

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE FÍSICA

Pedro Victor Renault de Barros

ENTROPIA DE CADEIAS POLIDISPERSAS NA REDE QUADRADA

Niterói

2011

PEDRO VICTOR RENAULT DE BARROS

ENTROPIA DE CADEIAS POLIDISPERSAS NA REDE QUADRADA

Dissertação apresentada a banca
examinadora como requisito parcial para a
obtenção do Mestrado em Física

Orientador: Prof. Jürgen F. Stilck

Niterói

2011

Aos meus pais

Agradecimentos

Ao meu orientador, prof. Jürgen Stilck, pela ajuda durante todo o mestrado.

A Wellington Gomes Dantas, pelas conversas nas fases iniciais do trabalho.

Ao professor Felipe Pinheiro, do IF-UFRJ, pelos conselhos sobre métodos computacionais.

Ao professor Paulo M. Bisch, do Instituto de Biofísica da UFRJ, pela confiança.

À professora Vitoria Barthem, do IF-UFRJ, pelo apoio de sempre.

Ao professor João Paulo Sinnecker, do CBPF, pelo incentivo.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Agradecimento Especial

À minha querida irmã, Letícia Renault, pela amizade.

RESUMO

Neste trabalho, a técnica da matriz de transferência é usada para o cálculo da entropia configuracional de cadeias finitas e polidispersas na rede quadrada. As cadeias são modeladas por caminhadas auto-excludentes, considerando-se apenas interações de volume excluído, e a rede pode estar total ou parcialmente preenchida. A polidispersividade é incluída no problema pela atribuição de diferentes atividades para monômeros extremos e internos. Esses parâmetros são regulados de modo que o número médio de monômeros por cadeia é finito e portanto não se observa uma transição de polimerização. A matriz de transferência é construída para tiras de largura finita e os valores da entropia obtidos nessas tiras são depois extrapolados para o limite bidimensional, que corresponde à largura infinita.

ABSTRACT

The transfer matrix technique is used to calculate the configurational entropy of finite polydisperse chains on the square lattice. Chains are modeled by self-avoiding walks, with excluded volume interactions only and the lattice may be totally or partially covered. Polydispersity is included by attributing different activities to extreme and internal monomers. These parameters are regulated so that the mean number of monomers per chain is kept finite and therefore no polymerization transition is observed. We build the transfer matrix for strips of finite width and the values of entropy obtained in these strips are then extrapolated to the bidimensional limit, which corresponds to infinite width.

SUMÁRIO

1. Introdução	10
2. Alguns Conceitos Básicos de Mecânica Estatística	12
3. Modelos de Rede para Polímeros e Cadeias Finitas	18
3.1 Alguns Estudos Prévios	30
3.1.1 Cadeias Monodispersas na Rede Quadrada	30
3.1.2 Cadeias Polidispersas em uma Rede Unidimensional	31
3.1.3 Cadeias Polidispersas na Rede de Bethe	32
3.1.4 Cadeias Polidispersas na Rede de Husimi	35
4. Métodos	39
4.1 Construção do Modelo e Regras para a Disposição das Cadeias na Rede	39
4.2 A Matriz de Transferência	42
4.2.1 A Matriz de Transferência no Modelo de Ising	42
4.2.2 A Matriz de Transferência para Cadeias Polidispersas na Rede Quadrada	46
4.3 Obtenção do Maior Autovalor da Matriz de Transferência e sua Relação com as Densidades de Monômeros e a Entropia	55
4.4 Extrapolação para o Caso Bidimensional	59
5. Resultados e Discussão	61
Conclusão	79
A. Algoritmo para a Construção da Matriz de Transferência	81
B. O Método de Newton-Raphson	85
C. O Método da Potência	88
D. O Método da Bisecção	91
E. O Teorema de Perron-Frobenius	93
Referências	94

LISTA DE FIGURAS

2.1. Diagrama de fases da água	16
3.1. Exemplos de polímeros	19
3.2. Um polímero visto como um longo fio	19
3.3. O modelo da cadeia ideal	20
3.4. Exemplos de redes	22
3.5. Cadeia ideal na rede quadrada	23
3.6. Caminhada auto-excludente na rede quadrada	24
3.7. a) Entropia em função do peso molecular de cadeias na rede quadrada (aproximação de campo médio)	29
b) Entropia como função da densidade no caso de polímeros (aproximação de campo médio)	29
3.8. Cadeias finitas e polidispersas numa rede unidimensional	31
3.9. Árvore de Cayley	32
3.10. a) Sub-árvore de uma árvore de Cayley	34
b) Contribuições de sub-árvores para a função de partição	34
3.11. Cadeias numa rede de Husimi	36
3.12. Configurações de sub-árvores numa rede de Husimi	36
4.1. Topologia de uma tira finita com condições de contorno toroidais	40
4.2. Representação esquemática das condições periódicas de contorno	40
4.3. Exemplos de configurações proibidas	41
4.4. Exemplo de configuração permitida	41
4.5. Condições periódicas de contorno no modelo de Ising unidimensional	43
4.6. Dois níveis consecutivos numa tira de largura 4	47
4.7. Configurações das arestas verticais de um nível em uma tira de largura 2	48
4.8. Pareamentos múltiplos	49

4.9. Possíveis configurações de dois níveis consecutivos de uma tira de largura 2 quando o estado inicial é $ 1\rangle$	51
4.10. Transições entre dois níveis consecutivos em uma tira de largura 2	53
4.11. Tira de largura L e altura y	55
5.1. Número de estados para cada largura da tira	61
5.2. Tamanho do arquivo da matriz em função da largura	62
5.3. Tempo de processamento para o cálculo da entropia	63
5.4. Entropia como função da largura da tira para rede cheia	64
5.5. Dímeros em uma rede de largura 3	68
5.6. Entropia de dímeros como função da largura (rede cheia)	69
5.7. Entropia como função da densidade na rede quadrada	70
5.8. Entropia como função da densidade para cadeias mono e polidispersas na rede quadrada	71
5.9. Contribuição da polidispersividade para a entropia (rede quadrada).....	73
5.10. Entropia de cadeias polidispersas nas redes quadrada, de Bethe e de Husimi	74
5.11. Contribuição da polidispersividade (redes quadrada e de Bethe)	76
5.12. Entropia como função do peso molecular na rede cheia	77
A.1. Dois níveis consecutivos de uma tira de largura 2	81

LISTA DE TABELAS

3.1. Valores do expoente v para diferentes dimensões espaciais	26
5.1. Número de estados para tiras de larguras 2 a 11	61
5.2. Subconjuntos para extrapolação da entropia no caso monodisperso	68
5.3. Entropia, na rede cheia, para cadeias polidispersas nas redes quadrada, de Bethe e de Husimi e cadeias monodispersas na rede quadrada	77
5.4. Entropia de cadeias polidispersas na rede cheia para uma tira de largura 11 e para a rede quadrada	78

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Este trabalho tem por objetivo o cálculo da entropia configuracional de cadeias finitas e de tamanho variável dispostas em uma rede quadrada. Em linhas gerais, ele se insere no contexto dos estudos sobre a cobertura de uma rede com dímeros ou monômeros, um tópico com uma longa história em física da matéria condensada [1]. Este trabalho está ligado também à mecânica estatística de polímeros. Embora nossa análise se concentre em cadeias finitas, usamos ferramentas metodológicas bem estabelecidas nos estudos teóricos sobre polímeros [2], modelando as cadeias através de caminhadas auto-excludentes e usando a técnica da matriz de transferência para chegar à entropia configuracional.

Muitos dos estudos em mecânica estatística de polímeros beneficiam-se de modelos simplificados para as cadeias, em que muitos detalhes de um polímero são desconsiderados e a molécula é tratada como um longo fio. Nesse contexto, o tratamento do problema pode ser muito simplificado por uma discretização do espaço que equivale a inscrever a cadeia numa rede. Essas idéias são discutidas no capítulo 3, bem como alguns dos modelos mais simples que resultam dessas simplificações, em que as moléculas de polímeros são representadas por caminhadas aleatórias ou auto-excludentes. As mesmas idéias podem então ser usadas para a modelagem de cadeias finitas. Também neste capítulo nos referimos a alguns estudos prévios, dos quais o presente trabalho é, de certa forma, a continuidade: o estudo de cadeias monodispersas na rede quadrada, de cadeias polidispersas em uma dimensão e nas redes de Bethe e Husimi.

Introduzida em 1941 para o tratamento do modelo de Ising, a técnica da matriz de transferência revelou-se útil nos problemas envolvendo polímeros [3,4]. Sua construção para a obtenção da entropia do nosso modelo de cadeias polidispersas na rede quadrada é exposta no capítulo 4, bem como os detalhes do modelo. Apresenta-se também como o conhecimento do maior autovalor da matriz permite que se obtenha a entropia no limite termodinâmico. De modo abreviado, pode-se dizer que nossa estratégia consiste em calcular a matriz de transferência para diversas tiras de largura finita e, de posse dos valores da entropia para cada uma dessas larguras, chegar ao seu valor assintótico no limite em que a largura tende ao infinito, ou seja, no caso

bidimensional. O modo pelo qual se pode obter esse valor assintótico a partir dos valores para larguras finitas é discutido ao final do capítulo.

Os resultados e sua discussão estão no capítulo 5. A ênfase é a comparação dos nossos resultados com os obtidos no caso de cadeias monodispersas na rede quadrada, avaliando a contribuição da polidispersividade para a entropia.

Ao final do trabalho, diversos apêndices detalham algumas das técnicas computacionais usadas para a obtenção dos dados.

Ao longo de todo o trabalho, aparecem de forma recorrente alguns conceitos básicos de mecânica estatística, a começar pelo conceito de entropia. Eles estão sumarizados no capítulo 2, que tem o propósito de servir apenas como um roteiro, capaz de orientar um posterior aprofundamento.

CAPÍTULO 2 – ALGUNS CONCEITOS BÁSICOS DE MECÂNICA ESTATÍSTICA

A termodinâmica ocupa-se de propriedades macroscópicas da matéria, como a temperatura, o volume ou a pressão. A mecânica estatística busca explicar a emergência dessas propriedades macroscópicas a partir da constituição microscópica dos sistemas físicos. Além disso, a mecânica estatística fornece a justificativa microscópica para as leis da termodinâmica [5]. Os resultados obtidos pela termodinâmica não dependem de um modelo em particular; não estão apoiados em quaisquer hipóteses sobre a constituição da matéria. Já a mecânica estatística propõe modelos microscópicos, que são específicos para cada sistema estudado, e com base nesses modelos procura obter as propriedades macroscópicas.

Como a termodinâmica ocupa-se de sistemas macroscópicos, com um grande número de partículas, a conexão da mecânica estatística com a termodinâmica só ocorre estritamente no chamado limite termodinâmico [6]. Para um fluido simples com N partículas e volume V , este limite corresponde a $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, mas com a razão N/V mantida constante. Com isso, desconsideram-se quaisquer efeitos de tamanho finito; de fato, as propriedades termodinâmicas não fazem referência ao tamanho do sistema, sempre se referindo ao material como um todo.

Em nível macroscópico, o estado de um sistema é denominado macroestado, sendo caracterizado por um número relativamente pequeno de variáveis termodinâmicas (temperatura, pressão, volume, etc). Já a descrição microscópica define um microestado. Para especificar um microestado seria preciso conhecer a posição e o momento de todas as partículas no sistema (descrição clássica) ou todos os números quânticos do sistema (descrição quântica). Ao longo do tempo, um sistema físico “visita” diversos microestados. Num gás, por exemplo, as moléculas estão em constante movimento e suas posições e momentos variam permanentemente.

De acordo com a mecânica estatística, as propriedades observáveis de um macroestado são médias estatísticas tomadas sobre os microestados. Quando o número de partículas (N) de um sistema é muito grande as flutuações em torno da média são desprezíveis, de modo que o comportamento médio de um sistema corresponde ao comportamento observado. Para o cálculo de tais médias, ao invés de considerar a

evolução temporal do sistema, é mais conveniente imaginar um conjunto de infinitas réplicas do sistema original, cada uma delas num microestado diferente. Esse conjunto é um ensemble estatístico. A hipótese de que uma média de ensemble seja equivalente a uma média temporal constitui a chamada hipótese ergódica.

Diversos microestados distintos podem resultar num mesmo macroestado. Chamando de Ω o número de microestados compatíveis com um certo macroestado, define-se a entropia como

$$S = k_B \ln \Omega , \quad (2.1)$$

onde $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K é a constante de Boltzmann. Alternativamente, a entropia é dada por

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i , \quad (2.2)$$

onde p_i é a probabilidade de que o sistema seja encontrado no microestado i .

O valor de p_i depende dos vínculos macroscópicos a que está sujeito o sistema. Para um sistema isolado, que tem uma energia fixa E , volume V e número de partículas N – condições que definem o chamado ensemble microcanônico –, postula-se que todos os microestados são igualmente prováveis e, portanto,

$$p_i = \frac{1}{\Omega} . \quad (2.3)$$

Para um sistema com N partículas, volume V e em contato com um reservatório térmico que fixa a temperatura T – conjunto de parâmetros que caracteriza o ensemble canônico –, a energia não está fixa, porque pode ser trocada com o banho térmico. Nesse caso,

$$p_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} , \quad (2.4)$$

em que o numerador é o chamado fator de Boltzmann e a constante de normalização no denominador é a função de partição canônica, Z :

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T} . \quad (2.5)$$

A função de partição canônica é uma das funções fundamentais em mecânica estatística. Através dela podem ser obtidas as propriedades termodinâmicas:

$$F = -k_B T \ln Z , \quad (2.6)$$

onde F é a energia livre de Helmholtz, que permite a obtenção de variáveis termodinâmicas; no caso de um fluido simples, temos as seguintes equações de estado:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} ; \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} ; \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} . \quad (2.7)$$

S é a entropia, p a pressão e μ , o potencial químico.

Se o sistema tem volume V, temperatura T e um número variável de partículas, tem-se as condições que especificam o ensemble grande canônico. Nesse caso,

$$P_i = \frac{e^{-[E_i - \mu N_i]/k_B T}}{\sum_i e^{-[E_i - \mu N_i]/k_B T}} . \quad (2.8)$$

O microestado i tem energia E_i e número de partículas N_i ; μ é o potencial químico; o fator de normalização no denominador é a função de partição grande canônica, ou grande função de partição:

$$\Xi = \sum_i e^{-[E_i - \mu N_i]/k_B T} . \quad (2.9)$$

Introduzindo a fugacidade z, definida por

$$z = e^{\beta\mu}, \quad \beta = 1/k_B T , \quad (2.10)$$

é possível escrever a grande função de partição como

$$\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(\beta, N) , \quad (2.11)$$

em que $Z(\beta, N)$ é a função canônica de partição para um sistema com N partículas.

A conexão com a termodinâmica se faz através da grande função de partição:

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi , \quad (2.12)$$

Φ é o grande potencial termodinâmico, a partir do qual se escrevem, para um fluido simples, as seguintes equações de estado:

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} ; \quad N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V} ; \quad p = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} . \quad (2.13)$$

S é a entropia, N o número de partículas e p , a pressão.

No limite termodinâmico os três ensembles são usualmente equivalentes, porque as flutuações relativas são desprezíveis. Assim, embora no ensemble canônico a energia E não seja fixa, em um sistema macroscópico as flutuações relativas em torno do valor médio de E ($\delta E / E$) são desprezíveis; praticamente todos os membros do ensemble têm a mesma energia. De forma semelhante praticamente todas as réplicas de um sistema no ensemble grande canônico têm o mesmo número N de partículas.

Transições de Fase

Numa transição de fases, há uma mudança profunda e abrupta nas propriedades de um sistema, como resultado de alterações em parâmetros externos, como a pressão ou a temperatura, por exemplo. Para que ocorra uma transição de fases, deve haver interações entre os componentes do sistema. Ao comportamento singular exibido pelo sistema numa transição de fases correspondem singularidades nos potenciais termodinâmicos – e, portanto, nas funções de partição. Tais singularidades, contudo, só aparecem no limite termodinâmico.

Para o estudo das transições de fase, é conveniente definir um parâmetro de ordem, uma grandeza que usualmente vale zero na fase mais desordenada e tem um valor finito na fase mais ordenada [7]. O parâmetro de ordem pode ser um escalar, como por exemplo a densidade num fluido (mais precisamente, a diferença entre a densidade ρ e seu valor no ponto crítico, ρ_c); um vetor, como a magnetização em um ferromagneto; ou mesmo uma função de onda, no caso do ^4He [5].

É possível distinguir dois tipos de transição dependendo do comportamento do parâmetro de ordem. Em uma transição descontínua (antes chamada de transição de primeira ordem), o parâmetro de ordem varia descontinuamente, como por exemplo na ebulição da água, em que $(\rho_L - \rho_G > 0)$ e, portanto, há um salto em $(\rho - \rho_C)$. (ρ_L é a densidade do líquido, ρ_G é a densidade do gás e ρ_C é a densidade no ponto crítico). Em uma transição contínua (já chamada de transição de segunda ordem), o parâmetro de ordem se anula no ponto crítico, no qual as fases coexistentes se tornam indistinguíveis. A curva de coexistência entre as fases líquida e gasosa da água termina num ponto crítico e a mudança de líquido para gás que ocorre neste ponto é um exemplo deste tipo de transição (figura 2.1).

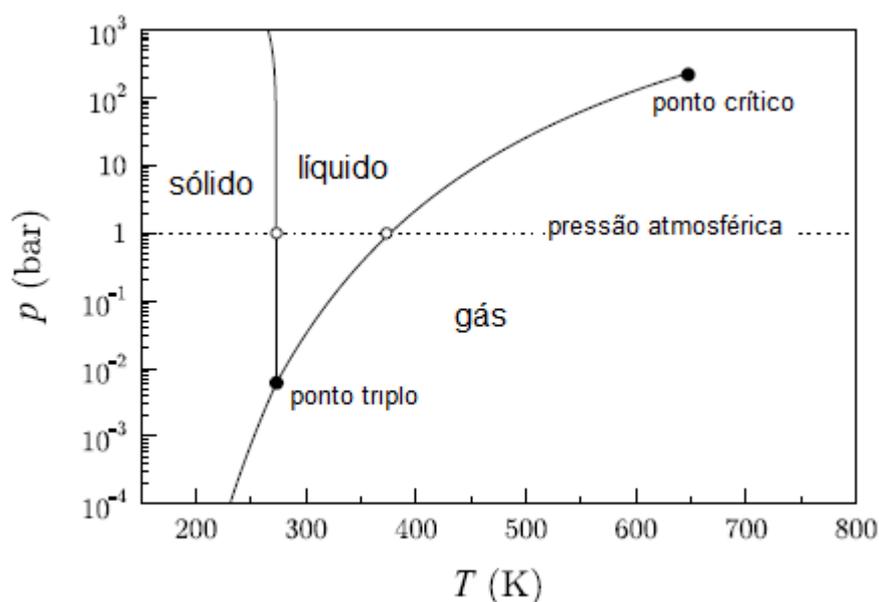


Figura 2.1. Diagrama de fases da água. Os pontos de fusão e ebulição estão indicados por círculos abertos. A linha pontilhada horizontal indica a pressão atmosférica. As três fases coexistem no ponto triplo. As transições que ocorrem ao longo das linhas de coexistência envolvem uma mudança descontínua na densidade. O ponto crítico marca o término da linha de coexistência entre líquido e gás e neste ponto as duas fases tornam-se indistinguíveis.

Os fenômenos que ocorrem nas vizinhanças de um ponto crítico são denominados fenômenos críticos e seu estudo é uma das tarefas mais importantes da mecânica estatística. Exemplos de fenômenos críticos são o comportamento singular do calor específico a campo magnético constante e da susceptibilidade magnética em um ferromagneto, que se tornam infinitos no ponto crítico. A descrição do comportamento singular de grandezas físicas no ponto crítico pode ser sistematizada pela introdução de

uma série de expoentes críticos, pelos quais se pode avaliar como variam tais grandezas na medida em que se aproximam do ponto crítico. Essa proximidade pode ser medida pela chamada temperatura reduzida,

$$t = \frac{T - T_C}{T_C}, \quad (2.14)$$

em que T_C é a temperatura crítica, na qual ocorre a transição. Assim, no caso de um ferromagneto, por exemplo, os comportamentos do calor específico, do parâmetro de ordem (neste caso, a magnetização) e da susceptibilidade podem ser descritos por

$$C \sim |t|^{-\alpha}; \quad m \sim |t|^{-\beta}; \quad \chi \sim |t|^{-\gamma}; \quad (2.15)$$

α , β e γ são expoentes críticos.

Observa-se que sistemas físicos bastante diferentes do ponto de vista microscópico podem apresentar o mesmo comportamento crítico, um fenômeno denominado universalidade. Além disso, verifica-se que os expoentes críticos não são todos independentes, mas obedecem a certas relações; por exemplo, $\alpha + \beta + \gamma$ é sempre um número próximo de 2 [8]. Tais relações derivam das propriedades de escala das grandezas termodinâmicas nas proximidades da temperatura crítica. A ferramenta mais poderosa para a compreensão dessas observações é a teoria do grupo de renormalização, que oferece um fundamento para a universalidade, permite o cálculo dos expoentes críticos e, baseada na chamada hipótese de escala, leva às relações de escala entre os expoentes críticos.

Em particular a idéia da hipótese de escala para tamanhos finitos nos será útil, embora não estejamos diretamente interessados no estudo de transições de fase neste trabalho. Como dito anteriormente, as singularidades nos potenciais termodinâmicos que determinam uma transição de fases só ocorrem no limite termodinâmico – portanto, para sistemas infinitos. Com a hipótese de escala para tamanhos finitos, busca-se compreender como, através da análise de sistemas finitos, se pode conhecer as propriedades de sistemas no limite termodinâmico. Como será detalhado no capítulo 4, esta é uma idéia que deveremos explorar para obter nossos resultados.

CAPÍTULO 3 – MODELOS DE REDE PARA POLÍMEROS E CADEIAS FINITAS

Polímeros são moléculas formadas pelo encadeamento de unidades básicas, denominadas monômeros, que estão unidas por ligações químicas e se repetem ao longo da molécula, formando uma longa cadeia. Em geral, considera-se que uma molécula é um polímero quando o número de monômeros é maior que 100; mas há polímeros como o DNA, por exemplo, em que o número de monômeros pode ser da ordem de 10^7 [9]. Por isso, é comum, no contexto da mecânica estatística de polímeros, descrever um polímero como uma molécula com N monômeros, com $N \rightarrow \infty$. Se os monômeros que compõem o polímero são todos iguais, diz-se que ele é um homopolímero; se há monômeros distintos em sua composição, ele é um heteropolímero. A cadeia polimérica pode ser linear, quando os monômeros internos estão ligados a dois outros, ou ramificada, quando pelo menos um monômero está ligado a mais de dois outros. Neste trabalho, nos ocuparemos exclusivamente de cadeias lineares compostas por monômeros idênticos.

Os polímeros são componentes importantes de materiais complexos, sejam naturais ou sintéticos. São exemplos de polímeros: polietileno, cloreto de polivinil – PVC - (ambos sintéticos), proteínas (biopolímeros de ocorrência natural). Estes exemplos estão esquematizados na figura 3.1.

As propriedades químicas dos polímeros (por exemplo, ionização, reações de polimerização e dissociação, etc) dependem do tipo de monômeros e das ligações entre eles, sendo determinadas, portanto, numa escala local. Por outro lado, há propriedades que independem de detalhes microscópicos e que se devem apenas ao fato de os polímeros serem longas cadeias (propriedades mecânicas, de fluxo, etc). Tais características são determinadas, então, em escalas maiores que a atômica e nas quais a molécula pode ser vista como um objeto semelhante a um fio (figura 3.2). A mecânica estatística de polímeros ocupa-se destas propriedades ditas universais, ou seja, que dependem apenas do fato de um polímero ser uma molécula longa [10].

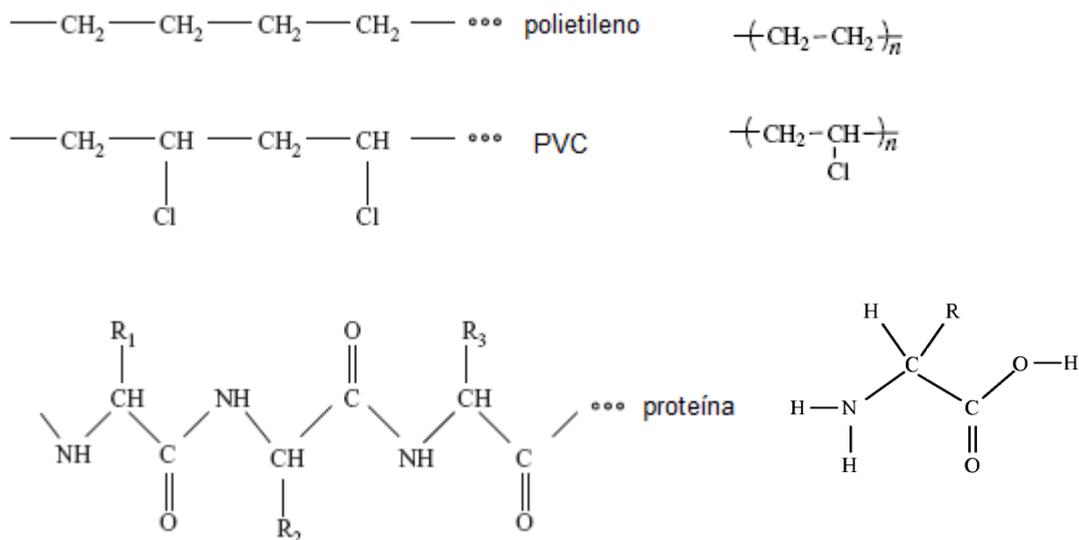


Figura 3.1. Exemplos de polímeros. O polietileno e o cloreto de polivinil (PVC) são polímeros sintéticos e os monômeros que os constituem estão destacados à direita. As cadeias são formadas pelo encadeamento de n dessas unidades básicas. As proteínas são polímeros de aminoácidos. A estrutura básica de um aminoácido também aparece em destaque. A identidade de um aminoácido é dada por sua cadeia lateral, representada na figura por R. Ocorrem na natureza 20 diferentes cadeias laterais.

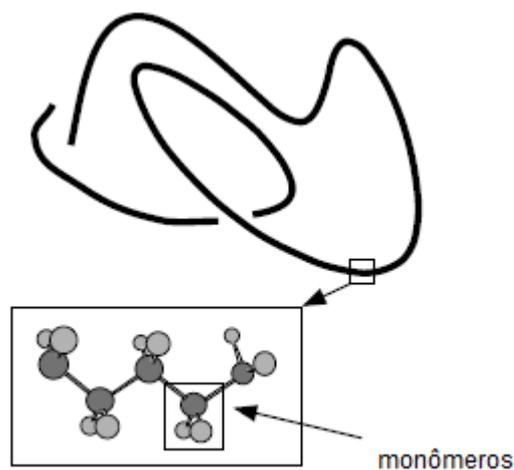


Figura 3.2. Um polímero visto como uma longo fio. As propriedades químicas dos polímeros dependem de detalhes ao nível atômico. Porém, há propriedades físicas, como as propriedades mecânicas, que podem ser estudadas considerando um nível menos detalhado de descrição, importando o fato de a molécula ser uma longa cadeia.

As longas cadeias que constituem os polímeros possuem muitos graus de liberdade internos, de modo que são muitas as possíveis configurações espaciais de uma molécula. Neste trabalho, a questão que nos interessa especialmente é a determinação do número de possíveis configurações espaciais das cadeias. A Mecânica Estatística é útil para o entendimento desta questão porque é capaz de abordar sistemas complexos, elaborando modelos em que muitos graus de liberdade são eliminados, preservando-se aqueles essenciais para uma compreensão ao menos qualitativa do sistema estudado.

O ponto de partida para muitos desdobramentos na mecânica estatística de polímeros, inclusive para o estudo das configurações espaciais, é o chamado modelo da cadeia ideal. Nele, o polímero é concebido como uma seqüência de vetores $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$, com um certo comprimento a , que representam as ligações entre os monômeros. Estes, como indica a figura 3.3, são representados por A_0, A_1, \dots . As ligações são completamente livres para ter qualquer direção no espaço, ou seja, cada monômero está separado do anterior por uma ligação com direção aleatória: o caminho da cadeia no espaço é uma caminhada aleatória.

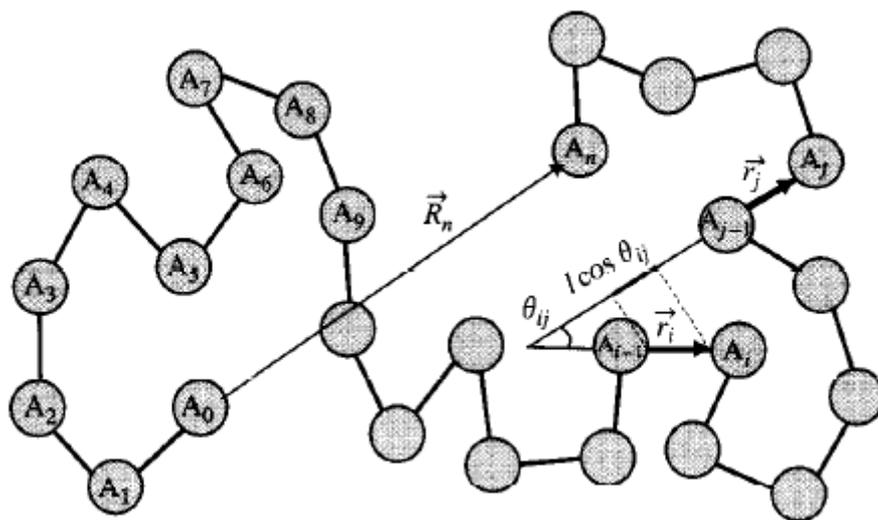


Figura 3.3. O modelo da cadeia ideal. O polímero é concebido como uma seqüência de vetores (\mathbf{r}_i), que ligam os monômeros (representados por círculos na figura). Essas ligações podem ter qualquer direção no espaço, ou seja, os ângulos θ_{ij} podem variar continuamente sem restrições, independente da orientação das outras ligações. O vetor \mathbf{R}_n liga os monômeros extremos da cadeia.

Neste modelo, o vetor \mathbf{R} , que conecta os extremos da cadeia, é dado por

$$\mathbf{R} = \sum_i \mathbf{r}_i, \quad (3.1)$$

sendo que a caminhada é formada pelos vetores \mathbf{r}_i . O valor quadrático médio de \mathbf{R} numa cadeia com N ligações é

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}^2 \rangle &= \left\langle \left(\sum_i \mathbf{r}_i \right) \cdot \left(\sum_j \mathbf{r}_j \right) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_i \sum_j \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \right\rangle \\ &= Na^2 + \left\langle \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Como as direções das ligações são independentes, os termos cruzados desaparecem e, portanto,

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Na^2. \quad (3.3)$$

Esta relação estabelece um comportamento de escala para o tamanho de uma caminhada aleatória, que é proporcional à raiz quadrada do número de passos. As possíveis distâncias entre os pontos extremos de uma caminhada com N passos obedecem a uma distribuição gaussiana de probabilidades. Em 3 dimensões,

$$P(\mathbf{R}, N) = \left(\frac{2\pi Na^2}{3} \right)^{-3/2} \exp\left(\frac{-3R^2}{2Na^2} \right). \quad (3.4)$$

A partir dessa distribuição é possível calcular a entropia configuracional como função de \mathbf{R} e N [7]. Em 3 dimensões, vale a relação

$$S(R, N) = -\frac{3k_B R^2}{2Na^2} + C, \quad (3.5)$$

em que C é uma constante.

Em muitos casos é conveniente discretizar o problema, ou seja, admitir que cada ligação só pode ter certas orientações no espaço. Isso equivale a introduzir no espaço uma estrutura em rede. A cadeia é então inscrita nessa rede, com os monômeros ocupando os sítios e as ligações (com o mesmo comprimento do parâmetro de rede) ocupando as arestas. Essa aproximação pode simplificar o problema de contagem, permitindo o emprego de técnicas da área de física do estado sólido. Nesse tipo de problema o interesse está geralmente voltado para propriedades universais (ou seja, de larga escala) dos polímeros e acredita-se que a discretização microscópica provocada pela introdução da rede não modifique tais propriedades [2].

Pode haver muitos tipos diferentes de redes, com variadas topologias e dimensões. Alguns exemplos aparecem na figura 3.4. A figura 3.5 mostra uma caminhada aleatória na rede quadrada, representando uma cadeia ideal, cuja representação no contínuo foi ilustrada na figura 3.3. Daqui por diante nos ocuparemos principalmente da rede quadrada.

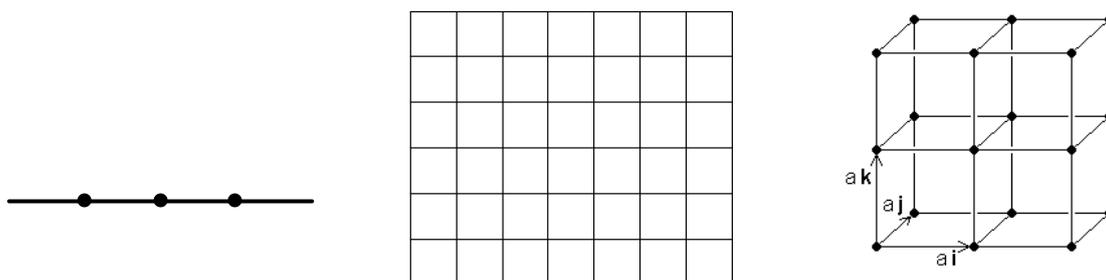


Figura 3.4. Fragmentos de uma rede unidimensional, de uma rede quadrada e de uma rede cúbica.

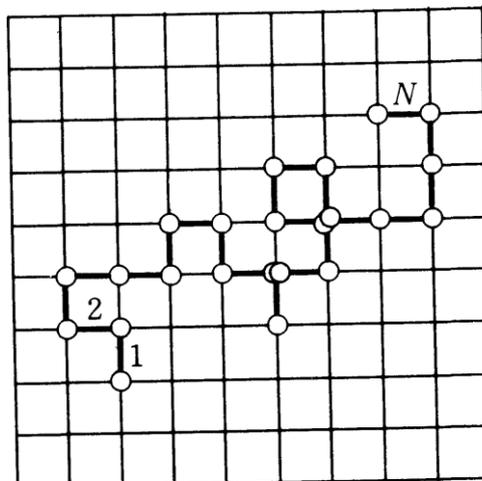


Figura 3.5. Exemplo de uma cadeia ideal na rede quadrada.

Para ilustrar a simplificação na contagem de configurações proporcionada pela discretização, pode-se considerar uma cadeia ideal na rede quadrada. Cada monômero tem 4 primeiros vizinhos. Como a caminhada é aleatória, cada passo é independente do anterior e pode dirigir-se a qualquer um dos primeiros vizinhos. Há, portanto, 4 possíveis direções a cada passo. Após N passos, há $C_N = 4^N$ diferentes caminhadas, todas com a mesma probabilidade de ocorrência. Esse conjunto de caminhadas é o conjunto de configurações permitidas para um polímero de N monômeros. Neste modelo, médias temporais de propriedades do polímero equivalem a médias de ensemble calculadas neste conjunto de caminhadas aleatórias. Em particular, a entropia configuracional como função do número de passos é, simplesmente [2],

$$S = k_B N \ln 4 . \quad (3.6)$$

De modo geral, para uma rede em que cada sítio tem q primeiros vizinhos (q é o chamado número de coordenação da rede), há $C_N = q^N$ caminhadas aleatórias distintas com N passos.

O modelo da caminhada aleatória tem, entretanto, limitações. Ele ignora o fato de que a cadeia não pode interceptar a si própria. Os monômeros têm um tamanho finito, de modo que múltiplos monômeros não podem ocupar o mesmo lugar no espaço. Essa condição caracteriza o chamado efeito de volume excluído, cuja modelagem é realizada representando-se a cadeia por uma caminhada auto-excludente (“self-avoiding walk”, ou SAW), que é uma caminhada aleatória que nunca retorna a uma posição já

visitada antes. O modelo da caminhada auto-excludente também é útil para representar um polímero imerso num bom solvente. Define-se um bom solvente como aquele em que o contato de um monômero com moléculas do solvente é energeticamente mais favorável do que o contato com outros monômeros [2]. Assim, quando o polímero está imerso num bom solvente, existe ao redor de cada monômero da cadeia uma região em que é pequena a probabilidade de encontrar outro monômero. O solvente, então, permeia o polímero, levando a uma expansão da cadeia, que incha. As energias de interação entre os monômeros e entre os monômeros e o solvente não aparecem explicitamente no modelo, mas seu efeito na expansão da cadeia é levado em conta, como mostra a figura 3.6. Diz-se então que a caminhada auto-excludente considera apenas as chamadas interações de volume excluído [9]. Assim, tanto no modelo da caminhada aleatória como no modelo da caminhada auto-excludente todas as configurações permitidas têm a mesma energia e por isso o problema é dito atérmico.

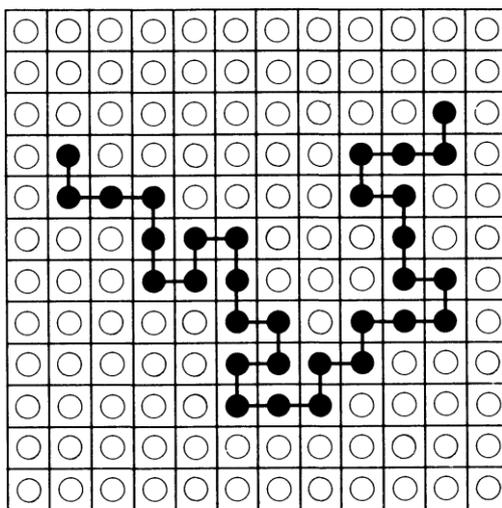


Figura 3.6. Caminhada auto-excludente na rede quadrada, representando uma cadeia na qual há efeito de volume excluído. Os monômeros estão representados por círculos pretos e as moléculas do solvente, por círculos brancos. O solvente permeia a cadeia, que nunca intercepta a si própria.

Numa caminhada auto-excludente, verifica-se que o tamanho médio da cadeia é dado por $\langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2} = aN^\nu$, com $\nu > 0.5$, exprimindo o efeito já mencionado de aumento no volume da cadeia em relação a uma cadeia ideal com o mesmo número de monômeros. O valor do expoente ν pode ser estimado por um argumento introduzido por Flory

[2,11]. Considerando um polímero com N monômeros, estima-se a energia livre $F(R,N)$ e determina-se o valor $R = \langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2}$ que minimiza F . Como $F = U - TS$, é preciso obter uma expressão para a entropia, $S=S(R,N)$ e uma para a energia U de interação entre os monômeros. A entropia é aproximada pelo valor obtido para uma cadeia ideal. Recordando a equação (3.5), é possível escrever

$$S(R,N) = C - B \frac{R^2}{N}$$

onde B e C são constantes. Considera-se que a interação entre os monômeros é repulsiva e, numa aproximação de campo médio, estima-se que a densidade de energia é proporcional ao quadrado da concentração ρ de monômeros na cadeia ($\rho = N / R^d$). A energia total, resultado da integração da densidade de energia no volume R^d é dada então por

$$U(R,N) = A \frac{N^2}{R^d},$$

em que A é uma constante. A energia livre é, então,

$$F(R,N) = A \frac{N^2}{R^d} + T B \frac{R^2}{N} - CT. \quad (3.7)$$

Minimizando essa expressão com relação a R , obtém-se que

$$\langle R \rangle = KN^\nu, \quad (3.8)$$

onde K é uma constante e

$$\nu = \frac{3}{d+2}. \quad (3.9)$$

A tabela a seguir indica os valores de ν para as dimensões 1 a 4:

Tabela 3.1. Valores do expoente ν para diferentes dimensões espaciais.

Dimensão (d)	ν
1	1
2	3/4
3	3/5
4	1/2

Embora baseado em aproximações, o argumento de Flory leva a resultados exatos em uma, duas e quatro dimensões; em três dimensões, o resultado está em bom acordo com resultados experimentais e com os valores previstos por teorias mais sofisticadas (o valor obtido por meio de técnicas de grupo de renormalização é aproximadamente 0.588 [12]).

Se a enumeração de caminhadas aleatórias com N passos é simples, o mesmo não ocorre para caminhadas auto-excludentes. Torna-se necessário recorrer a procedimentos numéricos de contagem, que geralmente envolvem: i) a enumeração exata para pequenos valores de N (até cerca de 70 na rede quadrada) e posterior extrapolação para obter os resultados correspondentes a $N \rightarrow \infty$; ii) simulações de Monte Carlo [13]. Quando N é muito grande, o número total de caminhadas auto-excludentes com N passos é da forma $C_N = Kq_{SAW}^N N^{\gamma-1}$, onde K é uma constante, q_{SAW} remete a q , o número de coordenação da rede (geralmente, q_{SAW} é menor que q ; para uma rede cúbica, $q=6$ e $q_{SAW}=4.68$) e γ é um expoente universal, que depende somente da dimensão espacial (em 2 dimensões, $\gamma=4/3$; em 3 dimensões, $\gamma=7/6$).

Mais detalhes sobre a contagem de caminhadas auto-excludentes podem ser encontrados na referência [2].

Assim como é possível construir um modelo de rede para uma cadeia polimérica, também é possível inscrever na rede diversas cadeias, sejam poliméricas ou com um número finito de monômeros. Deve-se também a Flory [11] um modelo simples para o cálculo da entropia configuracional de diversas cadeias inscritas na rede. Neste modelo, considera-se que cadeias com um número fixo de monômeros igual a M são adicionadas sucessivamente a uma rede com N sítios e número de coordenação q . Supondo que já tenham sido inseridas aleatoriamente i cadeias nessa rede, restam

$N - iM$ sítios desocupados para posicionar o primeiro monômero da cadeia $i+1$. Dos q sítios na vizinhança imediata deste primeiro monômero, qualquer um que não tenha sido previamente ocupado por um monômero de outra cadeia pode abrigar o segundo monômero. Se f_i é a probabilidade de que um desses sítios já esteja preenchido, o número esperado de sítios disponíveis para o posicionamento do segundo monômero é $q(1 - f_i)$. Já para o terceiro, o número esperado de sítios disponíveis é $(q-1)(1 - f_i)$, já que um dos primeiros vizinhos do sítio que contém o segundo monômero já está ocupado pelo primeiro. Esta última expressão vale também para os monômeros adicionados em seguida, de forma que o número de possíveis configurações adotadas pela cadeia $i+1$ é

$$v_{i+1} = (N - iM)q(q-1)^{M-2}(1 - f_i)^{M-1}. \quad (3.10)$$

Caso sejam inseridas p cadeias indistinguíveis na rede, o número de possíveis configurações é

$$\Omega = \frac{1}{2^p p!} \prod_{i=1}^p v_i. \quad (3.11)$$

O termo $p!$ evita que se conte mais de uma vez configurações idênticas; além disso, como uma mesma configuração pode ser gerada de dois modos, inscrevendo-se a cadeia na rede a partir de extremidades diferentes, o termo 2^p garante que ela seja contada apenas uma vez.

Adota-se então uma aproximação de campo médio: a probabilidade f_i é substituída pelo valor médio $\overline{f_i}$, que corresponde à fração de sítios ocupados da rede:

$$\overline{f_i} = \frac{iM}{N}. \quad (3.12)$$

Substituindo essa expressão na equação (3.10) tem-se que

$$v_{i+1} = (N - iM)^M \left(\frac{q-1}{N} \right)^{M-1}, \quad (3.13)$$

o que pode ser aproximado por

$$v_{i+1} = \left(\frac{q}{N}\right)^{M-1} \frac{(N-iM)!}{(N-M(i+1))!} . \quad (3.14)$$

Usando a equação (3.14) em (3.11) obtém-se o número de configurações de p cadeias idênticas, com M monômeros cada uma, na rede de N sítios:

$$\Omega = \frac{N!}{2^p (N-pM)! p!} \left(\frac{q}{N}\right)^{p(M-1)} . \quad (3.15)$$

Tomando agora o limite termodinâmico, em que $N \rightarrow \infty$ mas a densidade $\rho = pM/N$ é mantida constante, é possível escrever a expressão para a entropia configuracional por sítio da rede:

$$s'_M(\rho) = \frac{s_M(\rho)}{k_B} = -(1-\rho) \ln(1-\rho) - \frac{\rho}{M} \ln \frac{2\rho}{M} + \left(1 - \frac{1}{M}\right) \rho (\ln q - 1) . \quad (3.16)$$

Quando $M \rightarrow \infty$, as cadeias são polímeros e a expressão (3.16) fica reduzida a

$$s'_\infty(\rho) = -(1-\rho) \ln(1-\rho) + \rho (\ln q - 1) . \quad (3.17)$$

Quando $\rho = 1$ a rede está completamente preenchida e a entropia configuracional como função de M é dada por

$$s'_M = -\frac{1}{M} \ln \frac{2}{M} + \left(1 - \frac{1}{M}\right) (\ln q - 1) . \quad (3.18)$$

No caso particular de polímeros na rede cheia, a entropia, obtida a partir de (3.17) é

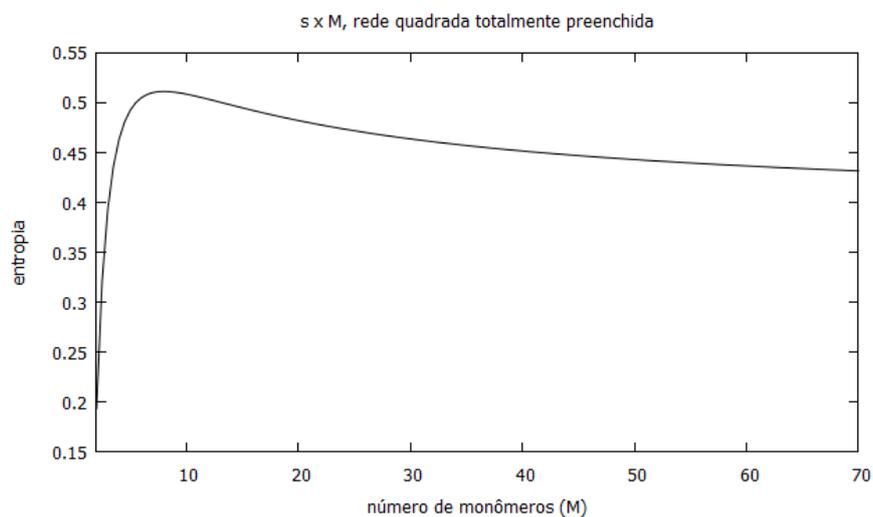
$$s'_\infty(1) = \ln q - 1 , \quad (3.19)$$

o que fornece, para a rede quadrada, um valor de ≈ 0.38629 .

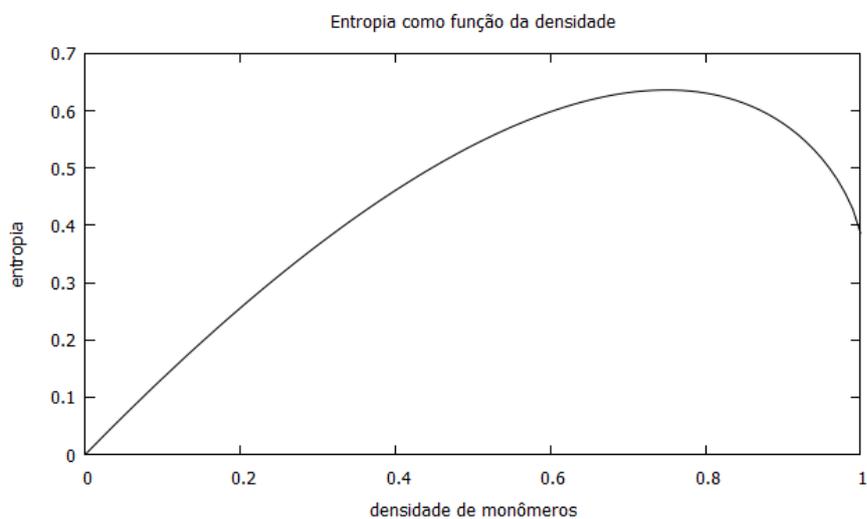
A figura 3.7 ilustra alguns dos dados obtidos com esta aproximação de campo médio: em a) está um gráfico da entropia como função de M , para a rede quadrada, com $\rho = 1.0$; em b) vê-se a entropia como função da densidade para polímeros.

Se todas as cadeias inscritas na rede têm o mesmo número de monômeros, como no modelo descrito acima, tem-se o caso chamado monodisperso. Mas é também

possível inscrever na rede diversas cadeias com tamanhos diferentes, quando temos então o caso polidisperso. Neste último caso, uma descrição grande-canônica do sistema torna-se mais apropriada, já que M não está fixo e a distribuição de tamanhos das cadeias passa a depender da fugacidade dos monômeros. A polidispersividade pode ser



a)



b)

Figura 3.7. Dados para a entropia configuracional de cadeias com M monômeros na rede quadrada, a partir da aproximação de campo médio de Flory. a) entropia como função do número de monômeros na cadeia, para rede cheia; b) entropia de polímeros como função da densidade de monômeros na rede.

tratada de diferentes maneiras; é possível, por exemplo, considerar a distribuição de probabilidades dos tamanhos das cadeias na rede. Outra possibilidade, em que nos

concentramos, é aquela apresentada em um modelo para a polimerização de equilíbrio [14,15], em que atribui-se aos monômeros extremos uma fugacidade z_e e aos internos, uma fugacidade z_i ($z_e = \exp(\beta\mu_e)$ e $z_i = \exp(\beta\mu_i)$; μ_e e μ_i são os potenciais químicos dos monômeros extremos e internos, respectivamente). Estas fugacidades descrevem, respectivamente, o início da formação de uma cadeia e a sua alongação pela adição de monômeros. Quando z_i é diferente de 0 o crescimento das cadeias é favorecido e se, ao mesmo tempo, $z_e \rightarrow 0$, o tamanho de uma cadeia tende ao infinito (ou seja, é o limite em que uma cadeia torna-se um polímero). Um correlato experimental desta situação ocorre no caso do enxofre líquido, que consiste primariamente em anéis de S_8 . Acima de uma certa temperatura crítica os anéis polimerizam, formando longas cadeias, caracterizando a transição de polimerização. A polimerização inicia-se abruptamente, resultando em anomalias nas propriedades físicas do enxofre que são características de uma transição de fases contínua ou de segunda ordem [15]. Verificou-se que, para o enxofre líquido, o parâmetro que descreve o início da polimerização de fato tende a 0, o que explica a transição observada. Por outro lado, se $z_e \neq 0$ e $z_i = 0$, tem-se o caso particular de dímeros, em que não há monômeros internos; todos os monômeros são extremos. Em nosso modelo não há monômeros isolados, de modo que para dímeros e polímeros não há distinção entre os casos monodisperso e polidisperso. A distinção entre as duas situações só ocorre quando ambas as fugacidades são diferentes de 0.

Esta é a situação que nos interessa: pretendemos determinar a entropia configuracional de cadeias finitas e polidispersas na rede quadrada. Não nos ocupamos da transição de polimerização, de modo que mantemos as fugacidades z_i e z_e diferentes de 0.

3.1 ALGUNS ESTUDOS PRÉVIOS

3.1.1 Cadeias monodispersas na rede quadrada

O problema da entropia configuracional de cadeias monodispersas na rede quadrada foi tratado usando-se a técnica da matriz de transferência [16,17]. Nesta generalização do problema de dímeros, a entropia de cadeias de M monômeros foi obtida como função da fração de sítios da rede ocupados por monômeros. As cadeias foram modeladas por caminhadas auto-excludentes, considerando-se apenas interações de volume excluído.

O problema foi resolvido inicialmente para tiras de larguras finitas, obtendo-se em seguida a extrapolação para o caso bidimensional, num procedimento que, em linhas gerais, é o mesmo adotado neste trabalho e que será detalhado no capítulo 4.

3.1.2 Cadeias polidispersas em uma rede unidimensional

A entropia configuracional de cadeias polidispersas em uma dimensão foi determinada tanto por matriz de transferência como por argumentos combinatórios no ensemble microcanônico [18]. Neste modelo, atribuem-se diferentes potenciais químicos aos monômeros extremos e aos monômeros internos de uma cadeia (figura 3.8). A matriz de transferência é uma função desses dois parâmetros e, a partir do maior autovalor da matriz, obtém-se o potencial grande canônico e a entropia.

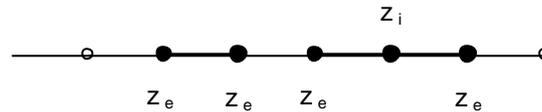


Figura 3.8. Cadeias finitas polidispersas numa rede unidimensional. Aos monômeros extremos atribuiu-se a fugacidade z_e e aos internos, a fugacidade z_i .

A matriz de transferência obtida para este modelo é

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 & z_e \\ z_e & z_i \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

e seu maior autovalor é

$$\lambda = \frac{1 + z_i + \sqrt{(1 - z_i)^2 + 4z_e^2}}{2} . \quad (3.21)$$

O potencial grande canônico relaciona-se ao maior autovalor da matriz através da expressão:

$$\Phi = -k_B TV \ln \lambda . \quad (3.22)$$

O procedimento para a obtenção da matriz de transferência e a relação de seu maior autovalor com o potencial grande canônico, a partir do qual se obtém a entropia, serão detalhados no capítulo 4, que descreve o método adotado para tratar cadeias

polidispersas na rede quadrada. O caso unidimensional pode ser então compreendido como uma versão simplificada do problema bidimensional.

3.1.3 Cadeias polidispersas na rede de Bethe

A rede de Bethe é a parte central de uma árvore de Cayley. Uma árvore de Cayley está ilustrada na figura 3.9. Ela é construída do seguinte modo: a partir de um ponto, que podemos considerar como o sítio central da árvore, partem q arestas e a cada extremidade adicionam-se $(q-1)$ arestas. O número q é o número de coordenação desta rede e os primeiros q vértices adicionados constituem a primeira geração da árvore. Os $(q-1)$ vértices adicionados em seguida constituem a segunda geração e assim sucessivamente. Esse processo de adição de sítios pode prosseguir, com a emissão de $(q-1)$ arestas de cada extremidade, até a n -ésima geração. Numa árvore de n gerações, o número de sítios na n -ésima camada é $q(q-1)^{n-1}$. Já o número de sítios internos é $1 + q \frac{q(q-1)^{n-1} - 1}{q-2}$. No limite termodinâmico, ou seja, quando $n \rightarrow \infty$, a razão entre o número de sítios na superfície e o número total de sítios não se anula, ao contrário do que se observa em quaisquer redes regulares. Assim, o comportamento de um modelo na árvore de Cayley sofre influência da superfície e não se pode considerar que os efeitos de borda sejam desprezíveis, hipótese usualmente considerada quando se toma o limite termodinâmico. Uma solução para este problema é considerar somente amplas regiões no interior da árvore, tomando-as como representativas do sistema como um todo. A rede assim obtida é chamada rede de Bethe, que é uma primeira aproximação de redes mais realistas (como a rede quadrada ou a rede cúbica) na qual é possível obter soluções exatas.

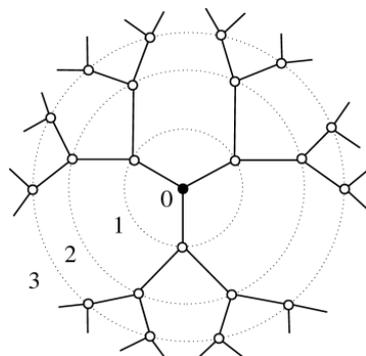


Figura 3.9. As três primeiras camadas de uma árvore de Cayley com número de coordenação $q=3$. O sítio central é o círculo preto.

Para estudar o comportamento de um modelo na rede de Bethe, é preciso obter uma equação termodinâmica fundamental para a região central da árvore de Cayley, o que pode ser conseguido distinguindo as contribuições dos sítios da superfície e dos sítios internos para um potencial termodinâmico [19]. O potencial grande canônico, por exemplo, pode ser escrito como

$$\begin{aligned}\Phi &= -k_B T \ln \Xi_n \\ &= N_s(n)\phi_s + N_i(n)\phi_i ,\end{aligned}\tag{3.23}$$

em que $N_s(n)$ é o número de sítios na superfície de uma árvore de Cayley com n gerações, $N_i(n)$ é o número de sítios internos nesta mesma árvore, ϕ_s e ϕ_i são os potenciais grande canônicos por sítio da superfície e do interior da árvore, respectivamente; Ξ_n é a função de partição grande canônica na árvore de Cayley completa. A partir da equação (3.23) e conhecendo-se as expressões para $N_s(n)$ e $N_i(n)$ é possível chegar ao potencial grande canônico por sítio na rede de Bethe:

$$\phi_i = \frac{\phi_i}{k_B T} = -\frac{1}{2} \ln \frac{\Xi_{n+1}}{\Xi_n^{q-1}} .\tag{3.24}$$

Uma expressão explícita para este potencial depende do conhecimento da função de partição grande canônica, que, por sua vez, depende do modelo. No caso das cadeias polidispersas, a função de partição depende dos diferentes potenciais químicos atribuídos aos monômeros internos e externos (μ_i e μ_e), do número de coordenação q e das chamadas funções de partição parciais da rede, definidas em sub-árvores: realiza-se a soma sobre todas as configurações de uma sub-árvore com exceção da ligação na sua raiz (ver a figura 3.10a). Distinguem-se as contribuições em que não há uma ligação entre monômeros nesta aresta raiz e as contribuições em que esta ligação está presente (figura 3.10b). Unir $q-1$ sub-árvores com n gerações a um novo sítio raiz equivale a obter a geração $n+1$ da árvore. É possível então obter relações de recorrência envolvendo as funções de partição parciais, que por sua vez permitirão que se escreva a função de partição grande canônica e o potencial grande canônico por sítio.

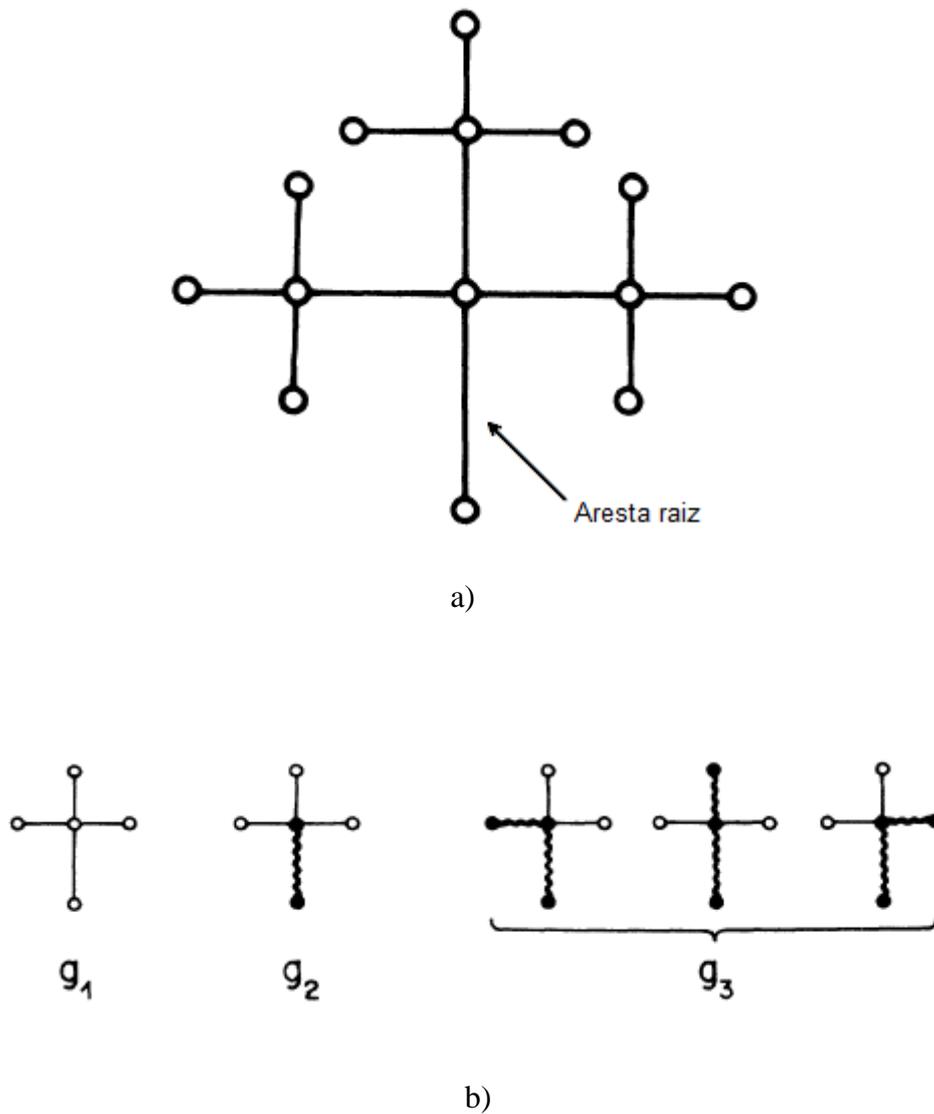


Figura 3.10. a) Sub-árvore de uma árvore de Cayley com número de coordenação $q=4$; b) Contribuições de sub-árvores para as funções de partição parciais. g_1 é a contribuição de uma sub-árvore em que não há cadeias incidindo no sítio raiz; as contribuições g_i ($2 \leq i \leq M$) são as de sub-árvores em que o i -ésimo monômero de uma cadeia ocupa o sítio raiz.

Conhecendo-se as densidades de monômeros internos e externos e o número de coordenação q , obtém-se uma expressão para z_i e z_e , as fugacidades dos monômeros internos e externos, respectivamente ($z_i = \exp(\beta\mu_i)$ e $z_e = \exp(\beta\mu_e)$). Conhecendo-se essas fugacidades e o potencial grande canônico, chega-se a uma expressão para a entropia como função das densidades de monômeros internos e externos [19]:

$$\begin{aligned}
\frac{s(\rho_e, \rho_i)}{k_B} = & \left(\rho_i + \rho_e - \frac{q}{2} \right) \ln q + \rho_i \ln(q-1) - \\
& \rho_i \ln(2\rho_i) - \rho_e \ln \rho_e + \frac{1}{2} (q - 2\rho_i - \rho_e) \ln(q - 2\rho_i - \rho_e) - \\
& (1 - \rho_i - \rho_e) \ln(1 - \rho_i - \rho_e) + \frac{1}{2} (2\rho_i + \rho_e) \ln(2\rho_i + \rho_e) .
\end{aligned} \tag{3.25}$$

É possível chegar a essa mesma equação integrando as equações de estado [20]:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial s}{\partial \rho_e} \right)_{\rho_i} &= -k_B \ln z_e \\
\left(\frac{\partial s}{\partial \rho_i} \right)_{\rho_e} &= -k_B \ln z_i .
\end{aligned} \tag{3.26}$$

É possível ainda escrever a entropia como função da densidade total de monômeros, $\rho = \rho_i + \rho_e$, e do número médio de monômeros por cadeia, \bar{M} [20]:

$$\begin{aligned}
\frac{s(\rho, \bar{M})}{k_B} = & \frac{\rho}{\bar{M}} \ln q + \rho \frac{\bar{M} - 2}{\bar{M}} \ln(q-1) - \frac{2\rho}{\bar{M}} \ln \frac{2\rho}{\bar{M}} + \\
& \left(\frac{q}{2} - \rho \frac{\bar{M} - 1}{\bar{M}} \right) \ln \left(1 - 2\rho \frac{\bar{M} - 1}{q\bar{M}} \right) - \\
& (1 - \rho) \ln(1 - \rho) + \rho \frac{\bar{M} - 1}{\bar{M}} \ln \left(2\rho \frac{\bar{M} - 1}{\bar{M}} \right) - \\
& \rho \frac{\bar{M} - 2}{\bar{M}} \ln \left(2\rho \frac{\bar{M} - 2}{\bar{M}} \right) .
\end{aligned} \tag{3.27}$$

- Cadeias polidispersas na rede de Husimi

A rede de Husimi é a parte central de uma árvore de mesmo nome, na qual todas as arestas fazem parte de um único polígono. Um exemplo de uma árvore em que os polígonos são quadrados está ilustrado na figura 3.11. Neste exemplo, cada sítio está ligado a 4 outros sítios e este é o número de coordenação q desta rede. Assim como na rede de Bethe, consideram-se funções de partição parciais, definidas em sub-árvores, mantendo-se fixa a configuração da raiz. No caso do exemplo ilustrado na figura, contribuem as configurações em que não há ligações incidindo no sítio raiz, aquelas em que há uma ligação incidindo neste sítio e aquelas em que há duas ligações (figura 3.12).

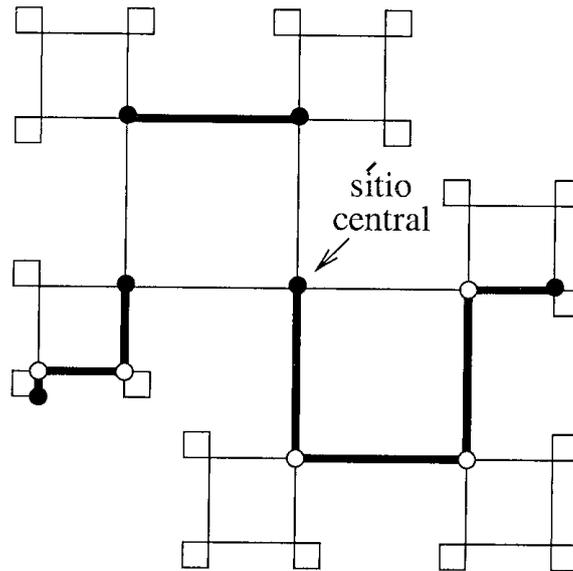


Figura 3.11. Cadeias inscritas numa rede de Husimi com número de coordenação $q=4$, com ramificação de quadrados ($\sigma=1$). Monômeros internos são representados por círculos brancos e monômeros extremos, por círculos pretos.

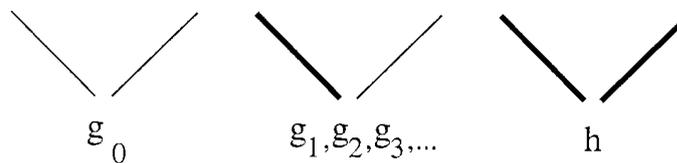


Figura 3.12. Configurações da raiz de sub-árvores, destacando contribuições em que não há ligações na aresta raiz, apenas uma ligação ou duas ligações nessa aresta. Essas contribuições dão origem a diferentes funções de partição parciais (g_0, g_i, h).

Também neste caso é conveniente escrever o potencial grande canônico como uma soma de contribuições dos sítios da superfície e dos sítios internos. Se o número de coordenação é $q=2(\sigma+1)$, o número de sítios na superfície de uma árvore com n gerações ($n \neq 0$), $N_s(n)$, é

$$N_s(n) = 3(\sigma+1)(3\sigma)^{n-1} \quad (3.28)$$

e o número de sítios no interior desta árvore, $N_i(n)$, é

$$N_i(n) = 1 + 3(\sigma + 1) \frac{(3\sigma)^{n-1} - 1}{3\sigma - 1}. \quad (3.29)$$

A partir destas expressões e da equação (3.23), que também se aplica neste caso, é possível obter a energia livre por sítio na parte central da árvore:

$$\varphi_i = -\frac{1}{4} \ln \left(\frac{\Xi_{n+1}}{\Xi_n^{3\sigma}} \right). \quad (3.30)$$

A função de partição grande canônica no caso das cadeias polidispersas nesta rede depende das funções de partição parciais, do número de coordenação e das fugacidades dos monômeros internos e extremos. É conveniente definir razões entre as funções de partição parciais, em termos das quais é possível escrever equações para as densidades de monômeros internos e externos. A entropia pode ser obtida pela solução numérica de um sistema não-linear de 4 equações, envolvendo essas densidades e as razões entre funções de partição parciais [19].

Também se pode chegar à entropia pela integração das equações de estado na forma da expressão (3.26):

$$s(\rho_e, \rho_i) = -\int_0^{\rho_e} \ln z_e(\rho, 0) d\rho - \int_0^{\rho_i} \ln z_i(\rho_e, \rho) d\rho. \quad (3.31)$$

A primeira integral tem solução exata; a segunda requer o uso de métodos numéricos. O resultado da primeira integração é

$$\begin{aligned} s(\rho_e, 0) = & -(1 - \rho_e) \ln(1 - \rho_e) - \frac{\rho_e}{2} \ln \frac{\rho_e}{q} + \\ & \frac{1}{2} \left(\frac{q}{2} - \rho_e \right) \ln \left(1 - \frac{2\rho_e}{q} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{q}{2} - \rho_e \right) \ln(1 + W) - \\ & \frac{q}{8} \ln(1 + 2W - W^2), \end{aligned} \quad (3.32)$$

onde

$$W = \left(1 - \frac{q}{2\rho_e}\right) + \left[\left(\frac{q}{2\rho_e} - 1\right)^2 + 1 \right]^{1/2}. \quad (3.33)$$

CAPÍTULO 4 – MÉTODOS

Nosso objetivo, como foi dito no capítulo 3, é determinar a entropia configuracional de cadeias polidispersas na rede quadrada. Para isso, usamos a técnica da matriz de transferência. A informação sobre as propriedades termodinâmicas do modelo está contida no espectro de autovalores dessa matriz. Na verdade, como será esclarecido adiante, estamos interessados em obter apenas o maior autovalor da matriz, cujo valor numérico é função de dois parâmetros: as fugacidades z_i e z_e atribuídas aos monômeros internos e extremos (de cada cadeia), respectivamente. A partir do maior autovalor, podemos obter a densidade de monômeros, o número médio de monômeros incorporados em cada cadeia (ou peso molecular médio) e a entropia configuracional, que desejamos expressar como função das densidades de monômeros internos e externos (ρ_i e ρ_e , respectivamente). A construção da matriz, a obtenção de seu maior autovalor e das demais grandezas de interesse são feitas, repetidamente, para tiras finitas de largura L crescente ($L=2,3,4,\dots$ até $L=11$) e os resultados são depois extrapolados para a rede quadrada (caso bidimensional, $L \rightarrow \infty$) usando-se a hipótese de escala para tamanhos finitos.

As próximas seções detalham cada uma das etapas: a construção do modelo e as regras para a disposição das cadeias na rede (4.1), a construção da matriz de transferência (4.2), o cálculo do maior autovalor e, a partir dele, das densidades de monômeros, peso molecular médio e entropia (4.3); na seção 4.4 está descrito o procedimento pelo qual os resultados obtidos em tiras de largura finita são extrapolados para duas dimensões.

4.1 CONSTRUÇÃO DO MODELO E REGRAS PARA A DISPOSIÇÃO DAS CADEIAS NA REDE

As cadeias são inscritas em tiras de largura finita L , adotando-se, por conveniência, condições periódicas de contorno nas direções horizontal e longitudinal (condições de contorno toroidais). Isso equivale a considerar a topologia da tira como a mostrada na figura 4.1.

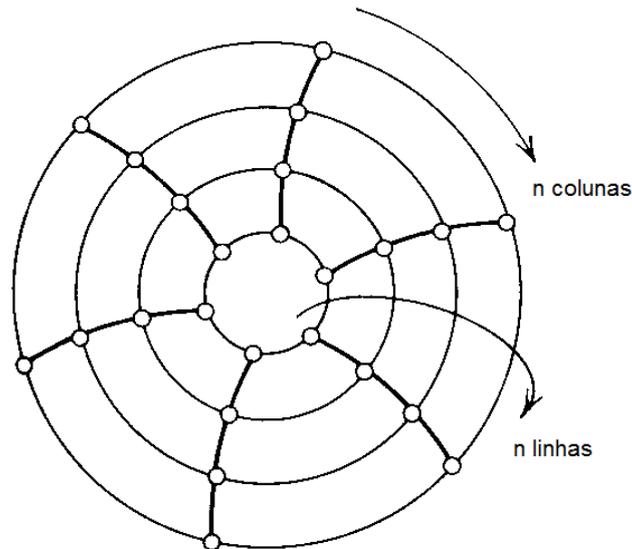


Figura 4.1. Topologia de uma tira com n linhas e n colunas quando se adotam condições periódicas de contorno nas direções horizontal e longitudinal.

As condições periódicas de contorno estão ilustradas esquematicamente na figura 4.2, em que $L=4$: os sítios A, A' e A'' são primeiros vizinhos dos sítios B, B' e B'', respectivamente, o que é indicado na figura pelas arestas à esquerda, marcadas por h, h' e h''. As condições periódicas de contorno fazem com que a rede tenha simetria de rotação discreta.

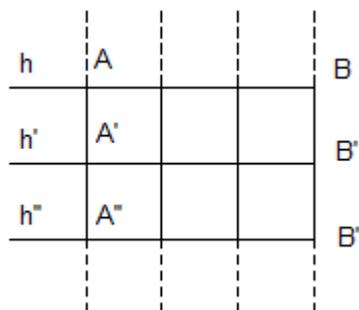


Figura 4.2. Representação esquemática da topologia da rede com condições periódicas de contorno. As ligações h, h' e h'' indicam que os sítios A, A' e A'' são primeiros vizinhos dos sítios B, B' e B'', respectivamente.

Cada uma das cadeias inscritas na rede equivale a uma caminhada auto-excludente. Logo, não pode haver ramificações ou cruzamentos entre as cadeias, porque nessas situações um mesmo sítio é visitado mais de uma vez. O mesmo vale para o fechamento de anéis. Logo, todas as situações ilustradas na figura 4.3 são PROIBIDAS:

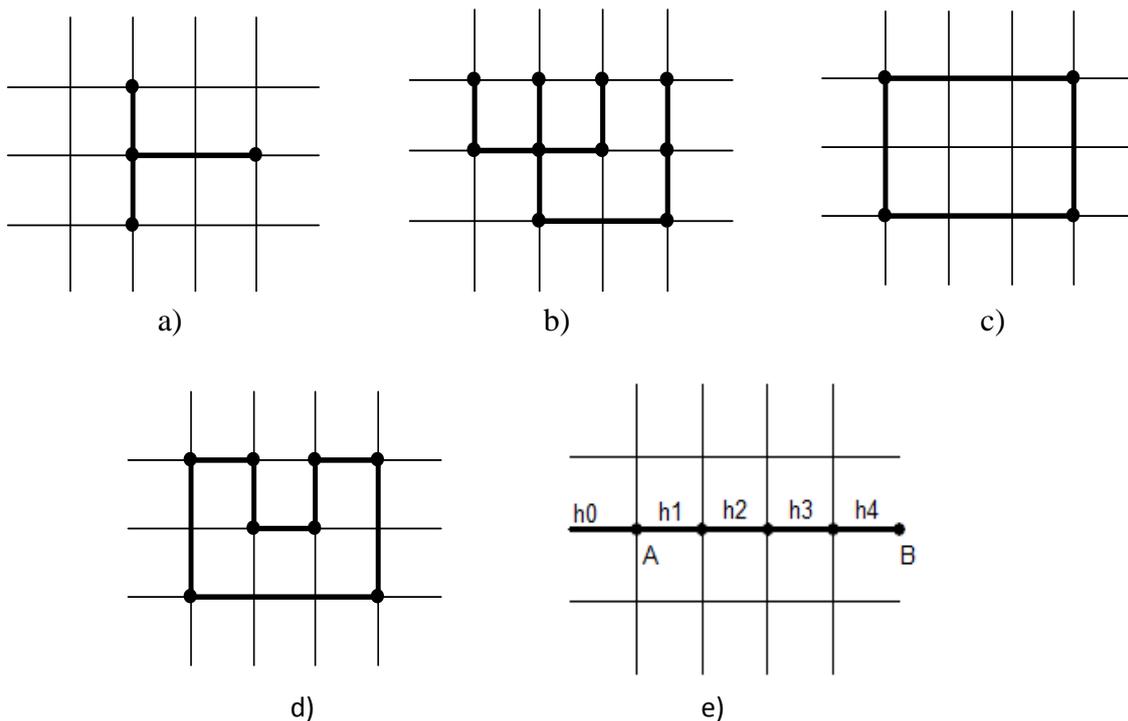


Figura 4.3. Situações proibidas. Em a) e b) há ramificações ou cruzamentos; em c) e d) há o fechamento de anéis, assim como em e), já que A e B estão unidos através da ligação h_0 .

A figura 4.3 e) merece um comentário especial: este é um caso em que há o fechamento de um anel, por causa das condições periódicas de contorno. Os sítios A e B estão unidos pelas ligações horizontais h_1 , h_2 , h_3 e h_4 e também através da ligação h_0 .

A figura 4.4 mostra uma configuração permitida numa tira de largura $L=5$: há 4 cadeias na rede (1 trímero, 1 hexâmero, 1 tetrâmero e um dímero), sem cruzamentos, ramificações ou fechamento de anéis.

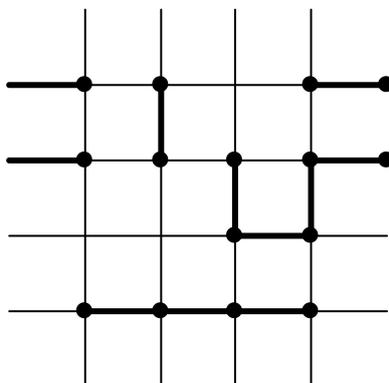


Figura 4.4. Configuração permitida em uma tira de largura $L=4$.

4.2 A MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA

A técnica da matriz de transferência foi introduzida por Kramers e Wannier em 1941 [3], obtendo sucesso na solução do modelo de Ising unidimensional. Foi ainda o primeiro método bem sucedido no tratamento do caso bidimensional a campo magnético nulo (Onsager, 1944) [21]. A matriz de transferência foi primeiramente empregada no contexto da mecânica estatística de polímeros por Derrida [4], dada a analogia entre as propriedades de modelos magnéticos e as propriedades estatísticas de polímeros em solução. Esta analogia foi descoberta por Pierre Gilles De Gennes, que demonstrou a relação entre o problema de polímeros e o modelo n -vetorial para o ferromagnetismo, no limite em que $n \rightarrow 0$ [14,22].

Portanto, antes de expor os detalhes da construção da matriz de transferência para o modelo das cadeias polidispersas, convém ilustrar os fundamentos desta técnica aplicando-a para a solução do modelo de Ising.

4.2.1. A Matriz de Transferência no Modelo de Ising

Apresentado em 1925, o modelo de Ising é o modelo mais simples para o ferromagnetismo [23]. Os materiais ferromagnéticos possuem uma magnetização espontânea (isto é, a campo magnético nulo) abaixo de uma certa temperatura crítica (temperatura de Curie); acima dela, a magnetização desaparece. O modelo de Ising é o mais simples a exibir uma transição de fase ferromagnética. Nele, os dipolos magnéticos, ou spins de Ising (S_i), ocupam os sítios de uma rede e podem estar em dois possíveis estados: $S_i = \pm 1$ (apontam para cima ou para baixo). Na presença de um campo magnético H a energia de um sistema de N spins é dada por

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - H \sum_{i=1}^N S_i, \quad (4.1)$$

em que J é uma constante, referente ao acoplamento entre os spins; $\langle ij \rangle$ indica que a soma se estende sobre todos os pares de spins primeiros vizinhos na rede. O primeiro termo desta hamiltoniana descreve então o acoplamento entre spins primeiros vizinhos na rede (quando $J > 0$ tem-se um acoplamento ferromagnético, em que os spins tendem a se alinhar) e o segundo refere-se à interação de cada spin com o campo magnético externo.

Em uma dimensão, é conveniente adotar condições periódicas de contorno: considera-se que a topologia da rede é aquela mostrada na figura 4.5, de modo que o N -ésimo spin é vizinho do primeiro.

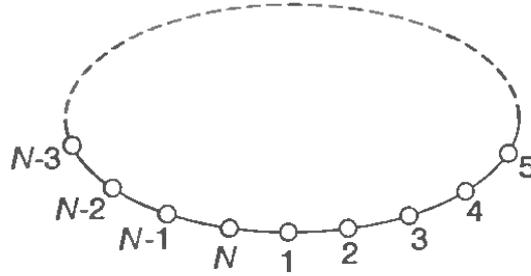


Figura 4.5. Condições periódicas de contorno em uma cadeia unidimensional com N spins.

A adoção das condições periódicas de contorno permite escrever o Hamiltoniano na forma mais simétrica:

$$H = -J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - \frac{H}{2} \sum_{i=1}^N (S_i + S_{i+1}) . \quad (4.2)$$

A função de partição é, então:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \dots \sum_{S_N=\pm 1} \exp \left(\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + \beta H \sum_i S_i \right) \\ &= \sum_{S_1=\pm 1} \dots \sum_{S_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N \mathbf{T}(S_i, S_{i+1}) , \end{aligned} \quad (4.3)$$

com

$$\mathbf{T}(S_i, S_{i+1}) = \exp \left(K S_i S_{i+1} + \frac{L}{2} (S_i + S_{i+1}) \right) \quad (4.4)$$

e

$$K = \beta J, \quad L = \beta H . \quad (4.5)$$

$T(S_i, S_{i+1})$ pode assumir 4 valores, porque há 4 possíveis combinações de valores das variáveis S_i e S_{i+1} . $T(S_i, S_{i+1})$ pode então ser considerado um elemento de uma matriz 2x2, a matriz de transferência [6], definida por $T_{S_i, S_{i+1}} = T(S_i, S_{i+1})$:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}(+1, +1) & \mathbf{T}(+1, -1) \\ \mathbf{T}(-1, +1) & \mathbf{T}(-1, -1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{K+L} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-L} \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Portanto,

$$\mathbf{T}(S_i, S_{i+1}) = \langle S_i | \mathbf{T} | S_{i+1} \rangle \quad (4.7)$$

e

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{S_1=\pm 1} \dots \sum_{S_N=\pm 1} \langle S_1 | \mathbf{T} | S_2 \rangle \langle S_2 | \mathbf{T} | S_3 \rangle \dots \langle S_N | \mathbf{T} | S_1 \rangle \\ &= \sum_{S_1=\pm 1} \langle S_1 | \mathbf{T}^N | S_1 \rangle = \text{Tr}(\mathbf{T}^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N, \end{aligned} \quad (4.8)$$

em que λ_1 e λ_2 são os autovalores da matriz.

Portanto, o espectro de autovalores da matriz de transferência encerra todas as propriedades termodinâmicas do modelo [24]. Na verdade, no limite termodinâmico apenas o maior autovalor contribui:

$$\begin{aligned} Z &= \lambda_1^N + \lambda_2^N, & \lambda_1 > \lambda_2 \\ &= \lambda_1^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right]. \end{aligned} \quad (4.9)$$

No limite $N \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} Z &= \lambda_1^N & \text{e} \\ F &= -k_B T \ln Z \\ &= -Nk_B T \ln \lambda_1. \end{aligned} \quad (4.10)$$

A energia livre por sítio é

$$f = \frac{F}{N} = -k_B T \ln \lambda_1 . \quad (4.11)$$

Quando uma matriz é finita e todos os seus termos são positivos definidos, como é o caso da matriz de transferência para o modelo de Ising em uma dimensão, é possível mostrar (pelo teorema de Perron-Frobenius; ver apêndice E) que o maior autovalor desta matriz é positivo e não-degenerado. Assim, ele resulta, neste caso, num valor fisicamente aceitável para a energia livre.

É possível enxergar a matriz de transferência como um operador, que vai construindo a rede passo a passo. Aplicar a matriz de transferência corresponde a adicionar um novo spin à rede. Seguindo essa idéia básica é possível construir a matriz de transferência mesmo sem escrever o Hamiltoniano do sistema. De fato, para o modelo das cadeias polidispersas na rede quadrada não dispomos de um Hamiltoniano e a construção da matriz é feita a partir de considerações geométricas. No caso do modelo de Ising também se pode seguir esse procedimento: sejam i e $i+1$ dois spins primeiros vizinhos quaisquer na rede. As questões que orientam a construção da matriz são: quais as possíveis combinações de estados dos spins i e $i+1$ e qual o peso estatístico de cada uma dessas combinações? Nesse contexto, o termo “estado” refere-se à orientação espacial de um spin, em relação aos demais spins da rede e em relação ao campo externo. Admitindo que o campo externo H está fixo na direção $+z$ (apontando para cima), são dois os possíveis estados para o spin i e também para o spin $i+1$:

$$\begin{array}{ll} \uparrow_{\mathbf{H}} \quad i & \uparrow = |1\rangle \quad \text{ou} \quad \downarrow = |2\rangle \\ \uparrow_{\mathbf{H}} \quad i+1 & \uparrow = |1\rangle \quad \text{ou} \quad \downarrow = |2\rangle \end{array}$$

Qualquer que seja o estado do spin i , o spin $i+1$ pode estar no estado $|1\rangle$ ou no estado $|2\rangle$, e vice-versa. Não há qualquer vínculo no problema que force um spin a adotar um certo estado em consequência do estado de um spin vizinho. Podemos então escrever a seguinte tabela referente às possíveis combinações entre estados:

$$\begin{array}{ccc}
 & & S_{i+1} \\
 & & \begin{array}{cc} |1\rangle & |2\rangle \end{array} \\
 S_i & \begin{array}{cc} |1\rangle & |2\rangle \end{array} & \begin{array}{cc} \langle 1|\mathbf{T}|1\rangle = \uparrow\uparrow & \langle 2|\mathbf{T}|1\rangle = \uparrow\downarrow \\ \langle 1|\mathbf{T}|2\rangle = \downarrow\uparrow & \langle 2|\mathbf{T}|2\rangle = \downarrow\downarrow \end{array}
 \end{array}$$

A cada uma dessas configurações atribuímos um peso estatístico. Vamos admitir que a contribuição de dois spins alinhados entre si seja x e a contribuição de spins que apontam em direções opostas seja x^{-1} . Além disso, se um spin está alinhado com o campo externo, há uma contribuição y , e uma contribuição y^{-1} caso o spin aponte em direção contrária ao campo. Lembrando que neste exemplo o campo aponta para cima, é possível escrever:

$$\begin{aligned}
 \langle 1|\mathbf{T}|1\rangle &= xy^2 \\
 \langle 2|\mathbf{T}|1\rangle &= x^{-1} \\
 \langle 1|\mathbf{T}|2\rangle &= x^{-1} \\
 \langle 2|\mathbf{T}|2\rangle &= xy^{-2}
 \end{aligned}$$

Então, esses 4 valores podem ser dispostos na matriz \mathbf{T} :

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} xy^2 & x^{-1} \\ x^{-1} & xy^{-2} \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$

Se agora fazemos $x = \exp(K)$ e $y = \exp\left(\frac{L}{2}\right)$, recuperamos a equação (4.6) para a matriz de transferência.

Foi possível, portanto, construir a matriz de transferência analisando-se apenas as possíveis configurações de dois spins vizinhos e os respectivos pesos estatísticos. O ponto de partida foi a idéia de que a aplicação da matriz representa a adição de um spin à rede.

4.2.2 A Matriz de Transferência para Cadeias Polidispersas na Rede Quadrada

Na seção 4.2.1 viu-se que, no modelo de Ising unidimensional, a construção da matriz de transferência exigiu que se definissem os possíveis estados em que cada sítio poderia ser encontrado e também o peso estatístico das possíveis combinações de

estados entre dois sítios vizinhos. No caso das cadeias polidispersas na rede quadrada, o procedimento é análogo. Neste caso, vamos nos ocupar de dois “andares”, ou níveis, consecutivos de uma tira de largura L . A figura 4.6 mostra dois níveis consecutivos de uma tira de largura $L=4$.

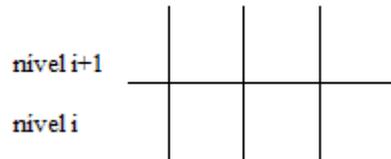


Figura 4.6. Dois níveis (ou “andares”) consecutivos em uma tira de largura 4.

Aqui também será preciso definir em que estados um certo nível i pode ser encontrado e quais as possíveis combinações de estados entre os níveis i e $i+1$, respeitados os vínculos do problema: não pode haver ramificações, cruzamentos ou anéis; em outras palavras, um monômero nunca pode estar ligado a mais de dois outros e nunca deve ser possível partir de um sítio ocupado por um monômero e, sem inverter o sentido da caminhada, retornar a este mesmo sítio visitando apenas sítios ocupados (um mesmo sítio não pode ser, ao mesmo tempo, o ponto de partida e de chegada de uma caminhada sobre uma cadeia).

Por simplicidade, vamos explicitar a determinação dos estados e a obtenção de uma linha da matriz para uma tira de largura $L=2$. O procedimento pode depois ser generalizado para larguras maiores.

Inicialmente, é preciso definir os possíveis estados em que um certo nível i pode ser encontrado. No caso em que $L=2$, as arestas verticais que constituem o nível i podem ser encontradas nas seguintes situações, ilustradas na figura 4.7.

Em a) nenhuma das duas arestas no nível i está ocupada. Podemos representar esse estado pelo vetor $(0,0)$, que indica que as duas arestas estão vazias. No caso b), a aresta da esquerda está vazia e a da direita, ocupada por uma ligação. Indicamos esse estado, portanto, pelo vetor $(0,1)$. O caso c) é igual ao anterior, só que desta vez a aresta da esquerda está ocupada. Representamos a situação pelo vetor $(1,0)$. Entretanto, como

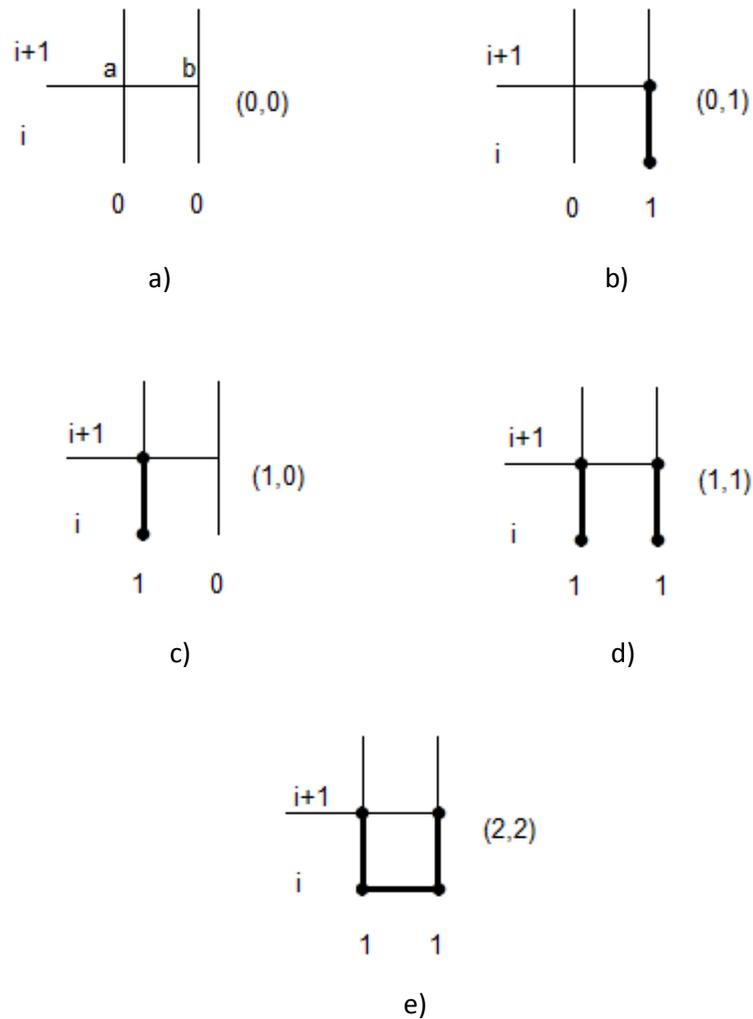


Figura 4.7. Possíveis configurações das arestas verticais de um certo nível i em uma tira de largura 2.

a rede tem simetria de rotação discreta devido às condições periódicas de contorno, esses dois vetores $(1,0)$ e $(0,1)$ são equivalentes e representam o mesmo estado. Em d), ambas as arestas estão ocupadas, o que é indicado pelo vetor $(1,1)$ que usamos para representar esse estado. Finalmente, em e), temos o caso em que os sítios a e b estão pareados: com isso queremos dizer que é possível, partindo do sítio a, chegar ao sítio b visitando somente sítios ocupados por monômeros. Esse fato é esquematizado na figura pela ligação horizontal entre as duas arestas, abaixo do nível i . De fato, essa conexão entre os dois sítios pareados pode estar ocorrendo em qualquer nível da tira abaixo do

nível i . A ligação horizontal entre as arestas que aparece na figura sinaliza apenas que essa conexão existe. Como resultado do pareamento, o vetor que representa o estado é $(2,2)$: isso indica que ambas as arestas estão ocupadas mas, diferentemente do caso d), os monômeros que ocupam os sítios a e b estão conectados. Portanto, os estados possíveis para um nível i qualquer em uma tira de largura 2 são:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= (0,0) \\ |2\rangle &= (1,0) = (0,1) \\ |3\rangle &= (1,1) \\ |4\rangle &= (2,2) \end{aligned}$$

Antes de prosseguir na análise do caso $L=2$, é importante destacar que, para $L \geq 4$, pode haver mais de um pareamento. Nesse caso, cada par será indicado por um inteiro maior que 1. A figura 4.8 esclarece este ponto:

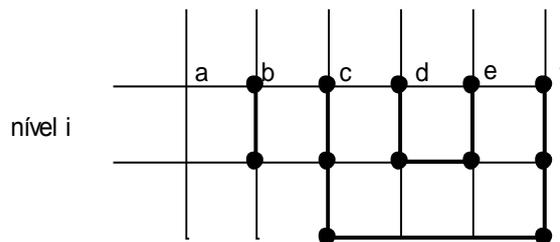


Figura 4.8. Múltiplos pareamentos numa tira de largura 6.

Na figura, o estado do andar i é representado por $(0,1,2,3,3,2)$. A primeira aresta está desocupada e a segunda está ocupada por uma ligação. A terceira aresta está ocupada por uma ligação e o monômero que ocupa o sítio c está ligado, por pareamento, ao monômero do sítio f ; logo, o terceiro e o sexto componentes do vetor que representa esse estado são iguais a 2. A quarta aresta está ocupada por uma ligação e o monômero que ocupa o sítio d está pareado com o que ocupa o sítio e : o quarto e o quinto componentes do vetor são iguais a 3. Podemos, então, resumir da seguinte forma o esquema para atribuição de valores aos componentes de um vetor que representa um estado:

0 – aresta vertical desocupada na posição correspondente

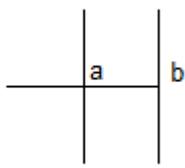
- 1- aresta vertical ocupada por ligação na posição correspondente
- 2- monômero participando do primeiro par e aresta vertical ocupada
- 3- monômero participando do segundo par e aresta vertical ocupada
- ...
- n – monômero participando do par n-1 e aresta vertical ocupada

Retornando ao caso $L=2$, uma vez definidos os estados, é preciso verificar quais as possíveis combinações de estados entre o nível i e o nível $i+1$. Partindo de um estado inicial no nível i , devemos nos perguntar: quais os possíveis estados finais em $i+1$? Qual o peso estatístico de cada particular combinação entre estados? Em cada caso, os pesos estatísticos serão dados pelo produto das fugacidades dos monômeros situados entre os níveis i e $i+1$ (ou seja, monômeros situados nos sítios a e b , indicados nas figuras 4.7a e 4.9a). Vamos analisar as possibilidades quando o estado inicial é $|1\rangle$.

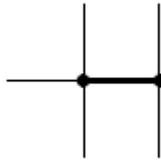
Partindo do estado $|1\rangle$ no nível i , todas as configurações na figura 4.9 são possíveis.

No caso a) nenhuma ligação foi inserida. Para determinar o estado no nível $i+1$ devemos fazer análise idêntica à que se fez logo acima: as duas arestas estão desocupadas, logo o estado é $(0,0) = |1\rangle$. Temos então a transição de $|1\rangle$ para $|1\rangle$, o que representamos por $\langle 1|\mathbf{T}|1\rangle$, indicando ser este um elemento da matriz de transferência \mathbf{T} . O peso estatístico desta transição é 1. Pode-se ver isso constatando que não há monômeros nessa configuração, seja internos (fugacidade z_i) ou externos (fugacidade z_e). O peso estatístico é dado por $z_i^0 z_e^0 = 1$.

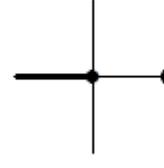
Em b) foi inserida uma ligação horizontal entre os sítios a e b (o que significa que foram adicionados monômeros aos sítios a e b , que, unidos por esta ligação, passaram a constituir um dímero). O estado no nível $i+1$, entretanto é $|1\rangle = (0,0)$, porque as arestas verticais estão desocupadas. O peso estatístico da configuração deve levar em conta o fato de que há agora 2 monômeros extremos. Portanto, o elemento de matriz é, neste caso, $\langle 1|\mathbf{T}|1\rangle = z_e^2$.



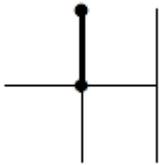
$$\text{a) } \langle 1|\mathbf{T}|1\rangle = 1$$



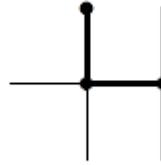
$$\text{b) } \langle 1|\mathbf{T}|1\rangle = z_e^2$$



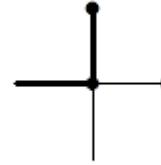
$$\text{c) } \langle 1|\mathbf{T}|1\rangle = z_e^2$$



$$\text{d) } \langle 1|\mathbf{T}|2\rangle = z_e$$



$$\text{e) } \langle 1|\mathbf{T}|2\rangle = z_i z_e$$



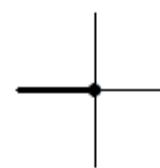
$$\text{f) } \langle 1|\mathbf{T}|2\rangle = z_i z_e$$



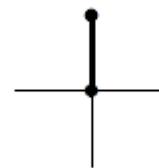
$$\text{g) } \langle 1|\mathbf{T}|2\rangle = z_e$$



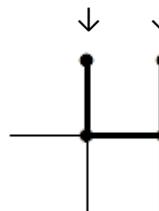
$$\text{h) } \langle 1|\mathbf{T}|2\rangle = z_i z_e$$



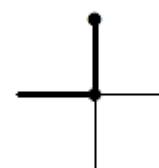
$$\text{i) } \langle 1|\mathbf{T}|2\rangle = z_i z_e$$



$$\text{j) } \langle 1|\mathbf{T}|3\rangle = z_e^2$$



$$\text{k) } \langle 1|\mathbf{T}|4\rangle = z_i^2$$



$$\text{l) } \langle 1|\mathbf{T}|4\rangle = z_i^2$$

Figura 4.9. Possíveis configurações de dois níveis consecutivos de uma tira de largura 2, quando o primeiro nível encontra-se no estado $|1\rangle$.

Em c) o caso é igual ao anterior, mas a ligação entre os sítios a e b ocorre devido às condições periódicas de contorno. Novamente há dois monômeros extremos, um em cada sítio, e o peso estatístico é z_e^2 . O elemento de matriz que representa essa transição é, então, $\langle 1 | \mathbf{T} | 1 \rangle = z_e^2$.

Em d) inseriu-se uma ligação na aresta vertical à esquerda e, conseqüentemente, um monômero no sítio a. O estado do nível $i+1$ é $(1,0) = |2\rangle$ e como há apenas 1 monômero extremo, o peso estatístico é z_e . Logo, o elemento de matriz correspondente é $\langle 1 | \mathbf{T} | 2 \rangle = z_e$.

Em e) novamente o estado do nível $i+1$ é $(1,0)$, mas há também uma ligação horizontal entre os sítios a e b. Com isso, o monômero em a é um monômero interno e o monômero em b é externo. O elemento de matriz é então, $\langle 1 | \mathbf{T} | 2 \rangle = z_i z_e$.

Em f) a situação é a mesma de e), com a ligação horizontal entre os sítios ocorrendo devido às condições periódicas de contorno. O elemento que representa a transição é $\langle 1 | \mathbf{T} | 2 \rangle = z_i z_e$.

Em g) a situação é a mesma de d), já que o estado do nível $i+1$ é $(0,1) = |1\rangle$. Temos que $\langle 1 | \mathbf{T} | 2 \rangle = z_e$ é o elemento correspondente.

Em h) a situação é a mesma de e). $\langle 1 | \mathbf{T} | 2 \rangle = z_i z_e$.

Em i) a situação é a mesma de f). $\langle 1 | \mathbf{T} | 2 \rangle = z_i z_e$.

Em j) duas ligações verticais foram acrescentadas no nível $i+1$ e, por conseqüência, um monômero passou a ocupar o sítio a e outro passou a ocupar o sítio b). Ambos são externos. Logo, o estado do nível $i+1$ é $(1,1)$ e o peso estatístico é z_e^2 . O elemento de matriz correspondente é $\langle 1 | \mathbf{T} | 3 \rangle = z_e^2$.

Em k), a inserção das duas ligações verticais e da ligação horizontal faz com que o estado no nível $i+1$ seja $(2,2) = |4\rangle$: as arestas verticais estão ocupadas e os monômeros indicados pelas setas (que ocupam as extremidades superiores dessas

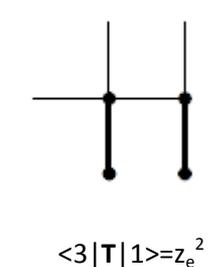
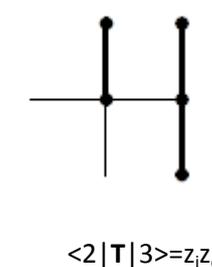
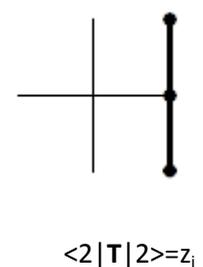
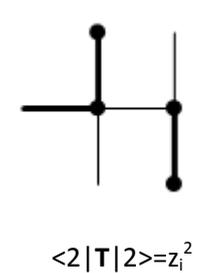
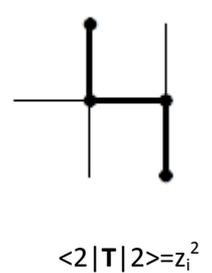
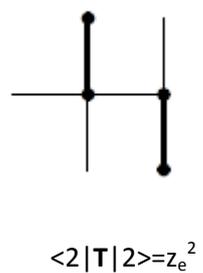
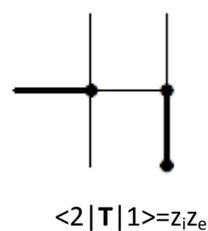
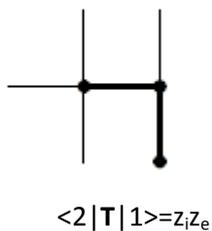
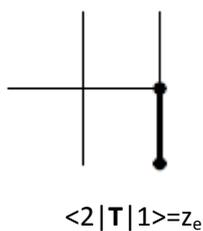
ligações verticais) estão pareados. O elemento de matriz correspondente é $\langle 1 | \mathbf{T} | 4 \rangle = z_i^2$, já que os monômeros em a e b, entre os níveis i e i+1, são internos.

Em l) a situação é a mesma de k), com a ligação horizontal ocorrendo devido às condições periódicas de contorno. Portanto, também aqui o elemento é $\langle 1 | \mathbf{T} | 4 \rangle = z_i^2$.

Construímos, então, a primeira linha da matriz de transferência para o caso L=2:

		final			
		$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$
inicial	$\langle 1 $	$1 + 2z_e^2$	$2z_e + 4z_i z_e$	z_e^2	$2z_i^2$

Da mesma forma, pode-se obter os demais elementos desta matriz. As figuras a seguir ilustram cada uma das outras possíveis transições e os respectivos elementos de matriz.



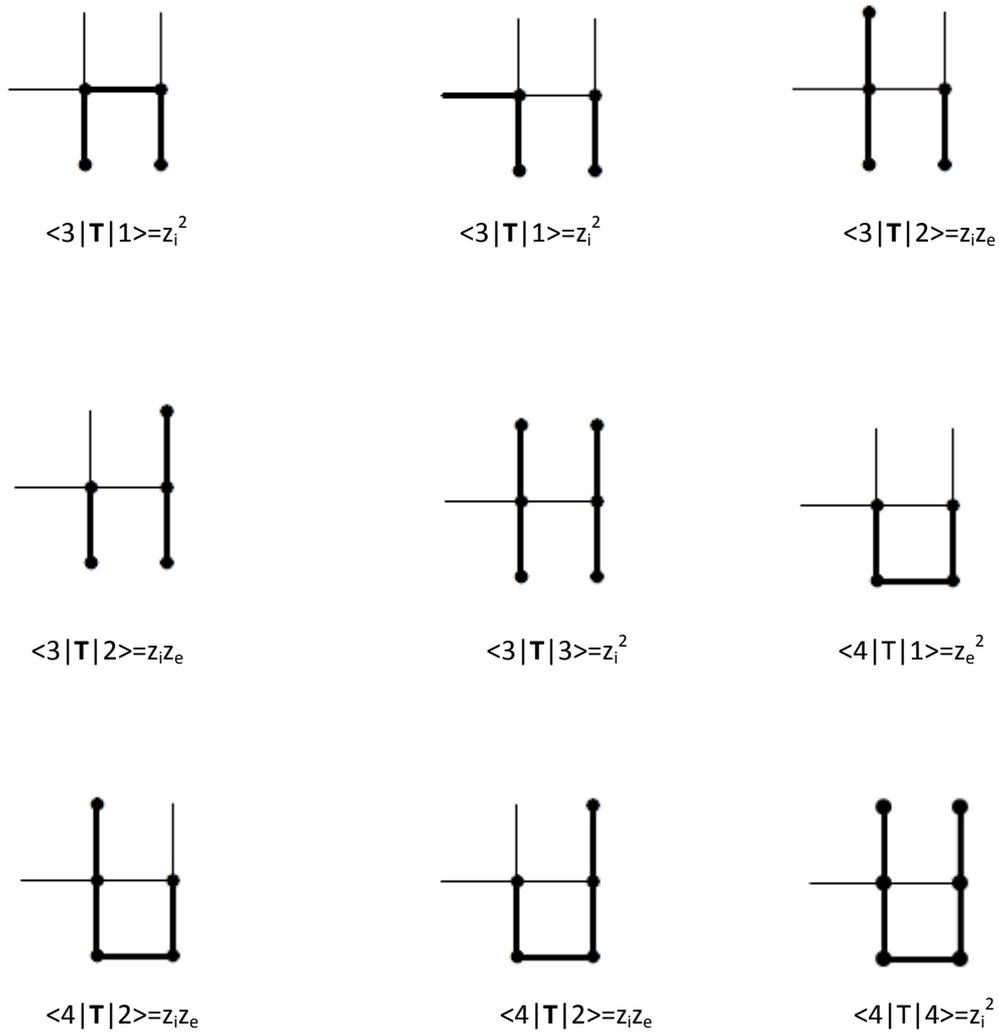


Figura 4.10. Possíveis transições entre dois níveis consecutivos de uma tira de largura 2, quando os estados do primeiro nível são $|2\rangle$, $|3\rangle$ e $|4\rangle$.

A matriz de transferência para o caso $L=2$ é, então:

$$\begin{pmatrix} 1+2z_e^2 & 2z_e+4z_i z_e & z_e^2 & 2z_i^2 \\ z_e+2z_i z_e & z_i+z_e^2+2z_i^2 & z_i z_e & 0 \\ z_e^2+2z_i^2 & 2z_i z_e & z_i^2 & 0 \\ z_e^2 & 2z_i z_e & 0 & z_i^2 \end{pmatrix}$$

Os elementos iguais a 0 indicam configurações que não podem ocorrer.

4.3 OBTENÇÃO DO MAIOR AUTOVALOR DA MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA E SUA RELAÇÃO COM AS DENSIDADES DE MONÔMEROS E A ENTROPIA.

De modo geral, o potencial grande canônico é dado por

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi , \quad (4.13)$$

sendo Ξ a grande função de partição. Considere-se um fragmento de altura y de uma tira de largura L , como mostra a figura 4.11.

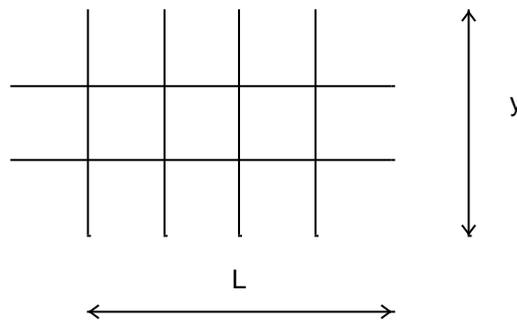


Figura 4.11. Tira de largura L e altura y . As arestas horizontais mais à esquerda representam as condições periódicas de contorno.

Para uma altura y , ou seja, para y “andares” da uma tira de largura L em que há condições periódicas de contorno na direção longitudinal, Ξ é dada pela sucessiva aplicação da matriz de transferência precisamente y vezes. Logo, quando $y \rightarrow \infty$ lembramos a equação 4.10 e escrevemos $\Xi = \lambda_1^y$, sendo λ_1 o maior autovalor da matriz de transferência. Então

$$\begin{aligned} \Phi &= -k_B T \ln \lambda_1^y \\ &= -k_B T y \ln \lambda_1 . \end{aligned} \quad (4.14)$$

Como há $L \times y$ sítios nesta parte da tira, o potencial grande canônico por sítio é

$$\varphi = \frac{\Phi}{Ly} = -\frac{k_B T}{L} \ln \lambda_1 . \quad (4.15)$$

Para calcular a entropia por sítio é conveniente introduzir as densidades de monômeros internos e de monômeros externos:

$$\rho_i = \frac{\langle N_i \rangle}{N} \quad \text{e} \quad \rho_e = \frac{\langle N_e \rangle}{N} . \quad (4.16)$$

sendo ρ_i a densidade de monômeros internos, ρ_e a densidade de monômeros externos, N_i o número de monômeros internos, N_e o número de monômeros externos e N o número total de sítios no fragmento da tira considerado. A grande função de partição pode ser escrita como

$$\Xi = \sum_{\{C\}} z_i^{N_i} z_e^{N_e} = \lambda_1^y , \quad (4.17)$$

em que $\{C\}$ indica uma soma sobre todas as configurações em que há N_i monômeros internos e N_e monômeros externos. Então

$$\begin{aligned} \langle N_i \rangle &= \frac{\sum_{\{C\}} N_i z_i^{N_i} z_e^{N_e}}{\Xi} = \frac{z_i}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z_i} \\ \rho_i &= \frac{\langle N_i \rangle}{N} = \frac{\langle N_i \rangle}{Ly} = \frac{z_i}{Ly \lambda_1^y} \frac{\partial \lambda_1^y}{\partial z_i} \\ &= \frac{z_i}{L \lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial z_i} . \end{aligned} \quad (4.18)$$

Por um procedimento análogo chega-se a

$$\rho_e = \frac{z_e}{L \lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial z_e} . \quad (4.19)$$

Lembrando que $z_e = \exp(\beta \mu_e)$, $z_i = \exp(\beta \mu_i)$, $\lambda_1 = \lambda_1(z_e, z_i)$ e, portanto, $\varphi = \varphi(T, \mu_e, \mu_i)$, pode-se calcular a entropia por sítio:

$$\begin{aligned}
s &= - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{\mu_i, \mu_e} \\
&= \frac{k_B}{L} \left\{ \ln \lambda_1 + \frac{1}{\lambda_1} \left[-z_i \ln z_i \frac{\partial \lambda_1}{\partial z_i} - z_e \ln z_e \frac{\partial \lambda_1}{\partial z_e} \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{4.20}$$

Finalmente,

$$s' = \frac{s}{k_B} = \frac{1}{L} \ln \lambda_1 - \rho_i \ln z_i - \rho_e \ln z_e. \tag{4.21}$$

Pode-se ainda definir o peso molecular médio, que corresponde ao número total de monômeros dividido pelo número de cadeias na rede. Como cada cadeia tem 2 monômeros externos,

$$\begin{aligned}
\overline{M} &= \frac{2(N_i + N_e)}{N_e} \\
&= \frac{2\rho}{\rho_e}.
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Na equação (4.21) a entropia é função de z_e e z_i . Porém, é mais conveniente expressar a entropia como função de ρ e M . Na prática, isso equivale a resolver o sistema de equações não lineares abaixo:

$$\begin{cases} \rho_e - \frac{z_e}{L\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial z_e} = 0 \\ \rho_i - \frac{z_i}{L\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial z_i} = 0 \end{cases} \tag{4.23}$$

Para a solução desse sistema, usamos o método de Newton-Raphson, que está resumidamente descrito no apêndice B.

Em resumo, fixamos ρ e M (e, portanto, ρ_i e ρ_e) e resolvemos o sistema nas variáveis z_i e z_e ; de posse destes valores, calculamos o maior autovalor λ_1 (usando o método da potência, descrito no apêndice C) e, com isso, determinamos a entropia configuracional através da equação (4.21).

Contudo, este procedimento precisa ser modificado quando $\rho = 1$ (rede cheia). Neste caso, tem-se $z_i \rightarrow \infty$ e $z_e \rightarrow \infty$, o que impõe um problema de convergência na solução numérica do sistema não linear. No caso particular da rede cheia as únicas variáveis independentes são o número total de sítios (N) e o número de sítios internos (N_i), já que $N_e = N - N_i$. Convém, então, definir a variável z , dada por:

$$z = \frac{z_i}{z_e} \quad ; \quad z = \exp(\beta\mu), \text{ em que } \mu = \mu_i - \mu_e . \quad (4.24)$$

Quando $\rho = 1$, embora $z_i \rightarrow \infty$ e $z_e \rightarrow \infty$, a razão z_i / z_e permanece fixa. Como estamos interessados apenas nesta razão, podemos, por conveniência, considerar $z_e = 1$ e atribuir a z o valor numérico de z_i . O potencial grande canônico por sítio é

$$\varphi = -\frac{k_B T}{L} \ln \lambda_1(z) . \quad (4.25)$$

Mas, diferentemente da equação (4.15), λ_1 é agora função de z . Além disso, λ_1 é agora o maior autovalor de uma outra matriz, intimamente ligada à matriz original, porém modificada: nesta nova matriz só são diferentes de 0 os elementos que correspondem a configurações em que todos os sítios entre os níveis i e $i+1$ estão ocupados. Ou seja, só contribuem os elementos da matriz de transferência original que correspondem a configurações nas quais a rede está cheia. A entropia por sítio é então

$$s = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_\mu = \frac{k_B}{L} \ln \lambda_1 + \frac{k_B T}{L} \frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial T} ; \quad (4.26)$$

$$\frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{\mu}{k_B T^2} z .$$

Então,

$$s' = \frac{s}{k_B} = \frac{1}{L} \ln \lambda_1 - \frac{\mu}{L k_B T} \frac{z}{\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial z} . \quad (4.27)$$

Mas (como identificamos z com o valor numérico de z_i)

$$\frac{z}{L \lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial z} = \rho_i . \quad (4.28)$$

Logo,

$$\frac{s}{k_B} = \frac{\ln \lambda_1}{L} - \rho_i \ln z . \quad (4.29)$$

Como $\rho = \rho_e + \rho_i = 1$, $\rho_e = 1 - \rho_i$, de modo que

$$\overline{M} = \frac{2\rho}{\rho_e} = \frac{2}{1 - \rho_i}$$

e

$$\rho_i = \frac{\overline{M} - 2}{\overline{M}} . \quad (4.30)$$

Assim, dado $\langle M \rangle$, obtemos ρ_i e, com esse valor, resolvemos a equação

$$\rho_i = \frac{z}{L\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial z} .$$

na variável z (para tanto, usamos o método da biseção, exposto no apêndice D).

Finalmente, substituímos ρ_i e z na equação (4.29) para a obtenção da entropia.

4.4 EXTRAPOLAÇÃO PARA O CASO BIDIMENSIONAL

Para cada largura da tira obtém-se uma matriz de transferência e um valor para a entropia. Dispõe-se, então, de uma seqüência de valores para a entropia, associados a cada uma das larguras finitas. O que se deseja é, a partir dessa seqüência, encontrar o valor para a entropia no caso bidimensional, ou seja, a entropia associada a uma tira de largura L no limite em que $L \rightarrow \infty$.

Do ponto de vista matemático, o que se busca é o valor assintótico dessa seqüência de valores da entropia. Há diversas técnicas para acelerar a convergência de uma série e a escolha da mais adequada para o tratamento do sistema físico de interesse depende da sua geometria e do tipo de condições de contorno [25].

Para sistemas com condições periódicas de contorno, como os que empregamos, grandezas obtidas em redes finitas aproximam-se exponencialmente de seus valores assintóticos:

$$P_l = P_\infty + O(e^{-cl}), \quad l \rightarrow \infty \quad (4.31)$$

onde c é uma constante. Para seqüências que apresentam esse comportamento, vale a relação:

$$\lim_{l \rightarrow \infty} \frac{P_l - P_\infty}{P_{l-1} - P_\infty} < 1. \quad (4.32)$$

Dentre os algoritmos usados para acelerar a convergência de seqüências que satisfazem a relação (4.32), adotamos um dos mais simples, a transformação de Shanks [26], definida por

$$P_{l'} = \frac{(P_{l-1}P_{l+1} - P_l^2)}{(P_{l-1} + P_{l+1} - 2P_l)}. \quad (4.33)$$

Quando aplicado a uma seqüência, este algoritmo gera uma outra, que converge mais rapidamente que a primeira. Um elemento $P_{l'}$, desta nova seqüência é calculado a partir dos elementos P_{l-1} , P_l e P_{l+1} da seqüência original, de acordo com a regra acima. Uma nova transformação de Shanks pode ser aplicada à nova seqüência, e assim sucessivamente. Mesmo quando se dispõe de uma seqüência de apenas 3 números, é possível aplicar a ela a transformação de Shanks e obter um número mais próximo do valor assintótico da seqüência original.

O erro associado à $P_{l'}$ quando se usa a extrapolação (4.33) é definido por:

$$\varepsilon = \lim_{l' \rightarrow \infty} 2|P_{l'-1} - P_{l'+1}|. \quad (4.34)$$

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A matriz de transferência foi construída para tiras de largura finita, com larguras variando de 2 a 11. Verificou-se um crescimento aproximadamente exponencial das dimensões da matriz com o aumento da largura, o que determinou a máxima largura alcançada. A tabela 5.1 mostra o número N de possíveis estados, já considerada a simetria de rotação, para cada largura da tira (o que resulta em matrizes de dimensão $N \times N$) e esse crescimento acelerado está ilustrado também na figura 5.1; a figura 5.2 mostra o tamanho dos arquivos contendo as matrizes de transferência para as diferentes larguras.

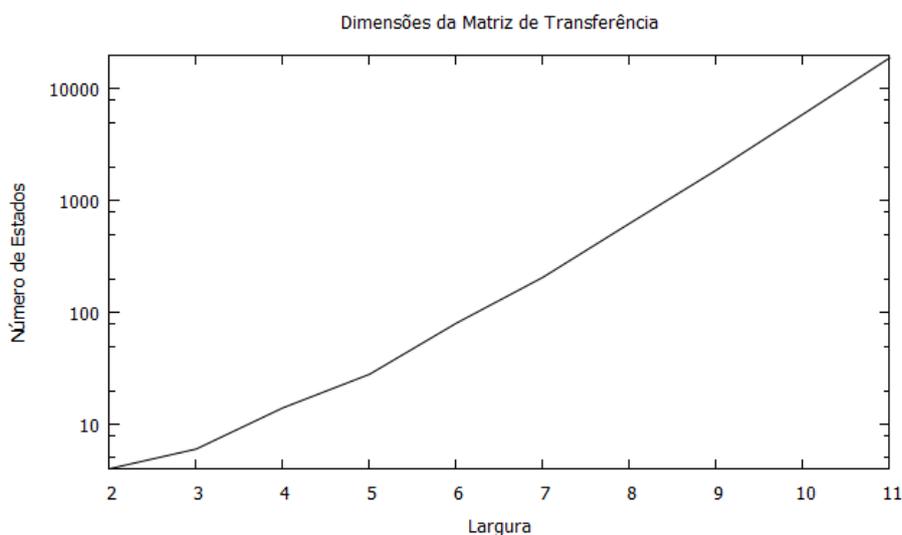


Figura 5.1. Número de estados para cada largura da tira. O eixo vertical está em escala logarítmica.

Tabela 5.1. Número de estados para tiras de largura 2 a 11

Largura	Número de Estados	Largura	Número de Estados
2	4	7	206
3	6	8	626
4	14	9	1872
5	28	10	5928
6	80	11	18912

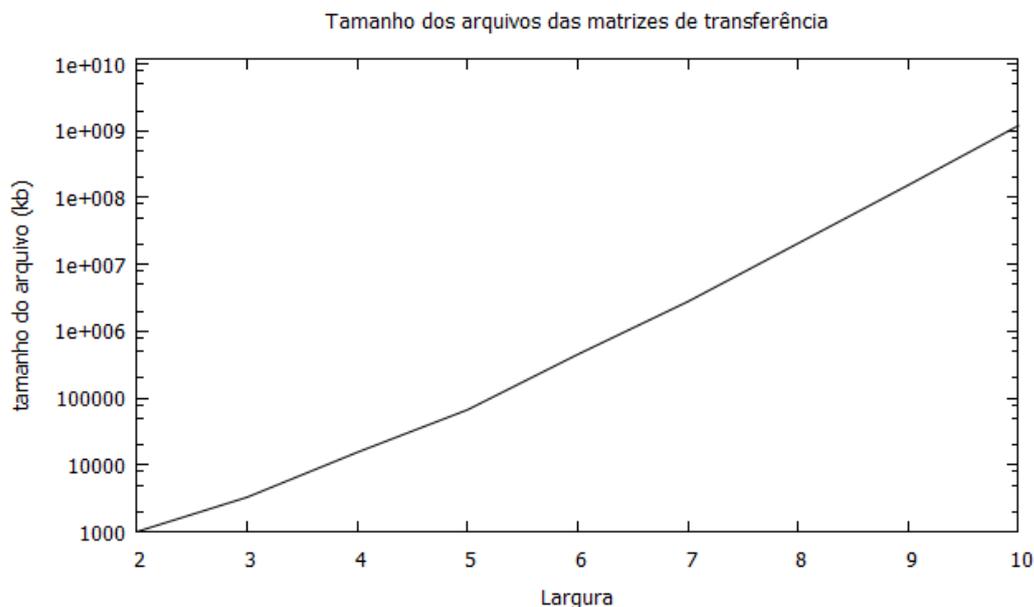


Figura 5.2. Tamanho do arquivo da matriz de transferência (em kb) em função da largura. O eixo vertical está em escala logarítmica.

Embora tenha sido possível obter matrizes de transferência até a largura 11, só se conseguiu obter a entropia como função da densidade de monômeros na rede até a largura 9, uma limitação imposta pelo tempo de processamento do programa que implementa o método de Newton-Raphson para o cálculo da entropia (resolução do sistema 4.23 e da equação 4.21). A figura 5.3 mostra a variação do tempo de processamento deste programa com a largura, para o caso em que o peso molecular médio, $\langle M \rangle$, é igual a 3. Este tempo de processamento corresponde ao cálculo da entropia para as densidades $\rho=0.01$ a $\rho=0.99$, a intervalos de um centésimo. Tempos semelhantes são necessários para valores de $\langle M \rangle$ maiores que 3. Dadas as restrições impostas pelo esforço computacional, os valores de $\langle M \rangle$ estudados foram 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 e 7.0.

Como apontado no capítulo anterior, o cálculo da entropia para a rede cheia foi feito separadamente. Neste caso, trata-se de um programa mais simples, que não envolve a solução de um sistema não linear de duas equações, como ocorre para outras densidades, mas apenas a solução de uma equação não linear (equação 4.28). O menor esforço computacional permitiu a obtenção da entropia na rede cheia até a largura 11, com $\langle M \rangle$ variando de 3.0 a 7.0, a intervalos de 0.25.

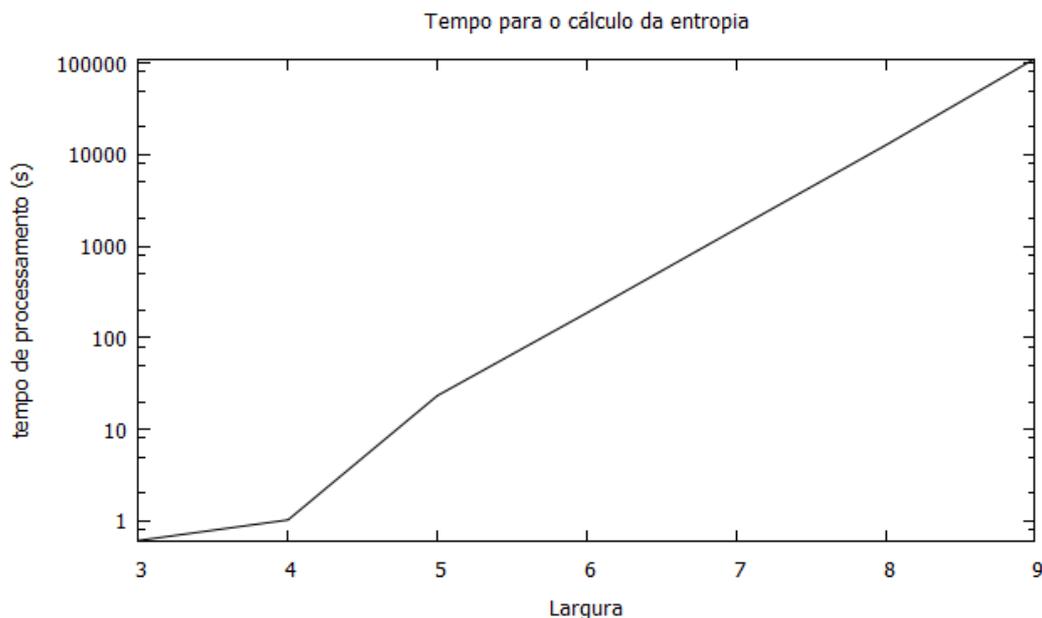
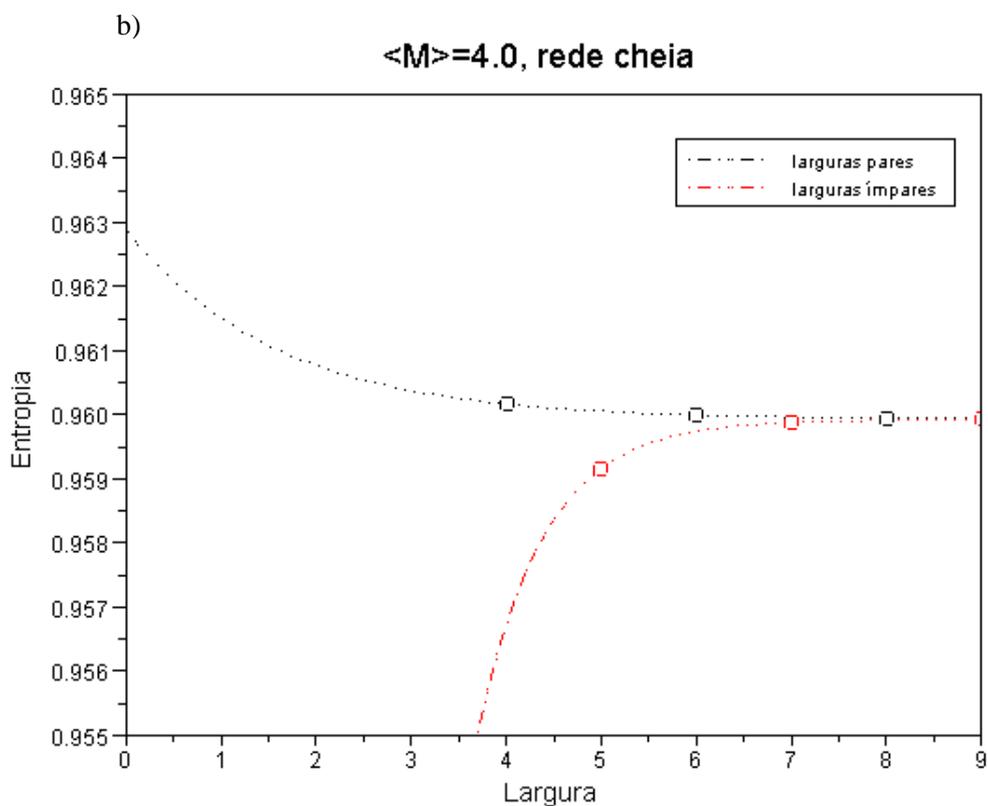
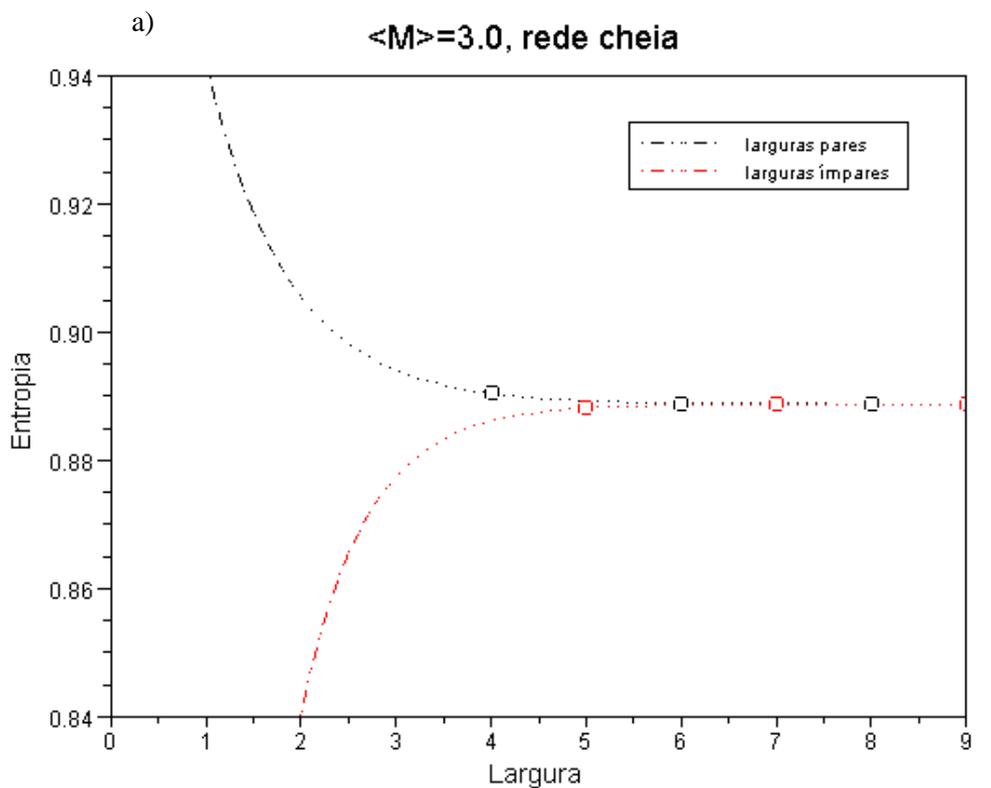


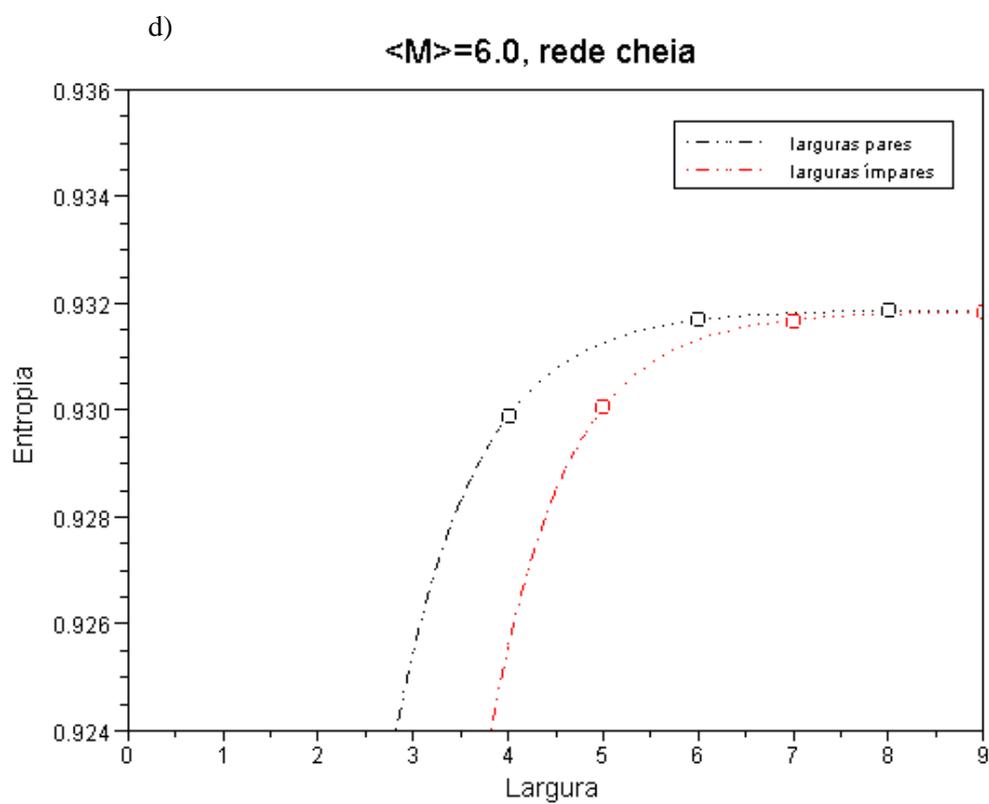
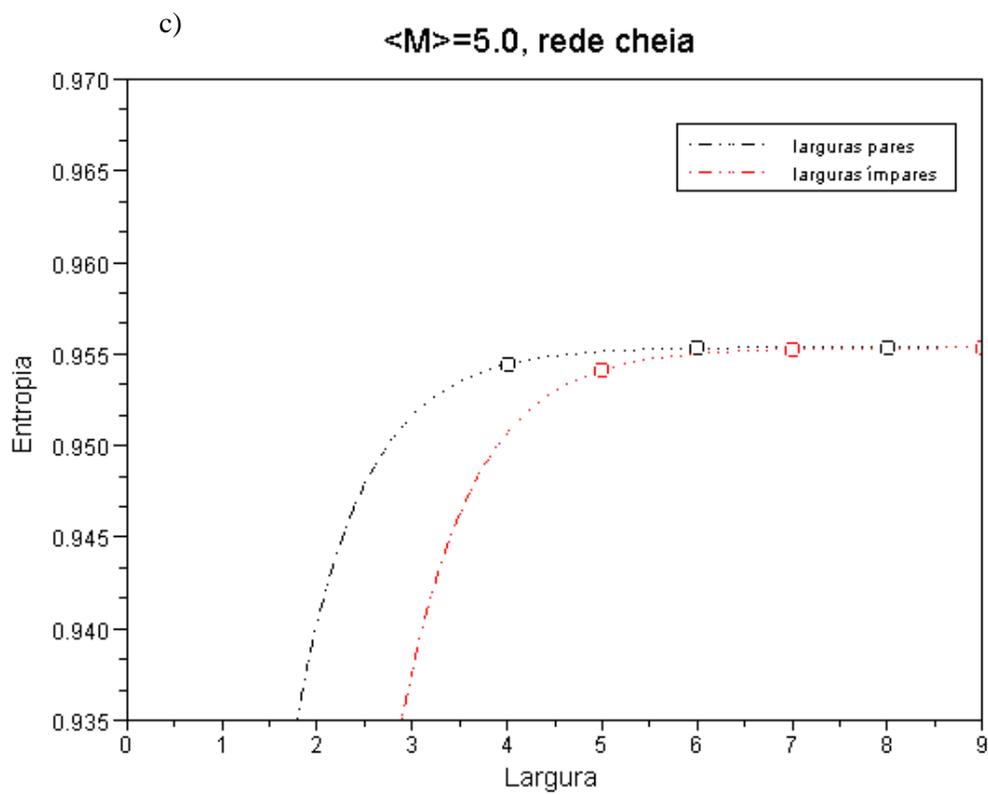
Figura 5.3. Variação com a largura do tempo de processamento (em segundos) do programa que calcula a entropia em função da densidade no caso mais geral ($\rho \neq 1.0$), para $\langle M \rangle = 3.0$ (a entropia é determinada após a resolução de um sistema não linear pelo método de Newton-Raphson). O eixo vertical está em escala logarítmica.

Para cada densidade, os valores da entropia foram ordenados em função da largura, com vistas à extrapolação. Assim, para um dado valor de ρ , obteve-se o conjunto de valores $s_2, s_3, s_4, s_5, s_6, s_7, s_8$ e s_9 , que são os valores da entropia para as larguras $L=2,3,4,5,6,7,8$ e 9 , respectivamente. Dispondo desta seqüência, o objetivo foi encontrar s_∞ , ou seja, o valor da entropia para uma largura infinita, o que equivale ao limite bidimensional. O método para encontrar esse valor assintótico foi determinado pelo fato de que, para praticamente todas as densidades e pesos moleculares médios, foi possível separar esses valores em subconjuntos nos quais o comportamento da entropia como função da largura é monotônico. Isso pode ser exemplificado no caso em que $\rho = 1.0$, para os diferentes valores de $\langle M \rangle$, como mostra a figura 5.4. Como ilustram os gráficos, essa separação em subconjuntos obedece a um critério de paridade: o comportamento da entropia nas larguras pares é diferente daquele observado nas larguras ímpares. Assim, s_2, s_4, s_6 e s_8 formam um subconjunto; s_3, s_5, s_7 e s_9 , outro.

Vê-se que é possível ajustar a cada subconjunto uma função exponencial que descreve a variação da entropia com a largura, confirmando o que se espera de um

sistema com condições periódicas de contorno e justificando o uso da transformação de Shanks para obtenção do valor assintótico [25].





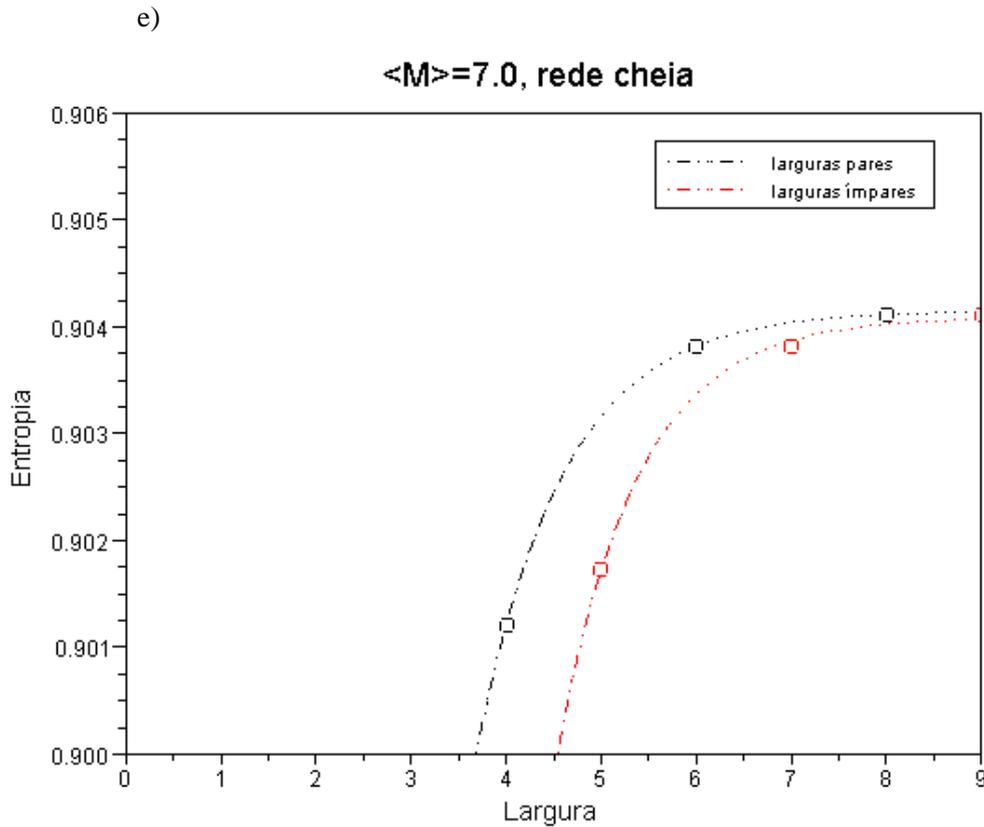


Figura 5.4. Entropia como função da largura da tira para rede cheia ($\rho=1.0$) e peso molecular médio ($\langle M \rangle$) igual a 3.0 (a), 4.0 (b), 5.0 (c), 6.0 (d) e 7.0 (e). A entropia tem comportamentos diferentes conforme a paridade da largura. Os valores para as larguras pares agrupam-se em um subconjunto e os valores para larguras ímpares, em outro. Curvas exponenciais distintas se ajustam a cada subconjunto, mas convergem para um mesmo valor assintótico.

Essa divisão da entropia em subconjuntos de acordo com a paridade da largura, nos quais o seu comportamento é exponencial, ocorre também para as outras densidades. De modo geral, as observações sobre o comportamento da entropia podem ser sintetizadas do seguinte modo:

$\langle M \rangle = 3.0$

Larguras pares: o comportamento da entropia não é monotônico em $\rho = 0.87$

o comportamento é monotônico e decrescente de $\rho = 0.88$ até $\rho = 1.0$

o comportamento é monotônico e crescente nas outras densidades

Larguras ímpares: comportamento monotônico e crescente em todas as densidades

$\langle M \rangle = 4.0$

Larguras pares: não é monotônico em $\rho = 0.99$

monotônico e decrescente em $\rho = 1.0$

monotônico e crescente nas outras densidades

Larguras ímpares: monotônico e crescente em todas as densidades

$\langle M \rangle = 5.0$, $\langle M \rangle = 6.0$ e $\langle M \rangle = 7.0$

Larguras pares: monotônico e crescente em todas as densidades

Larguras ímpares: monotônico e crescente em todas as densidades

Portanto, há apenas dois casos em que essa divisão não resulta em comportamento monotônico da entropia: no subconjunto das larguras pares para $\langle M \rangle = 3.0$ e $\rho = 0.87$ e no subconjunto das larguras pares para $\langle M \rangle = 4.0$ e $\rho = 0.99$. Inicialmente, os subconjuntos das larguras ímpares para $\langle M \rangle = 7.0$ e $\rho = 0.37$ e $\rho = 0.38$ também apresentaram comportamento não monotônico. Todos esses resultados foram obtidos pelo método de Newton-Raphson para a solução de um sistema não linear; diante do aparecimento desses “pontos suspeitos”, os cálculos foram refeitos empregando-se outra implementação do mesmo método. Os problemas verificados para $\langle M \rangle = 7.0$ desapareceram, mas nos outros dois casos confirmou-se o desvio do comportamento monotônico. Apesar dessa verificação adicional, a possibilidade de erro numérico não pode ser totalmente descartada.

Essa separação da entropia em subconjuntos com diferentes comportamentos já tinha sido verificada para cadeias monodispersas na rede quadrada [16,17]. No caso monodisperso, a existência dos diferentes subconjuntos foi atribuída a um efeito de frustração das cadeias, que só poderiam preencher completamente uma tira em que a

largura fosse um múltiplo do peso molecular M . Este efeito de frustração está ilustrado na figura 5.5, que aparece originalmente na referência [17].

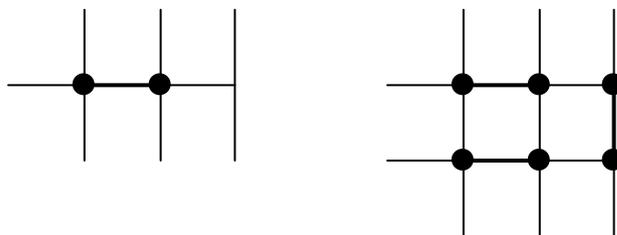


Figura 5.5. Dímeros em uma rede de largura 3. Este é um exemplo em que a largura L não é um múltiplo do peso molecular M e as cadeias não preenchem completamente a rede, possivelmente ocasionando um efeito de frustração.

No caso monodisperso, verificou-se que havia uma relação entre a largura da tira e a degenerescência do maior autovalor da matriz de transferência: quando a largura da tira era um múltiplo do peso molecular, o maior autovalor não era degenerado. A exploração dessa observação levou à definição dos subconjuntos utilizados na extrapolação, que aparecem na tabela 5.2.

Tabela 5.2. Subconjuntos dos valores da entropia usados na extrapolação para o limite bidimensional no caso das cadeias monodispersas na rede quadrada.

Peso Molecular (M)	Subconjuntos
2.0	s2,s4,s6,s8,s10
3.0	s2,s4,s5,s7,s8
4.0	s3,s5,s7
5.0	s2,s3,s4,s6
7.0	s2,s4,s6

Entretanto, quando se usa essa divisão para as cadeias polidispersas, via de regra o comportamento da entropia nos subconjuntos não é monotônico. No presente caso, parece não haver relação entre a largura da tira e o peso molecular médio na definição de um critério para a extrapolação.

Uma possível explicação para o efeito de paridade consistentemente observado para os diferentes pesos moleculares médios e densidades pode ser elaborada quando se observa o que ocorre com dímeros. Como já observado no capítulo 3 (pg.30), para $M=2.0$ não há distinção entre o caso monodisperso e o polidisperso. A figura 5.6 ilustra o comportamento da entropia em função da largura, para $M=2.0$ e $\rho=1.0$, obtido no estudo do caso monodisperso. Verifica-se o efeito da paridade da largura, que pode ser explicado pelo fenômeno já ilustrado na figura 5.5. Nossas observações no caso polidisperso seriam como que um resquício desse comportamento verificado para os dímeros. Nossa escolha dos pesos moleculares médios estudados é arbitrária; na verdade, $\langle M \rangle$ varia continuamente. Assim, esse efeito de paridade não desapareceria de modo abrupto, mas continuaria presente, desaparecendo suavemente à medida em que nos afastamos de $M=2.0$. De fato, para $\langle M \rangle=3.0$ e $\langle M \rangle=4.0$ ainda é possível identificar o padrão de comportamento decrescente da entropia para larguras pares, presente nos dímeros, mas ele já não aparece em $\langle M \rangle=5.0$. Uma vez que as cadeias polidispersas não estão submetidas à restrição de um tamanho fixo, os efeitos de frustração pelo não preenchimento completo da rede desaparecem, prevalecendo apenas o efeito da paridade.

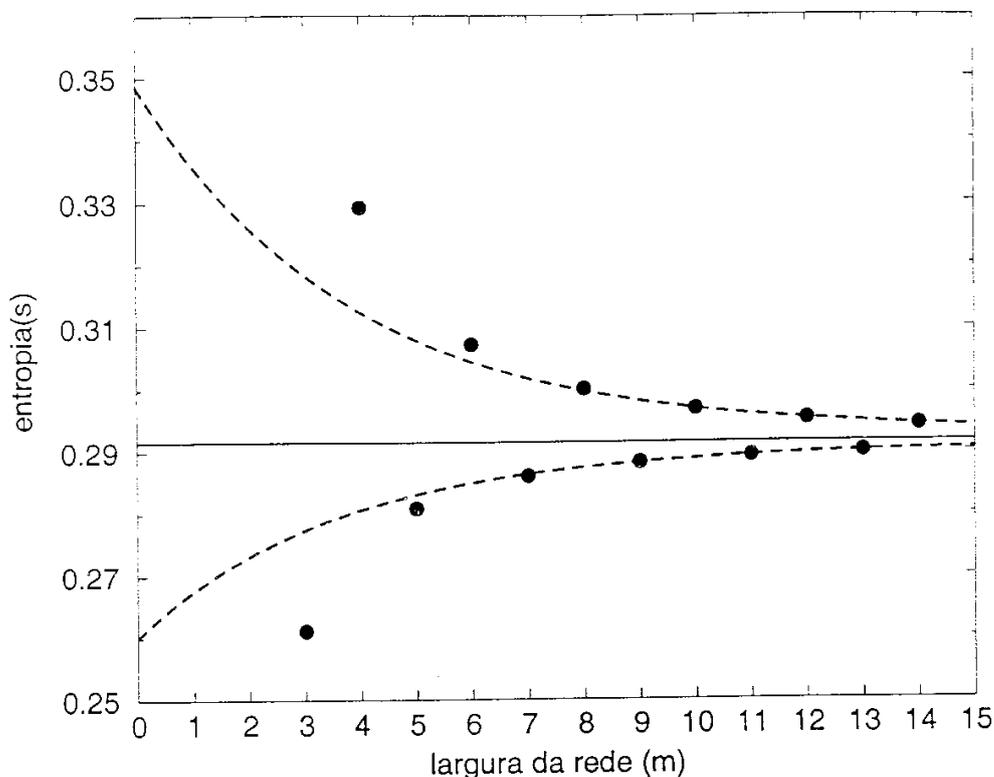


Figura 5.6. Entropia de dímeros como função da largura da tira, no caso de rede cheia ($\rho=1.0$). Quando $M=2.0$ não há distinção entre os casos monodisperso e polidisperso.

Assim, para cada densidade aplicou-se a transformação de Shanks ao subconjunto par (s4, s6 e s8) e ao subconjunto ímpar (s5, s7 e s9), obtendo-se os valores s_p e s_i , respectivamente. Os erros em cada uma dessas extrapolações (σ_p e σ_i) foram definidos na equação 4.34. O valor final da entropia na rede quadrada foi determinado como

$$s_\infty = \frac{s_p + s_i}{2} \quad (5.1)$$

e a incerteza neste valor foi

$$\sigma^2 = \sigma_p^2 + \sigma_i^2 . \quad (5.2)$$

Os resultados encontrados estão sintetizados na figura 5.7, que mostra a variação da entropia como função da densidade na rede quadrada, para diferentes valores de $\langle M \rangle$.

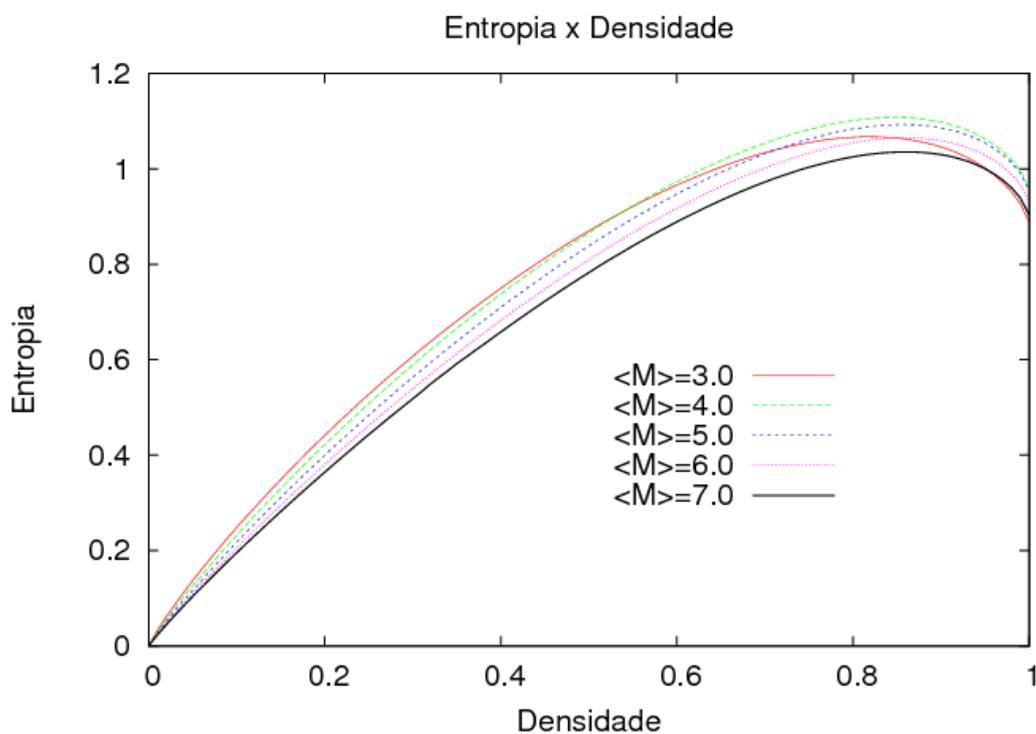
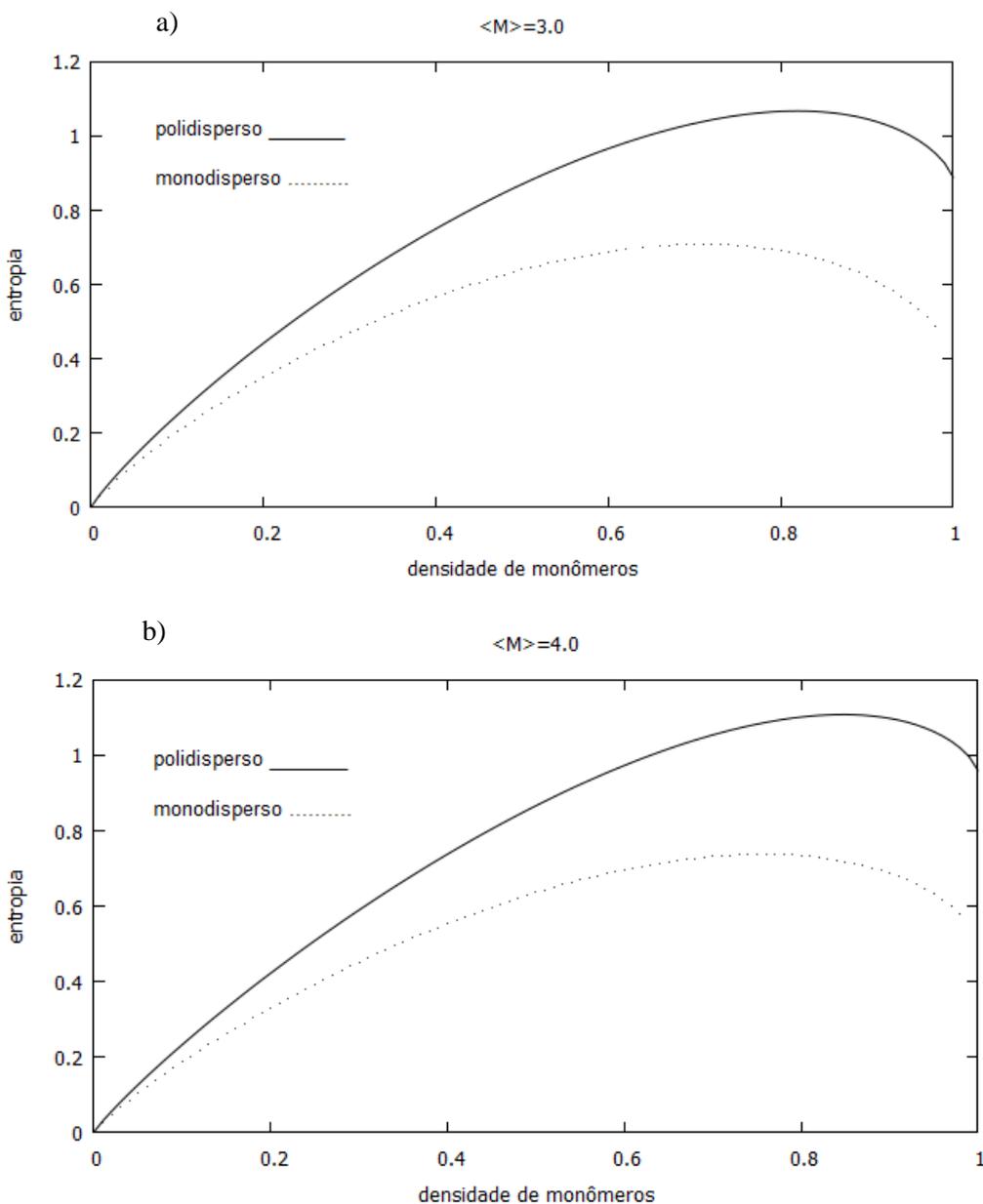


Figura 5.7. Entropia como função da densidade na rede quadrada, para diversos pesos moleculares médios.

As incertezas não podem ser percebidas na escala do gráfico, uma vez que estão compreendidas no intervalo $10^{-5} - 10^{-3}$. Vê-se que, para baixas densidades, a entropia é uma função decrescente de $\langle M \rangle$, o que não ocorre para densidades maiores. Esse mesmo comportamento já tinha sido observado no caso de cadeias polidispersas nas redes de Bethe e Husimi [19,20].

A contribuição da polidispersividade para o aumento da entropia pode ser avaliada comparando-se os resultados para cadeias poli e monodispersas. As figuras 5.8 a) a d) mostram gráficos da entropia como função da densidade para os casos polidisperso e monodisperso na rede quadrada, para $\langle M \rangle = 3.0, 4.0, 5.0$ e 7.0 . Para $\langle M \rangle = 6.0$, a extrapolação no caso monodisperso não foi possível e por isso não há dados disponíveis para a comparação.



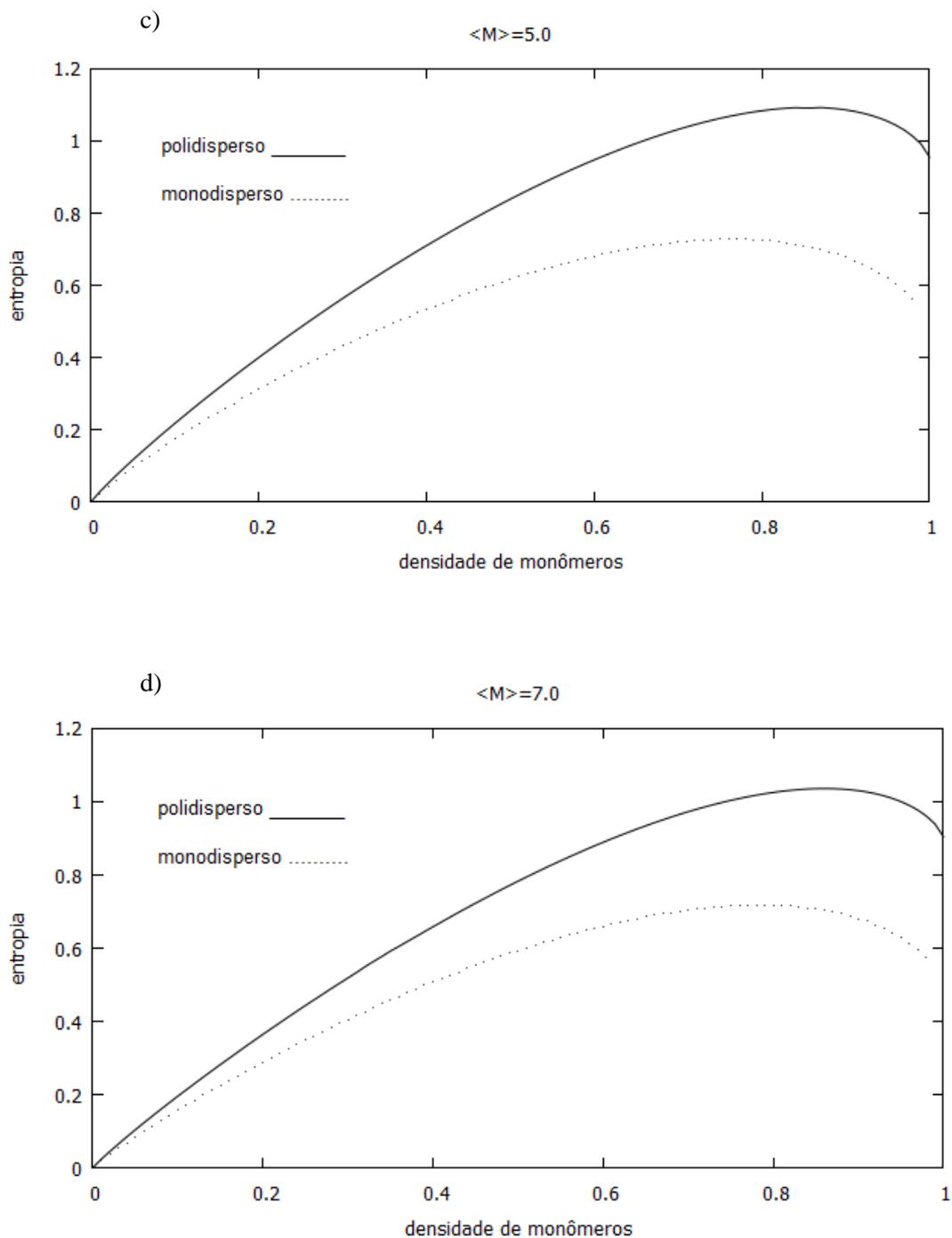


Figura 5.8. Entropia como função da densidade para cadeias mono e polidispersas na rede quadrada.

Em todos os casos observa-se um aumento na separação entre as duas curvas com o crescimento da densidade de monômeros. Essa contribuição da polidispersividade para a entropia pode ser mais bem quantificada definindo-se uma diferença relativa da entropia entre as duas situações:

$$\Delta s_{rel} = \frac{sp - sm}{sm}, \quad (5.3)$$

em que sp é a entropia no caso polidisperso e sm , a entropia no caso monodisperso. Essa diferença relativa como função da densidade, para $\langle M \rangle = 3.0, 4.0, 5.0$ e 7.0 , está ilustrada na figura 5.9. Para todos os valores de $\langle M \rangle$ comparados, verifica-se o crescimento monotônico do incremento na entropia causado pela polidispersividade. Esse incremento é significativo: a baixas densidades, é da ordem de 20%, e chega a ser da ordem de 100% na rede cheia, para os pesos moleculares menores. Observa-se que na curva para $\langle M \rangle = 7.0$ há uma irregularidade próxima a $\rho = 1.0$. Isto porque, no caso monodisperso, a entropia obtida para $M=7.0$ e $\rho = 1.0$ está associada a uma incerteza bastante grande. O valor assintótico encontrado para a entropia foi de 0.54770 e a incerteza, 0.15301. Assim, é possível que a curva para $\langle M \rangle = 7.0$ tenha, na realidade, um traçado suave como o das demais.

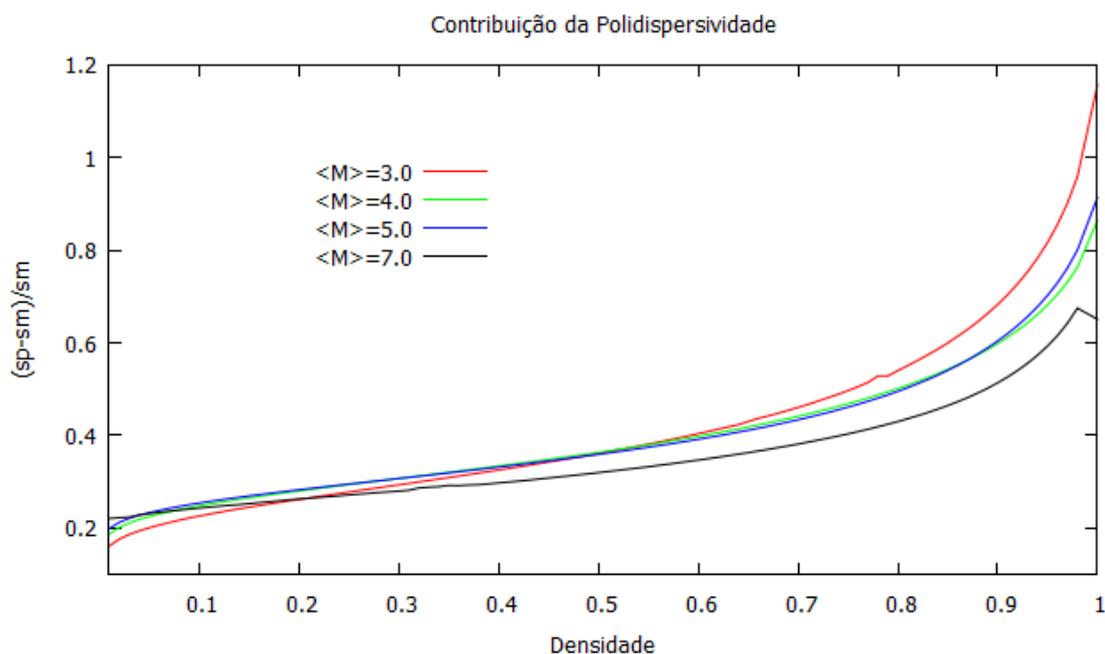
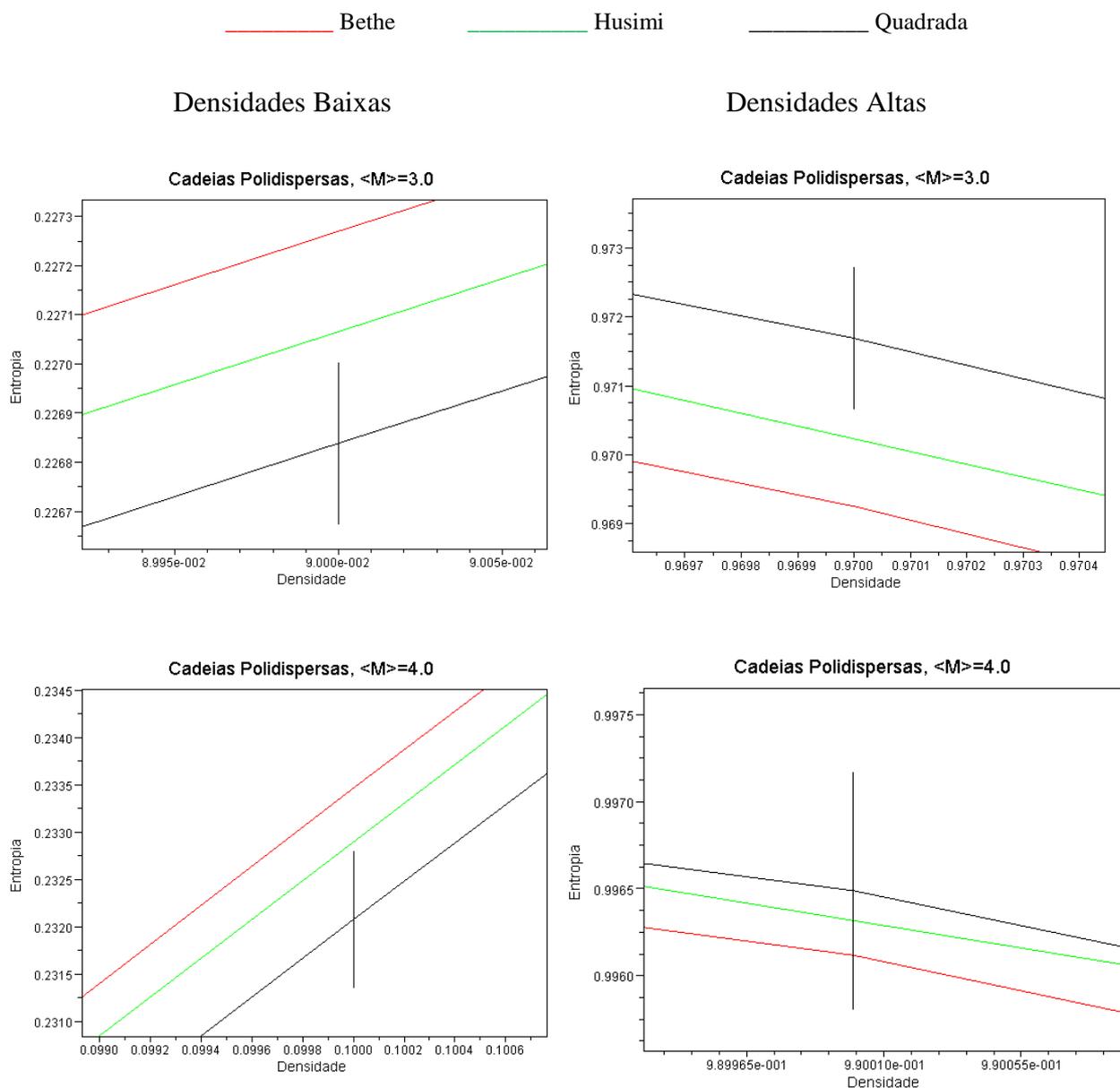


Figura 5.9. Diferenças relativas entre as entropias de cadeias polidispersas e monodispersas na rede quadrada, como função da densidade.

O comportamento da entropia como função da densidade para cadeias polidispersas na rede quadrada é praticamente idêntico ao de cadeias polidispersas nas redes de Bethe e de Husimi. A similaridade nos resultados entre as redes de Bethe e de Husimi e já tinha sido observada [19]; a figura 5.10 mostra que a distinção entre as

curvas correspondentes a cada uma das três redes só é possível numa escala muito fina do gráfico, para todos os valores de $\langle M \rangle$ estudados ($\langle M \rangle = 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0$). A diferença relativa entre os valores da entropia para cadeias polidispersas na rede quadrada e na rede de Bethe, definida de modo análogo à equação (5.3), mantém-se, na maior parte dos casos, entre cerca de 0.1% e 0.5%. Nesta escala, as incertezas tornam-se importantes, de modo que as barras de erro obtidas para a rede quadrada estão representadas nas figuras. De modo geral, para densidades baixas e médias a entropia é maior na rede de Bethe e menor na rede quadrada, com valores intermediários na rede de Husimi. Contudo, esse padrão pode ser alterado nas densidades mais altas, como ocorre para $\langle M \rangle = 3.0$, quando a entropia na rede quadrada é maior que nas outras duas redes próximo a $\rho = 1.0$. Em outros casos, as incertezas não permitem afirmações conclusivas.



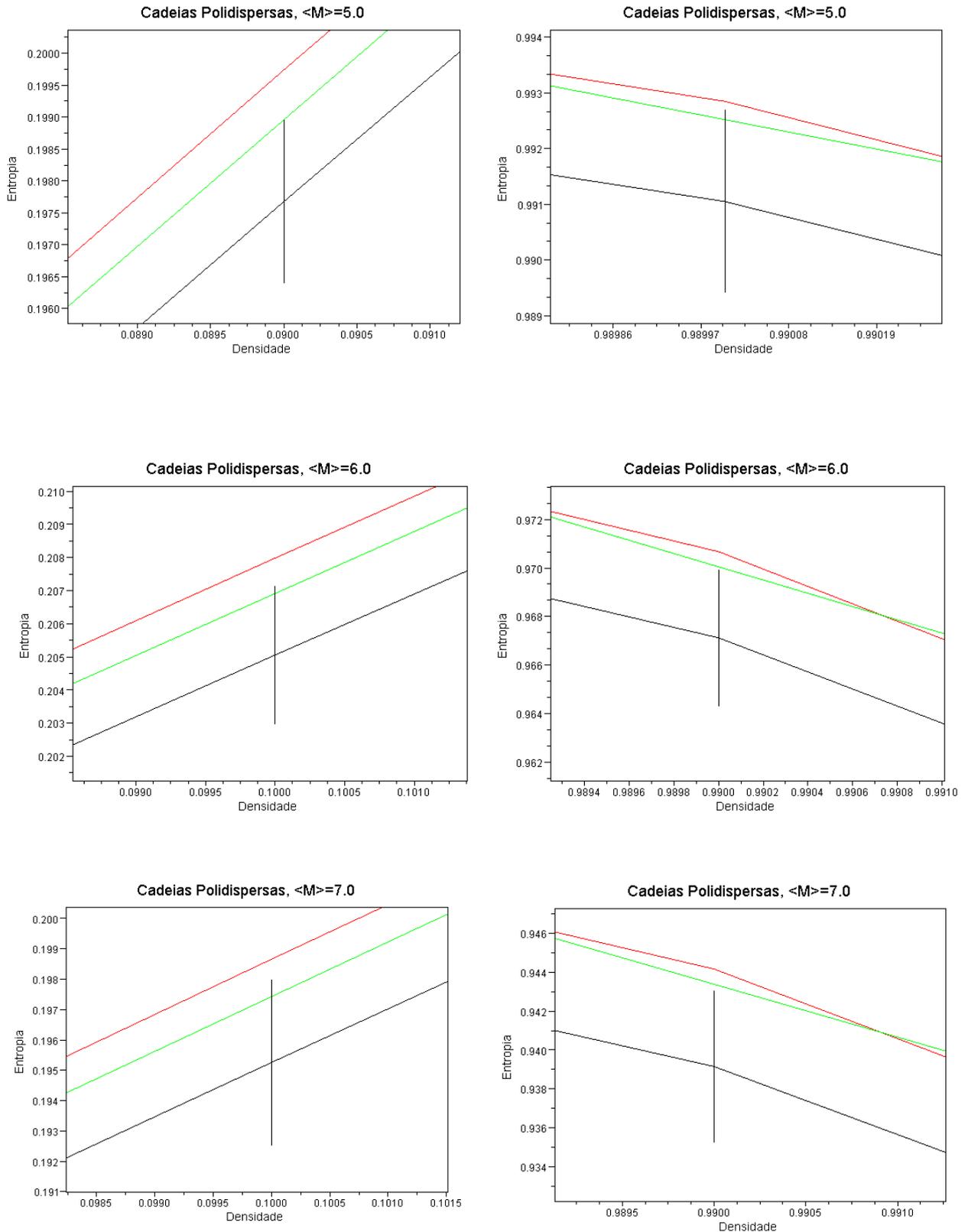


Figura 5.10. Entropia de cadeias polidispersas nas redes quadrada (linhas pretas), de Bethe (linhas vermelhas) e de Husimi (linhas verdes), como função da densidade. As figuras à esquerda referem-se a regiões de baixas densidades (~ 0.1) e as figuras à direita, a regiões de densidades altas (~ 0.99). Para a rede quadrada, representam-se as barras de erro.

É possível comparar a contribuição da polidispersividade para o aumento da entropia na rede quadrada e na rede de Bethe. A figura 5.11 é análoga à figura 5.9 e mostra, para a rede quadrada e para a rede de Bethe, a diferença relativa entre os valores da entropia nos casos polidisperso e monodisperso, definida como na equação (5.3). Para densidades mais baixas, o acréscimo na entropia provocado pela polidispersividade é similar em ambas as redes (cerca de 20%), embora ligeiramente maior na rede quadrada. Para densidades altas, entretanto, as diferenças entre as duas redes são mais significativas. Enquanto na rede de Bethe o acréscimo na entropia chega no máximo a cerca de 50%, na rede quadrada, como já mencionado, ele pode ser superior a 100%.

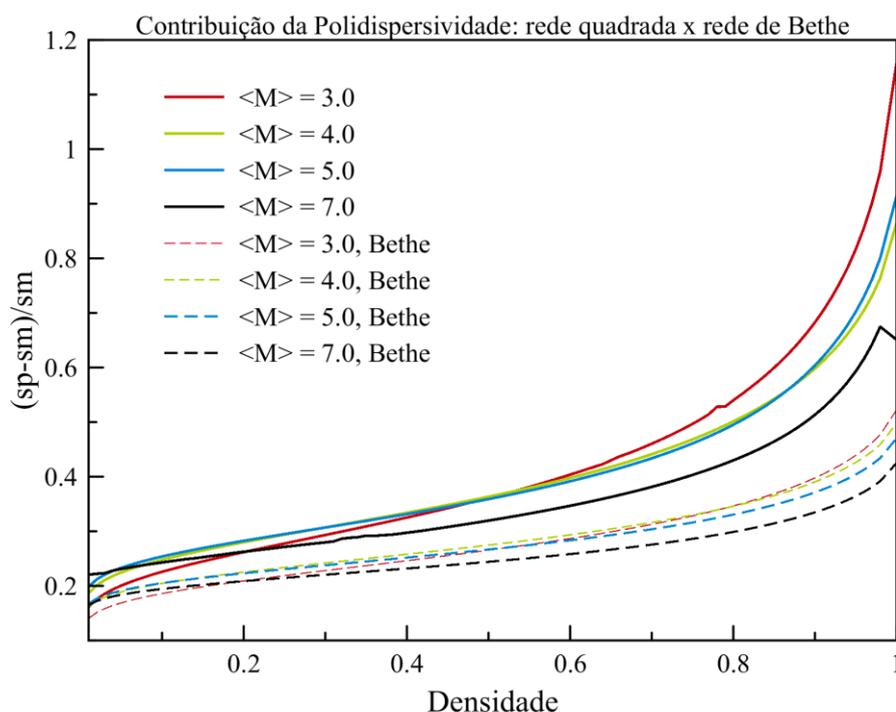


Figura 5.11. Diferenças relativas entre as entropias de cadeias polidispersas e monodispersas na rede quadrada e na rede de Bethe, como função da densidade. As linhas cheias referem-se à rede quadrada e as linhas tracejadas, à rede de Bethe.

No caso particular de rede cheia ($\rho = 1.0$), os valores da entropia para $\langle M \rangle = 3.0$, 4.0, 5.0, 6.0 e 7.0 estão na tabela 5.3. Um gráfico da entropia como função do peso molecular médio no limite bidimensional ficaria prejudicado pelo pequeno número de pontos; entretanto, foi possível traçar esse gráfico para a largura 11 (figura 5.12), que foi a maior em que se conseguiu obter a matriz de transferência. Como já mencionado

no início deste capítulo, o programa para o cálculo da entropia na rede cheia demandou um menor esforço computacional em relação ao caso mais geral (rede parcialmente preenchida), o que permitiu a obtenção da entropia para um maior número de valores de $\langle M \rangle$ na largura 11.

Tabela 5.3. Entropia na rede cheia ($\rho=1.0$) para cadeias polidispersas nas redes quadrada, de Bethe e de Husimi e para cadeias monodispersas na rede quadrada.

Cadeias Polidispersas				Monodispersas
$\langle M \rangle$	Quadrada	Bethe	Husimi	Quadrada
3.0	0.888 ± 0.002	0.8849351	0.8865030	0.41201 ± 0.00002
4.0	0.9599 ± 0.0008	0.9590477	0.9596956	0.51486 ± 0.0045
5.0	0.955 ± 0.002	0.9565619	0.9567369	0.49917 ± 0.00091
6.0	0.932 ± 0.003	0.9347321	0.9346702	—
7.0	0.904 ± 0.004	0.9083656	0.9082059	0.54770 ± 0.15301

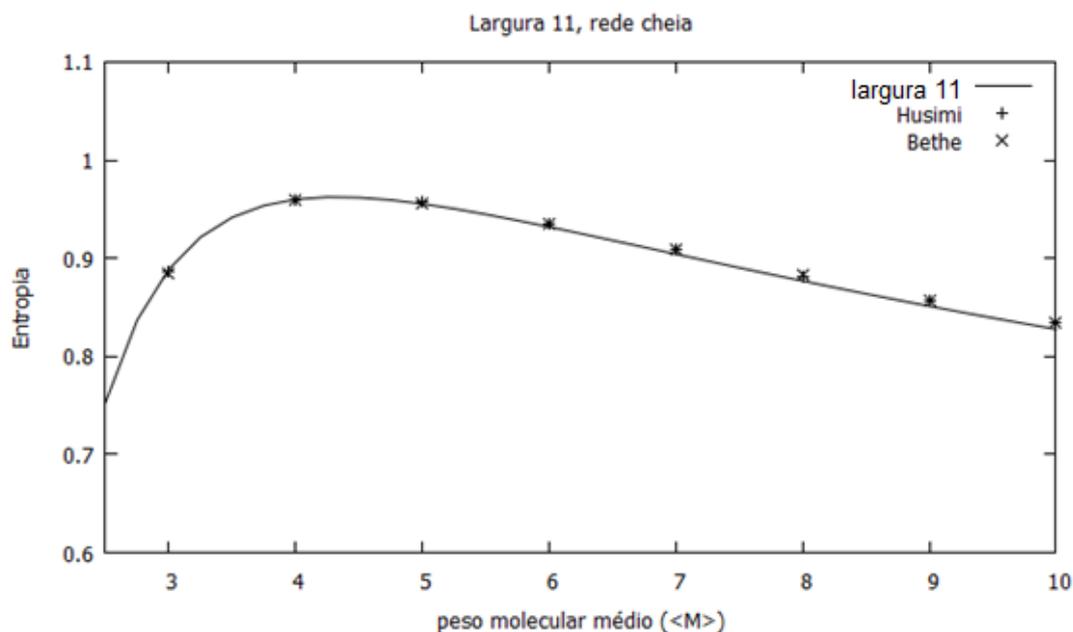


Figura 5.12. Entropia como função do peso molecular médio para rede cheia ($\rho=1.0$) em uma tira de largura 11. Também estão indicados valores obtidos no caso bidimensional para as redes de Bethe e Husimi.

Observamos que, para a largura 11, os valores da entropia na rede cheia para $\langle M \rangle = 3.0, 4.0, 5.0, 6.0$ e 7.0 já são praticamente iguais aos valores assintóticos obtidos por meio da extrapolação, o que está detalhado na tabela 5.4. Assim, o comportamento exibido nesta última figura, embora visto numa tira de largura finita, já é, ao menos qualitativamente, igual ao comportamento no limite bidimensional. Essa conclusão é reforçada pelo fato de que valores assintóticos obtidos para as redes de Bethe e de Husimi acompanham a curva traçada para a largura 11, o que também aparece na figura 5.12.

Tabela 5.4. Entropia de cadeias polidispersas na rede cheia ($\rho = 1.0$) para uma tira largura $L=11$ e para a rede quadrada ($L \rightarrow \infty$).

$\langle M \rangle$	Largura 11	$L \rightarrow \infty$
3.0	0.888800284613037	0.888 ± 0.002
4.0	0.959940988454308	0.9599 ± 0.0008
5.0	0.955373903125646	0.955 ± 0.002
6.0	0.931888518532862	0.932 ± 0.003
7.0	0.904168277271570	0.904 ± 0.004

CONCLUSÃO

Neste trabalho, calculou-se a entropia configuracional de cadeias polidispersas e finitas na rede quadrada, por meio da técnica da matriz de transferência. A estratégia para a solução do problema consistiu em calcular a entropia em tiras de largura finita e em seguida fazer a extrapolação para o limite de largura infinita, ou seja, o limite bidimensional. O tamanho das matrizes de transferência mostrou crescimento aproximadamente exponencial com o aumento da largura, de modo que só foi possível construir a matriz de transferência até a largura 11. O cálculo da entropia a partir do maior autovalor da matriz de transferência demandou longo tempo de cálculo para as larguras maiores, de forma que os dados só puderam ser obtidos até a largura 9, para os pesos moleculares médios iguais a 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 e 7.0. No caso particular da rede cheia, a obtenção da entropia exigiu menor esforço computacional e foi possível realizar cálculos até a largura 11, para diversos valores do peso molecular médio.

Os valores da entropia obtidos para larguras finitas exibiram, em todas as densidades, uma separação em subconjuntos de acordo com a paridade da largura, o que foi levado em conta na extrapolação. A extrapolação foi feita para os dois subconjuntos e o valor médio foi tomado como o valor final. Essa separação de acordo com a paridade da largura da tira já tinha sido verificada para o caso de dímeros e nossas observações parecem detectar uma espécie de resquício deste comportamento, sobretudo para os menores pesos moleculares médios.

Comparando nossos dados com os já obtidos para cadeias monodispersas na rede quadrada, foi possível avaliar a contribuição da polidispersividade para a entropia configuracional, que é sempre muito significativa, especialmente nas densidades mais altas e pesos moleculares menores. Nossos valores são ainda muito próximos daqueles verificados para cadeias polidispersas nas redes de Bethe e de Husimi.

No caso particular de rede cheia, os valores da entropia encontrados para a largura 11 já são muito próximos dos valores obtidos por meio da extrapolação, revelando uma rápida convergência para o valor assintótico. Apesar disso, o ideal seria dispor de dados para larguras ainda maiores e, com um número maior de valores na seqüência, reduzir as incertezas na extrapolação. Isso exigiria algoritmos mais eficientes, sobretudo para o cálculo da entropia a partir do maior autovalor da matriz de

transferência. O aperfeiçoamento desse programa se faz necessário também para a investigação mais cuidadosa dos casos em que se suspeitou de erros numéricos.

APÊNDICE A – Algoritmo para a construção da matriz de transferência

Dados dois níveis consecutivos de uma tira de largura L , é possível definir vetores que representam os possíveis estados no nível inferior (como detalhado no capítulo 4) e também as possíveis maneiras de ocupar com ligações as arestas horizontais entre os dois níveis e as arestas verticais no nível superior. Numa tira de largura 2, por exemplo (ver figura A.1), os possíveis estados iniciais podem ser representados por: $(0,0)$, $(0,1)$, $(1,1)$ ou $(2,2)$. As arestas horizontais podem ser encontradas nas seguintes configurações:

$(0,0)$ – arestas a e b vazias;

$(0,1)$ – aresta a vazia, aresta b ocupada por ligação;

$(1,0)$ – aresta a ocupada por ligação, aresta b vazia;

A configuração $(1,1)$ para as arestas horizontais é proibida, porque representa o fechamento de um anel, devido às condições periódicas de contorno.

As arestas verticais no nível superior podem estar numa das seguintes configurações:

$(0,0)$ – arestas c e d vazias;

$(0,1)$ – aresta c vazia, d ocupada por ligação;

$(1,0)$ – aresta c ocupada por ligação, aresta d vazia;

$(1,1)$ – arestas c e d ocupadas.

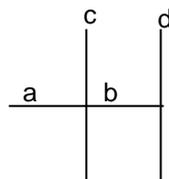


Figura A.1. Dois níveis consecutivos de uma tira de largura 2, destacando as arestas horizontais (a e b) e as arestas verticais (c e d) no nível superior.

O algoritmo consiste, essencialmente, em procurar por combinações aceitáveis entre três vetores: um vetor que representa o estado inicial, um vetor que indica o padrão de preenchimento das arestas horizontais e um vetor que descreve o preenchimento das arestas verticais no nível superior. São aceitáveis aquelas configurações em que não há ramificações, cruzamentos ou fechamento de anéis. Se n é o número de ligações que chegam a um sítio (ou que partem dele, o que é equivalente), as ramificações ou cruzamentos podem ser impedidos impondo que n deve ser sempre menor ou igual a 2.

As condições para o fechamento de anéis podem ser sintetizadas da seguinte forma:

- i) se em todos os sítios $n=2$ e se nenhuma componente do vetor que representa o estado inicial é igual a 1, um anel está fechado;
- ii) dados dois sítios que estejam pareados no estado inicial, um anel estará fechado se :
 - para eles próprios e para todos os sítios entre eles tem-se $n=2$ e
 - no vetor que representa o estado inicial, nenhuma componente associada aos sítios entre os sítios pareados é igual a 1.

Uma vez descartadas as configurações proibidas, o estado final leva em conta os pareamentos eventualmente formados pela introdução das ligações horizontais entre os sítios. A detecção dos novos pares pode ser feita pela construção de um mapa de contatos entre os sítios. Se os sítios a e b em contato por ligações horizontais e o mesmo se dá entre os sítios b e c , então a e c também estão em contato. Além disso, sítios que já estavam pareados no estado inicial permanecem pareados no estado final, se as arestas verticais correspondentes estiverem ocupadas por ligações no nível superior.

Obtido o vetor que representa o estado final, o número n de ligações em cada sítio vai fornecer os expoentes das fugacidades de monômeros extremos e internos: se determinado sítio tem $n=1$, trata-se do extremo de uma cadeia, que contribui com peso estatístico z_e ; se $n=2$, tem-se um monômero interno, com peso z_i .

A cada iteração em que se calcula uma configuração permitida, o resultado final é exportado para um arquivo de texto, como uma linha da forma:

i j eze ezi

onde i é o índice estado inicial, j é o índice do estado final, eze é o expoente da fugacidade z_e , que corresponde ao número de sítios com $n=1$, e ezi é o expoente da fugacidade z_i (número de sítios com $n=2$).

Assim, o algoritmo pode ser esquematizado da seguinte forma:

Dados um array que armazena os estados iniciais (I), um array que armazena os vetores com as possíveis configurações das arestas horizontais (H) e outro com as possíveis configurações das arestas verticais (V):

Para cada vetor i em I

Para cada vetor h em H

Calcular n para todos os sítios

Se algum $n > 2$, passar para o próximo vetor h

// Descartar anéis:

Se todos os sítios têm n igual a 2 e nenhuma componente de i é igual a 1, passar para o próximo vetor h

Se todos os sítios entre as extremidades de um par (inclusive) têm $n=2$ E nenhuma componente de i nas posições correspondentes a esses sítios vale 1, então passar para o próximo vetor h

// Construir um mapa de contatos C

Se dois sítios a e b estão unidos por ligação horizontal, $C(a,b)=1$

Se dois sítios a e b estão pareados no estado inicial, $C(a,b)=1$

Se $C(a,b)=1$ e $C(b,c)=1$, $C(a,c)=1$

Para cada vetor v em V

Calcular n para todos os sítios

Se algum $n > 2$, passar para o próximo vetor v

Para dois sítios a e b

Se as componentes de v nas posições correspondentes são iguais a 1 $\wedge C(a,b)=1$, então a e b formam um par no estado final

Calcular eze e ezi

Identificar o estado final (j) na lista de estados (I)

Exportar para o arquivo texto: i, j, eze, ezi

Apêndice B – O método de Newton-Raphson

Trata-se de um método numérico para a solução de um sistema de equações não-lineares[27]. Em particular, estamos interessados em resolver o sistema de equações (4.22). Pode-se definir um vetor \mathbf{f} , cujas componentes são as equações desse sistema. Desejamos encontrar a solução para $\mathbf{f}(\mathbf{z}) = \mathbf{0}$, ou, na forma escalar,

$$\begin{aligned} f_1(z_i, z_e) &= 0 \\ f_2(z_i, z_e) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

É possível escrever uma expansão de Taylor para cada equação do sistema:

$$f_i(\mathbf{z} + \Delta\mathbf{z}) = f_i(\mathbf{z}) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial z_j} \Delta z_j + O(\Delta z^2) \quad (\text{B.2})$$

onde n é o número de equações do sistema; no nosso caso, $n=2$. Desprezando os termos de ordem superior, a expressão acima pode ser reescrita como

$$\mathbf{f}(\mathbf{z} + \Delta\mathbf{z}) = \mathbf{f}(\mathbf{z}) + \mathbf{J}(\mathbf{z})\Delta\mathbf{z} \quad (\text{B.3})$$

em que $\mathbf{J}(\mathbf{z})$ é o jacobiano do sistema, uma matriz de dimensão $n \times n$ cujos elementos são dados por

$$J_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial z_j} \quad (\text{B.4})$$

O método consiste em partir de uma aproximação \mathbf{z} para a solução do sistema e refinar esta solução através de sucessivos incrementos $\Delta\mathbf{z}$. Se \mathbf{z} é uma aproximação para $\mathbf{f}(\mathbf{z})=\mathbf{0}$ e $\mathbf{f}(\mathbf{z} + \Delta\mathbf{z})$ é uma solução melhorada, pode-se escrever

$$\mathbf{f}(\mathbf{z} + \Delta\mathbf{z}) = \mathbf{0} \quad (\text{B.5})$$

o que leva a

$$\mathbf{J}(\mathbf{z})\Delta\mathbf{z} = -\mathbf{f}(\mathbf{z}) \quad (\text{B.6})$$

O algoritmo consiste então nas seguintes etapas:

Estimar o vetor \mathbf{z}

Calcular $\mathbf{f}(\mathbf{z})$

Calcular $\mathbf{J}(\mathbf{z})$

Resolver as equações simultâneas em (B.6) para $\Delta\mathbf{z}$

Fazer $\mathbf{z} \leftarrow \mathbf{z} + \Delta\mathbf{z}$ e repetir os passos acima

Nosso cálculo do jacobiano foi bastante simplificado, usando para cada derivada a seguinte aproximação:

$$\frac{\partial f_i}{\partial z_j} \approx \frac{f_i(\mathbf{z} + \mathbf{e}_j h) - f_i(\mathbf{z})}{h} \quad (\text{B.7})$$

em que um \mathbf{e}_j é um vetor na direção de z_j e h é a magnitude do incremento (em nossos cálculos, o valor de h foi de 10^{-5}).

O programa que implementamos usa o procedimento descrito acima para o cálculo de z_i e z_e em cada densidade, de $\rho=0.01$ até $\rho=0.99$, em intervalos de 0.01. O programa pode ser esquematizado da seguinte forma:

Definir o valor de $\langle M \rangle$

$\rho \leftarrow 0$

Definir a estimativa $\mathbf{z0}$

Enquanto $\rho < 1.0$, repetir:

$\rho \leftarrow \rho + 0.01$

Dados ρ e $\langle M \rangle$, calcular ρ_i e ρ_e (equação 4.21)

Chamar a subrotina Newton-Raphson (entrada é $\mathbf{z0}$, saída $\mathbf{z1}$)

$\mathbf{z0} \leftarrow \mathbf{z1}$

Calcular a entropia (equação 4.20)

Uma observação: o cálculo de z_i e z_e pelo método de Newton-Raphson exige que se conheçam as derivadas numéricas de λ_1 , o maior autovalor da matriz de transferência,

em relação a essas duas variáveis. Uma função que determina o maior autovalor da matriz de transferência está contida no mesmo programa, sendo acessada a partir da subrotina para a solução do sistema não-linear. As derivadas numéricas são calculadas a cada iteração, a medida em que os valores de z_i e z_e são refinados. Quando os valores finais de z_i e z_e são obtidos, eles são usados para o cálculo de λ_1 . Essa função que calcula o maior autovalor da matriz de transferência implementa o método da potência, descrito no apêndice seguinte.

APÊNDICE C – O Método da Potência

Trata-se de um método numérico para a determinação do maior autovalor, em módulo, de uma matriz [27].

Seja \mathbf{A} uma matriz cujos autovalores obedecem a

$$|\lambda_1| > |\lambda_2| \geq |\lambda_3| \geq \dots \geq |\lambda_n| \quad (\text{C.1})$$

e seja \mathbf{u}_1 o autovetor associado a λ_1 . Se os autovetores de \mathbf{A} são linearmente independentes, partindo-se de um vetor \mathbf{x}_0 (não-nulo), o esquema iterativo

$$\mathbf{x}_k = \mathbf{A}\mathbf{x}_{k-1}$$

Converge para um múltiplo de \mathbf{u}_1 . Expressando \mathbf{x}_0 como uma combinação linear dos

autovetores \mathbf{u}_i de \mathbf{A} , $\mathbf{x}_0 = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{u}_i$, pode-se escrever.

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_k &= \mathbf{A}\mathbf{x}_{k-1} = \mathbf{A}^2\mathbf{x}_{k-2} = \dots = \mathbf{A}^k\mathbf{x}_0 \\ &= \mathbf{A}^k \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{u}_i = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{A}^k \mathbf{u}_i = \sum_{i=1}^n \lambda_i^k c_i \mathbf{u}_i \\ &= \lambda_1^k \left(c_1 \mathbf{u}_1 + \sum_{i=2}^n (\lambda_i / \lambda_1)^k c_i \mathbf{u}_i \right) \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Como $|\lambda_i / \lambda_1| < 1$ para $i > 1$, as potências desta razão tendem a zero com o aumento de k , restando apenas o autovalor correspondente a \mathbf{u}_1 .

Na prática, é conveniente normalizar o autovetor aproximado a cada iteração. Assim,

$$\begin{aligned} \mathbf{y}_k &= \mathbf{A}\mathbf{x}_{k-1} \\ \mathbf{x}_k &= \mathbf{y}_k / \|\mathbf{y}_k\|_\infty \end{aligned}$$

Com isso, $\|\mathbf{y}_k\|_\infty \rightarrow |\lambda_1|$ e $\mathbf{x}_k \rightarrow \mathbf{u}_1 / \|\mathbf{u}_1\|_\infty$.

O algoritmo que implementa o método da potência pode ser esquematizado da seguinte forma:

Definir o vetor \mathbf{x}_0

Definir um número máximo de iterações, n

Definir a tolerância tol para o erro no autovalor

Obter o produto $\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{A}\mathbf{x}_0$

$\lambda \leftarrow \mathbf{x}_0^T \mathbf{p}$

Repetir n vezes, ou enquanto erro $> tol$:

$\mathbf{y} \leftarrow \mathbf{p}$

$\mathbf{x} \leftarrow \mathbf{y}/\text{norma}(\mathbf{y})$

$\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{A}\mathbf{y}$

$\text{nov}_\lambda \leftarrow \mathbf{x}^T \mathbf{p}$

$\text{erro} \leftarrow |\text{nov}_\lambda - \lambda|$

$\lambda \leftarrow \text{nov}_\lambda$

Para nós, \mathbf{A} é a matriz de transferência e \mathbf{x}_0 é um vetor em que todas as componentes valem 1. O valor que usamos para a tolerância foi de 10^{-10} .

As matrizes de transferência foram armazenadas em arquivos de texto, com cada linha composta por 4 números: o índice do estado inicial (i), o índice do estado final (j), o expoente da fugacidade de monômeros internos e o expoente da fugacidade de monômeros externos. Para o cálculo do produto da matriz de transferência \mathbf{A} por um vetor \mathbf{y} , o conteúdo do arquivo de texto com as informações sobre a matriz foi armazenado em 4 vetores: o vetor \mathbf{I} dos índices i , o vetor \mathbf{J} dos índices j , um vetor \mathbf{E}_i para os expoentes de z_i e um vetor \mathbf{E}_j para os expoentes de z_j . Para um arquivo de texto com nl linhas, cada um desses vetores tem nl componentes. Se a matriz em questão tem dimensão $nest$ (ou seja, se há $nest$ possíveis estados para a largura correspondente), o vetor \mathbf{y} e o vetor \mathbf{p} , correspondente ao produto de \mathbf{A} por \mathbf{y} , têm $nest$ componentes cada um; o vetor \mathbf{p} pode ser calculado da seguinte forma:

Para k variando de 1 a nl :

$$\mathbf{p}(\mathbf{I}(k)) = \mathbf{p}(\mathbf{I}(k)) + \mathbf{x}(\mathbf{J}(k)) z_i^{E_i(k)} z_e^{E_e(k)}$$

Os valores de z_i e z_e são argumentos de entrada para a função que implementa o método da potência, tendo sido determinados previamente pela solução do sistema (4.22) pelo método de Newton-Raphson.

Apêndice D – O Método da Biseccção

Trata-se de um método numérico para a solução de uma equação não-linear [27]. Foi empregado para a solução da equação (4.27).

Inicialmente, é preciso estimar um intervalo $[x_1, x_2]$ no qual esteja a raiz. O método consiste em estreitar esse intervalo sucessivas vezes, até que $|x_1 - x_2| < \varepsilon$, sendo ε a tolerância desejada (no nosso caso, $\varepsilon = 10^{-7}$). Se a raiz está no intervalo, então $f(x_1)f(x_2) < 0$. Para estreitar o intervalo, calcula-se $f(x_3)$, onde $x_3 = \frac{1}{2}(x_1 + x_2)$. Se $f(x_2)f(x_3) < 0$, o intervalo passa a ser $[x_3, x_2]$; se $f(x_1)f(x_3) < 0$, o novo intervalo é $[x_1, x_3]$.

Uma vez obtida a tolerância desejada para o tamanho do intervalo, a raiz é igual a $\frac{1}{2}(x_1 + x_2)$.

O programa para a solução da equação (4.27) e o posterior cálculo da entropia na rede cheia pode ser esquematizado da seguinte forma:

Definição do valor de $\langle M \rangle$

Cálculo de ρ_i (equação 4.29)

Estimativa do intervalo $[x_1, x_2]$

Chamada da subrotina que implementa o método da biseccção (entradas: $\langle M \rangle$, ρ_i , x_1 e x_2 ; saída: z)

Cálculo da entropia (substituição de z na equação 4.28)

A solução da equação (4.27) exige o conhecimento de derivadas numéricas do maior autovalor da matriz de transferência; assim, a função que calcula o maior autovalor da matriz faz parte deste programa, sendo acessada a partir da subrotina que implementa o método da biseccção. Entretanto, neste caso particular em que a rede está

cheia, o que se considera é uma matriz de transferência modificada, para a qual só contribuem os elementos da matriz original que correspondem a configurações em que todos os sítios estão ocupados. Vale dizer: somente os elementos da matriz original em que a soma dos expoentes de z_i e z_e é igual a L (largura da tira) contribuem para esta nova matriz. A variável z é então determinada como indica a expressão (4.23); por conveniência, atribui-se arbitrariamente a z_e o valor 1, de modo que $z = z_i$ e, portanto, o expoente de z é também o expoente de z_i . As linhas do arquivo de texto que contém a matriz de transferência para a rede cheia são, então, da forma

$$i \quad j \quad z_i \quad e z_i$$

onde i é o índice do estado inicial, j é o índice do estado final, $z_i = z$ é a fugacidade dos monômeros internos e $e z_i$, o expoente de z_i .

Apêndice E – O Teorema de Perron-Frobenius

Este teorema estabelece que o maior autovalor de uma matriz finita, em que todos os elementos são positivos definidos, não é degenerado [28].

Seja λ_1 o maior autovalor da matriz \mathbf{A} e \mathbf{u}_1 o autovetor correspondente, que maximiza $\langle \mathbf{u}_1 | \mathbf{A} | \mathbf{u}_1 \rangle$, sujeito à condição de normalização $\langle \mathbf{u}_1 | \mathbf{u}_1 \rangle = 1$. Posto que todos os elementos de \mathbf{A} são positivos, se alguma componente de \mathbf{u}_1 fosse negativa seria possível aumentar o valor de $\langle \mathbf{u}_1 | \mathbf{A} | \mathbf{u}_1 \rangle$ trocando o sinal dessas componentes; portanto, não há componentes negativas em \mathbf{u}_1 .

Tem-se ainda que $\mathbf{A}\mathbf{u}_1 = \lambda_1\mathbf{u}_1$ e, como todos os elementos de \mathbf{A} são positivos, nenhuma componente de \mathbf{u}_1 é nula.

Logo, todas as componentes de \mathbf{u}_1 são positivas.

Conseqüentemente, \mathbf{u}_1 é único, porque não pode haver dois vetores ortogonais com todas as componentes positivas.

REFERÊNCIAS

1. FOWLER, R.H.; RUSHBROOKE, G.S. Statistical Theory of Perfect Solutions. **Transactions of the Faraday Society**, v.33, p. 1272-1294, 1937.
2. VANDERZANDE, C. **Lattice Models of Polymers**. Cambridge University Press, 1998.
3. KRAMERS, H.A.; WANNIER, G.H. Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part I. **Physical Review**, v. 60, p. 252 - 262, 1941.
4. DERRIDA, B. Phenomenological Renormalization of the Self Avoiding Walk in Two Dimensions. **Journal of Physics A**, v. A14, p. L5-L9, 1981.
5. COWAN, B. **Topics in Statistical Mechanics**. Imperial College Press, 2005.
6. SALINAS, S. **Introdução à Física Estatística**. 2ª. Ed, Edusp, 2005.
7. JONES, R.A.L. **Soft Condensed Matter**. Oxford University Press, 2002.
8. CHAIKIN, P.M.; LUBENSKY, T.C. **Principles of Condensed Matter Physics**. Cambridge University Press, 1995.
9. DOI, M. **Introduction to Polymer Physics**. Oxford University Press, 1995.
10. KAWAKATSU, T. **Statistical Physics of Polymers**. Springer-Verlag, 2004.
11. FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. Cornell University Press, 1953.
12. DUPLANTIER, B. Renormalization and Conformal Invariance for Polymers. In: VAN BEIJEREN, H. (ed.). **Fundamental Problems in Statistical Mechanics VII**. Elsevier Science, 1990.
13. DE GENNES, P.G. **Scaling Concepts in Polymer Physics**. Cornell University Press, 1979.
14. WHEELER, J.C.; PFEUTY, P.M. The $n \rightarrow 0$ Vector Model and Equilibrium Polymerization. **Physical Review A**, v. 24, p. 1050-1062, 1981.
15. WHEELER, J.C.; KENNEDY, S.J.; PFEUTY, P.M. Equilibrium Polymerization as a Critical Phenomenon. **Physical Review Letters**, v. 45, p. 1748-1752, 1980.
16. DANTAS, W.G.; STILCK, J.F. Entropy of Chains Placed on the Square Lattice. **Physical Review E**, v. 67, p. 031803-1 – 031803-6, 2003.
17. DANTAS, W.G. Entropia de Cadeias Lineares em uma Rede Quadrada. Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal Fluminense, 2002.

18. STILCK, J.F.; NETO, M.A.; DANTAS, W.G. Polydisperse Chains Placed on a One-Dimensional Lattice. **Physica A**, v. 368, p. 442-448, 2006.
19. STILCK, J.F. Comunicação pessoal.
20. NETO, M.A.; STILCK, J.F. Entropy of Polydisperse Chains: Solution on the Bethe Lattice. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, p. 184904-1 – 184904-5, 2008.
21. ONSAGER, L. Crystal Statistics I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition. **Physical Review**, v. 65, p. 117-149, 1944.
22. DE GENNES, P.G. Exponents for Excluded Volume Problem as Derived by Wilson Method. **Physics Letters A**, v.38, p. 339-340, 1972.
23. ISING, E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. **Zeitschrift Für Physik**, v. 31, p. 253-258, 1925.
24. YEOMANS, J.M. **Statistical Mechanics of Phase Transitions**. Oxford University Press, 1993.
25. BARBER, M.N. Finite-Size Scaling. In: DOMB, C; LEBOWITZ, J.L. (ed.). **Phase Transitions and Critical Phenomena**, Volume 8. Academic Press, 1983.
26. SHANKS, D. Non-Linear Transformation of Divergent and Slowly Convergent Sequences. **Journal of Mathematics and Physics**, v. 34, p. 1-42, 1955.
27. KIUSALAAS, J. **Numerical Methods in Engineering Using Matlab**. 2nd Edition, Cambridge University Press, 2010.
28. STILCK, J.F. Notas de aula do curso de Transições de Fase e Fenômenos Críticos (não publicadas), 2009.