros primeiros vizinhos não ligados entre si;
- ligação entre dois monômeros de uma cadeia;

Fig. IV.1 - Modelo de cadeias auto e mutuamente interagentes numa rede quadrada.

IV.1 - RELAÇÕES DE RECORRÊNCIA E SOLUÇÃO NO PONTO FIXO

Para abordarmos este problema sobre a rede de Bethe, vamos inicialmente definir $M+1$ funções de partição parciais, as quais serão designadas de acordo com a configuração da raiz da sub-árvore correspondente.

Assim sendo, g_0 é a função de partição parcial de uma sub-árvore cujo sítio raiz e seu primeiro vizinho estejam vazios, g_1 é a função de partição parcial de uma sub-árvore cujo sítio raiz esteja vazio, mas que seu primeiro vizinho esteja ocupado, e g_k ($k=2, \dots, M$) é a função de partição parcial de uma sub-árvore cujo k -ésimo monômero de uma cadeia esteja localizado sobre o sítio raiz (fig. IV.2).

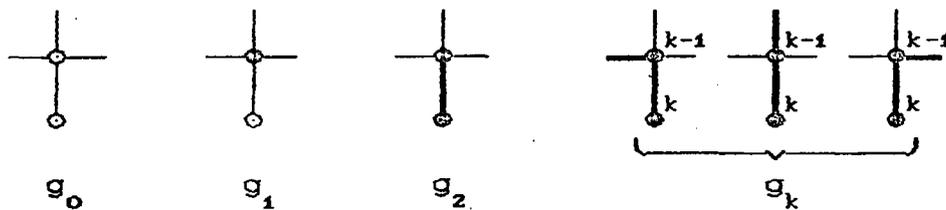


Fig. IV.2 - Funções de partição parciais para o problema de cadeias auto- e mutuamente interagentes.

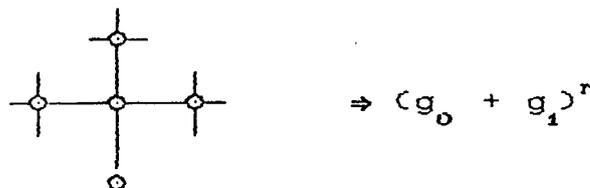


Fig. IV.3 - Configuração que gera a função de partição parcial g'_0 .

A função de partição parcial g'_0 é construída conectando-se $r=q-1$ sub-árvores com sítio raiz vazio (sub-árvores do tipo g_0 ou g_1) à nova raiz (fig. IV.3), de forma que a relação de recorrência associada é dada por:

$$g'_0 = (g_0 + g_1)^r.$$

A função de partição parcial g'_1 é construída tomando-se a contribuição devido aos dois tipos de configurações abaixo:

a) A configuração em que uma das sub-árvores conectadas à nova raiz tem seu sítio raiz ocupado pelo M-ésimo (último) monômero de um cadeia (fig. IV.4a). Neste caso todas as outras devem ter sítio raiz vazio (sub-árvores do tipo g_0 ou g_1), de forma que o termo associado a esta configuração é dado por:

$$rzg_M(g_0 + \omega g_1)^{r-1},$$

visto que existem r possibilidades de se conectar uma sub-árvore com sítio raiz ocupado pelo último (M-ésimo) monômero de uma cadeia, o qual tem uma atividade z associada. O fator de Boltzmann ω está associado ao caso em que a sub-árvore tem o sítio raiz e seu primeiro vizinho ocupados por monômeros pertencentes a cadeias diferentes (sub-árvore do tipo g_1).

b) A configuração em que duas das sub-árvores conectadas à nova raiz são dispostas de tal maneira que uma cadeia "entra" por uma delas e "sai" pela outra (fig. IV.4b). Se a cadeia "entra" por uma sub-árvore do tipo g_j , deve sair por uma do tipo g_{M-j+1} ($j=2, \dots, M-1$), tal que a junção das duas partes constitua uma cadeia de M monômeros. Visto que para cada uma das r "entradas" existem $r-1$ "saídas" possíveis, devem existir $r(r-1)/2$ possibilidades distintas de se obter uma dupla do tipo $g_j g_{M-j+1}$. Assim sendo tomando a contribuição devido a todos os valores possíveis de j , e lembrando que as $r-2$ sub-árvores restantes devem ter sítio raiz vazio (sub-árvores do tipo g_0 ou g_1), vemos que a

contribuição total devido a este tipo de configuração é dada pela expressão:

$$\frac{r(r-1)}{2} z(g_0 + \omega g_1)^{r-2} \sum_{j=2}^{M-1} g_j g_{M-j+1},$$

onde o parâmetro z representa a atividade do monômero localizado sobre o sítio raiz comum de cada dupla $g_j g_{M-j+1}$ possível conectada ao novo sítio raiz, e o fator ω é o fator de Boltzmann associado a presença de uma sub-árvore do tipo g_1 (sub-árvore com sítio primeiro vizinho ocupado).

Portanto a relação de recorrência associada à função de partição g'_1 é dada por:

$$g'_1 = rzg_M (g_0 + \omega g_1)^{r-1} + \frac{r(r-1)}{2} z(g_0 + \omega g_1)^{r-2} \sum_{j=2}^{M-1} g_j g_{M-j+1}.$$

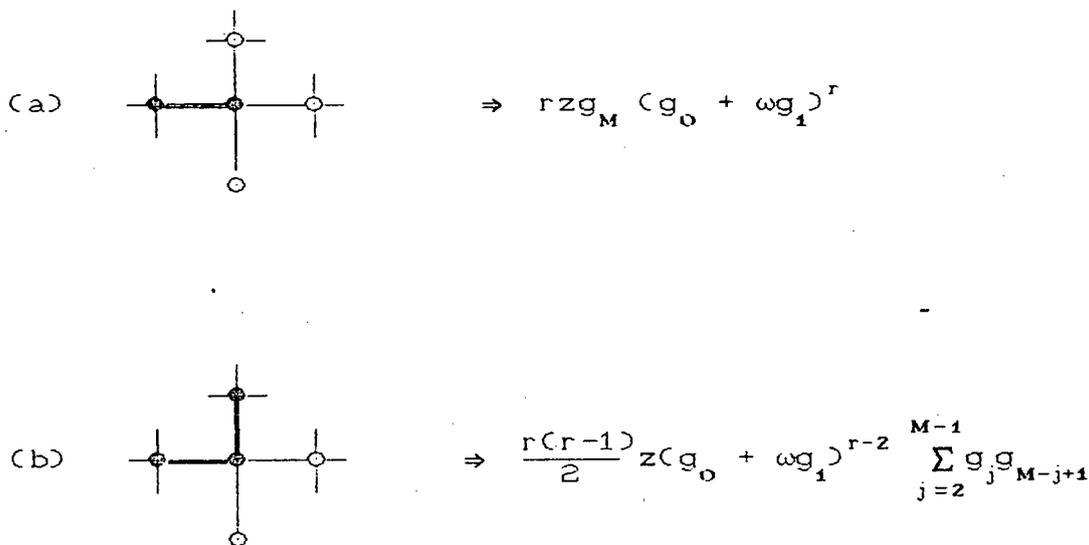


Fig. IV.4 - Configurações que geram a função de partição parcial g'_1 .

A função de partição parcial g'_2 é construída de forma análoga ao caso descrito no capítulo III, exceto pelo fato de que neste caso as sub-árvores com sitio raiz vazio conectadas à nova raiz podem ser do tipo g_0 ou g_1 (fig. IV.5a). Portanto, a relação de recorrência associada deve ser:

$$g'_2 = z(g_0 + \omega g_1)^r.$$

As funções de partição parciais g'_k são construídas de forma análoga ao caso descrito no capítulo III, exceto pelo fato de que neste caso existem r possibilidades de que "entre" uma sub-árvore do tipo g_{k-1} , e as sub-árvores com sitio raiz vazio conectadas à nova raiz são do tipo g_0 ou g_1 (fig. IV.5b). Portanto a relação de recorrência associada é dada por:

$$g'_k = rzg_{k-1}(g_0 + \omega g_1)^{r-1}.$$

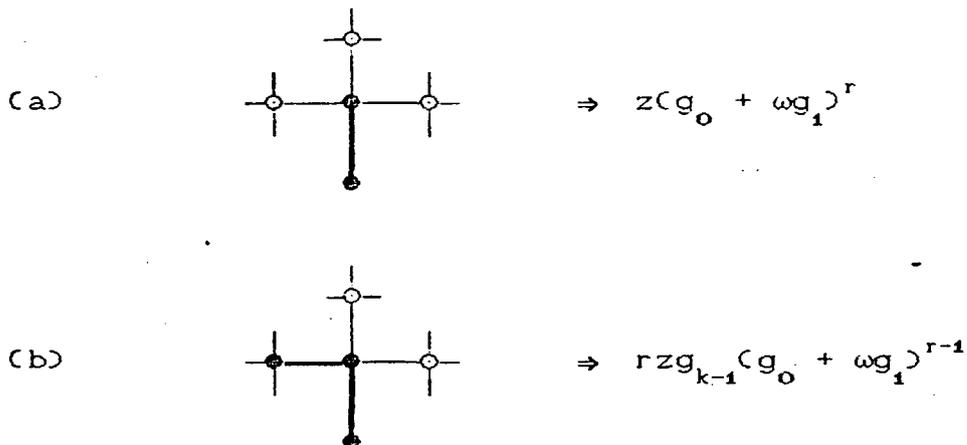


Fig. IV.5 - Configurações que geram as funções de partição parciais: (a) g'_2 , (b) g'_k .

A função de partição do problema na árvore de Cayley é obtida conectando-se q sub-árvores ao sítio central. Tomando as contribuições devido às configurações nas vizinhanças do sítio central (fig. IV.6), e somando sobre todas as possibilidades, obtemos a expressão:

$$Y = (g_0 + g_1)^q + qz g_M (g_0 + \omega g_1)^{q-1} + \frac{g(q-1)}{2} z (g_0 + \omega g_1)^{q-2} \sum_{j=2}^{M-1} g_j g_{M-j+1}$$

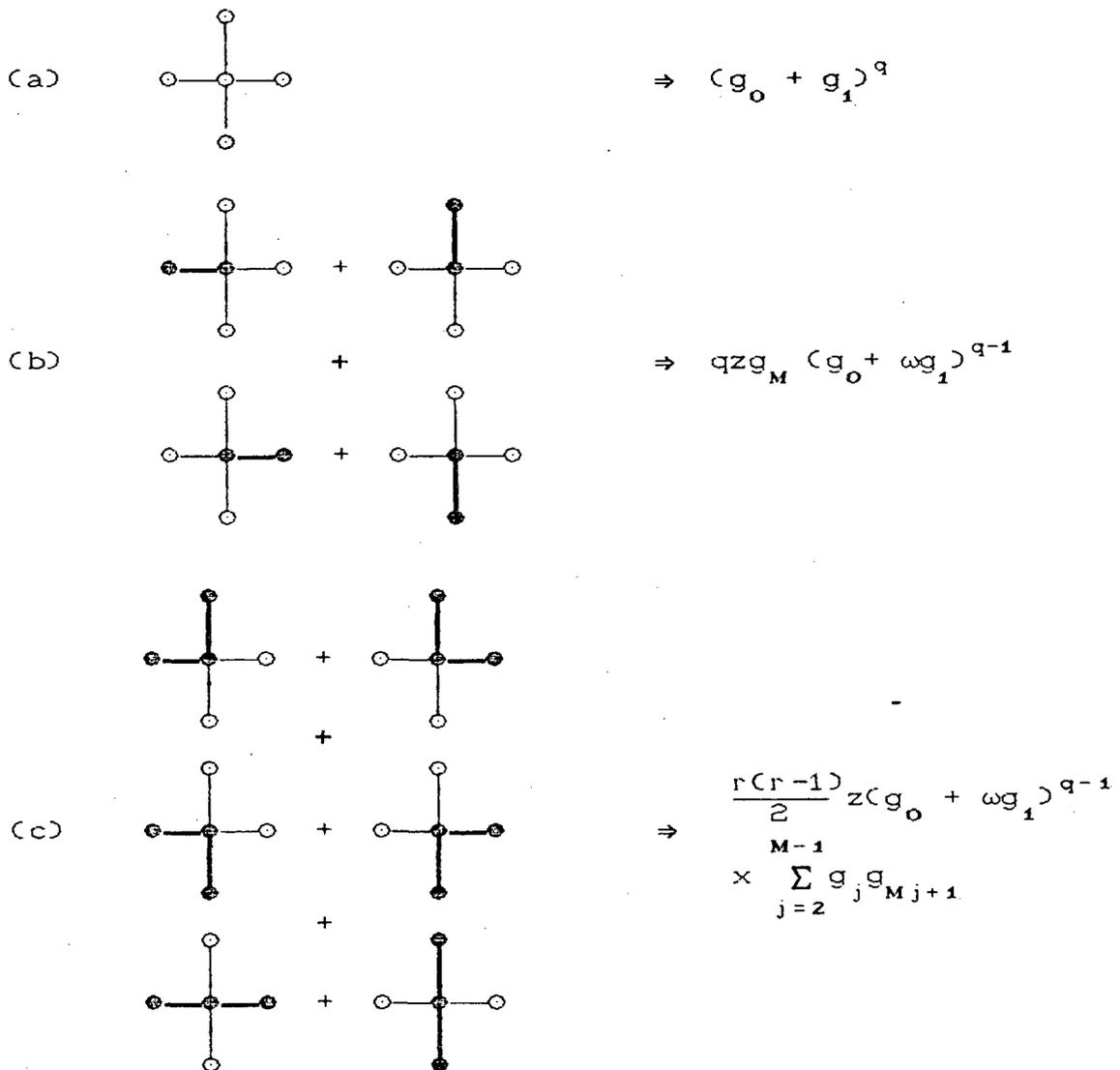


Fig. IV.6 - Configurações nas vizinhanças do sítio central que contribuem para a função de partição.

Definindo as razões:

$$R_0 = (g_0 + g_1) / (g_0 + \omega g_1),$$

$$R_i = g_{i+1} / (g_i + \omega g_1),$$

onde $i=1,2,\dots,M-1$, obtemos as relações:

$$R'_0 = \left[R_0^r + rz \left(R_{M-1} + \frac{(r-1)}{2} \sum_{j=2}^{M-1} R_{j-1} R_{M-j} \right) \right] / D, \quad (\text{IV.1})$$

$$R'_1 = z / D, \quad (\text{IV.2})$$

$$R'_k = rz R_{k-1} / D, \quad (\text{IV.3})$$

onde:

$$D = R_0^r + \omega rz \left[R_{M-1} + \frac{(r-1)}{2} \sum_{j=2}^{M-1} R_{j-1} R_{M-j} \right]. \quad (\text{IV.4})$$

Visto que os valores de ponto fixo R_j^* formam uma P.G. do tipo:

$$R_j^* / R_{j-1}^* = r R_1^*,$$

então, introduzindo o parâmetro $\alpha = r R_1^*$ obtemos a relação:

$$R_j^* = \alpha^j / r.$$

No limite termodinâmico as razões R_j convergem para os valores de ponto fixo R_j^* , de forma que tomando as equações (IV.2) e (IV.4) neste limite, obtemos as relações:

$$D = rz / \alpha,$$

$$D = \alpha_0^r + \omega z \alpha^{M-1} \left[1 + \frac{(r-1)(M-2)}{2r} \right],$$

onde o parâmetro α_0 representa o valor de ponto fixo R_0^* .

Assim sendo, combinando as relações acima, obtemos a equação de ponto fixo:

$$rz = \alpha \alpha_0^r + \omega z \alpha^M \left[1 + \frac{(r-1)(M-2)}{2r} \right]. \quad (\text{IV.5})$$

De maneira análoga, combinando as relações (IV.1) e (IV.2) no limite termodinâmico, obtemos a equação de ponto fixo:

$$rz \alpha_0 = \alpha \alpha_0^r + z \alpha^M \left[1 + \frac{(r-1)(M-2)}{2r} \right]. \quad (\text{IV.6})$$

Subtraindo (IV.6) de (IV.5) e lembrando que $r=q-1$, obtemos a igualdade:

$$\alpha^M = \frac{2(q-1)^2 (1 - \alpha_0)}{(\omega-1)[(q-2)M + 2]}. \quad (\text{IV.7})$$

Por outro lado, analisando a expressão da função de partição do modelo, vemos que a densidade ρ de monômeros sobre o sítio central da árvore de Cayley, é dada pela relação:

$$\rho = \frac{1}{Y} \left[qz g_M (g_0 + \omega g_1)^{q-1} + \frac{q(q-1)z (g_0 + \omega g_1)^{q-2}}{2} \sum_{j=2}^{M-1} g_j g_{M-j+1} \right].$$

No limite termodinâmico a expressão acima pode ser escrita em termos dos parâmetros α e α_0 , na forma:

$$\rho = qzM\alpha^{M-1} / \left[\alpha^q + qzM\alpha^{M-1} \right]. \quad (\text{IV.8})$$

Por outro lado, rearranjando a equação (IV.3) obtemos:

$$z = 2(q-1)\alpha \alpha_0^{q-1} / \left\{ 2(q-1)^2 - \omega \alpha^M [(q-2)M + 2] \right\}.$$

Assim sendo, substituindo esta expressão na equação (IV.8), obtemos a igualdade:

$$\alpha^M = \frac{2(q-1)\rho\alpha_0}{qM(1-\rho) + \omega\rho\alpha_0[(q-2)M + 2]} \quad (\text{IV.9})$$

Igualando as equações (IV.7) e (IV.9) obtemos a solução:

$$\alpha_0 = \frac{A-B \pm [(A-B)^2 + 4\omega AB]^{1/2}}{2\omega A} \quad (\text{IV.10})$$

onde:

$$A = [(q-2)M + 2]\rho$$

$$B = qM(1-\rho)$$

A solução fisicamente aceitável, deve ser tal que no limite $\omega \rightarrow 1$ (caso não-interagente) têm-se $\alpha_0 = 1$, em decorrência da sua própria definição. A raiz dada por (IV.10) que satisfaz esta condição é dada por:

$$\alpha_0 = \frac{A-B + [(A-B)^2 + 4\omega AB]^{1/2}}{2\omega A} \quad (\text{IV.11})$$

Substituindo a relação (IV.11) nas equações (IV.5) e (IV.6), e efetuando um pouco de álgebra, encontramos a expressão para z como função de ρ , na forma:

$$z(\rho) = z_0 \left[\alpha_0 \right]^{q-1+\frac{1}{M}} \left[1 - \rho + \omega A \alpha_0 / qM \right]^{1-\frac{1}{M}} \quad (\text{IV.12})$$

onde:

$$z_0 = \frac{1}{q(1-\rho)} \left(\frac{2q\rho}{M} \right)^{\frac{1}{M}} \left(\frac{q-1}{q} \right)^{\frac{2}{M}-1} \quad (\text{IV.13})$$

IV.2 - A DESCONTINUIDADE NA DENSIDADE

Analisando as curvas ρ versus $z/(1+z)$ para valores finitos de M , mostradas nas figuras IV.7 (dímeros) e IV.8 (pentâmeros), vemos que elas apresentam um comportamento contínuo e monotônico para valores de ω abaixo de um dado valor crítico ω_c .

Por outro lado, para valores de ω maiores que ω_c , estas curvas deixam de ser monotônicas e passam a apresentar um *loop de van der Waals*, isto é, uma região onde a função $\rho(z)$ não pode ser definida, visto que para cada valor de z existem três valores para a densidade ρ associada. Nesta região ocorre a coexistência de uma fase ordenada (alta densidade) e uma fase desordenada (baixa densidade), de forma semelhante ao que ocorre numa transição líquido-gás de uma gás de rede (Stanley, 1971). A ocorrência do loop de van der Waals implica numa descontinuidade na densidade, e caracteriza uma transição de primeira ordem.

O valor crítico ω_c , acima do qual ocorre a transição, é o valor de ω que gera uma curva no plano ρ - z que apresenta um ponto de inflexão, o qual deve satisfazer simultaneamente as condições:

$$\partial z / \partial \rho = 0; \quad \text{(IV.14a)}$$

$$\partial^2 z / \partial \rho^2 = 0; \quad \text{(IV.14b)}$$

Tendo em vista a forma complicada da função $z(\rho)$, as expressões analíticas para as derivadas tornam-se extremamente enfadonhas, de forma que torna-se mais prático calcular os valores críticos ω_c numericamente. Os valores ω_c calculados para dímeros ($M=2$) e pentâmeros ($M=5$) numa rede de coordenação $q=4$ são dados por:

$$\omega_c(M=2) = 2.968246,$$

$$\omega_c(M=5) = 2.274456.$$

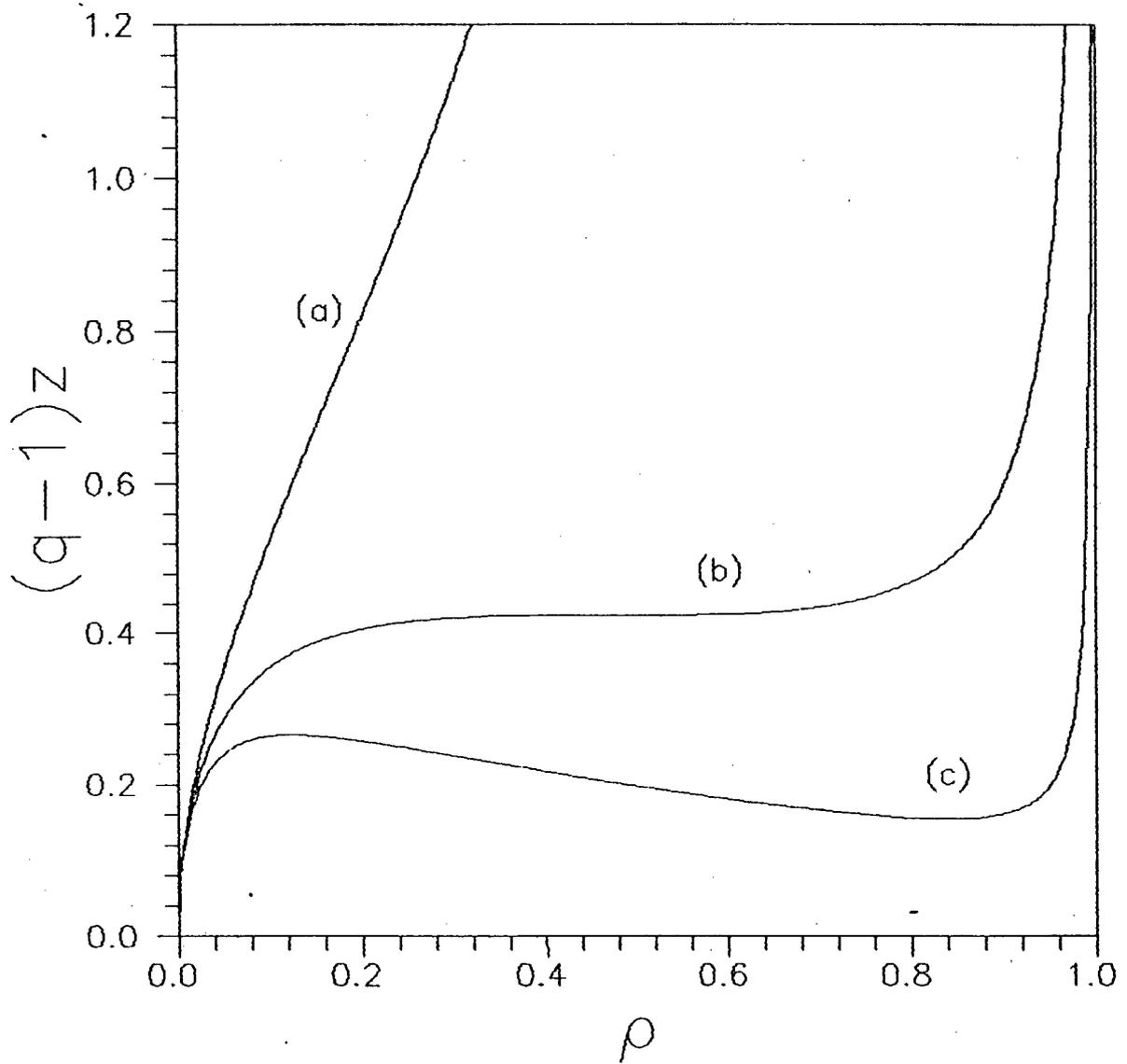


Fig. IV.7 - Curvas $(q-1)z$ versus ρ para $q=4$ e $M=2$.

(a) $\omega=1$, (b) $\omega=\omega_c$, (c) $\omega=5$.

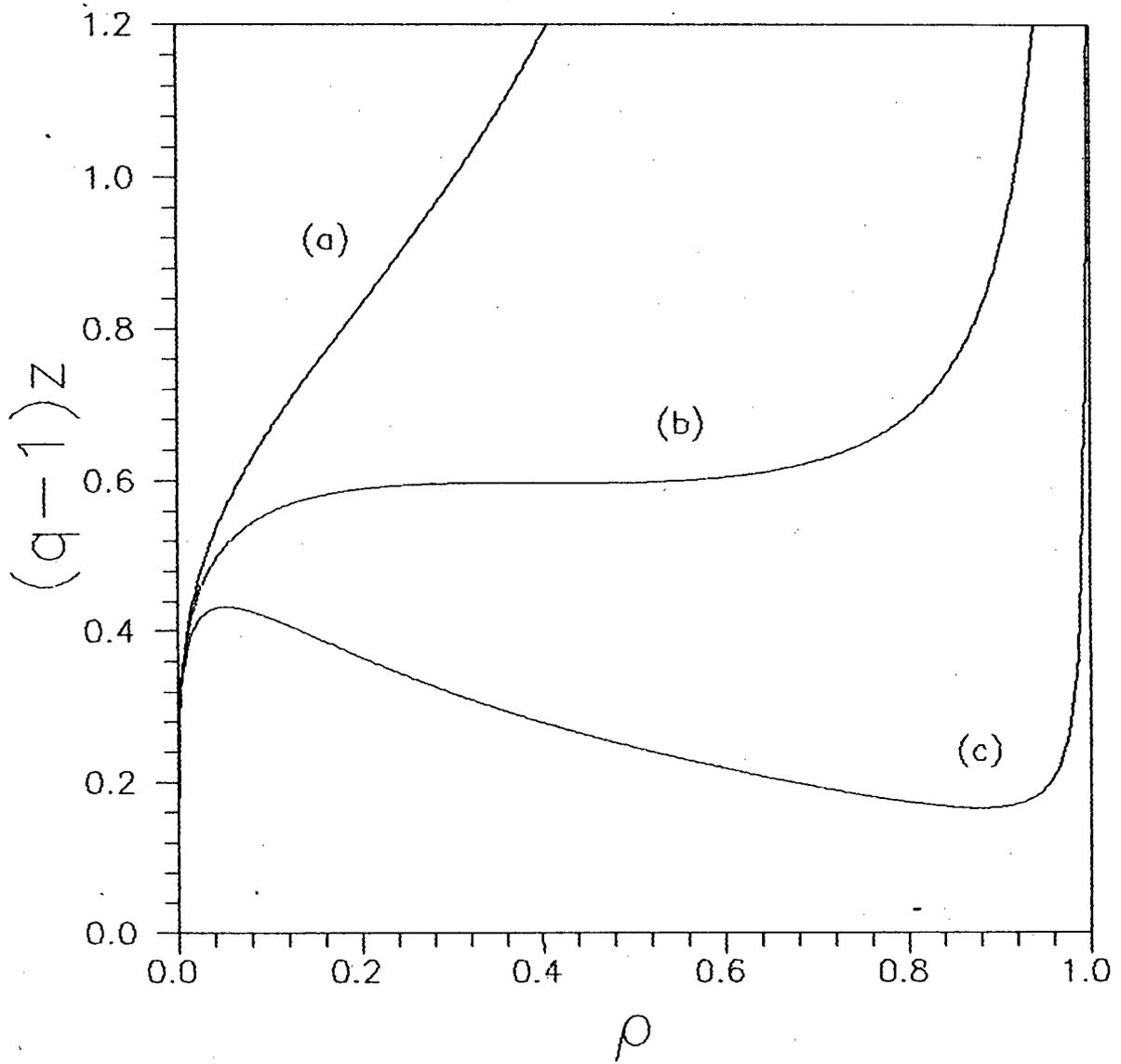


Fig. IV.8 - Curvas $(q-1)z$ versus ρ para $q=4$ e $M=5$.

(a) $\omega=1$, (b) $\omega=\omega_c$, (c) $\omega=5$.

IV.3 - O PONTO TRICRÍTICO

No limite $M \rightarrow \infty$ temos as equações:

$$\alpha_0^r + \omega z \frac{(r-1)}{2r} M \alpha^M = rz \quad (\text{IV.15})$$

$$\alpha_0^r + z \frac{(r-1)}{2r} M \alpha^M = rz \alpha_0 \quad (\text{IV.16})$$

donde subtraindo (IV.16) de (IV.15) obtemos:

$$M \alpha^M = \frac{2r^2 (1 - \alpha_0)}{(\omega - 1)(r - 1)} \quad (\text{IV.17})$$

Na região onde $rz \leq 1$, para que (IV.15) e (IV.16) sejam satisfeitas devemos ter $M \alpha^M = 0$ (veja seção III.3). Usando esta condição na equação (IV.17) vemos que o valor de ponto fixo para o parâmetro α_0 nesta região deve ser:

$$\alpha_0 = 1,$$

de forma que da equação (IV.15) obtem-se que o valor de ponto fixo α correspondente deve ser:

$$\alpha = rz.$$

Uma vez que a condição $M \alpha^M = 0$ implica que $\rho = 0$ (equação IV.6), vemos que para valores da atividade z menores que $1/r$ a solução de ponto fixo é dada por $(\alpha_0 = 1, \alpha = rz)$, a qual corresponde a uma fase não-polimerizada ($\rho = 0$).

Os pontos fixos correspondentes à fase polimerizada ($\rho \neq 0$), são obtidos igualando-se as equações (IV.16) e (IV.17), donde:

$$(\omega - 1) \alpha_0^r - \omega rz \alpha_0 + rz = 0 \quad (\text{IV.19})$$

por:

$$P(\alpha_0) = (\omega-1)\alpha_0^r - \omega r z \alpha_0 + r z. \quad (\text{IV.20})$$

Fazendo a mudança de variável $\beta = \alpha_0 - 1$, o polinômio acima toma a forma:

$$P(\beta) = (\omega-1)(\beta+1)^r - \omega r z (\beta+1) + r z. \quad (\text{IV.21})$$

Sobre a linha de estabilidade da fase não-polimerizada ($z=1/r$; $\beta=0$), o termo de ordem zero de $P(\beta)$ se anula de forma que um dos pontos fixos da fase polimerizada coincide com o ponto fixo não-polimerizado, ambos com o maior autovalor associado igual a um. O ponto tricrítico é o ponto sobre esta linha (linha de transição de segunda ordem) no qual um terceiro ponto fixo torna-se igual ao ponto fixo não polimerizado. Isto acontece quando o termo de ordem zero e o termo linear de $P(\beta)$ tornam-se nulos. Expandindo $P(\beta)$ nas vizinhanças do ponto ($z=1/r$; $\beta=0$), vemos que o termo linear de $P(\beta)$ se anula quando são satisfeitas as condições:

$$r z = 1,$$

$$(r-1)\omega - r = 0.$$

ou seja, quando $z=z_{TC}$ e $\omega=\omega_{TC}$, onde:

$$z_{TC} = 1/r, \quad (\text{IV.22a})$$

$$\omega_{TC} = r/(r-1), \quad (\text{IV.22b})$$

Estas relações são essencialmente as mesmas obtidas por Serra e Stilck (1990) tomando o limite sem diluição para o problema de polímeros auto- e mutuamente interagentes.

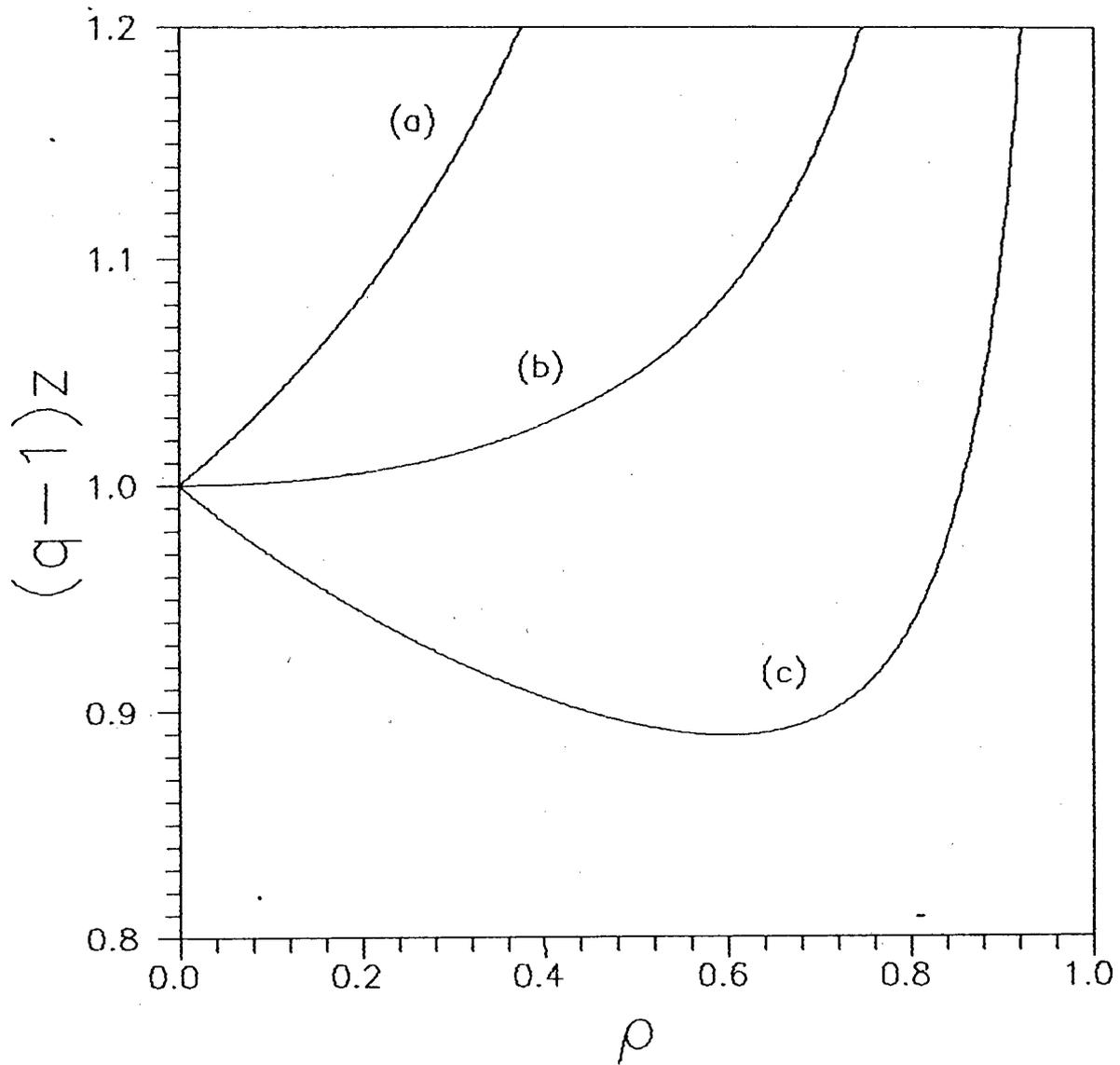


Fig. IV.9 - Curvas $(q-1)z$ versus ρ para $q=3$ e $M+\omega$.

(a) $\omega=1$, (b) $\omega=\omega_{rc}$, (c) $\omega=5$.

IV.4 - A CONSTRUÇÃO DE MAXWELL

IV.4.a - Diagramas de Fases

O comportamento do sistema numa transição de primeira ordem, pode ser melhor entendido, através de um diagrama de fases onde apresentamos os valores de ω como função dos valores de transição da atividade z . Os valores de transição da atividade z são obtidos através de uma "construção de Maxwell", a qual consiste em achar os valores ρ_i , ρ_s e z_t , que satisfazem a igualdade:

$$\int_{\rho_i}^{\rho_s} \ln[z(\rho)] d\rho = (\rho_s - \rho_i) \ln z_t$$

Nos diagramas de fases ω versus z para dímeros ($M=2$) e pentâmeros ($M=5$) apresentados nas figuras (IV.10) e (IV.11) respectivamente, as linhas de estabilidade (linhas pontilhadas) das fases ordenada (alta densidade) e desordenada (baixa densidade), e a linha de transição de primeira ordem (linha cheia) convergem para um certo ponto crítico, de tal forma que na região abaixo do mesmo (região onde ω tem valores menores do que ω_c), não há distinção entre as duas fases.

Por outro lado no diagrama de fases da fig. IV.12 (polímeros) o ponto onde as linhas de estabilidade das fases polimerizada e não polimerizada (linhas tracejadas) coincidem com a linha de transição de primeira ordem (linha pontilhada), constitui o ponto tricrítico. Na região abaixo do mesmo ($\omega < \omega_{TC}$) a linha de transição passa a ser de segunda ordem (linha cheia).

Na região entre as linhas spinoidais (linhas de estabilidade) ocorre a superposição de dois pontos fixos correspondentes a duas fases diferentes, no entanto a coexistência de fases propriamente dita só ocorre sobre a linha de transição (de primeira ordem).

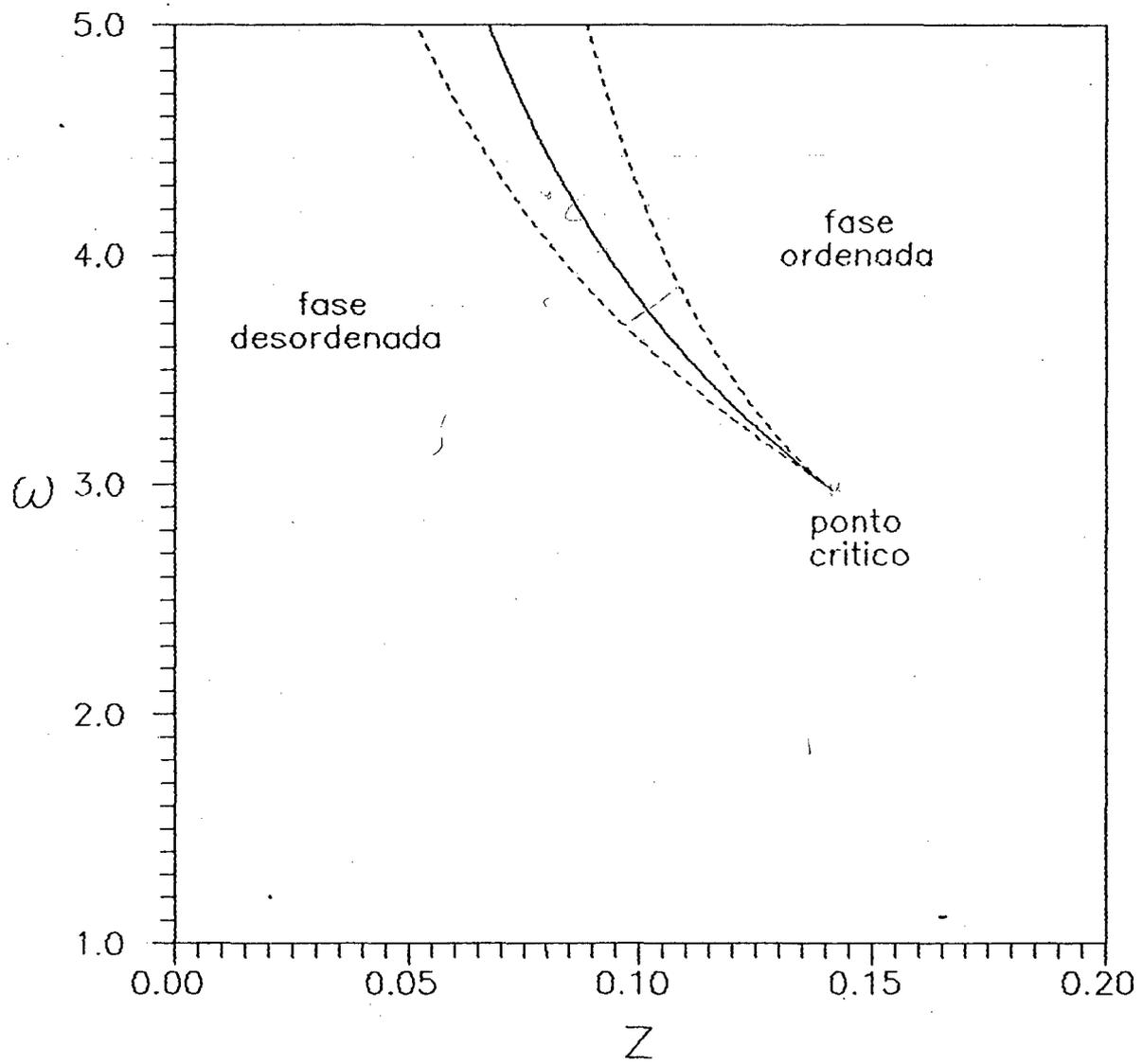


Fig. IV.10 - Diagrama de fases ω versus z para $q=4$ e $M=2$.

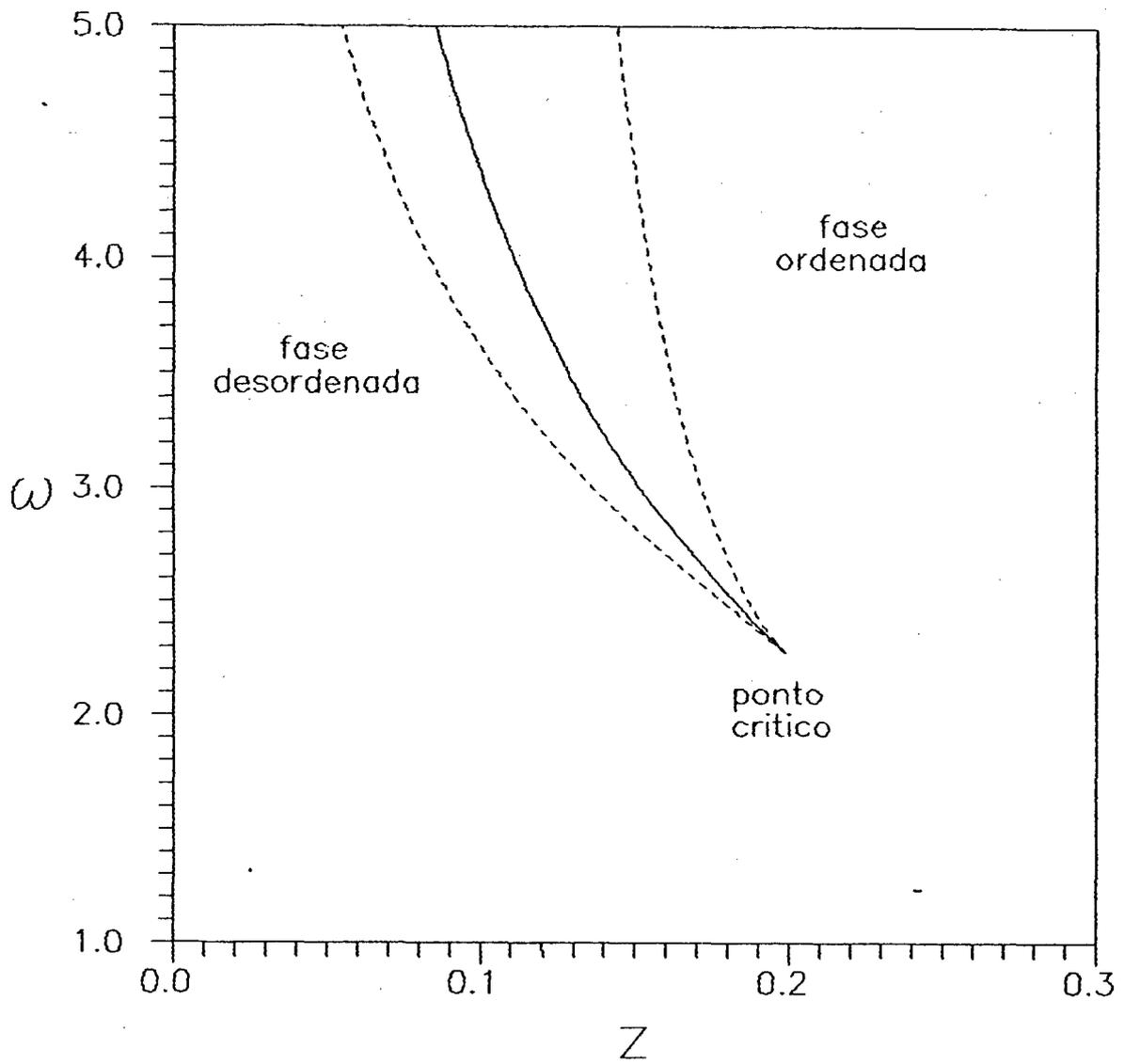


Fig. IV.11 - Diagrama de fases ω versus z para $q=4$ e $M=5$.

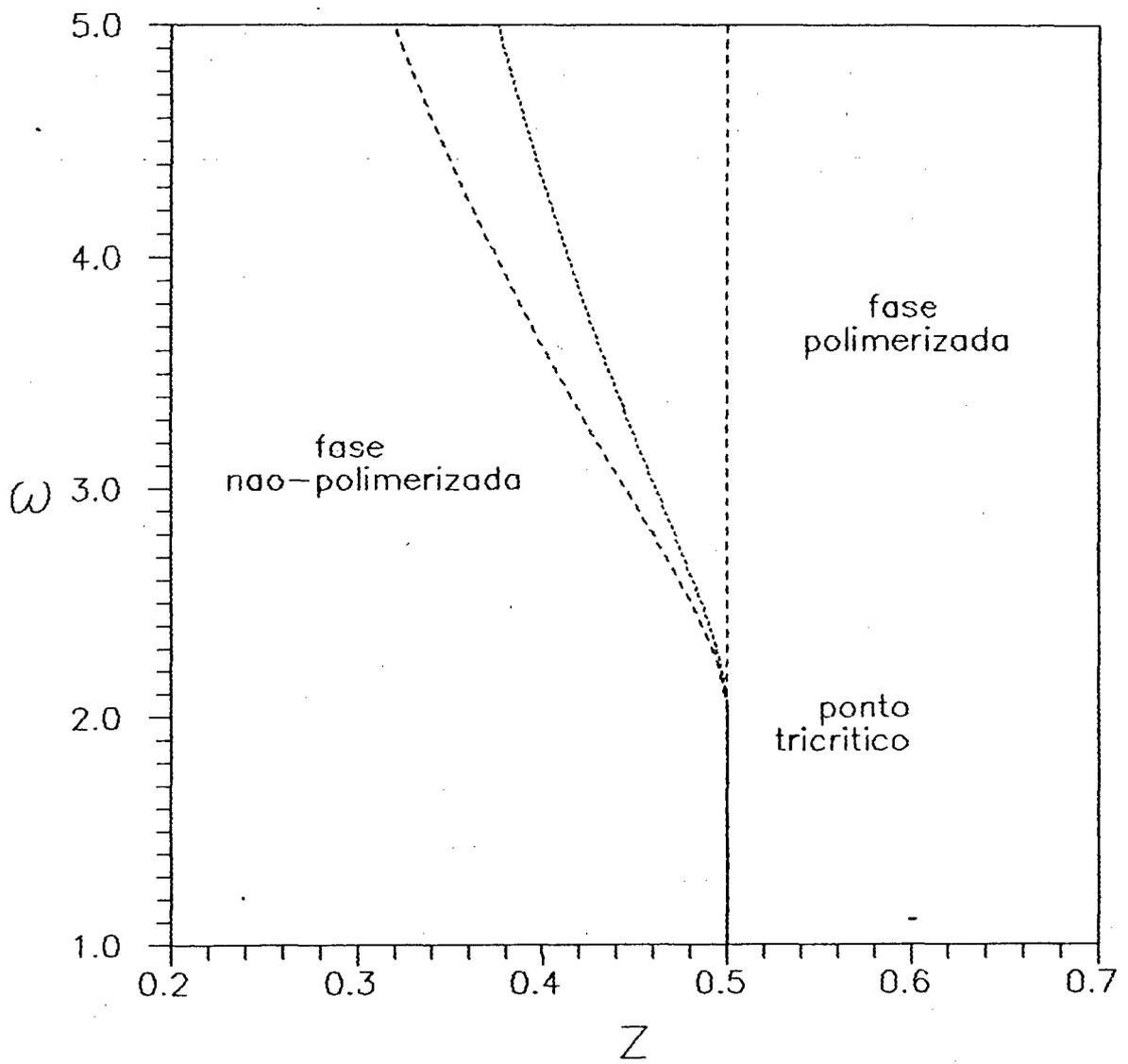


Fig. IV.12 - Diagrama de fases ω versus z para $q=3$ e $M \rightarrow \infty$.

IV.4.b - A Energia Livre na Região de Transição

A energia livre φ na região onde a função $z(\rho)$ é contínua e monotônica, é obtida substituindo-se a expressão (IV.12) na integral (II.6), e efetuando-se numericamente a integração.

Por outro lado, se as curvas no plano ρ - z apresentam o "loop de van der Waals", sabemos que para valores de ρ pertencentes ao intervalo $[\rho_1, \rho_5]$ (calculado através de uma construção de Maxwell), o valor da função $z(\rho)$ é dado pela constante z_t (atividade de transição).

Isto significa que para valores de ρ pertencentes a este intervalo, a energia livre φ é dada pela relação:

$$\varphi = \varphi(\rho_1) + (\rho - \rho_1) \ln z_t$$

onde $\varphi(\rho_1)$ é a integral (II.6) calculada de 0 até ρ_1 , usando a expressão (IV.12) para $z(\rho)$.

As curvas φ versus ρ para dímeros ($M=2$), pentâmeros ($M=5$) e polímeros ($M \rightarrow \infty$) são apresentadas nas figuras (IV.13) a (IV.15).

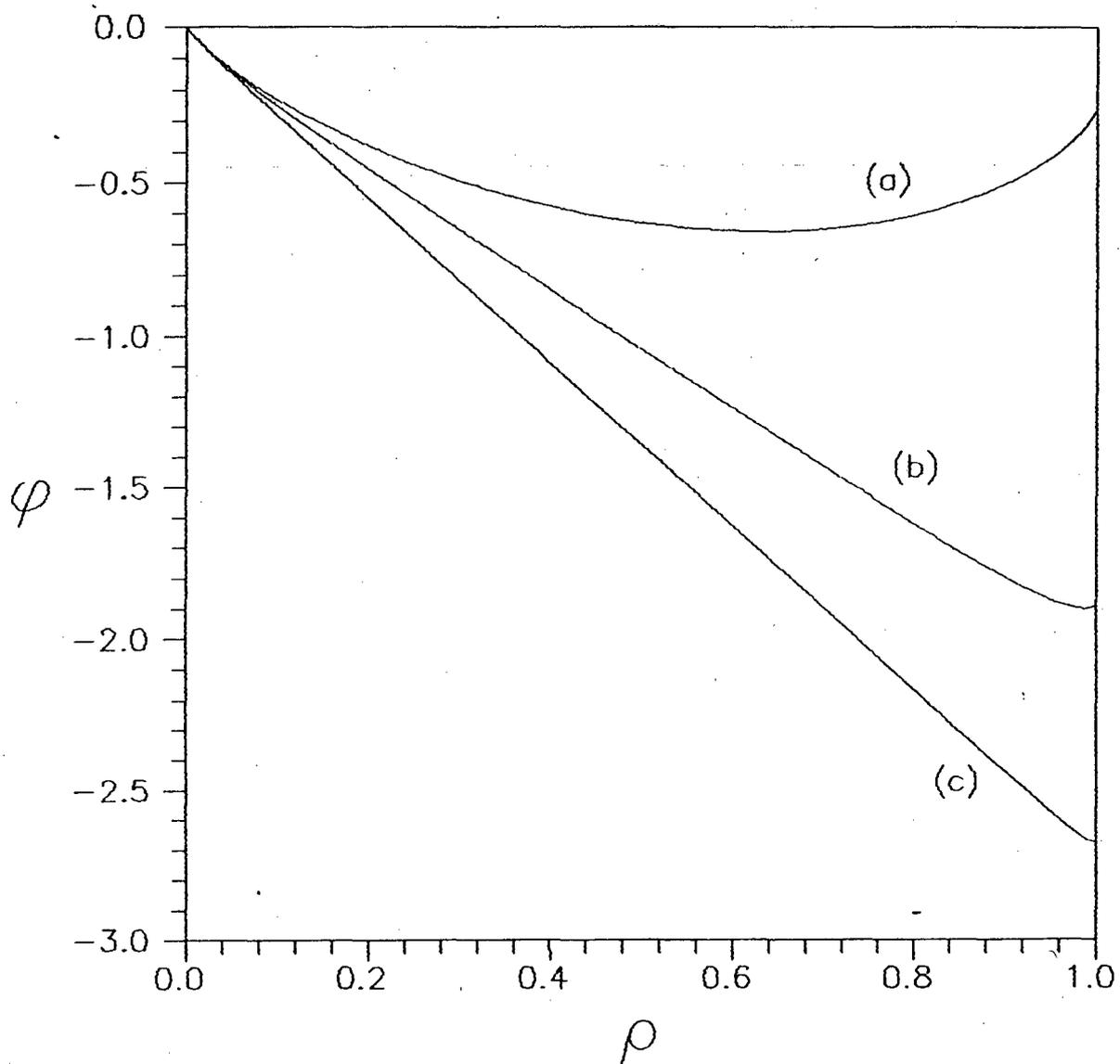


Fig. IV.13 - Curvas φ versus ρ para $q=4$ e $M=2$.

(a) $\omega=1$, (b) $\omega=\omega_c$, (c) $\omega=5$.

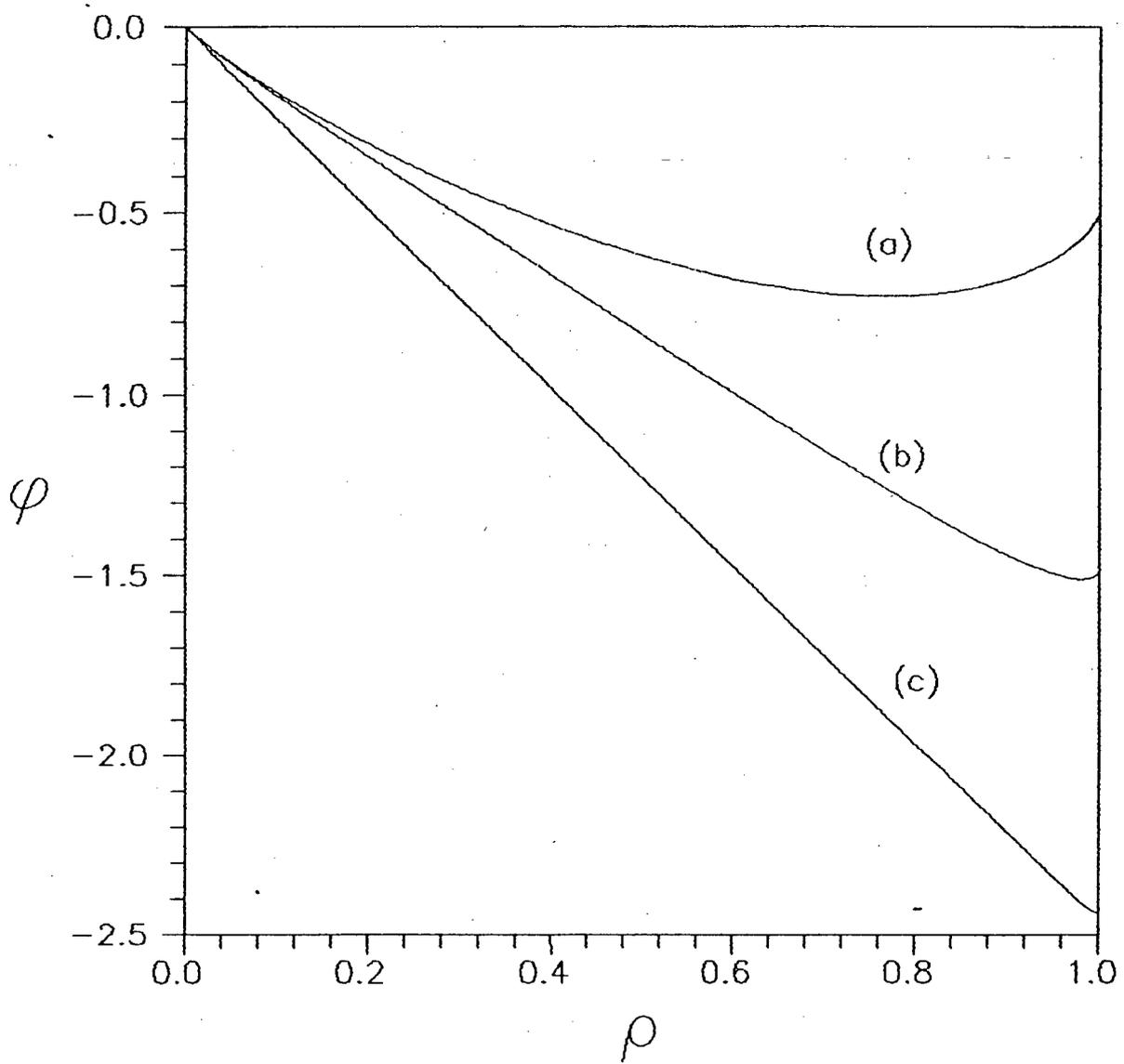


Fig. IV.14 - Curvas φ versus ρ para $q=4$ e $M=5$.

(a) $\omega=1$, (b) $\omega=\omega_c$, (c) $\omega=5$.

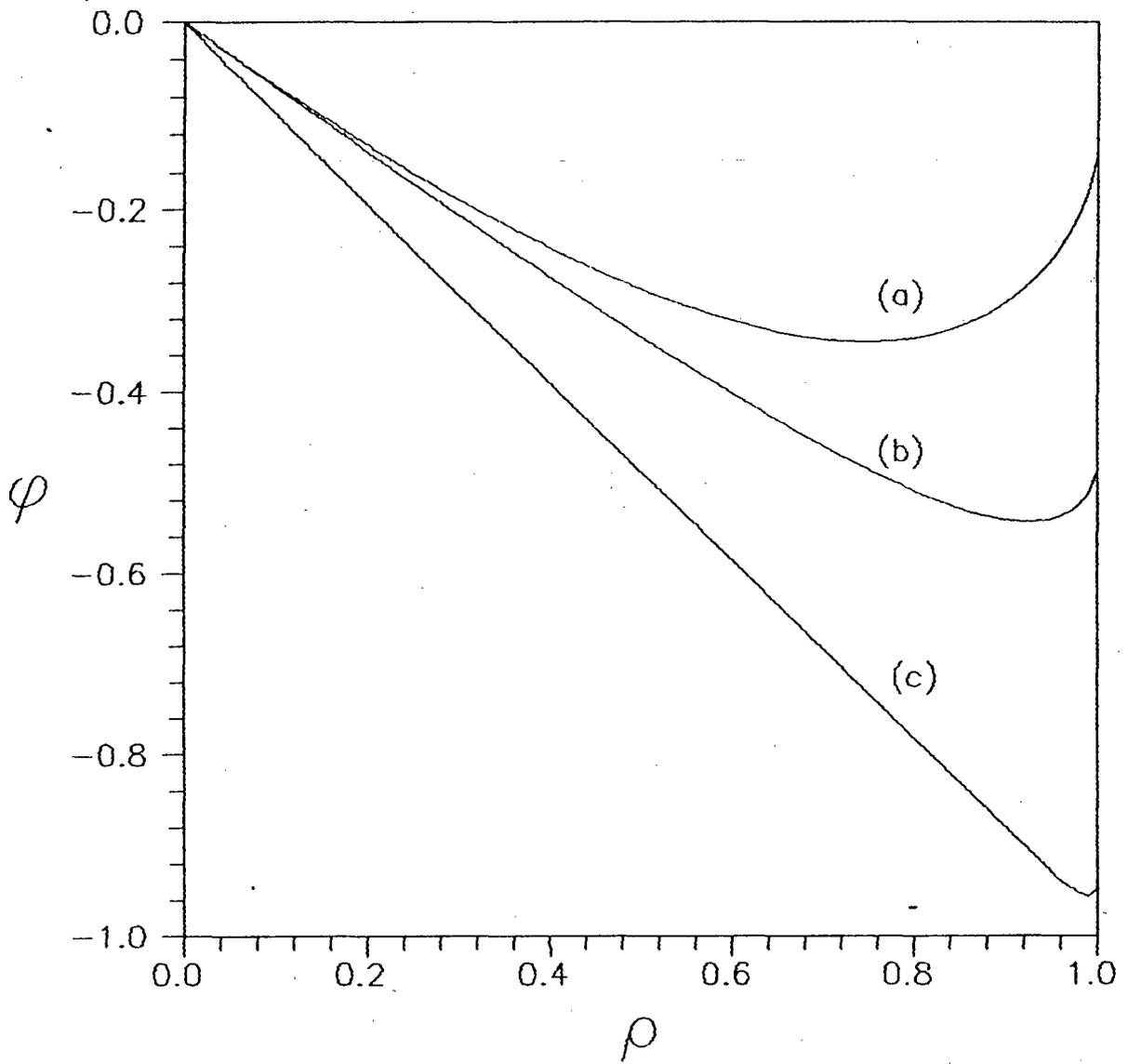


Fig. IV.15 - Curvas φ versus ρ para $q=3$ e $M \rightarrow \infty$.

(a) $\omega=1$, (b) $\omega=\omega_{TC}$, (c) $\omega=5$.

CAPÍTULO V

REDE ANISOTRÓPICA

Neste capítulo vamos tratar o problema em que a distribuição de energia na rede apresenta uma anisotropia orientacional, de forma que a energia das ligações das cadeias depende de sua orientação espacial na rede. Um exemplo de uma situação deste tipo é o problema de cadeias colocadas num líquido com fluxo, de forma que existe uma direção preferencial para a orientação das cadeias.

No caso de redes hipercúbicas, vamos considerar o modelo em que as ligações das cadeias tem energia igual a um valor ε (estado excitado) quando estão localizadas sobre uma certa direção preferencial da rede, e energia nula (estado fundamental) se estiverem localizadas sobre qualquer outra direção da rede. Para maior comodidade vamos rotular as arestas da rede conforme a energia das ligações inscritas sobre elas. Assim sendo, as arestas sobre as quais uma ligação inscrita tem energia nula serão classificadas como "tipo 1", enquanto as arestas sobre as quais uma ligação inscrita tem energia ε serão classificadas como "tipo 2". Consequentemente, das q arestas incidentes sobre cada sitio da rede, duas delas são do tipo 2 e as $q-2$ restantes são do tipo 1.

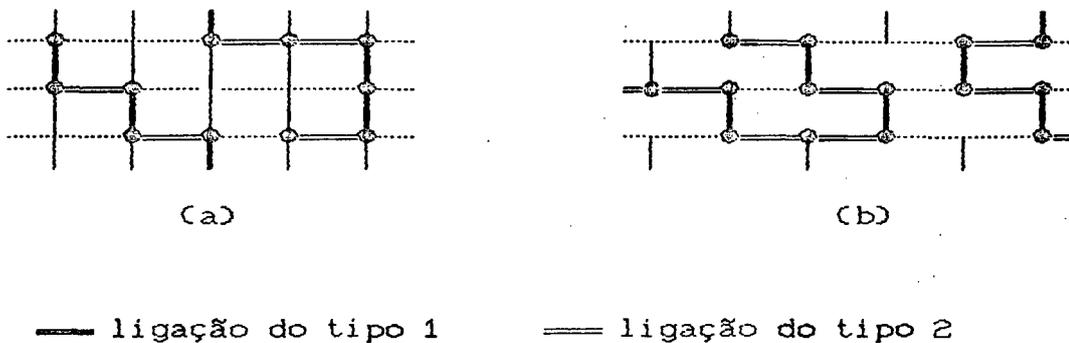


Fig. V.1 - Modelos anisotrópicos de redes.

(a) quadrada, (b) tipo "parede de tijolos".

Um outro tipo particular de rede anisotrópica de interesse são as redes de coordenação $q=3$, tais como a rede hexagonal ou a rede tipo "parede de tijolos" (fig. V.1b), nas quais vamos considerar o modelo em que a anisotropia orientacional das arestas da rede obedece à mesma relação quantitativa geral das redes hipercúbicas, ou seja para cada sitio da rede existem $q-2=1$ aresta do tipo 1 e duas do tipo 2.

V.1 - A ÁRVORE DE CAYLEY ANISOTRÓPICA

Para abordarmos o problema anisotrópico na rede de Bethe, precisamos definir um modelo anisotrópico para a árvore de Cayley, de forma que a distribuição de energia das ligações das cadeias obedeça à mesma anisotropia orientacional das redes regulares correspondentes.

Uma árvore de Cayley anisotrópica de coordenação q e K gerações é construída unindo-se q sub-árvores de geração K a um sitio central, de tal forma que duas destas sub-árvores tenham suas raízes correspondentes à arestas do tipo 2, e as $q-2$ restantes tenham raízes correspondentes a arestas do tipo 1 (fig. V.2a).

Por sua vez, cada sub-árvore de geração g'_i é construída unindo-se $r=q-1$ sub-árvores de geração g_i numa nova raiz, sendo que esta operação deve obedecer as seguintes condições:

a) Se a raiz da nova sub-árvore corresponde a uma aresta do tipo 1, então duas das r sub-árvores a ela conectadas devem ter suas raízes sobre a aresta do tipo 2, e conseqüentemente as restantes devem ter suas raízes sobre arestas do tipo 1 (fig. V.2b).

b) Se a raiz da nova sub-árvore corresponde a uma aresta do tipo 2, então uma das r sub-árvores a ela conectadas deve ter sua raiz correspondente a uma aresta do tipo 2, e as restantes devem ter suas raízes sobre arestas do tipo 1 (fig. V.2c).

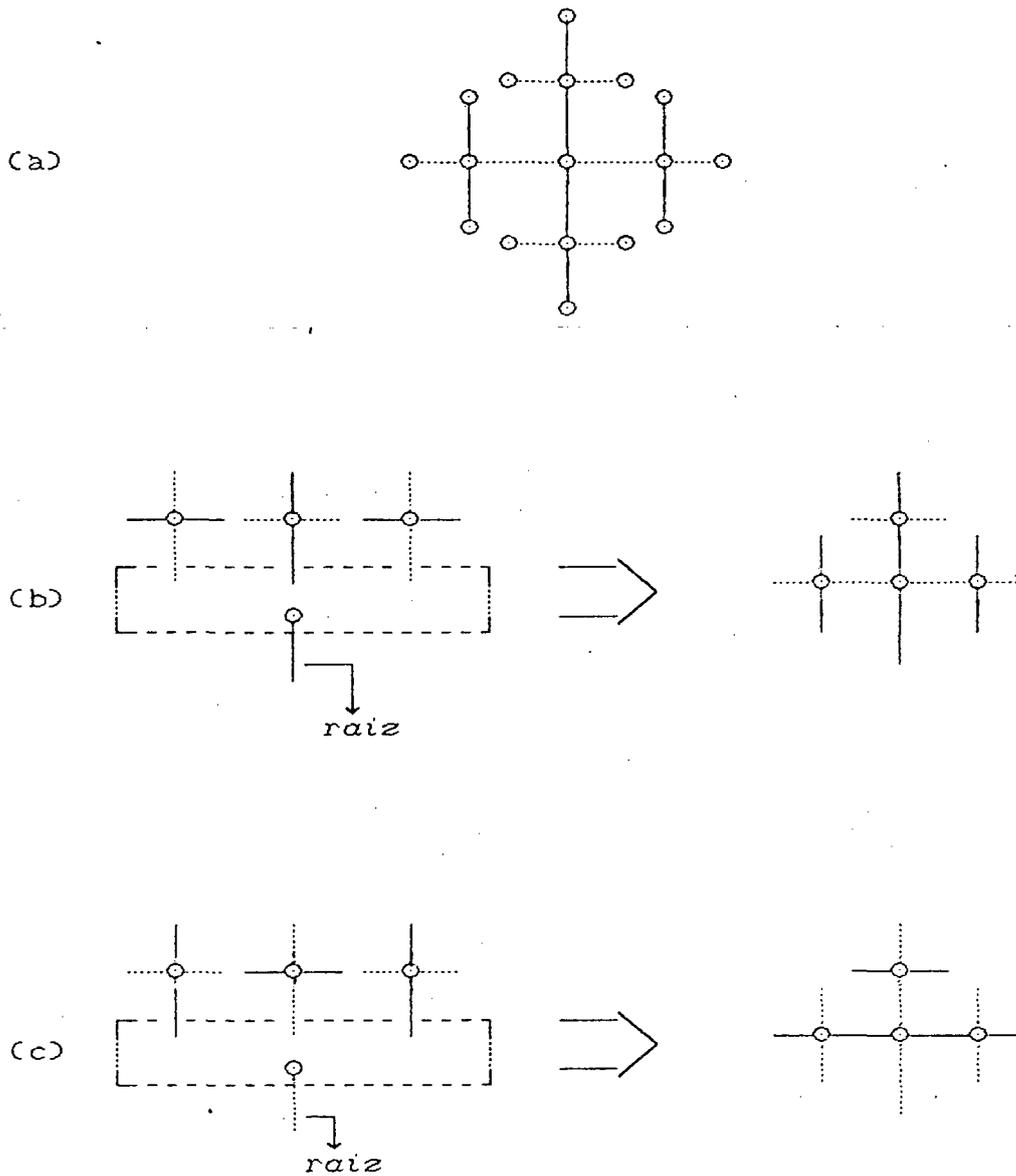


Fig. V.2 - (a) Uma árvore de Cayley anisotrópica de coordenação $q=4$ e $K=2$ gerações.

(b) Construção de uma sub-árvore cuja raiz corresponde a uma aresta do tipo 1.

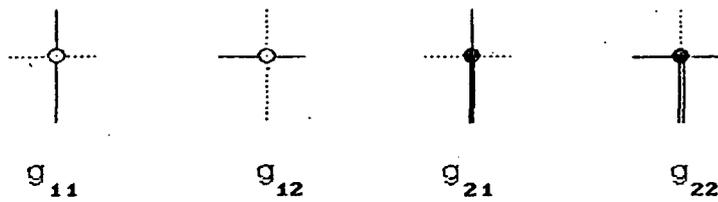
(c) Construção de uma sub-árvore cuja raiz corresponde a uma aresta do tipo 2.

No caso geral de cadeias de comprimento finito ($M \geq 3$), a forma matemática das relações de recorrência para as funções de partição parciais associadas às sub-árvores não permitiu obter uma solução analítica para a equação de ponto fixo (veja apêndice A). No entanto nos casos limites $M=2$ (dímeros) e $M \rightarrow \infty$ (polímeros), o problema foi resolvido de forma analítica, como veremos nas próximas seções.

V.2 - O PROBLEMA DE DÍMEROS

O problema de dímeros ($M=2$) corresponde ao caso em que as cadeias inscritas sobre a rede tem apenas uma ligação, isto é, cada cadeia ocupa apenas dois sítios adjacentes da rede. Este problema pode ser tratado na rede de Bethe definindo-se 4 funções de partição parciais associadas às sub-árvores, de acordo com a configuração de sua raiz (fig. V.3).

Assim, g_{11} é a função de partição parcial associada às sub-árvores cuja raiz está vazia e corresponde a uma aresta do tipo 1, enquanto g_{12} refere-se às sub-árvores de configuração análoga, cuja raiz corresponde a uma aresta do tipo 2. Da mesma forma g_{21} é a função de partição parcial associada às sub-árvores com um dímero localizado sobre a raiz, a qual corresponde a uma aresta do tipo 1, enquanto g_{22} refere-se às sub-árvores de configuração análoga, mas com raiz correspondente a uma aresta do tipo 2.



- aresta do tipo 1 vazia;
- aresta do tipo 2 vazia;
- aresta do tipo 1 ocupada;
- == aresta do tipo 2 ocupada;

Fig. V.3 - Funções de partição parciais para o problema anisotrópico de dímeros na rede de Bethe.

A função de partição parcial g'_{11} é construída tendo-se em conta a contribuição dos três tipos de configurações abaixo:

a) A configuração em que todas as r sub-árvores unidas na nova raiz têm sua raiz vazia (fig. V.4a). A contribuição associada é dada por:

$$g_{11}^{r-2} g_{12}^2$$

b) A configuração em que uma das r sub-árvores unidas à nova raiz, tem sua raiz correspondente a uma aresta do tipo 1, e portanto ocupada por um dímero de energia nula (fig. V.4b). A contribuição correspondente deve ser:

$$(r-2)z g_{21} g_{11}^{r-3} g_{12}^2,$$

visto que as $r-1$ sub-árvores restantes devem ter raiz vazia, e duas delas correspondem a arestas do tipo 2.

c) A configuração em que uma das r sub-árvores unidas à nova raiz tem sua raiz correspondente a uma aresta do tipo 2, e portanto ocupada por um dímero de energia ε (fig. V.4c). A contribuição associada deve ser:

$$z\omega^{1/2}g_{22}g_{11}^{r-2}g_{12},$$

visto que das $r-1$ sub-árvores com raiz vazia, uma delas tem sua raiz correspondente à aresta restante do tipo 2. O fator $\omega^{1/2}$ é a contribuição estatística devido a presença de um dímero de energia ε sobre a raiz de uma das r sub-árvores unidas à nova raiz (o expoente $1/2$ indica o fato de que cada dímero ocupa dois sítios adjacentes, de forma que apenas metade dele contribui para cada geração).

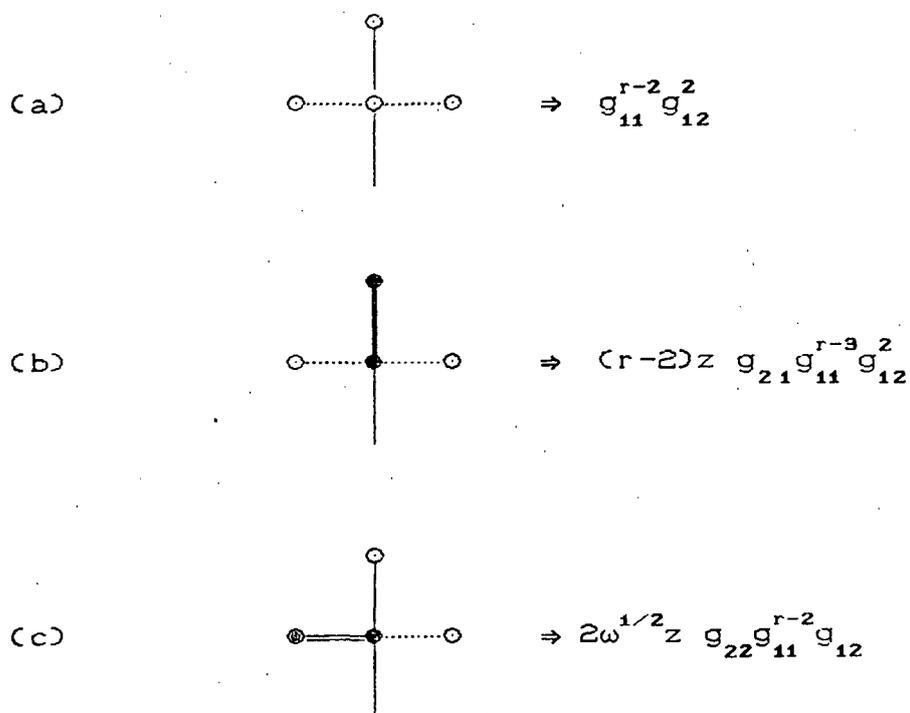


Fig. V.4 - Configurações que geram a função de partição parcial g'_{11} .

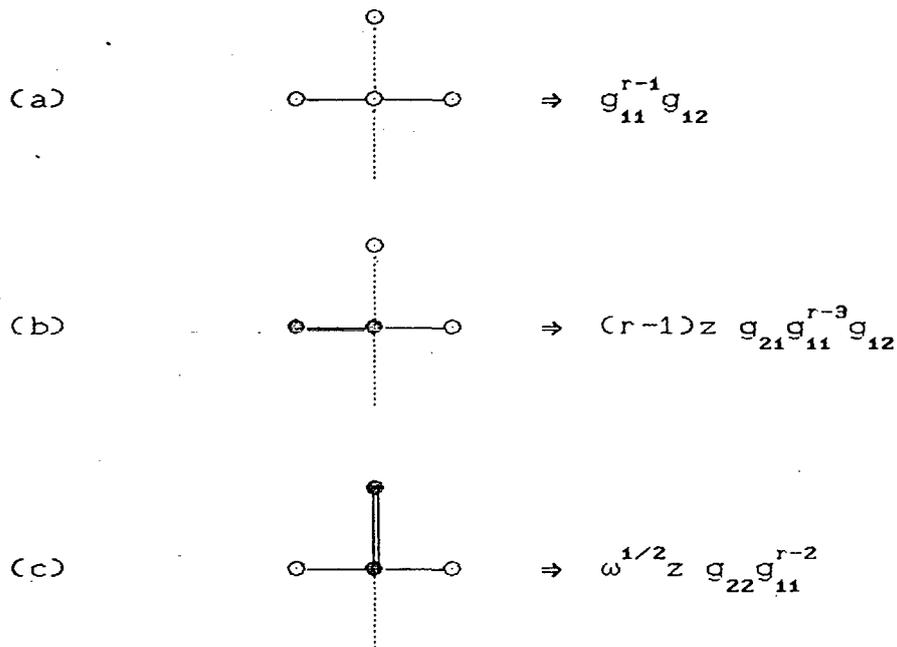


Fig. V.5 - Configurações que geram a função de partição parcial g'_{12} .

Assim sendo a relação de recorrência para a função de partição parcial g'_{11} , é dada pela expressão:

$$g'_{11} = g_{11}^{r-2} g_{12}^2 \left\{ 1 + (r-2)z g_{21} / g_{11} + 2z \omega^{1/2} g_{22} / g_{12} \right\}.$$

A função de partição parcial g'_{12} é construída de forma análoga à g'_{11} , exceto pelo fato de que neste caso a nova raiz corresponde a uma aresta do tipo 2, de forma que apenas uma das r

sub-árvores à ela unidas deve ter sua raiz correspondente a uma aresta do tipo 2, e portanto todas as outras $r-1$ restantes devem ter suas raízes correspondentes a arestas do tipo 1 (fig. V.5). Assim sendo, a relação de recorrência associada deve ser:

$$g'_{12} = g_{11}^{r-1} g_{12} \left\{ 1 + (r-1) z g_{21} / g_{11} + z \omega^{1/2} g_{22} / g_{12} \right\}.$$

A função de partição parcial g'_{21} é construída tendo-se em conta que a nova raiz deve ser ocupada por um dímero de energia nula, e portanto corresponde a uma aresta do tipo 1, de forma que todas as sub-árvores a ela unidas devem ter sua raiz vazia, e duas destas sub-árvores devem ter sua raiz sobre arestas do tipo 2 (fig. V.6a). Desta forma, a relação de recorrência associada deve ser:

$$g'_{21} = z g_{11}^{r-2} g_{12}^2$$

A função de partição parcial g'_{22} é construída de forma análoga à g'_{21} , exceto pelo fato de que a nova raiz corresponde a uma aresta do tipo 2, e portanto apenas uma das r sub-árvores com raiz vazia a ela unidas pode ter sua raiz correspondente a uma aresta do tipo 2 (fig. V.6b). Assim sendo a relação de recorrência associada deve ser:

$$g'_{22} = z \omega^{1/2} g_{11}^{r-1} g_{12},$$

onde o fator $\omega^{1/2}$ representa a contribuição estatística devido ao fato da raiz corresponder a uma aresta do tipo 2, e estar ocupada por um dímero.

A função de partição do modelo na árvore de Cayley é obtida conectando-se q sub-árvores ao sítio central, de forma que devemos levar em conta as contribuições devido aos três tipos de configurações mostrados na figura V.7.

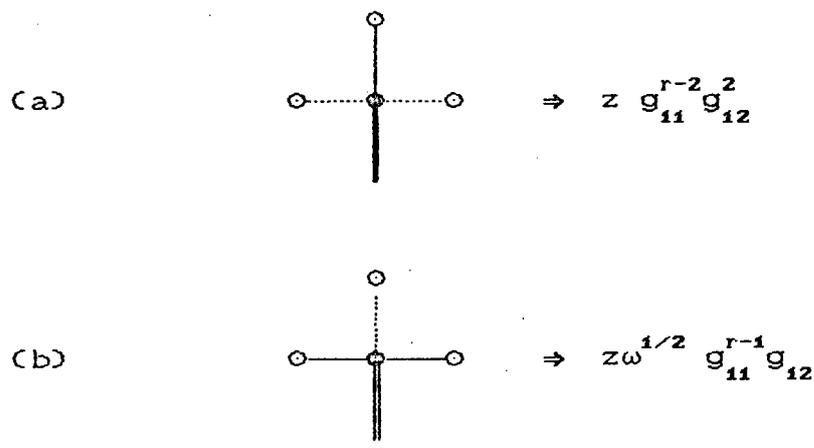


Fig. V.6 - Configurações que geram:
 (a) uma g'_{21} , (b) uma g'_{22} .

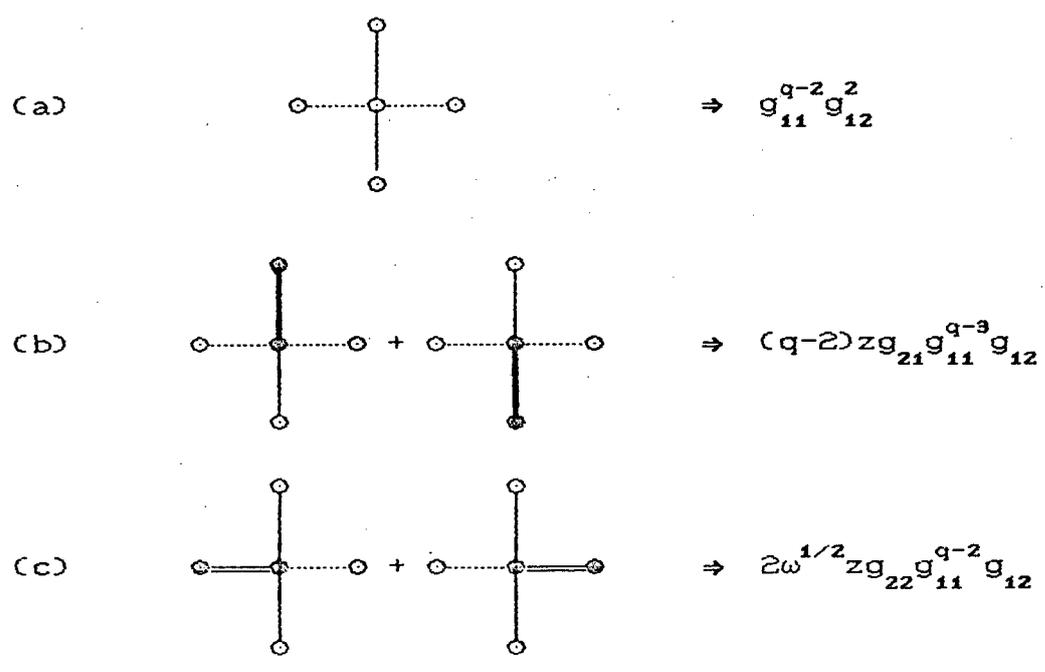


Fig. V.7 - Configurações que contribuem para a construção da função de partição do modelo.

Assim sendo, somando sobre todas as configurações possíveis, nas vizinhanças do sitio central, obtemos a expressão:

$$Y = g_{11}^{q-2} g_{12}^2 \left\{ 1 + (q-2) z g_{21} / g_{11} + 2z\omega^{1/2} g_{22} / g_{12} \right\}. \quad (V.1)$$

A densidade de dímeros incidentes sobre o sitio central da árvore de Cayley, e a correspondente densidade de dímeros de energia ϵ são dadas respectivamente pelas relações:

$$\rho = g_{11}^{q-2} g_{12}^2 \left[(q-2) z g_{21} / g_{11} + 2z\omega^{1/2} g_{22} / g_{12} \right] / Y, \quad (V.2)$$

$$\rho_{\epsilon} = g_{11}^{q-2} g_{12}^2 \left[2z\omega^{1/2} g_{22} / g_{12} \right] / Y. \quad (V.3)$$

V.2.a - Solução da Equação de Ponto Fixo

Definindo as razões $R_1 = g_{21} / g_{11}$ e $R_2 = g_{22} / g_{12}$, podemos escrever as quatro relações de recorrência anteriores na forma compactada:

$$R_1' = z / D_1, \quad (V.4)$$

$$R_2' = \omega^{1/2} z / D_2, \quad (V.5)$$

onde:

$$D_1 = 1 + (r-2) z R_1 + 2z\omega^{1/2} R_2,$$

$$D_2 = 1 + (r-1) z R_1 + z\omega^{1/2} R_2.$$

No limite termodinâmico, as densidades ρ e ρ_ε podem ser expressas em termos dos valores de ponto fixo $\alpha_1 = R_1^*$ e $\alpha_2 = R_2^*$, na forma:

$$\rho = \left[(q-2)\alpha_1 + 2\omega^{1/2}\alpha_2 \right] / D, \quad (V.6)$$

$$\rho_\varepsilon = 2\omega^{1/2}\alpha_2 / D, \quad (V.7)$$

onde:

$$D = (q-2)\alpha_1 + 2\omega^{1/2}\alpha_2 + 1/z.$$

Assim sendo, introduzindo o parâmetro $\alpha = \alpha_2 / \alpha_1$ podemos escrever a equação (V.6) na forma:

$$\rho = \left[2\omega^{1/2}\alpha + q-2 \right] / \left[2\omega^{1/2}\alpha + q-2 + 1/z\alpha_1 \right],$$

donde obtemos a relação:

$$1/z\alpha_1 = \frac{(1-\rho)}{\rho} \left[2\omega^{1/2}\alpha + q-2 \right]. \quad (V.8)$$

Por outro lado, combinando (V.4) e (V.5) no ponto fixo, podemos escrever a equação:

$$\left[\omega^{1/2}\alpha + q-2 + 1/z\alpha_1 \right] \alpha = 2\omega^{1/2}\alpha + q-3 + 1/z\alpha_1. \quad (V.9)$$

Desta forma, substituindo (V.8) em (V.9) obtemos a equação de ponto fixo:

$$(2-\rho)\omega^{1/2}\alpha^2 + (q-2-2\omega)\alpha - \omega^{1/2}(q-2-\rho) = 0, \quad (V.10)$$

Se $\omega=0$, o termo linear da equação (V.10) deve ser nulo, e como o coeficiente $(q-2-2\omega)$ é sempre positivo, a única solução possível deve ser a raiz nula $\alpha=0$.

Por outro lado, para valores não-nulos de ω , a raiz não-negativa de (V.10) é dada por:

$$\alpha = \frac{-b + (b^2 + 4\omega c)^{1/2}}{2\omega^{1/2}(2-\rho)}, \quad (\text{V.11})$$

onde:

$$\begin{aligned} b &= q-2-2\omega, \\ c &= (2-\rho)(q-2-\rho). \end{aligned}$$

Em termos do parâmetro α a equação (V.7) toma a forma:

$$\rho_e = 2\omega^{1/2}\alpha\rho / [2\omega^{1/2}\alpha + q-2], \quad (\text{V.12})$$

e como α é uma função de ρ , obtemos uma expressão para a densidade ρ_e como função da densidade total ρ .

Por outro lado, substituindo a relação (V.8) na equação (V.4), calculada no ponto fixo, obtemos a igualdade:

$$\alpha_1^2 = \rho / [2\omega^{1/2}\alpha + q-2-\rho],$$

e substituindo este resultado novamente em (V.8) obtemos a expressão para z como função de ρ :

$$z(\rho) = \frac{\rho^{1/2} (2\omega^{1/2}\alpha + q-2-\rho)^{1/2}}{(1-\rho) (2\omega^{1/2}\alpha + q-2)}. \quad (\text{V.13})$$

A energia livre por sitio da rede para o problema de dímeros é obtida substituindo-se (V.13) na integral (II.6) e efetuando-se numericamente a integração.

As curvas ρ versus $z/(1+z)$ e ρ versus ρ obtidas a partir da equação (V.13) para $q=4$, são apresentadas nas figuras (V.8) e (V.9) respectivamente.

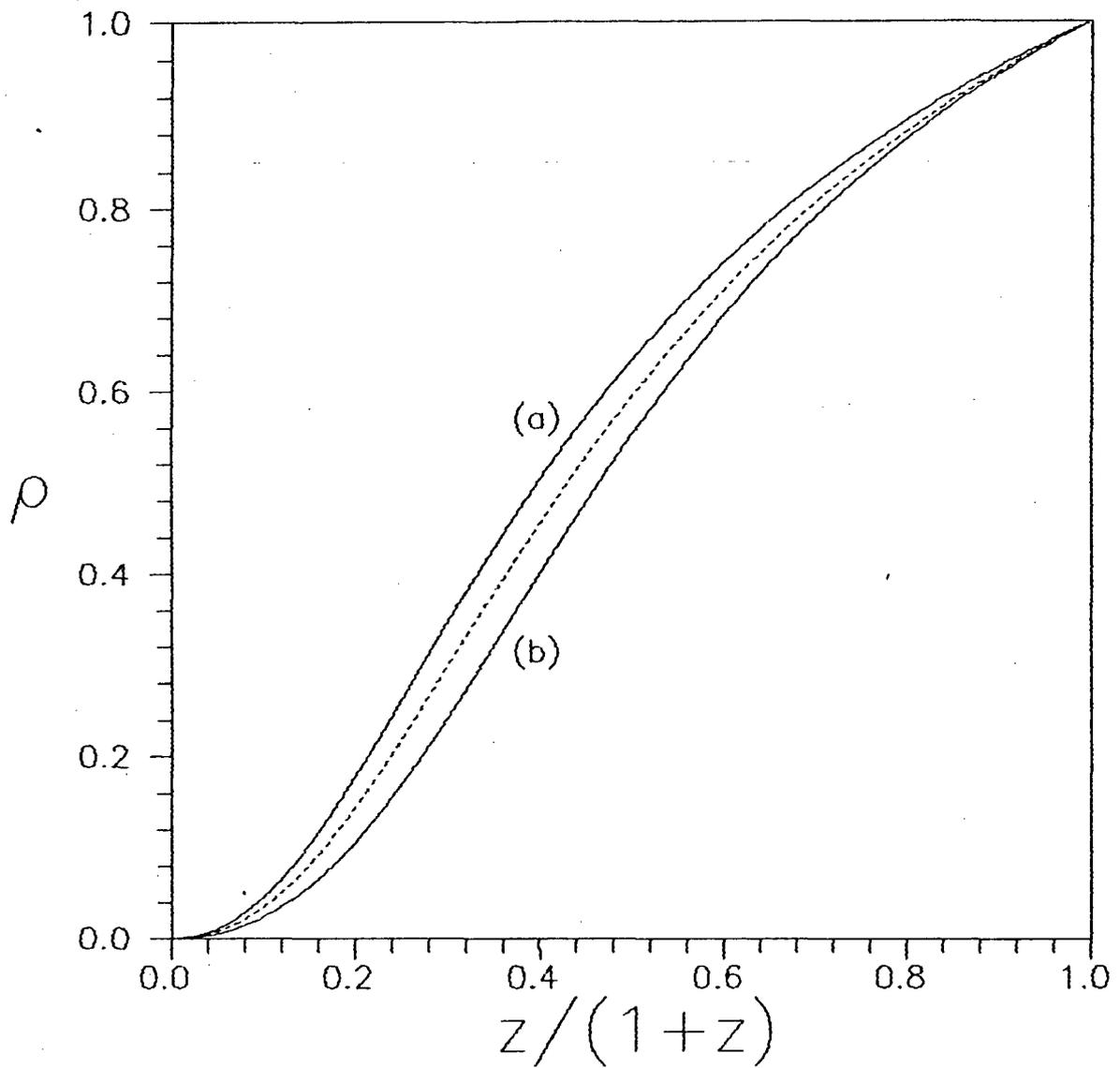


Fig. V.8 - Curvas ρ versus $z/(1+z)$ para $q=4$ e $M=2$.

linhas cheias: (a) $\omega=1$, (b) $\omega=0$;

linha pontilhada: $\omega=0.5$.

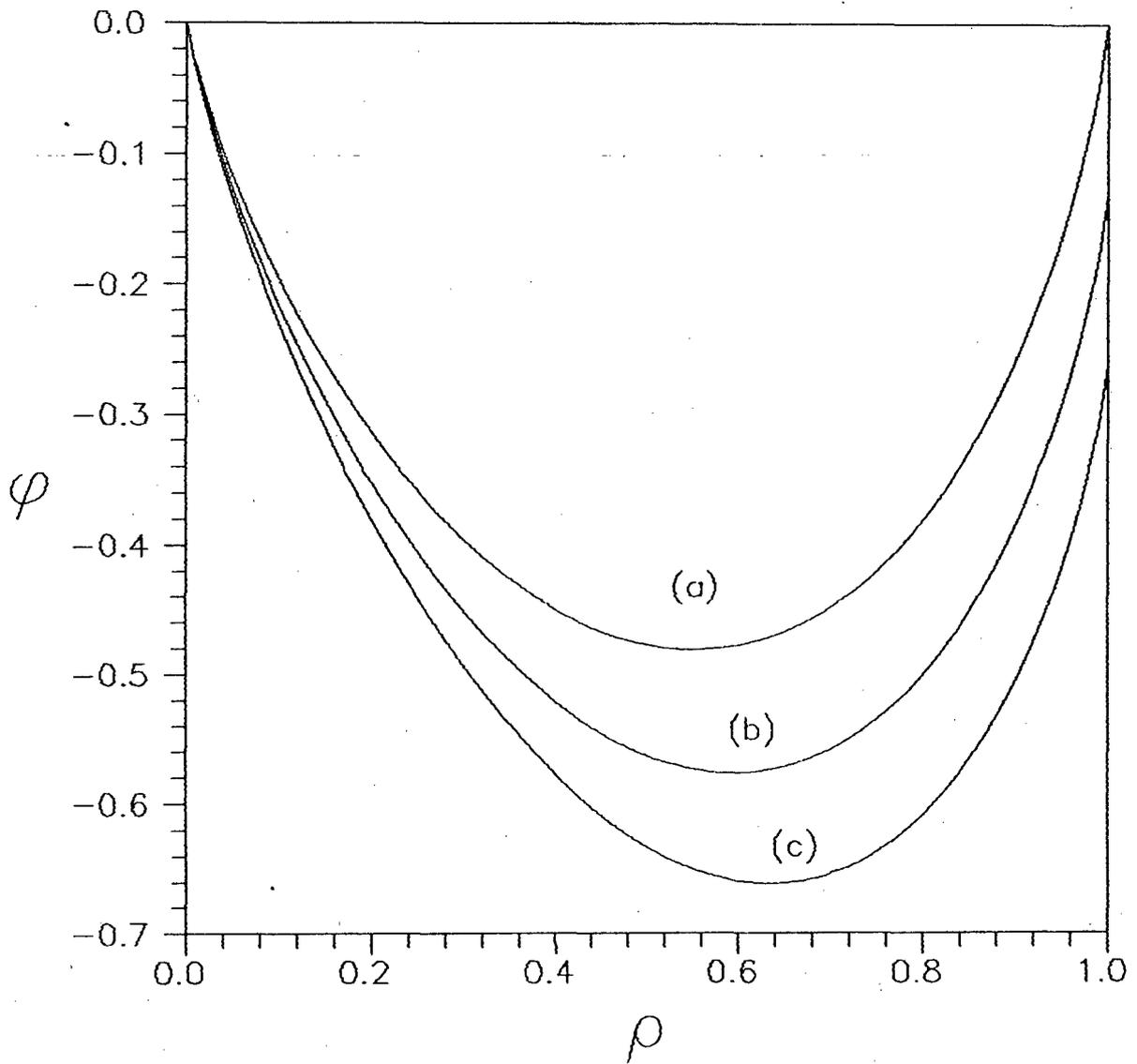


Fig. V.9 - Curvas ϕ versus ρ para $q=4$ e $M=2$.
 (a) $\omega=0$, (b) $\omega=0.5$, (c) $\omega=1$.

V.2.b - Solução para Redes de Coordenação $q=3$

Analisando as soluções da equação (V.10) vemos que para redes hipercúbicas ($q=2d \geq 4$) a raiz $\alpha=0$ só ocorre quando $\omega=0$, o que implica numa dependência contínua e monotônica da densidade ρ_ϵ com o fator de Boltzmann ω (veja fig. V.10).

Por outro lado, é interessante verificar o comportamento da solução sobre redes de coordenação $q=3$, onde consideramos que a anisotropia orientacional das arestas comporta-se de maneira quantitativamente análoga ao caso das redes hipercúbicas, ou seja, para cada sítio tem-se duas arestas incidentes do tipo 2 e $q-2=1$ do tipo 1.

Assim sendo, analisando a equação (V.11) para $q=3$, vemos que para o caso em que a rede está totalmente preenchida ($\rho=1$), a solução de ponto fixo α se anula quando ω assume valores abaixo do valor crítico $\omega_c=1/2$. Isto significa que nesta região a solução de ponto fixo é $\alpha=0$, a qual corresponde a uma fase "não excitada", isto é, uma fase onde todos os dímeros têm energia nula ($\rho_\epsilon=0$).

Por outro lado, na região acima do valor crítico ω_c , a solução de ponto fixo tem a forma:

$$\alpha = (2\omega - 1) / \omega^{1/2} \quad (V.14)$$

a qual corresponde a uma fase "excitada", visto que nesta região a densidade ρ_ϵ é diferente de zero, de forma que os dímeros podem se encontrar tanto no estado fundamental (energia nula) como num estado excitado de energia ϵ .

Os resultados obtidos acima concordam qualitativamente com os cálculos exatos realizados para um modelo anisotrópico análogo sobre redes bidimensionais de coordenação $q=3$, tais como a rede hexagonal ou a rede tipo parede de tijolos (Kasteleyn, 1963; Nagle et alii, 1989).

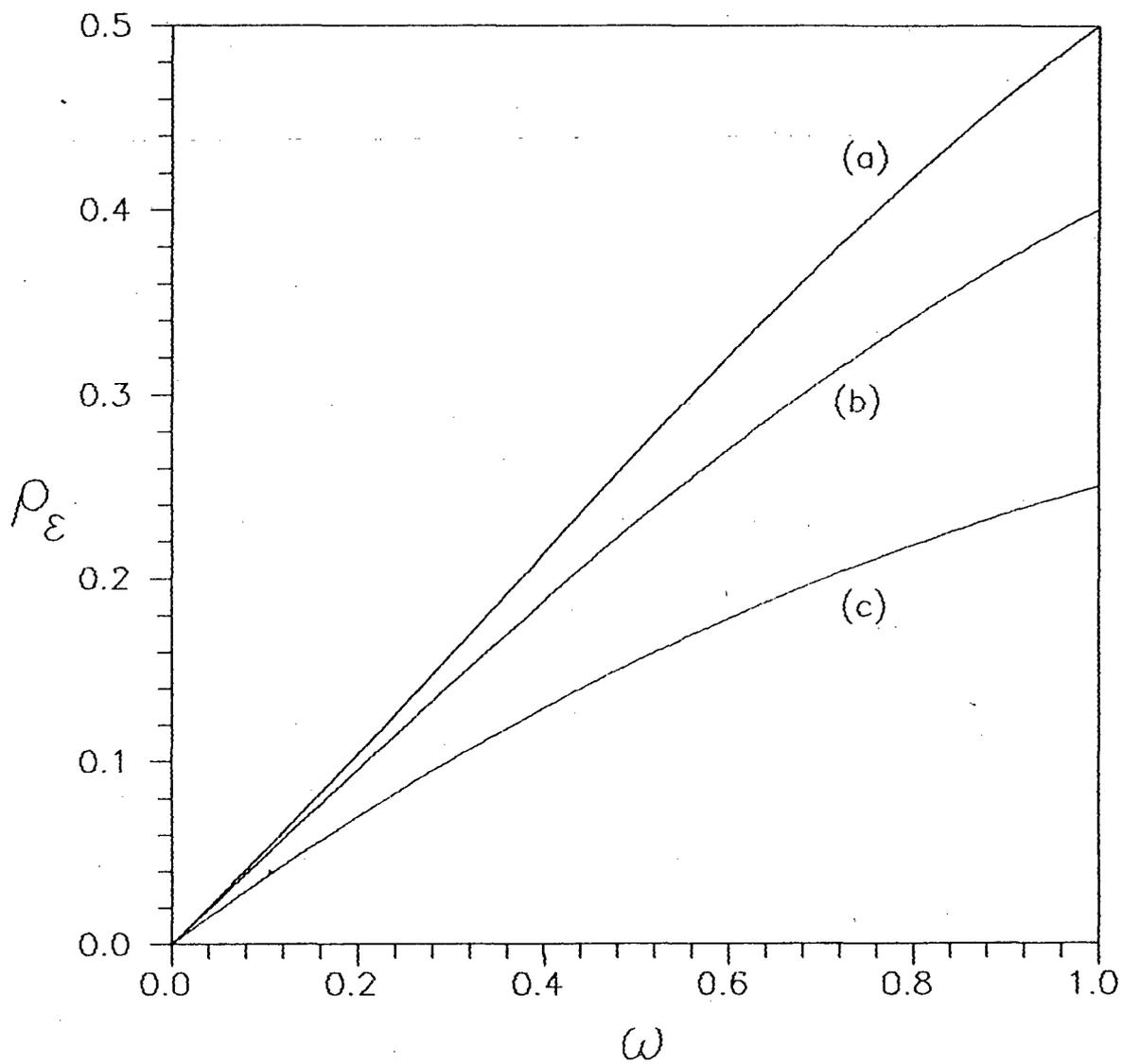


Fig. V.10 - Curvas ρ_ε versus ω para $q=4$ e $M=2$.
 (a) $\rho=1$, (b) $\rho=0.8$, (c) $\rho=0.5$.

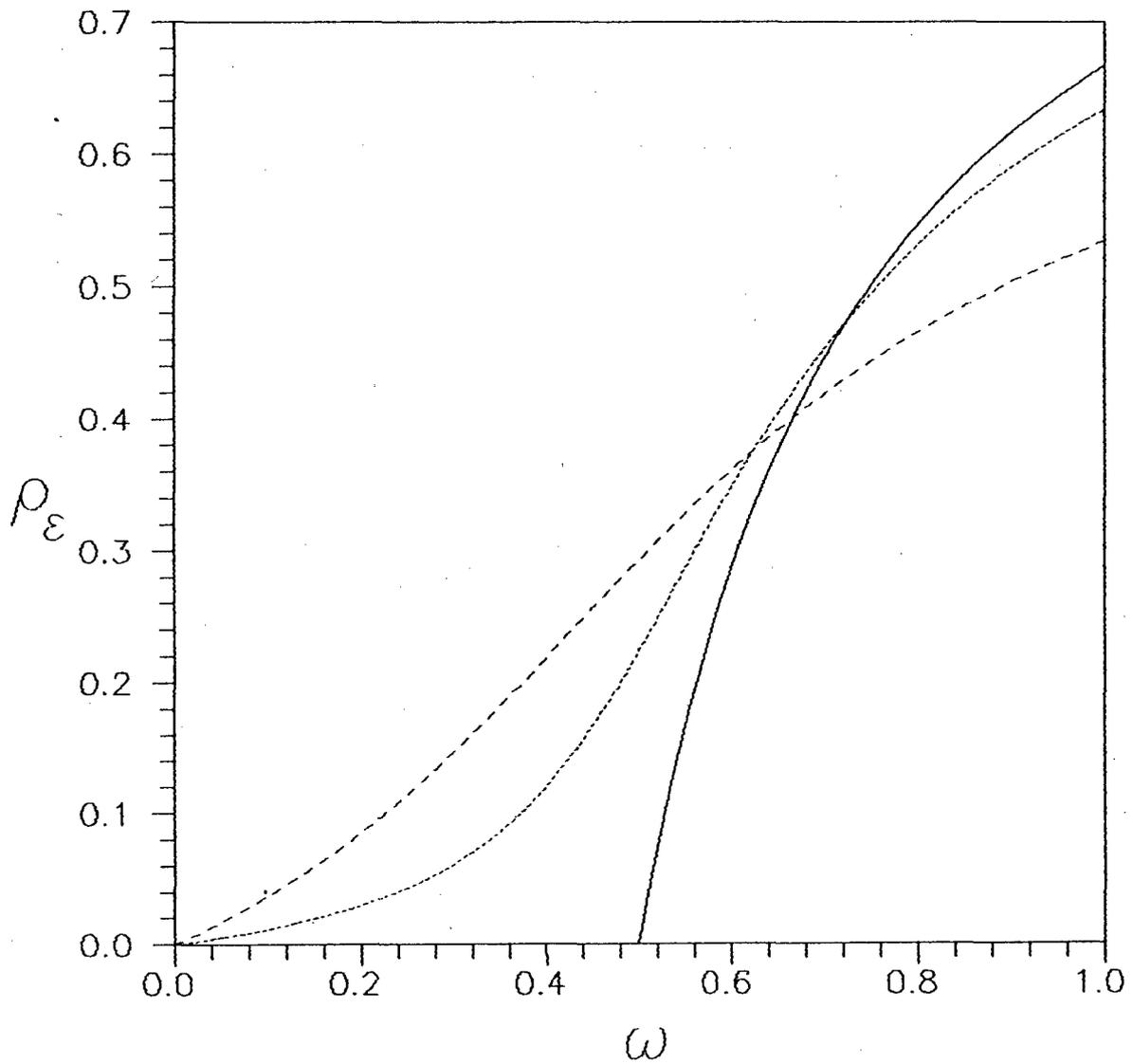


Fig. V.11 - Curvas ρ_ε versus ω para $q=3$ e $M=2$.

linha cheia: $\rho=1$;

linha pontilhada: $\rho=0.95$;

linha tracejada: $\rho=0.8$.

V.3 - O PROBLEMA DE POLÍMEROS

O limite $M \rightarrow \infty$ (polímeros) é caracterizado pelo fato das cadeias serem muito longas e não possuírem pontos terminais no interior da rede (Wheeler e Pfeuty, 1981; Stilck e Wheeler, 1987). Assim sendo, na região central da árvore de Cayley (rede de Bethe) podemos definir 4 funções de partição parciais, as quais são designadas de acordo com a configuração e orientação espacial da raiz da sub-árvore associada (fig. V.12).

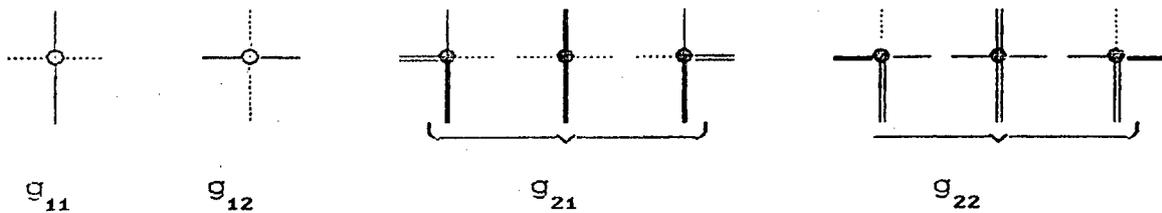


Fig. V.12 - Funções de partição parciais para o problema anisotrópico de polímeros.

V.3.a - Relações de Recorrência

Assim, g_{11} é a função de partição parcial associada às sub-árvores cuja raiz está vazia e corresponde a uma aresta do tipo 1, enquanto g_{12} refere-se às sub-árvores de configuração análoga, exceto pelo fato de que sua raiz corresponde a uma aresta do tipo 2.

Da mesma forma, g_{21} é a função de partição parcial associada às sub-árvores cuja raiz está ocupada por um ligação de uma das cadeias, e corresponde a uma aresta do tipo 1, enquanto a função de partição parcial g_{22} refere-se às sub-árvores de configuração análoga, cuja raiz corresponde a uma aresta do tipo 2.

A função de partição parcial g'_{11} , de uma geração a mais é construída tomando-se as contribuições devido às configurações abaixo:

a) A configuração em que todas as sub-árvores unidas à nova raiz têm a sua raiz vazia (fig. V.13a). Da mesma forma que no caso para dímeros, a contribuição associada é dada por:

$$g_{11}^{r-2} g_{12}^2.$$

b) A configuração em que duas das r sub-árvores unidas à nova raiz, são dispostas de tal forma, que uma das cadeias "entra" por uma delas e "sai" pela outra (fig. V.13b).

b.1) Se as raízes das duas sub-árvores sobre as quais a cadeia incide, correspondem a arestas do tipo 1 a contribuição associada deve ser:

$$\frac{(r-2)(r-3)}{2} z g_{21}^2 g_{11}^{r-4} g_{12}^2,$$

visto que existem $(r-2)(r-3)/2$ possibilidades distintas de se obter uma dupla de sub-árvores com raiz ocupada e correspondentes a arestas do tipo 1 (sub-árvores do tipo g_{21}).

b.2) Se as raízes das duas sub-árvores sobre as quais a cadeia incide, são tais que uma delas corresponde a uma aresta do tipo 1 e a outra corresponde a uma aresta do tipo 2 então a contribuição associada deve ser:

$$2(r-2) \omega^{1/2} z g_{22} g_{22} g_{11}^{r-3} g_{12},$$

visto que existem $2(r-2)$ possibilidades de se conectar uma dupla de sub-árvores com raízes ocupadas e correspondentes à arestas de tipos diferentes. O fator $\omega^{1/2}$ representa o peso estatístico associado à ligação de energia ε , localizada sobre a aresta do tipo 2 (o expoente $1/2$ indica o fato de que cada ligação da cadeia une dois sitios de gerações diferentes, e portanto a contribuição para cada geração corresponde a meia ligação).

b.3) Se as raízes das duas sub-árvores sobre as quais a cadeia incide, correspondem a arestas do tipo 2 a contribuição associada deve ser:

$$\omega z g_{22}^2 g_{11}^{r-2},$$

visto que existe apenas uma possibilidade de se unir duas sub-árvores com raiz ocupada e correspondente a uma aresta do tipo 2. O fator ω nesta expressão representa o peso estatístico de anisotropia devido às duas ligações (de energia ϵ) localizadas sobre as arestas do tipo 2 (neste caso o fator ω resulta do produto das contribuições $\omega^{1/2}$ referentes às duas ligações de energia ϵ).

Portanto a relação de recorrência associada à função de partição parcial g'_{11} é dada por:

$$g'_{11} = g_{11}^{r-2} g_{12}^2 + z \left[\frac{(r-2)(r-3)}{2} g_{21}^2 g_{11}^{r-4} g_{12}^2 + 2(r-2)\omega^{1/2} g_{21} g_{22} g_{11}^{r-3} g_{12} + \omega g_{22}^2 g_{11}^{r-2} \right].$$

A função de partição parcial g'_{12} é construída de maneira análoga à g'_{11} (fig. V.14), exceto pelo fato de que sua raiz localiza-se sobre uma aresta do tipo 2. Neste caso das r arestas unidas à nova raiz, apenas uma é do tipo 2, de forma que não existe a possibilidade de uma cadeia "entrar" e "sair" apenas sobre arestas do tipo 2. Assim sendo a relação de recorrência associada deve ser:

$$g'_{12} = g_{11}^{r-1} g_{12} + z \left[\frac{(r-1)(r-2)}{2} g_{21}^2 g_{11}^{r-3} g_{12} + (r-1)\omega^{1/2} g_{21} g_{22} g_{11}^{r-2} \right].$$

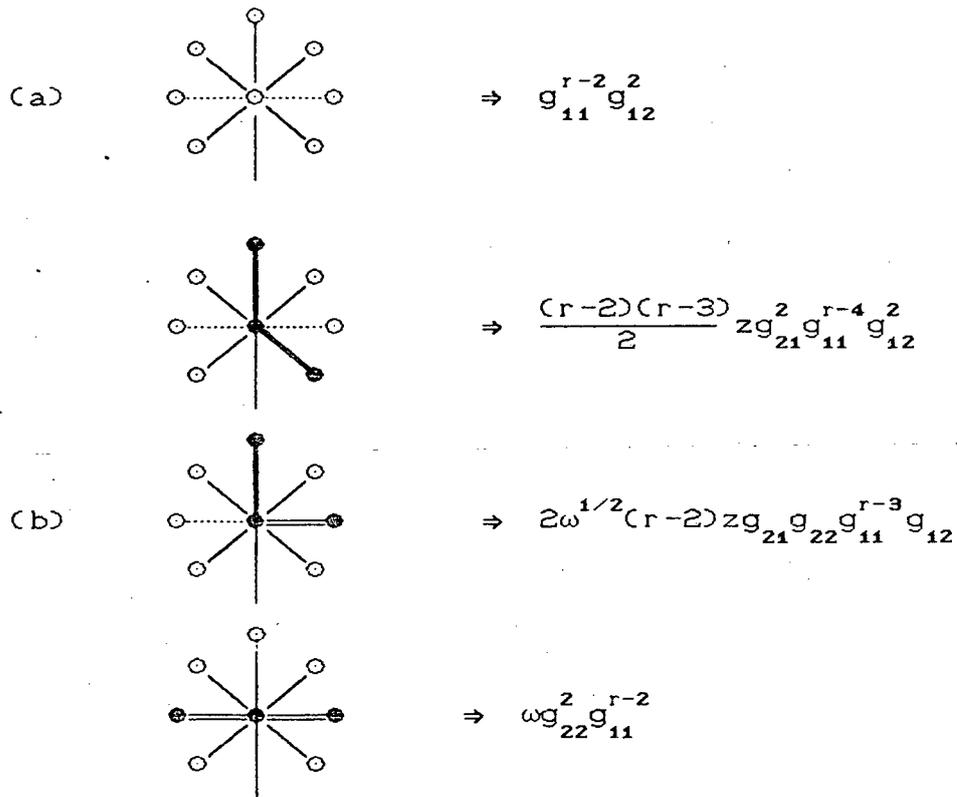


Fig. V.13 - Configurações que geram a função de partição parcial g'_{11} .

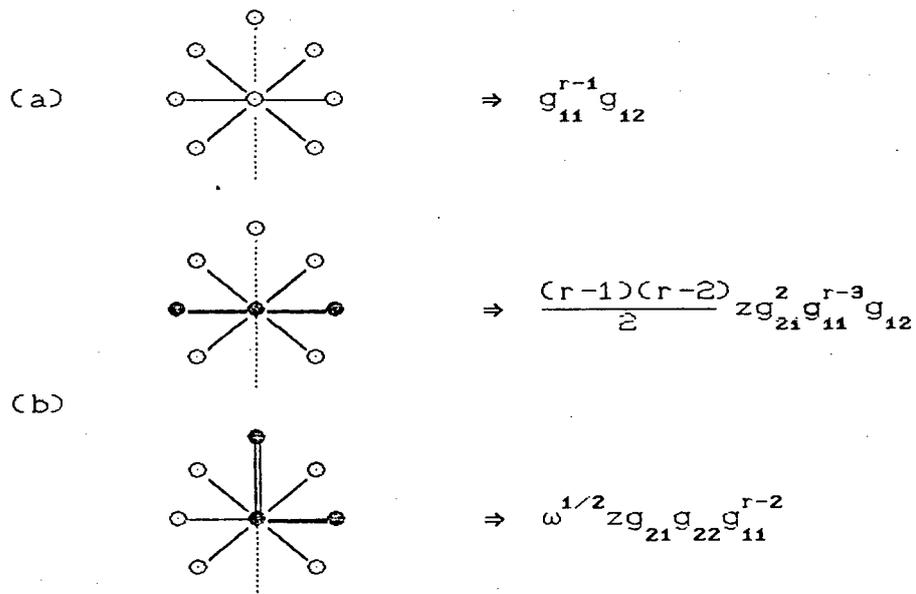


Fig. V.14 - Configurações que geram a função de partição parcial g'_{12} .

A função de partição parcial g'_{21} é construída tendo-se em conta que a nova raiz, correspondente a uma aresta do tipo 1, deve estar ocupada por uma ligação de uma cadeia proveniente de uma das r sub-árvores a ela conectadas (fig. V.15a). Como existem $r-2$ possibilidades desta sub-árvore ter sua raiz sobre uma aresta do tipo 1 (sub-árvore do tipo g_{21}), e duas possibilidades dela ter sua raiz sobre uma aresta do tipo 2 (sub-árvore do tipo g_{22}), então a relação de recorrência associada deve ser:

$$g'_{21} = z \left[(r-2)g_{21}g_{11}^{r-3}g_{12}^2 + 2\omega^{1/2}g_{22}g_{11}^{r-2}g_{12} \right]$$

onde o fator $\omega^{1/2}$ é o peso estatístico associado à presença de uma ligação localizada sobre uma aresta do tipo 2.

A função de partição parcial g'_{22} é obtida de maneira análoga à g'_{21} (fig. V.15b), exceto pelo fato de que sua raiz corresponde a uma aresta do tipo 2. Assim sendo a relação de recorrência associada deve ser:

$$g'_{22} = \omega^{1/2} z \left[(r-1)g_{21}g_{11}^{r-2}g_{12} + \omega^{1/2}g_{22}g_{11}^{r-1} \right]$$

onde o fator $\omega^{1/2}$ multiplicando a expressão dentro dos colchetes, representa o peso estatístico associado ao fato da nova raiz estar ocupada por uma ligação de energia ε , visto que ela corresponde a uma aresta do tipo 2.

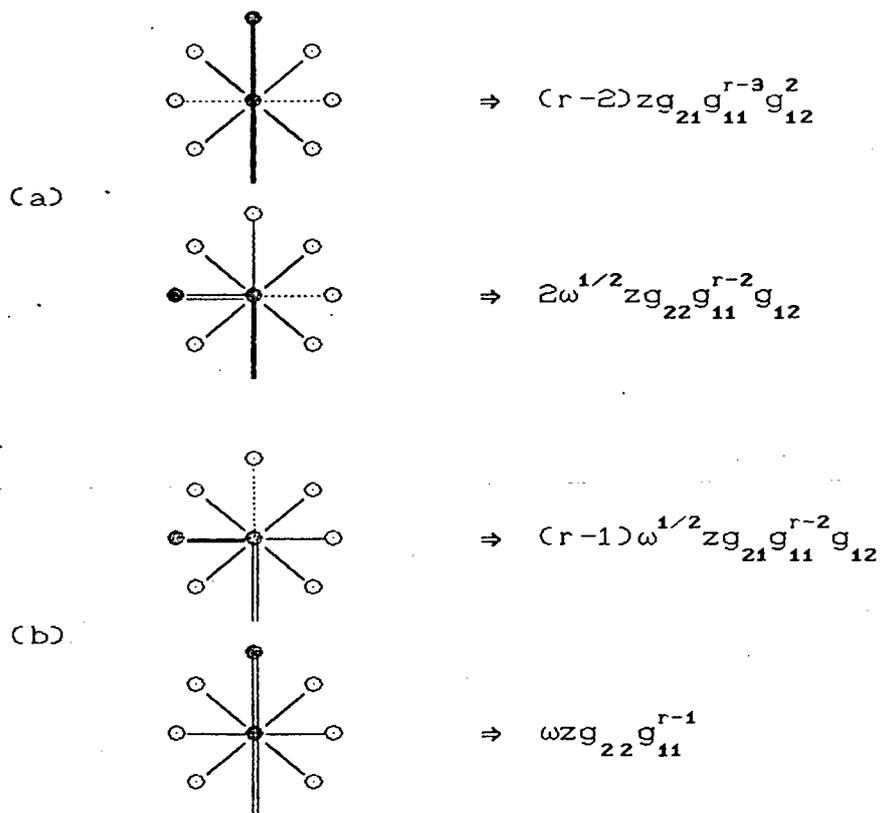


Fig. V.15 - Configurações que geram as funções de partição parciais: (a) g'_{21} , (b) g'_{22} .

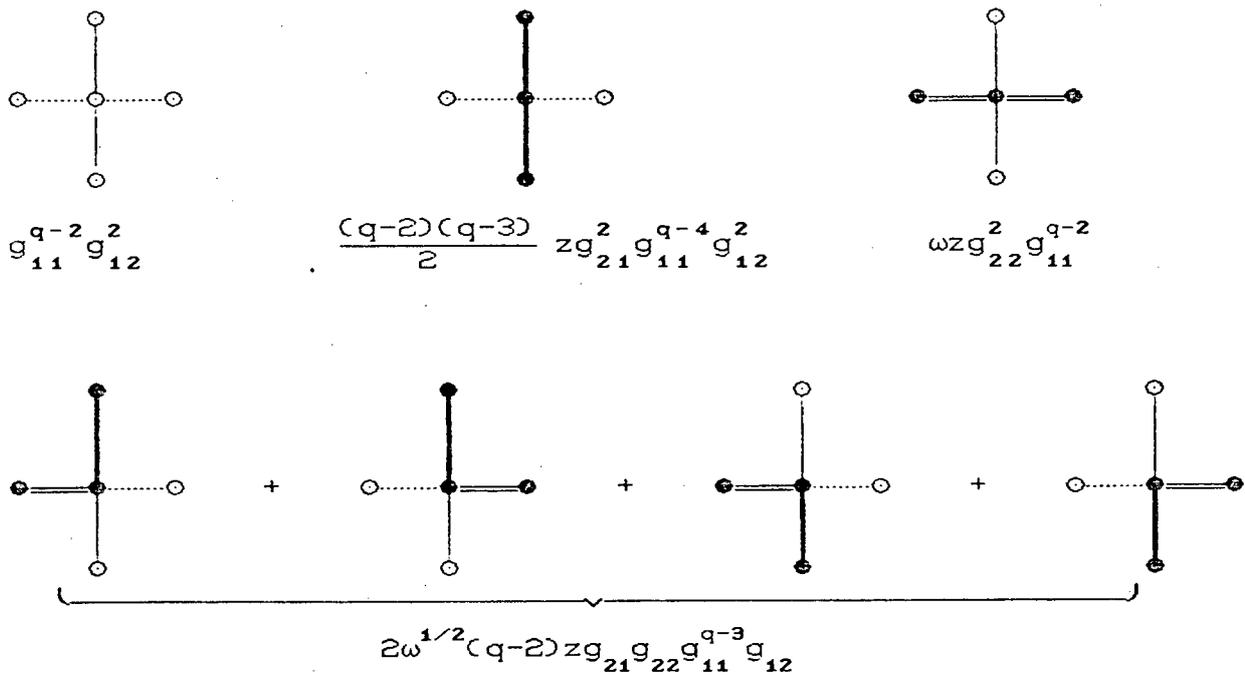


Fig. V.16 - Configurações nas vizinhanças do sitio central que contribuem para a função de partição.

A função de partição do modelo na árvore de Cayley é obtida tomando-se as contribuições devido às configurações geradas pelas q sub-árvores conectadas ao sitio central (figura V.16). Assim sendo, somando sobre todas as configurações possíveis nas vizinhanças do sitio central, obtemos a expressão:

$$Y = g_{11}^{q-2} g_{12} + z \left[\frac{(q-2)(q-3)}{2} g_{21}^2 g_{11}^{q-4} g_{12}^2 + 2(q-2)\omega^{1/2} g_{21} g_{22} g_{11}^{q-3} g_{12} + \omega g_{22}^2 g_{11}^{q-2} \right] \quad (V.15)$$

de forma que a densidade total de ligações incidentes sobre o sitio central da árvore de Cayley é dada por:

$$\rho = z \left[\frac{(q-2)(q-3)}{2} g_{21}^2 g_{11}^{q-4} g_{12}^2 + 2(q-2)\omega^{1/2} g_{21} g_{22} g_{11}^{q-3} g_{12} + \omega g_{22}^2 \right] / Y, \quad (V.16)$$

enquanto que a densidade de ligações de energia ε correspondente é dada por:

$$\rho_\varepsilon = \omega^{1/2} z \left[\omega^{1/2} g_{22}^2 g_{11}^{q-2} + (q-2)g_{21} g_{22} g_{11}^{q-3} g_{12} \right] / Y, \quad (V.17)$$

Por outro lado, introduzindo as razões $R_1 = g_{21}/g_{11}$ e $R_2 = g_{22}/g_{12}$, obtemos as seguintes relações de recorrência:

$$R_1' = \left[(r-2)R_1 + 2\omega^{1/2}R_2 \right] / D_1 \quad (IV.18)$$

$$R_2' = \omega^{1/2} \left[(r-1)R_1 + \omega^{1/2}R_2 \right] / D_2 \quad (IV.19)$$

onde:

$$D_1 = \frac{(r-2)(r-3)}{2} R_1^2 + 2\omega^{1/2}(r-2)R_1R_2 + \omega R_2^2 + \frac{1}{z}$$

$$D_2 = \frac{(r-1)(r-2)}{2} R_1^2 + \omega^{1/2}(r-1)R_1R_2 + \frac{1}{z}$$

No limite termodinâmico, as densidades ρ e ρ_ϵ podem ser expressas em termos dos valores de ponto fixo $\alpha_1 = R_1^*$ e $\alpha_2 = R_2^*$, na forma:

$$\rho = \left[\frac{(q-2)(q-3)}{2} \alpha_1^2 + 2\omega^{1/2}(q-2)\alpha_1\alpha_2 + \omega\alpha_2^2 \right] / D \quad (V.20)$$

$$\rho_\epsilon = \left[\omega\alpha_2^2 + \omega^{1/2}(q-2)\alpha_1\alpha_2 \right] / D \quad (V.21)$$

onde:

$$D = \frac{(q-2)(q-3)}{2} \alpha_1^2 + 2\omega^{1/2}(q-2)\alpha_1\alpha_2 + \omega\alpha_2^2 + \frac{1}{z}$$

V.3.b - A Transição de Polimerização

Da equação (V.20) vemos que a solução de ponto fixo $\mathbf{V}^* = (\alpha_1=0, \alpha_2=0)$, corresponde a uma fase não-polimerizada ($\rho=0$). Calculando a matriz $\partial \mathbf{V}' / \partial \mathbf{V}$ associada, a partir das relações (V.18) e (V.19), obtemos:

$$\frac{\partial \mathbf{V}'}{\partial \mathbf{V}} \Big|_{\mathbf{V}^*} = z \begin{bmatrix} (q-3) & 2\omega^{1/2} \\ (q-2)\omega^{1/2} & \omega \end{bmatrix}$$

cujo maior autovalor é dado pela expressão:

$$\lambda_{np} = \frac{z}{2} \left\{ (q-3+\omega) + \left[(q-3+\omega)^2 + 4\omega(q-1) \right]^{1/2} \right\},$$

Para que a fase não-polimerizada seja estável, o autovalor λ_{np} deve ser menor que 1, ou seja, z deve ser menor que a atividade crítica de polimerização $z_p(\omega)$ dada por:

$$z_p(\omega) = z / \left\{ (q-3+\omega) + \left[(q-3+\omega)^2 + 4\omega(q-1) \right]^{1/2} \right\}. \quad (V.22)$$

IV.3.c - A Equação de Ponto Fixo da Fase Polimerizada

Por outro lado na região onde $\alpha_1 \neq 0$ (fase polimerizada), podemos introduzir o parâmetro $\alpha = \alpha_2 / \alpha_1$, de que forma combinando (V.18) e (V.19), calculadas no ponto fixo ($\alpha_1 = R_1^*$, $\alpha_2 = R_2^*$), obtemos a igualdade:

$$\begin{aligned} & \alpha \left(2\omega^{1/2}\alpha + q-3 \right) \left(A_2 + 1/z\alpha^2 \right) \\ & = \omega^{1/2} \left(\omega^{1/2}\alpha + q-3 \right) \left(A_1 + 1/z\alpha^2 \right), \end{aligned} \quad (V.23)$$

onde:

$$A_1 = \omega\alpha^2 + 2\omega^{1/2}(q-3)\alpha + (q-3)(q-4)/2,$$

$$A_2 = \omega^{1/2}(q-2)\alpha + (q-2)(q-3)/2.$$

Mas da relação (V.15) no ponto fixo, vemos que o valor de ponto fixo α_1 pode ser expresso em termos do parâmetro α , na forma:

$$\alpha_1^2 = \left(2\omega^{1/2}\alpha + q-3 - 1/z \right) / A_1 \quad (V.24)$$

Assim sendo, combinando (V.23) e (V.24), obtemos uma equação de ponto fixo dependente apenas do parâmetro α , cujas soluções são as raízes não-negativas do polinômio $P(\alpha)$ dado por:

$$P(\alpha) = \left[2\omega^{1/2}\alpha + q-3 - 1/z \right] \alpha A_2 - \left[(\omega - 1/z)\alpha + \omega^{1/2}(q-2) \right] A_1. \quad (V.25)$$

Em termos das soluções de ponto fixo α , as densidades ρ e ρ_ϵ são dadas respectivamente pelas expressões:

$$\rho = \left[\omega\alpha^2 + 2\omega^{1/2}(q-2)\alpha + (q-2)(q-3)/2 \right] / D \quad (V.26)$$

$$\rho_\epsilon = \left[\omega\alpha^2 + \omega^{1/2}(q-2)\alpha \right] / D \quad (V.27)$$

onde:

$$D = \left\{ \left[2\omega^{1/2}\alpha + q-3 \right] / \left[2\omega^{1/2}\alpha + q-3 - \frac{1}{z} \right] \right\} \times \left[\omega\alpha^2 + 2\omega^{1/2}(q-2)\alpha + \frac{(q-2)(q-3)}{2} - \frac{1}{z} \right]$$

Da equação (V.27) vemos que a solução de ponto fixo $\alpha=0$, corresponde a uma fase onde $\rho_\epsilon=0$, isto é uma fase onde todas as ligações das cadeias têm energia nula.

Se $q > 4$, vemos que o polinômio dado por (V.25) só admite a raiz $\alpha=0$ no caso em que $\omega=0$. Isto significa que a função $\rho_\epsilon(\omega)$ é contínua e monotônica para qualquer valor de ω , o que implica num comportamento contínuo para os parâmetros termodinâmicos a ela associados.

As curvas ρ versus $z/(1+z)$ e ρ_ϵ versus ω para $q=6$ são mostradas nas figuras (V.17) e (V.18) respectivamente, onde as raízes do polinômio $P(\alpha)$ são calculadas numericamente, enquanto na figura (V.19) apresentamos o diagrama de fases ω versus z correspondente.

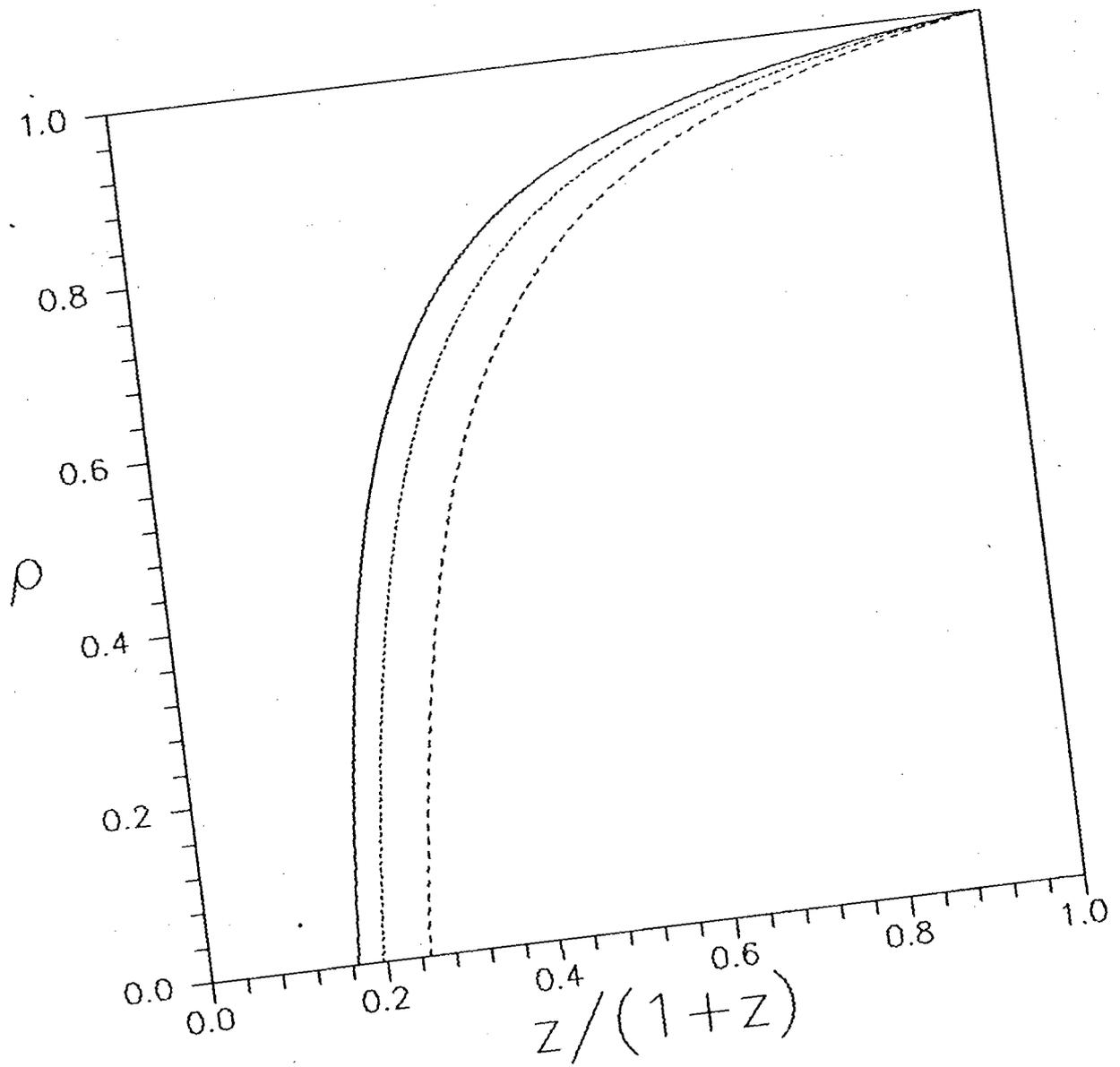


Fig. V.17 - Curvas ρ versus $z/(1+z)$ para $q=6$ e $M \rightarrow \infty$.
 linha cheia: $\omega=1$;
 linha pontilhada: $\omega=0.5$;
 linha tracejada: $\omega=0$.

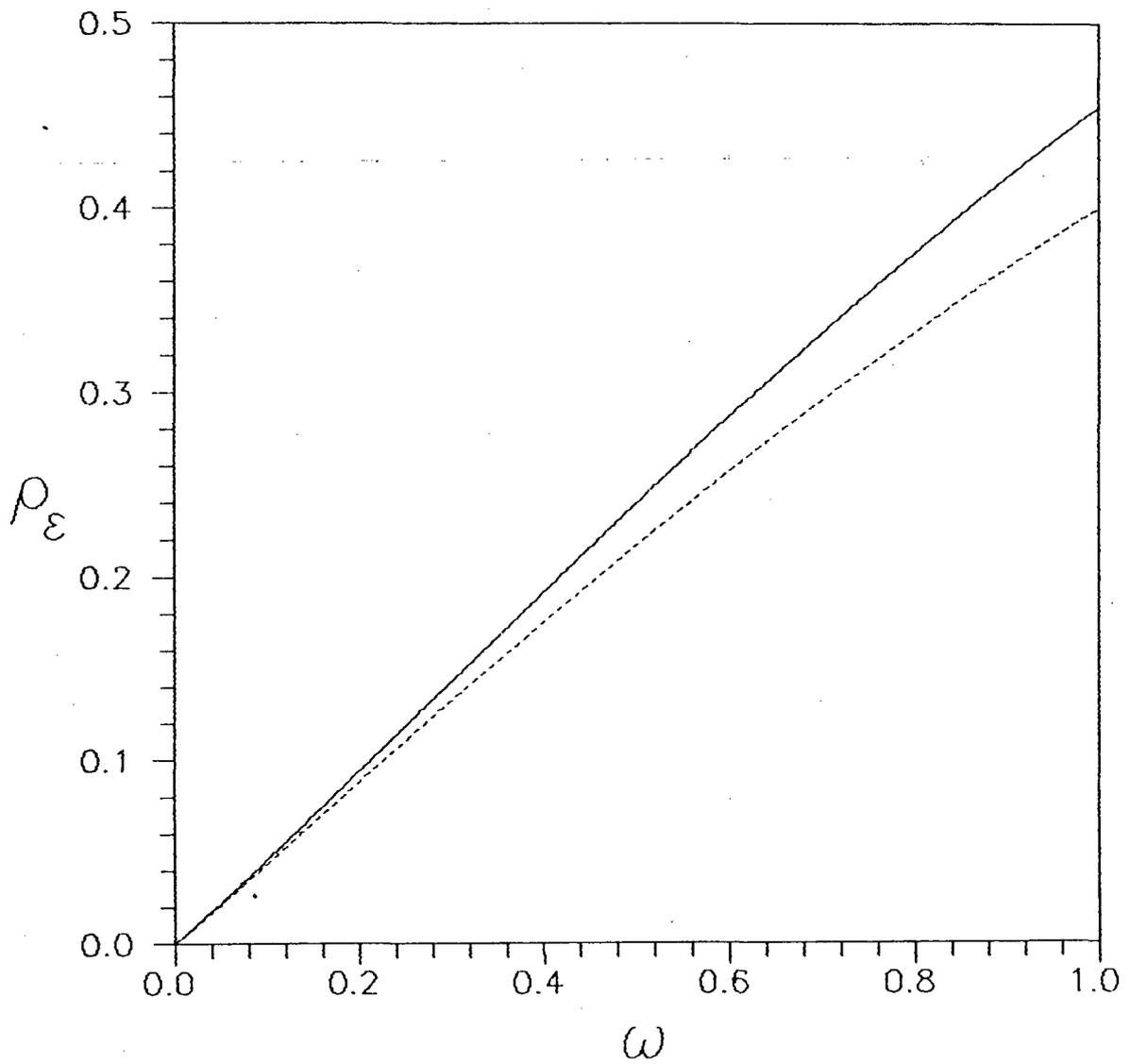


Fig. V.18 - Curvas ρ_ε versus ω para $q=6$ e $M \rightarrow \infty$.

linha cheia: $z \rightarrow \infty$;

linha pontilhada: $z=1$;

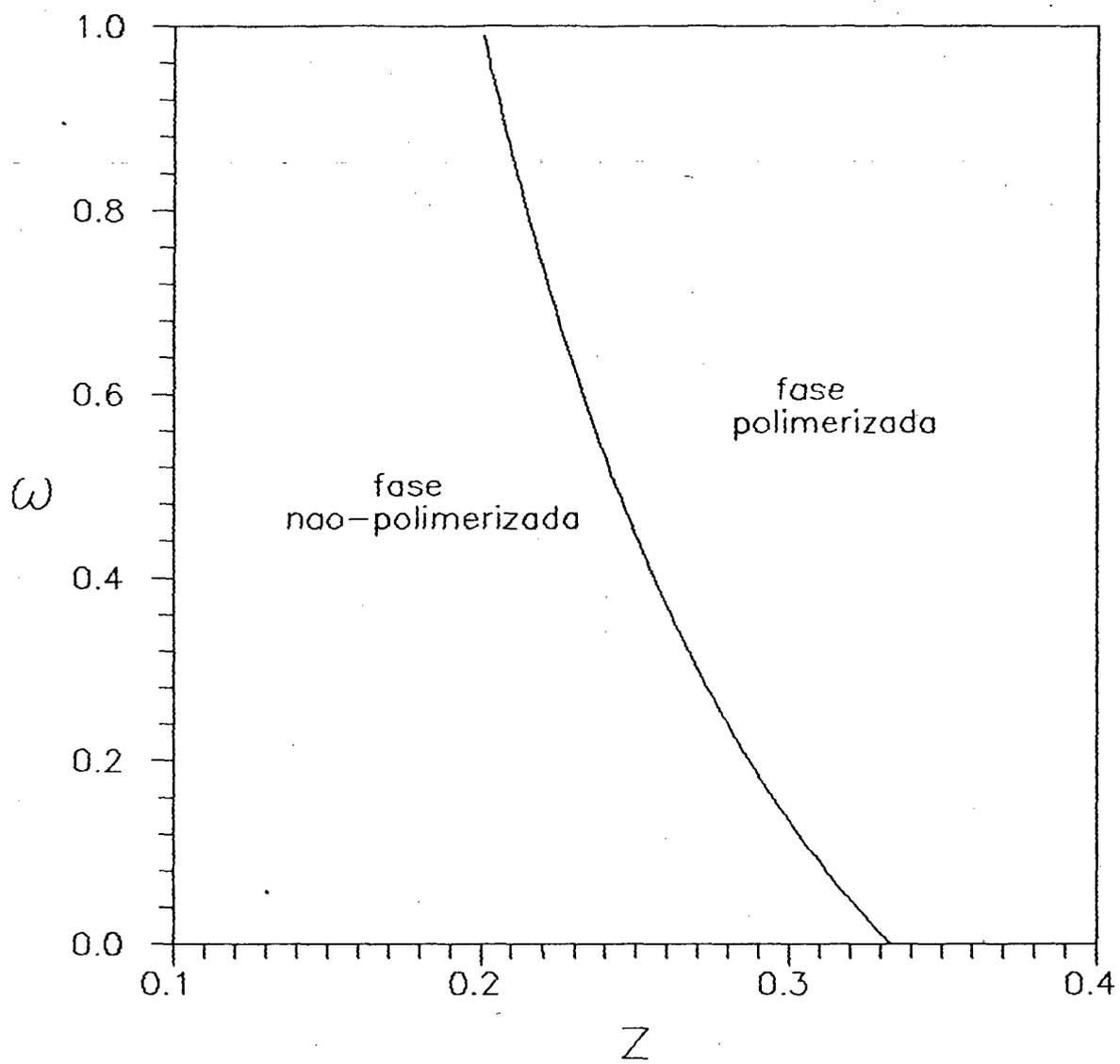


Fig. V.19 - Diagrama de fases ω versus z para $q=6$ e $M \rightarrow \infty$.

IV.3.d - Solução para q=4

Por outro lado se $q=4$, uma das raízes do polinômio dado por (V.25) é sempre nula, e as outras duas são as raízes da equação quadrática:

$$\begin{aligned} & \left[2\omega^{1/2}\alpha + 1 \right] \left[2\omega^{1/2}\alpha + 1 - 1/z \right] \\ & - \left[\omega\alpha + 2\omega^{1/2} \right] \left[(\omega - 1/z)\alpha + 2\omega^{1/2} \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{V.28})$$

A maior raiz da equação (V.28) é dada por:

$$\alpha = \frac{-b + (b^2 - 4ac)^{1/2}}{\omega^{1/2}a}, \quad (\text{V.29})$$

onde:

$$a = 4 + 1/z - \omega,$$

$$b = 2(1-\omega),$$

$$c = 1 - 1/z - 4\omega.$$

Para valores de ω maiores que o valor crítico ω_c dado por:

$$\omega_c = (1 - 1/z)/4 \quad (\text{V.30})$$

a raiz (V.29) é positiva, e corresponde à solução de ponto fixo associada a fase polimerizada ordinária ($\rho \neq 0$, $\rho_e \neq 0$), na qual a energia das ligações apresenta uma anisotropia orientacional, podendo ser nula (estado fundamental) se a ligação estiver localizada sobre uma das direções da rede, ou assumir um certo valor ϵ (estado excitado) caso a ligação esteja localizada sobre a outra direção.

No entanto quando ω assume valores menores que ω_c , a raiz (V.29) torna-se negativa, e conseqüentemente deixa de ser uma solução de ponto fixo estável, visto que o parâmetro α não pode ser negativo. Nesta região, a única solução não-negativa da equação de ponto fixo é a raiz nula $\alpha=0$, a qual corresponde a uma fase polimerizada "uniaxial" ($\rho_\epsilon=0$), na qual todas as ligações das cadeias tem a mesma energia (nula), e conseqüentemente só podem ocupar uma das direções da rede.

Portanto, quando ω assume o valor crítico ω_c dado por (V.30) deve ocorrer uma transição de fases, na qual a fase polimerizada muda de uma configuração "uniaxial" ($\rho_\epsilon=0$) onde as cadeias ocupam apenas uma das direções da rede, para uma configuração que apresenta uma anisotropia orientacional, tal que as ligações podem estar em orientações correspondentes a um estado excitado de energia ϵ ($\rho_\epsilon \neq 0$).

As curvas ρ versus $z/(1+z)$ e ρ_ϵ versus ω para $q=4$ são mostradas nas figuras (V.20) e (V.21) respectivamente, enquanto o diagrama de fases correspondente é apresentado na figura (V.22).

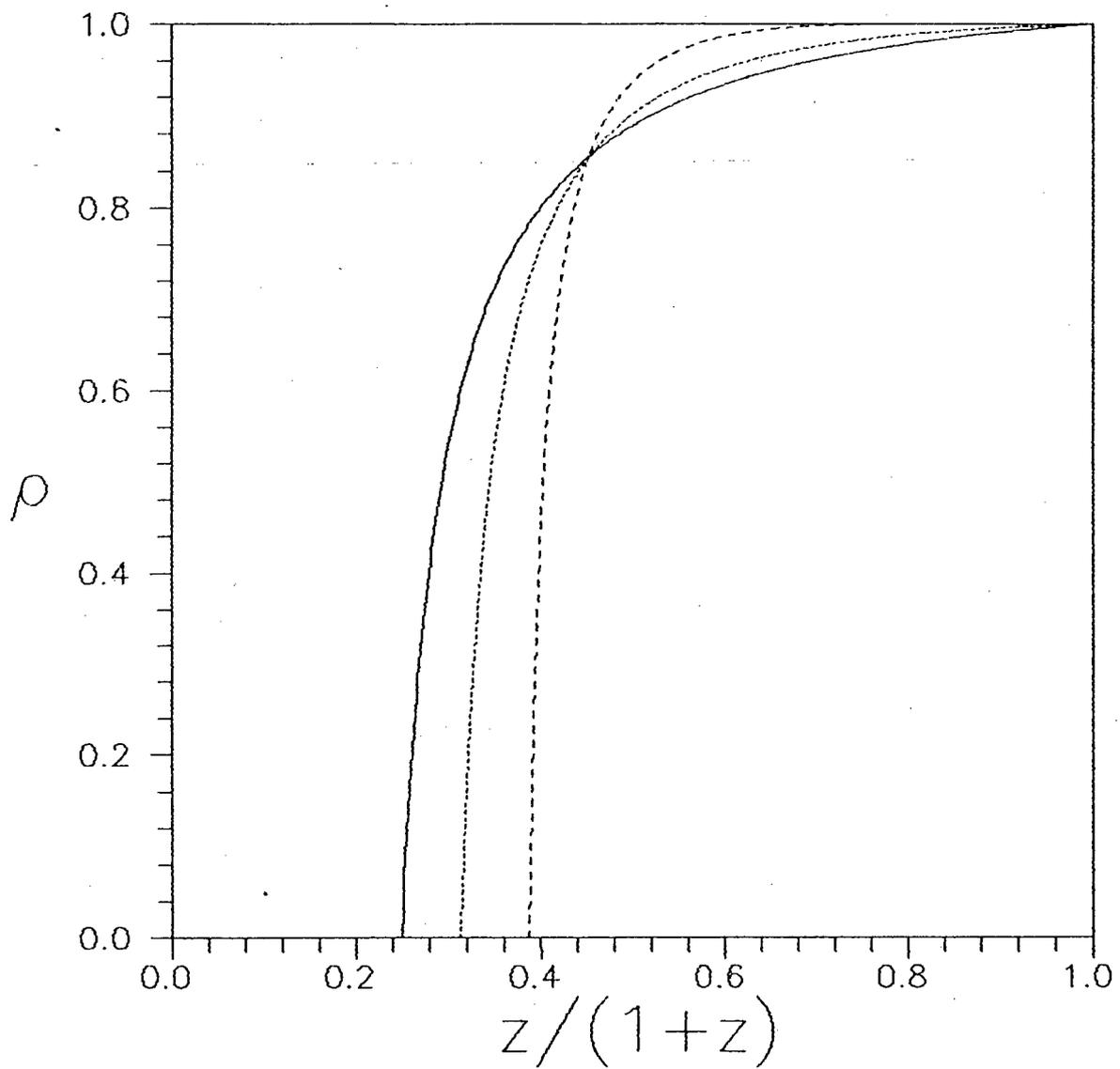


Fig. V.20 - Curvas ρ versus $z/(1+z)$ para $q=4$ e $M \rightarrow \infty$.
 linha cheia: $\omega=1$;
 linha pontilhada: $\omega=0.5$;
 linha tracejada: $\omega=0.2$.

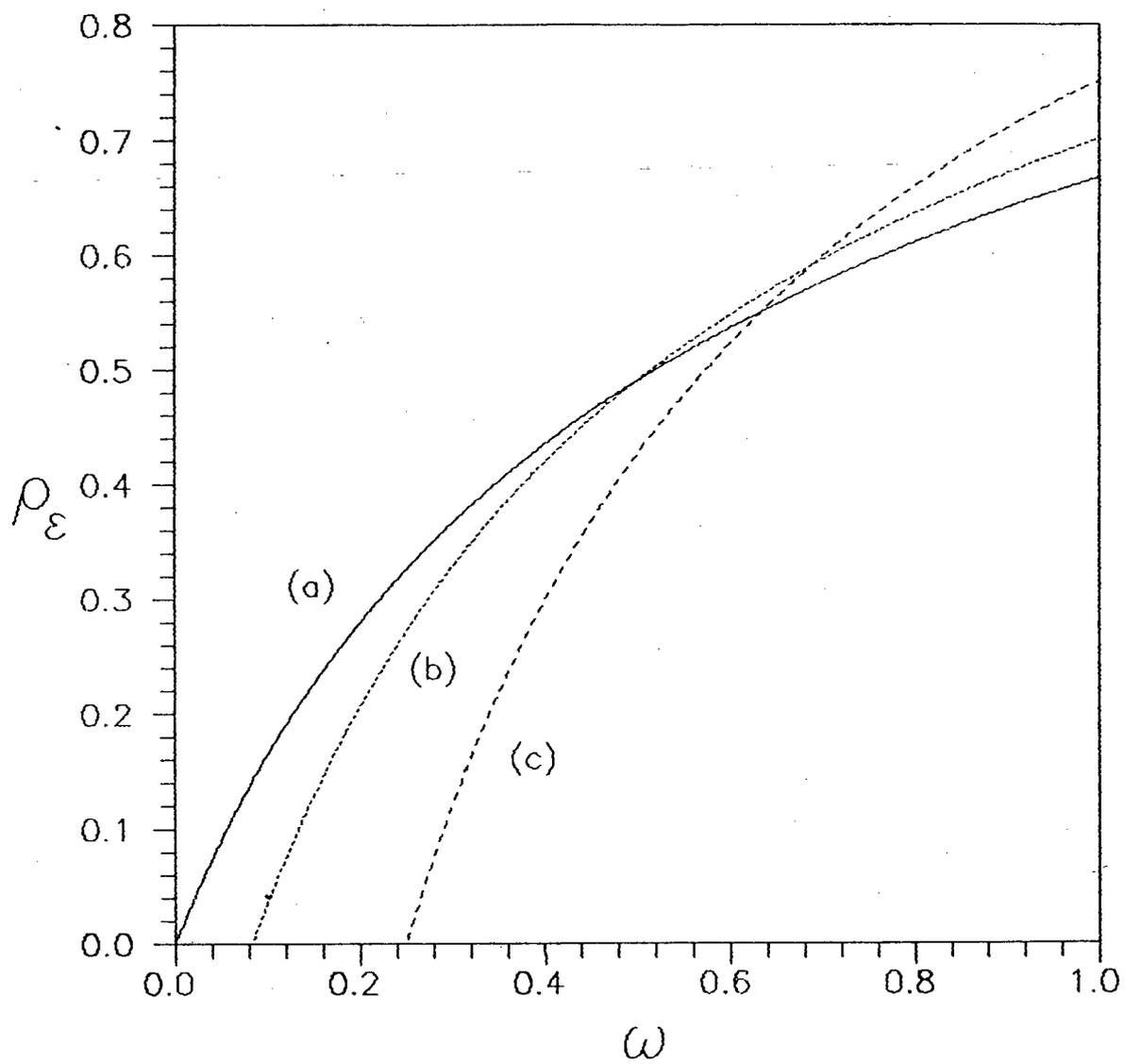


Fig. V.21 - Curvas ρ_ε versus ω para $q=4$ e $M \rightarrow \infty$.
 (a) $z \rightarrow 1$, (b) $z=1.5$, (c) $z \rightarrow \infty$.

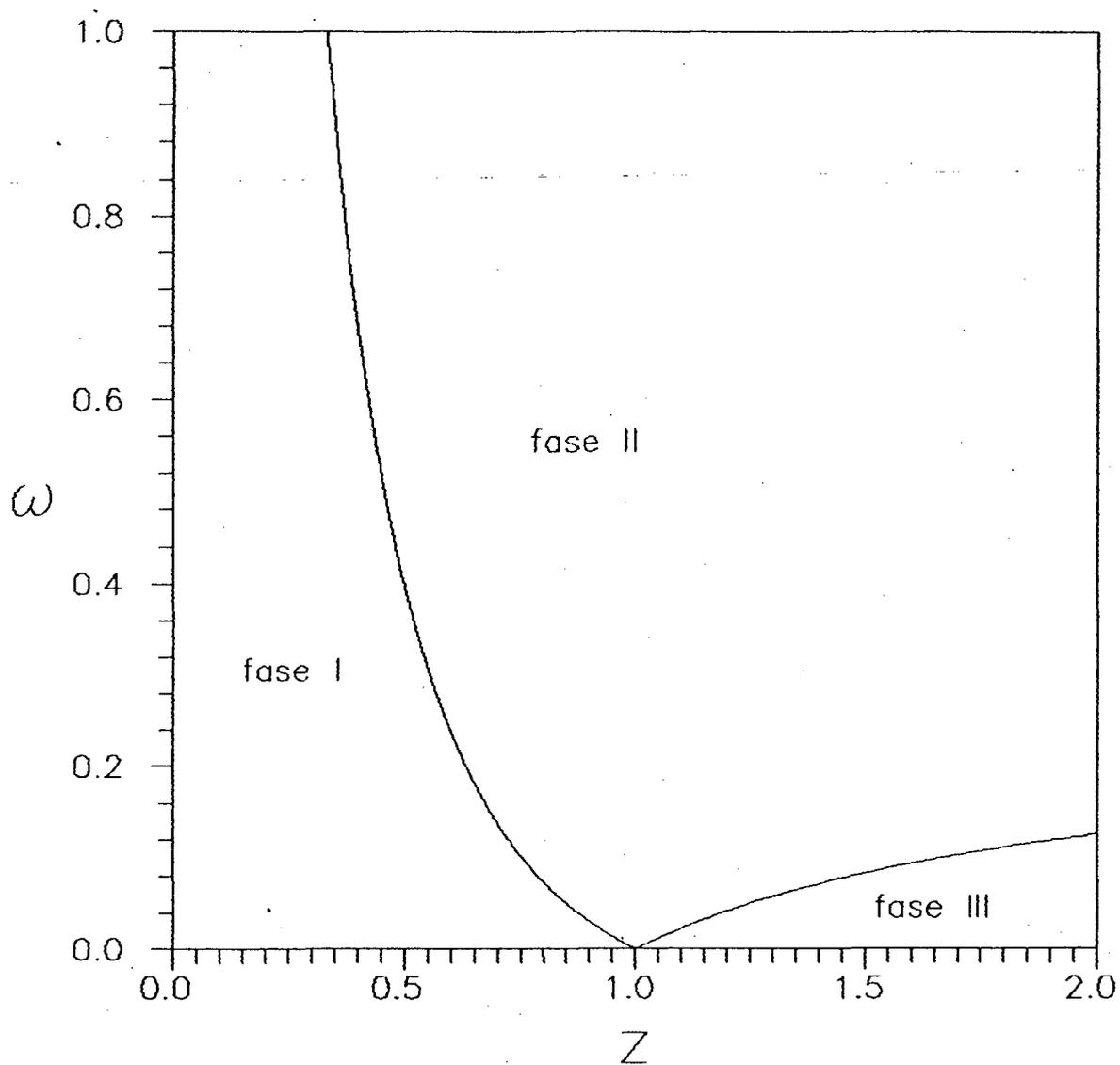


Fig. V.22 - Diagrama de fases ω versus z para $q=4$ e $M \rightarrow \infty$.
 fase I \rightarrow não-polimerizada ($\rho=0$);
 fase II \rightarrow polimerizada ordinária ($\rho \neq 0, \rho_\varepsilon \neq 0$);
 fase III \rightarrow polimerizada uniaxial ($\rho=1, \rho_\varepsilon=0$);

CAPITULO VI

CONCLUSÃO

A. RESULTADOS

Consideramos modelos de cadeias auto- e mutuamente excludentes formadas por M monômeros consecutivos, colocadas sobre a rede de Bethe, onde associamos uma energia a cada configuração das cadeias na rede, a qual pode estar associada ao grau de flexibilidade das cadeias (cadeias semi-flexíveis), às interações atrativas entre monômeros primeiros vizinhos não-ligados entre si (cadeias auto- e mutuamente interagentes) ou a orientação espacial das ligações das cadeias sobre a rede (modelo anisotrópico).

Por conveniência, formulamos o problema no ensemble grande canônico em relação ao número de cadeias inscritas na rede, de tal forma que obtemos a densidade ρ de monômeros sobre a rede como função da atividade z associada a cada monômero e do fator de Boltzmann ω associado a cada configuração correspondente a um estado excitado de energia ε , assim como a energia livre φ por sítio da rede como função da densidade ρ e da energia ε .

Em geral a solução do problema na rede de Bethe é obtida através do cálculo dos pontos fixos de um conjunto de relações de recorrência. No caso de cadeias semi-flexíveis e de cadeias auto- e mutuamente interagentes, foi possível achar um Ansatz para estes pontos fixos para qualquer valor de M , enquanto no caso do modelo anisotrópico isto só foi possível para os limites $M=2$ (dímeros) e $M \rightarrow \infty$ (polímeros).

No caso de cadeias semi-flexíveis, obtemos analiticamente a expressão para a energia livre φ como função da densidade ρ de monômeros sobre a rede e da energia ε associada ao grau de flexibilidade das cadeias. No limite de cadeias muito longas (polímeros) obtemos a dependência da atividade de polimerização com o grau de flexibilidade das cadeias.

No caso de cadeias auto- e mutuamente interagentes,

verificamos a presença de uma transição do tipo líquido-gás de um gás de rede (Stanley, 1971), e obtemos os diagramas de fases correspondentes através de uma "construção de Maxwell". No limite polimérico ($M \rightarrow \infty$) recuperamos os resultados obtidos por Serra e Stilck (1990), obtendo analiticamente a expressão para o ponto tricrítico, conhecido na literatura como ponto Θ , no qual a transição de polimerização passa de segunda para primeira ordem.

Na rede anisotrópica resolvemos analiticamente o problema de cadeias flexíveis nos limites $M=2$ (dímeros) e $M \rightarrow \infty$ (polímeros). No caso de dímeros obtemos uma transição peculiar para redes de coordenação três totalmente preenchidas, na qual os dímeros passam de uma fase onde sua energia é sempre nula para uma fase onde eles podem estar em configurações correspondentes a um estado excitado de energia ε . No caso de polímeros obtemos a dependência da transição de polimerização com a anisotropia da rede para qualquer rede hipercúbica, e no caso especial de redes de coordenação quatro verificamos a existência de duas fases polimerizadas distintas, sendo que numa delas as ligações das cadeias só podem ocupar uma das direções da rede (fase polimerizada uniaxial).

B. PERSPECTIVAS

Um problema de interesse que pode ser tratado a partir das técnicas desenvolvidas neste trabalho, seria a análise do modelo de cadeias auto- e mutuamente interagentes na árvore de Husimi (Husimi, 1950), onde a possibilidade de se ter caminhos fechados na rede resulta na existência de auto-interação nas cadeias (Serra e Stilck, 1990).

Um outro problema que merece ser investigado mais profundamente tanto pelas técnicas utilizadas neste trabalho quanto pelos métodos citados nas referências, é o modelo anisotrópico de polímeros sobre uma rede de coordenação quatro, onde se deve dedicar atenção especial à análise do comportamento do modelo no limite $\omega \rightarrow 0$.

APÊNDICE A

CADEIAS DE COMPRIMENTO M INSCRITAS NUMA REDE ANISOTRÓPICA

(SOLUÇÃO NA REDE DE BETHE)

Definimos $2M$ funções de partição parciais associadas às sub-árvores, de acordo com a configuração e localização de sua raiz. Assim, g_{11} é a função de partição parcial associada às sub-árvores cuja raiz está vazia, e corresponde a uma aresta do tipo 1, enquanto g_{12} refere-se às sub-árvores de configuração análoga, cuja raiz corresponde a uma aresta do tipo 2 (veja capítulo V).

Da mesma forma, g_{i1} ($i=2,3,\dots,M$) é a função de partição parcial associada às sub-árvores cuja raiz está ocupada pela ligação entre o i -ésimo monômero de uma cadeia e seu vizinho anterior, e corresponde a uma aresta do tipo 1, ao passo que g_{i2} refere-se às sub-árvores de configuração análoga, cuja raiz corresponde a uma aresta do tipo 2.

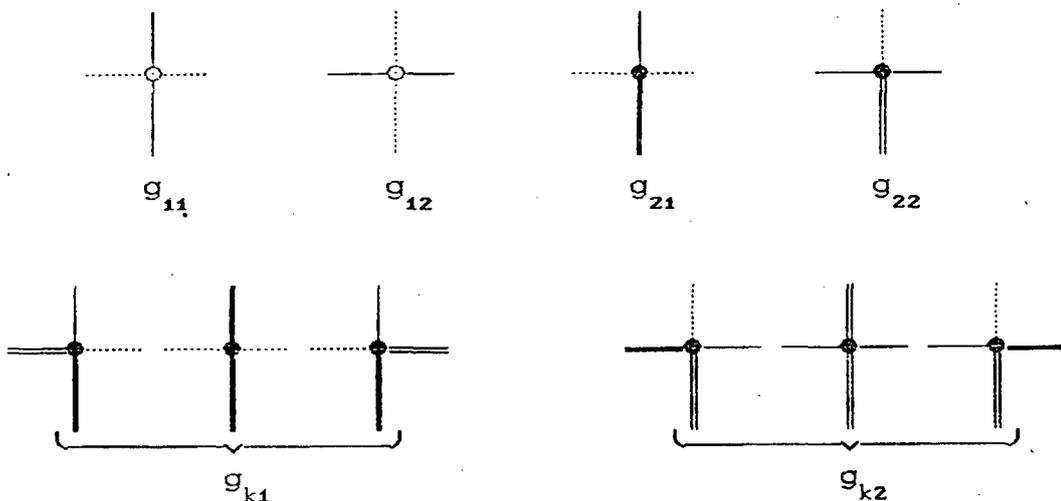


Fig. A.1 - Funções de partição parciais para o problema anisotrópico de cadeias de comprimento M inscritas numa rede de Bethe..

A função de partição parcial g'_{11} é construída tomando-se a contribuição de todas as configurações compatíveis com a condição de que a nova raiz esteja vazia, e corresponda a uma aresta do tipo 1 (fig. A.2). Assim sendo, a relação de recorrência associada deve ser:

$$g'_{11} = g_{11}^{r-2} g_{12}^2 \left\{ 1 + (r-2)z g_{M1}/g_{11} + 2\omega^{1/2} z g_{M2}/g_{12} + z \sum_{j=2}^{M-1} \left[\frac{(r-2)(r-3)}{2} g_{j1} g_{k1}/g_{11}^2 + 2\omega^{1/2}(r-2)g_{j1} g_{k2}/g_{11} g_{12} + \omega g_{j2} g_{k2}/g_{12}^2 \right] \right\}$$

onde $j=2, \dots, M-1$ e $k=M-j+1$.

A função de partição parcial g'_{12} é construída de forma análoga à g'_{11} , exceto pelo fato de que neste caso a nova raiz deve corresponder a uma aresta do tipo 2 (figura A.3). Desta forma, a relação de recorrência associada é dada por:

$$g'_{12} = g_{11}^{r-1} g_{12} \left\{ 1 + (r-1)z g_{M1}/g_{11} + \omega^{1/2} z g_{M2}/g_{12} + z \sum_{j=2}^{M-1} \left[\frac{(r-1)(r-2)}{2} g_{j1} g_{k1}/g_{11}^2 + \omega^{1/2}(r-1)g_{j1} g_{k2}/g_{11} g_{12} \right] \right\}$$

A função de partição parcial g'_{21} é construída tomando-se as contribuições devido a todas as configurações compatíveis com o fato de que a nova raiz deve corresponder a uma aresta do tipo 1, e estar ocupada pela primeira ligação de uma cadeia (figura A.4a). A relação de recorrência associada deve ser dada por:

$$g'_{21} = z g_{11}^{r-2} g_{12}^2$$

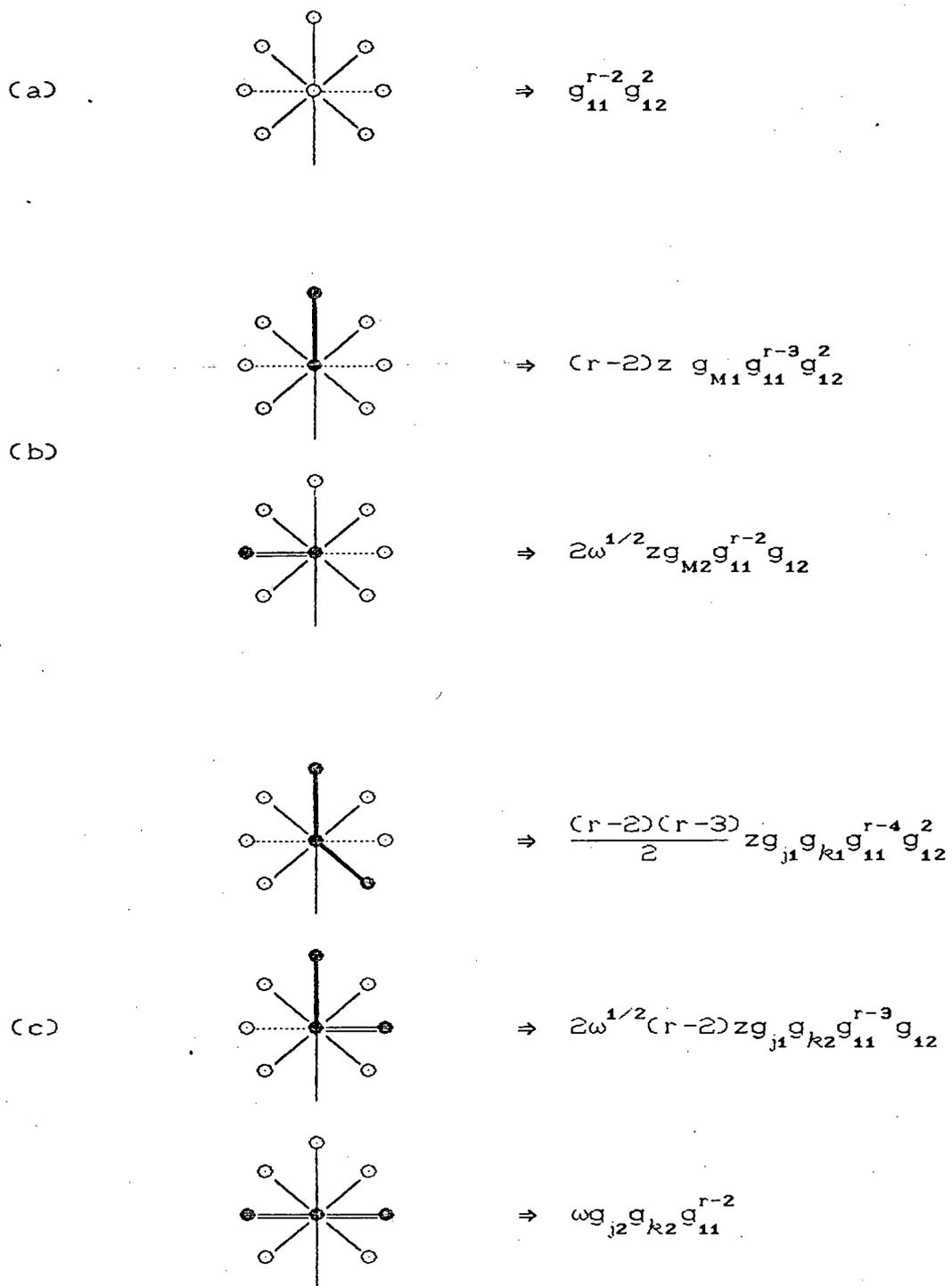


Fig. A.2 - Configurações que geram a função de partição parcial g'_{11} .

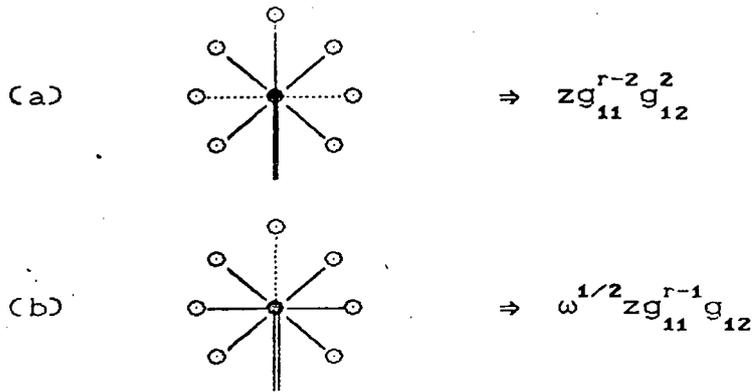


Fig. A.4 - Configurações que geram as funções de partição parciais: (a) g'_{21} , (b) g'_{22} .

A função de partição parcial g'_{22} é obtida de forma análoga à g'_{21} , exceto pelo fato de que a nova raiz deve corresponder a uma aresta do tipo 2 (fig. A.4b), o que leva à relação de recorrência:

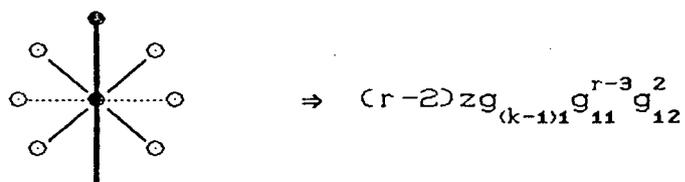
$$g'_{22} = \omega^{1/2} z g_{11}^{r-1} g_{12}.$$

As funções de partição parciais do tipo g'_{k1} ($k=2, \dots, M$) são obtidas tomando-se as contribuições devido a todas as configurações compatíveis com a condição de que a nova raiz deve corresponder a uma aresta do tipo 1, e estar ocupada pela ligação entre o i -ésimo monômero de uma cadeia e seu antecedente (fig. A.5a). A relação de recorrência associada é dada por:

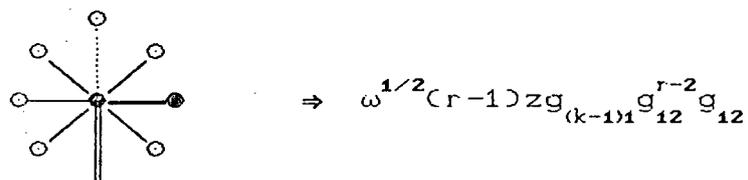
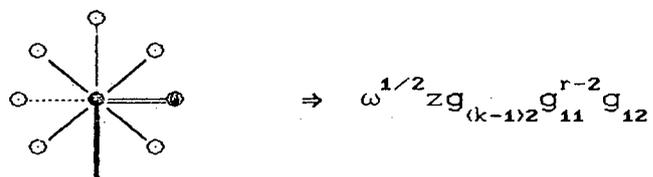
$$g'_{k1} = z g_{11}^{r-2} g_{12}^2 \left[(r-2) g_{(k-1)1} / g_{11} + 2 \omega^{1/2} g_{(k-1)2} / g_{12} \right].$$

As funções de partição parciais do tipo g'_{k2} são construídas de forma análoga às g'_{k1} , exceto pelo fato de que a nova raiz deve corresponder a uma aresta do tipo 2 (figura A.5b), o que leva à relação de recorrência:

$$g'_{k2} = z g_{11}^{r-2} g_{12}^2 \left[(r-1) g_{(k-1)1} / g_{11} + \omega^{1/2} g_{(k-1)2} / g_{12} \right].$$



(a)



(b)

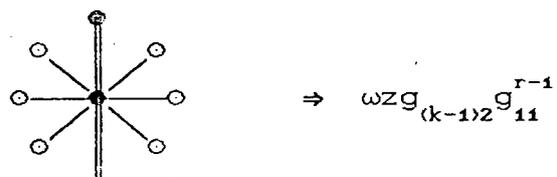


Fig. A.5 - Configurações que geram as funções de partição parciais: (a) g'_{k1} , (b) g'_{k2} .

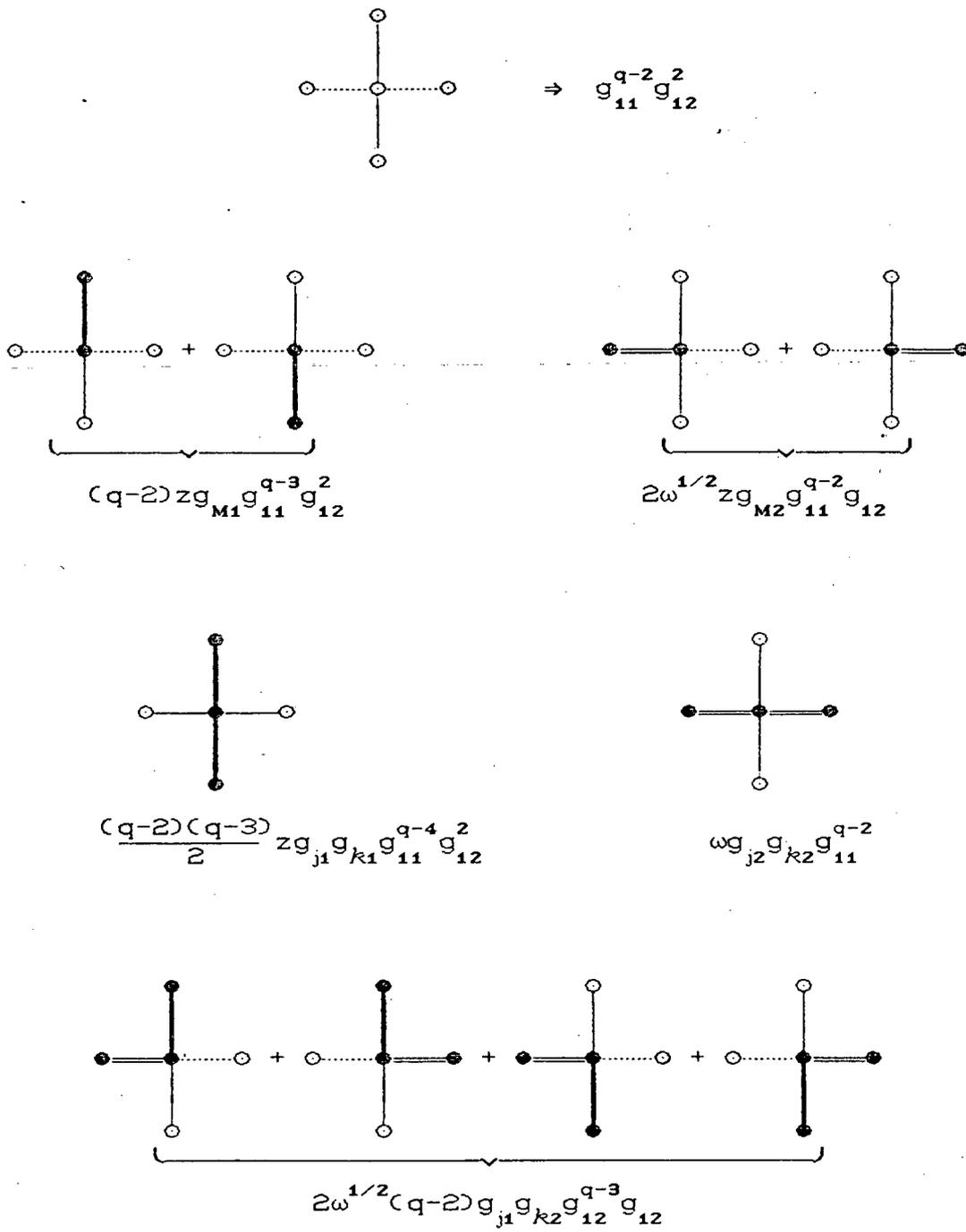


Fig. A.6 - Configurações que contribuem para a função de partição do modelo.

A função de partição do modelo na árvore de Cayley é obtida conectando-se q sub-árvores ao sitio central. Tomando as contribuições devido aos tipos de configurações mostrados na figura (A.6), e somando sobre todos as possibilidades obtemos a expressão:

$$\begin{aligned}
 Y = g_{11}^{q-2} g_{12}^2 & \left\{ 1 + (q-2) z g_{M1} / g_{11} + 2\omega^{1/2} z g_{M2} / g_{12} \right. \\
 & + z \sum_{j=2}^{M-1} \left[\frac{(q-2)(q-3)}{2} g_{j1} g_{k1} / g_{11}^2 \right. \\
 & \left. \left. + 2\omega^{1/2} (q-2) g_{j1} g_{k2} / g_{11} g_{12} + \omega g_{j2} g_{k2} / g_{12}^2 \right] \right\}. \quad (A.1)
 \end{aligned}$$

As densidades ρ de monomeros sobre o sitio central, e a correspondente densidade ρ_ε de ligações de energia ε (estados excitados) são dadas respectivamente por:

$$\begin{aligned}
 \rho = \frac{z}{Y} g_{11}^{q-2} g_{12}^2 & \left\{ (q-2) g_{M1} g_{11}^{-1} + 2\omega^{1/2} g_{M2} g_{12}^{-1} \right. \\
 & + \sum_{j=2}^{M-1} \left[\frac{(q-2)(q-3)}{2} g_{j1} g_{k1} g_{11}^{-2} \right. \\
 & \left. \left. + 2\omega^{1/2} g_{j1} g_{k2} g_{11}^{-1} g_{12}^{-1} + \omega g_{j2} g_{k2} g_{12}^{-2} \right] \right\}, \quad (A.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \rho_\varepsilon = \frac{z}{Y} g_{11}^{q-2} g_{12}^2 & \left\{ 2\omega^{1/2} g_{M2} g_{12}^{-1} \right. \\
 & + \sum_{j=2}^{M-1} \left[\frac{(q-2)(q-3)}{2} g_{j1} g_{k1} g_{11}^{-2} \right. \\
 & \left. \left. + 2\omega^{1/2} (q-2) g_{j1} g_{k2} g_{11}^{-1} g_{12}^{-1} + \omega g_{j2} g_{k2} g_{12}^{-2} \right] \right\}. \quad (A.3)
 \end{aligned}$$

Nas expressões (A.2) e (A.3) levamos em conta fato de que para monômeros terminais da cadeia a ligação associada tem peso 1, enquanto para monômeros internos as ligações associadas tem peso 1/2.

Definindo as razões $R_{j1} = g_{(j+1)1} / g_{j1}$ e $R_{j2} = g_{(j+1)2} / g_{j2}$, onde $j=1,2,\dots,M-1$, obtêm-se as relações de recorrência:

$$R'_{11} = 1 / D_1, \quad (\text{A. 4})$$

$$R'_{12} = \omega^{1/2} / D_2, \quad (\text{A. 5})$$

$$R'_{k1} = \left[(r-2)R_{(k-1)1} + 2\omega^{1/2}R_{(k-1)2} \right] / D_1, \quad (\text{A. 6})$$

$$R'_{k2} = \omega^{1/2} \left[(r-1)R_{(k-1)1} + \omega^{1/2}R_{(k-1)2} \right] / D_2, \quad (\text{A. 7})$$

onde:

$$\begin{aligned} D_1 = & (r-2)R_{(M-1)1} + 2\omega^{1/2}R_{(M-1)2} \\ & + \sum_{j=2}^{M-1} \left[\frac{(r-2)(r-3)}{2} R_{(j-1)1} R_{(M-j)1} \right. \\ & + 2\omega^{1/2}(r-2)R_{(j-1)1} R_{(M-j)2} \\ & \left. + \omega R_{(j-1)2} R_{(M-j)2} \right] + 1/z, \end{aligned} \quad (\text{A. 8})$$

$$\begin{aligned} D_2 = & (r-1)R_{(M-1)1} + \omega^{1/2}R_{(M-1)2} \\ & + \sum_{j=2}^{M-1} \left[\frac{(r-1)(r-2)}{2} R_{(j-1)1} R_{(M-j)1} \right. \\ & \left. + \omega^{1/2}(r-1)R_{(j-1)1} R_{(M-j)2} \right] + 1/z. \end{aligned} \quad (\text{A. 9})$$

No limite termodinâmico, as densidades ρ e ρ_ε podem ser expressas em termos dos valores de ponto fixo $\alpha_{j1} = R_{j1}^*$ e $\alpha_{j2} = R_{j2}^*$, na forma:

$$\rho = \beta / (\beta + 1/z), \quad (\text{A.10})$$

$$\rho_\varepsilon = \left\{ 2\omega^{1/2} \alpha_{(M-1)2} + \sum_{j=2}^{M-1} \left[\omega \alpha_{(j-1)2} \alpha_{(M-j)2} + 2\omega^{1/2} (q-2) \alpha_{(j-1)1} \alpha_{(M-j)2} \right] \right\} / (\beta + 1/z), \quad (\text{A.11})$$

onde:

$$\begin{aligned} \beta = & (q-2) \alpha_{(M-1)1} + 2\omega^{1/2} \alpha_{(M-1)2} + \\ & + \sum_{j=2}^{M-1} \left[\frac{(q-2)(q-3)}{2} \alpha_{(j-1)1} \alpha_{(M-j)1} \right. \\ & + 2\omega^{1/2} (q-2) \alpha_{(j-1)1} \alpha_{(M-j)2} \\ & \left. + \omega \alpha_{(j-1)2} \alpha_{(M-j)2} \right]. \end{aligned}$$

APÊNDICE B

ENERGIA LIVRE PARA O PROBLEMA ANISOTRÓPICO DE POLÍMEROS

Na seção 3 do capítulo V, obtemos as relações de recorrência para o problema anisotrópico de polímeros inscritos numa rede de Bethe, as quais são dadas por:

$$R'_1 = [(r-2)R_1 + 2\omega^{1/2}R_2] / D_1, \quad (\text{B.1})$$

$$R'_2 = \omega^{1/2}[(r-1)R_1 + \omega^{1/2}R_2] / D_2, \quad (\text{B.2})$$

onde:

$$D_1 = (r-2)(r-3)R_2^2/2 + 2(r-2)\omega^{1/2}R_1R_2 + \omega R_2^2 + 1/z,$$

$$D_2 = (r-1)(r-2)R_1^2/2 + (r-1)\omega^{1/2}R_1R_2 + 1/z.$$

No limite termodinâmico R'_1 e R'_2 convergem para os valores de ponto fixo $\alpha_1 = R_1^*$ e $\alpha_2 = R_2^*$, de forma que na região onde $\alpha_1 \neq 0$ (fase polimerizada), introduzindo o parâmetro $\alpha = \alpha_2/\alpha_1$, obtem-se a equação de ponto fixo:

$$\frac{(2\omega^{1/2}\alpha + q-3)\alpha}{D_1} = \frac{\omega^{1/2}(\omega^{1/2}\alpha + q-2)}{D_2}, \quad (\text{B.3})$$

onde:

$$D_1 = \omega\alpha^2 + 2\omega^{1/2}(r-2)\alpha + (r-2)(r-3)/2 + 1/z\alpha_1^2,$$

$$D_2 = \omega^{1/2}(r-1)\alpha + (r-1)(r-2)/2 + 1/z\alpha_1^2.$$

Neste limite a densidade de ligações incidendo sobre o sítio central da rede, pode ser expressa em termos dos valores de ponto fixo α_1 e α_2 , na forma:

$$\rho = \left[\frac{(q-2)(q-3)}{2} \alpha_1^2 + 2\omega^{1/2}(q-2)\alpha_1\alpha_2 + \omega\alpha_2^2 \right] / D, \quad (\text{B.4})$$

onde:

$$D = \frac{(q-2)(q-3)}{2} \alpha_1^2 + 2\omega^{1/2}(q-2)\alpha_1\alpha_2 + \omega\alpha_2^2 + 1/z.$$

Introduzindo o parâmetro $\alpha = \alpha_2/\alpha_1$, a expressão (B.4) toma a forma:

$$\rho = \left[\omega\alpha^2 + 2(q-2)\omega^{1/2}\alpha + (q-2)(q-3)/2 \right] \alpha_1^2 / D, \quad (\text{B.5})$$

donde obtem-se a igualdade:

$$1/z\alpha_1^2 = \frac{(1-\rho)}{\rho} \left[\frac{(q-2)(q-3)}{2} + 2\omega^{1/2}(q-2)\alpha + \omega\alpha^2 \right]. \quad (\text{B.6})$$

Assim sendo substituindo (B.6) em (B.3), vemos que a equação de ponto fixo toma a forma:

$$\begin{aligned} & \frac{(2\omega^{1/2}\alpha + q-3)\alpha}{\omega\alpha^2 + 2\omega^{1/2}(q-2-\rho)\alpha + (q-3)(q-2-2\rho)/2} \\ &= \frac{\omega^{1/2}(\omega^{1/2}\alpha + q-2)}{(1-\rho)\omega\alpha^2 + (2-\rho)\omega^{1/2}(q-2)\alpha + (q-2)(q-3)/2}, \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

e portanto as soluções de ponto fixo devem ser as raízes reais não-negativas do polinômio $P(\alpha)$ dado por:

$$P(\alpha) = \alpha(2\omega^{1/2}\alpha + q-3)A_2 - \omega^{1/2}(\omega^{1/2}\alpha + q-2)A_1, \quad (\text{B.8})$$

onde os parâmetros A_1 e A_2 , expressos como funções de ρ , são dados por:

$$A_1 = \omega\alpha^2 + 2\omega^{1/2}(q-2-\rho)\alpha + (q-3)(q-2-2\rho)/2,$$

$$A_2 = (1-\rho)\omega\alpha^2 + (q-2)(2-\rho)\omega^{1/2}\alpha + (q-2)(q-3)/2,$$

Em termos das soluções de ponto fixo α , o parâmetro α_1 pode ser escrito como:

$$\alpha_1 = \left[\frac{\rho(2\omega^{1/2}\alpha + q-3)}{A_1} \right]^{1/2}, \quad (B.9)$$

Assim sendo, substituindo (B.9) em (B.6) obtemos a expressão para z como função de ρ :

$$z = A_1 / (1-\rho)(2\omega^{1/2}\alpha + q-3)A, \quad (B.10)$$

onde:

$$A = \omega\alpha^2 + 2\omega^{1/2}(q-2)\alpha + (q-2)(q-3)/2.$$

Substituindo (B.10) na integral (II.6) e efetuando (numéricamente) a integração, obtemos a energia livre ϕ como função da densidade ρ .

As curvas ϕ versus ρ para $q=4$, calculadas por integração numérica, são apresentadas na figura (B.1),

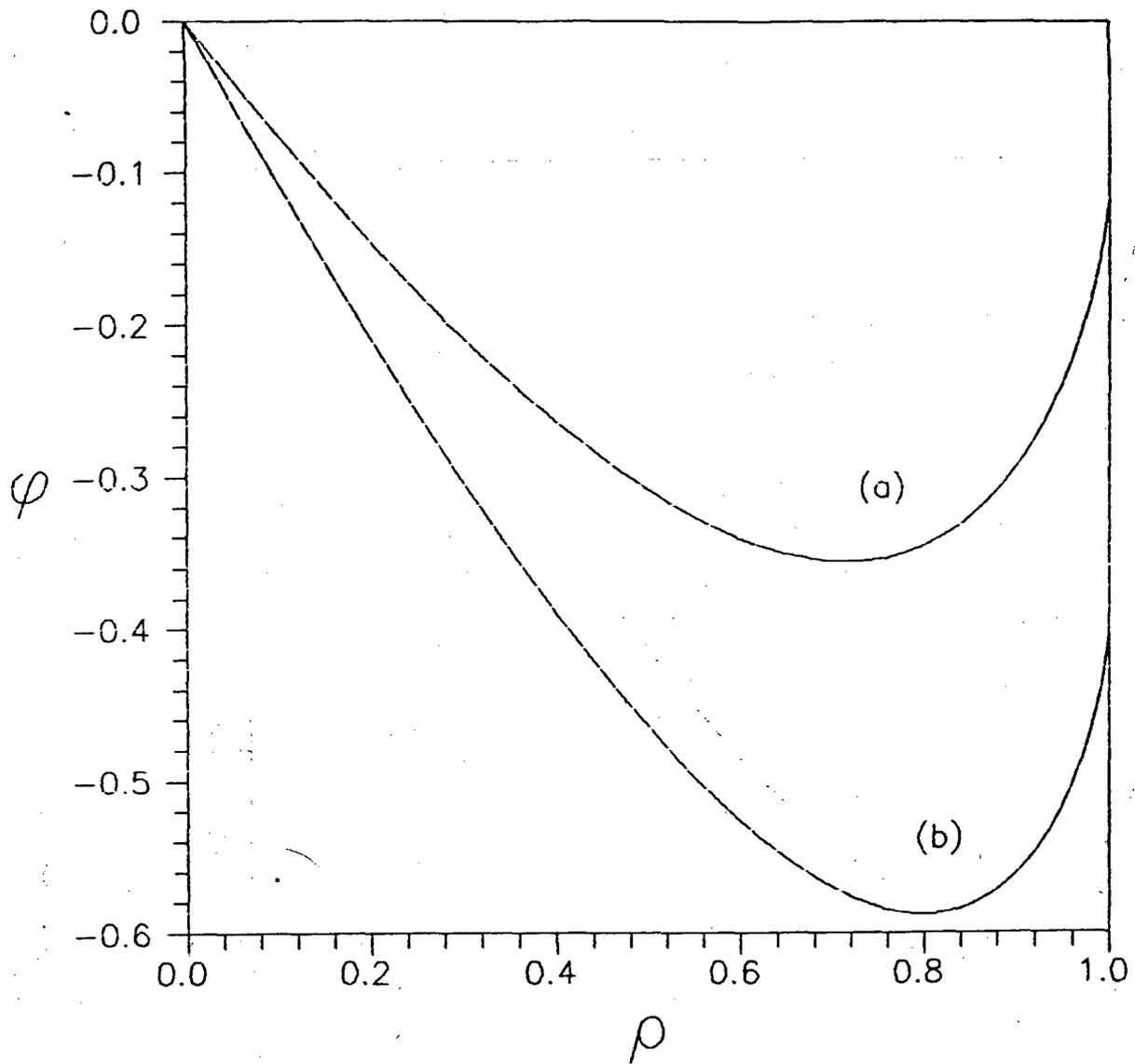


Fig. B.1 - Curvas φ versus ρ para $q=4$ e $M \rightarrow \infty$.
 (a) $\omega=0.5$, (b) $\omega=1$.

REFERÊNCIAS

Baxter, R. J. (1982). "Exactly Solved Models in Statistical Mechanics" (Academic Press, London).

Bethe, H. A. (1935). *Proc. R. Soc. Lond.* A150, 552.

Chang, T. S. (1939). *Proc. R. Soc. Lond.* A169, 512.

Duplantier, B. e Saleur, H. (1987). *Nucl. Phys.* B290, 291.

Eggarter, T. P. (1974). *Phys. Rev.* B9, 2899.

Fisher, M. E. (1961). *Phys. Rev.* 124, 1664.

Flory, P. J. (1941). *J. Chem. Phys.* 9, 660.

Flory, P. J. (1942). *J. Chem. Phys.* 10, 31.

Flory, P. J. (1956). *Proc. R. Soc. Lond.* A234, 60.

Fowler, R. H. (1936). *Proc. Camb. Phil. Soc.* 32, 144.

Gaunt, D. S. (1966). *Phys. Rev.* 179, 174.

Huggins, M. L. (1941). *J. Chem. Phys.* 9, 440.

Huggins, M. L. (1942a). *J. Chem. Phys.* 10, 151.

Huggins, M. L. (1942b). *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 43,1.

Huggins, M. L. (1943). *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 44, 431.

Husimi, K. (1950). *J. Chem. Phys.* 18, 682.

Kasteleyn, P. W. (1961). *Physica* 27, 1209.

Kasteleyn, P. W. (1962). *Physica* 29, 1329.

Kasteleyn, P. W. (1963). *J. Math. Phys.* 4, 287.

Müller-Hartmann, E. e Zittartz, J. (1974). *Phys. Rev. Lett.* 33,
893.

Nagle, J. F. (1966a). *Phys. Rev.* 152, 190.

Nagle, J. F. (1966b). *J. Math. Phys.* 7, 1484.

Nagle, J. F. (1966c). *J. Math. Phys.* 7, 1492.

Nagle, J. F. (1974). *Proc. R. Soc. Lond.* A337, 569.

Nagle, J. F., Yokoi, C. S. O e Battacharjee, M. S. (1989). em
"Phase Transitions and Critical Phenomena", vol.13, ed. by
Domb, C. e Lebowitz, J. L. (Academic Press, London).

Nemirowsky, A. M. e Coutinho-Filho, M. D. (1989). *Phys. Rev. A*
39, 3120.

Orland, H., Ikzykson, C. e de Dominics C. (1985). *J. Phys.*
(Paris) Lett. 46, L353.

Peierls, R. (1936). *Proc. Camb. Phil. Soc.* 32, 477.

Serra, P. e Stilck, J. F. (1990). *J. Phys. A: Math. Gen.* 23,
5351.

Slater, J. C. (1941). *J. Chem. Phys.* 9, 16.

Stanley, H. E. (1971). "Introduction to Phase Transition and
Critical Phenomena" (Oxford University Press, London).

Stilck, J. F. e de Oliveira, M. J. (1990). *Phys. Rev. A* 42, 5955.

Stilck, J. F. e Wheeler, J. C. (1987). *J. Stat. Phys.* vol.46.

Temperley, H. N. V. e Fisher, M. E. (1961). *Phil. Mag.* 6,
1061.

Volkstein, M. V. (1963). "Configurational statistics of polymeric
chains", trans. Timasheffe, S. N. and Timasheffe, M. J.
(Interscience, N. Y.).

Wheeler, J. C. e Pfeuty, P. M. (1981). *J. Chem. Phys.* 74,
6415.