

Universidade Federal de Santa Catarina

Curso de Pós-Graduação em Física

**POLÍMEROS COM CRUZAMENTOS NA REDE
QUADRADA**

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física

da Universidade Federal de Santa Catarina

para obtenção do grau de

MESTRE EM FÍSICA

Kleber Daum Machado

Florianópolis, Agosto 1996

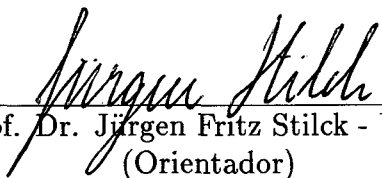
POLÍMEROS COM CRUZAMENTOS NA REDE QUADRADA

Kleber Daum Machado

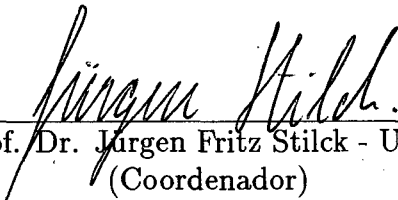
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

especialidade Física Teórica e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação.



Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck - UFSC
(Orientador)

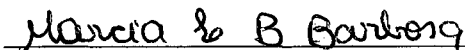


Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck - UFSC
(Coordenador)

Banca examinadora



Prof. Dr. Nilton da Silva Branco - UFSC



Prof^ª Dr^ª Marcia Barbosa - UFRGS



Prof. Dr. Wagner Figueiredo - UFSC

Aos meus pais, meus irmãos e
à querida Alteni

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1 PRELIMINARES	1
1.1 Matriz de Transferência	2
1.2 Comprimento de Correlação e Função de Correlação	6
1.3 <i>Finite-size Scaling</i>	12
1.3.1 Fundamentos	12
1.3.2 O Método	14
1.4 Renormalização Fenomenológica	18
1.5 Invariância Conforme	22
2 O MODELO	30
2.1 Resolução do Modelo	36
2.1.1 Construção da Matriz de Transferência	36

2.1.2	Cálculo das Fronteiras de Fases	39
2.1.3	Cálculo do Expoente ν	40
2.1.4	Cálculo do Expoente η	41
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
3.1	Larguras 3-5	47
3.2	Larguras 4-6	51
3.3	Larguras 5-7	54
3.4	Larguras 6-8	56
3.5	Larguras 7-9	59
3.6	Discussão da Primeira Fronteira	61
3.7	Discussão da Segunda Fronteira	64
3.8	Expoentes Críticos Associados à Segunda Fronteira	93
4	CONCLUSÕES	96
A	ALGUNS ELEMENTOS DA MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA PARA	
	$L = 3$	101
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

AGRADECIMENTOS

Ao Jürgen, pela orientação e, principalmente, pela transmissão de conhecimentos durante a execução deste trabalho.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Física da UFSC, pela formação acadêmica transmitida nas suas aulas.

Ao Centro Nacional de SuperComputação da UFRGS, pela utilização do CRAY, e ao Núcleo de Processamento de Dados da UFSC, pelo uso do Convex, sem os quais os resultados numéricos não seriam obtidos.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro durante a execução do trabalho.

À secretária do curso de Pós-Graduação em Física e aos demais colegas do curso, pelo apoio durante este período de estudos.

À Alteni, Raquel, Felipe, Maurizio e Daniela, pela amizade, ajuda, conselhos e discussões, por vezes fervorosas mas indispensáveis, meu sincero obrigado.

RESUMO

Utilizando a técnica da matriz de transferência e as idéias de *finite-size scaling*, do grupo de renormalização fenomenológico e de invariância conforme, estudamos o comportamento termodinâmico de um polímero com cruzamentos numa rede quadrada. Representamos o polímero como uma caminhada linear, associando a um sítio da rede, no qual se localiza uma ligação simples, uma atividade $x = e^{-\beta\mu}$, enquanto que um sítio em que ocorra um cruzamento de duas ligações tem uma atividade $y = x^2 e^{-\beta\epsilon}$, onde ϵ é a energia de interação entre as ligações. Se $\epsilon < 0$, temos uma interação atrativa. Quando $\epsilon > 0$ a interação entre as ligações é repulsiva, sendo que, para o limite em que $\epsilon \rightarrow \infty$, ou seja, $y \rightarrow 0$, temos o modelo simples de polímeros lineares, que corresponde a uma caminhada auto-excludente (*Self-Avoiding Walk*). Este fato será usado como uma verificação para os resultados obtidos por nós.

Para efetivarmos o estudo do modelo, consideramos tiras de largura L e comprimento infinito e, usando a matriz de transferência, calculamos os comprimentos de correlação em duas tiras de larguras L e L' e os comparamos procurando pontos fixos da relação de recorrência do grupo de renormalização fenomenológico. Com isto, obtivemos o

diagrama de fases correspondente a este par de larguras. Foram estudados os pares 3-5, 4-6, 5-7, 6-8 e 7-9, sendo que todos os diagramas de fases apresentavam três fases distintas: uma fase não-polimerizada, uma fase polimerizada comum e uma fase polimerizada com predominância de cruzamentos, chamada de fase polimerizada densa. Também foram obtidos, em relação à fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada, através de extrapolações, a atividade crítica x_c correspondente a $y = 0$ ($x_c = 0,379047 \pm 0,000006$), o expoente ν ($\nu = 0,75003 \pm 0,00005$), que pode ser comparado com o valor exato $\nu = \frac{3}{4}$ que é esperado para esta fronteira, e finalmente o expoente η ($\eta = 0,2084 \pm 0,0004$), que também pode ser comparado com o valor esperado $\eta = \frac{5}{24}$. No que se refere à outra fronteira, não foi possível estimar os valores destes expoentes por causa de problemas inerentes à extrapolação dos resultados, já que o limite de *scaling* não foi atingido com as larguras que fomos capazes de considerar.

ABSTRACT

Using the transfer matrix technique and finite-size scaling, phenomenological renormalization group, and conformal invariance ideas, we study the thermodynamic behavior of a polymer with crossing bonds on a square lattice. We represent the polymer as a linear walk, associating an activity $x = e^{-\beta\mu}$ to a site of the lattice on which a simple bond is located, while a site with a crossing of two bonds has an activity $y = x^2 e^{-\beta\epsilon}$, where ϵ is the interaction energy between bonds. If $\epsilon < 0$, we have an attractive interaction. When $\epsilon > 0$ the interaction between bonds is repulsive, so that in the limit $\epsilon \rightarrow \infty$, that is, $y \rightarrow 0$, we have the simple model of linear polymers, which corresponds to a self-avoiding walk. We will use this fact to check our results.

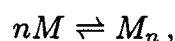
In order to accomplish the study of the model, we consider strips of width L and infinite length and, using the transfer matrix, we calculate the correlation length for two strips of widths L and L' . Comparing these correlation lengths, we find the fixed points of the recursion relation of the phenomenological renormalization group. So, for each pair $L-L'$ we obtain an approximation for the phase diagram. We have studied the pairs 3-5, 4-6, 5-7, 6-8 and 7-9, and every phase diagram showed three distinct phases: a non-polymerized phase, an usual polymerized phase and a polymerized phase with a predominance of crossing bonds,

called dense polymerized phase. We also obtained, for to the transition between the non-polymerized and polymerized phases, through extrapolations, the activity x_c , corresponding to $y = 0$ ($x_c = 0,379047 \pm 0,000006$), the exponent ν ($\nu = 0,75003 \pm 0,00005$), that can be compared with the exact value $\nu = \frac{3}{4}$ that is expected for this transition, and finally the exponent η ($\eta = 0,2084 \pm 0,0004$), that can be also compared with the expected value $\eta = \frac{5}{24}$. With respect to the other transition, we cannot estimate the values of this exponents for problems in the extrapolation of our results, since the scaling limit was not reached with the widths we were able to consider.

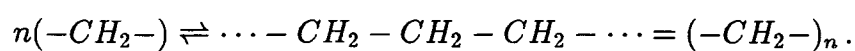
CAPÍTULO 1

PRELIMINARES

Neste trabalho estaremos interessados em estudar um certo modelo de polímeros. Para isso, inicialmente, vamos definir o que é um polímero. Um polímero é uma estrutura que é formada quando ocorre a seguinte reação química:



onde n é um número grande e M é uma unidade química básica chamada monômero. Para exemplificar esta reação, consideremos a formação do polietileno:



Aqui, $-CH_2-$ é o monômero que se repete n vezes.

Os polímeros produzidos por esta reação simples formam cadeias longas e flexíveis, assemelhando-se, portanto, a um cordão. Estes materiais têm larga utilização

prática pois, entre outras propriedades interessantes, muitos deles possuem grande resistência mecânica, o que torna o estudo do comportamento termodinâmico destes materiais relevante. Outro motivo para o interesse em estudar polímeros baseia-se no fato de que alguns modelos de polímeros podem ser mapeados em modelos magnéticos de spins [1-3], de modo que resolver modelos poliméricos pode ser um modo de resolver ou verificar soluções de modelos magnéticos já existentes. Além disso, o estudo de polímeros envolve a contagem de configurações, o que em geral não sabemos fazer de modo exato ou analítico. Então, temos que desenvolver métodos que permitam efetuar de forma indireta estes processos de contagem, o que é interessante do ponto de vista matemático. No desenvolvimento do nosso trabalho utilizamos várias técnicas de mecânica estatística. Para que o entendimento do que foi feito por nós seja facilitado, neste capítulo apresentamos cada um destes métodos. No capítulo 2 descreveremos o modelo em que vamos trabalhar, enquanto que no capítulo 3 apresentamos os resultados obtidos. No capítulo 4 apresentamos as conclusões finais.

1.1 Matriz de Transferência

Consideremos um sistema unidimensional simples de N spins de Ising, com dois estados de spin: $s_i = \pm 1$ com condições periódicas de contorno, ou seja, $s_{i+N} \equiv s_i$. Este sistema (na verdade um anel de spins) tem uma hamiltoniana dada por:

$$\mathcal{H}_N = -J \sum_{i=0}^{N-1} s_i s_{i+1} - H \sum_{i=0}^{N-1} s_i; \quad (1.1)$$

onde J é a constante de troca e H é o campo magnético externo aplicado.

Desta hamiltoniana podemos obter a função-partição do modelo como sendo

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{s\}} e^{-\beta \mathcal{H}_N}, \quad (1.2)$$

em que $\beta = 1/k_B T$, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e $\{s\}$ significa que a soma se estende por todas as configurações possíveis dos spins. Esta equação pode ser escrita, com algum detalhe, como

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{s\}} e^{\beta J(s_0 s_1 + s_1 s_2 + \dots + s_{N-1} s_0) + \beta H(s_0 + s_1 + \dots + s_{N-1})}, \quad (1.3)$$

na qual foi usado o fato de que $s_N \equiv s_0$. Podemos ainda reescrever a equação acima de uma forma mais simétrica:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{s\}} e^{\beta J s_0 s_1 + \beta H(s_0 + s_1)/2} e^{\beta J s_1 s_2 + \beta H(s_1 + s_2)/2} \dots e^{\beta J s_{N-1} s_0 + \beta H(s_{N-1} + s_0)/2}. \quad (1.4)$$

Introduzindo a variável

$$T_{i,i+1} = e^{\beta J s_i s_{i+1} + \beta H(s_i + s_{i+1})/2}, \quad (1.5)$$

e escrevendo as somatórias mais explicitamente, teremos:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{\{s_0\}} \sum_{\{s_1\}} \dots \sum_{\{s_{N-1}\}} T_{0,1} T_{1,2} \dots T_{N-1,0}, \quad (1.6)$$

onde $\{s_j\}$ significa que a soma é sobre os valores $s_j = \pm 1$. Comparando agora esta expressão com a do produto de duas matrizes

$$c_{ij} = \sum_k a_{ik} b_{kj}, \quad (1.7)$$

vemos que os $T_{i,i+1}$ são elementos de uma matriz T em que as linhas são rotuladas pelos s_i e as colunas pelos s_{i+1} . Podemos, para este modelo, escrever T explicitamente como:

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+H)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-H)} \end{pmatrix}. \quad (1.8)$$

Esta matriz é chamada matriz de transferência do problema. Ela tem este nome porque, ao ser aplicada, ela “acrescenta” um spin ao anel. Ela “transfere” nossa posição no anel de um passo. Então, para obtermos o limite de um anel infinito, teríamos que aplicar a matriz indefinidamente. Voltando à equação da função-partição, vemos que podemos escrevê-la da seguinte forma (efetuando as somas sobre as configurações dos spins internos):

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{s_0=\pm 1} T_{0,0}^N. \quad (1.9)$$

Aqui, \mathcal{Z}_N é a função-partição de um anel de N sítios e $T_{0,0}^N$ é o elemento diagonal da matriz de transferência aplicada N vezes. Podemos simplificar a equação acima escrevendo a matriz T na base que a diagonaliza. Além disso, notamos também que o lado

direito desta equação nada mais é do que o traço (soma dos elementos da diagonal principal) desta matriz.

Então, ficamos com uma expressão muito simples para a função-partição:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_i \lambda_i^N, \quad (1.10)$$

na qual os λ_i são os autovalores da matriz de transferência. Desta forma, temos a função-partição deste sistema de spins de uma maneira relativamente fácil. É claro que, à medida que as interações consideradas aumentam, por exemplo, interações entre segundos-vizinhos, o tamanho da matriz aumenta e talvez não seja mais possível calcular analiticamente os autovalores. Mesmo assim, é possível obtê-los numericamente. Além disso, a matriz de transferência pode ser aplicada mesmo em modelos nos quais não exista inicialmente uma hamiltoniana, como é o caso de polímeros que iremos estudar neste trabalho: basta que possamos “construir” uma configuração sabendo a anterior (escritas de forma conveniente, na forma de vetores). Podemos ir construindo o sistema de maneira iterativa e, desta forma, obter as suas propriedades termodinâmicas. Mostraremos agora como isto pode ser feito de um modo direto. A energia livre de Helmholtz f por spin é dada por:

$$f = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \mathcal{Z}_N. \quad (1.11)$$

Agora, se tomarmos na expressão da função-partição o maior autovalor e o colocarmos em evidência, teremos a seguinte forma para f :

$$f = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left\{ \lambda_0^N \left[1 + \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^N \right] \right\}, \quad (1.12)$$

onde λ_0 é o maior autovalor (no caso de haver uma degenerescência finita neste, o 1 que antecede a somatória deve ser substituído por d , onde d é a degenerescência). Aplicando o limite termodinâmico nesta expressão, vemos que, como a razão entre os autovalores é sempre menor que 1, ela tende a zero neste limite e obtemos

$$f = -k_B T \ln \lambda_0. \quad (1.13)$$

Assim, simplesmente precisamos do maior autovalor da matriz de transferência para extrairmos todas as propriedades termodinâmicas do sistema. Voltaremos a falar sobre matrizes de transferência no próximo capítulo, onde trataremos do nosso modelo especificamente. Antes, porém, vamos continuar a definir quantidades de interesse.

1.2 Comprimento de Correlação e Função de Correlação

Consideremos uma rede quadrada $L \times L$. Como a magnetização de um spin situado num sítio j da rede se comporta quando ocorre uma flutuação na magnetização de um spin num sítio i desta rede? Ou seja, qual a correlação entre estes spins? Para

respondermos a esta pergunta definimos a função de correlação de pares de spins $\Gamma(i, j)$ [4] como sendo (nesta definição já usamos o fato da rede ser translacionalmente invariante):

$$\Gamma(i, j) = \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle, \quad (1.14)$$

onde $\langle x \rangle$ denota uma média térmica de x definida por:

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_{\{s\}} x e^{-\beta \mathcal{H}}}{\sum_{\{s\}} e^{-\beta \mathcal{H}}} = \frac{\sum_{\{s\}} x e^{-\beta \mathcal{H}}}{\mathcal{Z}}. \quad (1.15)$$

É observado na prática, e também é esperado em teoria, o fato de a função de correlação decrescer com o aumento da distância entre os sítios. A forma como esta função decai quando estamos próximos do ponto crítico sugere um comportamento do tipo

$$\Gamma(i, j) \sim \frac{e^{-R/\xi}}{R^\zeta}, \quad R \text{ grande}. \quad (1.16)$$

Aqui, R é a distância entre os sítios i e j , ζ é um expoente crítico (ver mais detalhes na seção 1.5) e ξ , um parâmetro com dimensões de comprimento, chamado comprimento de correlação. Esta grandeza dá uma idéia de como as correlações do sistema se comportam. Quanto mais perto estivermos da região crítica, maior será este comprimento de correlação, sendo que exatamente no ponto crítico ele diverge (num sistema infinito), ou torna-se comparável ao tamanho do sistema (num sistema finito). O comprimento de correlação vai ser

essencial no sistema por nós estudado, pois podemos relacioná-lo com os autovalores da matriz de transferência definida na seção anterior, como segue abaixo. Iniciamos por reescrever a equação 1.16 isolando o comprimento de correlação:

$$\xi^{-1} = \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{1}{R} \ln \left[\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \right] \right\}, \quad (1.17)$$

onde se fez uso das definições da função de correlação dadas nas equações 1.14 e 1.16.

Vamos calcular agora (transladando a origem para o sítio i e sendo R a distância entre i e j):

$$\langle s_0 s_R \rangle_N = \frac{\sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta \mathcal{H}_N}}{\sum_{\{s\}} e^{-\beta \mathcal{H}_N}} \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}_N} \sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta \mathcal{H}_N}, \quad (1.18)$$

na qual o subscrito N se refere a um anel com N spins. \mathcal{Z}_N é conhecido ($\mathcal{Z}_N = \sum_i \lambda_i^N$) e o numerador pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta \mathcal{H}_N} &= \sum_{\{s\}} s_0 T_{0,1} T_{1,2} \cdots T_{R-1,R} s_R T_{R,R+1} \cdots T_{N-1,0} \\ &= \sum_{s_0 s_R} s_0 T_{0,R}^R s_R T_{R,0}^{N-R-1}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

A matriz T tem autovetores $|\vec{u}_i\rangle$ associados aos autovalores λ_i , $i = 0, 1, \dots, n-1$. Definindo uma matriz diagonal S_R com os valores dos spins no sítio R na diagonal, vemos que os autovalores desta matriz são os valores possíveis que estes spins podem assumir e os autovetores são da forma $\langle \vec{S}_R | = (00 \dots 10 \dots 0)$. Podemos então expandir as matrizes S_R e T nesta representação obtendo:

$$S_R = \sum_{S_R} |\vec{S}_R\rangle s_R \langle \vec{S}_R|, \quad (1.20)$$

$$T = \sum_i |\vec{u}_i\rangle \lambda_i \langle \vec{u}_i|, \quad (1.21)$$

e também

$$T_{0,R}^R = \sum_i \langle \vec{S}_0 | \vec{u}_i \rangle \lambda_i^R \langle \vec{u}_i | \vec{S}_R \rangle. \quad (1.22)$$

Com a ajuda destas relações, a equação 1.19 torna-se:

$$\sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta \mathcal{H}_N} = \sum_{s_0 s_R} \sum_{i,j} s_0 \langle \vec{S}_0 | \vec{u}_i \rangle \lambda_i^R \langle \vec{u}_i | \vec{S}_R \rangle s_R \langle \vec{S}_R | \vec{u}_j \rangle \lambda_j^{N-R-1} \langle \vec{u}_j | \vec{S}_0 \rangle. \quad (1.23)$$

Rearranjando os termos e usando a equação 1.20 ficamos com

$$\sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta \mathcal{H}_N} = \sum_{i,j} \langle \vec{u}_j | S_0 | \vec{u}_i \rangle \lambda_i^R \langle \vec{u}_i | S_R | \vec{u}_j \rangle \lambda_j^{N-R-1}. \quad (1.24)$$

Retornando agora na equação para a média térmica de $s_0 s_R$ e substituindo a fórmula para a função-partição ($\mathcal{Z}_N = \sum_i \lambda_i^N$), temos, dividindo tudo por λ_0 , o maior autovalor,

$$\langle s_0 s_R \rangle_N = \frac{\sum_{i,j} \langle \vec{u}_j | S_0 | \vec{u}_i \rangle \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0}\right)^R \langle \vec{u}_i | S_R | \vec{u}_j \rangle \left(\frac{\lambda_j}{\lambda_0}\right)^{N-R-1}}{\sum_k \left(\frac{\lambda_k}{\lambda_0}\right)^N}. \quad (1.25)$$

No limite termodinâmico sobram somente os termos em que $j = 0$ e $k = 0$. Temos então

$$\langle s_0 s_R \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle s_0 s_R \rangle_N = \sum_i \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | S_R | \vec{u}_0 \rangle \quad (1.26)$$

$$\begin{aligned} &= \langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_0 \rangle \langle \vec{u}_0 | S_R | \vec{u}_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | S_R | \vec{u}_0 \rangle \\ &= \langle s_0 \rangle \langle s_R \rangle + \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | S_R | \vec{u}_0 \rangle, \end{aligned} \quad (1.27)$$

onde usamos, no passo final, o fato de que

$$\langle s_R \rangle = \langle \vec{u}_0 | S_R | \vec{u}_0 \rangle. \quad (1.28)$$

Podemos agora escrever finalmente a função de correlação como

$$\Gamma_R = \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | S_R | \vec{u}_0 \rangle. \quad (1.29)$$

Lembrando a definição do comprimento de correlação (equação 1.17)

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

facilmente ficamos com a seguinte expressão:

$$\xi^{-1} = \lim_{R \rightarrow \infty} -\frac{1}{R} \ln \left[\sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | S_R | \vec{u}_0 \rangle \right], \quad (1.30)$$

ou,

$$\begin{aligned}
\xi^{-1} &= \lim_{R \rightarrow \infty} -\frac{1}{R} \ln \left[\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_1 \rangle \langle \vec{u}_1 | S_R | \vec{u}_0 \rangle + \sum_{i \neq 0,1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | S_R | \vec{u}_0 \rangle \right] \\
&= \lim_{R \rightarrow \infty} -\frac{1}{R} \ln \left\{ \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_1 \rangle \langle \vec{u}_1 | S_R | \vec{u}_0 \rangle \left[1 + \sum_{i \neq 0,1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^R \frac{\langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | S_R | \vec{u}_0 \rangle}{\langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_1 \rangle \langle \vec{u}_1 | S_R | \vec{u}_0 \rangle} \right] \right\} \\
&= \lim_{R \rightarrow \infty} -\frac{1}{R} \ln \left[\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_1 \rangle \langle \vec{u}_1 | S_R | \vec{u}_0 \rangle \right] + \\
&\quad + \lim_{R \rightarrow \infty} -\frac{1}{R} \ln \left[1 + \sum_{i \neq 0,1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^R \frac{\langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | S_R | \vec{u}_0 \rangle}{\langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_1 \rangle \langle \vec{u}_1 | S_R | \vec{u}_0 \rangle} \right]
\end{aligned}$$

O segundo termo do lado direito da equação acima tende a zero e resta então

$$\xi^{-1} = \lim_{R \rightarrow \infty} -\frac{1}{R} \ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^R + \lim_{R \rightarrow \infty} -\frac{1}{R} \ln \langle \vec{u}_0 | S_0 | \vec{u}_1 \rangle \langle \vec{u}_1 | S_R | \vec{u}_0 \rangle.$$

E obtemos, finalmente,

$$\xi^{-1} = -\ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right). \quad (1.31)$$

Nas equações acima usamos o fato de que, ao aplicarmos o limite nas somas, o termo que as domina corresponde ao segundo maior autovalor, com a contribuição devida aos outros tendendo a zero (λ_1 é o segundo maior autovalor). Com isto, temos uma relação simples para acharmos o comprimento de correlação, mesmo que só possamos obtê-lo numericamente no caso de matrizes grandes. Deve ser lembrado que podemos definir funções de correlação e comprimentos de correlação não somente para modelos magnéticos, onde estas definições são mais triviais, mas também para vários outros tipos de sistemas (percolação, polímeros, etc...) relacionando as variáveis específicas de cada modelo. No

entanto, as equações obtidas acima permanecem ainda válidas e o único requisito é de que o sistema possa ser construído de maneira iterativa, “por partes”, para que exista uma matriz de transferência associada ao problema cujos dois maiores autovalores nós sejamos capazes de encontrar. Obviamente existem outras técnicas que dispensam o uso da matriz de transferência mas elas não serão abordadas aqui posto que, para o nosso modelo, podemos construí-la e isto simplificará os nossos cálculos.

1.3 *Finite-size Scaling*

Após definirmos a matriz de transferência, a função de correlação e o comprimento de correlação, podemos agora iniciar o estudo da técnica de *finite-size scaling*. Aqui, seguimos as apresentações feitas em *Derrida e De Seze* [5] e em *M. N. Barber* [6].

1.3.1 Fundamentos

Tomemos o calor específico do modelo de Ising para uma rede de $L \times L$ sítios com condições periódicas de contorno. No caso do sistema ser infinito, ou seja, $L \rightarrow \infty$, o calor específico diverge (ver fig. 1.1 abaixo). Já no caso de L finito, observa-se o aparecimento de um pico na região próxima à região crítica do sistema infinito, pico este que se torna mais pronunciado à medida que o tamanho L da rede cresce. O que se pode observar desse exemplo é que, mesmo quando estamos tratando com sistemas finitos, o comportamento de suas grandezas termodinâmicas reflete o que acontece com o sistema infinito na forma de uma certa *tendência* para o mesmo comportamento. Então, se estudarmos estas tendências

a comportamentos divergentes ou descontínuos que os sistemas finitos apresentam, poderemos obter estimativas das grandezas críticas (como temperatura, concentração, etc...) que caracterizam as transições de fases no sistema infinito. O fato de que os sistemas apresentem estas tendências e que as mesmas possam ser estabelecidas de maneira quantitativa é que possibilita a existência do método de *finite-size scaling*.

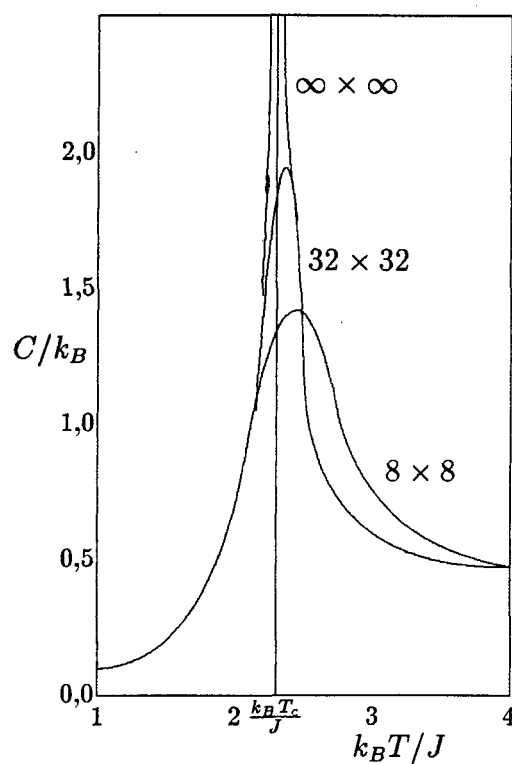


Fig. 1.1 - Calor específico para redes quadradas $L \times L$ para $L = 8, 32$ e ∞ [6].

1.3.2 O Método

Já foi dito anteriormente que o alcance das correlações existentes num sistema infinito torna-se, à medida que nos aproximamos da região crítica, cada vez maior, sendo que o comprimento de correlação ξ , que nos dá uma idéia deste alcance, diverge no ponto crítico. Num sistema finito, o comportamento de ξ é limitado pelo tamanho do sistema e, neste caso, ele não pode divergir. O que ocorre é que, quando chegamos mais perto do que seria o ponto crítico no sistema infinito, o comprimento de correlação cresce até se tornar comparável ao tamanho do sistema. Podemos assim definir um parâmetro a como sendo:

$$a = \frac{L}{\xi_{\infty}(\epsilon)}. \quad (1.32)$$

Aqui, L é um comprimento característico do sistema finito, ϵ é a grandeza em função da qual nós queremos estudar o comportamento crítico (a temperatura, a probabilidade, etc...) e $\xi_{\infty}(\epsilon)$ é o comprimento de correlação do sistema infinito em ϵ . Por motivo de simplicidade vamos tomar ϵ como sendo a temperatura T e analisaremos a transição que ocorre em T_c , a temperatura crítica. A extensão para qualquer outra grandeza é imediata e todas as equações obtidas permanecerão válidas. Vamos considerar também, por proximidade com o nosso caso, sistemas infinitos bidimensionais e sistemas infinitos unidimensionais de largura L , isto é, sistemas onde em uma das direções o comprimento é L mas na outra direção é infinito. Quando $a \gg 1$ o sistema finito se comporta como se fosse infinito. Ele não “percebe” que seu tamanho é limitado pelo comprimento L porque as correlações do sistema infinito correspondente têm alcance pequeno quando comparadas com o tamanho do sistema. Já no

caso de $a \ll 1$, temos o limite em que o comportamento do sistema é o de um sistema finito. As correlações do sistema infinito têm alcance muito maior do que o tamanho do sistema finito e este “sente” que não é infinito. A transição de um comportamento para outro ocorre para $a \sim 1$, quando o comprimento de correlação do sistema infinito fica da ordem do tamanho L do sistema finito. Suponhamos agora que estejamos numa região próxima ao ponto crítico. Nesta região, uma grandeza termodinâmica Q do sistema infinito pode ter algum comportamento singular em T_c . Para representar este comportamento, podemos escolher uma forma bem simples, a saber, uma lei de potência do tipo:

$$Q_\infty(T) \sim |T - T_c|^{-\theta}, \quad (1.33)$$

onde Q_∞ é a grandeza no sistema infinito e θ é um expoente que depende de qual é a grandeza Q em questão e que deve ser achado para cada caso em particular. Esta forma de escala é a sugestão mais simples que existe para dar conta de divergências e descontinuidades. Para alguns casos particulares, outras formas são as corretas. No nosso caso, esta lei de escala descreve bem o nosso sistema e nos restringiremos a ela.

Deve ser notado que, no sistema finito, Q_L não apresenta divergências ou qualquer tipo de singularidade. O que ocorre é que, com o aumento de L , a singularidade de Q_∞ começa aparecer na forma de Q_L (se Q_∞ diverge em T_c , Q_L apresenta-se com um máximo que se torna cada vez mais agudo, sem contudo divergir mesmo para L muito grande).

A idéia básica da técnica de *finite-size scaling*[7] é de que deve existir uma função de escala P_Q de modo que os sistemas finito e infinito sejam relacionados por

$$Q_L(T) \simeq Q_\infty(T) P_Q(L/\xi_\infty(T)) = Q_\infty(T) P_Q(a), \quad (1.34)$$

na qual a foi definido acima ($a = L/\xi_\infty(T)$). Esta relação deve ser válida para L grande e para T próximo de T_c . Como L é finito, Q_L é uma função regular em T . Porém, Q_∞ tem uma singularidade em T_c . Portanto, a função de escala $P_Q(a)$ deve anular estas singularidades para que não ocorram no sistema finito. Como o comprimento de correlação ξ_∞ do sistema infinito diverge em T_c segundo uma lei do tipo:

$$\xi_\infty(T) \sim |T - T_c|^{-\nu}. \quad (1.35)$$

E, lembrando da equação 1.33 que afirma que

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

temos que $P_Q(a)$ deve ser do tipo:

$$P_Q(a) \sim a^{\theta/\nu}, \quad a \rightarrow 0. \quad (1.36)$$

Segue imediatamente disto que $Q_L(T_c)$ escala com L com uma lei de potência da forma

$$Q_L(T_c) \sim L^{\theta/\nu}, \quad L \text{ grande}. \quad (1.37)$$

Além disso, se tomarmos $Q^{(n)}(T)$ como sendo a n -ésima derivada de $Q(T)$, teremos que, para o sistema infinito, estas derivadas também serão singulares em T_c segundo uma lei do tipo

$$\frac{d^n Q_\infty(T)}{dT^n} = Q_\infty^{(n)}(T) \sim |T - T_c|^{-\theta-n}, \quad (1.38)$$

e, por consequência,

$$Q_L^{(n)}(T_c) \sim L^{(\theta+n)/\nu}. \quad (1.39)$$

Podemos expandir $Q_L(T)$ numa série de Taylor, pois é uma função regular. Interessa-nos sua expansão em torno de T_c , a qual é dada por:

$$Q_L(T) = \sum_{i=0}^{\infty} Q_L^{(i)}(T_c) \frac{(T - T_c)^i}{i!}. \quad (1.40)$$

Usando agora a forma de escala para a i -ésima derivada de $Q_L(T)$, ficamos com:

$$Q_L(T) \sim L^{\theta/\nu} R_Q \left(L^{1/\nu} (T - T_c) \right), \quad (1.41)$$

onde R_Q é uma outra função de escala regular em T_c . Deve-se notar que as condições de contorno e a geometria do problema considerado irão influenciar a forma explícita das funções P_Q e R_Q .

Tendo chegado a expressões que dependem do tamanho L do sistema e de sua temperatura crítica T_c , resta-nos agora proceder ao cálculo das quantidades físicas de interesse (como a própria temperatura crítica, que é a princípio desconhecida) por algum método que leve em conta a precisão requerida, tempo computacional disponível, etc. Um destes métodos, do qual nós faremos uso mais tarde no estudo do nosso problema em particular, será discutido na próxima seção e chama-se renormalização fenomenológica.

1.4 Renormalização Fenomenológica

Vimos na seção anterior que qualquer grandeza Q_L que tenha uma singularidade em T_c segue uma lei de escala do tipo (equação 1.34):

$$Q_L(T) \simeq Q_\infty(T) P_Q(L/\xi_\infty(T)).$$

Apliquemos agora esta equação para duas temperaturas T e T' e duas larguras L e L' diferentes e façamos a razão entre elas. Teremos o seguinte resultado:

$$\frac{Q_L(T)}{Q_{L'}(T')} = \frac{Q_\infty(T)}{Q_\infty(T')} \frac{P_Q(L/\xi_\infty(T))}{P_Q(L'/\xi_\infty(T'))}. \quad (1.42)$$

Definimos agora a razão entre os comprimentos de correlação do sistema infinito nestas duas temperaturas como sendo ω :

$$\omega = \frac{\xi_\infty(T)}{\xi_\infty(T')}. \quad (1.43)$$

Agora, se nesta equação tomarmos ω como sendo

$$\omega = \frac{L}{L'}, \quad (1.44)$$

teremos que a razão entre as funções de escala P_Q na equação 1.42 se simplificará nos deixando com

$$\frac{Q_L(T)}{Q_{L'}(T')} = \frac{Q_\infty(T)}{Q_\infty(T')}. \quad (1.45)$$

Como esta relação vale para qualquer quantidade Q , podemos utilizá-la para o comprimento de correlação, resultando em

$$\frac{\xi_L(T)}{\xi_{L'}(T')} = \frac{\xi_\infty(T)}{\xi_\infty(T')}, \quad (1.46)$$

ou ainda,

$$\frac{\xi_L(T)}{\xi_{L'}(T')} = \frac{L}{L'}. \quad (1.47)$$

A hipótese básica para o método de renormalização fenomenológica se constitui no fato de que a relação acima depende somente da razão L/L' . Como justificativa para esta suposição podemos pensar na equação acima como representando uma mudança de escala de um sistema de largura L a uma temperatura T , para outro de largura L' a uma temperatura T' . O ponto fixo desta transformação que ocorre quando a seguinte condição é válida:

$$\frac{\xi_L(T^*)}{L} = \frac{\xi_{L'}(T^*)}{L'}, \quad (1.48)$$

corresponde à temperatura crítica T_c se $L, L' \rightarrow \infty$. Então, para acharmos uma estimativa para a temperatura crítica do modelo para as larguras L e L' , basta resolvermos a seguinte equação:

$$\frac{\xi_L(T_c)}{L} = \frac{\xi_{L'}(T_c)}{L'}, \quad (1.49)$$

e teremos $T_c(L, L')$. Podemos avançar no cálculo e então obteremos o expoente ν que caracteriza a divergência do comprimento de correlação. Lembrando das equações 1.33, 1.35 e 1.41 que

$$Q_\infty \sim |T - T_c|^{-\theta},$$

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

e

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

onde θ é o expoente que caracteriza a singularidade de Q_∞ , podemos aplicar a expressão acima para o comprimento de correlação de um sistema finito e obter:

$$\xi_L(T) \sim L R_\xi(L^{1/\nu} (T - T_c)). \quad (1.50)$$

Derivando agora esta equação em relação a T , teremos:

$$\frac{d\xi_L(T)}{dT} = L \dot{R}_\xi(L^{1/\nu} (T - T_c)) L^{1/\nu}, \quad (1.51)$$

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

$$\frac{d\xi_L(T_c)}{dT} = L^{(1+\frac{1}{\nu})} \dot{R}_\xi(0). \quad (1.52)$$

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

$$\frac{d\xi_L(T_c)/dT}{d\xi_{L'}(T_c)/dT} = \left(\frac{L}{L'}\right)^{1+\frac{1}{\nu}}. \quad (1.53)$$

Aplicando o logaritmo nesta equação, encontramos uma estimativa para o expoente $\nu(L, L')$:

$$1 + \frac{1}{\nu} = \frac{\ln \left[\frac{d\xi_L(T_c)/dT}{d\xi_{L'}(T_c)/dT} \right]}{\ln(L/L')}. \quad (1.54)$$

Então, se pudermos calcular o comprimento de correlação ξ para várias larguras L , teremos uma série de temperaturas críticas e expoentes ν , e poderemos fazer uma extrapolação destes resultados para o sistema infinito. Para calcularmos $\xi_L(T)$ existem algumas técnicas, dentre as quais a técnica da matriz de transferência, a qual já foi introduzida na primeira parte deste capítulo e que será extremamente útil no nosso caso. Vamos iniciar recordando da equação 1.31 que

$$\xi^{-1} = -\ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right),$$

onde λ_0 é o maior autovalor e λ_1 é o segundo maior autovalor da matriz de transferência.

Teremos, para cada largura L , uma matriz de transferência com respectivos autovalores que

definição, por sua vez, comprimentos de correlação para um dado L . O comprimento de correlação será do tipo

$$\xi_L^{-1} = -\ln \left(\frac{\lambda_1(L)}{\lambda_0(L)} \right) \quad (1.55)$$

e, a princípio, o maior problema está no cálculo dos autovalores da matriz, pois em geral isto só pode ser feito numericamente.

Como explanação final, falaremos brevemente sobre uma outra ferramenta que também será utilizada no estudo do nosso modelo. Trata-se da técnica baseada nas idéias de *invariância conforme*.

1.5 Invariância Conforme

Relembremos a equação 1.16 que dá a forma fenomenológica para a função de correlação $\Gamma(i, j)$ quando estamos próximos do ponto crítico:

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

Como já foi visto, R é a distância entre os sítios i e j , ξ é o comprimento de correlação e ζ é um expoente. Voltemos nossa atenção agora para ζ . Este expoente tem uma relação bem determinada com a dimensionalidade espacial na qual o modelo em estudo está definido. Esta relação é:

$$\zeta = d - 2 + \eta, \quad (1.56)$$

onde d é a dimensionalidade espacial e η é um novo expoente. Na aproximação de campo médio, obtém-se $\eta = 0$ [4]. Esta teoria prevê que, em qualquer dimensionalidade, $\zeta = d - 2$. Porém, o que acontece é que existem pequenas diferenças entre o comportamento previsto e o observado quando $d < d_{cs}$, onde d_{cs} é a chamada dimensionalidade crítica superior, correspondendo à dimensão a partir da qual os resultados de campo médio estão corretos. Para o modelo de Ising, por exemplo, $d_{cs} = 4$ [4]. Para o problema de polímeros ramificados, $d_{cs} = 8$ [8]. Para corrigir estas diferenças sem que se fizessem alterações mais profundas na forma funcional de $\Gamma(i, j)$, acrescentou-se η a ζ e constatou-se que isto era suficiente para que houvesse concordância entre teoria e experiência. Outro fato que levou a este tipo de correção foi a demonstração de que, para $d \geq d_{cs}$, a teoria de campo médio dava resultados exatos, ou seja, $\zeta = d - 2$ é correto neste caso.

Como o modelo que nós iremos estudar é em $d = 2$ dimensões, seria extremamente interessante poder obter η de alguma forma (já que $\zeta = d - 2 + \eta$, e como $d = 2$, $\zeta = \eta$). Para isso, nos utilizamos do fato de que a função de correlação deve ser invariante frente a uma transformação conforme quando estamos no ponto crítico [9, 10]. Isto decorre do fato de que a hamiltoniana também deve ser invariante frente transformações conformes no ponto crítico (uma transformação conforme é uma transformação de escala na qual o parâmetro de escala b não é uma constante, mas varia suavemente com a posição) [9].

Inicialmente, consideremos a função de correlação no ponto crítico. Neste caso ela tem um decaimento algébrico da seguinte forma:

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \sim |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-2x}, \quad (1.57)$$

em que \vec{r}_1, \vec{r}_2 são as posições dos sítios 1 e 2 e x é um expoente.

Vamos considerar uma transformação conforme bem simples

$$\omega = \frac{L}{2\pi} \ln z. \quad (1.58)$$

Aqui, ω e z são números complexos. Esta transformação mapeia o plano complexo sobre a superfície de um cilindro ou uma tira de largura L com condições periódicas de contorno (ver fig. 1.2).

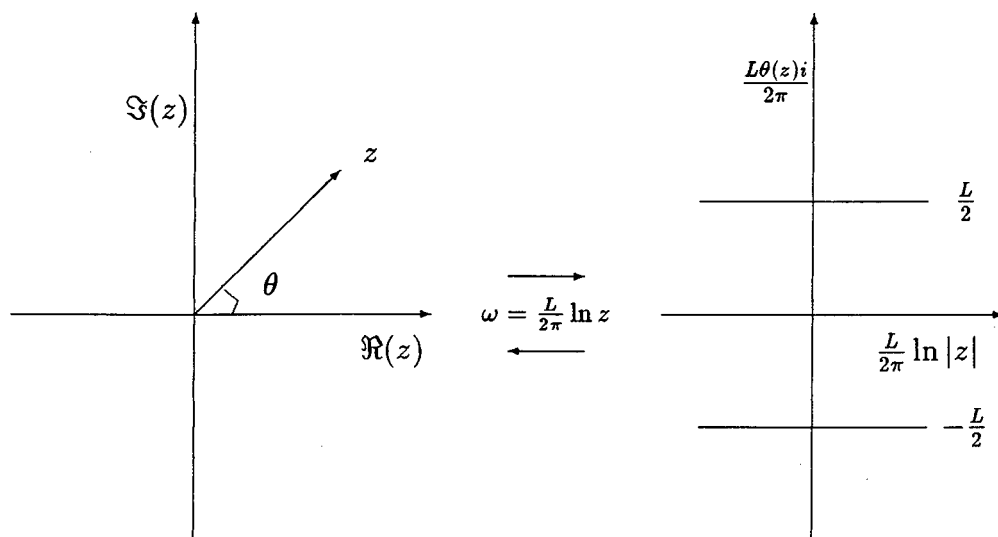


Fig. 1.2 - Mapeamento conforme de um plano infinito numa tira de largura L .

Para que a função de correlação seja invariante, ela deve satisfazer a equação abaixo [9, 10]:

$$\Gamma_{plano}(z_1, z_2) = |\dot{\omega}(z_1)|^x |\dot{\omega}(z_2)|^x \Gamma_{tira}(\omega_1, \omega_2), \quad (1.59)$$

onde Γ_{plano} e Γ_{tira} são as funções de correlação no plano e na tira e $\dot{\omega}$ é a derivada de ω em relação a z .

Tomando $\omega = a + bi$ e invertendo a transformação conforme para $z = e^{\frac{2\pi}{L}\omega}$, ficamos com

$$\begin{aligned} z_1 &= \exp \left[\frac{2\pi}{L}(a_1 + b_1i) \right], \\ z_2 &= \exp \left[\frac{2\pi}{L}(a_2 + b_2i) \right], \end{aligned} \quad (1.60)$$

ou,

$$\begin{aligned} z_1 &= e^{\frac{2\pi}{L}a_1} \left[\cos \left(\frac{2\pi}{L}b_1 \right) + i \sin \left(\frac{2\pi}{L}b_1 \right) \right], \\ z_2 &= e^{\frac{2\pi}{L}a_2} \left[\cos \left(\frac{2\pi}{L}b_2 \right) + i \sin \left(\frac{2\pi}{L}b_2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.61)$$

Podemos agora calcular Γ_{plano} usando a equação 1.57:

$$\begin{aligned} \Gamma_{plano}(z_1, z_2) &= |z_1 - z_2|^{-2x} \\ &= \left| e^{\frac{2\pi}{L}a_1} \left[\cos \left(\frac{2\pi}{L}b_1 \right) + i \sin \left(\frac{2\pi}{L}b_1 \right) \right] - \right. \\ &\quad \left. - e^{\frac{2\pi}{L}a_2} \left[\cos \left(\frac{2\pi}{L}b_2 \right) + i \sin \left(\frac{2\pi}{L}b_2 \right) \right] \right|^{-2x} \\ &= \left\{ \left[e^{\frac{2\pi}{L}a_1} \cos \left(\frac{2\pi}{L}b_1 \right) - e^{\frac{2\pi}{L}a_2} \cos \left(\frac{2\pi}{L}b_2 \right) \right]^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left[e^{\frac{2\pi}{L}a_1} \sin \left(\frac{2\pi}{L}b_1 \right) - e^{\frac{2\pi}{L}a_2} \sin \left(\frac{2\pi}{L}b_2 \right) \right]^2 \right\}^{-x}. \end{aligned} \quad (1.62)$$

Desenvolvendo os quadrados e lembrando que $\cos \theta = \frac{1}{2}(e^{i\theta} + e^{-i\theta})$ e $\cosh \theta = \frac{1}{2}(e^\theta + e^{-\theta})$, ficamos com a seguinte expressão:

$$\Gamma_{plano}(z_1, z_2) = e^{-\frac{2\pi}{L}x(a_1 - a_2)} \left\{ 2 \cosh \left[\frac{2\pi}{L}(a_1 - a_2) \right] - 2 \cos \left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2) \right] \right\}^{-x}. \quad (1.63)$$

A derivada de ω é simplesmente

$$\begin{aligned} \dot{\omega}(z_1) &= \frac{L}{2\pi} e^{-\frac{2\pi}{L}(a_1 + b_1 i)}, \\ \dot{\omega}(z_2) &= \frac{L}{2\pi} e^{-\frac{2\pi}{L}(a_2 + b_2 i)}, \end{aligned} \quad (1.64)$$

e o seu módulo é

$$\begin{aligned} |\dot{\omega}(z_1)| &= \frac{L}{2\pi} e^{-\frac{2\pi}{L}a_1}, \\ |\dot{\omega}(z_2)| &= \frac{L}{2\pi} e^{-\frac{2\pi}{L}a_2}. \end{aligned} \quad (1.65)$$

Retornando agora à equação 1.59, realizando as simplificações, obtemos finalmente a função de correlação para a tira:

$$\Gamma_{tira}(\omega_1, \omega_2) = \frac{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^{2x}}{\left\{ 2 \cosh \left[\frac{2\pi}{L}(a_1 - a_2) \right] - 2 \cos \left[\frac{2\pi}{L}(b_1 - b_2) \right] \right\}^x}. \quad (1.66)$$

Tomando o limite de $a_1 - a_2 \gg L$, ficamos com a expressão assintótica

$$\Gamma_{tira}(\omega_1, \omega_2) \sim \left(\frac{2\pi}{L}\right)^{2x} e^{-[\frac{2\pi}{L}x(a_1 - a_2)]} \quad \left(\frac{a_1 - a_2}{L}\right) \rightarrow \infty, \quad (1.67)$$

que decai exponencialmente com a distância. O comprimento de correlação na tira pode ser obtido desta equação comparando-se com a equação 1.16, que dá a função de correlação mais geral, como segue

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

Considerando-se o limite em que $R \rightarrow \infty$, a exponencial domina e podemos desprezar o denominador ficando com

$$\Gamma(i, j) \sim e^{-R/\xi}, \quad R \rightarrow \infty. \quad (1.68)$$

Agora, o comprimento de correlação para a tira pode ser extraído, dando simplesmente

$$\xi_L \cong \frac{L}{2\pi x}. \quad (1.69)$$

Resta achar quem é x . Para isso, relembremos a nossa função de correlação aplicada no ponto crítico (equação 1.57):

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-2x}.$$

Se aplicarmos a equação 1.16 (a equação da função de correlação mais geral) no ponto crítico, veremos que, como o comprimento de correlação diverge neste ponto, o argumento da exponencial vai a zero. Então, a exponencial assume o valor 1 e o que resta é uma lei de potência da forma

$$\Gamma(i, j) \sim |R|^{-\eta}, \quad (T = T_c). \quad (1.70)$$

Comparando esta equação com a anterior, facilmente vemos que $2x = \eta$ ou $x = \eta/2$. Desse modo, o comprimento de correlação fica

$$\xi_L(T_c) \cong \frac{L}{\pi\eta}, \quad (1.71)$$

ou

$$\frac{\xi_L(T_c)}{L} \cong \frac{1}{\pi\eta}. \quad (1.72)$$

Deve ser lembrado que, na expressão acima, ξ_L tem que ser calculado no ponto crítico. Desta equação podemos ver que a razão entre o comprimento de correlação e o comprimento da tira é uma constante, comprovando a renormalização fenomenológica já discutida neste capítulo. Ela vale também quando o sistema é infinito, pois neste caso, ξ_L e L divergem mas sua razão fica bem determinada. Além disso, a relação acima pode servir tanto para estimar ξ_L no ponto crítico, quando η é conhecido, como também pode-se estimar η , quando se conhece $\xi_L(T_c)$ (neste capítulo nós estamos estudando o comportamento crítico em função da temperatura, porém as equações obtidas valem para qualquer parâmetro,

dependendo apenas de qual sistema se esteja tratando no momento). Como podemos calcular ξ_L usando a técnica da matriz de transferência, a equação acima será usada para estimar η .

Tendo feito uma explanação geral sobre os métodos que serão utilizados por nós na resolução do nosso sistema, procederemos, no próximo capítulo, à sua definição.

CAPÍTULO 2

O MODELO

No capítulo anterior demos uma visão geral das técnicas que foram utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Neste, definimos o modelo sobre o qual foi fundamentado o nosso estudo.

Para que se possa entender de forma teórica o comportamento termodinâmico de sistemas formados por polímeros, devemos primeiro fazer algumas considerações de maneira a simplificar o problema. Inicialmente, vamos escolher a dimensionalidade espacial na qual estaremos interessados como sendo $d = 2$, pois já foi dito no capítulo anterior que esta dimensionalidade tem um interesse relevante. Experimentalmente, isto poderia corresponder a um polímero adsorvido em uma superfície sólida ou a um polímero na interface entre dois líquidos imiscíveis [11]. Uma configuração possível que ele poderia apresentar é mostrada na figura 2.1.

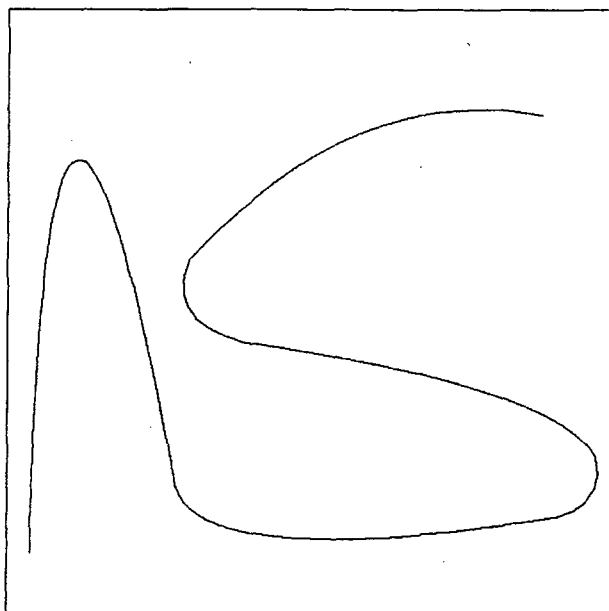


Fig. 2.1 - Uma possível configuração para um polímero numa interface bidimensional.

Como segunda suposição, podemos considerar que o polímero esteja inscrito em um rede quadrada. Um modelo simples seria considerar que os monômeros situam-se nos pontos médios das linhas que unem os sítios da rede e que estes fossem ocupados por ligações, conforme apresentado na figura 2.2. Este modelo considera que as ligações têm uma atividade $x = e^{-\beta\mu}$ (μ é o potencial químico) associada a elas e que o polímero não pode passar duas vezes pelo mesmo ponto. A função-partição deste sistema é dada por

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

onde N_x é o número de ligações, N é o número total de sítios da rede e $\Gamma(N_x; N)$ é o número de maneiras de colocar um polímero com N_x ligações numa rede com N sítios. Este problema é semelhante ao problema de se ter, numa rede quadrada, um *SAW* (*Self-Avoiding Walk*), que é uma caminhada aleatória auto-excludente, ou seja, o caminhante não pode passar duas vezes pelo mesmo ponto. A resolução destes modelos depende de podermos “contar” as configurações permitidas e obter $\Gamma(N_x; N)$. Além disso, uma transição de fases de n -ésima ordem num sistema só ocorre se houver uma singularidade na n -ésima derivada da função-partição. Como a função-partição acima é um polinômio finito, ela possui derivadas finitas em todas as ordens. Então, o sistema acima não exhibe transições de fases para N_x finito. Porém, se tomarmos o limite quando N_x e, conseqüentemente, N , vão ao infinito, de modo que $\rho_x = \frac{N_x}{N} = k$, com k finito, (o limite termodinâmico), a função-partição acima poderá exibir alguma singularidade e assim poderá existir uma transição de fases. O fato de termos que considerar o limite de $N \rightarrow \infty$ faz com que a contagem de configurações fique ainda mais complicada.

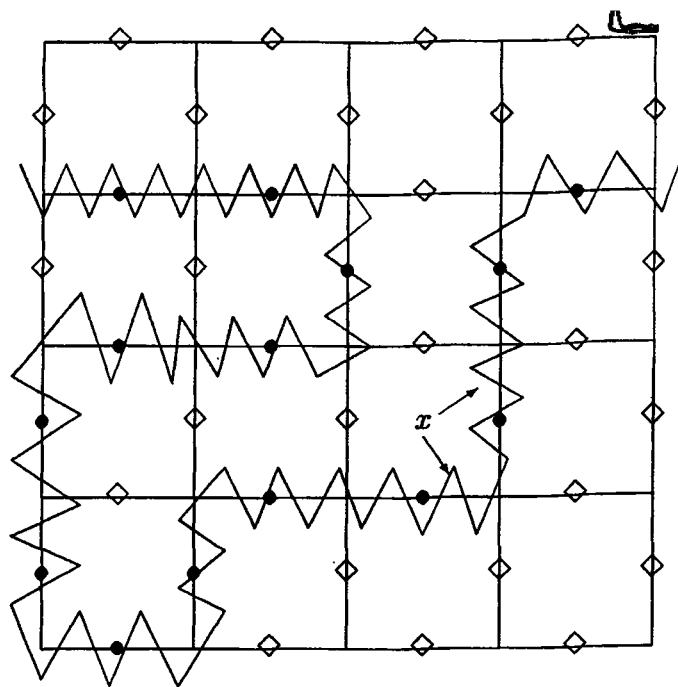


Fig. 2.2 - Uma possível configuração para um polímero numa rede quadrada. Aqui, ● é um monômero ativo enquanto ◇ é um inativo.

Suponhamos agora que nós relaxemos “parcialmente” a condição de *Self-Avoiding Walk*. Vamos considerar novamente que os monômeros estejam no ponto médio das linhas que unem os sítios da rede quadrada e que estes sejam ocupados pelas ligações (ver figura 2.3). Além disso, permitiremos que estas ligações, vindas de direções diferentes, possam se cruzar no máximo uma vez em cada sítio. Nisto consistirá a relaxação parcial da condição de caminhada excludente que consideraremos neste trabalho. Ligações vindas da mesma direção continuam não podendo se sobrepor, como ocorria no modelo anterior. Com estas condições, o modelo deixa de ser planar, pois na região de cruzamento as ligações têm que sair do plano para que uma “passe” sobre a outra. Podemos definir uma atividade x ,

como no caso anterior, associada agora a um sítio em que passe uma ligação simples. Para um sítio em que ocorra um cruzamento, admitimos que exista uma atividade $y = e^{-2\beta\mu} e^{-\beta\epsilon}$, onde ϵ representa a interação entre as ligações. Quando $\epsilon > 0$, temos interação repulsiva. Se $\epsilon < 0$, temos interação atrativa. Isto poderia representar interações entre as diferentes partes de um polímero, ou então, no caso de o polímero estar dissolvido em um solvente, se ele tem uma boa ($\epsilon > 0$, correspondendo ao polímero estirado ou dissolvido) ou má ($\epsilon < 0$, correspondendo ao polímero contraído ou não-dissolvido) afinidade com o solvente.

O modelo de *SAW* é recuperado quando a energia de interação entre as ligações torna-se infinita, fazendo com que $y \rightarrow 0$. Portanto, neste limite o nosso modelo deve reproduzir os resultados obtidos para o problema de polímeros lineares [12]. Isto será utilizado como uma verificação para os resultados obtidos por nós.

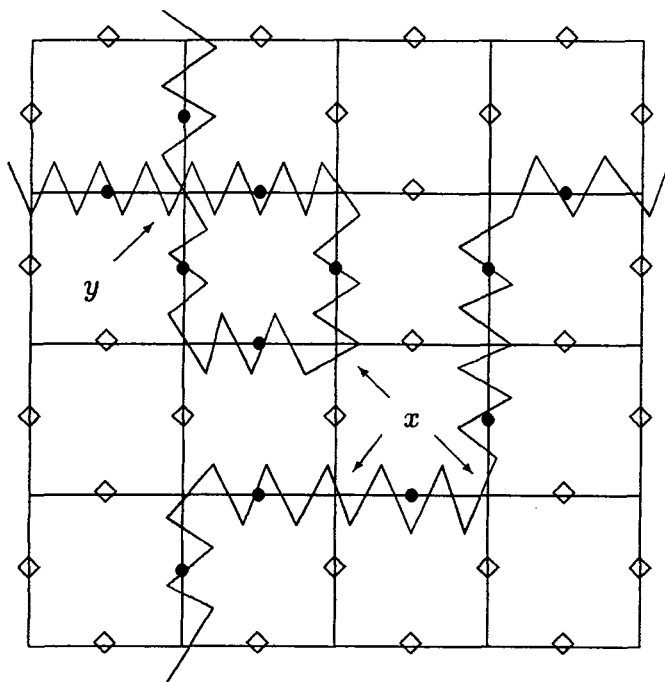


Fig. 2.3 - Uma possível configuração para um polímero com cruzamentos numa rede quadrada. Novamente, • é um monômero ativo e ◊ um inativo.

O modelo de polímeros com cruzamentos acima terá, então, uma função-partição da seguinte forma:

$$\mathcal{Z}_N = \sum_{N_x, N_y=0}^N x^{N_x} y^{N_y} \Gamma(N_x, N_y; N), \quad (2.2)$$

na qual N_x é o número de sítios atravessados por uma única ligação, N_y é o número de sítios em que ocorre um cruzamento, N é o número total de sítios da rede e $\Gamma(N_x, N_y; N)$ é o número de maneiras de se ter um polímero com N_x ligações simples e N_y cruzamentos numa rede com N sítios. Como no caso anterior, esta função-partição é um polinômio e o sistema só poderá apresentar transições de fases no limite $N_x, N_y, N \rightarrow \infty$, com $\rho_x = \frac{N_x}{N}$ e $\rho_y = \frac{N_y}{N}$ finitos.

2.1 Resolução do Modelo

Para tentarmos resolver este modelo, lançaremos mão das técnicas que foram expostas no capítulo precedente. Para isto, vamos considerar que temos um polímero colocado numa tira de largura L e comprimento infinito, como mostra a figura 2.4.

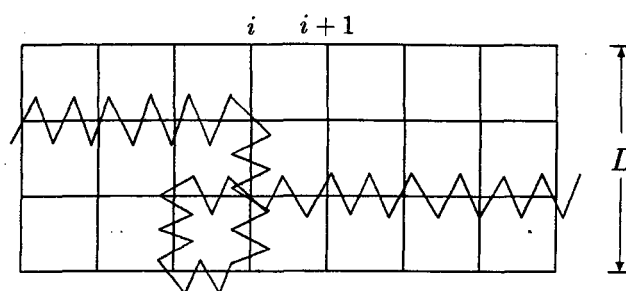


Fig. 2.4 - Uma tira de largura $L = 4$ com uma possível configuração para o polímero.

Agora, definimos a matriz de transferência para duas larguras L e L' diferentes e achamos o comprimento de correlação nas duas tiras. Aplicamos as idéias de renormalização fenomenológica e então obtemos uma estimativa do ponto crítico. Extrapolando estes resultados para $L \rightarrow \infty$ temos estimativas para o nosso modelo inicial. Os passos são explicados detalhadamente a seguir.

2.1.1 Construção da Matriz de Transferência

Inicialmente, temos que construir a matriz de transferência para uma tira de largura L . Vamos considerar condições de contorno periódicas na direção transversal. Para fazer isso, devemos saber como, a partir de uma dada configuração α de ligações incidentes numa coluna i da tira, conseguimos uma outra configuração β para as ligações na coluna $i+1$. Um exemplo é mostrado a seguir na fig. 2.5:

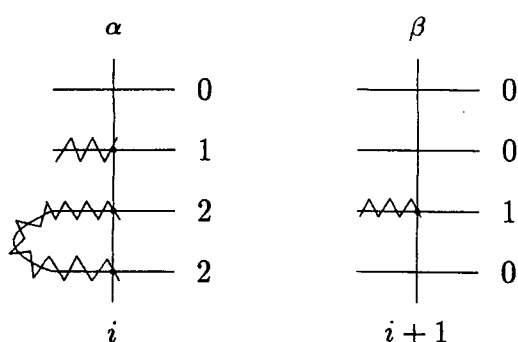


Fig. 2.5 - Duas configurações α e β possíveis para as colunas i e $i+1$ numa tira de largura $L=4$. Os índices também são mostrados e explicados no texto.

Para representarmos as ligações incidentes da esquerda numa coluna, utilizamos a seguinte convenção:

- Se num sítio chega uma ligação que está conectada diretamente com a origem, ele recebe o índice 1. Como nós queremos que o polímero atravessasse toda a tira, sempre um dos sítios em cada coluna terá este índice (a origem situa-se sempre à esquerda). No exemplo acima, corresponde ao segundo sítio de cima para baixo na configuração α e ao terceiro na β .
- Se um sítio não está conectado a ninguém, ele recebe o índice 0. É o caso do primeiro sítio na configuração α e do primeiro, segundo e quarto sítios na β .
- Se dois sítios estão conectados através de ligações, porém na coluna considerada eles não estão conectados diretamente com a origem, ambos recebem um índice maior do que 1. Na configuração α , corresponde ao terceiro e quarto sítios, que levaram o índice 2. β não apresenta este caso.

Deve ser lembrado que as configurações α e β acima são duas das possíveis que ocorrem numa tira de largura $L=4$. Elas foram usadas para exemplificar

e, para construir a matriz de transferência, precisamos de todas as configurações possíveis. Mostraremos agora como encontramos o elemento da matriz de transferência para o par de configurações da figura 2.5 acima. Temos que considerar todos os modos possíveis de, partindo da configuração α , obtermos a β . Estas possibilidades são mostradas na figura 2.6 abaixo:

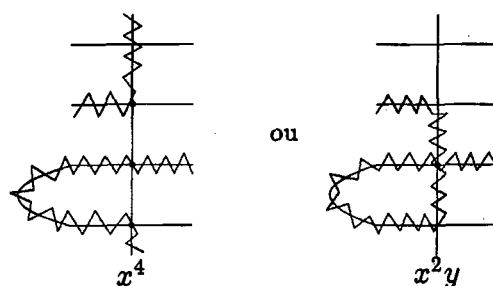


Fig. 2.6 - Cálculo de um elemento da matriz de transferência. Os pesos estatísticos são explicados no texto.

Como podemos ver, existem dois modos de, iniciando com α na coluna i , terminarmos com β na coluna $i + 1$. A primeira tem peso estatístico x^4 , pois é composta por 4 ligações simples somente, enquanto que a segunda contribui com x^2y , pois tem um cruzamento e 2 ligações simples. O elemento da matriz de transferência correspondente a este par de configurações é, portanto,

$$\langle \alpha | T | \beta \rangle = x^4 + x^2y. \quad (2.3)$$

Quando acharmos todos os elementos teremos a matriz de transferência completa para uma largura L qualquer. No apêndice A são mostradas todas as configurações para $L = 3$. Para larguras maiores, foi elaborado um programa de computador que determina os elementos da matriz de transferência.

2.1.2 Cálculo das Fronteiras de Fases

Após encontrarmos a matriz de transferência, podemos calcular seus autovalores e, com o auxílio da equação 1.55, que é

$$\xi_L^{-1} = -\ln \left(\frac{\lambda_1(L)}{\lambda_0(L)} \right),$$

podemos também obter o comprimento de correlação para a tira de largura L . Devido ao fato de as matrizes se tornarem cada vez maiores, só é possível calcular numericamente os autovalores e portanto o comprimento de correlação. No apêndice A são dados os tamanhos das matrizes de transferência para várias larguras L , juntamente com os tamanhos dos blocos em que a matriz de transferência é decomposta quando, utilizando as simetrias envolvidas no problema, fazemos a sua bloco-diagonalização.

Calculando o comprimento de correlação acima para duas larguras L e L' diferentes, podemos usar a equação 1.49 para o ponto fixo da relação de recorrência da renormalização fenomenológica

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

para acharmos uma estimativa da atividade crítica x_c . Procedemos do seguinte modo: fixamos a atividade y num certo valor e então resolvemos a equação abaixo:

$$\frac{\xi_L(x_c)}{L} = \frac{\xi_{L'}(x_c)}{L'}. \quad (2.4)$$

O ponto fixo da relação acima nos deixa com $x_c(L, L')$. Com isto, obtemos um ponto no diagrama de fases $y \times x$ para as larguras L e L' . Podemos esboçar todo o diagrama variando y e extraindo x_c . Calculando estas estimativas para os diagramas de fases para vários pares de larguras diferentes, podemos extrapolá-las para o limite $L, L' \rightarrow \infty$ e então teremos o diagrama de fases correspondente ao sistema bidimensional infinito que inicialmente nós queríamos resolver. Os resultados obtidos são mostrados no capítulo seguinte.

2.1.3 Cálculo do Expoente ν

Como podemos obter o comprimento de correlação através da equação 1.55, usando a equação 1.54, que é

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

podemos, fazendo as devidas adaptações, estimar o expoente $\nu(L, L')$ usando

$$1 + \frac{1}{\nu} = \frac{\ln \left[\frac{d\xi_L(x_c)}{dx} / \frac{d\xi_{L'}(x_c)}{dx} \right]}{\ln(L/L')}. \quad (2.5)$$

Como foi feito no caso das fronteiras de fases, y é fixado e temos uma série de estimativas para ν para vários pares de larguras diferentes. Extrapolando-se os valores obtidos para $L, L' \rightarrow \infty$, teremos o expoente ν do sistema bidimensional.

2.1.4 Cálculo do Expoente η

Novamente usamos o comprimento de correlação obtido pela técnica da matriz de transferência para estimar o expoente η . Lembrando da equação 1.72, que diz que

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

podemos transportá-la para o nosso caso como sendo

$$\eta \cong \frac{1}{\pi} \frac{L}{\xi_L(x_c)}. \quad (2.6)$$

Como nos dois casos anteriores, teremos uma série de estimativas para o expoente $\eta(L, L')$ e o expoente η do sistema bidimensional será obtido extrapolando-se estas estimativas.

No próximo capítulo, mostraremos e discutiremos nossos resultados.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados por nós obtidos utilizando as técnicas mencionadas no primeiro capítulo para a resolução do modelo apresentado no segundo.

Inicialmente, devemos dizer que já esperávamos que o diagrama de fases do modelo deveria apresentar uma fronteira que corresponderia à transição entre as fases não-polimerizada e polimerizada comum. Esta transição deve ser de segunda ordem, ao menos para valores pequenos de y , e a fronteira deve existir pois um ponto dela já foi obtido em cálculos anteriores [12] e corresponde a $y \rightarrow 0$. Esta fronteira realmente foi encontrada nos nossos diagramas de fases. Varrendo-se com mais cuidado o diagrama de fases, encontramos também uma outra fronteira, desta vez entre dois tipos de fase polimerizada: a polimerizada usual e uma fase polimerizada na qual há uma predominância de cruzamentos, chamada fase densa, por ser mais densa e compacta que a de polimerização normal. Num trabalho recente [13] resolvendo o mesmo modelo em uma rede de Husimi, foi encontrada também

esta fase. A transição entre estas fases no caso da rede de Husimi era de primeira ordem até um x tricrítico, acima do qual se tornava de segunda ordem. Esperamos que no nosso caso esta fronteira apresente um comportamento semelhante. Além disso, como uma continuação da fronteira não-polimerizada-polimerizada usual, aparece uma fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa, que, no caso da solução do modelo na rede de Husimi representa uma transição de primeira ordem. No nosso estudo, esta fronteira também deve ser de primeira ordem.

No decorrer dos cálculos, foi verificado que as estimativas de ponto crítico são melhores quanto mais próximos forem L e L' , o que concorda com cálculos semelhantes para outros modelos [5, 6]. Para o caso simples de polímeros lineares, pode-se usar $|L - L'| = 1$ [12], pois neste problema a fronteira estudada é aquela entre as fases não-polimerizada-polimerizada comum, o que também valeria para esta fronteira no nosso caso. Porém, quando se quer estudar a fronteira polimerização comum-polimerização densa, ocorrem problemas de paridade quando se faz a opção acima. Então, usamos $|L - L'| = 2$. Os motivos porque ocorrem estes problemas de paridade não são muito bem entendidos por nós. O que acontece parece ser uma espécie de frustração, como ocorre também no caso de modelos antiferromagnéticos. Num antiferromagneto de Ising com condições periódicas de contorno, o estado fundamental é bem determinado se temos larguras pares, pois os spins podem ficar antiparalelos um ao outro sem problemas. Já no caso de larguras ímpares, devido às condições de contorno, os spins não podem satisfazer a condição de estarem antiparalelos uns aos outros, pois teriam que estar, ao mesmo tempo, em sentido contrário aos spins que estão orientados para cima e para baixo. Existe então uma frustração do

sistema e ele se acomoda visando diminuir esta frustração. Então, num antiferromagneto de Ising, devemos comparar larguras pares com pares e ímpares com ímpares, pois daí não se misturam sistemas frustrados com não-frustrados. No caso da polimerização, quando temos uma largura L ímpar, podemos ter uma configuração na qual os sítios de uma coluna da tira estão todos incorporados ao polímero. Este é o estado mais denso que se pode ter (um sítio ligado diretamente a origem e os outros $L - 1$ ligados aos pares formando $\frac{L-1}{2}$ pares, não sobrando nenhum sítio desconectado). Se temos L par, a configuração mais densa que se tem corresponde a um sítio conectado a origem diretamente, $\frac{L-2}{2}$ pares interligados e 1 sítio vazio (ver fig. 3.1). Este sítio vazio representa uma frustração no sentido de que o sistema tenta formar mais um par e não consegue. Assim, como no caso antiferromagnético, devemos usar duplas de larguras pares ou ímpares para estimar esta fronteira. Como para a outra fronteira não ocorrem estes problemas, vamos sempre utilizar a condição $|L - L'| = 2$ para obtermos os diagramas de fases para as duas fronteiras.

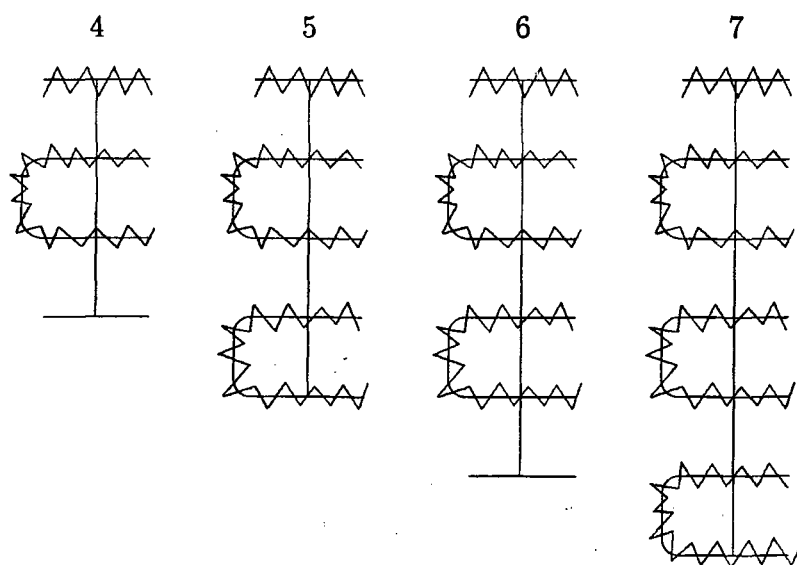


Fig. 3.1 - Configurações para tiras de larguras $L = 4, 5, 6$ e 7 na região entre as fases polimerizadas.

Estudamos as larguras 3-5, 4-6, 5-7, 6-8 e 7-9, que serão apresentadas em seguida. Antes porém, vamos comentar algo sobre os expoentes críticos ν e η . Num trabalho de Nienhuis [14], os expoentes críticos são achados exatamente como sendo funções de um parâmetro n que define a simetria do parâmetro de ordem de vários modelos magnéticos, denotada por $O(n)$. A hamiltoniana destes modelos é

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (3.1)$$

em que J é chamado de constante de troca e o spin \vec{S}_i tem n componentes espaciais ortogonais. O modelo de polímeros lineares corresponde ao limite $n \rightarrow 0$ [1, 2] (o modelo usual de Ising corresponde ao limite $n \rightarrow 1$). Os expoentes são achados através da resolução da equação

$$n = -2 \cos\left(\frac{2\pi}{t}\right), \quad (3.2)$$

com a condição $1 \leq t \leq 2$ (t é apenas um parâmetro). Como para polímeros lineares $n = 0$, a única solução para t vale $t = \frac{4}{3}$. Com o valor de t conhecido, vamos às equações que definem os expoentes críticos [14]

$$\frac{1}{\nu} = 4 - 2t, \quad (3.3)$$

e

$$2 - \frac{\eta}{2} = 1 + \frac{3}{4t} + \frac{t}{4}, \quad (3.4)$$

e obtemos, para o expoentes, os seguintes valores exatos: $\nu = \frac{3}{4}$ e $\eta = \frac{5}{24}$. Estes expoentes se aplicam, no nosso modelo, ao caso $y \rightarrow 0$. Porém, os expoentes não devem variar ao

longo da fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual, pois é esperado que ela pertença a uma mesma classe de universalidade (isto não ocorre em casos de transições especiais, como a transição de *Kosterlitz-Touless* [6]). Mas, no nosso caso, é esperado que a transição entre a fase não-polimerizada e polimerizada usual seja de segunda ordem e este tipo de transição usualmente respeita a universalidade, com raras exceções [6]). Então, ao longo de toda a fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual, os expoentes deverão ter o mesmo valor e mais, o valor dado acima. Já com relação à outra fronteira entre as fases polimerizadas, nenhum expoente é conhecido *a priori*, e então não poderemos fazer comparações, como faremos no caso da primeira fronteira. Passamos agora a apresentar os nossos resultados.

3.1 Larguras 3-5

O primeiro par por nós estudado corresponde ao par 3-5, que é o menor que pode ocorrer no nosso modelo preservando o fato de que seja possível a existência de cruzamentos. Para $L < 3$ não há como se ter uma configuração na tira em que apareça um cruzamento. Como $L = 3$ é uma largura muito pequena ainda, esperávamos que as equações de renormalização fenomenológica dessem, como resultados, estimativas bastante ruins dos pontos críticos e, conseqüentemente, o diagrama de fases mostrar-nos-ia apenas uma idéia qualitativa do comportamento correto. Estes problemas vão aparecer também nas estimativas dos expoentes críticos ν e η . O diagrama de fases para este par de larguras é mostrado na figura 3.2. Nesta figura, a região denominada NP corresponde à fase não-polimerizada, PU é a fase de polimerização usual e PD está associada com a fase de polimerização densa (com predomínio de cruzamentos). Esta simbologia será usada em todos os diagramas que serão apresentados daqui em diante. Além disso, as linhas neste diagrama e nos apresentados para os próximos pares de larguras representam apenas os pontos obtidos da resolução da equação da renormalização fenomenológica. A discussão da ordem das transições será feita após a apresentação de todos os resultados.

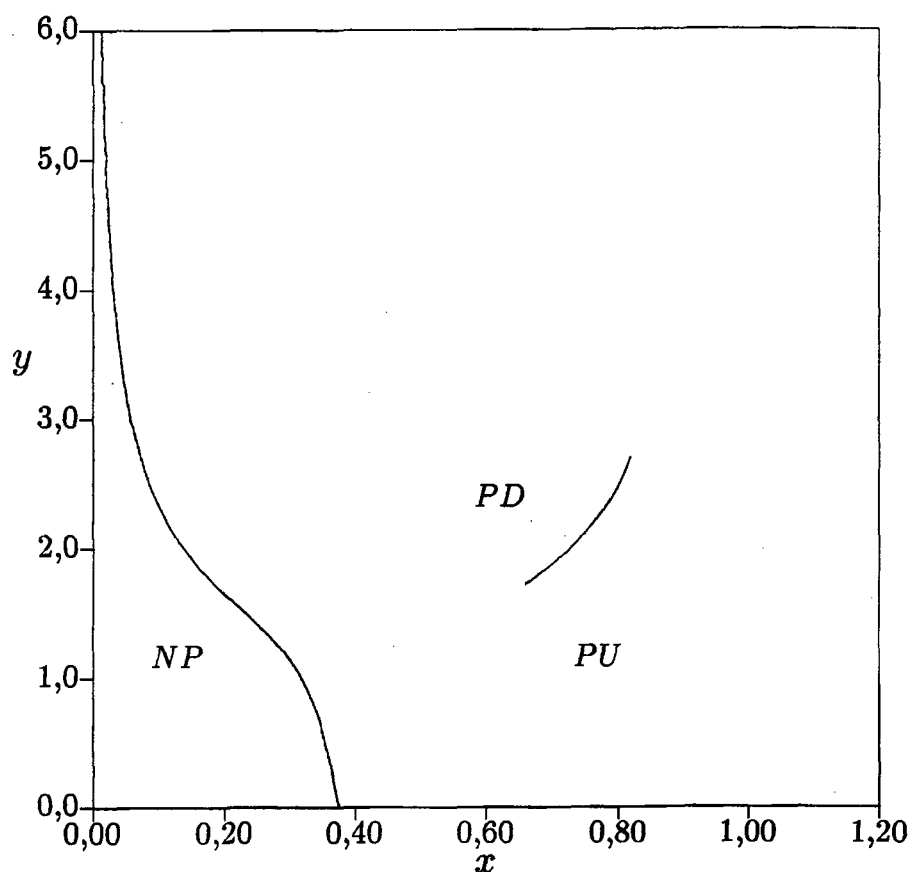


Fig. 3.2 - Diagrama de fases para as larguras 3-5.

Como já foi dito, as fronteiras de fases não ficam muito definidas. Esperamos que haja uma melhora nos diagramas com o aumento das larguras consideradas. Apesar disso, comparando-se o ponto (x_c, y_c) que corresponde a $y_c \rightarrow 0$, nota-se que o valor encontrado está relativamente próximo de resultados anteriores [15], em que é dado o valor $x_c = 0,3790523 \pm 0,0000002$. Este ponto vale $(x_c = 0,37507684, y_c = 0)$, em que y_c é exato e o erro numérico na obtenção de x_c é da ordem de 10^{-8} . O valor de ν obtido é $\nu = 0,74171865$ e para η tem-se $\eta = 0,24990425$. Os erros são da mesma ordem que o erro para x_c . Apesar deste ser o menor par de larguras, a estimativa para ν não está tão longe do valor esperado. Já no caso de η , devido ao fato da estimativa deste expoente ser muito sensível a erros de

aproximação no valor de x_c , o valor obtido não é nada bom.

No diagrama de fases, nota-se que a linha que representa a transição entre as fases polimerizadas não se une a outra fronteira de fases. Isto ocorre por um motivo inerente ao método de renormalização fenomenológica:

- Para usar as equações de renormalização fenomenológica, devemos conhecer os dois maiores autovalores da matriz de transferência. Pode-se dizer que os autovalores estão associados às fases, representando-as.
- Quando escrevemos a matriz de transferência consideramos que o polímero deveria atravessar toda a tira, começando pela origem (que estava à esquerda) e terminando no infinito (a tira foi considerada como tendo comprimento infinito). Partindo desta suposição, escrevemos todos os estados possíveis que poderiam existir na tira e achamos a matriz de transferência.
- Porém, existe mais uma possibilidade para as configurações que o polímero pode assumir: corresponde à tira vazia, ou seja, nenhum polímero atravessando a rede. Esta configuração é característica da fase não-polimerizada e é a que ocorre na região NP do diagrama acima e dos que serão apresentados em seguida.
- A matriz de transferência completa teria, então, mais uma linha e uma coluna para representar esta possibilidade.
- Por que isto não é relevante? Como a configuração acrescentada corresponde à rede vazia, o elemento de matriz $\langle 0|T^c|0\rangle$ vale 1. Aqui, T^c é a matriz de transferência completa e o 0 está associado com a configuração vazia. Ele tem este valor por que

não se pode por nenhuma ligação entre duas colunas se queremos ter a rede vazia. Os outros elementos que envolvem o estado vazio, $\langle 0|T^c|i\rangle$ e $\langle i|T^c|0\rangle$, $i = 1, N_S$ onde N_S é o número total de estados da matriz de transferência que nós definimos no capítulo 1, valem 0. Ou seja, a matriz T^c é uma matriz bloco-diagonal, em que um bloco vale 1 (e tem autovalor 1) e o outro bloco é a matriz de transferência já conhecida. Temos então que encontrar somente os autovalores da matriz T , pois já sabemos o outro autovalor da matriz T^c .

- Sabendo que um autovalor vale 1, e também que devemos comparar sempre os dois maiores autovalores, vai acontecer o seguinte: na fronteira entre as fases polimerizadas, nós comparamos os autovalores associados com estas fases. À medida que caminhamos na fronteira na direção de x decrescente, um dos autovalores de uma das fases fica menor que 1. Então, não podemos mais comparar o outro autovalor com este e sim com o 1 que vem da fase não-polimerizada, ou seja, a fronteira não é mais a mesma, sendo agora a fronteira não-polimerizada-polimerizada. O que se espera é que, com o aumento de L , a fronteira entre as fases polimerizadas se aproxime cada vez mais da fronteira não-polimerizada-polimerizada, sendo que no limite de sistema infinito elas deveriam juntar-se. Esta tendência de fato ocorre, como poderá ser observado nos próximos diagramas de fases.

Com relação aos expoentes para a fronteira entre as fases polimerizadas comum e densa (a qual chamaremos de segunda fronteira, em oposição à fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada, que será denominada primeira fronteira), nós optamos por fazer comentários sobre eles após apresentarmos todos os diagramas de fases obtidos.

3.2 Larguras 4-6

O próximo par de larguras estudado corresponde ao par 4-6. Estas larguras são um pouco maiores que as anteriores e então deveria haver uma certa melhoria nos resultados obtidos para o diagrama de fases e para os expoentes críticos. Porém, a largura 4 ainda pode ser considerada muito pequena (ela permite a existência de apenas um cruzamento por coluna da rede na construção da matriz de transferência) e esta melhoria não ocorre no que se refere à segunda fronteira, como pode ser visto na figura 3.3 que apresenta o diagrama de fases para o par 4-6, e na figura 3.4, onde comparamos as larguras 3-5 com 4-6.

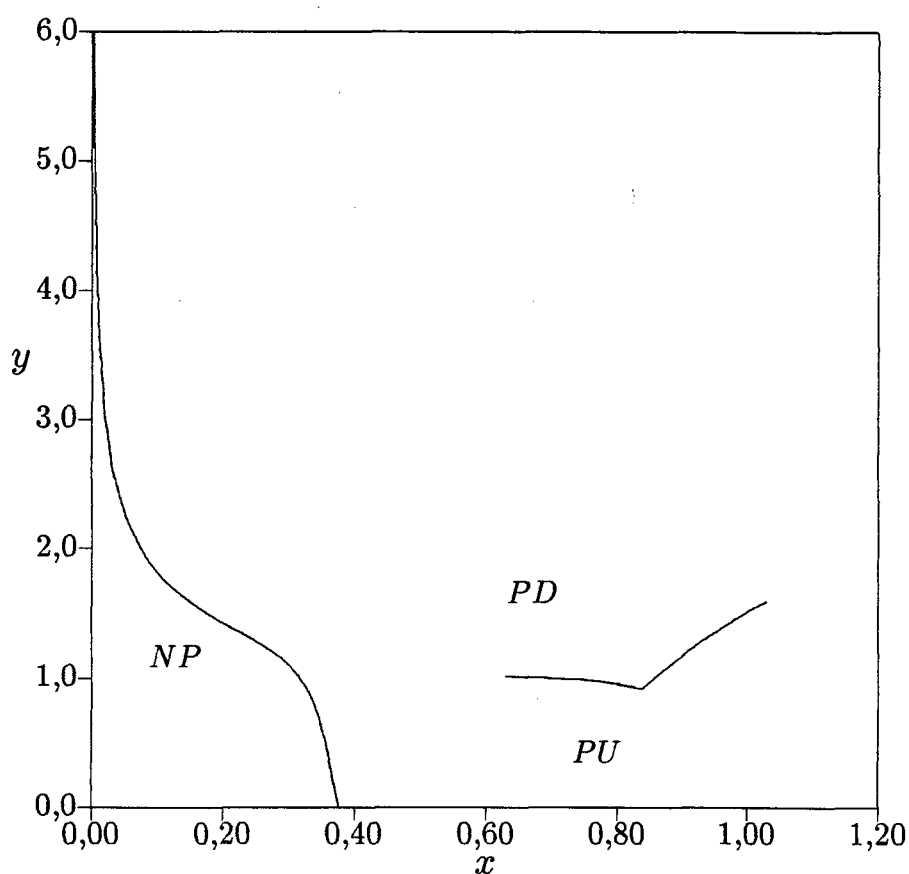


Fig. 3.3 - Diagrama de fases para as larguras 4-6.

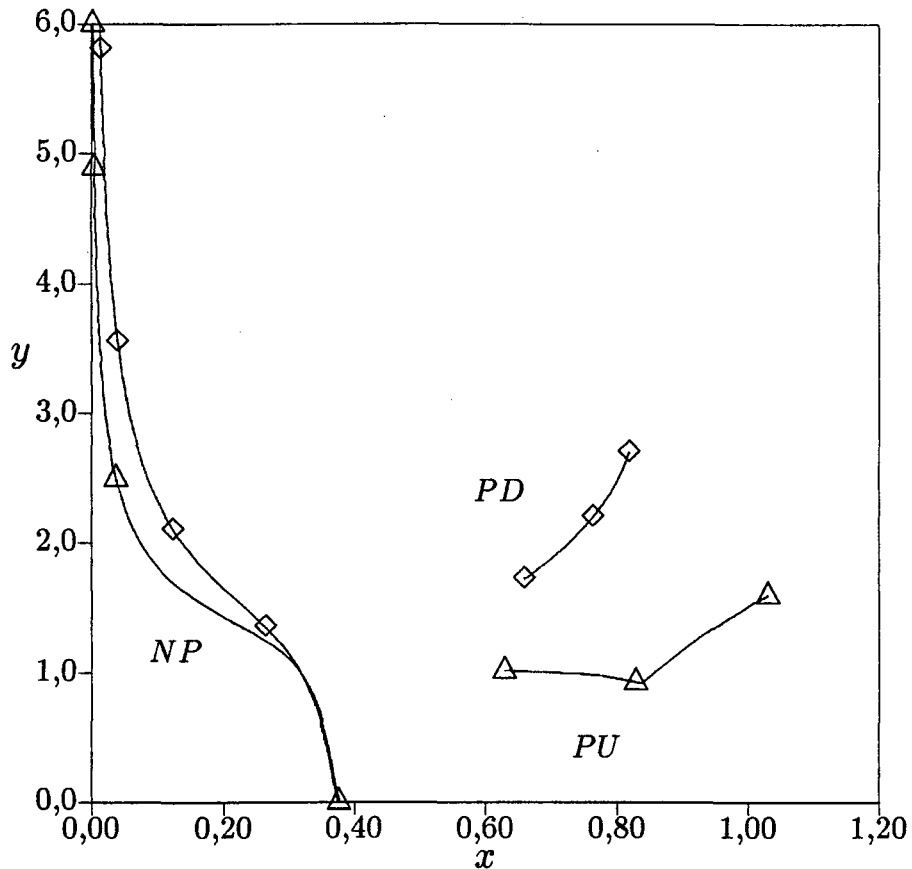


Fig. 3.4 - Comparação entre os diagramas de fases para as larguras 3-5 (◇) e 4-6 (△).

Como se nota da figura 3.4, a primeira fronteira para larguras 4-6 está relativamente próxima daquela para larguras 3-5. Porém, no caso da segunda fronteira, o seu comportamento para os dois pares de larguras é muito diferente. A cúspide que aparece no par 4-6 é causada por uma mudança no bloco da matriz de transferência do qual vem o segundo maior autovalor, correspondendo então a dois autovalores em blocos diferentes (o maior autovalor vem sempre do mesmo bloco). O que acontece é que, numa certa região, um dos blocos da matriz de transferência fornece o segundo maior autovalor que é usado nas equações de renormalização fenomenológica. Contudo, num outro bloco existe outro autovalor que começa se tornar da ordem de grandeza deste até que, num certo valor de

(x, y) , este autovalor fica maior que o primeiro e, então, como temos sempre que tomar os dois maiores autovalores, devemos agora utilizar o autovalor que está no outro bloco. Como eles não necessariamente precisam se comportar da mesma forma em função de x e y , haverá uma alteração na forma da fronteira, que é o que aparece na figura 3.4. Entretanto, com o aumento das larguras consideradas estas singularidades tornar-se-ão menos pronunciadas, o que de fato ocorre, como poderá ser notado observando-se os próximos diagramas de fases. No caso da primeira fronteira, o bloco do qual vêm os autovalores é sempre o mesmo e, portanto, não aparecerão singularidades nesta região.

O valor de x_c para $y \rightarrow 0$ é $x_c = 0,37729128$, concordando novamente com resultados anteriores. Para os expoentes, temos $\nu = 0,74621455$ e $\eta = 0,23256691$. Novamente, η ainda está longe do valor esperado.

3.3 Larguras 5-7

O diagrama de fases para este par de larguras é mostrado na figura 3.5 abaixo.

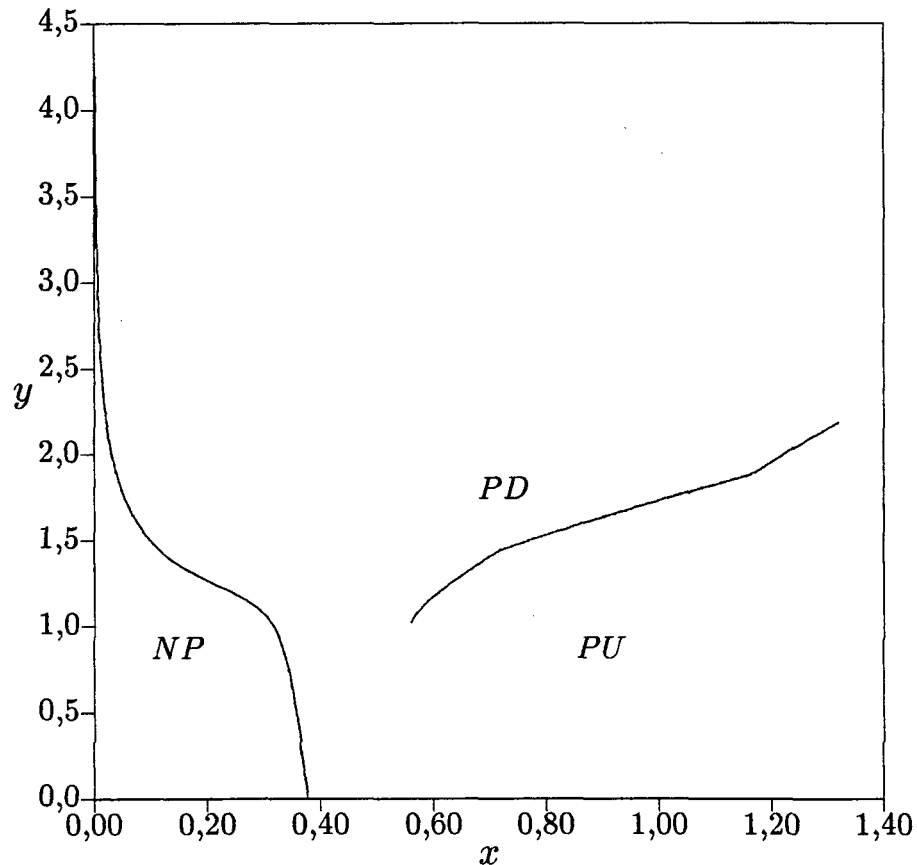


Fig. 3.5 - Diagrama de fases para as larguras 5-7.

Como se esperava, a segunda fronteira apresenta-se mais regular. Porém, ainda precisamos observar os próximos diagramas para larguras maiores para nos certificar que a fronteira vai se comportar monotonicamente ou vai oscilar em torno das já mostradas. É interessante notar a região que vai de $x \cong 0,72$ até $x \cong 1,14$. Nestes pontos, a fronteira apresenta concavidade inicialmente para baixo e depois para cima. O ponto x_c para $y = 0$

vale $x_c = 0,37818587$, $\nu = 0,74825262$ e $\eta = 0,22354016$. Como acontece para as larguras menores, há uma excelente concordância com resultados anteriores no que se refere a x_c e ν [16]. Não existem, segundo nosso conhecimento, resultados numéricos anteriores para η com os quais nós possamos fazer comparações. Entretanto, observando-se a seqüência dos valores, nota-se que estes estão se aproximando do valor esperado $\eta = \frac{5}{24}$. Também deve ser notado que a fronteira entre as fases polimerizadas aproxima-se mais da primeira fronteira, como pode ser visto na figura 3.6, em que é mostrada uma comparação entre os três pares de larguras até agora tratados.

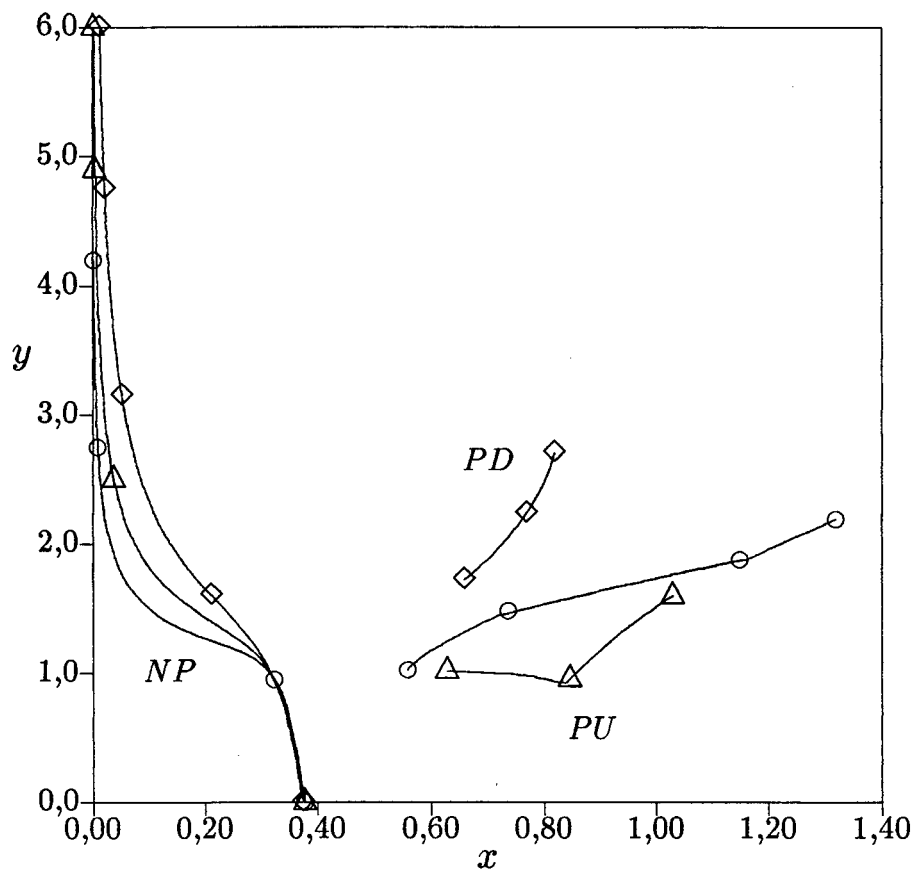


Fig. 3.6 - Comparação entre os diagramas de fases para as larguras 3-5 (∇), 4-6 (\triangle) e 5-7 (\circ).

3.4 Larguras 6-8

Na figura 3.7 abaixo é mostrado o diagrama de fases para as larguras 6-8.

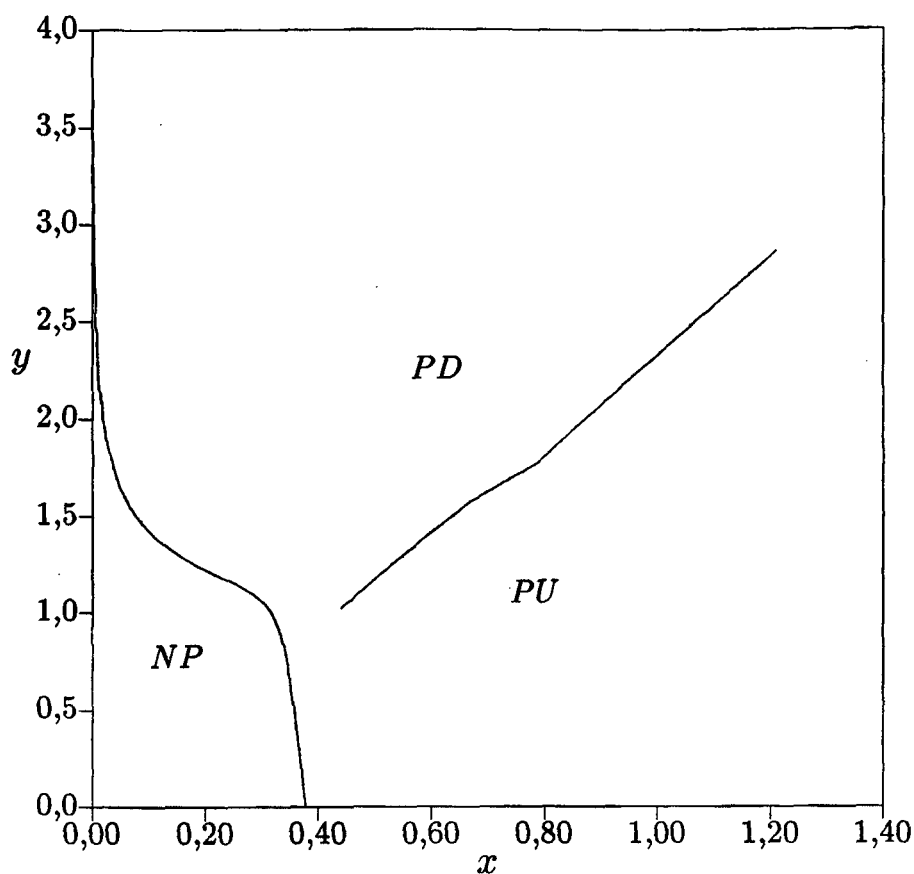


Fig. 3.7 - Diagrama de fases para as larguras 6-8.

Como acontece no caso 5-7, a segunda fronteira novamente se aproxima mais da primeira, mostrando um comportamento mais suave, mas apresentando ainda uma região com um comportamento singular. Neste caso, a fronteira “dobra” para cima em $x \cong 0,77$ e não volta a virar para baixo. A região em torno de $x = 0,70$ não representa uma singularidade. A fronteira encurva-se suavemente para baixo e não apresenta uma cúspide. Este comportamento é diferente do que ocorre na fronteira anterior, em que havia

duas singularidades na fronteira. Isto pode ser visto como sendo um reflexo da paridade das larguras, pois o par 4-6 também apresenta apenas uma cúspide. Quando falarmos sobre os resultados obtidos para os expoentes para esta fronteira a influência destas singularidades tornar-se-á mais clara. Com relação à primeira fronteira, nota-se que ela é monotônica, não havendo nenhum comportamento anômalo. Calculando, como sempre fazemos, o valor de x_c para $y = 0$ temos $x_c = 0,37857597$, sendo que os expoentes valem $\nu = 0,74920720$ e $\eta = 0,21867484$. Observa-se que o expoente ν está muito próximo do valor esperado $\nu = \frac{3}{4}$ enquanto que a estimativa para η já está um pouco melhor. Ao fazermos a extrapolação para o limite de sistema bidimensional, esperamos que η aproxime-se bastante do valor esperado.

Na figura 3.8 comparamos todas as larguras até agora mostradas.

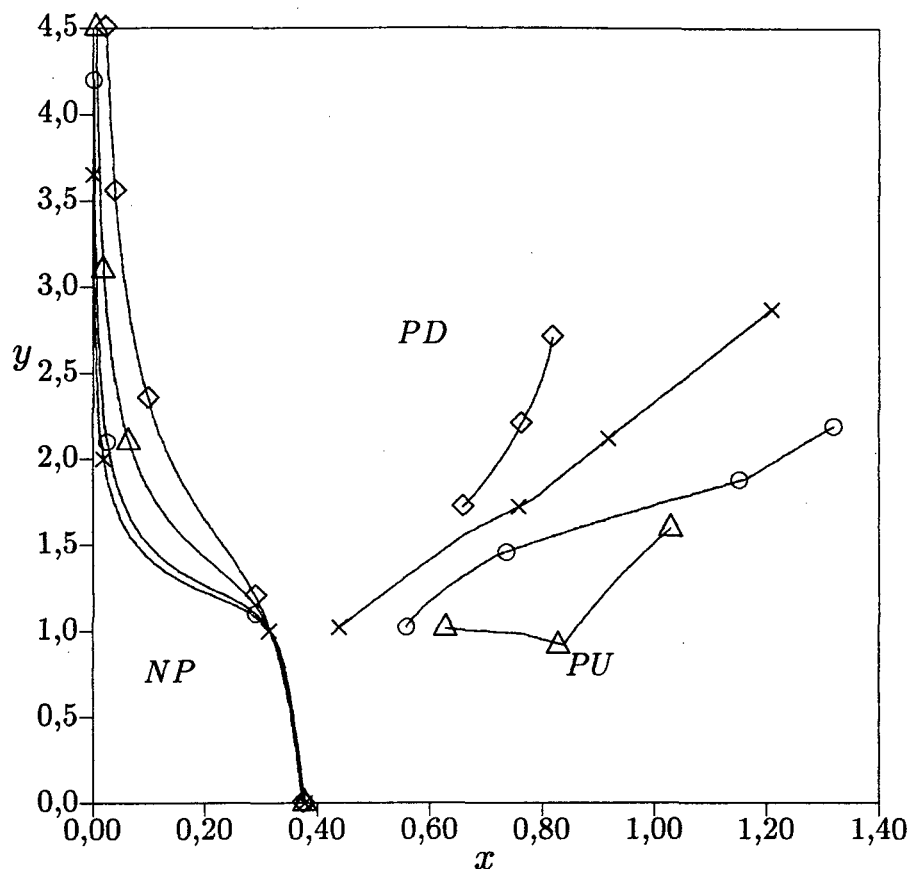


Fig. 3.8 - Comparação entre os diagramas de fases para as larguras 3-5 (◇), 4-6 (△), 5-7 (○) e 6-8 (×).

Como pode ser visto da comparação acima, a segunda fronteira para as larguras 5-7 e 6-8 parece exibir uma certa tendência no seu comportamento com valores crescentes de L . Com relação à primeira fronteira, não ocorrem problemas. Ela continua tendo um comportamento monotônico. Na próxima seção, apresentaremos o último par de larguras por nós estudado, correspondendo às larguras 7-9.

3.5 Larguras 7-9

O diagrama de fases para o último par de larguras por nós estudado, o par 7-9, é mostrado na figura 3.9 abaixo:

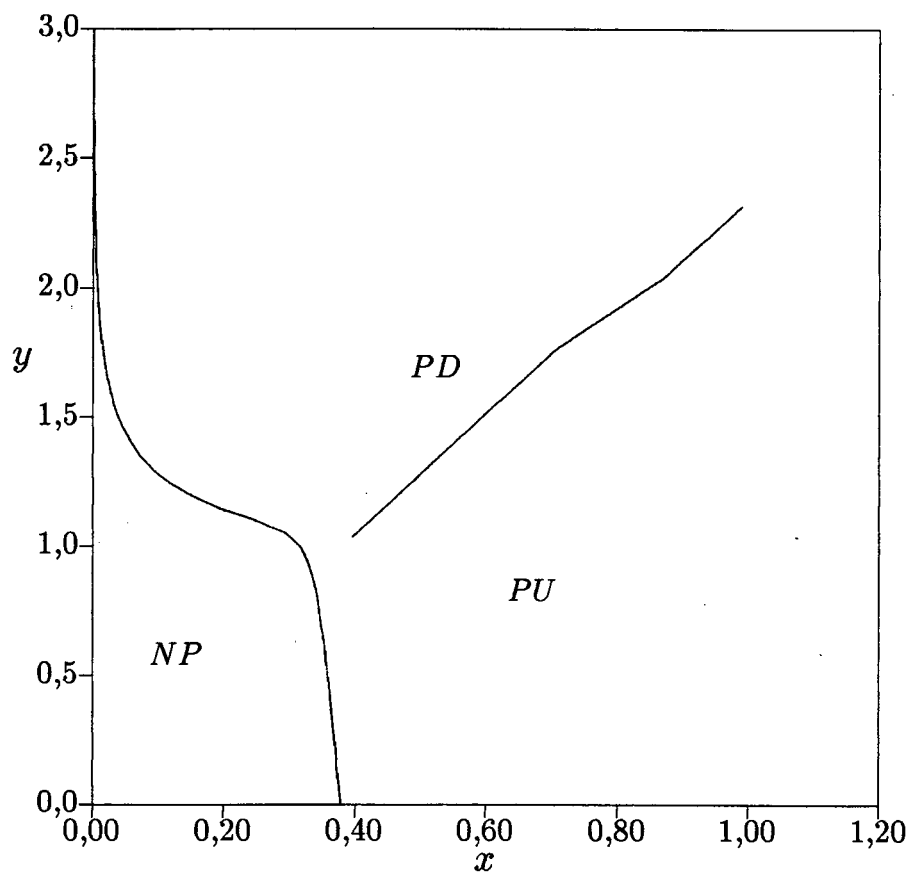


Fig. 3.9 - Diagrama de fases para as larguras 7-9.

Como pode ser visto, a singularidade na segunda fronteira está muito menor, como era esperado. A região singular vai de $x \cong 0,72$ até $x \cong 0,86$, sendo bem menor que no caso 5-7, mas apresentando o mesmo comportamento: primeiro uma virada para baixo e depois uma para cima, permanecendo praticamente linear após a segunda

cúspide. O valor de x_c para $y = 0$ vale $x_c = 0,37876452$, enquanto que os expoentes valem $\nu = 0,74966781$ e $\eta = 0,21585219$.

Na figura 3.10 apresentamos os diagramas de fases para todas as larguras por nós estudadas. Nesta figura nota-se claramente a tendência a um comportamento monotônico que começa a aparecer na segunda fronteira com o aumento do tamanho das tiras. Infelizmente, por motivos computacionais, não foi possível para nós estudar larguras maiores.

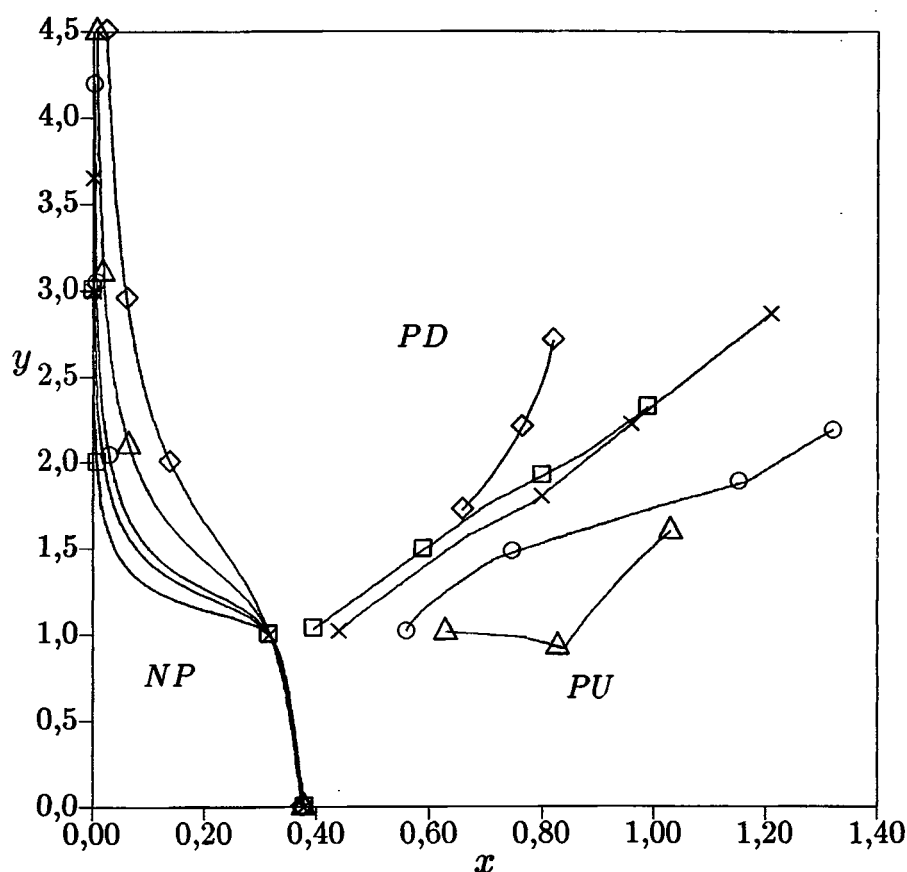


Fig. 3.10 - Comparação entre os diagramas de fases para as larguras 3-5 (\diamond), 4-6 (\triangle), 5-7 (\circ), 6-8 (\times) e 7-9 (\square).

3.6 Discussão da Primeira Fronteira

Um resumo dos resultados obtidos para a primeira fronteira é apresentado na tabela 3.1 abaixo, na qual também são mostrados os resultados para $y_c = 0, 1$ como prova da universalidade do comportamento dos expoentes críticos sobre esta fronteira.

Tab. 3.1 - Resumo dos resultados obtidos para a primeira fronteira.

L	L'	y_c	x_c	ν	η	y_c	x_c	ν	η
3	5	0	0,37507684	0,74171865	0,24990425	0,1	0,37122781	0,73382196	0,26075283
4	6	0	0,37729128	0,74621455	0,23256691	0,1	0,37335255	0,73836657	0,24385788
5	7	0	0,37818587	0,74825262	0,22354016	0,1	0,37426659	0,74085221	0,23446735
6	8	0	0,37857597	0,74920720	0,21867484	0,1	0,37469838	0,74237291	0,22897402
7	9	0	0,37876452	0,74966781	0,21585220	0,1	0,37492728	0,74340778	0,22547197

Resta agora fazermos a extrapolação dos resultados para o limite $L \rightarrow \infty$. Para isso, utilizamos o algoritmo *VBS*, como exposto em [17]. Uma observação deve ser feita aqui. A equação que define o expoente η , que é

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

pressupõe que o valor de x_c utilizado no cálculo do comprimento de correlação seja aquele que corresponde ao sistema bidimensional. Então, estritamente falando, não devemos extrapolar os valores de η obtidos acima pois eles foram calculados usando o x_c estimado para cada par

de larguras, mas sim extrapolar primeiro a atividade x crítica e depois refazer os cálculos para cada largura. Agora sim podemos extrapolar a seqüência de estimativas de η obtidas e encontrar finalmente o expoente para o sistema bidimensional. A tabela 3.2 apresenta os valores extrapolados para x_c e ν , para os valores de $y = 0$ e $y = 0,1$.

Tab. 3.2 - Extrapolações de x_c e ν para o sistema bidimensional.

y_c	x_c	ν
0	$0,379047 \pm 0,000006$	$0,75003 \pm 0,00005$
0,1	$0,375353 \pm 0,000003$	$0,751 \pm 0,001$
0	$0,3790523 \pm 0,0000002$	$\frac{3}{4}$

Como se pode observar da tabela, a estimativa de x_c para $y = 0$ concorda bem com resultados anteriores [15] e o expoente ν também está de acordo com o valor esperado $\nu = \frac{3}{4}$. Além disso, esta fronteira respeita a universalidade em relação a ν , como é notado facilmente. A tabela 3.3 mostra os valores de η calculados usando os valores de x_c extrapolados acima.

Tab. 3.3 - Valores de η obtidos utilizando os x_c extrapolados da tabela 3.2.

L	3	4	5	6	7	8	9
$\eta (y_c = 0)$	0,23303940	0,22155235	0,21624627	0,21358079	0,21209765	0,21119338	0,21060120
$\eta (y_c = 0,1)$	0,24301292	0,23109774	0,22507866	0,22173087	0,21966981	0,21829716	0,21733328

Utilizando os valores de η acima, podemos fazer a extrapolação e então obtemos os valores deste expoente para o sistema bidimensional, que são apresentados na tabela 3.4 abaixo:

Tab. 3.4 - Valores de η obtidos para o sistema bidimensional.

y_c	η
0	$0,2084 \pm 0,0004$
0,1	$0,212 \pm 0,004$
0	$\frac{5}{24} = 0,208333\dots$

Novamente, a concordância com o valor esperado $\eta = \frac{5}{24}$ é muito boa. Neste caso também ocorre o problema de que, com o aumento de y , a estimativa fica menos precisa. Além disso, pela definição de η , nota-se que este expoente é muito sensível aos erros cometidos na estimativa de x_c , pois o comprimento de correlação é calculado nesta estimativa. No caso de ν , isto também ocorre, mas numa intensidade bem menor, pois este é calculado em termos de derivadas numéricas e o algoritmo para calculá-las absorve parcialmente o erro. Finalizando, podemos observar que, como ocorre com ν , η também é constante ao longo da fronteira, sendo consistente com a universalidade, como decorre dos dados mostrados acima.

3.7 Discussão da Segunda Fronteira

Tendo encerrado a discussão sobre a primeira fronteira, partiremos agora para os resultados obtidos para a segunda. Antes, porém, devemos esclarecer a natureza das fases que demarcam esta fronteira. Já foi dito que estas fases são a fase polimerizada usual e a fase polimerizada densa, ou saturada, que seria caracterizada por uma predominância de cruzamentos. Mas, o que isto significa? Para compreender que existem duas fases polimerizadas e que elas são distintas, nós podemos calcular a densidade de ligações simples (ρ_x) e a densidade de cruzamentos (ρ_y) para as várias larguras estudadas para alguns valores de x fixos enquanto variamos y através das duas fases polimerizadas. Para isto, partimos do seguinte:

$$\rho_x = \frac{\langle N_x \rangle}{N}, \quad (3.5)$$

e

$$\rho_y = \frac{\langle N_y \rangle}{N}, \quad (3.6)$$

que são as definições estatísticas usuais para qualquer densidade. Os valores médios de N_x e N_y para uma rede de N sítios estão relacionados à função-partição (equação 2.2) por

$$\langle N_x \rangle_N = \frac{\sum_{N_x, N_y=0}^N N_x x^{N_x} y^{N_y} \Gamma(N_x, N_y; N)}{\sum_{N_x, N_y=0}^N x^{N_x} y^{N_y} \Gamma(N_x, N_y; N)} = \frac{\sum_{N_x, N_y=0}^N N_x x^{N_x} y^{N_y} \Gamma(N_x, N_y; N)}{\mathcal{Z}_N}, \quad (3.7)$$

e

$$\langle N_y \rangle_N = \frac{\sum_{N_x, N_y=0}^N N_y x^{N_x} y^{N_y} \Gamma(N_x, N_y; N)}{\sum_{N_x, N_y=0}^N x^{N_x} y^{N_y} \Gamma(N_x, N_y; N)} = \frac{\sum_{N_x, N_y=0}^N N_y x^{N_x} y^{N_y} \Gamma(N_x, N_y; N)}{\mathcal{Z}_N}. \quad (3.8)$$

Das equações acima é fácil ver que

$$\langle N_x \rangle_N = x \frac{\partial}{\partial x} \ln \mathcal{Z}_N, \quad (3.9)$$

e também

$$\langle N_y \rangle_N = y \frac{\partial}{\partial y} \ln \mathcal{Z}_N. \quad (3.10)$$

Adaptando a equação 1.10 para o nosso caso vemos que, numa tira de largura L e N sítios, seu comprimento é $M = \frac{N}{L}$. Lembrando que a matriz de transferência dá conta de L sítios por coluna, a função-partição fica

$$\mathcal{Z}_N = \sum_i \lambda_i^M = \sum_{i \neq 0} \lambda_0^M \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^M \right].$$

onde λ_0 é o maior autovalor. Tomando o logaritmo da expressão acima, temos

$$\ln \mathcal{Z}_N = M \ln \lambda_0 + \ln \sum_{i \neq 0} \left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^M \right]. \quad (3.11)$$

Para tomar o limite termodinâmico de forma a obter uma tira de largura L e comprimento infinito, idêntica às tiras que foram por nós consideradas na resolução do modelo, devemos ter $M \rightarrow \infty$ (e portanto $N \rightarrow \infty$), ou seja,

$$\ln \mathcal{Z} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \mathcal{Z}_N = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M}{ML} \ln \lambda_0 = \frac{1}{L} \ln \lambda_0. \quad (3.12)$$

De posse disto, voltamos às equações 3.9 e 3.10, já considerando o limite termodinâmico, obtendo

$$\langle N_x \rangle = \frac{N}{L} x \frac{\partial}{\partial x} \ln \lambda_0 = \frac{N}{L} \frac{x}{\lambda_0} \frac{\partial \lambda_0}{\partial x}, \quad (3.13)$$

e

$$\langle N_y \rangle = \frac{N}{L} y \frac{\partial}{\partial y} \ln \lambda_0 = \frac{N}{L} \frac{y}{\lambda_0} \frac{\partial \lambda_0}{\partial y}. \quad (3.14)$$

Portanto, as densidades para as tiras ficam, no limite termodinâmico,

$$\rho_x = \frac{\langle N_x \rangle}{N} = \frac{1}{L} \frac{x}{\lambda_0} \frac{\partial \lambda_0}{\partial x}, \quad (3.15)$$

e

$$\rho_y = \frac{\langle N_y \rangle}{N} = \frac{1}{L} \frac{y}{\lambda_0} \frac{\partial \lambda_0}{\partial y}. \quad (3.16)$$

Agora, utilizaremos as equações acima para calcular as densidades de ligações e de cruzamentos nas tiras de largura L que foram estudadas. Devemos ter em mente que o sistema bidimensional infinito é obtido quando consideramos, além do limite $M \rightarrow \infty$, que nos deixa com uma tira infinita de largura L , o limite de $L \rightarrow \infty$, o que nos dá o modelo na rede quadrada, como já foi definido. Poderemos, desse modo, observar qualitativamente a diferença entre as duas fases polimerizadas. Optamos por estudar os pontos $x = 1,0$ e $x = 0,4$, que são, respectivamente, o maior e o menor valores de x obtidos para a fronteira para o par 7-9. Isto nos dará também uma idéia dos tipos de transição que ocorrem ao longo desta fronteira. Nas figs. 3.11 e 3.12 apresentamos, respectivamente, gráficos do número médio de ligações e de cruzamentos por coluna, $\langle N_x^c \rangle = \frac{\langle N_x \rangle}{M}$ e $\langle N_y^c \rangle = \frac{\langle N_y \rangle}{M}$ para todas as larguras estudadas, em função de y para $x = 1,0$. Com isto, poderemos ver claramente o que ocorre quando estamos atravessando as fases polimerizadas e verificar o tipo de comportamento em cada uma delas. Como já foi dito, esperamos que a fase polimerizada densa seja caracterizada por uma saturação na densidade de cruzamentos. Nestas figuras é indicado o valor de y pertencente à fronteira de fases para o par 7-9, o maior estudado, correspondente a $x = 1,0$, para efeito de comparação ($y = 2,33806802$).

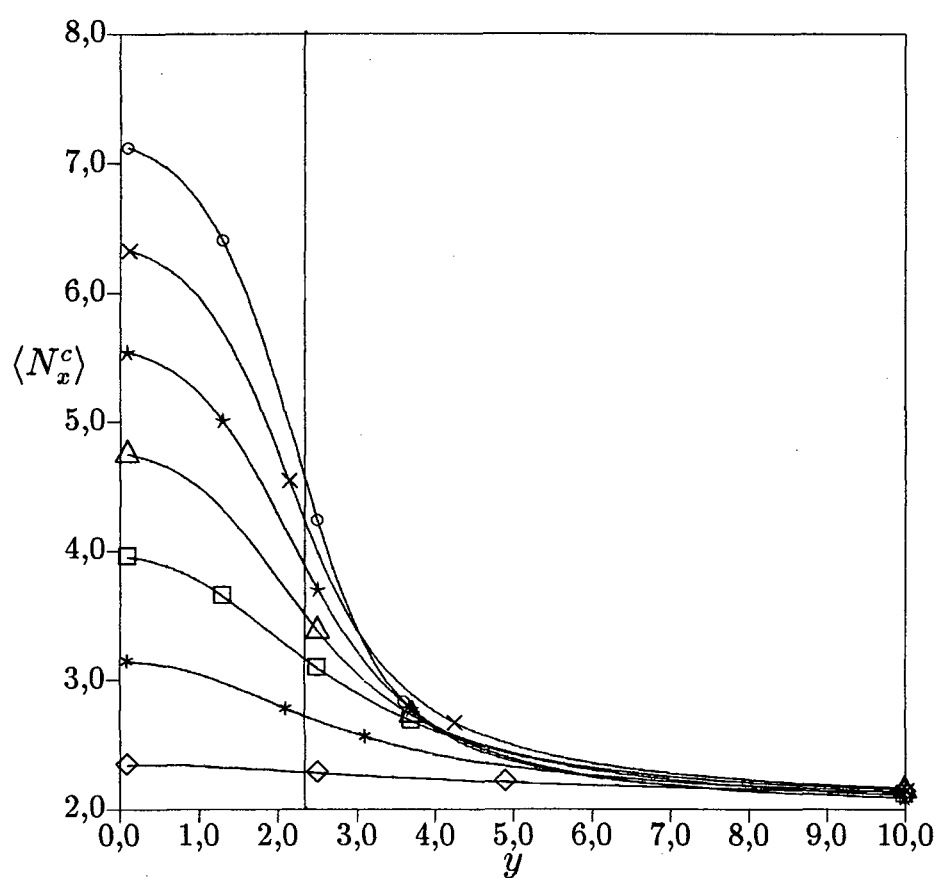


Fig. 3.11 - Gráfico do número médio de ligações por coluna $\langle N_x^c \rangle$ para as larguras 3 (\diamond), 4 (*), 5 (\square), 6 (\triangle), 7 (*), 8 (\times) e 9 (\circ). A linha vertical indica $y_c = 2,33806802$ para $x_c = 1,0$.

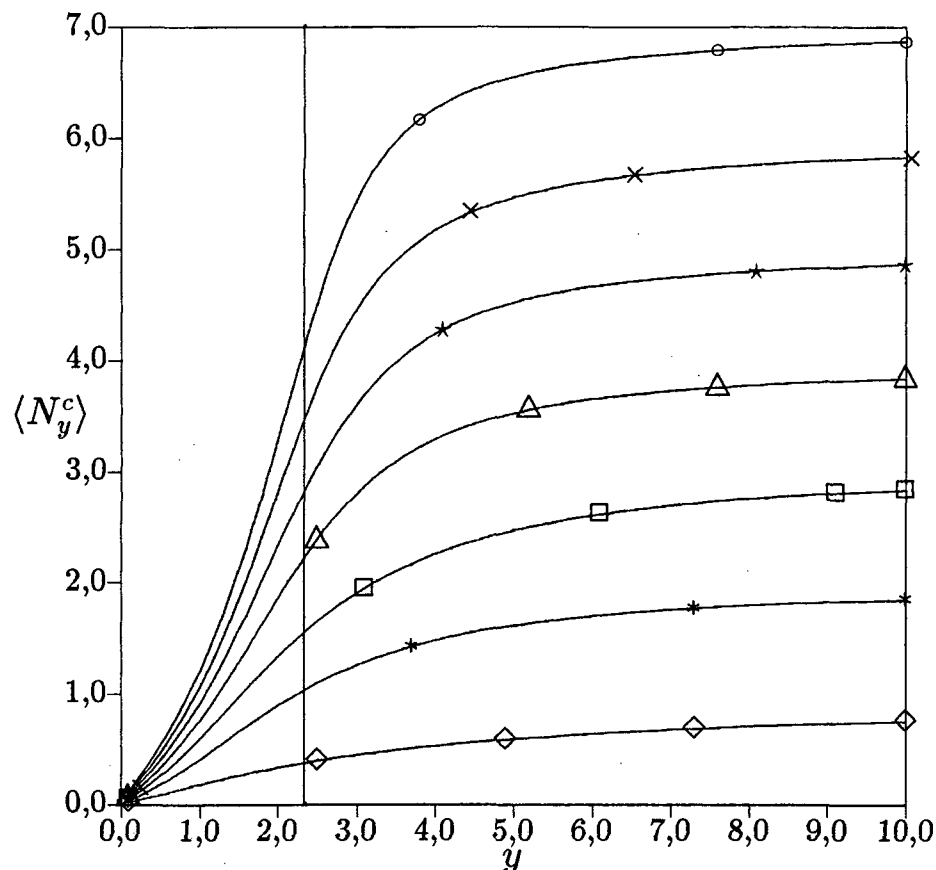


Fig. 3.12 - Gráfico do número médio de cruzamentos por coluna $\langle N_y^c \rangle$ para as larguras 3 (◇), 4 (*), 5 (□), 6 (△), 7 (☆), 8 (×) e 9 (○). A linha vertical indica $y_c = 2,33806802$ para $x_c = 1,0$.

Das figuras anteriores, pode-se ver claramente que ocorre a formação de um patamar de saturação no número médio de ligações e de cruzamentos por coluna quando estamos na fase polimerizada densa, indicando a diferença que existe entre esta fase e a fase polimerizada usual. Para $\langle N_x^c \rangle$, a saturação tende a $\langle N_x^c \rangle = 2$ para todas as larguras, enquanto que no caso do número médio de cruzamentos por coluna, a saturação tende a $\langle N_y^c \rangle = L - 2$, quando $y \rightarrow \infty$. Além disso, observa-se também que, apesar de o começo da formação do patamar de saturação ocorrer quando já estamos dentro da fase polimerizada densa, ele acontece cada vez mais próximo à fronteira, sugerindo que no sistema bidimensional infinito ele se verifica realmente na fronteira entre as fases polimerizadas.

Após o cálculo de $\langle N_x^c \rangle$ e $\langle N_y^c \rangle$ apresentamos, nas figs. 3.13 e 3.14, as densidades de ligações e de cruzamentos, respectivamente, que são obtidas daqueles através de $\rho_x = \frac{\langle N_x^c \rangle}{L}$ e $\rho_y = \frac{\langle N_y^c \rangle}{L}$

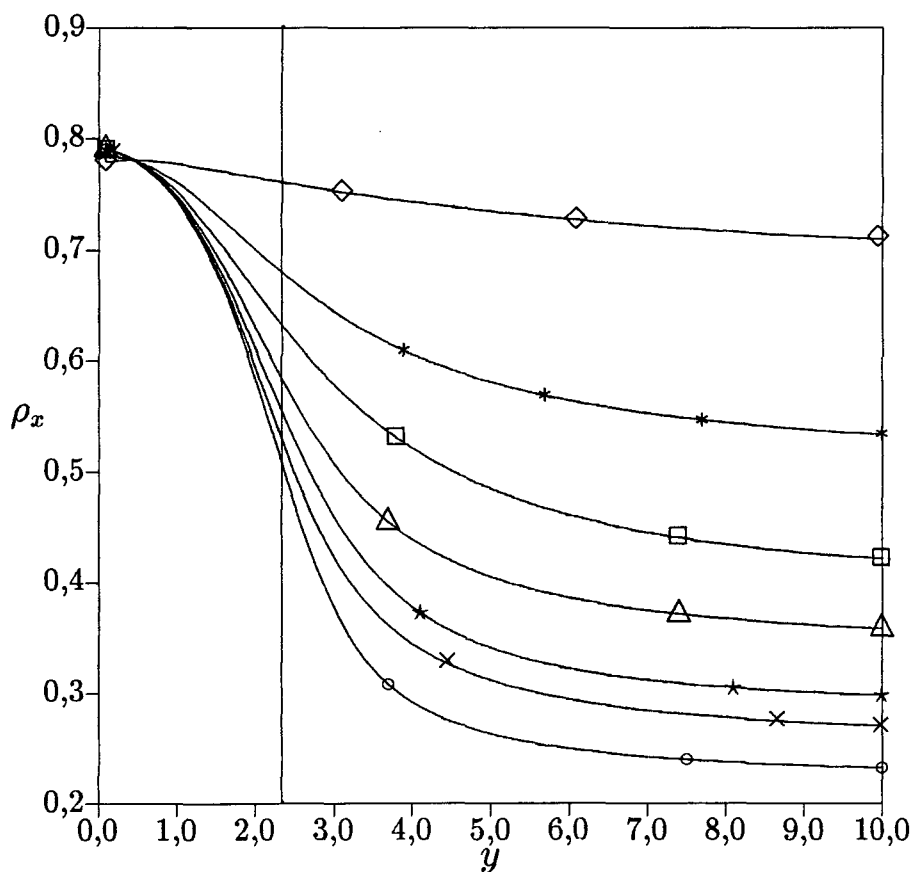


Fig. 3.13 - Gráfico da densidade de ligações ρ_x para as larguras 3 (◇), 4 (*), 5 (□), 6 (△), 7 (×), 8 (×) e 9 (○). A linha vertical indica $y_c = 2,33806802$ para $x_c = 1,0$.

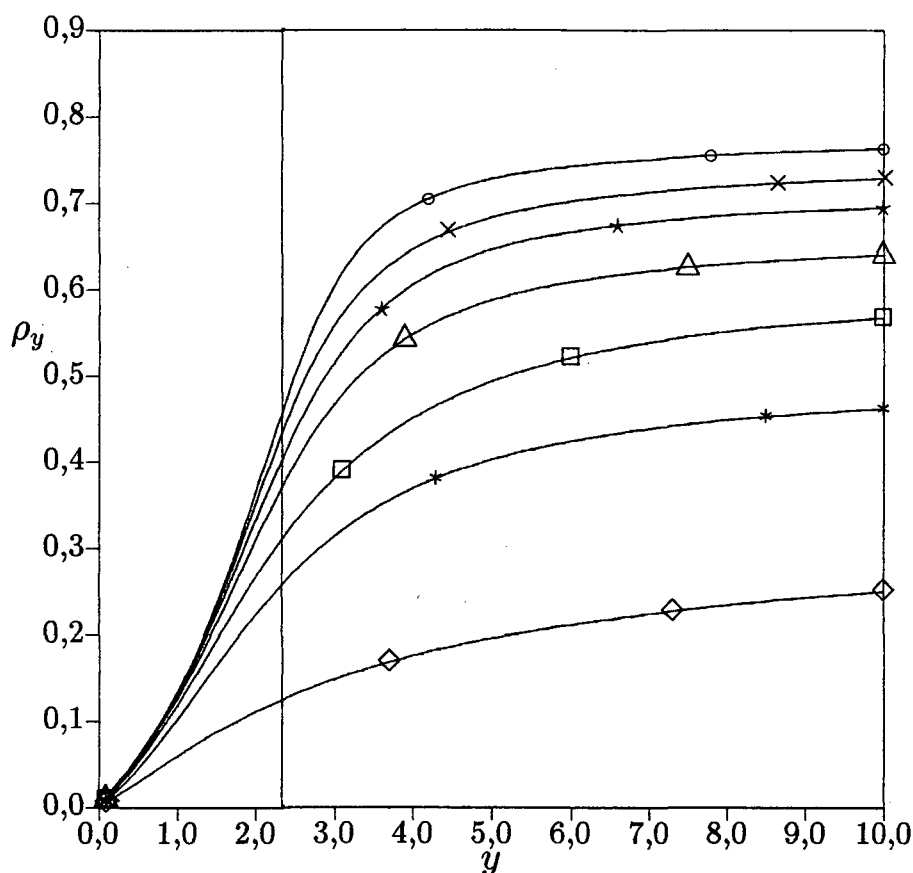


Fig. 3.14 - Gráfico da densidade de cruzamentos ρ_y para as larguras 3 (◇), 4 (*), 5 (□), 6 (△), 7 (☆), 8 (×) e 9 (○). A linha vertical indica $y_c = 2,33806802$ para $x_c = 1,0$.

Pode-se agora tentar mostrar a existência das duas fases polimerizadas para o sistema bidimensional infinito fazendo-se uma extrapolação dos dados obtidos para as densidades de ligações e de cruzamentos nas tiras de várias larguras, e comparar com os resultados acima. Entretanto, para que se possa realizar a extrapolação, os dados a serem extrapolados têm que apresentar uma tendência monotônica. Da observação das figs. 3.10, 3.13 e 3.14, notamos que as fronteiras de fases entre as fases polimerizadas apresentam um comportamento que depende da paridade das larguras comparadas. Para larguras ímpares, ocorrem duas cúspides na fronteira, enquanto que nas pares aparece somente uma. Com relação às densidades, figs. 3.13 e 3.14, também observa-se que, se considerarmos todas as

larguras ao mesmo tempo, elas não se comportam de maneira monotônica. Porém, levando em conta apenas a seqüência de larguras pares ou ímpares, nota-se que há um comportamento monotônico. Isto nos deixa com quatro dados para as larguras ímpares (larguras 3, 5, 7 e 9) e três para as larguras pares (larguras 4, 6 e 8). Estas seqüências de dados são apresentadas nas figs. 3.15 a 3.18 abaixo.

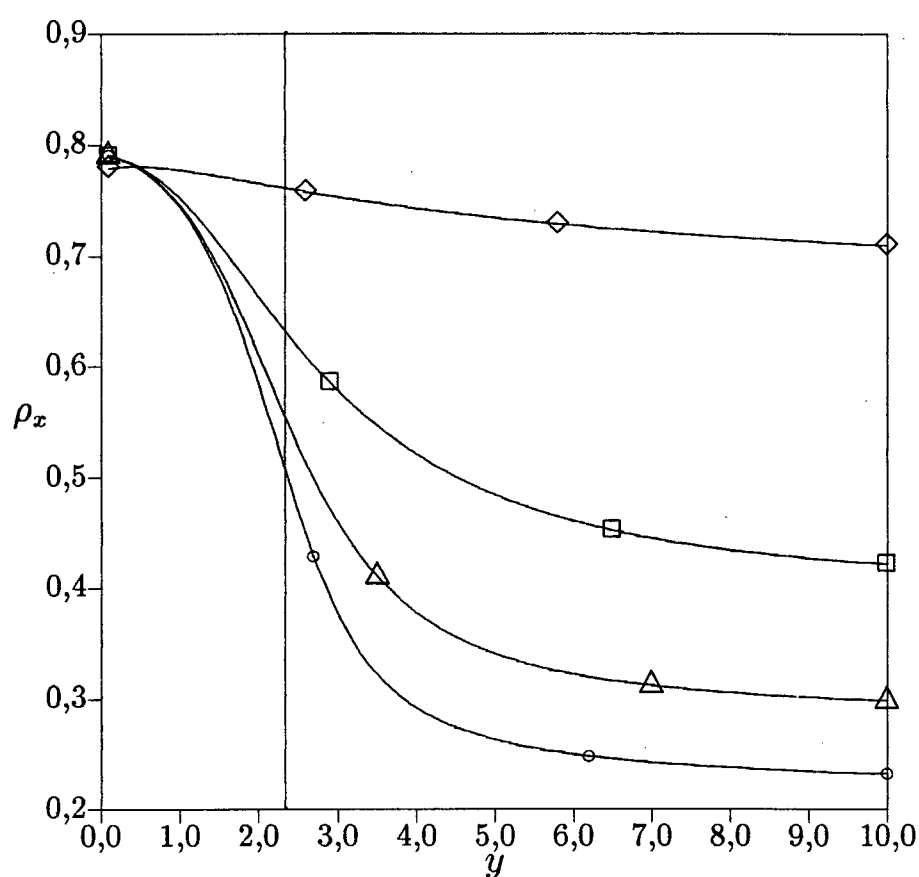


Fig. 3.15 - Gráfico da densidade de ligações ρ_x para as larguras 3 (\diamond), 5 (\square), 7 (\triangle) e 9 (\circ).
A linha vertical indica $y_c = 2,33806802$ para $x_c = 1,0$.

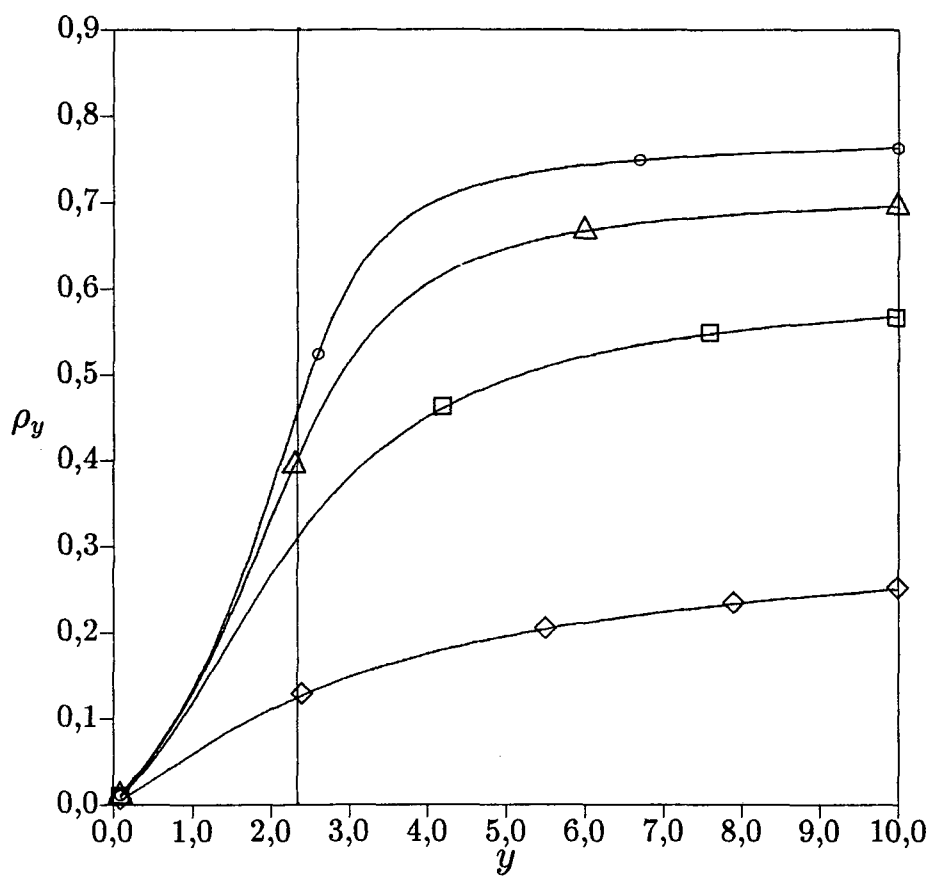


Fig. 3.16 - Gráfico da densidade de ligações ρ_y para as larguras 3 (\diamond), 5 (\square), 7 (\triangle) e 9 (\circ).
A linha vertical indica $y_c = 2,33806802$ para $x_c = 1,0$.

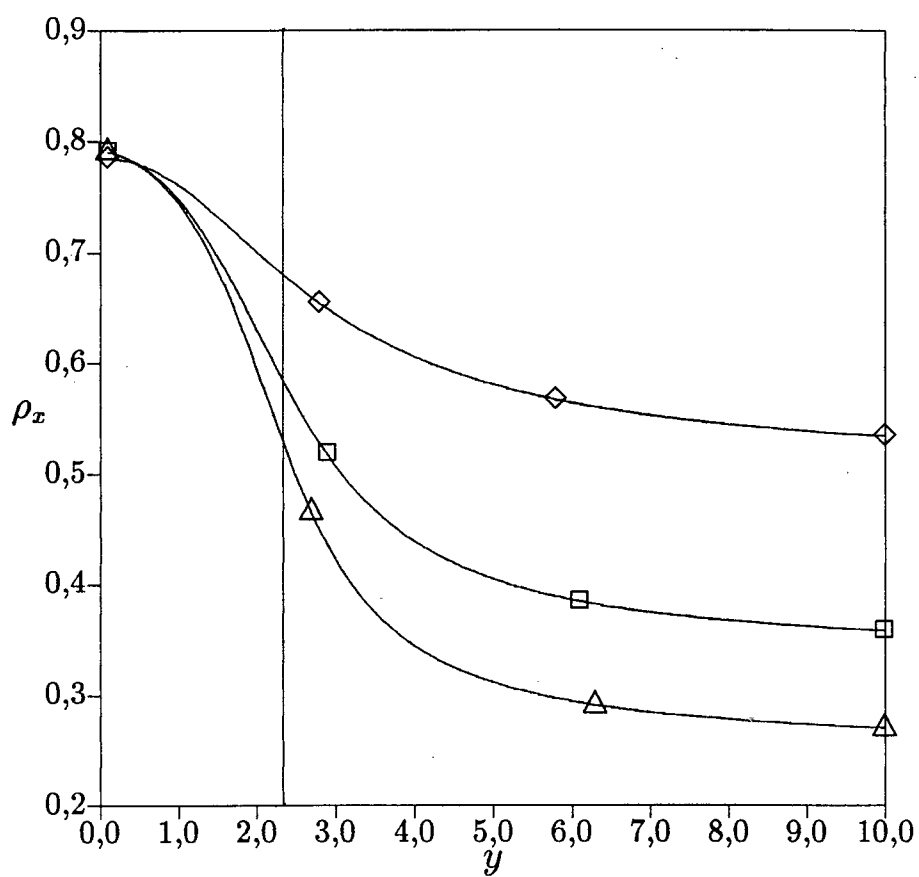


Fig. 3.17 - Gráfico da densidade de ligações ρ_x para as larguras 4 (\diamond), 6 (\square) e 8 (\triangle).
A linha vertical indica $y_c = 2,33806802$ para $x_c = 1,0$.

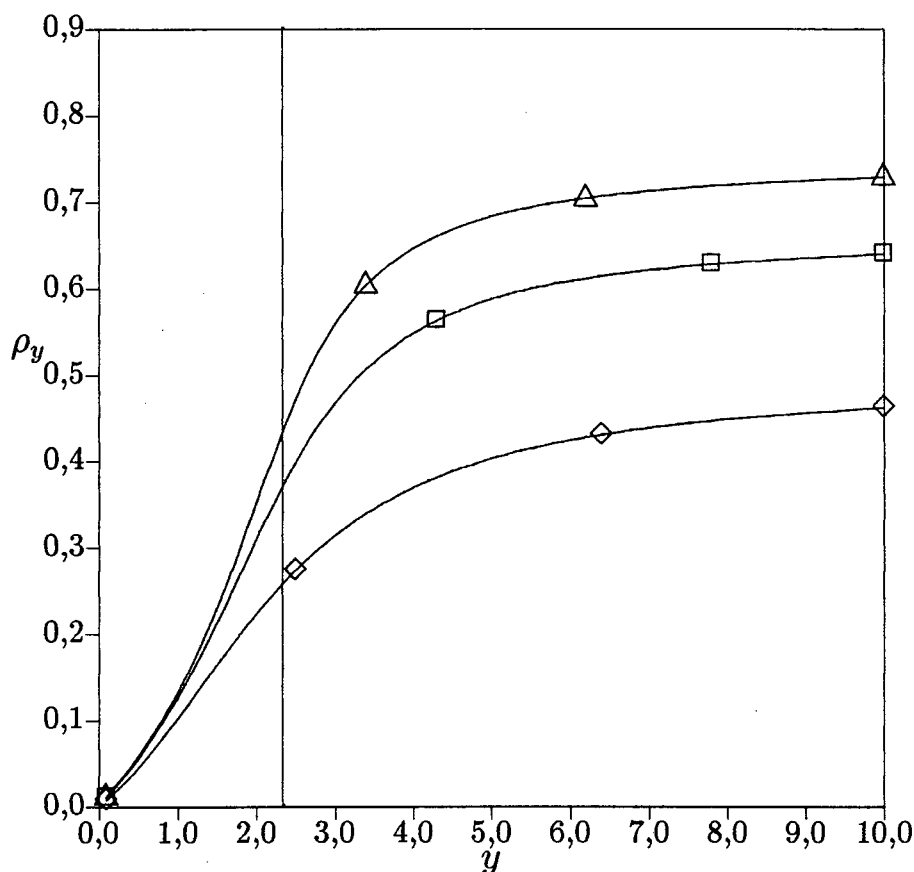


Fig. 3.18 - Gráfico da densidade de ligações ρ_y para as larguras 4 (\diamond), 6 (\square) e 8 (\triangle).
A linha vertical indica $y_c = 2,33806802$ para $x_c = 1,0$.

Entretanto, o método de extrapolação [17] necessita de, no mínimo, quatro dados para tentar efetivar uma extrapolação. Então, resta-nos apenas a seqüência ímpar. Contudo, a extrapolação que obtivemos apresentou resultados espúrios, como densidades negativas ou maiores do que 1. É possível que para as larguras consideradas o limite de *finite-size scaling* não tenha sido atingido ainda. Mas, mesmo assim, através de uma inspeção visual dos gráficos para as densidades (figs. 3.13 a 3.18), pode-se concluir que, pelo menos na região de $x \geq 1$, a fronteira entre as fases polimerizadas deve ser de segunda ordem. Além disso, podemos afirmar ainda que a soma das densidades ρ_x e ρ_y deve ser muito próxima de 1 para a fase polimerizada densa, como pode ser visto na fig. 3.19, que apresenta

a soma das densidades para as larguras consideradas.

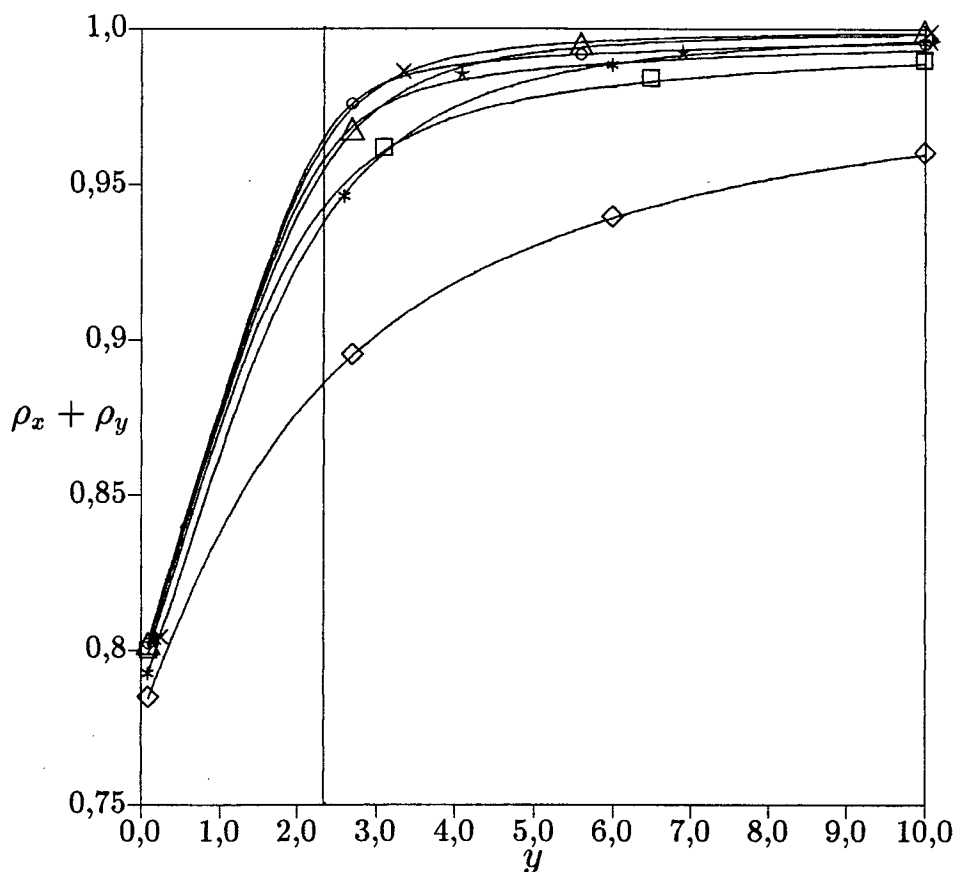


Fig. 3.19 - Gráfico de $\rho_x + \rho_y$ para as larguras 3 (◇), 4 (*), 5 (□), 6 (△), 7 (☆), 8 (×) e 9 (○). A linha vertical indica $y_c = 2,33806802$ para $x_c = 1,0$.

Partimos agora para os dados referentes ao outro valor escolhido de x , $x = 0,4$. Nas figs. 3.20 a 3.23 são apresentados os dados referentes às densidades de ligações e de cruzamentos para as seqüências ímpar e par, respectivamente. Também é indicado o valor de y pertencente à fronteira e correspondente ao valor de $x = 0,4$.

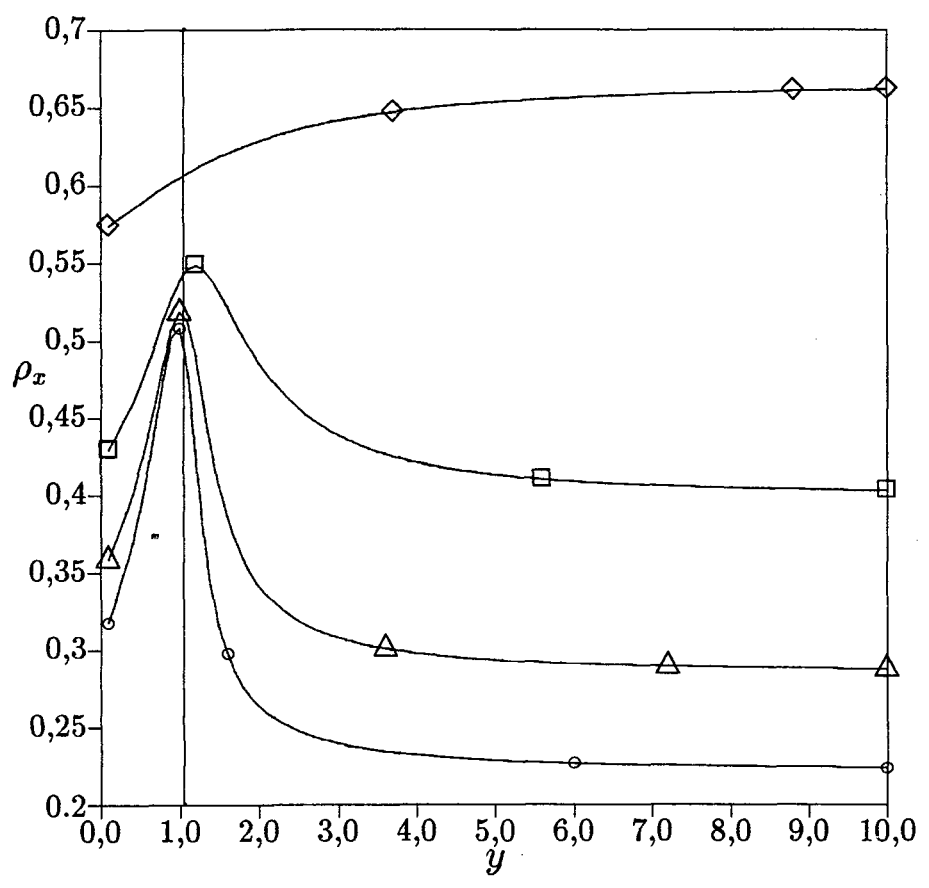


Fig. 3.20 - Gráfico da densidade de ligações ρ_x para as larguras 3 (\diamond), 5 (\square), 7 (\triangle), 9 (\circ).
 A linha vertical indica $y_c = 1,04573738$ para $x_c = 0,4$.

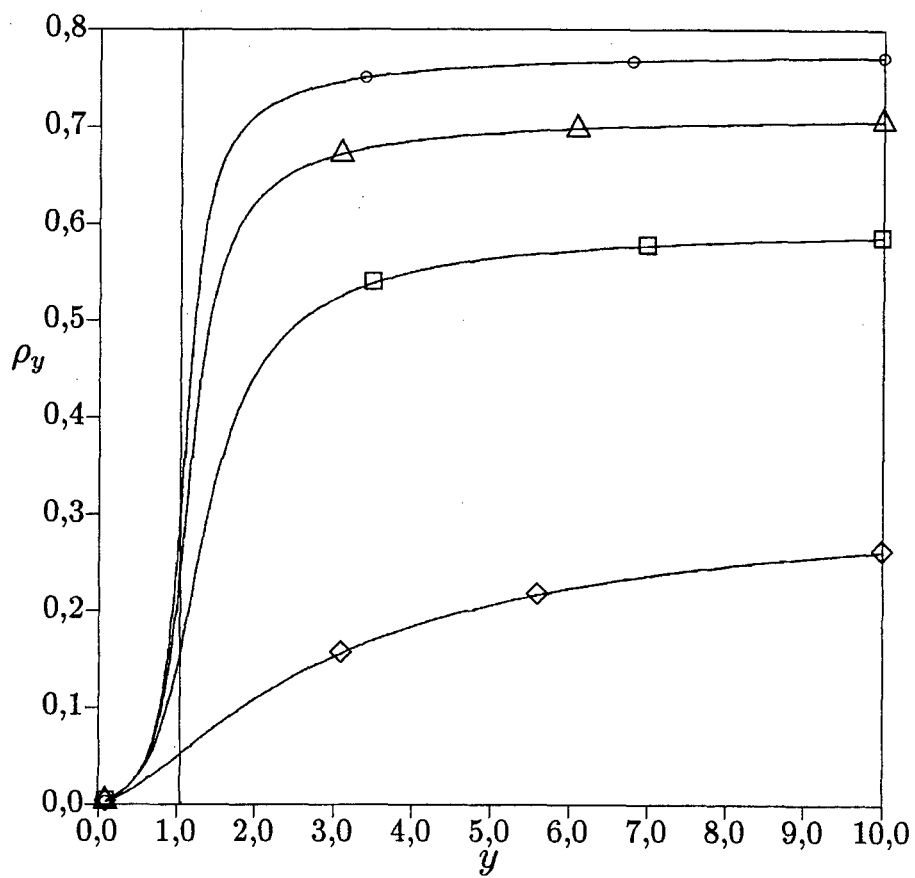


Fig. 3.21 - Gráfico da densidade de cruzamentos ρ_y para as larguras 3 (◇), 5 (□), 7 (△) e 9 (○).
A linha vertical indica $y_c = 1,04573738$ para $x_c = 0,4$.

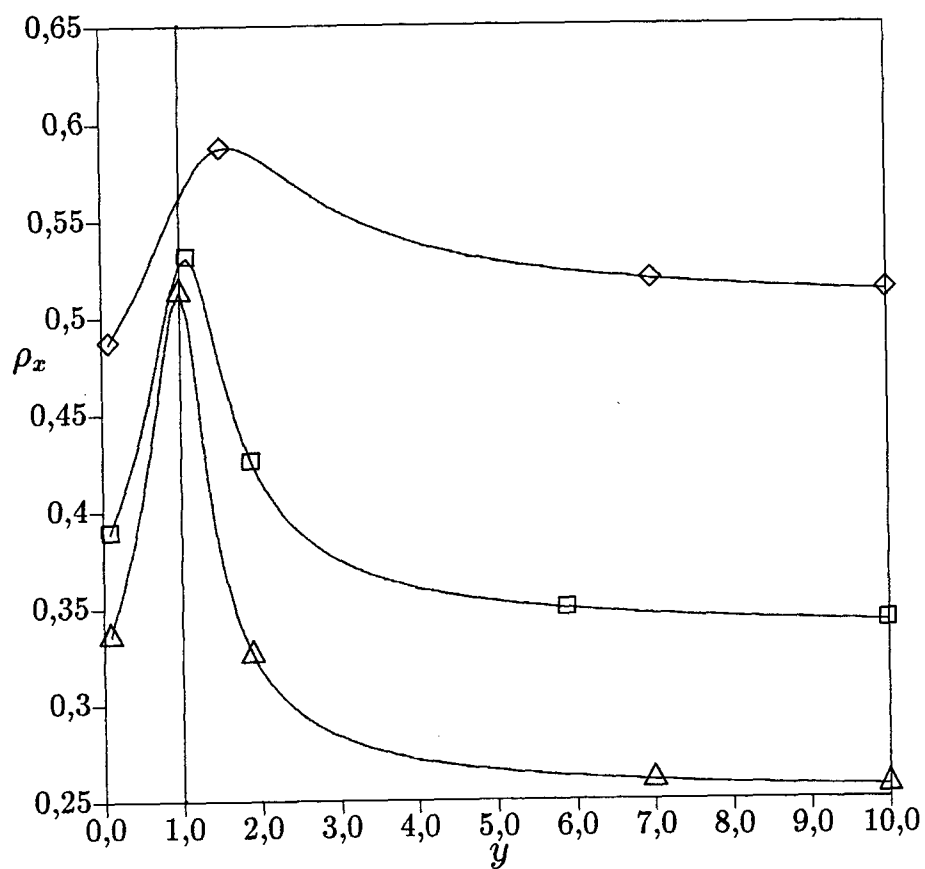


Fig. 3.22 - Gráfico da densidade de ligações ρ_x para as larguras 4 (\diamond), 6 (\square) e 8 (\triangle).
A linha vertical indica $y_c = 1,04573738$ para $x_c = 0,4$.

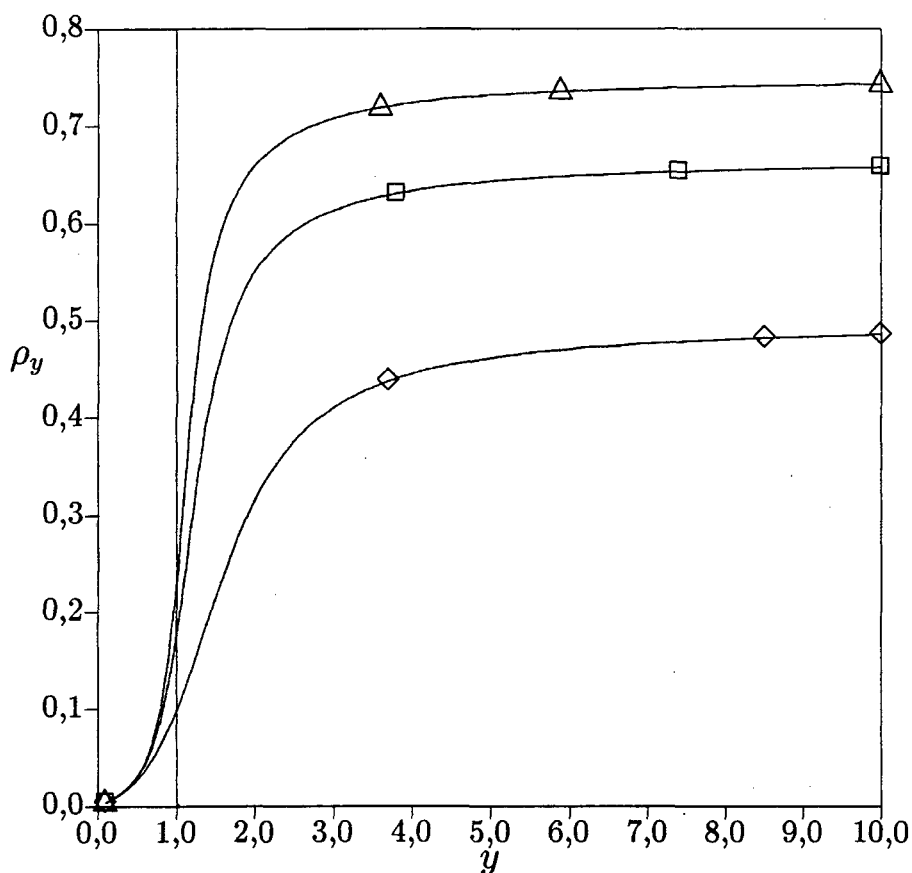


Fig. 3.23 - Gráfico da densidade de cruzamentos ρ_y para as larguras 4 (\diamond), 6 (\square) e 8 (\triangle).
A linha vertical indica $y_c = 1,04573738$ para $x_c = 0,4$.

É importante notar nas figuras acima que a saturação acontece muito próxima à fronteira, e que o patamar é quase horizontal. Além disso, o gráfico de ρ_x apresenta um comportamento diferente daquele para $x = 1,0$. Há um pico e depois ocorre a estabilização do patamar para os mesmos valores que no caso anterior. Este pico é um indício de que aparecerá uma singularidade (neste caso uma descontinuidade) nas densidades do sistema infinito, pois o gráfico de ρ_y também apresenta uma tendência a um comportamento singular. Para $x = 1,0$ este gráfico é bastante suave enquanto que para $x = 0,4$ ele tem uma forma abrupta. Para uma melhor visualização da diferença de comportamento que existe entre $x = 1,0$ e $x = 0,4$, nas figs. 3.24 e 3.25 sobrepomos os gráficos para as densidades para

as larguras ímpares somente.

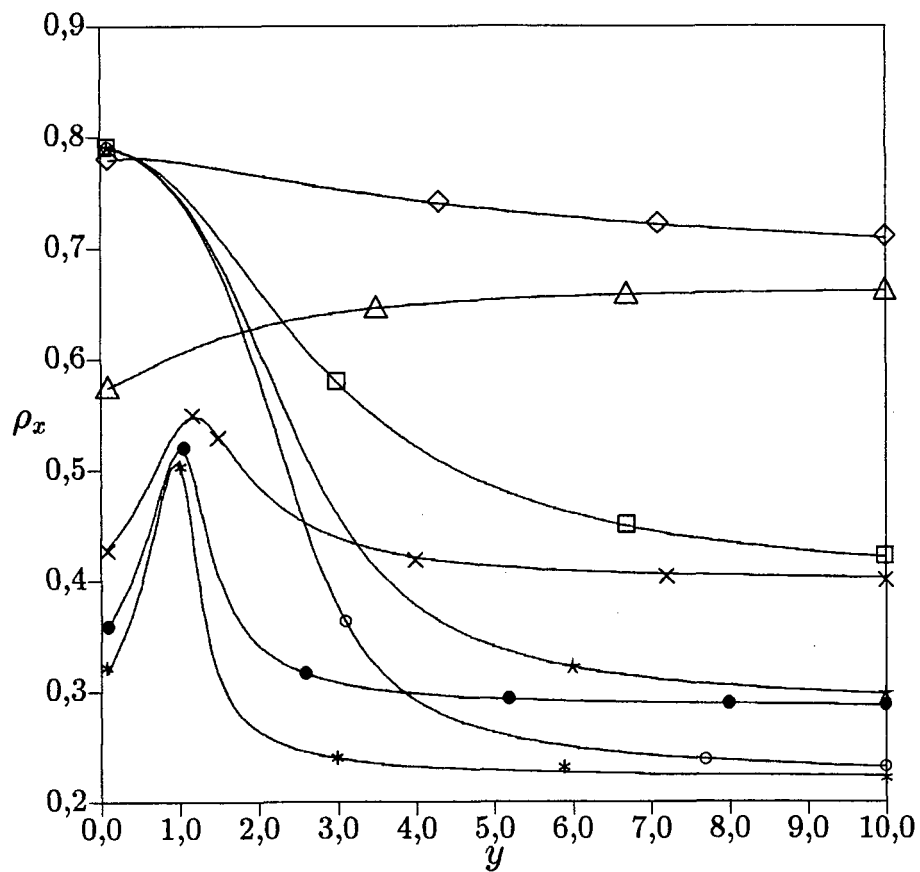


Fig. 3.24 - Gráfico da densidade de ligações ρ_x para as larguras 3 (\diamond e \triangle), 5 (\square e \times), 7 (\star e \bullet) e 9 (\circ e \ast) para $x = 1,0$ e $x = 0,4$, respectivamente.

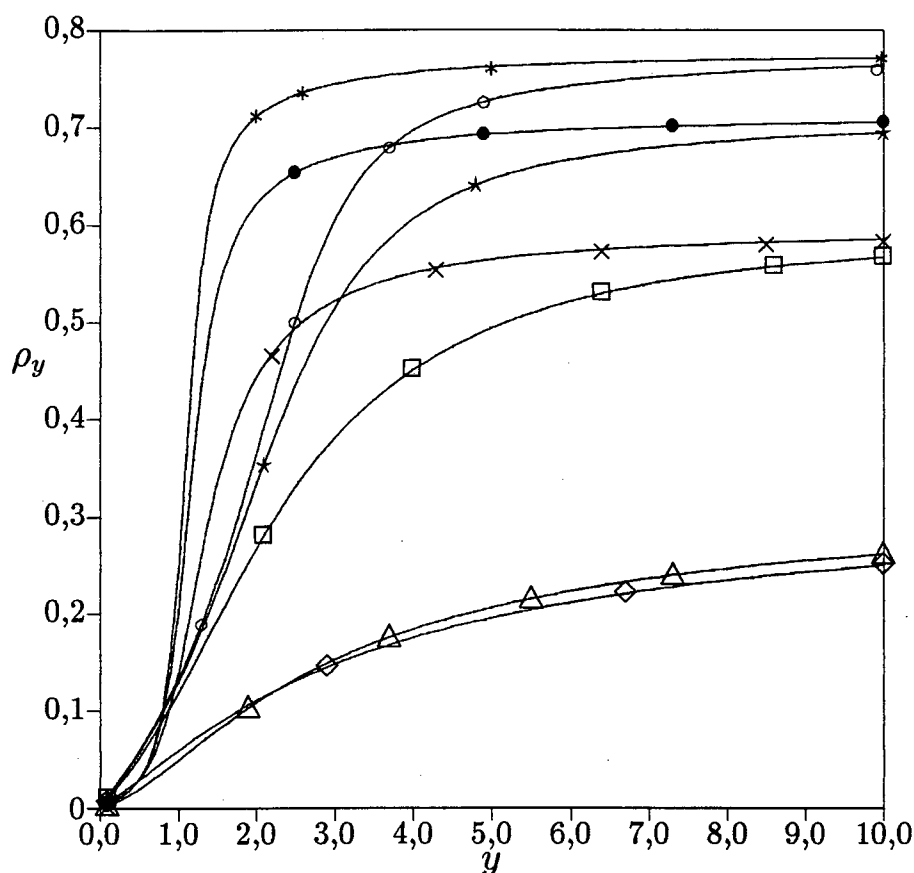


Fig. 3.25 - Gráfico da densidade de cruzamentos ρ_y para as larguras 3 (\diamond e Δ), 5 (\square e \times), 7 ($*$ e \bullet) e 9 (\circ e $*$) para $x = 1,0$ e $x = 0,4$, respectivamente.

Novamente, observa-se a saturação das densidades para os mesmos valores que ocorriam para $x = 1,0$. A forma dos gráficos sugere que há descontinuidades nas densidades ao passarmos de uma fase polimerizada para outra e, neste caso, teremos uma transição de primeira ordem. Isto concorda com o diagrama de fases apresentado em [13]. Além disso, no sistema bidimensional infinito, deve-se ter $\rho_x = 0$ e $\rho_y = 1$ na fase polimerizada densa quando $y \rightarrow \infty$, o que pode ser comprovado considerando que, na saturação, os valores de $\langle N_x^c \rangle$ e $\langle N_y^c \rangle$ são, respectivamente, $\langle N_x^c \rangle = 2$ e $\langle N_y^c \rangle = L - 2$. As densidades neste limite são, então,

$$\rho_x = \frac{\langle N_x \rangle}{N} = \frac{\langle N_x^c \rangle}{L} = \frac{2}{L}, \quad (3.17)$$

e

$$\rho_y = \frac{\langle N_y \rangle}{N} = \frac{\langle N_y^c \rangle}{L} = \frac{L-2}{L}. \quad (3.18)$$

Tomando-se o limite $L \rightarrow \infty$ nas expressões acima ficamos com

$$\rho_x^\infty = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{2}{L} = 0, \quad (3.19)$$

e

$$\rho_y^\infty = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{L-2}{L} = 1. \quad (3.20)$$

Podemos novamente verificar se a soma das densidades está próxima de 1, o que é feito na fig. 3.26, que comprova este fato. Deve-se notar também a diferença que existe entre os gráficos da soma das densidades para $x = 1, 0$ e $x = 0, 4$. Na fig 3.27 uma comparação entre estas quantidades para as larguras ímpares é feita. Os gráficos para $x = 1, 0$ são suaves ao passo que, para $x = 0, 4$, eles são abruptos. Infelizmente, não conseguimos fazer nenhuma extrapolação para as densidades neste caso, por causa da tendência geral dos dados.

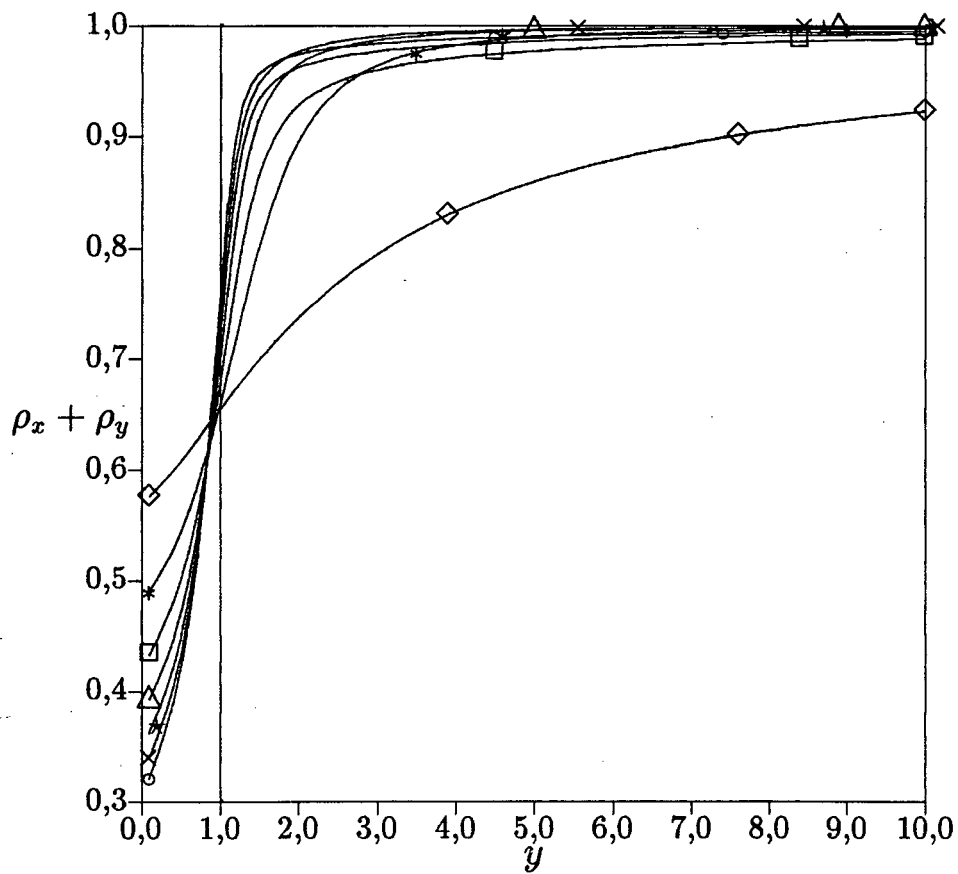


Fig. 3.26 - Gráfico de $\rho_x + \rho_y$ para as larguras 3 (\diamond), 4 (*), 5 (\square), 6 (\triangle), 7 (\star), 8 (\times) e 9 (\circ). A linha vertical indica $y_c = 1,04573738$ para $x_c = 0,4$.

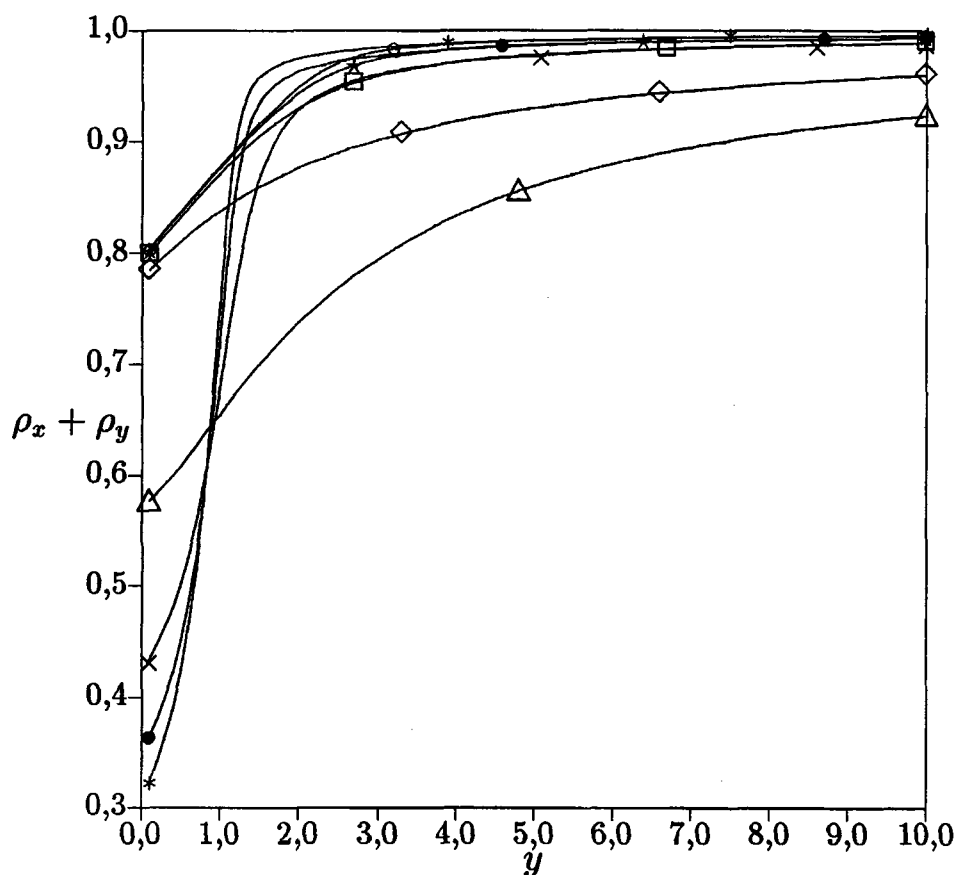


Fig. 3.27 - Gráfico de $\rho_x + \rho_y$ para as larguras 3 (\diamond e \triangle), 5 (\square e \times), 7 (\star e \bullet) e 9 (\circ e \ast) para $x = 1,0$ e $x = 0,4$, respectivamente.

Os gráficos acima sugerem a existência de duas fases polimerizadas no sistema bidimensional: uma delas com polimerização usual, ou linear, na qual o polímero se apresenta mais distendido; e outra com polimerização densa, ou saturada, em que o polímero é mais compacto, com uma predominância de cruzamentos. Por inspeção visual dos gráficos mostrados para $x = 1,0$ e $x = 0,4$, pode-se dizer que, para $x \geq 1,0$, pelo menos, a transição entre as fases deve ser de segunda ordem enquanto que para $x \leq 0,4$ a transição deve ser de primeira ordem. Os gráficos para $x = 1,0$ e $x = 0,4$ comprovam os tipos de transição e isso fica bem claro quando se faz a comparação entre os gráficos da soma das densidades. Para $x = 1,0$ os gráficos são suaves enquanto que para $x = 0,4$ há uma tendência clara

à formação de uma descontinuidade. Estes resultados concordam qualitativamente com os obtidos em [13].

Observando-se a fig. 3.10, que apresenta os gráficos para as fronteiras de fases para todas as larguras estudadas, nota-se que na região da fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual, ocorre uma superposição dos gráficos até um ponto em torno de $y = 1,0$. Esta linha corresponde à transição de segunda ordem que ocorre entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual, e está de acordo com resultados anteriores [12, 13]. Esta fronteira de segunda ordem deve terminar num ponto de uma fronteira de primeira ordem já que, para x pequeno, a transição entre as fases polimerizadas é deste tipo (pelos resultados anteriores, deve haver um ponto tricrítico entre $x = 0,4$ e $x = 1,0$). Este ponto crítico terminal pode ser estimado considerando-se que ele tem y muito próximo de 1. Então, tomando-se os valores de x_c que correspondem a este y , os quais estão mostrados na tabela 3.5, e fazendo-se uma extrapolação, o resultado que se obtém é $x_{pct} \approx 0,31$ e $y_{pct} \approx 1$.

Tab. 3.5 - Valores de x_c obtidos para $y = 1$.

L	L'	x_c
3	5	0,317572517
4	6	0,317380933
5	7	0,316889634
6	8	0,316799348
7	9	0,315825825

Um fato interessante é que, considerando que o ponto crítico terminal tem $y_{pct} \approx 1$, a fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa pode ser aproximada por uma reta horizontal com $y = 1$. Isto só é rigorosamente correto se em toda a fase polimerizada densa $\rho_y = 1$. Mas, esta aproximação pode ser feita porque, para $x = 0$, a fronteira entre estas fases obrigatoriamente deve ter $y = 1$. Quando $x = 0$, só existem duas configurações possíveis para o polímero na rede quadrada: ou não há nenhum polímero ($\rho_x = \rho_y = 0$), ou então, se $y \geq y_c$, a rede tem cruzamentos em todos os sítios, já que não pode ter ligações porque $x = 0$. Neste caso, $\rho_y = 1$ e $\rho_x = 0$. Há uma transição de primeira ordem neste ponto (e em toda a fronteira não-polimerizada-polimerizada densa) e o valor de y_c pode ser obtido considerando-se a equação 3.16, que é

$$\rho_y = \frac{1}{L} \frac{y}{\lambda_0} \frac{\partial \lambda_0}{\partial y},$$

e usando o fato de que $\rho_y = 1$, tem-se, após uma pequena manipulação algébrica,

$$\lambda_0 = ay^L, \quad (3.21)$$

na qual a é uma constante e esta solução pode ser verificada por substituição direta na equação 3.16. De posse disto, podemos lembrar que, no nosso caso, o potencial de Helmholtz adimensional por sítio $f = F/Nk_B T$ é simplesmente a função-partição apresentada na equação 3.12 com sinal trocado, ou seja,

$$f = -\ln \mathcal{Z} = -\frac{1}{L} \ln \lambda_0. \quad (3.22)$$

Então, utilizando o valor de λ_0 encontrado temos o resultado simples para a fase polimerizada densa em $x = 0$

$$f_{PD} = -\ln y - \frac{1}{L} \ln a. \quad (3.23)$$

Como estamos interessados no sistema bidimensional, ou seja, $L \rightarrow \infty$, ficamos com

$$f_{PD} = -\ln y. \quad (3.24)$$

Agora, para a fase não-polimerizada temos $\mathcal{Z} = 1$ e portanto o potencial de Helmholtz associado a esta fase vale $f_{NP} = 0$. A transição da fase não-polimerizada para a polimerizada densa ocorre quando o potencial de Helmholtz da fase densa fica menor do que o da fase não-polimerizada, pois o sistema deve minimizar este potencial para que esteja em equilíbrio termodinâmico. Assim, a fronteira de fases ocorre para $y = 1$, pois neste caso $f_{PD} = 0$. Para valores menores de y a fase estável é a não-polimerizada, pois $f_{PD} > 0$, sendo que para valores maiores a fase estável é a polimerizada densa. Estes resultados também concordam com os apresentados em [13]. Além disso, observando a fig. 3.10 que compara todos os diagramas de fases obtidos para as larguras estudadas vemos que as estimativas obtidas para as fronteiras de fases apresentam uma tendência a uma fronteira horizontal entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa. A fronteira entre a fase não-polimerizada e a fase polimerizada usual é de segunda ordem e termina ao encontrar a fronteira de fases entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa. Neste ponto de encontro há um ponto crítico

terminal, cuja estimativa é $x_{pct} \approx 0,31$ e $y_{pct} \approx 1$. Continuando a caminhar no diagrama de fases, passamos agora à região entre as duas fases polimerizadas. A fronteira continua a ser de primeira ordem mas não pode mais ser aproximada por uma reta, pois agora o potencial de Helmholtz da fase polimerizada usual não é tão simples como o da fase não-polimerizada. À medida que x aumenta, chegamos a um ponto em que a transição torna-se de segunda ordem, onde temos então um ponto tricrítico. A partir daí a transição será de segunda ordem. Infelizmente, não conseguimos localizar o ponto tricrítico. Tentamos encontrar o ponto crítico através da renormalização fenomenológica de três larguras e do método do terceiro maior autovalor, ambos apresentados em [8]. Entretanto, não obtivemos nenhuma estimativa para estes pontos. O máximo que se pode dizer é que o ponto tricrítico deve estar no intervalo $0,4 \leq x_{ptc} \leq 1,0$. Para estimar y_{ptc} devemos saber primeiro quanto vale x_{ptc} .

Para tentar esclarecer melhor os tipos de transição acima, bem como comprovar a existência do ponto crítico terminal e do ponto tricrítico, nós calculamos as densidades para valores de x dentro da fase não-polimerizada. Estes pontos vão apresentar transições de 1^a ordem ao passar para a fase polimerizada densa e então, analisando o comportamento destes gráficos, teremos uma idéia melhor sobre as transições que ocorrem nas outras fronteiras. Nas figs. 3.28 e 3.29 apresentamos os gráficos para as densidades para uma tira de largura $L = 6$, para os valores de $x = 0, 1, 0,2, 0,3, 0,4, 1,0$ e $1,3$.

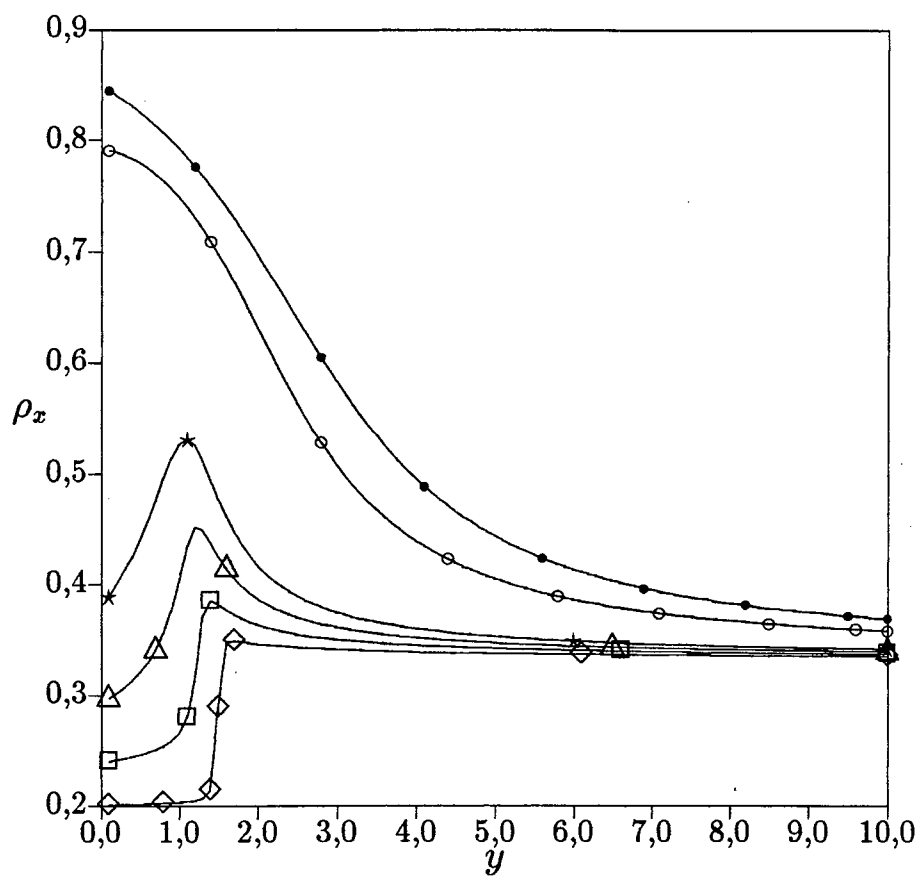


Fig. 3.28 - Densidade de ligações para $L = 6$ para $x = 0,1$ (\diamond), $x = 0,2$ (\square), $x = 0,3$ (\triangle), $x = 0,4$ (\star), $x = 1,0$ (\circ) e $x = 1,3$ (\bullet).

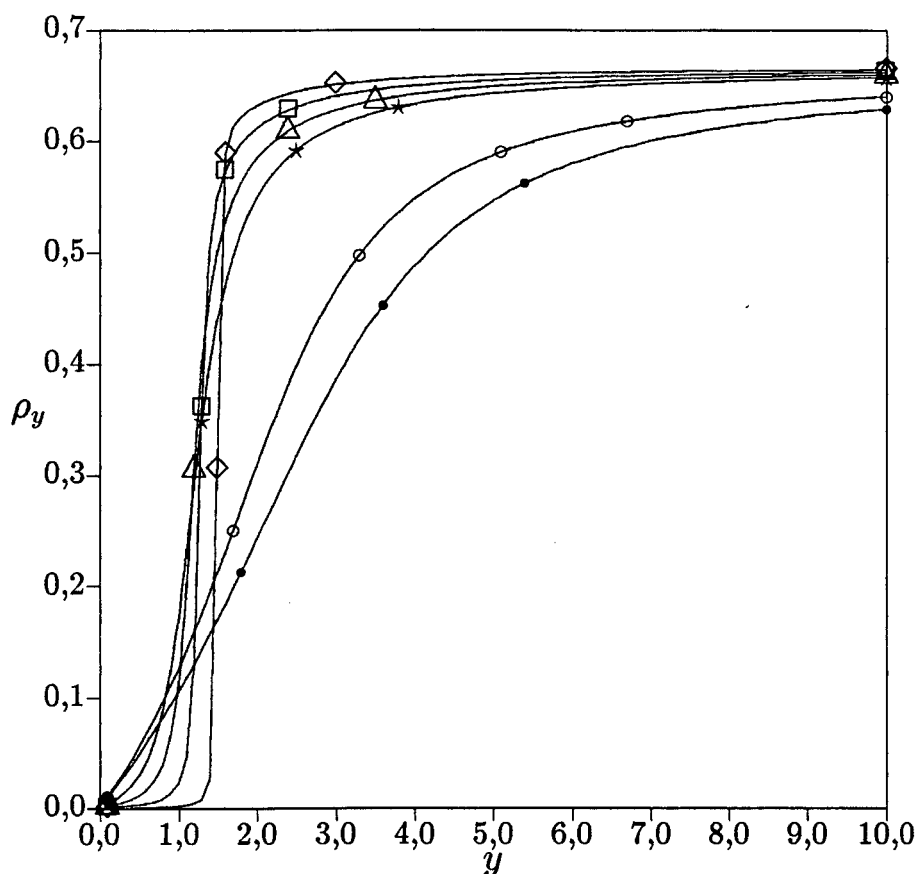


Fig. 3.29 - Densidade de cruzamentos para $L = 6$ para $x = 0,1$ (\diamond), $x = 0,2$ (\square), $x = 0,3$ (\triangle), $x = 0,4$ (\star), $x = 1,0$ (\circ) e $x = 1,3$ (\bullet).

Como podemos ver, as densidades para $x = 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$ apresentam um comportamento muito semelhante entre si, e diferentes por sua vez do comportamento para $x = 1,0$ e $x = 1,3$. Como para $x = 0,1, 0,2$ e $0,3$ a transição é de 1ª ordem, pois corresponde à transição entre a fase não-polimerizada e a fase densa, pode-se concluir que a transição para $x = 0,4$ também é deste tipo. Para $x = 1,0$, como o comportamento das densidades é diferente, e então a transição deve ser de 2ª ordem. Isto reforça a existência de um ponto tricrítico entre $x = 0,4$ e $x = 1,0$ e de um ponto crítico terminal, em $y \approx 1$. Pode-se notar também que a transição para $x = 0,1, 0,2$ e $0,3$ acontece próxima de $y = 1$, ou

seja, aproximar a fronteira entre as fases não-polimerizada e densa por uma reta horizontal com $y = 1$ não é uma má estimativa.

Na fig. 3.30 apresentamos um esboço qualitativo do diagrama de fases para o modelo bidimensional na rede quadrada. Neste gráfico apenas indicamos a existência do ponto crítico terminal e do ponto tricrítico, e por este motivo o gráfico é feito sem escalas em x e y .

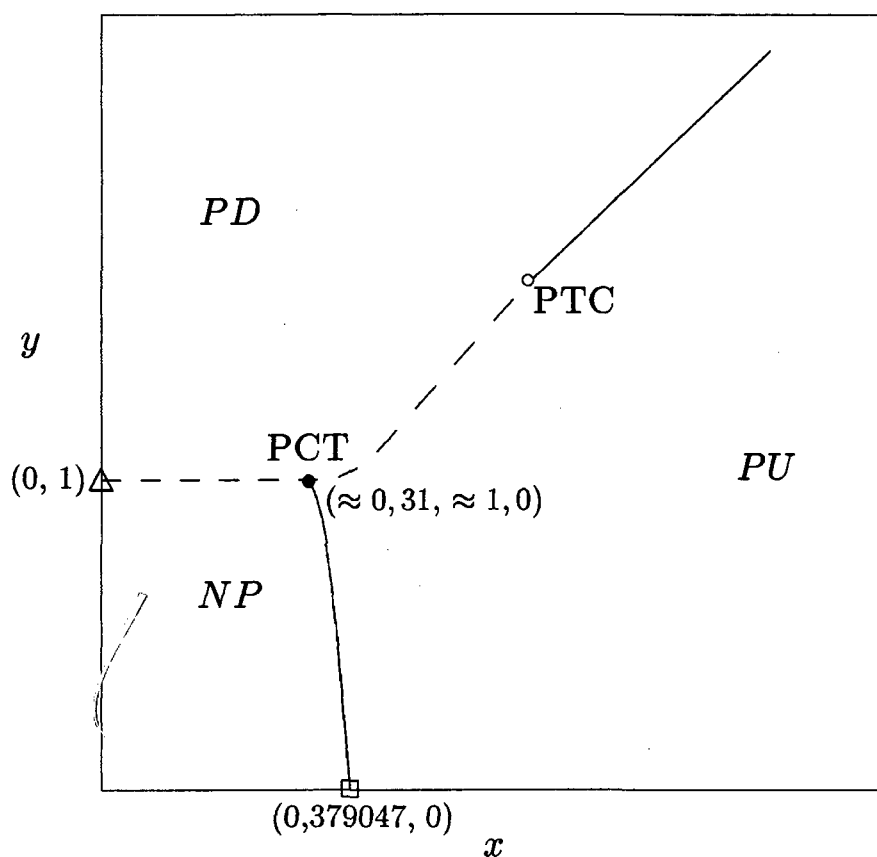


Fig. 3.30 - Esboço do diagrama de fases para o sistema bidimensional na rede quadrada. Linhas cheias indicam transições de 2^a ordem enquanto linhas tracejadas indicam as de 1^a ordem.

O diagrama de fases encontrado concorda qualitativamente com o obtido em [13]. Passemos agora à discussão dos expoentes críticos da fronteira entre as fases polimerizadas.

3.8 Expoentes Críticos Associados à Segunda Fronteira

Como já dissemos, a segunda fronteira apresenta problemas no que concerne aos expoentes críticos. Isto fica bem marcado na própria forma das fronteiras, como vimos nos diagramas de fases apresentados anteriormente. Estas dificuldades podem ser entendidas se observarmos as figuras 3.31 e 3.32 dadas abaixo, que são gráficos dos expoentes ν e η para os pares de larguras estudadas em função de x_c , respectivamente.

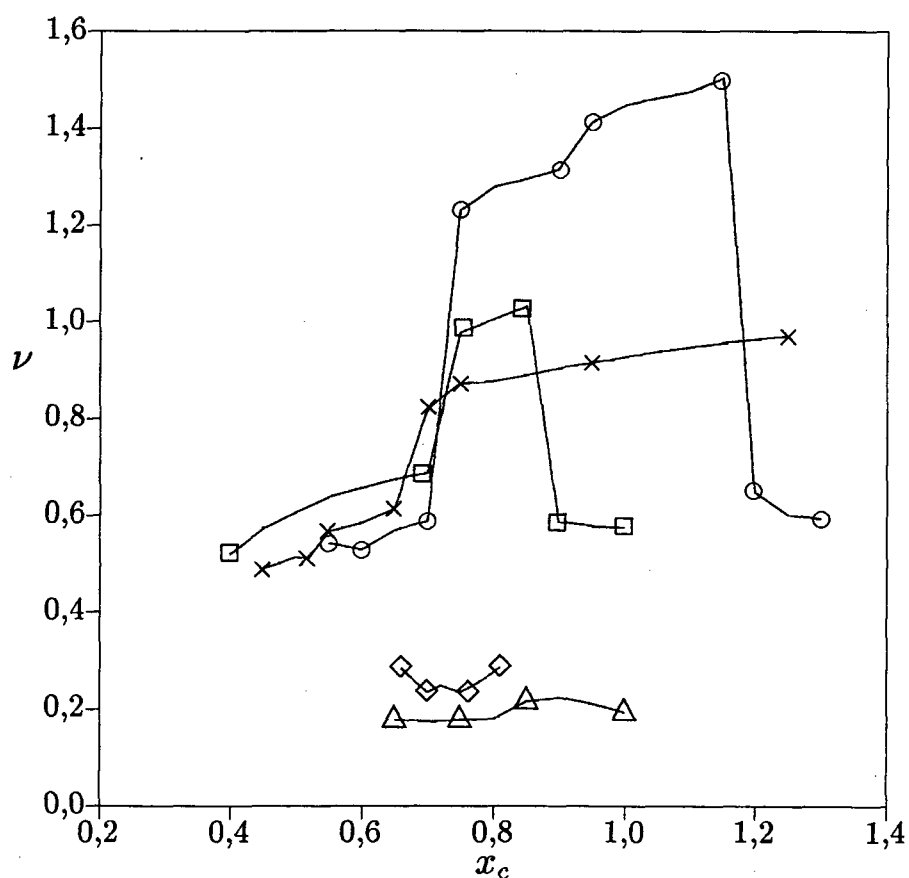


Fig. 3.31 - Gráfico do expoente ν para a segunda fronteira calculado para as larguras estudadas. 3-5 (\diamond), 4-6 (\triangle), 5-7 (\circ), 6-8 (\times) e 7-9 (\square).

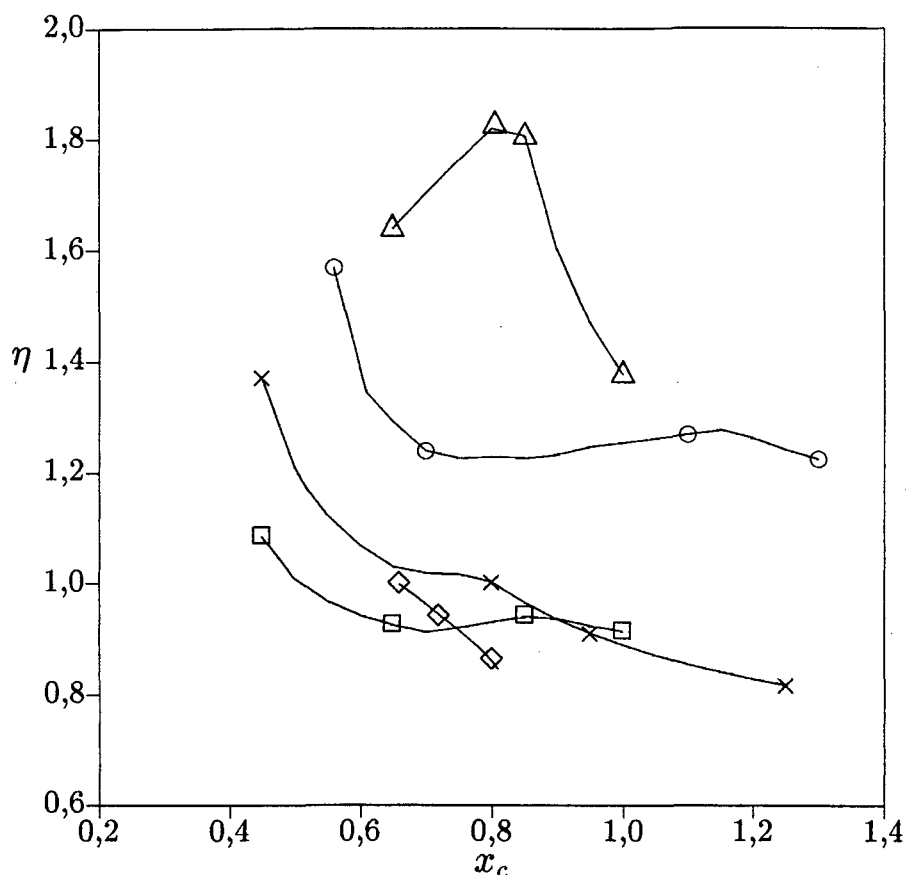


Fig. 3.32 - Gráfico do expoente η para a segunda fronteira calculado para as larguras estudadas. Novamente, 3-5 (◇), 4-6 (△), 5-7 (○), 6-8 (×) e 7-9 (□).

Os gráficos acima ilustram de forma clara os problemas que ocorrem para os expoentes na segunda fronteira. As larguras 3-5 e 4-6 fornecem estimativas péssimas, o que pode ser entendido como sendo um reflexo das larguras 3 e 4 serem muito pequenas ainda. Desconsiderando estas larguras, observa-se que, para as larguras 5-7, 6-8 e 7-9, os expoentes exibem um comportamento levemente assintótico. Porém esta tendência é insuficiente para que se possa dizer algo quantitativo sobre os expoentes. O que se nota é que, se pudéssemos estudar larguras maiores, talvez houvesse a possibilidade de obter resultados numéricos razoáveis para ν e η nesta fronteira. Além disso, as regiões singulares nas fronteiras ficam muito bem marcadas nos gráficos acima, de forma que as larguras ímpares

apresentam uma tendência no seu comportamento muito mais pronunciada do que as pares. O platô que aparece no gráfico de $\nu \times x_c$ diminuiu consideravelmente de um par de larguras ímpares para o próximo, enquanto que no caso do par 6-8 nem houve a formação de um platô. Isto sugere que as próximas larguras relevantes de serem estudadas seriam as larguras 9-11, que devem seguir o mesmo comportamento dos pares 5-7 e 7-9, e então haveria a possibilidade de estimar-se um resultado razoável para os expoentes. Entretanto, temos limitações computacionais (ver apêndice) e não podemos ir além das larguras estudadas. Desta forma, infelizmente não foi possível obter melhores resultados com relação a esta fronteira. Deve ser lembrado também que expoentes críticos não podem ser definidos para transições de primeira ordem. Então, os problemas que ocorrem nos gráficos dos expoentes devem estar associados a isto, pois já vimos anteriormente que a região de valores de x pequenos seria de primeira ordem. Temos assim mais uma indicação de que a fronteira entre as fases polimerizadas é de primeira ordem até um certo ponto tricrítico, quando se torna de segunda ordem. Nesta região há uma melhora nas estimativas dos expoentes críticos. Esta região deve corresponder àquela após a formação do platô que aparece no gráfico de ν . Mesmo assim os resultados deixam a desejar do ponto de vista quantitativo.

Com o estudo da segunda fronteira concluímos a discussão dos resultados obtidos por nós na tentativa de resolução do modelo de polímeros com cruzamentos na rede quadrada. No próximo capítulo, apresentamos um resumo destes resultados.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Concluindo o estudo por nós realizado, podemos dizer que:

1. O modelo de polímeros com cruzamentos na rede quadrada apresenta um diagrama de fases composto por três fases: uma fase não-polimerizada, correspondendo à situação em que o sistema não se apresenta polimerizado; uma fase polimerizada usual, ou linear; e finalmente uma segunda fase polimerizada, chamada fase de polimerização densa, na qual o sistema apresenta uma alta densidade de cruzamentos, fazendo com que o polímero se apresente de uma forma mais compacta. Nesta fase a soma das densidades de ligações e de cruzamentos é muito próxima de 1 sempre e, no limite $y \rightarrow \infty$, a densidade de ligações vale $\rho_x = 0$ e a de cruzamentos vale $\rho_y = 1$. As diferenças entre estas duas fases tornam-se claras observando-se as figuras 3.10 a 3.26, junto com a discussão que as acompanha.
2. A fronteira de fases entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa é de primeira ordem e pode ser aproximada por uma reta localizada em $y = 1$.

3. A fronteira de fases entre as fases não-polimerizada e polimerizada usual é de segunda ordem, terminando num ponto crítico terminal ao encontrar com a fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa. Foi possível estimar a atividade x do ponto crítico terminal pois ele pode ser aproximado por $x_{pct} \approx 0,31$ e $y_{pct} \approx 1$.
4. Os cálculos das densidades de ligações e de cruzamentos sugerem que a fronteira de fases entre as fases polimerizadas apresenta dois tipos de transição: de (x_{pct}, y_{pct}) até (x_{ptc}, y_{ptc}) ela corresponde a uma transição de primeira ordem, terminando num ponto tricrítico. A partir daí a transição é de segunda ordem. Não se pode saber exatamente a localização do ponto tricrítico pois o método de renormalização fenomenológica de três larguras e o método do terceiro autovalor [8], que são utilizados para encontrar estimativas de pontos multicríticos, não forneceram nenhum resultado para o ponto tricrítico. A única coisa que podemos afirmar com relação a este ponto é que ele deve ter $0,4 \leq x_{ptc} \leq 1,0$ e o y_{ptc} só pode ser estimado se conhecermos x_{ptc} . O diagrama de fases acima (ver fig. 3.30) e os tipos de transição concordam qualitativamente com resultados anteriores [13].
5. É importante ressaltar que a renormalização fenomenológica não deveria funcionar para fronteiras de primeira ordem. Entretanto, no nosso caso este método forneceu estimativas muito boas para a fronteira entre as fases não-polimerizada e polimerizada densa, e razoáveis, considerando-se apenas as larguras maiores, para a fronteira entre as fases polimerizadas, como pode ser visto na figura 3.10. Na literatura [18] também é relatado um caso em que, mesmo para fronteiras de primeira ordem, a renormalização

fenomenológica continua sendo válida e fornece estimativas para as fronteiras. Seria interessante estudar mais profundamente os mecanismos que fazem com que nestes sistemas a renormalização fenomenológica seja verificada mesmo para transições de primeira ordem.

6. O valor da atividade x crítica obtido por nós para $y = 0$ vale $x_c = 0,379047 \pm 0,000006$ concordando com os valores da literatura ($x_c = 0,3790523 \pm 0,0000002$ [15]).
7. Os valores dos expoentes ν e η para a fronteira não-polimerizada-polimerizada usual valem $\nu = 0,75003 \pm 0,00005$ e $\eta = 0,2084 \pm 0,0004$, concordando com os valores esperados para esta fronteira ($\nu = \frac{3}{4}$ e $\eta = \frac{5}{24}$ [14]).
8. Os expoentes para a primeira fronteira são consistentes com uma única classe de universalidade, como foi visto quando do cálculo para $y = 0,1$.
9. Infelizmente, a segunda fronteira apresenta problemas no que se refere ao cálculo dos expoentes. Não foi possível obter estimativas quantitativas para estas quantidades. Em parte da fronteira, estes problemas devem estar relacionados com o fato de que não se pode definir expoentes críticos para transições de primeira ordem. Como este tipo de transição deve ocorrer numa parte desta fronteira, nos gráficos dos expoentes críticos aparecerá uma região que apresentará um comportamento singular. Isto pode ser comprovado analisando-se as figuras 3.31 e 3.32. Na região em que a fronteira é de segunda ordem, e portanto que tem expoentes críticos associados a ela, os gráficos mostram uma certa tendência assintótica. Infelizmente as larguras ainda são pequenas

e não é possível fazer nenhuma estimativa. Também não há, segundo nosso conhecimento, na literatura referência sobre os expoentes esperados para esta fronteira. Na verdade, não existe sequer referência desta fronteira para o modelo definido na rede quadrada, que dessa forma foi obtida por nós pela primeira vez.

10. Com relação ao método de cálculo numérico empregado, notou-se que na avaliação dos autovalores da matriz, o método algébrico que calcula todos os autovalores tem um desempenho, pelo menos no nosso caso, bem melhor do que o chamado método da potência, que consiste em achar os autovalores da matriz através de sucessivas multiplicações da matriz de transferência por um vetor de forma a tentar obter inicialmente o maior autovalor. De posse deste, procura-se o segundo maior autovalor num espaço ortogonal ao primeiro. Nós observamos que, para o primeiro autovalor, o método da potência fornecia bons resultados. Porém, para o segundo, a estimativa era péssima. Além disso, à medida que as larguras iam crescendo, os tamanhos dos arquivos de entrada necessários para os programas que usavam o método da potência aumentavam de forma exorbitante e proibitiva. Já o método de achar todos os autovalores, por se basear num algoritmo não iterativo, fornecia estimativas muito boas para todos os autovalores e os arquivos de entrada necessários também eram compatíveis com os limites que nos foram impostos pelos computadores.
11. Com relação às técnicas utilizadas, a matriz de transferência mostrou-se novamente como um instrumento de grande poder na resolução de modelos de mecânica estatística.

Como sugestão para trabalhos futuros, deixa-se em aberto a questão de estudar larguras maiores para obter estimativas quantitativas para os expoentes críticos referentes à segunda fronteira, bem como melhorar as estimativas destas grandezas para a primeira fronteira. Além disso, os motivos que levam a aplicabilidade em certos casos da técnica de renormalização fenomenológica mesmo a transições de primeira ordem devem ser melhor compreendidos. Cabe ressaltar que em outros modelos foram obtidos diagramas de fases que também apresentaram duas fases polimerizadas, como no modelo de polímeros com cruzamentos discutido em [3], no modelo de polímeros numa rede de Husimi anisotrópica apresentado em [19] e no modelo de polímeros interagentes na rede de Husimi estudado em [20].

APÊNDICE A

ALGUNS ELEMENTOS DA

MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA

PARA $L = 3$

Neste apêndice vamos mostrar alguns elementos da matriz de transferência para uma tira de largura $L = 3$. Primeiramente, temos que considerar que, devido às condições de contorno periódicas que foram escolhidas, a matriz vai ter uma simetria de rotação C_L , onde L é a largura da tira. Então nem todas as configurações que são usadas para obter os elementos da matriz de transferência são independentes, ou seja, pode-se, através de rotações apropriadas, passar de uma configuração para outra. Assim, efetuando uma bloco-diagonalização da matriz de transferência, podemos reduzir a matriz a L blocos, cujo tamanho será $N_S \times N_S$, onde N_S é o número de estados geradores da matriz de transferência, ou seja, os estados que, através de rotações apropriadas, originam todos os outros.

Pode-se obter uma equação para o número total N_S de possíveis estados geradores para a matriz, considerando-se o seguinte:

1. Em qualquer coluna da tira, sempre um sítio tem o índice 1. Portanto, a configuração com menor número de sítios ocupados corresponde àquela em que existe 1 sítio ocupado e $N_z = L - 1$ sítios vazios, que levam o índice 0.
2. Quando se considera uma configuração com mais de um sítio ocupado, um deles tem índice 1 e os outros aparecem como N_p pares de índices maiores do que 1. Sobram $N_z = L - 1 - 2N_p$ sítios 0 (vazios).
3. Num par, se permutarmos entre si os índices, não obtemos uma nova configuração. Isto deve ser levado em conta na equação procurada.
4. Um sítio 0 pode ser trocado por outro sem alterar a configuração. Também devemos levar em conta este fato.
5. Por último, devemos notar que a atribuição de índices aos pares, quando estamos considerando somente os estados geradores da matriz de transferência, é feita de forma crescente ao longo de uma coluna. Não podemos atribuir o índice 3 a um sítio, se não tivermos ainda o índice 2 num sítio anterior a este, por exemplo. Na equação procurada devemos descontar estas configurações não permitidas.

Fazendo as considerações acima, vemos que o número N_s de estados para um dado número N_p de pares e N_z de zeros é dado por

$$N_s = \frac{(L-1)!}{2^{N_p} N_p! N_z!}, \quad (\text{A.1})$$

sendo que o número total de estados é obtido somando-se N_s sobre todos os possíveis números de pares que podem ocorrer numa dada largura, ou seja,

$$N_S = \sum_{N_p=0}^{\text{int}(\frac{L-1}{2})} N_s, \quad (\text{A.2})$$

e a ordem da matriz de transferência, considerando a sua simetria de rotação, será

$$N = L \times N_S. \quad (\text{A.3})$$

Na tabela A.1 abaixo mostramos o número N_S de estados geradores, o qual corresponde também ao tamanho dos blocos da matriz de transferência depois da bloco-diagonalização, juntamente com a ordem da matriz de transferência para as larguras que foram estudadas por nós neste trabalho. Apresentamos também esses dados para $L = 10$, o que comprova a impossibilidade de estudar esta largura.

L	3	4	5	6	7	8	9	10
N_S	2	4	10	26	76	232	764	2620
N	6	16	50	156	532	1856	6876	26200

Tab. A.1 - Número de estados e ordem da matriz para as larguras L estudadas.

Da tabela acima, nota-se que a matriz cresce rapidamente com L . Este fato limita os cálculos numéricos, pois a memória computacional disponível para alocar matrizes tão grandes tem obviamente um determinado valor máximo que impede, no nosso caso, de podermos estudar larguras maiores. O tempo computacional aparece como um segundo fator limitante, pois diagonalizar as matrizes para achar os autovalores começa a ser um processo que se torna cada vez mais demorado, aumentando de forma aproximadamente exponencial com a largura.

A parte computacional pode ser entendida da seguinte forma:

1. Inicialmente, um programa em *FORTRAN* dá, como saída, todos os estados geradores para uma certa largura. Estes estados são posteriormente “girados” L vezes obtendo-se todas as configurações necessárias à matriz de transferência. Este programa só necessita ser executado uma vez para cada largura da tira.
2. Utilizamos estes estados obtidos para uma dada largura como entrada para outro programa que calcula todos os elementos da matriz de transferência, fornecendo, como saída, a linha e a coluna do elemento junto com a potência em que x e y devem ser elevados. Estes dados ficam guardados num arquivo e, por isso, também é necessário executá-lo apenas uma vez para cada largura.
3. Finalmente, um terceiro programa, também em *FORTRAN*, utiliza os dados do programa anterior e calcula numericamente a matriz de transferência para um certo par de larguras L e L' . Este programa, através de um processo iterativo, constrói a matriz de transferência, faz sua bloco-diagonalização, calcula os autovalores dos blocos e verifica

a equação de renormalização fenomenológica até encontrar um ponto no diagrama de fases. Para cada ponto este programa tem que ser executado novamente. Este programa é o grande vilão no que se refere ao uso de memória e tempo computacional. Os outros são extremamente rápidos e pequenos, não causando maiores problemas em termos computacionais.

Mostraremos, na figura A.1 os estados geradores para $L = 3$, enquanto que na figura A.2 da página seguinte todos os estados possíveis para a largura 3, que são obtidos através de rotações dos estados geradores, são apresentados.

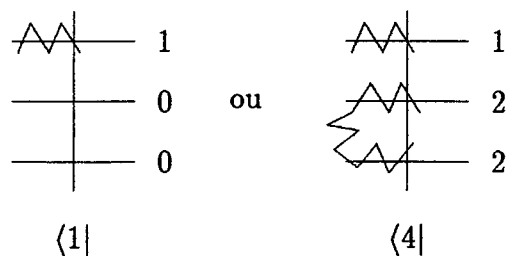


Fig. A.1 - Estados geradores para $L = 3$.

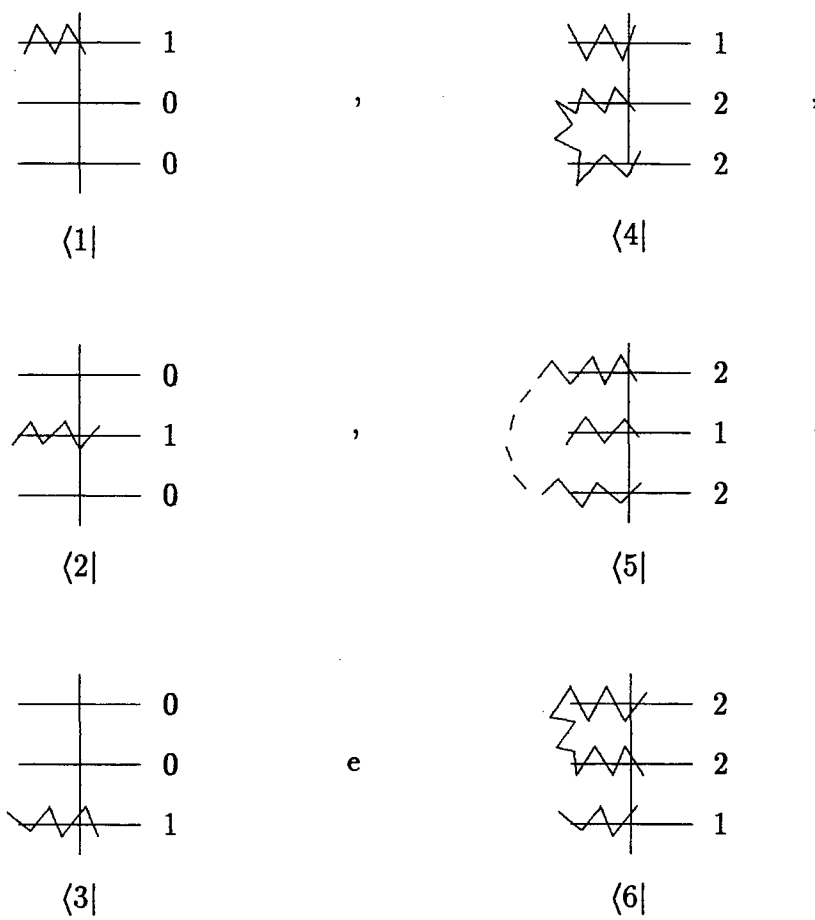


Fig. A.2 - Estados possíveis para $L = 3$.

Para a largura 3 temos 2 estados geradores e então a matriz de transferência tem ordem 6. Assim, ocorrem as possibilidades apresentadas na fig. A.3 a seguir:

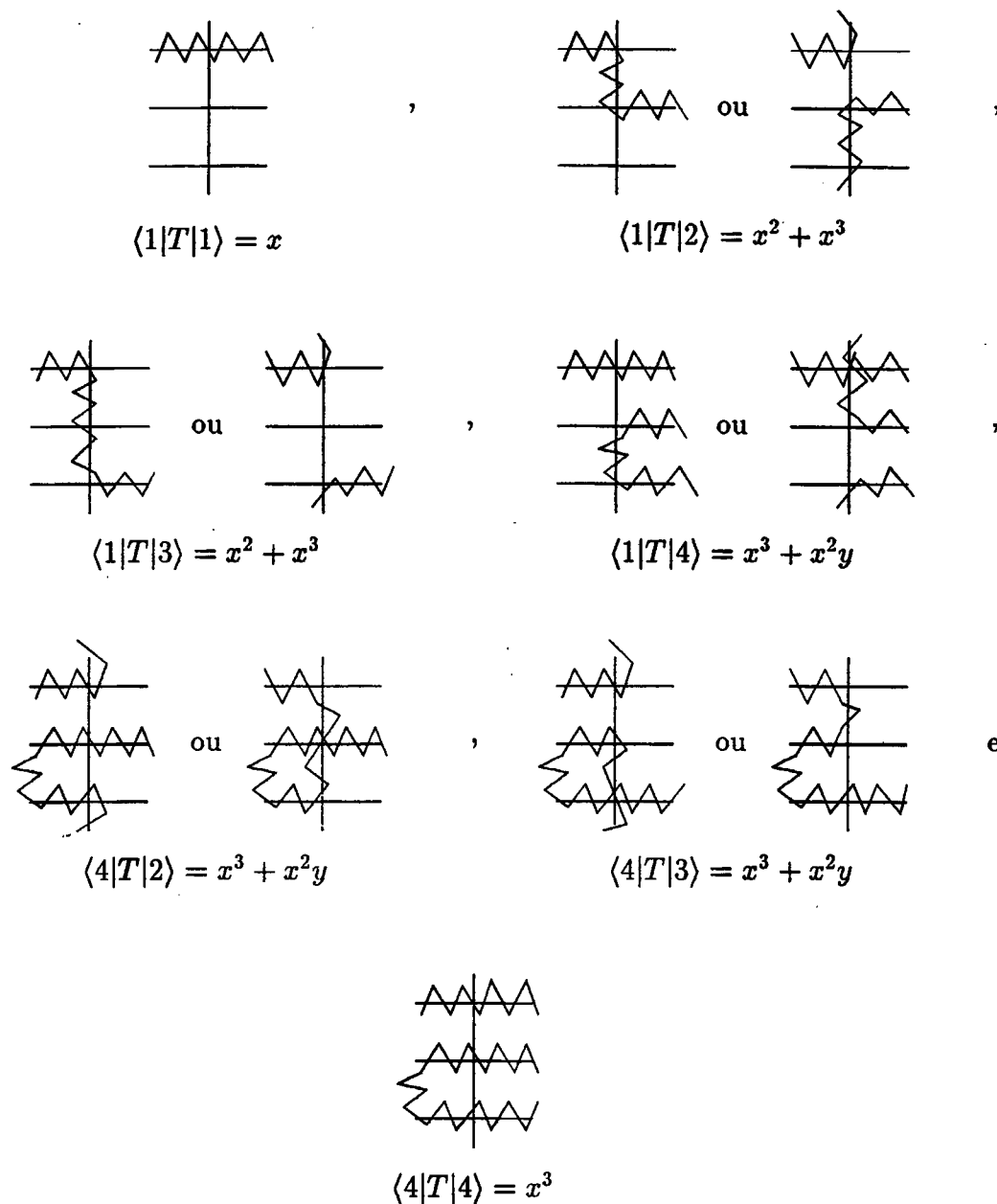


Fig. A.3 - Configurações possíveis para a matriz de transferência para $L = 3$.

As outras não podem ocorrer, ou seja, $\langle 1|T|5\rangle = \langle 1|T|6\rangle = \langle 4|T|1\rangle = \langle 4|T|5\rangle = \langle 4|T|6\rangle = 0$. A matriz completa é obtida considerando-se todas as possíveis rotações dos estados geradores anteriores. Resumindo, a matriz de transferência fica

$$T = \begin{pmatrix} x & x^2 + x^3 & x^2 + x^3 & x^3 + x^2y & 0 & 0 \\ x^2 + x^3 & x & x^2 + x^3 & 0 & x^3 + x^2y & 0 \\ x^2 + x^3 & x^2 + x^3 & x & 0 & 0 & x^3 + x^2y \\ 0 & x^3 + x^2y & x^3 + x^2y & x^3 & 0 & 0 \\ x^3 + x^2y & 0 & x^3 + x^2y & 0 & x^3 & 0 \\ x^3 + x^2y & x^3 + x^2y & 0 & 0 & 0 & x^3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. C. Wheeler, S. J. Kennedy, and P. Pfeuty. Equilibrium Polymerization as a Critical Phenomenon. *Phys. Rev. Letters*, **45**(22):1748–1752, 1980.
- [2] J. C. Wheeler and P. Pfeuty. The $n \rightarrow 0$ Vector Model and Equilibrium Polymerization. *Phys. Rev. A*, **24**(2):1050–1062, 1981.
- [3] J. F. Stilck and J. C. Wheeler. Equilibrium Polymerization with Annealed Crosslinks. *Physica A*, **190**:24–48, 1992.
- [4] J. M. Yeomans. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Oxford University Press, Walton Street, Oxford, 1992.
- [5] B. Derrida and L. De Seze. Application of the Phenomenological Renormalization to Percolation and Lattice Animals in Dimension 2. *J. Physique*, **43**:475, 1982.
- [6] M. N. Barber. *Finite-Size Scaling*, volume 8 de *Phase Transitions and Critical Phenomena*, capítulo 2, pag. 146. C. Domb and J. L. Lebowitz, Academic Press Inc., London,

1983.

- [7] M. E. Fisher and A. E. Ferdinand. *Phys. Rev. Letters*, **19**:169, 1967.
- [8] B. Derrida and H. J. Herrman. Collapse of Branched Polymers. *J. Physique*, **44**:1365–1376, 1983.
- [9] John L. Cardy. *Conformal Invariance*, volume 11 de *Phase Transitions and Critical Phenomena*, capítulo 2, pag. 55. C. Domb and J. L. Lebowitz, Academic Press Inc., London, 1987.
- [10] J. L. Cardy. Conformal Invariance and Universality in Finite-Size Scaling. *J. Phys. A*, **17**:L385–L387, 1984.
- [11] R. Vilanove and F. Rondelez. *Phys. Rev. Lett.*, **45**:1502, 1980.
- [12] B. Derrida. Phenomenological Renormalisation of the Self-Avoiding Walk in Two Dimensions. *J. Phys. A*, **14**:L5–L9, 1981.
- [13] A. J. Banchio and P. Serra. Branched Polymers on Bethe and Husimi Lattices. *Phys. Rev. E*, **51**:2213, 1995.
- [14] B. Nienhuis. Exact Critical Point and Critical Exponents of $O(n)$ Models in Two Dimensions. *Phys. Rev. Letters*, **49**(15):1062–1065, 1982.
- [15] A. J. Guttmann and J. Wang. The Extension of Self-Avoiding Random Walk Series in Two Dimensions. *J. Phys. A*, **24**:3107–3109, 1991.

- [16] P. Serra. *Estudo de Pontos Tricríticos em Modelos de Polímeros sobre Redes*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1991.
- [17] M. Henkel and G. Schütz. Finite-Lattice Extrapolation Algorithms. *J. Phys. A*, **21**:2617–2633, 1988.
- [18] F. C. Alcaraz, J. R. Drugówich, R. Köberle, and J. F. Stilck. Hamiltonian Studies of the Blume-Emery-Griffiths Model. *Phys. Rev. B*, **32**(11):7469–7475, 1985.
- [19] K. D. Machado and J. F. Stilck. Thermodynamic Behavior of Polymers on the Anisotropic Husimi Lattice. *Braz. Journal of Phys.*, **24**(4):825–831, 1994.
- [20] J. F. Stilck, K. D. Machado, and P. Serra. On the nature of the collapse transition for polymers. *Phys. Rev. Lett.*, **76**:2734, 1996.