



Universidade Federal Fluminense  
Pós-graduação



INSTITUTO DE FÍSICA  
Universidade Federal Fluminense

# Entropia de cadeias lineares polidispersas

Tese para obtenção  
do título de doutor em Física

Aluno: Minos Martins Adão Neto

Orientador: Jürgen Fritz Stilck

13 de agosto de 2008

# Dedicatória

*à minha família e amigos.*

# Agradecimentos

- Aos meus pais, Maria Auxiliadora e Minos Adão Filho, pelo amor e pelo carinho;
- À minha irmã Cynthia, pela amizade e pelo companheirismo;
- Ao meu orientador, professor Jürgen Fritz Stilck, pelo grande incentivo, por todos os ensinamentos desde o segundo semestre de 2004 e pela satisfação de podermos trabalhar juntos;
- Ao meu amigo Klauko Motta, que me recebeu muito bem aqui em Niterói;
- A todos os amigos da faculdade que tornaram a minha vida universitária mais prazerosa. Agradeço especialmente aos amigos: Álvaro Alves (Fogueteiro) Aquino Espindola, Carlos Eduardo (Gralha), Carlos Ritter, Daniel Dias, Edgardo Brigatti (Titio Ed), Fernanda Hingel, Luciana Hirscher (Tia Lu), Luciano Fonseca (Ceará), Luiz Paulo (Portuga), o Sr. e Sra. Moldes (Marcão e Tia Lívia), Thiago Lobo (Oliver), Veit Schwämmle (Hans Jr.) e Welligton Dantas;
- Meus agradecimentos à família Dinóla por ter me acolhido nos últimos dias em que antecedeu à minha defesa;
- A todos os professores com os quais convivi na UFF e que foram muito importantes para minha formação;
- Aos funcionários da UFF que me ajudaram sempre que precisei;
- A agência brasileira de financiamento à pesquisa CNPq.

# Resumo

Neste trabalho consideramos a entropia de cadeias lineares polidispersas colocadas (adsorvidas) sobre uma rede. Estas cadeias são formadas por monômeros que interagem por volume excluído. Estudaremos um modelo para a polimerização de equilíbrio, onde a polidispersividade é determinada por dois tipos de atividades ou fugacidades, para monômeros internos e extremos de uma cadeia. Resolveremos o problema usando a técnica de matriz de transferência em  $1D$  dimensões e sobre as redes hierárquicas de Bethe e Husimi para um número de coordenação arbitrário, obtendo uma expressão para a entropia como função da densidade e o peso molecular médio das cadeias. Comparamos essa entropia com o caso monodisperso e obtemos a distribuição de pesos moleculares.

# Abstract

We consider the entropy of linear polydisperse chains placed (adsorbed) on a lattice. These chains are formed by monomers with an excluded volume interaction. In particular, we study a model for equilibrium of polymerization, where the polydispersivity is determined by two activities, for internal and endpoint monomers of a chain. We solve the problem using transfer matrix techniques in one-dimensional lattices and on hierarchical lattice Bethe and Husimi lattices with arbitrary coordination number, obtaining an expression for the entropy as a function of the density of monomers and mean molecular weight of the chains. We compare this entropy with the one for the monodisperse case and we obtain the distribution of molecular weights.

# Sumário

Dedicatória . . . . .	i
Agradecimentos . . . . .	i
Resumo . . . . .	ii
Abstract . . . . .	iii
Conteúdo . . . . .	iv
Lista de figuras . . . . .	vii
Lista de Tabelas . . . . .	xi
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Preliminares e resultados anteriores</b>	<b>3</b>
2.1 Considerações Gerais . . . . .	3
2.2 Cadeias e aproximações de rede . . . . .	4
2.3 Ensembles estatísticos . . . . .	6
2.3.1 Teoria dos ensembles . . . . .	7
2.3.2 Ensemble microcanônico . . . . .	7
2.3.3 Ensemble canônico . . . . .	8
2.3.4 Ensemble grande canônico . . . . .	9
2.3.5 Cadeias na rede: Modelo Celular . . . . .	10
2.4 Entropia de cadeias monodispersas . . . . .	11
2.4.1 Definição do modelo . . . . .	11
2.4.2 Resultado exato . . . . .	13
2.4.3 Cálculo da entropia em uma dimensão . . . . .	13
2.4.4 Matriz de transferência . . . . .	15
2.4.5 Equações de estado . . . . .	17
2.5 Outros resultados . . . . .	18
2.5.1 Entropia de polímeros e cadeias finitas por matriz de transferência . . . . .	18
2.5.2 Rede de Bethe . . . . .	19
2.5.3 Rede de Husimi . . . . .	21
2.5.4 Expansões em série . . . . .	23

<b>3</b>	<b>Entropia de cadeias polidispersas: solução sobre uma rede unidimensional</b>	<b>25</b>
3.1	Introdução . . . . .	25
3.2	Definição do modelo e solução no ensemble microcanônico . . . . .	27
3.3	Matriz de transferência e solução no ensemble grande canônico . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Entropia de cadeias polidispersas sobre redes hierárquicas: solução na rede de Bethe</b>	<b>33</b>
4.1	Definição do modelo e solução sobre a rede de Bethe . . . . .	33
4.2	Distribuição de tamanhos . . . . .	37
4.3	Resultados e discussões . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Entropia de cadeias polidispersas sobre redes hierárquicas: solução na rede de Husimi</b>	<b>42</b>
5.1	Solução na rede de Husimi . . . . .	42
5.2	Distribuição de tamanhos . . . . .	47
5.3	Resultados e discussões . . . . .	49
<b>6</b>	<b>Entropia de cadeias polidispersas dirigidas numa rede quadrada</b>	<b>53</b>
6.1	Definição do modelo: Caminhadas dirigidas - <i>Directed Walks</i> (DW) . . . . .	54
6.1.1	Determinação da entropia . . . . .	55
6.1.2	Definição da matriz de transferência . . . . .	56
6.1.3	Matriz de transferência e o teorema de Perron-Frobenius . . . . .	59
6.2	Hipótese de escala para tamanhos finitos ( <i>finite-size scaling</i> ) . . . . .	60
6.2.1	Algoritmos de extrapolação para implementar o <i>finite-size scaling</i> . . . . .	63
6.2.2	Transformação de Shanks . . . . .	64
6.3	Resultados . . . . .	65
6.4	Entropia para cadeias que preenchem completamente a rede . . . . .	70
6.4.1	Gráficos da entropia para rede cheia . . . . .	70
6.4.2	Extrapolação para o caso de rede cheia . . . . .	74
6.5	Entropia para cadeias preenchendo a rede com uma densidade $\rho$ . . . . .	76
6.6	Entropia de polímeros . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Conclusão</b>	<b>85</b>
<b>A</b>	<b>Campo médio ou teoria de Flory-Huggins</b>	<b>88</b>
<b>B</b>	<b>Entropia de cadeias monodispersas numa rede de Bethe</b>	<b>92</b>
<b>C</b>	<b>Entropia de cadeias monodispersas numa rede de Husimi</b>	<b>95</b>
C.1	Dímeros . . . . .	95
C.2	Polímero . . . . .	97
C.3	Cadeias de tamanho M . . . . .	98



D Curvas para a entropia em tiras	101
Referências Bibliográficas	106

# Lista de Figuras

2.1	Um cadeia real e sua formulação na aproximação de rede. . . . .	4
2.2	Redes unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. . . . .	5
2.3	Gás de pentâmeros na rede quadrada. . . . .	5
2.4	Um tabuleiro de xadrez com uma peça de dominó. . . . .	12
2.5	Acima, apresentamos uma maneira de se preencher um tabuleiro de xadrez com peças de dominós. . . . .	12
2.6	O resultado do aumento da entropia de dímeros com o número de sítios da rede quadrada, comparado com o valor no limite termodinâmico [11]. Observe que para $10^6$ sítios, ainda existe uma diferença de cerca de 0,1%. A essa correção de escala temos que a entropia é proporcional a $V^{-1/2}$ . . . . .	14
2.7	Um trecho da rede linear com trímeros ( $M = 3$ ). . . . .	14
2.8	Entropia como função da densidade de sítios ocupados para valores de $M$ entre 1 e 10. . . . .	14
2.9	Curva do potencial químico $\mu$ como função da densidade $\rho$ para cadeias de $M = 1, \dots, 10$ monômeros. . . . .	17
2.10	Curva da pressão $p$ como função da densidade $\rho$ para cadeias de $M = 1, \dots, 10$ monômeros. . . . .	18
2.11	Entropia monodispersa como função da densidade para $M$ -meros na rede quadrada. . . . .	19
2.12	Uma sub árvore de Cayley. A figura é para $q = 4$ ( $r = 3$ ). . . . .	20
2.13	Entropia para cadeias finitas na aproximação de Bethe para $\rho = 1$ . . . . .	20
2.14	Uma árvore de Husimi formada por triângulos. A figura tem um número de coordenação ( $q = 6$ ) e ramificação de triângulos $\sigma = 2$ . . . . .	22
2.15	Curva da densidade de monômeros como função de $\xi = z/(1 + z)$ para polímeros colocada sobre uma rede de Husimi com número de coordenação $q = 4$ . Um transição contínua ocorre em $\xi_c = 0.3425$ . . . . .	22
2.16	Curva da densidade de monômeros como função de $\xi = z/(1 + z)$ para $M = 5$ pentâmeros colocada sobre uma rede de Husimi com número de coordenação $q = 4$ (linha preta) e $q = 6$ (linha vermelha). . . . .	23
3.1	Secção da rede com uma configuração particular da cadeia. Os valores da variável $\eta$ são indicados acima da linha e abaixo a atividade de cada monômero é mostrada. . . . .	29

3.2	Secção da rede com uma configuração particular da cadeia. As variáveis das ligações $\eta$ são indicados acima da linha e abaixo á atividade de cada $i$ -ésimo monômero é dado. . . . .	30
3.3	Curva da entropia como função da densidade. Comparação entre o caso polidisperso (linha vermelha) e o caso monodisperso (linha preta) para $\bar{M} = 3$ . . . . .	31
3.4	Curva da entropia como função da densidade. Comparação entre o caso polidisperso (linha vermelha) e o caso monodisperso (linha preta) para $\bar{M} = 10$ . . . . .	31
4.1	Contribuições para a relação de recorrência da função de partição parcial $g'_0$ .	34
4.2	Contribuições para a relação de recorrência da função de partição parcial $g'_1$ .	34
4.3	Diferença $\Delta s_{\bar{M}}(\rho)/\rho$ entre as entropias polidispersas e monodispersas como função de $M$ . O gráfico foi obtido para densidades $\rho = 0.25$ (linha azul), $0.5$ (linha marron), $0.75$ (linha vermelha) e $1$ (linha preta). . . . .	39
4.4	Comparação entre a entropia polidispersa $s_{\bar{M}}(\rho)$ e a entropia monodispersa $s_M(\rho)$ para uma cadeia de pentâmeros numa rede de Bethe com $q = 4$ . . .	40
4.5	Comparação entre a entropia polidispersa $s_{\bar{M}}(\rho)$ e a entropia monodispersa $s_M(\rho)$ para uma cadeia de octâmeros numa rede de Bethe com $q = 4$ . . . .	40
5.1	Uma configuração de cadeias colocadas sobre uma árvore de Husimi com ramificações de quadrados $\sigma = 1$ . Monômeros internos são representados por círculos brancos e monômeros extremos representados por círculos pretos. O peso estatístico para esta configuração com três cadeias é $z_i^5 z_e^6$ . . .	43
5.2	Uma sub-árvore de uma rede de Husimi. A rede tem um número de coordenação $q = 4$ ( $\sigma = 1$ ). . . . .	44
5.3	Configurações raízes das subárvores. . . . .	44
5.4	Razões das probabilidades de encontrar cadeias com pesos moleculares $M$ sucessivos sobre a rede de Husimi como função do peso molecular médio. Curvas para $q = 4, 6, 8, 10$ são mostradas, os resultados inferiores (círculos) correspondem a $q = 4$ e os superiores são para $q = 10$ . Os cálculos foram feitos para $z_i = z_e = 1$ . As linhas coloridas são estas razões obtidas pela solução na rede de Bethe. . . . .	47
5.5	Comparando a diferença entre as distribuições de probabilidade na rede de Husimi para $M \gg 1$ e a exponencial numa rede de Bethe. . . . .	49
5.6	Entropia para cadeias monodispersas com $M = 4$ e cadeias polidispersas $\bar{M} = 4$ sobre uma rede de Husimi com $q = 4$ ( $\sigma = 1$ ), como densidade de monômeros da rede. A curva inferior (linha vermelha) corresponde ao caso monodisperso. . . . .	50

5.7	Entropia para cadeias monodispersas com $M = 7$ e cadeias polidispersas $\bar{M} = 7$ sobre uma rede de Husimi com $q = 4$ ( $\sigma = 1$ ), como densidade de monômeros da rede. A curva inferior (linha vermelha) corresponde ao caso monodisperso. . . . .	51
5.8	Entropia de cadeias polidispersas na aproximação de Bethe (linha preta) e Husimi (linha vermelha). O caso $\bar{M} = 5$ é ilustrado aqui, com $q = 4$ ( $\sigma = 1$ ). 51	
5.9	Curva da diferença entre as entropias monodispersas e polidispersas como função da densidade nas redes Bethe (linha preta) e de Husimi $q = 4$ (linha vermelha) e $q = 6$ (linha azul) para $\bar{M} = M = 5$ . . . . .	52
6.1	Nove passos sobre uma rede quadrada: (a) Gaussiana (não auto-excludente); (b) auto-excludente (SAW); parcialmente dirigidas (PDSAW); (d) completamente dirigida (FDSAW). . . . .	55
6.2	Segmento de uma linha $y$ ligada a uma linha $y + 1$ separadas por uma linha de referência (LR). . . . .	56
6.3	Uma configuração de cadeias colocadas sobre uma rede quadrada de largura $L = 2$ . O elemento de matriz correspondente é: $1 + 2z_e^2$ . . . . .	57
6.4	Número de linhas da matriz: sem (círculo preto) e com simetria (triângulo vermelho). . . . .	58
6.5	Número de estados da matriz: sem (círculo preto) e com simetria (triângulo vermelho). . . . .	58
6.6	Comportamento de autovalores para o caso não-degenerado e degenerado. . . . .	60
6.7	Entropia de um gás de dímeros na rede cheia. Separação dos valores da entropia em dois subconjuntos: pares (círculo preto) e ímpares (quadrados vermelhos). Note que os dois subconjuntos convergem para a entropia $s_\infty$ na rede quadrada. . . . .	66
6.8	Degenerescência do maior autovalor da matriz não-hermitiana. . . . .	66
6.9	Possível frustração na tira de largura ímpar para dímeros. . . . .	68
6.10	Convergência do maior autovalor para o valor real positivo. A tabela foi gerada por Dantas [18, 50]. . . . .	68
6.11	Entropia de um gás de dímeros na rede cheia. A linha azul representa o resultado exato [12, 13]. Os círculos pretos representam o subconjunto $\{s'_1\}$ e os quadrados vermelhos o subconjunto $\{s'_2\}$ . As linhas pontilhadas são os resultados extrapolados. . . . .	71
6.12	Entropia de um gás de trímeros na rede cheia. Os quadrados vermelhos representam o subconjunto $\{s'_1\}$ e os círculos pretos o subconjunto $\{s'_2\}$ . As linhas representam os resultados da extrapolação. . . . .	71
6.13	Entropia de um gás de tetrâmeros na rede cheia. Os círculos pretos representam o subconjunto $\{s'_1\}$ , os quadrados vermelhos o subconjunto $\{s'_2\}$ e os diamantes azuis o subconjunto $\{s'_3\}$ . A linha representa o resultado da extrapolação. . . . .	72

6.14	Entropia de um gás de pentâmeros na rede cheia. Os quadrados vermelhos representam o subconjunto $\{s'_1\}$ e os círculos pretos o subconjunto $\{s'_2\}$ . A linha representa o resultado da extrapolação para o conjunto $\{s'_2\}$ . . . . .	72
6.15	Entropia de um gás de hexâmeros na rede cheia. Os círculos pretos representam o subconjunto $\{s'_1\}$ , os quadrados vermelhos o subconjunto $\{s'_2\}$ , os diamantes azuis o subconjunto $\{s'_3\}$ e os triângulos verdes o subconjunto $\{s'_4\}$ . A linha representa o resultado da extrapolação para o conjunto $\{s'_3\}$ . . . . .	73
6.16	Entropia de um gás de heptâmeros na rede cheia. Os quadrados vermelhos representam o subconjunto $\{s'_1\}$ e os círculos pretos o subconjunto $\{s'_2\}$ . A linha representa o resultado da extrapolação para o conjunto $\{s'_2\}$ . . . . .	73
6.17	Entropia de $\bar{M}$ -meros como função do peso molecular. . . . .	74
6.18	Entropia de um gás de dímeros com densidade $\rho$ . . . . .	77
6.19	Entropia de um gás de trímeros com densidade $\rho$ . . . . .	77
6.20	Entropia de um gás de tetrâmeros com densidade $\rho$ . . . . .	78
6.21	Entropia de um gás de pentâmeros com densidade $\rho$ . . . . .	78
6.22	Entropia de um gás de hexâmeros com densidade $\rho$ . . . . .	79
6.23	Entropia de um gás de heptâmeros com densidade $\rho$ . . . . .	79
6.24	Duas possibilidades apenas em cada passo numa caminhada parcialmente dirigida. . . . .	80
6.25	Curva da densidade de monômeros como função de $\xi = z_i/(1 + z_i)$ para o caso polímero com caminhadas dirigidas para várias tiras de largura $L$ . . . . .	83
6.26	Curva da entropia como função da densidade para o caso polímero com caminhadas dirigidas para várias tiras de largura $L$ . . . . .	84
A.1	Segmentos de uma cadeia de polímeros na rede quadrada. . . . .	89
A.2	Possíveis maneiras de se inserir um segmento. . . . .	89
A.3	$M$ -meros equivalentes. . . . .	90
D.1	Entropia de dímeros como função da densidade para algumas larguras. . . . .	101
D.2	Entropia de trímeros como função da densidade para algumas larguras. . . . .	102
D.3	Entropia de tetrâmeros como função da densidade para algumas larguras. . . . .	102
D.4	Entropia de pentâmeros como função da densidade para algumas larguras. . . . .	103
D.5	Entropia de hexâmeros como função da densidade para algumas larguras. . . . .	103
D.6	Entropia de heptâmeros como função da densidade para algumas larguras. . . . .	104

# Lista de Tabelas

5.1	Entropia de rede cheia na rede de Bethe e Husimi para $q = 4$ . Resultados para cadeias monodispersas (m) e polidispersas (p). Os dados para o caso monodisperso são tirados da referência [14] e discutidas em detalhe no Apêndice C e o caso de cadeias polidispersas sobre a rede de Bethe são discutidas no capítulo anterior [30]. . . . .	50
6.1	Degenerescência do maior autovalor da matriz de transferência, onde no caso polímero a degenerescência é idêntica ao caso de dímeros. A tabela foi gerada por Dantas [18, 50]. . . . .	67
6.2	Número e elemento de cada subconjunto associado a um $M$ -mero. A tabela foi gerada por Dantas [18, 50]. . . . .	69
6.3	Valores obtidos para a entropia polidispersa dirigida de rede cheia da rede quadrada por extrapolação. . . . .	75
6.4	Comparação da entropia para gás de $\bar{M}$ -meros polidisperso na rede cheia obtidos por diferentes técnicas. . . . .	75
A.1	Entropia de rede cheia na aproximação de campo médio para $q = 4$ . . . . .	91
C.1	Atividade crítica $z_c$ para redes hipercúbicas . . . . .	98
D.1	Máximo valores da entropia como função da densidade. . . . .	104

# Capítulo 1

## Introdução

A adsorção de polímeros sobre um substrato tem recebido uma considerável atenção como problema de mecânica estatística [1] e também por causa de sua importância tecnológica na estabilização das dispersões coloidais usadas nas indústrias farmacêuticas, de tintas e de gêneros alimentícios [2]. Este tipo de problema pode ser estudado através de um modelo de gás de rede que apesar de sua aparente simplicidade pode ser utilizado com sucesso nos estudos de sistemas físicos reais. Um dos modelos mais utilizados na literatura no estudo deste problema é a chamada caminhada auto-repulsiva ou mais conhecida como auto- e mutuamente excludente (SAW) que é uma caminhada aleatória. Nela, o caminhante não pode cruzar (passar) duas vezes pelo mesmo ponto. Um gás de rede pode ser descrito por uma equação fundamental termodinâmica. A entropia de  $M$ -meros (cadeias de peso molecular  $M$ ) como função da fração de sítios ocupados na rede  $\rho$  é uma equação fundamental destes sistemas, que contém todas as informações termodinâmicas. Se o peso molecular das cadeias for fixo a entropia calculada é para cadeias monodispersas.

Calcularemos ao longo desta tese a entropia de cadeias polidispersas colocadas sobre uma rede como função da densidade. A polidispersividade é determinada considerando dois tipos de atividades ou fugacidades de monômeros, como é usualmente definido em modelos de polimerização de equilíbrio ou *living polymers*. Denominaremos de  $z_e$  a atividade de monômeros extremos e de  $z_i$  a atividade de monômeros internos. Mostraremos, também, que a diferença entre as entropias de cadeias polidispersas e monodispersas é uma função linear da densidade de monômeros na rede de Bethe. Calcularemos também a distribuição de tamanhos das cadeias.

A ordem do trabalho estará assim disposta: no capítulo 2 abordaremos algumas técnicas, entre elas a matriz de transferência em uma e duas dimensões, a solução em redes hierárquicas como a rede de Bethe e rede Husimi e expansões em séries para cadeias monodispersas mostrando alguns resultados obtidos. No capítulo 3, calcularemos a entropia de cadeias polidispersas como função da densidade de monômeros e o peso molecular médio  $\bar{M}$  para uma rede unidimensional obtendo a solução do problema de duas maneiras. A primeira no ensemble microcanônico (baseia-se em argumentos de multiplicidade) e a

segunda no ensemble grande canônico que utiliza o conceito de matriz de transferência. Calculamos também a distribuição de tamanhos das cadeias, obtendo uma relação exponencial. No capítulo 4, utilizando uma aproximação para redes regulares, calcularemos de forma exata a entropia de cadeias polidispersas como função da densidade e do peso molecular  $\bar{M}$  numa rede de Bethe para um número de coordenação  $q$ . Devido à sua estrutura hierárquica definiremos funções de partição parciais. Obtemos uma distribuição exponencial dos pesos moleculares verificando que ela é independente do número de coordenação  $q$  e, portanto, idêntica a uma dimensão  $q = 2$ . No capítulo 5, calcularemos também de forma numericamente exata a entropia de cadeias polidispersas como função da densidade e do peso molecular  $\bar{M}$  numa rede de Husimi para um número de coordenação  $q$ . Como na rede de Bethe, definiremos funções de partição parciais. Calculamos a distribuição dos pesos moleculares verificando que ela possui uma dependência com o número de coordenação  $q$  para pequenos valores de  $\bar{M}$ . No capítulo 6, introduziremos o modelo de caminhadas parcialmente dirigidas (PDSAW), a técnica da matriz de transferência e sua construção para cadeias polidispersas em questão, finalizando com uma análise de escala para tamanhos finitos *finite-size scaling*. Finalmente, o capítulo 7 apresenta as conclusões do trabalho dos resultados e as técnicas mencionadas.

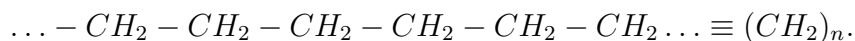


# Capítulo 2

## Preliminares e resultados anteriores

### 2.1 Considerações Gerais

A mecânica estatística de polímeros é um dos ramos da física da matéria condensada que apresenta grande atividade de pesquisa desde meados do século passado até o presente momento. Poderíamos citar os trabalhos pioneiros de Flory [3] neste assunto, aos quais se seguiram muitos outros. Uma das motivações principais desta área reside na enorme importância que os polímeros têm para a tecnologia e ciência moderna, indo desde materiais com propriedades mecânicas e de transporte interessantes até o DNA, macromolécula na qual está codificada a herança genética dos seres vivos. Por outro lado, a física de polímeros apresenta também desafios fascinantes de um ponto de vista mais fundamental, descrevendo o comportamento de polímeros a partir de modelos de caminhadas auto- e mutuamente excludentes sobre uma rede regular. Um dos modelos mais simples, estudados no final da década de 30, foi o problema de moléculas diatômicas ou *dímeros* inscritos numa rede contendo  $V$  sítios. Estes tipos de modelo correspondem a um problema de um gás de rede e podem descrever propriedades termodinâmicas de filmes adsorvidos e soluções mistas [4]. Um gás de rede pode ser descrito por uma equação fundamental termodinâmica para a entropia  $S(E, V, N)$ , como função de parâmetros extensivos energia interna  $E$ , volume  $V$  e da quantidade de matéria (que pode ser dada pelo número de partículas  $N$ ), constitui uma equação fundamental do sistema, contendo todo o conhecimento termodinâmico do problema em estudo, e este é um dos pontos que trataremos nesta tese. Como um exemplo de polímero linear temos o poliacetileno, formado pela repetição de monômeros do tipo  $CH_2$  [5].



## 2.2 Cadeias e aproximações de rede

Um  $M$ -mero é uma estrutura linear formada pela repetição de  $M$  unidades básicas idênticas denominadas monômeros. O número de monômeros, que também podemos chamar de peso molecular, define o nome dado à cadeia. Por exemplo, se  $M = 2$  a estrutura denomina-se dímero,  $M = 3$  corresponde a um trímero e assim sucessivamente até que  $M$  se torna muito grande ( $M \rightarrow \infty$ ), quando o  $M$ -mero é chamado de polímero. De certa forma, apesar de polímeros reais não possuírem infinitas unidades estruturais, alguns deles as têm em números de até  $10^5$ . Os monômeros são unidos através de ligações covalentes.

A investigação das propriedades físicas das cadeias, sejam elas formadas de  $M$ -meros ou polímeros, não é simples o suficiente para não ser necessário o uso de simplificações que tornem o sistema acessível à nossa sondagem. Uma das mais fortes simplificações consiste em tratar as cadeias, que se assemelham a uma estrutura como mostra a (Fig. (2.1)), como inscritas dentro de uma rede.

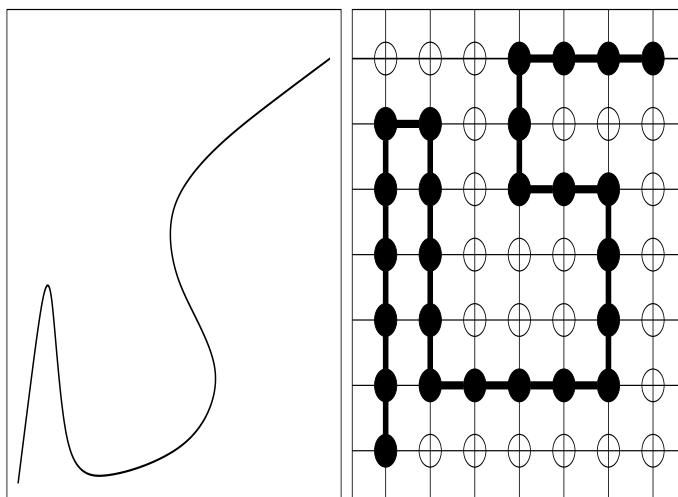


Figura 2.1: Um cadeia real e sua formulação na aproximação de rede.

Podemos considerar redes unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais ou mesmo  $n$ -dimensionais (ver Fig. (2.2)) com as mais variadas topologias. Uma das características de uma rede é o número de primeiros vizinhos de um sítio qualquer, chamado de número de coordenação  $q$ . Por exemplo, na rede quadrada planar, o número de coordenação é  $q = 4$ .

O fato de tratarmos uma cadeia cuja forma em nada aparenta regularidade nesta rede não é uma aproximação longe da realidade pois em cadeias poliméricas os monômeros primeiros vizinhos mantêm-se aproximadamente equidistantes uns dos outros e os ângulos

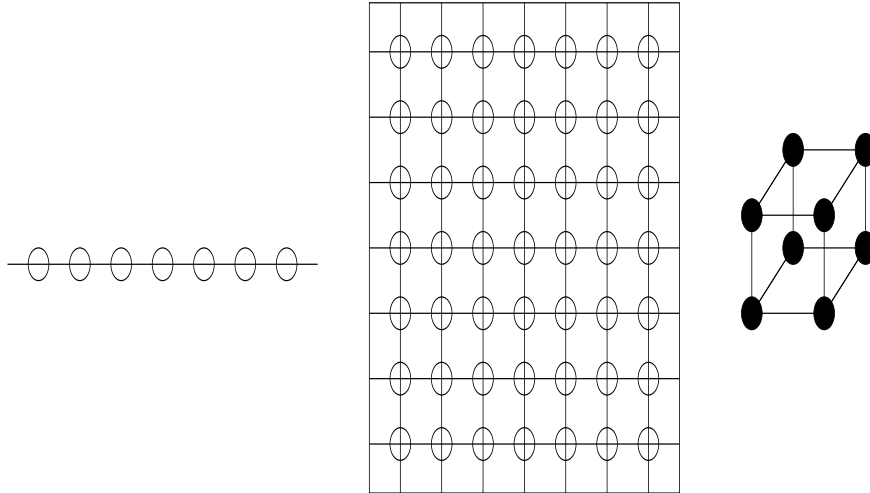


Figura 2.2: Redes unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais.

entres eles são restritos a um conjunto discreto de valores. Abaixo representaremos uma configuração de pentâmeros  $M = 5$  inscritos numa rede quadrada, (ver Fig.(2.3)).

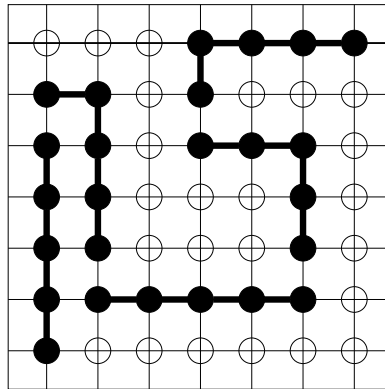


Figura 2.3: Gás de pentâmeros na rede quadrada.

Um dos modelos mais usados no estudo deste problema, que será utilizado ao longo desta tese, é a chamada caminhada auto-excluyente ou *Self-Avoiding Walk* (SAW), que é uma caminhada aleatória, onde o caminhante não pode cruzar duas vezes o mesmo ponto, excluindo assim ramificações. As propriedades termodinâmicas deste modelo são descritas pela grande função de partição.

$$\Xi_V = \sum_{N_p} z^{MN_p} \Gamma(N_p, M; V), \quad (2.1)$$

onde  $\Gamma(N_p, M; V)$  é o número de maneiras de se colocar  $N_p$  cadeias de  $M$  monômeros cada em  $V$  sítios e  $z$  a fugacidade dos monômeros. Esta contagem pode ser feita com algumas

técnicas entre as quais a da matriz transferência, em uma e duas dimensões, e soluções em redes hierárquicas como rede de Bethe e rede de Husimi, utilizadas neste trabalho.

Um outro aspecto relevante deste modelo é a ausência de transições de fases para cadeias finitas por desconsiderarmos qualquer interação atrativa entre elas ou entre os monômeros, impondo apenas uma repulsão de volume excluído, uma vez que um sítio da rede que esteja ocupado não pode ser ocupado por nenhum outro monômero quer da própria cadeia ou de outra. Como veremos nos capítulos seguintes, isto não é suficiente para que ocorra uma transição de fases. Apenas para polímeros um outro tipo de transição pode acontecer, mesmo sem interação atrativa [6, 7, 8].

## 2.3 Ensembles estatísticos

Os últimos cinquenta anos do século XIX assistiram a um enorme avanço da termodinâmica, graças ao trabalho de Clausius, Joule, Maxwell e Kelvin. No entanto, este trabalho foi complementado em 1872 quando o teorema **H** de Ludwig Boltzmann conseguiu relacionar a dinâmica microscópica ao comportamento termodinâmico dos gases, através da entropia. Este passo foi um marco importante neste desenvolvimento, culminando com a teoria dos *ensembles* de J. Willard Gibbs que viria a se tornar a teoria básica da Mecânica Estatística.

Um sistema termodinâmico em equilíbrio tem um número de partículas  $N$  tipicamente da ordem do número de Avogrado ( $\sim 10^{23}$ ) e fica confinado em volumes igualmente grandes em comparação com suas dimensões atômicas. Por isso é comum estudarmos estes sistemas no chamado limite termodinâmico, quando  $N \rightarrow \infty$  e  $V \rightarrow \infty$ , mas com uma densidade  $\rho = N/V$  fixa. O estado termodinâmico do sistema fica definido a partir do conhecimento de grandezas macroscópicas como energia e o volume, já mencionadas, mas também de outras como a pressão e a temperatura. Às primeiras damos o nome de grandezas extensivas, pois são proporcionais ao tamanho do sistema, enquanto que as segundas são chamadas de grandezas intensivas.

Uma das grandezas que caracteriza uma configuração macroscópica do sistema é a energia interna. Se considerarmos um sistemas de partículas não interagentes, a energia total  $E$  é igual á soma das energias individuais das partículas,

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (2.2)$$

A energia total  $E$ , que é uma grandeza macroscópica, depende das energias microscópicas  $\varepsilon_i$ , o que estabelece uma ponte entre esses dois “mundos”. O interessante nesta relação é que para uma mesma energia total  $E$ , podemos ter diversas configurações das partículas entre os valores de  $\varepsilon_i$ , obedecendo sempre à condição (2.2).

A um macroestado do sistema, definido pelo conjunto das grandezas  $(E, V, N)$ , pode corresponder um grande de número microestados (ou conexões) das partículas que o for-

mam. No equilíbrio termodinâmico, a propabilidade de encontrar o sistema em qualquer um destes microestados, segundo o postulado das “probabilidades iguais a priori” que forma a base de nosso formalismo, é a mesma. É curioso que do número total de microestados ou complexões, denotado por  $\Gamma(E, V, N)$ , se pode extrair toda a informação termodinâmica do sistema em estudo.

### 2.3.1 Teoria dos ensembles

Durante um intervalo de tempo  $t$ , muito grande na escala microscópica, o sistema “passeia” por todos os microestados acessíveis de maneira que seu estado macroscópico, é caracterizado por uma média destas configurações ao longo do tempo. Uma hipótese razoável é escolher apenas um instante de tempo  $t$  e reproduzir diversas cópias do sistema, cada uma em um microestado diferente, formando um conjunto que chamamos de ensemble, tal que o comportamento médio do sistema macroscópico será a média sobre todos as cópias do ensemble. Esta equivalência entre uma média temporal e a média sobre os ensembles é chamada hipótese ergódica e é essencial para o desenvolvimento da Mecânica Estatística [9, 10] e a sua conexão entre seus comportamentos microscópico e macroscópico.

Existem diversos tipos de ensembles (ver o contexto da Ref. [10]) cada um dos quais associado a um vínculo ao qual o sistema está submetido. Utilizaremos neste trabalho apenas dois destes ensembles: o microcanônico e o grande canônico.

### 2.3.2 Ensemble microcanônico

O número de estados microscópicos de um sistema com energia  $E$ , volume  $V$  e número de partículas  $N$  é dado por  $\Gamma(E, V, N)$ . O ensemble microcanônico é definido por sistemas isolados, o que quer dizer que eles não trocam energia com sua vizinhança mantendo assim as variáveis  $E$ ,  $V$  e  $N$  fixas. A hipótese de equiprobabilidade leva à conclusão que a probabilidade de encontrar o sistema em um dos  $\Gamma(E, V, N)$  microestados acessíveis, indexado por  $r$ , é  $P_r = 1/\Gamma(E, V, N)$

A expressão de Boltzmann que relaciona a grandeza termodinâmica entropia com o número de complexões  $\Gamma$  é

$$S = Nk_B \ln \Gamma(E, V, N), \quad (2.3)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann, cujo valor numérico no **SI** é  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ . Esta identificação entre o número de microestados e a entropia só se torna completa no chamado limite termodinâmico, quando  $E$ ,  $V$  e  $N$  tendem ao infinito com uma densidade fixa  $\rho$ ,  $u = E/N$ ,  $v = V/N$ , onde  $u$  e  $v$  são constantes. No limite termodinâmico é possível eliminar os efeitos das condições de contorno e a entropia, dada pela Eq. (2.3), deve ser uma função homogênea das suas variáveis extensivas. Assim a conexão com a

termodinâmica se dá através da entropia adimensional por sítio relacionada com o número de microestados pela expressão

$$s(u, v) = \lim \frac{1}{Nk_B} S(E, V, N) = \lim \frac{1}{N} \ln \Gamma(E, V, N), \quad (2.4)$$

onde o limite é tomado para  $E, V, N \rightarrow \infty$ , com  $u = E/N$  e  $v = V/N$  fixos.

Em geral, o número de microestados  $\Gamma(E, V, N)$  será uma função de  $E$ , mas nos modelos que iremos estudar todos os microestados permitidos têm a mesma energia  $E = 0$ . Modelos desse tipo são chamados de atêrmicos, já que a temperatura dada por:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}, \quad (2.5)$$

não está definida.

### 2.3.3 Ensemble canônico

Na mecânica estatística também é possível utilizar outros ensembles caracterizados por outro conjunto de parâmetros macroscópicos. Consideremos um sistema termodinâmico **S** em contato com um reservatório térmico **R** por meio de uma parede diatérmica. Vamos considerar que este reservatório **R** possua um número de graus de liberdade muito maior que o sistema **S** e que o sistema **S+R** esteja isolado, com energia total  $E_0$ . Neste caso, a energia do sistema pode flutuar, e a probabilidade de encontrá-lo numa configuração microscópica  $j$  com energia  $E_j$  será  $P_j = \exp(-\beta E_j) / \sum_k \exp(-\beta E_k)$ .

A função de partição canônica é definida como a soma

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j), \quad (2.6)$$

que é associada à normalização das probabilidades  $P_j$ . Nessa soma em  $j$ , efetuada sobre todos os estados microscópicos, pode haver termos iguais, que correspondem a todos os estados microscópico para um dado valor da energia. Se levarmos isto em consideração podemos reescrever a função de partição (2.6) como:

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j) = \sum_E \Gamma(E) \exp(-\beta E). \quad (2.7)$$

Aproximando a expressão (2.7) pelo seu termo máximo obtemos

$$Z = \sum_E \exp[\ln \Gamma(E) - \beta E] \sim \exp(-\beta \min_E \{E - TS(E)\}). \quad (2.8)$$

Como a operação de mínimo corresponde a uma transformada de Legendre, assim a conexão entre o ensemble canônico e a termodinâmica será

$$Z \rightarrow \exp(-\beta F), \quad (2.9)$$

onde  $F$  é a energia livre de Helmholtz, e a função de partição canônica  $Z$  depende de  $T$ ,  $V$  e  $N$ , ou seja,  $Z(T, V, N)$ . Assim, podemos definir a conexão com a termodinâmica por meio do limite

$$f(T, v) = -k_B T \lim \frac{1}{N} \ln Z(T, V, N), \quad (2.10)$$

onde o limite é tomado para  $V, N \rightarrow \infty$ , com  $v = V/N$  fixo. A entropia pode ser obtida calculando a derivada da energia livre Helmholtz adimensional por partícula pela temperatura.

### 2.3.4 Ensemble grande canônico

No ensemble grande canônico, o sistema  $S$  está em contato com um reservatório térmico e de partículas  $R$ , sendo que o sistema composto se encontra num macroestado  $(E_0, N_0)$ , isto é, os reservatórios fixam a temperatura  $T$  e o potencial químico  $\mu$ . Nesse sistema composto isolado a energia total é  $E_0$  e o número total de partículas é  $N_0$ . A “parede” que separa os subsistemas é diatérmica e permeável se mantendo fixa o que impede alterações de volume. A probabilidade de o sistema  $S$  ser encontrado num estado microscópico  $j$ , com energia  $E_j$  e número de partículas  $N_j$ , pode ser escrita como  $P_j = \xi \Gamma(E_0 - E_j, N_0 - N_j)$ , onde  $\xi$  é uma constante e  $\Gamma(E_0 - E_j, N_0 - N_j)$  é o número de estados microscópicos acessíveis ao reservatório  $R$  que sempre mantém fixo o volume  $V$ . Expandindo  $P_j$  numa série de Taylor e no limite de um reservatório suficientemente grande temos

$$P_j = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j) \quad (2.11)$$

onde a grande função de partição é

$$\Xi = \sum_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j). \quad (2.12)$$

No ensemble grande canônico a grande função de partição depende das variáveis  $T$ ,  $V$  e  $\mu$ . Utilizando a Eq. (2.12) e efetuando-se uma soma num primeiro momento sobre todos os estados mantendo fixo o número de partículas e em seguida uma soma sobre todos os valores de  $N$ , temos

$$\Xi = \sum_N \exp(\beta \mu N) \sum_j \exp(-\beta E_j). \quad (2.13)$$

Para estabelecer a conexão com a termodinâmica teremos que substituir a soma da Eq. (2.13) pelo seu termo máximo; sendo assim obtemos

$$\Xi \sim \exp(-\beta \min_N(F - \mu N)), \quad (2.14)$$

e novamente a operação que minimiza a energia corresponde a uma transformada de Legendre assim a conexão entre o ensemble grande canônico e a termodinâmica

$$\Xi \rightarrow \exp(-\beta\Phi), \quad (2.15)$$

onde  $\Phi$  é o grande potencial termodinâmico, onde a função de partição  $\Xi$  depende de  $T$ ,  $V$  e  $\mu$ . Assim, podemos definir a conexão com a termodinâmica por meio do limite

$$\phi(T, \mu) = -k_B T \lim \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, \mu), \quad (2.16)$$

onde  $\phi = \phi(T, \mu)$  é o grande potencial termodinâmico por volume e o limite de  $V \rightarrow \infty$  é tomado a temperatura  $T$  e o potencial químico  $\mu$  fixos. A entropia pode ser obtida calculando a derivada

$$\bar{s} = \frac{S}{V} = -\frac{\partial \phi}{\partial T}. \quad (2.17)$$

Note que  $\bar{s}$  assim definida tem a unidade de entropia por volume.

### 2.3.5 Cadeias na rede: Modelo Celular

Vamos considerar agora um problema de  $N_p$  cadeias lineares flexíveis, considerando caminhadas auto- e mutuamente excludentes formada por  $M$  monômeros colocadas sobre uma rede de  $V$  sítios de forma que o número de monômeros é  $N = MN_p$ . A função de partição grande canônica  $\Xi$ , para o modelo, é dada por

$$\Xi = \sum_{N_p} z^N \Gamma(V, N), \quad (2.18)$$

onde  $z = \exp(\mu\beta)$  é a fugacidade ou a atividade de monômeros, com  $\mu$  sendo o potencial químico,  $\Gamma(V, N)$  é o número de complexões em que  $N$  monômeros ocupam  $V$  sítios da rede. O número médio de partículas pode ser calculado a partir de  $\Xi$ ,

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^V N z^N \Gamma(V, N)}{\Xi} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi, \quad (2.19)$$

permitindo assim encontrar uma expressão para a densidade de partículas, dada por:

$$\rho = \lim_{V \rightarrow \infty} v_0 \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\langle N \rangle}{N_s}, \quad (2.20)$$

sendo,

$$\phi(z) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\Phi}{V k_B T} = - \lim_{V \rightarrow \infty} v_0 \frac{\ln \Xi}{V}, \quad (2.21)$$



onde  $v_0$  é o volume de uma célula na rede  $N_s = V/v_0$  é o número de sítios na rede, e o potencial por célula assim definido, bem como a densidade de partículas, são dimensionais. Aproximando a expressão (2.18) pelo maior termo da soma, temos que

$$\Xi(z) = \max_N \{ \exp[N \ln z + \ln \Gamma(V, N)] \}. \quad (2.22)$$

Aplicando o limite termodinâmico e com um pouco de álgebra os termos da expressão acima podem ser escritas como sendo

$$\phi(z) \sim \max_{\rho} \{ \rho \ln z + s(\rho) \}, \quad (2.23)$$

onde  $s(\rho) = (1/V) \ln \Gamma(V, N)$ .

Finalmente, usando (2.23) que é um extremo de  $\rho$ , a entropia  $s(\rho)$  fica determinada por

$$s(\rho) = - \int_0^{\rho} \ln z(\rho') d\rho', \quad (2.24)$$

onde  $s(0) = 0$ . As formas para a entropia (2.4) e (2.24) serão utilizadas ao longo deste trabalho, mas compreendem apenas uma pequena parcela da teoria dos ensembles para a determinação de propriedades termodinâmicas.

## 2.4 Entropia de cadeias monodispersas

### 2.4.1 Definição do modelo

Vamos considerar um dos problemas mais básicos de contagem que consiste na determinação do número de configurações de cadeias monodispersas sobre uma rede regular [11]. Para sermos mais específicos, consideramos  $N_p$  cadeias de  $M$  monômeros cada, colocadas numa rede de  $V$  sítios. Fixando as condições de contorno, queremos calcular o número de maneiras  $\Gamma(N_p, M; V)$  de colocar estas cadeias na rede. Consideramos, a exemplo de uma ilustração simples, um tabuleiro de xadrez e um conjunto de 32 dominós (associamos uma peça de dominó a um dímero), tais que cada dominó ocupe duas casas contíguas do tabuleiro.

Quantas maneiras, se desconsiderarmos a numeração dos dominós (ou seja, peças idênticas), existem de dispor estas 32 peças nas  $8 \times 8 = 64$  casas do tabuleiro de xadrez com condições de contorno fechadas? Na Fig. (2.5) ilustramos uma dessas configurações. A resposta é representada por  $\Gamma(32, 2; 64)$ , ou seja, o número de maneiras de se colocar 32 dímeros numa rede quadrada de 64 casas e este número corresponde a  $\Gamma(N_p, M; V) = 12.988.816$ . Este resultado está relacionado com os trabalhos pioneros de Fisher e Temperley [12] e Kasteleyn [13].

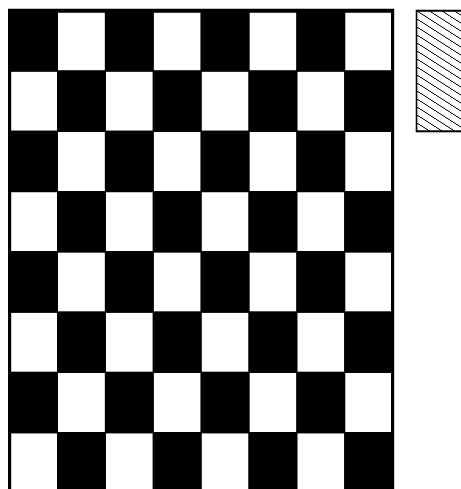


Figura 2.4: Um tabuleiro de xadrez com uma peça de dominó.

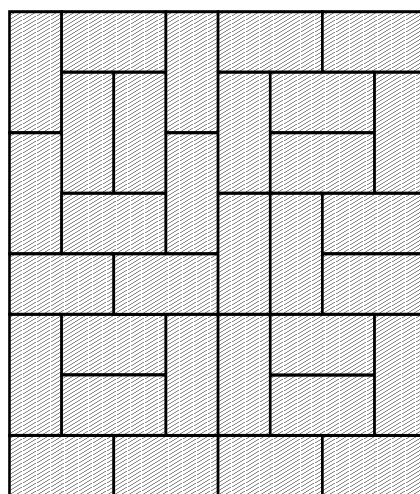


Figura 2.5: Acima, apresentamos uma maneira de se preencher um tabuleiro de xadrez com peças de dominós.

O número de configurações de dímeros numa rede quadrada totalmente preenchida cresce exponencialmente com o número  $V$  de sítios da rede para valores de  $V$  suficientemente grandes. No limite termodinâmico, que corresponde a  $V \rightarrow \infty$ , definimos a fração de sítios ocupados por monômeros das cadeias por  $\rho = N_p M/V$  e a entropia adimensional por sítio dada por:

$$s = \lim_{V \rightarrow \infty, \rho = cte} \frac{\ln \Gamma(N_p, M; V)}{V}. \quad (2.25)$$

## 2.4.2 Resultado exato

Em 1961, Fisher e Temperley [12] e Kasteleyn [13], obtiveram, independentemente, o valor exato da entropia para dímeros numa rede quadrada completamente preenchida. Este é o único resultado exato para cadeias de  $M$ -meros finitas e polímeros. Fisher obteve a função de partição configuracional para uma rede retangular  $m \times n$  utilizando o método “gráfos” que possibilitava a redução da função de partição  $Z_{mn}$  a uma pfaffiana e, conseqüentemente a um determinante. Este cálculo possibilitou a Fisher encontrar, para um sistema de dímeros numa rede quadrada completamente preenchida, o valor para a entropia  $s_2(\rho = 1) = \frac{G}{\pi} = 0.29156\dots$ , onde

$$G = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)^2}, \quad (2.26)$$

é a constante de Catalan.

É interessante observarmos que poderíamos estimar o valor da entropia a partir do número de configurações do tabuleiro de xadrez,  $N_s = 64$ , completamente preenchido por dominós, usando a Eq. (2.25), e isso resultaria em  $s_2(\rho = 1) \approx \ln 12.988.816/64 \approx 0.2559\dots$ . À medida que fazemos estimativas a partir de redes com números de sítios  $V$  cada vez maiores, os valores se aproximam do resultado assintótico exato, como se vê na Fig. (2.6), cujos os pontos são extraídos da expressão 43 do trabalho de Fisher [12].

## 2.4.3 Cálculo da entropia em uma dimensão

Para introduzirmos conceitos utilizados mais adiante vamos calcular, para um caso simples, a entropia adimensional por sítio  $s_M(\rho)$  de cadeias com  $M$  monômeros colocadas sobre a rede unidimensional, de maneira que uma fração  $\rho$  de sítios da rede esteja ocupada por monômeros. Na Fig. 2.7 ilustramos uma possível configuração de um trecho da rede.

Adotando condições de contorno periódicas, observamos que se tivermos comprimento  $L$  e  $V = L/a$  sítios, onde  $a$  é o parâmetro de rede  $N_p$  cadeias de  $M$  monômeros cada

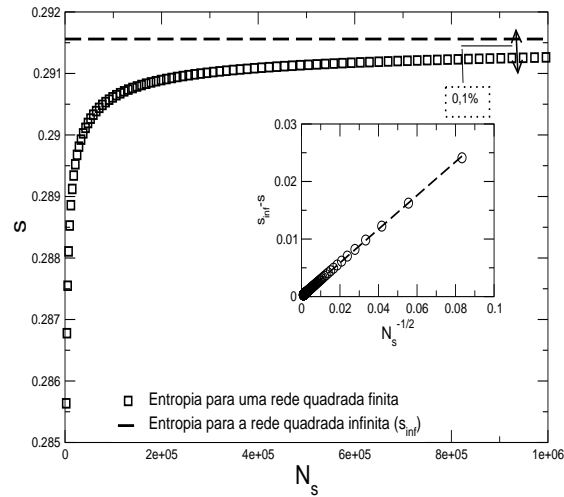


Figura 2.6: O resultado do aumento da entropia de dímeros com o número de sítios da rede quadrada, comparado com o valor no limite termodinâmico [11]. Observe que para  $10^6$  sítios, ainda existe uma diferença de cerca de 0,1%. A essa correção de escala temos que a entropia é proporcional a  $V^{-1/2}$ .

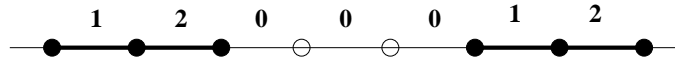


Figura 2.7: Um trecho da rede linear com trímeros ( $M = 3$ ).

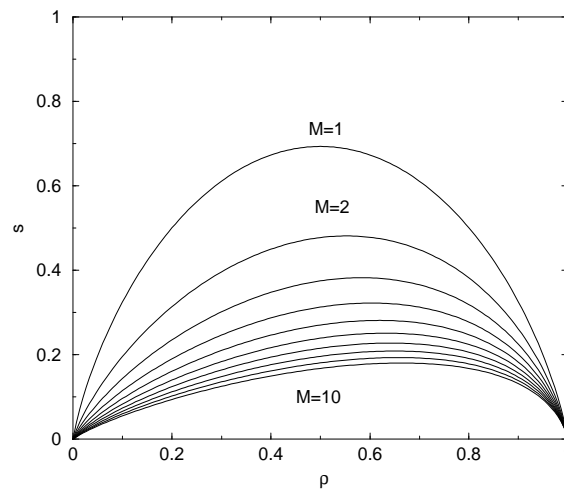


Figura 2.8: Entropia como função da densidade de sítios ocupados para valores de  $M$  entre 1 e 10.

uma colocadas numa rede unidimensional o número de configurações será o número de maneiras de formar seqüências de  $N_p$   $M$ -meros e  $V - MN_p$  sítios vazios, ou seja,

$$\Gamma(N_p, M; V) = \frac{(N_p + V - MN_p)!}{N_p!(V - MN_p)!}. \quad (2.27)$$

A entropia por sítio será dada por (2.25). Vamos utilizar a forma assintótica de Stirling para os fatoriais e no limite termodinâmico temos que a entropia por sítio será dada por

$$s_M(\rho) = \left(\frac{\rho}{M} + 1 - \rho\right) \ln\left(\frac{\rho}{M} + 1 - \rho\right) - \frac{\rho}{M} \ln \frac{\rho}{M} - (1 - \rho) \ln(1 - \rho). \quad (2.28)$$

Na Fig. (2.8) podemos ver o comportamento de  $s(\rho)$  para valores de  $M$  variando entre 1 e 10. Notamos que os valores da entropia se anulam em ambos os extremos da densidade  $\rho$ , correspondentes à rede vazia ( $\rho = 0$ ) e cheia ( $\rho = 1$ ) ao contrário do que ocorre em redes de dimensionalidade maior, na rede unidimensional existe um número pequeno de configurações de rede cheia, o que faz com que a entropia por sítio se anule para a rede cheia. Para valores fixos de  $\rho$  diferentes de 0 e de 1, a entropia é função monótona decrescente de  $M$ , sendo identicamente nula no limite de  $M \rightarrow \infty$  de uma cadeia infinita.

#### 2.4.4 Matriz de transferência

Uma outra maneira de calcular a entropia de um modelo de gás de rede é pelo método da matriz de transferência [11]. Inicialmente, é preciso formular o problema no ensemble grande canônico, permitindo que o número de cadeias  $N_p$  flutue. A função de partição neste ensemble é

$$\Xi(N_p, M; V) = \sum_{N_p} z^{N_p M} \Gamma(N_p, M; V), \quad (2.29)$$

onde  $z = \exp(\mu/k_B T)$  é a fugacidade de um monômero, sendo  $\mu$  seu potencial químico e  $k_B$  a constante de Boltzmann. O número médio de monômeros será

$$\langle N \rangle = \frac{z}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z}. \quad (2.30)$$

O potencial grande canônico é dado por:

$$\Phi_M(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(z, M; V), \quad (2.31)$$

e no limite termodinâmico temos a densidade e o grande potencial termodinâmico por sítio  $\phi$  que são idênticos às expressões (2.20) e (2.21) respectivamente. A entropia como função de  $S_M(U, V, N)$  de um gás unidimensional é uma relação fundamental e suas derivadas parciais definem as grandezas intensivas,

$$dS_M = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV + \frac{\mu}{T}dN. \quad (2.32)$$

A pressão  $p$  neste caso tem dimensão de força. Para sistemas atérmicos, como o que estamos considerando aqui, temos que a energia interna  $U$  é identicamente nula, de maneira que a entropia é função de  $V$  e  $N$ . Assim, para esses sistemas a temperatura não está bem definida, uma vez que o seu inverso é a derivada parcial da entropia em relação à energia interna. Teremos então

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S_M}{\partial L} \right), \quad (2.33)$$

e

$$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S_M}{\partial N} \right). \quad (2.34)$$

É importante salientar que, considerando a observação acima sobre a definição da temperatura em sistemas atérmicos, tanto a pressão quanto o potencial químico também não estão claramente definidos nesse contexto. Entretanto, as razões dessas variáveis com a temperatura são grandezas intensivas entrópicas bem definidas, Eqs. (2.33) e (2.34). Definimos a entropia adimensional por sítio no limite termodinâmico,

$$s_M(\rho) = \lim_{V \rightarrow \infty, \rho = N/V = cte} \frac{S_M(V, N)}{k_B V}. \quad (2.35)$$

Então, temos da equação de estado (2.34), o mesmo resultado para a entropia obtido pela Eq. (2.25).

A Eq. (2.25) nos permite obter a entropia a partir do potencial grande canônico calculando a densidade como função da atividade ou fugacidade  $z$ , onde esse resultado pode ser visto detalhadamente na Ref. [11]. Para isso associamos a uma configuração da rede um conjunto de índices, de maneira que atribuímos índices, (ver Fig. 2.7),  $i = 1, 2, 3, \dots, M - 1$  a cada ligação da rede de acordo com as seguintes regras: caso os dois sítios que limitam a ligação não estejam ocupados por monômeros da mesma cadeia, teremos  $i = 0$ . Caso, contrário, o valor do índice é igual ao número de monômero da cadeia em questão situados à esquerda da ligação. Como ilustração, na Fig. (2.7) mostramos os índices associados ao trecho da configuração de trímeros na rede, onde o índice  $i$  pode assumir valores entre 0 e 2. Podemos, então, definir uma matriz de transferência entre duas ligações sucessivas. O elemento  $T(i, j)$  dessa matriz fica definido pelos índices  $i$  e  $j$  associados às ligações. Com isso obtemos uma solução exata para a entropia monodispersa como função da densidade, dada por

$$s_M(\rho) = (1 - \alpha\rho) \ln(1 - \alpha\rho) - (1 - \rho) \ln(1 - \rho) - \rho(1 - \alpha) \ln[\rho(1 - \alpha)], \quad (2.36)$$

onde  $\alpha = (M - 1)/M$ . Esta equação é equivalente à obtida no cálculo microcanônico (2.28).

## 2.4.5 Equações de estado

Agora podemos obter as equações de estado para este modelo de gás de rede em uma dimensão para cadeias monodispersas. Vamos considerar a equação para o potencial químico (2.34). Substituindo nela a expressão (2.28) para a entropia, encontra-se

$$\frac{\mu}{k_B T} = \alpha \ln(1 - \alpha\rho) + \frac{1}{M} \ln\left(\frac{\rho}{M}\right) - \ln(1 - \rho). \quad (2.37)$$

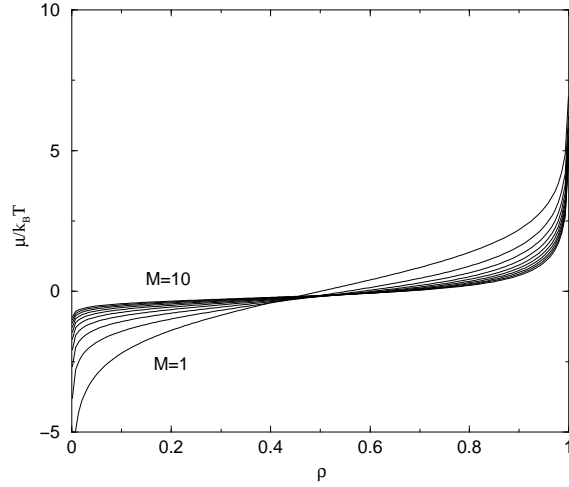


Figura 2.9: Curva do potencial químico  $\mu$  como função da densidade  $\rho$  para cadeias de  $M = 1, \dots, 10$  monômeros.

Na Fig. (2.9) apresentamos curvas para o potencial químico como função da densidade de monômeros. No limite de densidades baixas  $\rho \ll 1$  temos

$$\frac{\mu}{k_B T} \approx \frac{1}{M} \ln\left(\frac{\rho}{M}\right). \quad (2.38)$$

A outra equação de estado, obtida através das derivadas da equação fundamental  $S_M(U, V, N)$ , nos conduz à pressão como função da densidade e da temperatura. Substituindo a entropia (2.28) na equação de estado (2.33) obtemos

$$\frac{pa}{k_B T} = \ln\left(1 + \frac{\rho}{M} - \rho\right) - \ln(1 - \rho). \quad (2.39)$$

Note que a pressão diverge quando  $\rho \rightarrow 1$ , o que é esperado dada a interação de volume excluído. No limite de baixas densidades temos  $pa/k_B T \approx \rho/M$ , que é a conhecida equação de estado de Clapeyron para gases ideais. Na Fig. 2.10, apresentamos as curvas da pressão como função da densidade, onde podemos verificar o comportamento linear de gás ideal a baixas densidades e a divergência no limite de rede cheia.

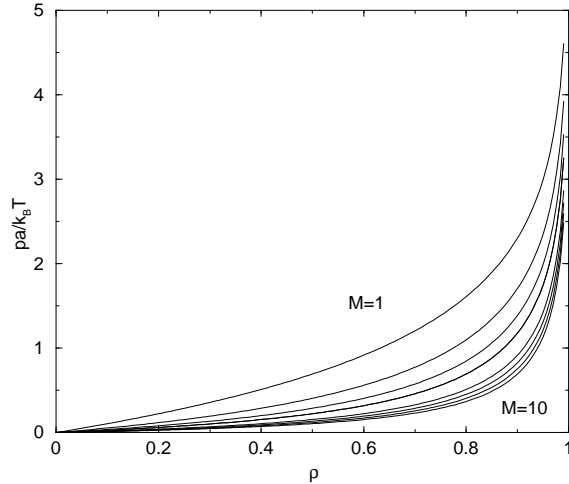


Figura 2.10: Curva da pressão  $p$  como função da densidade  $\rho$  para cadeias de  $M = 1, \dots, 10$  monômeros.

## 2.5 Outros resultados

Resultados aproximados como cálculos nas redes de Bethe e Husimi [14], campo médio (ver solução no Apêndice A), e expansões em séries de potência de  $q^{-1}$  [15] também fornecem estimativas para a entropia de um gás de  $M$ -meros na rede quadrada ( $q = 4$ ). A seguir discutiremos alguns desses cálculos.

### 2.5.1 Entropia de polímeros e cadeias finitas por matriz de transferência

Um resultado bastante preciso para polímeros na rede quadrada completamente preenchida foi obtido por Duplantier e Saleur a partir da técnica da matriz de transferência [16]. Este resultado não é um resultado exato, mas o valor por eles obtido concorda com aquele obtido por Schmalz, Hite e Klein [17] para circuitos hamiltonianos. A entropia segundo seus resultados é de aproximadamente  $s_{M \rightarrow \infty}(\rho = 1) \sim 0.3866$ .

Recentemente, Dantas e Stilck [18] obtiveram resultados precisos não só no limite de polímeros mas também para cadeias finitas e densidades manores que 1, como mostramos na Fig. 2.11, fazendo a extrapolação para os resultados numa rede quadrada bidimensional utilizando caminhadas auto- e mutuamente excludentes em tiras de largura finitas. O resultado extrapolado no limite de polímeros é de  $s_{M \rightarrow \infty}(\rho = 1) \sim 0.3870 \pm 0.0009$ .



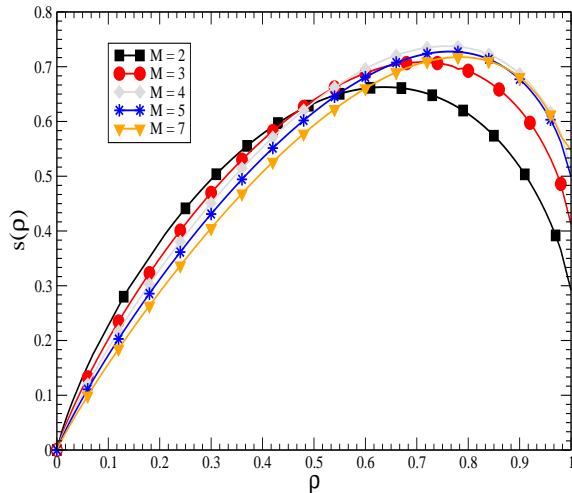


Figura 2.11: Entropia monodispersa como função da densidade para  $M$ -meros na rede quadrada.

## 2.5.2 Rede de Bethe

Uma outra técnica para o estudo de caminhadas auto- e mutuamente excludentes que podemos tratar, para cadeias lineares, é a solução na rede de Bethe [19]. O cálculo exato de modelos na rede de Bethe (interior de uma árvore de Cayley) muitas vezes é equivalente a cálculos aproximados de campo médio em redes regulares com o mesmo número de coordenação. Nessa rede existe um detalhe importante: normalmente a razão entre o número de sítios na superfície e o número total de sítios numa rede regular se anula no limite termodinâmico, o que não acontece numa árvore de Cayley. Num procedimento descrito de forma fechada para o modelo de Ising por Baxter [20] podem ser definidas funções de partição parciais para sub-árvores fixando a configuração da raiz. Depois, é possível obter relações de recorrência para essas funções conectando-se  $\sigma = q - 1$  sub-árvores com  $m$  gerações, onde  $q$  é o número de coordenação da rede construindo assim uma sub-árvore com  $m + 1$  gerações. Em seguida,  $q$  sub-árvores são conectadas ao sítio central, completando a árvore de Cayley. Para resolver o problema de  $M$ -meros numa rede de Bethe, é necessário definir  $M$  funções de partição parciais. O cálculo da entropia de cadeias monodispersas para este problema, na rede de Bethe (ver Fig. 2.12), foi feito no trabalho de Stilck e Oliveira [14] para cadeias de tamanho finitas e o caso polímero, onde os cálculos podem ser vistos em detalhe no Apêndice B. A entropia obtida foi

$$\begin{aligned}
 s_M(\rho) = & s_{MF}(\rho) + \left(1 - \frac{2}{M}\right) \rho \ln \left(1 - \frac{1}{q}\right) + \left(1 - \frac{1}{M}\right) \rho \\
 & + \left[\frac{q}{2} - \left(1 - \frac{1}{M}\right) \rho\right] \ln \left[1 - \frac{2}{q} \left(1 - \frac{1}{M}\right) \rho\right], \quad (2.40)
 \end{aligned}$$

com

$$s_{MF}(\rho) = -(1 - \rho) \ln(1 - \rho) - \frac{\rho}{M} \ln \frac{2\rho}{M} + \left(1 - \frac{1}{M}\right) \rho(\ln q - 1), \quad (2.41)$$

onde  $s_{MF}(\rho)$  é o resultado de campo médio para a entropia. Para rede cheia, teremos nessa aproximação  $s_2(\rho = 1) = 0.26162$  para o número de coordenação  $q = 4$  [14], onde o resultado é 10% superior ao valor exato na rede quadrada [12, 13].

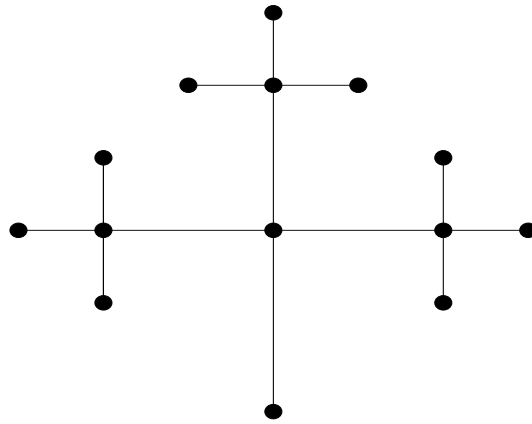


Figura 2.12: Uma sub árvore de Cayley. A figura é para  $q = 4$  ( $r = 3$ ).

Este resultado nos possibilita verificar o comportamento da entropia com o aumento do tamanho da cadeia para rede cheia, como mostra na Fig. (2.13) para ( $q = 4$ ).

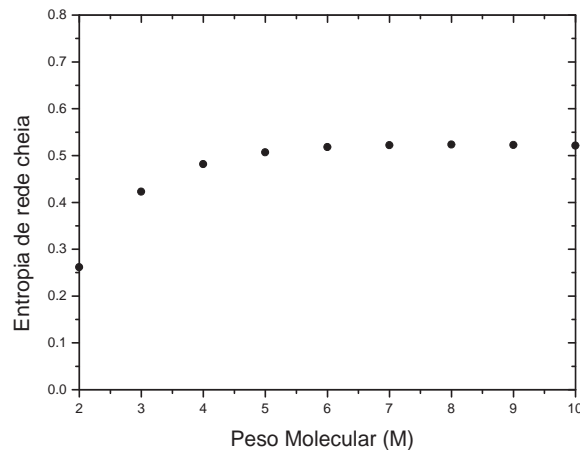


Figura 2.13: Entropia para cadeias finitas na aproximação de Bethe para  $\rho = 1$ .

O valor de  $M$  que maximiza a entropia na rede completamente preenchida, assim como no resultado de campo médio (ver Apêndice A), também é  $M = 2q$ , ou seja  $M = 8$ , como pode ser verificado pela Eq. (2.40).

### 2.5.3 Rede de Husimi

Uma outra maneira de estudarmos o comportamento de um gás de  $M$ -meros é resolvendo o modelo sobre uma rede de Husimi [21]. O interesse na árvore de cactus tem duas vertentes: uma é de que é um outro exemplo de redes hierárquicas exatamente solúveis e a outra é que ele tem a menor caminhada fechada (*loop*) possível para que a sua solução nos forneça efeitos provocados pela existência destes *loops*, quando comparado com a rede de Bethe [22]. O cálculo da entropia de cadeias monodispersas  $s_M(\rho)$  feito nesta rede hierárquica (ver uma árvore Fig. 2.14) de Husimi, que é uma árvore formada pela junção de polígonos, é bastante semelhante ao procedimento adotado na rede de Bethe, como pode ser visto em [14] e os cálculos da entropia como função da densidade  $s_M(\rho)$  para um gás de  $M$ -meros são detalhados no Apêndice C para uma rede construída com quadrados. A entropia é obtida numericamente calculando as relações de recorrência para cadeias finitas com exceção de cadeias de dímeros e o limite de polímeros. O resultado analítico da entropia de dímeros é dado por:

$$s_2(\rho) = s_{MF}(\rho) + \frac{1}{2} \left( \frac{q}{2} - \rho \right) \ln \left( 1 - \frac{2}{q} \rho \right) + \frac{1}{2} \rho + \frac{1}{2} \left( \frac{q}{2} - \rho \right) \ln(1 - W) - \frac{q}{8} \ln(1 + 2W - W^2), \quad (2.42)$$

com

$$W = \left( \frac{q}{2\rho} - 1 \right) + \left[ \left( \frac{q}{2\rho} - 1 \right)^2 + 1 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.43)$$

Notamos que a estimativa para a entropia de dímeros de rede cheia é  $s_2(\rho = 1) = 0.26740$ . O resultado da entropia de dímeros se comparado com o resultado exato na rede quadrada [12, 13] é 8% maior.

Comparamos o resultado da entropia  $s(\rho = 1)$  para uma cadeia de pentâmeros, onde o valor da entropia para a rede cheia na rede de Bethe é de  $s_5(\rho = 1) = 0.50669$  enquanto que na rede de Husimi esse valor é de  $s_5(\rho = 1) = 0.50892$  [14]. No limite polímero  $M \rightarrow \infty$  note que, Fig. (2.15), ocorre uma transição de fase, pois a derivada  $\rho(\xi)$  é descontínua para  $\xi_c = z_c/(1 + z_c)$ . E o mesmo não pode ser visto para o caso de cadeias finitas, ver Fig. (2.16), para qualquer número de coordenação  $q$  com cálculos usando outras aproximações mostrando resultados semelhantes[14].

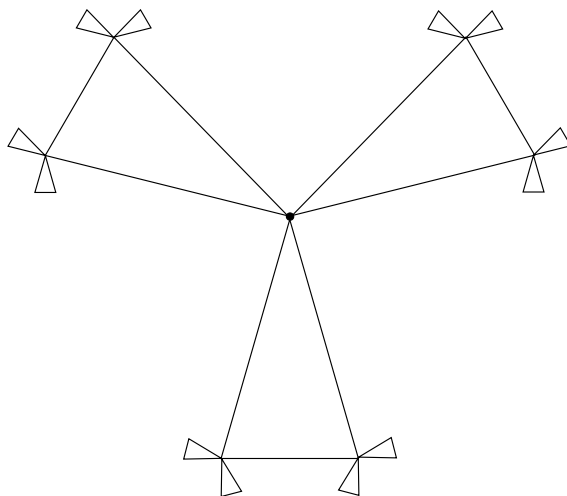


Figura 2.14: Uma árvore de Husimi formada por triângulos. A figura tem um número de coordenação ( $q = 6$ ) e ramificação de triângulos  $\sigma = 2$ .

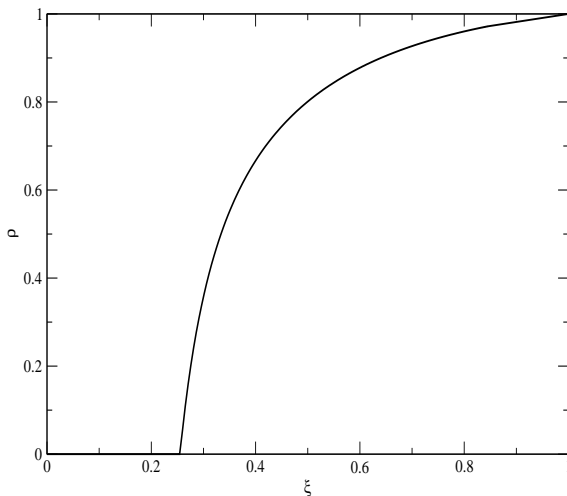


Figura 2.15: Curva da densidade de monômeros como função de  $\xi = z/(1+z)$  para polímeros colocada sobre uma rede de Husimi com número de coordenação  $q = 4$ . Um transição contínua ocorre em  $\xi_c = 0.3425$ .

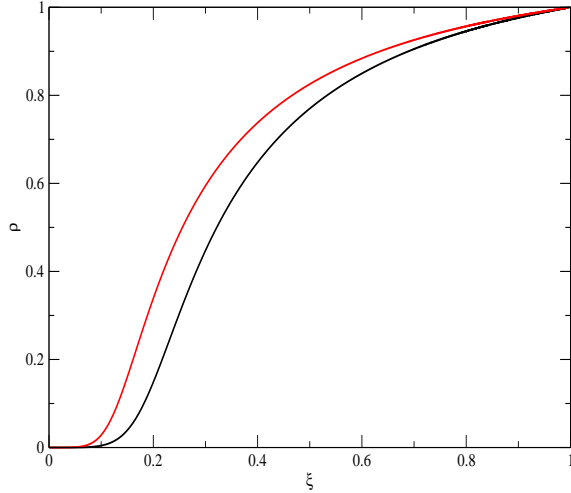


Figura 2.16: Curva da densidade de monômeros como função de  $\xi = z/(1+z)$  para  $M = 5$  pentâmeros colocada sobre uma rede de Husimi com número de coordenação  $q = 4$  (linha preta) e  $q = 6$  (linha vermelha).

A fase polimerizada ocorre na rede de Husimi quando a atividade é maior que um valor crítico  $z_c$  que é solução da equação:

$$z_c^3 + z_c^2 + z_c = \frac{1}{2\sigma} = \frac{1}{q-2}, \quad (2.44)$$

onde o número de coordenação na rede de Husimi é dado por  $q = 2(\sigma+1)$  ( $\sigma$  é a ramificação de quadrados).

## 2.5.4 Expansões em série

Uma outra aproximação para o problema de colocar  $N_p$  cadeias com  $M$  monômeros cada sobre uma rede de coordenação  $q$  e com caminhadas auto- e mutuamente excludentes é o método de expansões em série [15]. Nesta técnica, são obtidas correções ao resultado de campo médio em potências de  $q^{-1}$ . A entropia  $s_M(\rho)$ , numa expansão até segunda ordem de  $q^{-1}$  é

$$s_M(\rho) = s_{MF}(\rho) + \rho(H^{(1)}q^{-1} + H^{(2)}q^{-2}), \quad (2.45)$$

onde,

$$H^{(1)}(M, \rho) = [(M-2)/M] + [(M-1)^2/M^2]\rho$$

para  $M \geq 2$ ,

$$H^{(2)}(2, \rho) = (\rho^2/12) + (\rho^3/8),$$

$$H^{(2)}(3, \rho) = -1/6 + (\rho/9) - (32\rho^2/81) + (32\rho^3/81),$$

$$H^{(2)}(4, \rho) = -1/4 + (5\rho/8) - (27\rho^2/32) + (81\rho^3/128),$$

$$H^{(2)}(3, \rho) = -[(3M - 10)/2M] + [(3M^2 - 12M + 10)/M^2]\rho - [(M - 1)^2(10M - 22)/3M^3]\rho^2 + [2(M - 1)^4/M^4]\rho^3, \quad (2.46)$$

para  $M \geq 5$ . Assim como na rede de Bethe e Husimi podemos estimar o valor da entropia para a rede cheia. Para o caso de dímeros  $M = 2$  a correção em primeira ordem  $q^{-1}$  para a entropia de rede cheia  $s_2(\rho = 1) = 0.2556$  e o resultado da entropia de rede cheia na correção de segunda ordem  $q^{-2}$  é de  $s_2(\rho = 1) = 0.2687$  para  $q = 4$ . Numa cadeia de pentâmeros temos que  $s_5^{(1)}(\rho = 1) = 0.50235$  na aproximação em primeira ordem de  $q^{-1}$  e  $s_5^{(2)}(\rho = 1) = 0.51017$  na aproximação de segunda ordem  $q^{-2}$  utilizando do conjunto de equações acima com  $q = 4$ . Alguns resultados para atividade crítica de diferentes aproximações [23, 24, 25] podem ser vistos no tabela C.1 do Apêndice C.

# Capítulo 3

## Entropia de cadeias polidispersas: solução sobre uma rede unidimensional

### 3.1 Introdução

No capítulo anterior discutimos alguns aspectos do problema de se determinar a entropia para um gás de  $M$ -meros. Estes  $M$ -meros são cadeias flexíveis e nos limitaremos a tratar o caso onde não existam interações atrativas entre os monômeros.

O interesse em calcularmos quantidades termodinâmicas destas cadeias, supondo que elas estejam sobre uma rede bidimensional regular, reside no fato de que este é um bom modelo para polímeros adsorvidos em uma superfície sólida ou na interface entre dois líquidos imiscíveis, como já foi comentado anteriormente. Neste capítulo, estudaremos a versão polidispersa do modelo unidimensional.

Depois de discutirmos o caso monodisperso, onde todas as cadeias são compostas precisamente por  $M$  monômeros, incluímos a possibilidade de polidispersividade, permitindo uma distribuição de diferentes números de monômeros nas cadeias. Em particular, consideramos um ensemble de cadeias polidispersas determinadas por diferentes atividades de monômeros internos e extremos. Esta atribuição de pesos estatísticos às configurações de polímeros na rede é usual em modelos de polimerização de equilíbrio ou *living polymers* [6, 7, 26]. Uma realização experimental da polimerização de equilíbrio é a transição de fase em enxofre líquido e um bom artigo deste tema é o de Greer [27].

Este modelo foi proposto por Wheeler, Kennedy e Pfeuty [6, 7] para estudar a polimerização de equilíbrio do enxofre. O sistema é definido sobre uma rede (modelo celular), onde cada uma das  $V$  células da rede é ocupada por um monômero (um anel  $S_8$  no caso do enxofre). Cada monômero pode estar *ativo* ou *inativo* (aneis abertos ou fechados) e monômeros em sítios adjacentes podem ser conectados, formando um polímero linear representados por caminhadas auto- e mutuamente excludentes. Monômeros ativos não

conectados são denominadas de polímeros de um único sítio. O peso estatístico de cadeias compostas por  $M$  monômeros (e por isso por  $M - 1$  ligações) é dado por:  $K_1$  se  $M = 1$  e  $2K_1(K'_p)^{M-1}$  se  $M > 1$ . O fator adicional 2 no peso de cadeias de multi-sítios é necessário para a correspondência do modelo da polimerização de equilíbrio com o modelo  $n$ -vetorial no limite de  $n \rightarrow 0$ , também pode ser justificado por um argumento combinatorial [7]. Este modelo foi estudado com algum detalhe na literatura [26] e realizações experimentais do mesmo são encontradas na polimerização de equilíbrio do enxofre [27].

A função de partição para o modelo descrito acima para a polimerização de equilíbrio pode ser escrita como:

$$\Xi(K_1, K'_p, x_1; V) = \sum (2K_1)^{N_p} (2K'_p)^{N_b} x_1^{N_1}, \quad (3.1)$$

onde a soma é sobre todas as configurações possíveis dos polímeros sobre a rede,  $N_p$  é o número de polímeros (incluindo cadeias de um único sítio),  $N_b$  corresponde ao número de ligações e  $x_1 = 1/2$  é o fator que assegura a contagem correta discutida acima. Vamos considerar uma configuração particular dos polímeros que ocupam mais de um sítio ( $M > 1$ ). O número de monômeros internos das cadeias será chamado de  $N_i$  e o número de monômeros terminais será chamado de  $N_e$ . O número de ligações nesta configuração é  $N_b = N_i + N_e/2$  e o número total de cadeias é  $N_p = N_1 + N_e/2$ , o número de cadeias com mais de um monômero é igual a  $N_e/2$ . Podemos escrever agora a função de partição como:

$$\Xi(K_1, K'_p, x_1; V) = \sum_a (2K_1)^{N_e/2} (2K'_p)^{N_i + N_e/2} \sum_b (2K_1 x_1)^{N_1}, \quad (3.2)$$

onde a primeira soma é restrita às configurações de cadeias de multi-sítios e a segunda soma é sobre as configurações de polímeros de um único sítio para uma configuração fixa das demais cadeias. Podemos agora obter de forma trivial o resultado da segunda soma, que é igual a  $(1 + 2K_1 x_1)^{V - N_i - N_e}$ , onde notamos que  $V - N_i - N_e$  é o número de sítios não ocupados por monômeros em cadeias de multi-sítios e cada um destes sítios podem estar vazios (peso 1) ou ocupados por um polímero de um sítio (peso  $2K_1 x_1$ ). Então, a função de partição do modelo de polimerização de equilíbrio pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \Xi(K_1, K'_p, x_1; V) &= (1 + 2K_1 x_1)^V \sum_a z_e^{N_e} z_i^{N_i} \\ &= (1 + 2K_1 x_1)^V \Xi(z_e, z_i; V), \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde a soma sobre as configurações é agora restrita a cadeias com mais que um monômero, a variável  $x_1$  é igual a  $1/2$  e as atividades de monômeros extremos e de monômeros internos são

$$z_e = \frac{\sqrt{2K_1 K'_p}}{1 + 2K_1 x_1} \quad (3.4)$$

e

$$z_i = \frac{K'_p}{1 + 2K_1 x_1}, \quad (3.5)$$



respectivamente. Podemos agora restringir nossas discussões ao modelo sem os polímeros de um único sítio. No caso particular do enxofre, a atividade de monômeros extremos  $z_e$  tem um valor muito pequeno da ordem de  $10^{-12}$ , e portanto cadeias muito longas são formadas no processo de polimerização. O modelo de polimerização de equilíbrio pode ser mapeado no modelo  $n$ -vetorial do magnetismo no limite de  $n \rightarrow 0$ , e a atividade  $z_e$  será proporcional ao campo magnético do modelo  $n$ -vetorial. Então, neste caso a polimerização é uma transição de fase contínua [6]. Para valores finitos de  $z_e$ , onde cadeias finitas são dominantes, não há ocorrência de transição de fase, como esperamos para um gás de rede de cadeias com interações de volume excluído apenas.

Nas subseções seguintes, discutiremos com detalhes a solução do problema de duas maneiras. A primeira no ensemble microcanônico; onde a solução baseia-se em argumentos de multiplicidade (cálculo combinatório) e a segunda no ensemble grande canônico que utiliza o conceito de matriz de transferência [10].

## 3.2 Definição do modelo e solução no ensemble microcanônico

As densidades de monômeros extremos  $\rho_e$  e monômeros internos  $\rho_i$  são relacionadas às atividades  $z_e$  e  $z_i$ , respectivamente. Todas as configurações com  $N_p = V\rho_e/2$  cadeias e  $N_i = V\rho_i$  monômeros internos colocados sobre uma rede unidimensional com  $V$  sítios têm o mesmo peso estatístico que é  $z_e^{N_p/2}z_i^{N_i}$ . Podemos calcular o número destas configurações. Baseados na multiplicidade da Eq. (2.27) para o caso monodisperso, um fator adicional correspondente ao número de maneiras de adicionarmos monômeros internos colocados nas  $N_p$  cadeias, onde  $V - N_p - N_i$  é o número de sítios vazios e  $N_p + N_i$  o número total de monômeros. Portanto, o número de configurações é

$$\Gamma(N_p, N_i; V) = \frac{(V - N_p - N_i)!}{(V - 2N_p - N_i)!N_p!} \times \frac{(N_p + N_i - 1)!}{(N_p - 1)!N_i!}. \quad (3.6)$$

No limite termodinâmico, encontramos então uma expressão para a entropia por sítio dada por:

$$s(\rho_e, \rho_i) = (1/2 - \rho_e/2 - \rho_i)\ln(1 - \rho_e/2 - \rho_i) - (1 - \rho_e - \rho_i)\ln(1 - \rho_e - \rho_i) - \rho_e\ln(\rho_e/2) - \rho_i\ln(\rho_i) + (\rho_e/2 + \rho_i)\ln(\rho_e/2 + \rho_i). \quad (3.7)$$

O número médio de monômeros por cadeia será dado por  $\bar{M} = 2 + 2\rho_i/\rho_e$ . Podemos expressar a entropia no caso polidisperso como função da densidade total de monômeros  $\rho = \rho_i + \rho_e$  e do peso molecular médio. O resultado é

$$s_{\bar{M}}(\rho) = -\frac{2\rho}{\bar{M}}\ln\left(\frac{2\rho}{\bar{M}}\right) + \frac{\bar{M}(1 - \rho) + \rho}{\bar{M}}\ln\left(\frac{\bar{M}(1 - \rho) + \rho}{\bar{M}}\right)$$

$$-\frac{(\bar{M}-2)\rho}{\bar{M}} \ln\left(\frac{(\bar{M}-2)\rho}{\bar{M}}\right) + \frac{(\bar{M}-1)\rho}{\bar{M}} \ln\left(\frac{(\bar{M}-1)\rho}{\bar{M}}\right) - (1-\rho) \ln(1-\rho). \quad (3.8)$$

Como esperado, a entropia polidispersa nunca é menor que a entropia monodispersa (ver Eq. (2.36)) quando  $\bar{M} = M$ . A diferença entre essas entropias é

$$s_{\bar{M}}(\rho) - s_M(\rho) = \frac{\rho}{M} [(M-1) \ln(M-1) - (M-2) \ln(M-2)]. \quad (3.9)$$

A origem da entropia adicional no caso polidisperso é o segundo fator na expressão (3.6). Outro aspecto importante neste problema é a distribuição de tamanhos das cadeias. Novamente é possível resolver o problema de maneira combinatorial, se considerarmos a probabilidade de que uma cadeia particular tenha  $k = M - 2$  monômeros internos. Esta probabilidade corresponde à razão entre os números de configurações de monômeros internos quando uma cadeia tem exatamente  $k$  monômeros internos e o número total de configurações, que corresponde ao segundo fator na eq. (3.6). No limite termodinâmico, isto conduz ao resultado

$$r_k = \frac{\rho_e}{\rho_e + 2\rho_i} \left( \frac{\rho_e}{\rho_e + 2\rho_i} \right)^k, \quad (3.10)$$

com  $k = 1, 2, 3, \dots$ . Este resultado pode ser reescrito em termos do peso molecular médio  $\bar{M}$  como

$$r_M = \frac{1}{\bar{M}-1} \left( \frac{\bar{M}-2}{\bar{M}-1} \right)^{M-2}, \quad (3.11)$$

onde  $M = 2, 3, 4, \dots$  e  $r_M$  é a fração de cadeias com  $M$  monômeros, a qual é uma função do número médio de monômeros na cadeia  $\bar{M}$ . É interessante verificar que na aproximação de Flory-Huggins para o modelo de rede para a polimerização de equilíbrio também os resultados são distribuições exponenciais dos tamanhos das cadeias [26].

### 3.3 Matriz de transferência e solução no ensemble grande canônico

Apesar da solução combinatorial para o problema da determinação da entropia de cadeias na rede ser bastante simples, ela não permite uma fácil generalização para outras redes. Uma outra maneira interessante de calcularmos a entropia de cadeias polidispersas sobre uma rede unidimensional é utilizar o conceito de matriz de transferência. É oportuno observar que um dos modelos mais estudados da mecânica estatística, o modelo de Ising, foi inicialmente resolvido em uma dimensão utilizando uma técnica combinatorial, mas foi a formulação do problema em termos de matriz de transferência que abriu o

caminho para a sua resolução em redes bidimensionais. A solução grande canônica do caso monodisperso pode ser encontrada nas Refs. [11, 18]. O modelo de polimerização de equilíbrio unidimensional foi discutido por Pfeuty et al. [8], com ênfase no limite de  $\bar{M} \rightarrow \infty$ , onde a transição de fase ocorre. Aqui, utilizaremos uma técnica de matriz de transferência similar para obter a entropia e a distribuição de tamanhos das cadeias. Para definir uma matriz de transferência, podemos usar as variáveis do modelo de gás de rede  $\eta_i = 0, 1$  associadas as ligações da rede.  $\eta_i = 1$  se a aresta  $i$  está ocupada pela ligação de uma cadeia e  $\eta_i = 0$  no caso contrário. Esta definição está ilustrada na Fig. (3.1), onde uma secção de rede é representada.

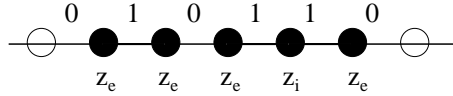


Figura 3.1: Secção da rede com uma configuração particular da cadeia. Os valores da variável  $\eta$  são indicados acima da linha e abaixo a atividade de cada monômero é mostrada.

Definindo os estados do modelo em termos da variável  $\eta$  temos  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  e a matriz de transferência para este caso é dada por:

$$T = \begin{pmatrix} 1 & z_e \\ z_e & z_i \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

O maior autovalor dessa matriz é

$$\lambda = \frac{1 + z_i + \sqrt{(1 - z_i)^2 + 4(z_e)^2}}{2}. \quad (3.13)$$

Este autovalor torna-se degenerado quando  $z_e$  se anula e  $z_i \rightarrow 1$ , originando a transição da estudada na Ref. ([8]). Para nosso presente interesse consideraremos valores finitos de  $z_e$ , quando a degenerescência não ocorre. Assim, o potencial grande canônico é dado por:

$$\Phi(N_e, N_i, V) = -k_B T \ln \Xi(N_e, N_i, V). \quad (3.14)$$

No limite termodinâmico, o potencial grande canônico será dado por:

$$\phi(z_e, z_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Phi}{V k_B} = -T \ln \lambda. \quad (3.15)$$

A entropia adimensional por sítio é a derivada de  $\phi$  com respeito à temperatura, e lembrando que  $z_e = \exp(\mu_e/k_B T)$  e  $z_i = \exp(\mu_i/k_B T)$ , obtemos uma expressão para a entropia por sítio

$$s = \frac{S}{N k_B} = \ln \lambda - \ln z_i \left( \frac{z_i}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial z_i} \right) - \ln z_e \left( \frac{z_e}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial z_e} \right). \quad (3.16)$$

Note que

$$\rho_i = \left( \frac{z_i}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial z_i} \right) \quad (3.17)$$

é a densidade de monômeros internos e

$$\rho_e = \left( \frac{z_e}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial z_e} \right) \quad (3.18)$$

a densidade de monômeros extremos na cadeia. Um pouco de manipulação algébrica nos conduz à expressão (3.7) para a entropia no caso polidisperso. No limite de  $\rho_i \rightarrow 0$  temos  $\rho_e \rightarrow \rho$  e a entropia de dímeros  $s_{M=2}(\rho)$  é reproduzida.

Para obter a distribuição de monômeros internos entre as cadeias, podemos definir atividades para monômeros internos que sejam dependentes da localização do monômero na cadeia. O primeiro monômero interno a partir da esquerda terá uma atividade  $z_1$ , seu vizinho, se for interno, terá uma atividade  $z_2$  e assim por diante. A ligação na qual não incide uma cadeia é representado por  $\eta = 0$ , como antes, mas  $i$ -ésima ligação interna, contando da esquerda para a direita é associada a  $\eta = i$  como pode ser visto na Fig. (3.2).

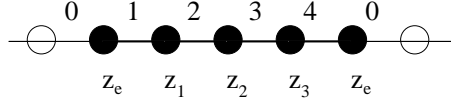


Figura 3.2: Secção da rede com uma configuração particular da cadeia. As variáveis das ligações  $\eta$  são indicados acima da linha e abaixo á atividade de cada  $i$ -ésimo monômero é dado.

A matriz de transferência para o modelo tem um tamanho ilimitado, mas com uma estrutura simples

$$T = \begin{pmatrix} 1 & z_e & 0 & 0 & \dots \\ z_e & 0 & z_1 & 0 & \dots \\ z_e & 0 & 0 & z_2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

A equação secular pode ser encontrada calculando o determinante  $|T - \lambda I|$  recursivamente pela primeira linha; portanto, temos

$$(1 - \lambda)(-\lambda)^{M-1} - z_e^2 [(-\lambda)^{M-2} - z_1(-\lambda)^{M-3} + z_1 z_2 (-\lambda)^{M-4} - z_1 z_2 z_3 (-\lambda)^{M-5} + \sum_{i=6}^{\infty} (-\lambda)^{M-i} \prod_{j=1}^i (-1)^i z_j] = 0. \quad (3.20)$$

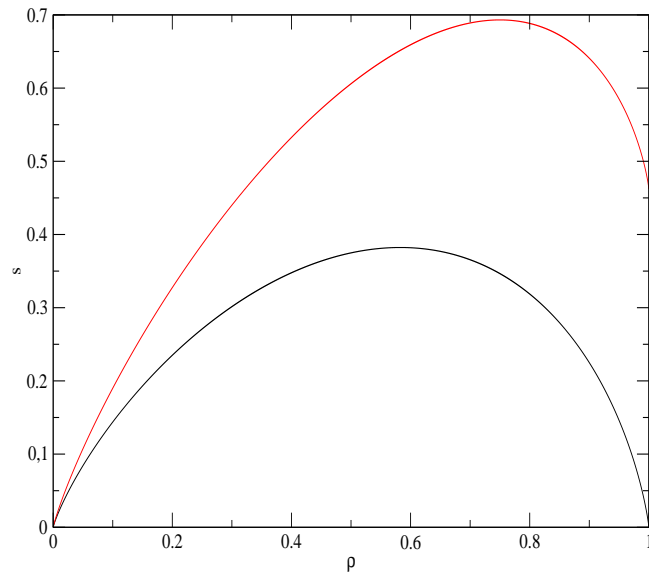


Figura 3.3: Curva da entropia como função da densidade. Comparação entre o caso polidisperso (linha vermelha) e o caso monodisperso (linha preta) para  $\bar{M} = 3$ .

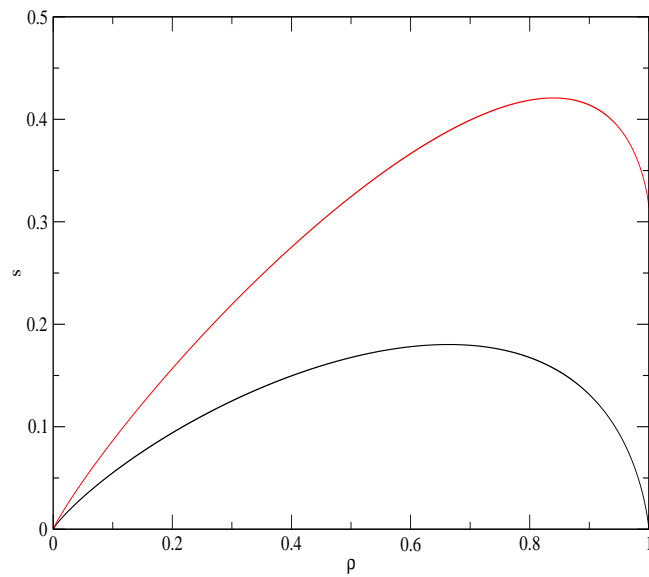


Figura 3.4: Curva da entropia como função da densidade. Comparação entre o caso polidisperso (linha vermelha) e o caso monodisperso (linha preta) para  $\bar{M} = 10$ .

Aqui, é mais conveniente expressar a equação secular em termos de  $\omega = 1/\lambda$ ; e depois de algumas manipulações algébricas temos

$$-1 + \omega + (z_e \omega)^2 \left( 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \prod_{j=1}^i z_j \omega^i \right) = 0. \quad (3.21)$$

Agora a densidade dos  $k$ -ésimos monômeros na rede será dada por:

$$\rho_k = \left( \frac{z_k}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial z_k} \right) = - \left( \frac{\omega_k}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \omega_k} \right). \quad (3.22)$$

Derivando a equação secular com respeito a  $z_k$  e então fazendo todos os  $z_k$  iguais a  $z_i$ , temos

$$\rho_k = \frac{z_e^2 \omega (1 - \omega z_i)}{(1 - \omega z_i)^2 + z_e^2 \omega (2 - \omega z_i)} (\omega z_i)^k. \quad (3.23)$$

Este resultado pode ser reescrito como função das densidades de monômeros  $\rho_i$  e  $\rho_e$ ,

$$\rho_k = \frac{\rho_e}{2} \left( \frac{2\rho_i}{\rho_e + 2\rho_i} \right)^k. \quad (3.24)$$

Para esta expressão, a fração  $r_k = (n_i/N_p)$  onde  $n_i$  é número de cadeias de tamanho  $k = i + 2$  e  $N_p$  é o número total de cadeias, de maneira que esta razão é idêntica à expressão (3.11).

Podemos agora comparar a entropia de cadeias polidispersas colocadas sobre uma rede unidimensional, Eq. (3.16), com o caso monodisperso dado pela equação (2.36). Estes resultados podem ser vistos nas Figs. (3.3) e (3.4).

Neste capítulo, embora tenha sido muito simples encontrar a entropia e a distribuição de tamanhos de cadeias no modelo da polimerização de equilíbrio utilizando argumentos combinatoriais no ensemble microcanônico, é interessante também o cálculo no ensemble grande canônico, uma vez que os cálculos combinatoriais são difíceis de serem generalizados para outras situações mais complexas, como os problemas definidos sobre tiras de larguras finitas. Para o caso monodisperso, cálculos semelhantes conduziram a estimativas bastantes precisas no limite bidimensional [18]. Para o caso polidisperso discutiremos, no último capítulo, com mais detalhes o problema de caminhadas dirigidas; onde determinaremos a entropia para este modelo no limite bidimensional.

# Capítulo 4

## Entropia de cadeias polidispersas sobre redes hierárquicas: solução na rede de Bethe

### 4.1 Definição do modelo e solução sobre a rede de Bethe

Modelos estatísticos numa rede regular, como já foi mencionado antes, podem ser aproximados pela sua solução na chamada rede de Bethe com o mesmo número de coordenação [19, 20]. Novamente, vamos considerar um modelo de cadeias polidispersas sobre uma rede. Cadeias lineares são colocadas sobre uma rede como caminhadas auto- e mutuamente excludentes, com os monômeros localizados sobre os sítios da rede. No ensemble grande canônico, uma atividade  $z_i$  é associada a cada monômero interno de uma cadeia, enquanto a monômeros extremos corresponde uma atividade  $z_e$ . Cadeias com tamanho  $M = 2, 3, 4, \dots$  são permitidas neste modelo respeitando o vínculo de volume excluído, isto é, cada sítio pode ser ocupado por apenas um monômero. Assim, a função de partição grande canônica do modelo é dada por:

$$\Xi = \sum_{N_i, N_e} z_i^{N_i} z_e^{N_e} \Gamma_{GC}(N_i, N_e; V), \quad (4.1)$$

onde  $\Gamma_{GC}(N_i, N_e; V)$  é o número de configurações colocando  $N_e/2$  cadeias sobre a rede, com um número total de monômeros internos  $N_i$ . As densidades de monômeros internos e extremos são, respectivamente:

$$\rho_i = \left( \frac{z_i \partial \Xi}{\Xi \partial z_i} \right) \quad (4.2)$$

e

$$\rho_e = \left( \frac{z_e}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z_e} \right). \quad (4.3)$$

Consideraremos o modelo definido sobre uma árvore de Cayley com número de coordenação  $q$ . Devido à estrutura hierárquica desta rede, podemos definir funções de partição parciais das sub-árvores, e não é difícil escrever as relações de recorrência para as sub-árvores com uma geração adicional [19, 20]. Para o presente modelo, podemos definir duas funções de partição parciais  $g_0$  e  $g_1$ , sem e com uma ligação polimérica na aresta raiz, respectivamente.

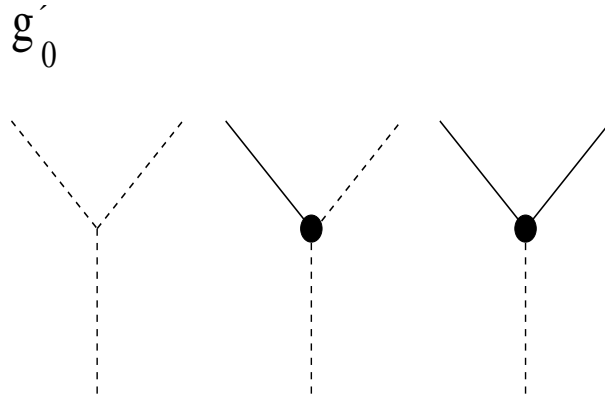


Figura 4.1: Contribuições para a relação de recorrência da função de partição parcial  $g'_0$ .

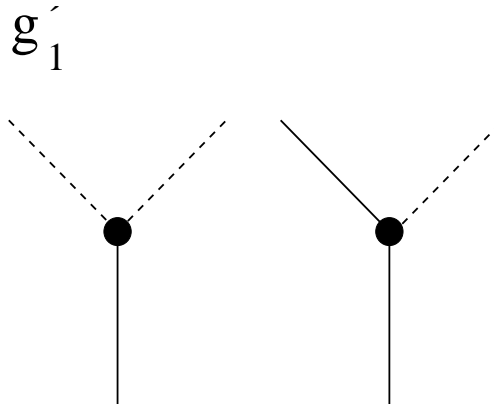


Figura 4.2: Contribuições para a relação de recorrência da função de partição parcial  $g'_1$ .

Considerando a operação de conexão de  $\sigma = q - 1$  sub-árvores de  $n$ -gerações a um novo sítio raiz, dando origem a uma sub-árvore de  $n + 1$ -gerações, obtemos as relações de recorrência para as funções de partição parciais. As contribuições para estas relações de recorrência são mostradas nas Figs. (4.1) e (4.2), e os resultados dessas expressões são:



$$g_0' = g_0^\sigma + \sigma z_e g_0^{\sigma-1} g_1 + \frac{\sigma(\sigma-1)}{2} z_i g_0^{\sigma-2} g_1^2. \quad (4.4)$$

$$g_1' = z_e g_0^\sigma + \sigma z_i g_0^{\sigma-1} g_1. \quad (4.5)$$

Defindo agora a razão das funções de partição parciais como  $R = g_1/g_0$ , encontraremos a seguinte relação recursiva:

$$R' = \frac{z_e + \sigma z_i R}{1 + \sigma z_e R + \frac{\sigma(\sigma-1)}{2} z_i R^2}. \quad (4.6)$$

No limite termodinâmico, o ponto fixo desta relação de recorrência é atingido. A função de partição do modelo sobre a árvore de Cayley pode ser obtida se considerarmos a operação de conexão de  $q$  sub-árvores ao sítio central da árvore. O resultado é:

$$\Xi = g_0^q + q z_e g_0^{q-1} g_1 + \frac{q(q-1)}{2} z_i g_0^{q-2} g_1^2. \quad (4.7)$$

A rede de Bethe corresponde à região central da árvore de Cayley, e por isso concentraremos nossas atenções sobre as densidades de monômeros extremos e de monômeros internos no sítio central. Os resultados são:

$$\rho_e = \frac{q z_e g_0^{q-1} g_1}{\Xi} = \frac{q z_e R}{1 + q z_e R + \frac{q(q-1)}{2} z_i R^2} \quad (4.8)$$

e

$$\rho_i = \frac{\frac{q(q-1)}{2} z_i g_0^{q-2} g_1^2}{\Xi} = \frac{\frac{q(q-1)}{2} z_i R^2}{1 + q z_e R + \frac{q(q-1)}{2} z_i R^2}. \quad (4.9)$$

Dados os valores das atividades  $z_e$  e  $z_i$ , o valor de ponto fixo da razão  $R$  pode ser encontrado usando a Eq. (4.6) e então as densidades de monômeros extremos e internos para os sítios centrais da árvore são definidas por (4.8) e (4.9) respectivamente. Para  $z_e > 0$ , as densidades são funções suaves das atividades ou fugacidades, mas no limite polímero (cadeia infinita)  $z_e \rightarrow 0$  uma transição de fase contínua é encontrada entre uma fase não polimerizada  $\rho_i = 0$  e uma fase polimerizada  $\rho_i > 0$ , para  $z_i = 1/(q-1)$  [8]. Se chamarmos  $s(\rho_e, \rho_i)$  a entropia por sítio do modelo, e lembramos da equação de estado dada em (2.34), podemos então determinar a entropia integrando o potencial químico nas densidades. Iniciamos invertendo as equações para as densidades (4.8) e (4.9); obtendo:

$$z_e = \frac{\rho_e}{q(1 - \rho_i - \rho_e)R}, \quad (4.10)$$

e

$$z_i = \frac{2\rho_i}{q(q-1)(1 - \rho_i - \rho_e)R^2}. \quad (4.11)$$

Se estas atividades são substituídas na equação de ponto fixo  $R' = R$ , obtemos, da Eq. (4.6) o valor do ponto fixo da razão como:

$$R^2 = \frac{2\rho_i + \rho_e}{q - \rho_e - 2\rho_i}. \quad (4.12)$$

Assim as atividades (4.10) e (4.11) podem ser escritas como funções das densidades no limite termodinâmico,

$$z_e = \frac{\rho_e \sqrt{q - \rho_e - 2\rho_i}}{q(1 - \rho_i - \rho_e) \sqrt{2\rho_i + \rho_e}} \quad (4.13)$$

e

$$z_i = \frac{\rho_i(q - \rho_e - 2\rho_i)}{q(q - 1)(1 - \rho_i - \rho_e)(2\rho_i + \rho_e)}, \quad (4.14)$$

e calculamos a entropia no plano  $(\rho_e, \rho_i)$ . Escolhemos a trajetória  $(0, 0) \rightarrow (0, \rho_i) \rightarrow (\rho_e, \rho_i)$ . Assim

$$s(\rho_e, \rho_i) = - \int_0^{\rho_i} \ln \left[ \frac{(q - 2\rho)}{q(q - 1)(1 - \rho)} \right] d\rho - \int_0^{\rho_e} \ln \left[ \frac{\rho \sqrt{q - \rho - 2\rho_i}}{q(1 - \rho_i - \rho) \sqrt{2\rho_i + \rho}} \right] d\rho. \quad (4.15)$$

O resultado desta integração é:

$$\begin{aligned} s(\rho_e, \rho_i) &= \frac{1}{2}(q - 2\rho_i) \ln q + \rho_i \ln(q - 1) - \rho_e \ln \frac{\rho_e}{q} \\ &+ \frac{1}{2}(q - 2\rho_i - \rho_e) \ln(q - 2\rho_i - \rho_e) - (q - \rho_i - \rho_e) \ln(q - \rho_i - \rho_e) \\ &+ \frac{1}{2}(2\rho_i + \rho_e) \ln(2\rho_i + \rho_e) - \rho_i \ln(2\rho_i). \end{aligned} \quad (4.16)$$

Esta entropia pode ser comparada com outros resultados da literatura para alguns casos particulares. Para  $\rho_e = 0$  o caso de polímeros infinitos é obtido, e a expressão é reduzida à equação (26) da referência [14]. A entropia de dímeros sobre a rede de Bethe (Eq. (27) na referência [14]), onde o resultado correto corresponde a  $\rho z$  trocado por  $\rho/z$  (correção no Apêndice A) é obtida para  $\rho_i = 0$ . Finalmente, o resultado unidimensional (Eq. (9) na referência [26]) é reproduzido para  $q = 2$ . Comparando o resultado com o caso monodisperso, (ver a solução completa no Apêndice B), é conveniente escrever a equação (4.16) como função do peso molecular médio  $\bar{M} = 2(\rho_i + \rho_e)/\rho_e$  e da densidade total de monômeros  $\rho = \rho_i + \rho_e$ . A expressão resultante é:

$$\begin{aligned} s_{\bar{M}}(\rho) &= \frac{\rho}{\bar{M}} \ln q + \rho \frac{\bar{M} - 2}{\bar{M}} \ln(q - 1) - \frac{2\rho}{\bar{M}} \ln \frac{2\rho}{\bar{M}} \\ &+ \left( \frac{q}{2} - \rho \frac{\bar{M} - 1}{\bar{M}} \right) \ln \left( 1 - 2\rho \frac{\bar{M} - 1}{q\bar{M}} \right) - (1 - \rho) \ln(1 - \rho) \\ &+ \rho \frac{\bar{M} - 1}{\bar{M}} \ln \left( 2\rho \frac{\bar{M} - 1}{\bar{M}} \right) - \rho \frac{\bar{M} - 2}{\bar{M}} \ln \left( \rho \frac{\bar{M} - 2}{\bar{M}} \right). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Podemos agora encontrar a contribuição da polidispersividade à entropia, calculando  $\Delta s_M(\rho) = s_{\bar{M}}(\rho) - s_M(\rho)$  para  $\bar{M} = M$ , onde  $s_M(\rho)$  é a entropia do caso monodisperso (Eq. (22) da referência [14]). Encontramos o resultado independente de  $q$ :

$$s_{\bar{M}}(\rho) - s_M(\rho) = \frac{\rho}{M} [(M-1) \ln(M-1) - (M-2) \ln(M-2)], \quad (4.18)$$

e por isso este resultado é idêntico ao obtido no caso unidimensional estudado na Ref. [26].

Embora os detalhes dos cálculos acima tenham sido apresentados para um modelo de polimerização de equilíbrio sem a presença da cadeias de um único sítio, é fácil obter os resultados para o modelo original [7] usando as Eqs. (3.3), (3.4) e (3.5). Por exemplo, a densidade de sítios ocupados para polímeros de um único sítio é

$$\rho_1 = \frac{x_1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial x_1}, \quad (4.19)$$

fazendo  $x_1 = 1/2$ . O resultado é

$$\rho_1 = \frac{K_1}{1 + K_1} (1 - \rho_e - \rho_i). \quad (4.20)$$

Um cálculo similar pode também ser feito para a densidade de polímeros (incluindo cadeias de um único sítio)  $\rho_p = N_p/N$ , conduzindo a

$$\rho_p = \frac{K_1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial K_1} = \frac{K_1}{1 + K_1} \left( 1 + \frac{1 - K_1}{K_1} \rho_e - \rho_i \right), \quad (4.21)$$

enquanto a densidade de ligação é dada por:

$$\rho_p = \frac{K'_p}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial K'_p} = \frac{1}{2} \rho_e + \rho_i. \quad (4.22)$$

## 4.2 Distribuição de tamanhos

Encontraremos agora a distribuição de pesos moleculares no caso polidisperso sobre uma rede de Bethe. Para isto, devemos registrar o número de monômeros já incorporados à cadeia e, portanto, definiremos múltiplas sub-árvores com funções de partição parciais  $g_M$ ,  $M = 0, 1, \dots$  onde  $g_0$  corresponde a uma sub-árvore sem ligação polimérica na aresta raiz, como antes, e  $g_M$  descreve uma sub-árvore com um polímero conectado à raiz com  $M$  monômeros acima. As relações de recorrência para estas funções de partição parciais serão dadas por:

$$g'_0 = g_0^\sigma + \sigma z_e g_0^{\sigma-1} \sum_{M=1}^{\infty} g_M + \frac{\sigma(\sigma-1)}{2} z_i g_0^{\sigma-2} \sum_{M,N=1}^{\infty} g_M g_N, \quad (4.23)$$

$$g'_1 = z_e g_0^\sigma, \quad (4.24)$$

$$g'_M = \sigma z_i g_0^{\sigma-1} g_{M-1}, \quad (4.25)$$

$$M = 2, 3, \dots$$

Novamente, definimos as razões das funções de partição parciais  $R_M = g_M/g_0$ , para  $M = 1, 2, \dots$ . As relações de recorrência para as razões são dadas por:

$$R_1 = \frac{z_e}{D}, \quad (4.26)$$

$$R_M = \frac{\sigma z_i R_{M-1}}{D}, \quad (4.27)$$

$$M = 2, 3, \dots,$$

onde

$$D = 1 + \sigma z_e \sum_{M=1}^{\infty} R_M + \frac{\sigma(\sigma-1)}{2} z_i \sum_{M,N=1}^{\infty} R_M R_N. \quad (4.28)$$

Inspecionando este conjunto de relações de recorrência chegamos a um *ansatz* para os valores de ponto fixo das taxas  $R_M = \alpha^{M-1} R_1$ , onde  $\alpha = \sigma z_i R_1 / z_e$ . Lembrando que as razões  $R_M$  estão relacionadas com a razão  $R$  (4.12) por  $R = \sum_{M=1}^{\infty} R_M$ . Substituindo o *ansatz* acima para  $R_M$ , chegamos a

$$R = \sum_{M=1}^{\infty} R_M = R_1 \sum_{M=1}^{\infty} \alpha^{M-1} = R_1 / (1 - \alpha). \quad (4.29)$$

Usando o valor de ponto fixo  $R$  encontrado na Eq. (4.12) podemos então calcular os valores de  $R_1$  e  $\alpha$  no limite termodinâmico. Os resultados são dados abaixo:

$$R_1 = \frac{\rho_e}{\sqrt{(q - 2\rho_i - \rho_e)(2\rho_i + \rho_e)}} \quad (4.30)$$

e

$$\alpha = \frac{2\rho_i}{(2\rho_i + \rho_e)}. \quad (4.31)$$

Agora consideramos a operação de conexão das  $q$  sub-árvores ao sítio central da árvore. A probabilidade de que o monômero terminal de uma cadeia com  $M$  monômeros esteja situado sobre o sítio central será igual a  $q z_e R_{M-1}$  e a probabilidade de termos um monômero terminal localizado sobre o sítio central é igual a  $q z_e R$ . Por isso, a probabilidade de encontrarmos um monômero terminal localizado com exatamente  $M$  monômeros entre todas as cadeias sobre a rede com o peso molecular  $\bar{M}$  será dada por:

$$r_M = \frac{R_{M-1}}{R} = (1 - \alpha) \alpha^{M-2} = \frac{1}{\bar{M} - 1} \left( \frac{\bar{M} - 2}{\bar{M} - 1} \right)^{M-2}. \quad (4.32)$$

Esta distribuição exponencial do peso molecular é novamente independente do número de coordenação  $q$  e, portanto, idêntica à obtida em uma dimensão [28] para  $q = 2$ .

### 4.3 Resultados e discussões

O modelo de polimerização de equilíbrio foi estudado extensivamente na literatura, mas o foco principal destes estudos foi o seu comportamento crítico, quando  $K_1 \rightarrow 0$  ( $z_e \rightarrow 0$ ), onde o peso molecular médio das cadeias diverge. Aqui, de maneira semelhante ao que em muitos casos foi feito por Dudowicz et al. [26] para um modelo similar, concentramos nossas atenções na região de parâmetros onde o modelo é não-crítico. Os cálculos de Dudowicz foram feitos incluindo polímeros de um só sítio na aproximação de Flory-Huggins, que em muitos casos é equivalente à solução na rede de Bethe. Não é surpresa que ambos os cálculos conduzam a uma distribuição exponencial de pesos moleculares das cadeias. O modelo estudado por Dudowicz et al. é canônico com respeito à densidade de polímeros de um sítio, enquanto o presente modelo é grande canônico com respeito aos monômeros extremos. No limite de polímero, a distribuição de tamanhos dos pesos moleculares mostra em geral uma lei de escala descrita por [29]

$$r_M \approx M^{\gamma-1} \exp(-M), \quad (4.33)$$

no limite de pequena superposição entre cadeias, reduzindo a um decaimento exponencial para grandes superposições. O expoente crítico  $\gamma$  é em geral maior que 1, mas seu valor clássico é 1.

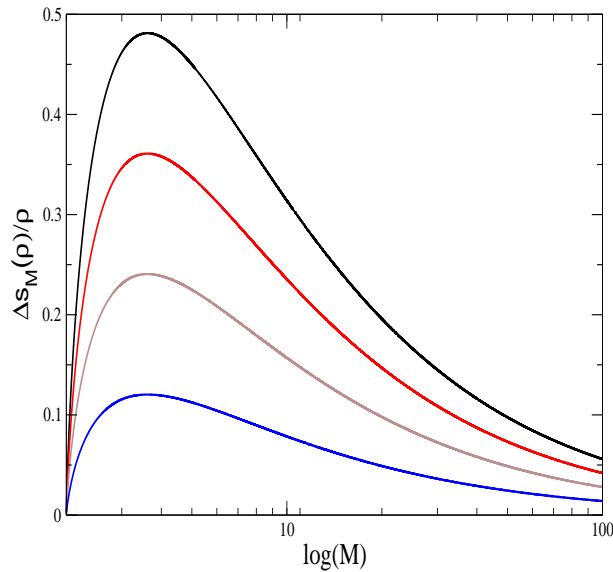


Figura 4.3: Diferença  $\Delta s_{\bar{M}}(\rho)/\rho$  entre as entropias polidispersas e monodispersas como função de  $M$ . O gráfico foi obtido para densidades  $\rho = 0.25$  (linha azul), 0.5 (linha marrom), 0.75 (linha vermelha) e 1 (linha preta).

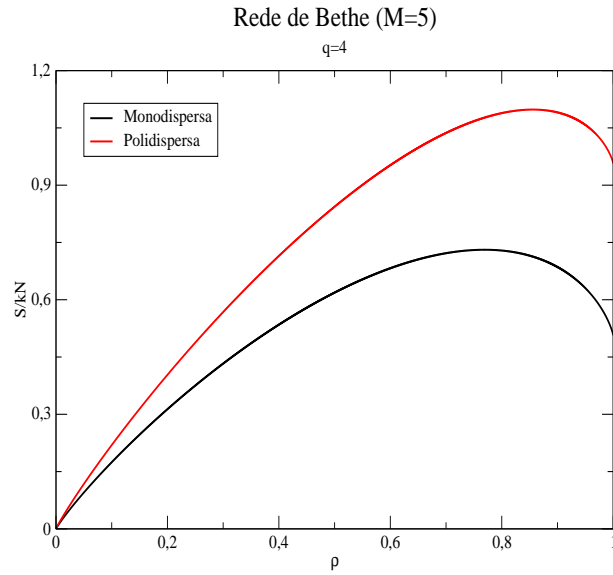


Figura 4.4: Comparação entre a entropia polidispersa  $s_{\bar{M}}(\rho)$  e a entropia monodispersa  $s_M(\rho)$  para uma cadeia de pentâmeros numa rede de Bethe com  $q = 4$ .

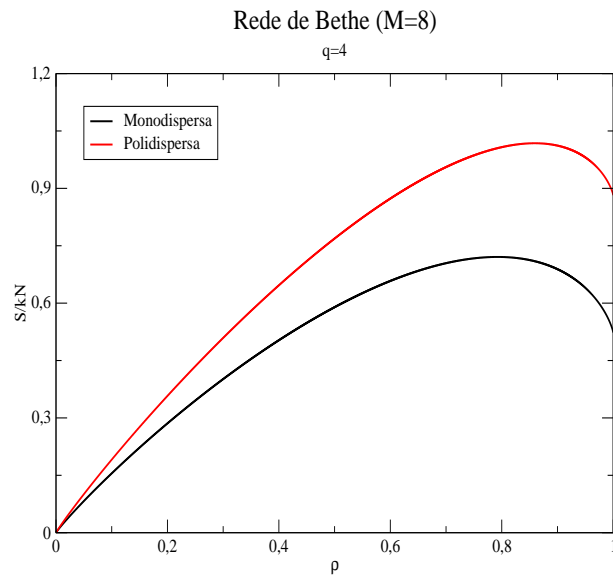


Figura 4.5: Comparação entre a entropia polidispersa  $s_{\bar{M}}(\rho)$  e a entropia monodispersa  $s_M(\rho)$  para uma cadeia de octâmeros numa rede de Bethe com  $q = 4$ .

Uma vez que os cálculos da aproximação de Flory-Huggins [26] e da rede de Bethe [30] deverão conduzir a expoentes clássicos, o decaimento exponencial da distribuição de pesos moleculares é esperado no limite polímero  $\bar{M} \rightarrow \infty$ , mas o decaimento não exponencial seria permitido para  $\bar{M}$  finito. Investigaremos, no próximo capítulo, este decaimento quando o modelo é estudado na rede de Husimi.

Vamos apresentar alguns resultados graficamente. Na figura (4.3), mostramos  $\Delta s_{\bar{M}}(\rho)/\rho$  para diferentes valores de  $M$ , notamos que o valor máximo da entropia de rede cheia ocorre  $\bar{M} = (5 + \sqrt{5})/2 \simeq 3.618$ . Para a entropia de rede cheia, por exemplo, a Eq. (4.18) não implica necessariamente que o seu valor máximo ocorra para tetrâmeros. No caso monodisperso [14] o valor máximo de rede cheia ocorre em octâmeros, cuja essa entropia é dada por:  $s_{M=8}(\rho = 1) = 0.52324$ , enquanto que para o caso polidisperso o valor da entropia de rede cheia ocorre em  $s_{\bar{M}=4.377}(\rho = 1) = 0.96228$ . Nas Figs. (4.4) e (4.5) mostramos o resultado da entropia polidispersa e monodispersa para cadeias de pentâmeros e octâmeros com número de coordenação  $q = 4$  na rede de Bethe. O caso polidisperso, para cadeias de tamanho finito  $\bar{M} > 2$ , será sempre maior que o caso monodisperso.

# Capítulo 5

## Entropia de cadeias polidispersas sobre redes hierárquicas: solução na rede de Husimi

Uma outra maneira de estudarmos propriedades termodinâmicas de modelos em redes regulares é através de sua solução numa rede hierárquica de Husimi [21, 22]. A rede hierárquica de Husimi é construída através de polígonos ligados pelos vértices numa estrutura de árvore de Cayley. Os polígonos podem ter um número de arestas qualquer. Se estamos interessados em encontrar uma aproximação para o modelo sobre uma rede triangular, por exemplo, poderíamos resolver este modelo sobre numa rede de Husimi com três plaquetas triangulares incidentes num vértice, ver Fig. 2.14. A ramificação dos polígonos será igual a  $\sigma$ , e o número de coordenação da rede de Husimi é  $q = 2\sigma + 2$ . Novamente, como foi mencionado no último capítulo, o modelo de polimerização de equilíbrio também pode ser estudado sobre a rede de Husimi.

### 5.1 Solução na rede de Husimi

Vamos considerar o modelo no ensemble grande canônico de cadeias colocadas numa rede. Cada cadeia é formada, como mencionado nos dois últimos capítulos, por monômeros com duas atividades distintas, colocadas sobre os sítios da rede correspondendo a caminhadas lineares auto- e mutuamente excludentes sobre a rede. O peso estatístico de uma configuração particular das cadeias será novamente dado por  $z_i^{N_i} z_e^{N_e}$ , onde  $N_e$  e  $N_i$  são os números de monômeros extremos e internos na configuração, respectivamente, enquanto  $z_e$  e  $z_i$  são as atividades dos dois tipos de monômeros. A função de partição deste modelo sobre uma rede com  $V$  sítios pode ser escrita como:

$$\Xi(z_e, z_i; V) = \sum z_i^{N_i} z_e^{N_e} \Gamma_{GC}(N_i, N_e; V), \quad (5.1)$$



onde  $\Gamma_{GC}(N_i, N_e; V)$  é o número de configurações das cadeias, numa rede com  $V$  sítios, com  $N_i$  monômeros internos e  $N_e$  monômeros extremos à rede. Na Fig. (5.1) uma possível configuração é mostrada.

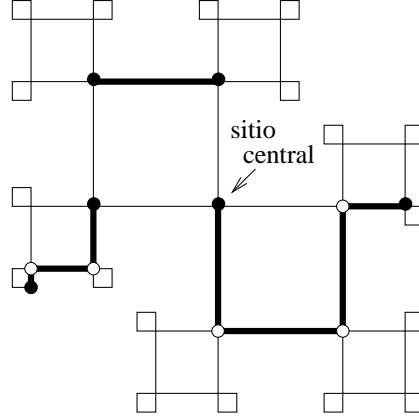


Figura 5.1: Uma configuração de cadeias colocadas sobre uma árvore de Husimi com ramificações de quadrados  $\sigma = 1$ . Monômeros internos são representados por círculos brancos e monômeros extremos representados por círculos pretos. O peso estatístico para esta configuração com três cadeias é  $z_i^5 z_e^6$ .

A densidade de monômeros extremos é  $\rho_e = N_e/V$ , a densidade de monômeros internos é  $\rho_i = N_i/V$  e a densidade total de monômeros será  $\rho = \rho_i + \rho_e$ . As densidades são dadas por

$$\rho_i = \left( \frac{z_i}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z_i} \right) \quad (5.2)$$

e

$$\rho_e = \left( \frac{z_e}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z_e} \right). \quad (5.3)$$

Vamos considerar o modelo sobre uma árvore de Husimi (ou cactus) construída com quadrados. Na Fig. (5.1) temos uma árvore com três gerações de quadrados. A árvore tem uma estrutura hierárquica que permite que muitos modelos de mecânica estatística possam ser resolvidos, de maneira semelhante ao que ocorre na rede de Bethe [20]. Para resolver o modelo sobre a árvore de Husimi, é conveniente considerar sub-árvores com a configuração de sua raiz fixa, com um quadrado conectando à raiz de  $3\sigma$  outras sub-árvores com uma geração a menos. A configuração da duas ligações incidentes sobre o sítio raiz das sub-árvores é fixada e definimos as funções de partição parciais sobre estas sub-árvores para as configurações das raízes fixas. Na Fig. 5.2 mostramos uma dessas sub-árvores. As configurações possíveis das raízes são retradas na Fig. (5.3). A função de partição parcial  $g_0$  corresponde a uma configuração da raiz sem qualquer ligação vinda de cima,  $g_i$  com  $i = 1, 2, 3 \dots$  são as configurações das raízes com uma ligação vinda de

cima, de uma cadeia com  $i$  monômeros já incorporados. Finalmente, a função de partição parcial  $h$  corresponde a uma raiz com duas cadeias incidentes.

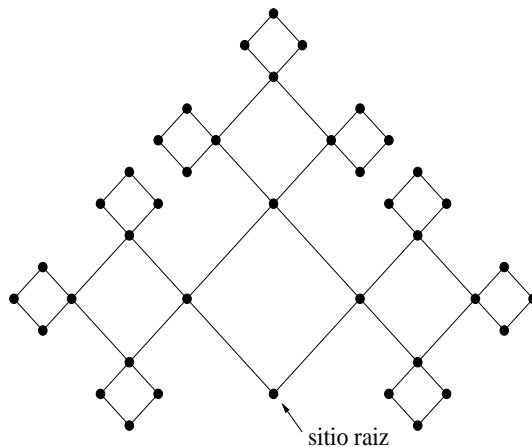


Figura 5.2: Uma sub-árvore de uma rede de Husimi. A rede tem um número de coordenação  $q = 4$  ( $\sigma = 1$ ).

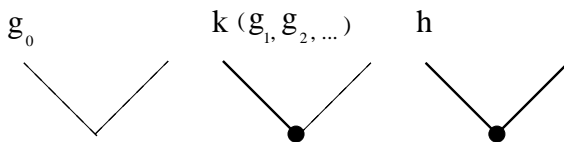


Figura 5.3: Configurações raízes das subárvores.

Será útil definirmos a soma das funções de partição parciais  $g_i$  como:

$$k = \sum_{i=1}^{\infty} g_i. \quad (5.4)$$

Agora iremos obter uma expressão para a função de partição das sub-árvores com  $n+1$  gerações de quadrados. Isto pode ser feito considerando uma operação de conexão de 3 grupos de  $\sigma$  sub-árvores de  $n$  gerações ao novo quadrado raiz. Definiremos aqui as razões das funções de partição parciais:

$$G_i = \frac{g_i}{g_0}, i = 1, 2, \dots \quad (5.5)$$

$$H = \frac{h}{g_0}, \quad (5.6)$$

$$K = \frac{k}{g_0} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} g_i}{g_0} = \sum_{i=1}^{\infty} G_i. \quad (5.7)$$

Nestas relações de recorrência, algumas combinações das funções de partição parciais aparecem repetidamente; então é conveniente definirmos estas combinações

$$a = g_0^\sigma A = g_0^\sigma \left[ 1 + \sigma z_e K + \sigma z_i H + \frac{\sigma(\sigma - 1)z_i K^2}{2} \right], \quad (5.8)$$

$$b = g_0^{2\sigma} B = g_0^{2\sigma} [z_e^2 + 2\sigma z_i z_e K + \sigma^2 z_i^2 K^2], \quad (5.9)$$

$$c = g_0^{3\sigma} C = g_0^{3\sigma} z_i [z_e^2 + 2\sigma z_i z_e K + \sigma^2 z_i K^2], \quad (5.10)$$

onde notamos que  $C = z_i B$ . As relações de recorrência para as razões das funções de partição parciais são:

$$G'_1 = \frac{2z_e(A^2 + B)}{D}, \quad (5.11)$$

$$G'_2 = \frac{2z_i[\sigma(A^2 + B)G_1 + z_e A]}{D}, \quad (5.12)$$

$$G'_3 = \frac{2z_i[\sigma(A^2 + B)G_2 + \sigma z_i A G_1 + z_e z_i]}{D}, \quad (5.13)$$

$$G'_i = \frac{2z_i[\sigma(A^2 + B)G_{i-1} + \sigma z_i A G_{i-2} + z_e z_i G_{i-3}]}{D} \quad (i \geq 4), \quad (5.14)$$

$$H' = \frac{(A + 2z_i)(z_e + \sigma z_i K)^2}{D}, \quad (5.15)$$

onde  $D = A^3 + 2AB + C$ . Somando as relações de recorrência para todos os  $G_i$  obtemos a relação de recorrência para  $K$ :

$$K' = \frac{2(z_e + \sigma z_i K)(A^2 + B + z_i A + z_i^2)}{D}. \quad (5.16)$$

No limite termodinâmico, o comportamento do modelo será descrito pelos valores de ponto fixo  $H' = H$  e  $K' = K$  do par de relações de recorrência (5.15) e (5.16). Devido à não-linearidade das equações não é possível obter para os valores de ponto fixo  $H(z_i, z_e; \sigma)$  e  $K(z_i, z_e; \sigma)$  uma expressão analítica fechada, mas em geral é simples obtê-lo numericamente. Dois casos particulares podem ser considerados para estas duas expressões. O primeiro caso é quando fazemos o limite de ( $z_i \rightarrow 0$ ) que é o problema de dímeros e o segundo caso é quando fazemos o limite de ( $z_e \rightarrow 0$ ) (caso polímero). Nestes limites estas relações de recorrência reduzem-se aos resultados já obtidos por Stilck e Oliveira (1990) [14]. Uma vez que os valores dos pontos fixos  $H$  e  $K$  sejam encontrados,

podemos determinar as razões  $G_1, G_2, \dots$  usando as equações acima. A função de partição do modelo sobre a árvore de Husimi pode então ser obtida considerando a operação de conexão de  $\sigma + 1$  sub-árvores ao sítio central que leva a:

$$\Xi = g_0^\sigma [1 + yH + xK + \frac{\sigma}{2}yK^2]. \quad (5.17)$$

onde  $x = z_e(\sigma + 1)$  e  $y = z_i(\sigma + 1)$ .

Não estamos aqui interessados na solução do modelo sobre toda a árvore de Husimi, que esperamos ter um comportamento muito diferente do comportamento sobre redes regulares, e então concentraremos nossa atenção sobre o comportamento no sítio central da árvore (rede de Husimi). Obtemos as densidades de monômeros extremos e internos no sítio central, que são:

$$\rho_e = \frac{z_e}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z_e} = \frac{xK}{1 + yH + xK + \frac{\sigma}{2}yK^2}, \quad (5.18)$$

e

$$\rho_i = \frac{z_i}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z_i} = \frac{yH + \frac{\sigma}{2}yK^2}{1 + yH + xK + \frac{\sigma}{2}yK^2}. \quad (5.19)$$

A entropia por sítio  $s(\rho_e, \rho_i)$  como função destas atividades pode ser obtida a partir das relações:

$$\ln(z_e) = - \left( \frac{\partial s}{\partial \rho_e} \right)_{\rho_i}, \quad (5.20)$$

e

$$\ln(z_i) = - \left( \frac{\partial s}{\partial \rho_i} \right)_{\rho_e}. \quad (5.21)$$

Para integrar essas equações de estado, reescrevemos as Eqs. (5.18) e (5.19) como:

$$x = \frac{\rho_e}{(1 - \rho_e - \rho_i)K}, \quad (5.22)$$

$$y = \frac{2\rho_i}{(1 - \rho_e - \rho_i)(\sigma K^2 + 2H)}. \quad (5.23)$$

Então podemos obter a entropia, calculando a integral

$$s(\rho_i, \rho_e) = - \int_0^{\rho_e} \ln z_e(\rho, 0) d\rho - \int_0^{\rho_i} \ln z_i(\rho_e, \rho) d\rho. \quad (5.24)$$

A primeira integral pode ser calculada analiticamente, pois no limite de dímeros as equações de ponto fixo são exatamente solúveis. Os resultados para os casos particulares de dímeros, polímeros e cadeias de tamanho fixo (caso monodisperso) finitas podem ser vistas em detalhe no Apêndice C. No caso geral, a segunda integral é calculada numericamente.

## 5.2 Distribuição de tamanhos

Finalmente, podemos encontrar a distribuição de tamanhos das cadeias polidispersas. A probabilidade  $r_M$  de encontrar uma cadeia com  $M$  monômeros entre todas as cadeias, é dada por:

$$r_M = \frac{G_{M-1}}{K}. \quad (5.25)$$

Esta probabilidade pode ser calculada numericamente para o ponto fixo, sendo o valor de  $K$  dado pela Eq. (5.16), com  $K' = K$ .

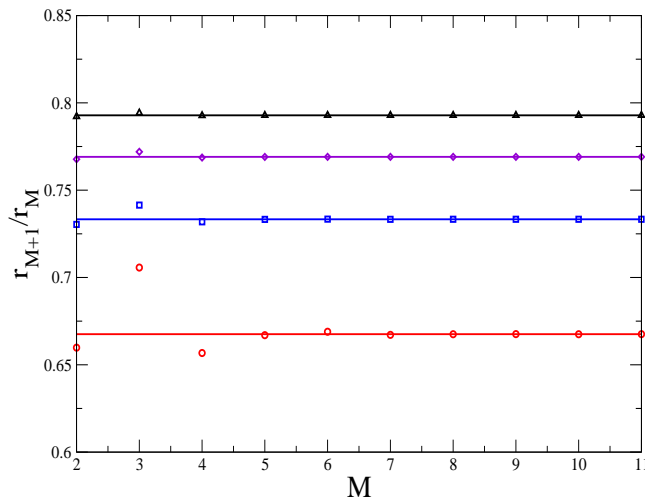


Figura 5.4: Razões das probabilidades de encontrar cadeias com pesos moleculares  $M$  sucessivos sobre a rede de Husimi como função do peso molecular médio. Curvas para  $q = 4, 6, 8, 10$  são mostradas, os resultados inferiores (círculos) correspondem a  $q = 4$  e os superiores são para  $q = 10$ . Os cálculos foram feitos para  $z_i = z_e = 1$ . As linhas coloridas são estas razões obtidas pela solução na rede de Bethe.

Como podemos notar na Fig. (5.4), onde as razões  $r_{M+1}/r_M$  são mostradas como função de  $M$ , para pequenos valores de  $M$  comparados com 4 as distribuições dos pesos moleculares não são exponenciais. Entretanto, para  $M \gg 4$  um comportamento exponencial aparece. O valor 4 corresponde ao tamanho da única trajetória fechada sobre a rede que consideramos neste problema. Novamente, notamos que os desvios do comportamento exponencial são maiores para pequenos valores de  $q$ . Quando  $q$  cresce os resultados se aproximam do comportamento exponencial para todos os valores de  $M$ , como encontrado na rede de Bethe.

O valor assintótico dessa razão para grandes valores de  $M$  pode ser encontrado assumindo um decaimento exponencial desta probabilidades para os valores do ponto fixo des-

tas razões das funções de partição parciais  $G_i$ , para  $i > 3$  nas Eqs. (5.14). Quando  $M \gg 1$  temos que:  $G_M = \alpha\beta^M$  e  $G_{M+1} = \alpha_1 G_M + \alpha_2 G_{M-1} + \alpha_3 G_{M-2}$ , com  $\alpha_1 = 2z_i\sigma(A^2+B)/D$ ,  $\alpha_2 = 2z_i^2\sigma A/D$  e  $\alpha_3 = 2z_e z_i^2/D$ , com a razão de probabilidades  $\beta$  dada por:

$$\beta = \frac{r_{M+1}}{r_M} = \frac{\alpha_1\beta^M + \alpha_2\beta^{M-1} + \alpha_3\beta^{M-2}}{\alpha\beta^M}, \quad (5.26)$$

que conduz a uma equação para a razão limite  $\beta = \lim_{M \rightarrow \infty} r_{M+1}/r_M$  dada por:

$$\beta^3 - \frac{2\sigma z_i}{D}[(A^2 + B)\beta^2 + z_i A\beta + z_i^2] = 0, \quad (5.27)$$

A solução física para esta equação é então dada expressão

$$\beta = \frac{x_2}{3x_1} + \frac{2(3x_1x_3 + x_2^2)}{2x_2\lambda} + \frac{\lambda}{6x_1}, \quad (5.28)$$

onde

$$\lambda = 3x_1[36x_1x_2x_3 + 108x_1^2 + 8x_2^3 + 12[12(x_2^3 - x_1x_3^3) - 3(x_2x_3)^2 + 54x_1x_2x_3 + 81x_1^2]^{\frac{1}{2}}x_1]^{\frac{1}{3}}, \quad (5.29)$$

com

$$x_1 = \frac{A^3 + 2AB + C}{2\sigma z^3} \quad (5.30)$$

$$x_2 = \frac{A^2 + B}{z^2}, \quad (5.31)$$

e

$$x_3 = \frac{A}{z}, \quad (5.32)$$

sendo  $A$ ,  $B$  e  $C$  definido pelas combinações lineares (5.8), (5.9) e (5.10). Na Fig. (5.5) mostramos  $\Delta\alpha = \beta^B - \beta^H$ , para  $z_e = z_i = 1$ , a diferença dos expoentes de decaimento exponencial nas duas redes hierárquicas,  $\beta^B$  (Bethe) e  $\beta^H$  (Husimi) como função do número de coordenação  $q$ . É fácil notar que, para  $q \rightarrow \infty$  (resultado de Campo Médio) o valor de  $\beta^B$  e  $\beta^H$  se tornam idênticos.

Como mencionamos acima, a solução deste modelo sobre a rede de Bethe conduz a um decaimento exponencial para qualquer valor de peso molecular  $M$ ,  $\beta_B = (\bar{M} - 2)/(\bar{M} - 1)$  [30]. Encontramos uma solução sobre a rede de Husimi, onde o expoente de decaimento assintótico para grandes valores de  $M$  ( $\beta^H$ ) em geral será uma função de  $\bar{M}$ ,  $\sigma$  e  $\rho$ . Isto pode ser visto analiticamente no limite em que estas atividades são pequenas. Expandindo as relações de recorrência até a menor ordem não nula de  $z_e$  e  $z_i$ , temos:

$$H' = (z_e + \sigma z_i K)^2 \quad (5.33)$$

$$K' = 2(z_e + \sigma z_i K) \quad (5.34)$$

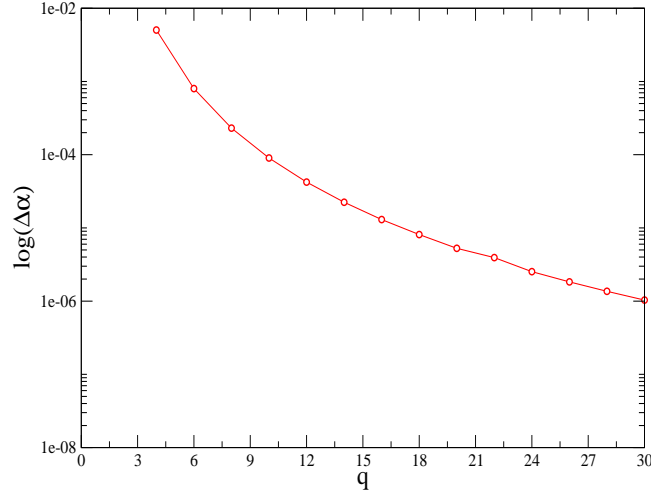


Figura 5.5: Comparando a diferença entre as distribuições de probabilidade na rede de Husimi para  $M \gg 1$  e a exponencial numa rede de Bethe.

Com isso, é fácil então encontrarmos os valores de ponto fixo até a menor ordem não nula obtendo  $K^* = 2z_e$  e  $H^* = z_e$ , e os correspondentes valores do peso molecular médio  $\bar{M} = 2 + (1 + 2\sigma)z_i$  e a densidade total de monômeros  $\rho = 2(\sigma + 1)z_e$ . A solução aproximada da Eq. (5.27) para o decaimento exponencial no limite de pequenas atividades é  $\beta_H = 2\sigma z_i$ , que pode ser combinada com a expressão de  $\bar{M}$  acima conduzindo para:

$$\beta_H = \frac{2\sigma}{1 + 2\sigma}(\bar{M} - 2). \quad (5.35)$$

Observamos que nesse limite  $\beta_H$  não pode ser escrito apenas como função de  $\bar{M}$ . Por outro lado, efetuando a mesma expansão na solução do problema na rede de Bethe encontramos  $\beta_B = \sigma' z_i$ , onde  $\sigma'$  é a ramificação nesta rede e devemos lembrar que se as duas redes têm o mesmo número de coordenação  $\sigma' = 2\sigma + 1$ . Assim, como esperado, os dois resultados são equivalentes quando  $\sigma \gg 1$ .

### 5.3 Resultados e discussões

Calculando a segunda integral na Eq. (5.24) numericamente, obtemos alguns resultados mostrados nas Figs. (5.6) e (5.7).

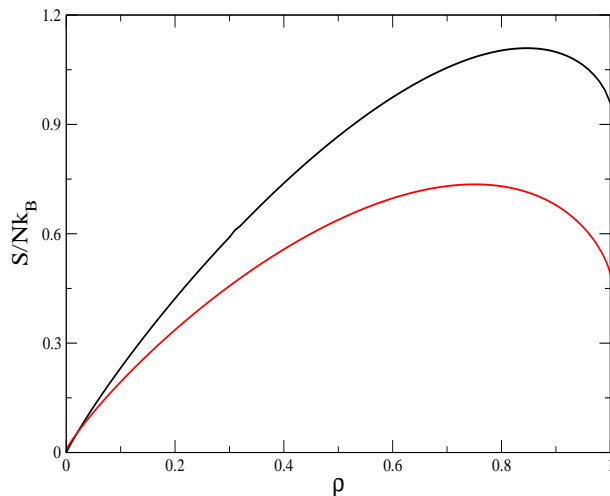


Figura 5.6: Entropia para cadeias monodispersas com  $M = 4$  e cadeias polidispersas  $\bar{M} = 4$  sobre uma rede de Husimi com  $q = 4$  ( $\sigma = 1$ ), como densidade de monômeros da rede. A curva inferior (linha vermelha) corresponde ao caso monodisperso.

Tabela 5.1: Entropia de rede cheia na rede de Bethe e Husimi para  $q = 4$ . Resultados para cadeias monodispersas (m) e polidispersas (p). Os dados para o caso monodisperso são tirados da referência [14] e discutidas em detalhe no Apêndice C e o caso de cadeias polidispersas sobre a rede de Bethe são discutidas no capítulo anterior [30].

$M$	Bethe (m)	Husimi (m)	Bethe (p)	Husimi (p)
2	0.26162	0.26743	0.26162	0.26743
3	0.42284	0.41295	0.88486	0.88521
4	0.48166	0.48951	0.95902	0.95893
5	0.50669	0.50888	0.95653	0.95616
6	0.51349	0.51265	0.93476	0.92905
7	0.52217	0.52284	0.90831	0.90720
$\infty$	0.4055	0.4090	0.4055	0.4090



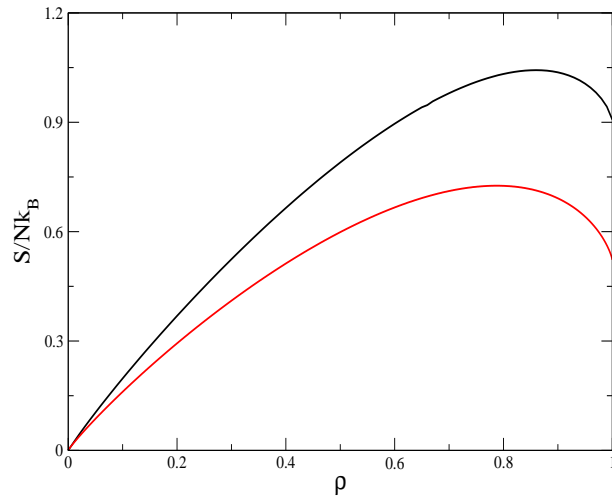


Figura 5.7: Entropia para cadeias monodispersas com  $M = 7$  e cadeias polidispersas  $\bar{M} = 7$  sobre uma rede de Husimi com  $q = 4$  ( $\sigma = 1$ ), como densidade de monômeros da rede. A curva inferior (linha vermelha) corresponde ao caso monodisperso.

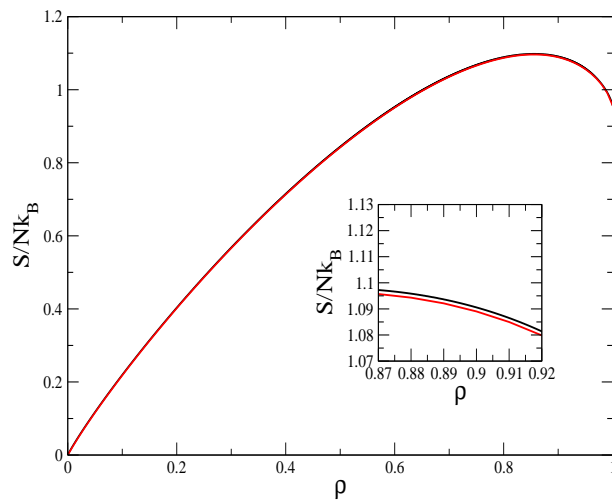


Figura 5.8: Entropia de cadeias polidispersas na aproximação de Bethe (linha preta) e Husimi (linha vermelha). O caso  $\bar{M} = 5$  é ilustrado aqui, com  $q = 4$  ( $\sigma = 1$ ).

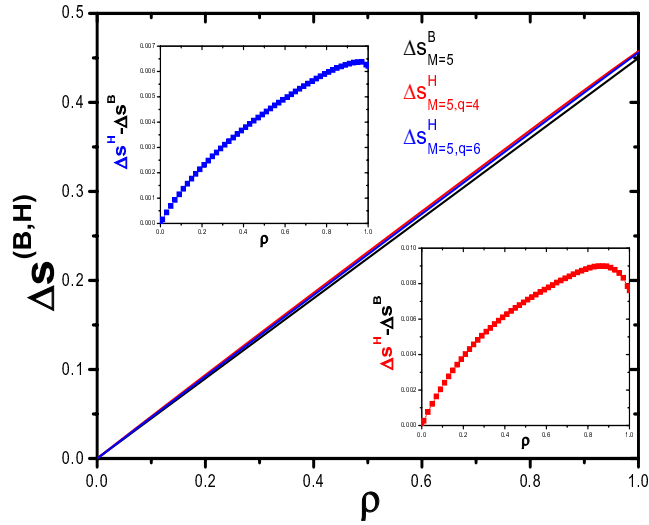


Figura 5.9: Curva da diferença entre as entropias monodispersas e polidispersas como função da densidade nas redes Bethe (linha preta) e de Husimi  $q = 4$  (linha vermelha) e  $q = 6$  (linha azul) para  $\bar{M} = M = 5$ .

É conveniente comparar nossos resultados com o caso monodisperso e considerar a entropia por sítio como função da densidade total de monômeros  $\rho = \rho_i + \rho_e$  e o peso molecular médio  $\bar{M} = 2\rho/\rho_e$  fixo. Como esperado, no caso polidisperso a entropia é maior para  $M > 2$ , devido às flutuações nos pesos moleculares. Também, notamos que estes resultados são muito próximos dos valores oriundos da solução do problema da rede de Bethe [30] como mostra a Fig. 5.8. Na rede de Husimi  $\Delta s^H(\rho, M, q)$  e não linear em  $\rho$ , enquanto que na rede de Bethe  $\Delta s^B(\rho, M)$  como mostra a Fig. 5.9.

Na tabela (5.1) apresentamos dados para a entropia de rede cheia  $s(\rho = 1)$ . Se compararmos os resultados da rede de Bethe e das soluções da rede de Husimi as diferenças são muito pequenos, mas, em geral, ambos ainda estão longe dos valores mais precisos para a rede quadrada, quando estes estão disponíveis (Caso monodisperso). Para dímeros ( $M = 2$ ), o valor exato sobre a rede quadrada é conhecida [12, 13] ( $s_2 = G/\pi \approx 0.29156$ ,  $G$  é a constante de Catalan). Neste caso, o valor sobre a rede de Bethe é 10% menor e da rede de Husimi é 8% menor que o resultado exato. A entropia no caso monodisperso para cadeias de tamanho  $M > 2$  calculadas sobre as redes de Bethe e Husimi é sempre maior que as estimativas obtidas pelos cálculos da matriz de transferência para a rede quadrada [18]. Notamos também, nos nossos resultados, que a diferença entre os valores da entropia sobre as redes de Bethe e Husimi é sempre decrescente como função do número de coordenação, como é esperado.

## Capítulo 6

# Entropia de cadeias polidispersas dirigidas numa rede quadrada

Nos dois últimos capítulos discutimos alguns aspectos da determinação da entropia para um gás de  $M$ -meros sobre redes hierárquicas. Estes  $M$ -meros são cadeias flexíveis e nos limitamos a tratar do caso onde não existem interações atrativas entre os monômeros considerando, também, o vínculo de volume excluído, isto é, cada sítio só pode ser ocupado por um único monômero.

O interesse em estudarmos as grandezas termodinâmicas destes modelos supondo que as cadeias estejam colocadas sobre uma rede bidimensional regular reside no fato de que este é um bom modelo para polímeros adsorvidos na interface de dois líquidos imiscíveis ou em uma superfície sólida. Vamos aqui, também, considerar o problema de cadeias polidispersas onde  $z_e = \exp(\mu_e/k_B T)$  é a fugacidade de monômeros extremos da cadeia e  $z_i = \exp(\mu_i/k_B T)$  é a fugacidade de monômeros internos. Um dos modelos mais utilizados para tratar este problema é o de cadeias auto-excludentes (SAW's), devido ao fato destas cadeias serem flexíveis e terem uma repulsão de curto alcance (volume excluído).

O modelo clássico de cadeias auto-repulsivas ou caminhadas auto-excludentes tem sido usado por décadas como aproximação para as propriedades termodinâmicas de equilíbrio para polímeros lineares em soluções diluídas. Do início da década de 80 até o presente momento, vários modelos de caminhadas foram discutidos. Um desses modelos é a caminhada auto-excludente verdadeira *True Self-Avoiding Walk* (TSAW) como problema de um viajante com passos aleatórios, de maneira que ao escolher o próximo passo as probabilidades decaem exponencialmente com o número de vezes em que o sítio de destino foi visitado [31]. Os expoentes críticos e a dimensionalidade crítica superior também foram discutidos para este modelo [32].

Um outro modelo de crescimento de polímeros é a caminhada de crescimento cinético *Kinetic Growth Walk* (KGW) [33]. Nele, o caminhante escolhe o próximo sítio apenas entre aqueles ainda não visitados e com a mesma probabilidade para cada um. A condição de volume excluído não é violada neste modelo. A caminhada auto-excludente de crescimento

indefinido *Indefinitely Growing Self-Avoiding Walk* (IGSAW) [34] também é um modelo de polímeros lineares onde a condição de volume excludente não pode ser violada. Estas caminhadas são de fato auto-excludentes, o algoritmo que determina seu crescimento faz com que “becos sem saída” sejam evitados, permitindo assim o crescimento indefinido das caminhadas. Um excelente modelo cinético para investigar o comportamento de escala de homopolímeros lineares é a caminhada de crescimento com interações *Interacting Growth Walk* (IGW) que é um algoritmo proposto para a geração de configurações de polímeros longos na rede [35]. Neste capítulo, obteremos a entropia de cadeias polidispersas dirigidas sobre uma rede quadrada, usando a técnica da matriz de transferência.

## 6.1 Definição do modelo: Caminhadas dirigidas - *Directed Walks* (DW)

A fim de estudar as características geométricas de polímeros (seu tamanho e forma; por exemplo), uma cadeia de  $M$  monômeros é representado por uma linha constituída por  $M - 1$  segmentos. Por conveniência matemática, as configurações de uma caminhada serão consideradas sobre uma rede regular  $d$ -dimensional. Na sua versão mais simples, esta aproximação para polímeros é o que chamamos de caminhadas aleatórias ou gaussianas, isto é, uma sucessão de  $M - 1$  passos é iniciada em algum ponto de origem e atinge um ponto final arbitrário. Na Fig. 6.1, mostramos alguns tipos de caminhadas sobre uma rede quadrada, com os passos sucessivos marcados pelos números. Dependendo do modelo, restrições nas caminhadas podem ser impostas na rede quadrada.

Para uma caminhada Gaussiana (ver Fig. 6.1a) os passos nas direções  $\pm x$  e  $\pm y$  são sempre permitidos, podendo a caminhada retornar pelo sentido contrário de qualquer uma das direções. Na caminhada auto-excludente (SAW) todas as direções são permitidas, mas não é possível voltar a um sítio já visitado. A partir da caminhada auto-excludente, Fig. 6.1b, podemos introduzir outras restrições quanto à caminhada. Com estas restrições, a caminhada dirigida (Directed Walk-DW) é obtida. As Figs. 6.1c e 6.1d mostram dois tipos de caminhadas dirigidas sobre uma rede quadrada: a Fig. 6.1c apresenta uma caminhada dirigida em que o passo  $-x$  não é permitido sendo chamada de caminhada parcialmente dirigida (PDSAW), enquanto que na Fig. 6.1d ambos os passos nas direções  $-x$  e  $-y$  são excluídos chamada de caminhada completamente dirigida (FDSAW).

Modelos de caminhadas dirigidas de polímeros têm sido estudados desde o final da década de 80 [36]. Um modelo de adsorção de polímeros com caminhadas parcialmente dirigidas sobre uma rede quadrada semi-finita foi estudado por Veal et al. [37], sendo calculado o seu diagrama de fases com interações entre os primeiros vizinhos. Neste mesmo problema, o cálculo exato dos parâmetros termodinâmicos da transição de colapso de polímeros com caminhadas parcialmente dirigidas e com interações atrativas entre os primeiros vizinhos também foi obtido [38]. Recentemente, um modelo particular para a transição de colapso de um polímero com caminhadas parcialmente dirigidas foi estu-

dado por Owczarek e Prellberg [39]. Eles demonstraram que enquanto a caminhada for completamente flexível uma transição de fases de segunda ordem é observada e uma vez introduzida a rigidez na caminhada a transição de colapso torna-se de primeira ordem.

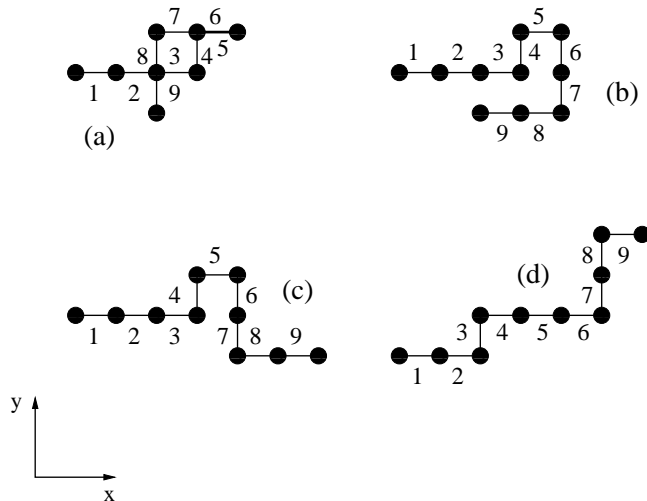


Figura 6.1: Nove passos sobre uma rede quadrada: (a) Gaussiana (não auto-excludente); (b) auto-excludente (SAW); parcialmente dirigidas (PDSAW); (d) completamente dirigida (FDSAW).

### 6.1.1 Determinação da entropia

Nas discussões dos dois últimos capítulos partimos de uma equação fundamental que descreve o comportamento da entropia de cadeias polidispersas como função da densidade total de monômeros colocados sobre redes hierárquicas, sendo a polidispersividade atribuída a um modelo estudado por des Cloizeaux [40].

Vamos considerar um modelo de cadeias polidispersas sobre uma rede quadrada. As cadeias lineares são definidas como caminhadas parcialmente dirigidas, Fig. 6.1c, com os monômeros localizados sobre os sítios da rede. Se considerarmos o modelo definido sobre uma tira de largura  $L$  e comprimento  $y$ , com condições de contorno periódicas em ambas as direções, veremos abaixo que podemos definir uma matriz de transferência para este modelo unidimensional, de maneira que a função grande canônica do modelo será:

$$\Xi(N_e, N_i; V) = Tr(\mathcal{T})^y, \quad (6.1)$$

onde  $\mathcal{T}$  é a matriz de transferência. No limite termodinâmico o potencial grande canônico por sítio é

$$\phi = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\Phi(N_e, N_i)}{V} = - \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{V} \ln[\Xi(N_e, N_i; V)], \quad (6.2)$$

onde  $V = Ly$  é o número de sítios da rede.

Uma vez que a matriz de transferência  $\mathcal{T}$  é obtida, o potencial grande canônico do modelo sobre as tiras no limite termodinâmico está relacionado ao maior autovalor  $\lambda$  desta matriz. Portanto, podemos obter a entropia adimensional por sítio calculando a derivada parcial de  $\Phi$  com respeito à temperatura e assim definirmos a entropia,

$$\begin{aligned} s(\rho_e, \rho_i) &= \frac{S}{Vk_B} = \frac{\ln \Xi}{V} + \frac{T}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} = \frac{\ln \lambda_1}{L} + \frac{T}{L} \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial T} \\ &= \frac{\ln \lambda}{L} - \ln(z_e) \left( \frac{z_e}{\lambda L} \frac{\partial \lambda}{\partial z_e} \right) - \ln(z_i) \left( \frac{z_i}{\lambda L} \frac{\partial \lambda}{\partial z_i} \right), \end{aligned} \quad (6.3)$$

onde os termos entre parênteses são as densidade de monômeros extremos e internos respectivamente com o peso molecular médio definido por  $\bar{M} = 2(\rho_e + \rho_i)/\rho_e$ .

### 6.1.2 Definição da matriz de transferência

Consideremos uma tira de largura  $L$  sobre uma rede quadrada no plano  $(x, y)$ , com  $1 \leq x \leq L$  e  $-\infty \leq y \leq \infty$  e condições de contorno periódicas em ambas as direções. A matriz de transferência pode ser construída para o problema, a partir do algoritmo de Derrida [24] para cadeias infinitas em tiras. Consideramos a operação de dar um passo na direção vertical no sentido positivo, que adiciona  $L$  novos sítios à rede, como ilustra a Fig. 6.2. Definimos a configuração do sistema na linha de referência (LR) indicada na Fig. 6.2 antes desse passo indicando se cada ligação está conectada a um monômero abaixo ou não. Assim, teremos  $2^L$  configurações possíveis.

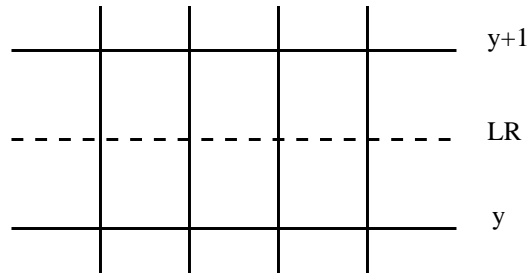


Figura 6.2: Segmento de uma linha  $y$  ligada a uma linha  $y + 1$  separadas por uma linha de referência (LR).

Podemos contruir então a matriz de transferência  $\mathcal{T}$  definindo três vetores. O vetor das ligações verticais incidentes, que representamos por  $|v_i\rangle$  com  $L$  componentes, o vetor  $|v_h\rangle$

que indica as ligações horizontais entre os monômeros e o vetor  $|v_c\rangle$  que indica as ligações verticais de saída de cada conjunto de  $L$  sítios. As  $L$  componentes dos vetores assumem os valores 1 ou 0 para os casos de haver uma ligação polimérica na aresta ou não. Como um exemplo, podemos considerar uma cadeia polidispersa colocada sobre uma tira de largura  $L = 2$ , como pode ser visto na Fig. 6.3. Consideramos aqui  $|v_i\rangle = |v_c\rangle = |00\rangle$ , verificando todas as possíveis configurações compatíveis de  $|v_h\rangle$ . Para este caso não é possível termos o estado  $|v_h\rangle = |11\rangle$ , pois teríamos um anel.

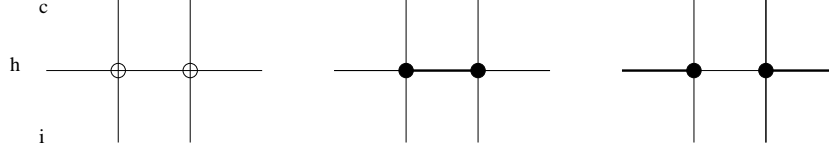


Figura 6.3: Uma configuração de cadeias colocadas sobre uma rede quadrada de largura  $L = 2$ . O elemento de matriz correspondente é:  $1 + 2z_e^2$

Para  $L = 2$  temos os seguintes estados:  $|00\rangle = |1\rangle$ ,  $|01\rangle = |2\rangle$ ,  $|10\rangle = |3\rangle$  e  $|11\rangle = |4\rangle$ . Então, para este caso ( $L = 2$ ), a matriz de transferência é dada por:

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} 1 + 2z_e^2 & z_e(1 + 2z_i) & z_e(1 + 2z_i) & z_e 2 \\ z_e(1 + 2z_i) & z_i & z_e^2 + 2z_i^2 & z_e z_i \\ z_e(1 + 2z_i) & 2z_i^2 + z_e^2 & z_i & z_i z_e \\ z_e^2 & z_i z_e & z_i z_e & z_i^2 \end{pmatrix}. \quad (6.4)$$

No entanto, existe uma maneira muito mais eficiente de calcularmos a matriz de transferência. Usaremos a simetria de grupo rotacional,  $C_L$ , para cada largura  $L$  com  $2^L$  estados. Com estes estados não simetrizados, podemos obter novos estados simetrizado dado por:  $|1\rangle = |1\rangle$ ,  $|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |3\rangle)$  e  $|3\rangle = |4\rangle$ . Então, podemos obter o bloco simétrico da matriz de transferência com os novos estados  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  e  $|3\rangle$ . Para  $L = 2$  temos que o bloco é dado por:

$$\mathcal{T}_S = \begin{pmatrix} 1 + 2z_e^2 & 2(z_e + 2z_i z_e) & z_e^2 \\ z_e + 2z_i z_e & z_e^2 + 2z_i^2 + z_i & z_i z_e \\ z_e^2 & 2z_i z_e & z_i^2 \end{pmatrix}. \quad (6.5)$$

Não é difícil desenvolver um algoritmo para as etapas envolvidas no processo de construção da matriz. O maior problema consiste na restrição da memória e do tempo computacional, que definem um limite superior para as larguras que podem ser estudadas. A matriz de transferência gerada pelo programa é colocada num arquivo. Vemos na Fig. 6.4 que o número de linhas desse arquivo cresce exponencialmente com  $L$ . Os tempos computacionais para construir uma matriz sem e com simetria serão:  $L = 5$  (4 min); ( $\simeq 2s$ ),  $L = 8$  (próximo de 7 horas); ( $\simeq 3$  min) and  $L = 11$  (próximo de 4 dias); (em torno de 1 hora e 20 min).

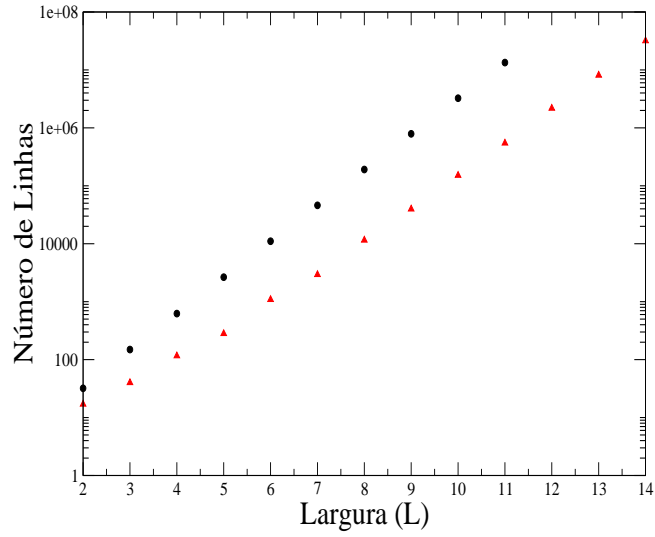


Figura 6.4: Número de linhas da matriz: sem (círculo preto) e com simetria (triângulo vermelho).

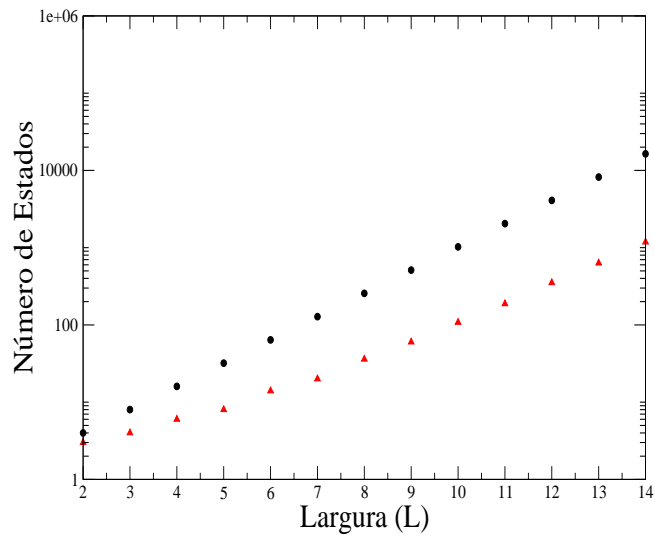


Figura 6.5: Número de estados da matriz: sem (círculo preto) e com simetria (triângulo vermelho).



A partir da largura  $L = 12$ , a matriz não simetrizada já não pode ser obtida devido aos limites de memória. Na Fig. 6.5 mostramos o número de estados obtidos sem e com simetria de rotação.

### 6.1.3 Matriz de transferência e o teorema de Perron-Frobenius

Para matrizes finitas existe um teorema, denominado teorema de Perron-Frobenius que assegura, quando a matriz possui todos os elementos positivos definidos, que seu maior autovalor não é degenerado [41]. A prova deste teorema pode ser feita numa forma não muito rigorosa da seguinte maneira: considere que  $\lambda_1$  é o maior autovalor de uma matriz  $\mathcal{T}$ , cujo os elementos são todos positivos. Associado a este autovalor temos o autovetor não nulo  $|s\rangle$ , tal que

$$\mathcal{T}|s\rangle = \lambda_1|s\rangle, \quad (6.6)$$

sendo que este autovetor é devidamente normalizado,  $\langle s|s\rangle = 1$ .

Consideramos então que alguma das componentes de  $|s\rangle$  seja negativa. Isto possibilitaria que  $\lambda$  não seja o maior autovalor, pois poderíamos escolher um outro autovetor  $|s'\rangle$  cujas componentes fossem iguais ao módulo das componentes de  $|s\rangle$  e associado a ele um novo autovalor  $\lambda'_1 = \langle s'|\mathcal{T}|s'\rangle$  maior que  $\lambda_1$ , uma vez que todos os elementos de  $\mathcal{T}$  são positivos. Note que  $\langle s'|s'\rangle$  continua sendo unitário. Como em nossa hipótese inicial, consideraremos  $\lambda$  como sendo o maior autovalor de  $\mathcal{T}$  então não pode ser verdade que  $|s\rangle$  tenha qualquer componente negativa. Além disso  $|s\rangle$  não pode ter qualquer componente nula. Escrevendo a equação de autovalores num sistema linear em que  $n$  é a dimensão da matriz  $|s\rangle$ , temos

$$\begin{aligned} t_{11}s_1 + t_{12}s_2 + \dots + t_{1i}s_i + \dots + t_{1n}s_n &= \lambda_1 s_1 \\ t_{21}s_1 + t_{22}s_2 + \dots + t_{2i}s_i + \dots + t_{2n}s_n &= \lambda_1 s_2 \\ &\vdots \\ t_{i1}s_1 + t_{i2}s_2 + \dots + t_{i,i-1}s_{i-1} + t_{i,i+1}s_{i+1} + \dots + t_{in}s_n &= \lambda_1 s_i \\ &\vdots \\ t_{n1}s_1 + t_{n2}s_2 + \dots + t_{ni}s_i + \dots + t_{nn}s_n &= \lambda_1 s_n \end{aligned} \quad (6.7)$$

Supondo que a componente  $s_i$  fosse nula, então uma destas equações seria,

$$t_{i1}s_1 + t_{i2}s_2 + \dots + t_{i,i-1}s_{i-1} + t_{i,i+1}s_{i+1} + \dots + t_{in}s_n = 0. \quad (6.8)$$

Lembrando que todos os elementos de  $\mathcal{T}$  são estritamente positivos e que nenhum elemento de  $|s\rangle$  é negativo, então a única solução para Eq. (6.8) seria se  $|s\rangle \equiv 0$ , o que contradiz a nossa hipótese inicial de que o auto-vetor era não nulo.

Como todas as componentes de  $|s\rangle$  são positivas definidas então não pode existir outro autovetor  $|s'\rangle$  associado ao mesmo autovalor  $\lambda_1$ , pois  $|s\rangle$  e  $|s'\rangle$  deveriam ser, necessariamente, ortogonais, o que é impossível com autovetores cujas componentes são todas não nulas. Desta forma o maior autovalor de  $\mathcal{T}$  é não degenerado, como assegura o teorema de Perron-Frobenius.

O fato de não existir degenerescência do maior autovalor assegura a analiticidade da energia livre e conseqüentemente a ausência de uma transição de fases. Esta afirmação pode ser entendida se imaginarmos uma dependência de  $\lambda$  com a temperatura, como ilustramos na Fig. 6.6

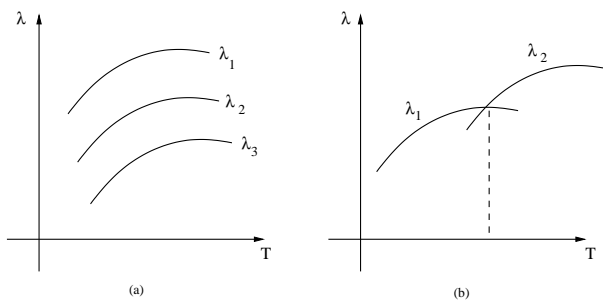


Figura 6.6: Comportamento de autovalores para o caso não-degenerado e degenerado.

Para o caso em que o autovalor é não degenerado em qualquer temperatura, como em 6.6a, a energia livre é definida unicamente por  $\lambda_1$  e não possuirá descontinuidades em si mesma ou em quaisquer de suas derivadas. No caso 6.6b, onde para uma certa temperatura os valores de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  coincidem, a energia livre pode apresentar uma descontinuidade em sua primeira derivada ocasionando uma transição de fases, uma vez que a partir de uma certa temperatura crítica o maior autovalor passa a ser  $\lambda_2$ .

Se a matriz não obedece às hipóteses do teorema de Perron-Frobenius, o autovalor dominante pode ser degenerado e uma transição de fases é possível. Não é este o caso do modelo que estamos estudando, ao menos quando  $z_e$  é finito. Este é exatamente o caso que trataremos, pois nosso modelo de gás de  $\bar{M}$ -meros possui matrizes com elementos nulos, o que gera a degenerescência em seu maior autovalor. Apesar disso, este sistema não apresenta transições para qualquer cadeia finita, devido à ausência de uma interação atrativa entre os monômeros.

## 6.2 Hipótese de escala para tamanhos finitos (*finite-size scaling*)

Sempre que desejamos fazer uma conexão entre o formalismo da mecânica estatística com a termodinâmica é preciso tomar o limite em que o volume  $V$  do sistema e o número

de partículas  $N$  se aproximem do infinito, com a densidade  $\rho = N/V$  mantida fixa. Apesar de  $V$  e  $N$  em sistemas reais serem obviamente finitos, experimentalmente não é possível distinguir os resultados experimentais (com  $N$  da ordem de  $10^{23}$ ) daqueles que seriam observados no limite termodinâmico. Esta coincidência entre sistemas infinitos (teoria) e sistemas finitos (experiência) se dá somente pelo fato de que nos experimentos o número de partículas é da ordem do número de Avogadro ( $\sim 10^{23}$ ) e as dimensões das partículas que formam o sistema são ínfimas comparados ao tamanho do reservatório que o guarda, de forma que as medidas experimentais se tornem insensíveis ao tamanho finito do sistema sempre que não estamos interessados no comportamento de suas fronteiras.

Para casos de simulações, como o que ocorre com o método de *Monte Carlo*, a ordem do número de partículas é bem menor ( $\sim 10^6$  ou no máximo  $\sim 10^7$ ) e, desta forma, os efeitos de tamanho finitos se tornam importantes para o tratamento de sistemas. Um destes efeitos pode ser encontrado no comportamento do calor específico para o modelo de Ising numa rede quadrada finita  $n \times n$  com condições de contorno periódicas [42].

Uma forma adequada de tratarmos estes sistemas utiliza a hipótese de escala para tamanhos finitos *finite-size scaling* (FSS). Obviamente, por se tratar de uma hipótese, não se tem uma idéia bastante rigorosa a respeito disto que nos permita provar sua eficiência sobre o comportamento destes sistemas. Apesar de ser formulado inicialmente como hipótese empírica, o FSS pode ser justificado, ao menos na região crítica, por argumentos do grupo de renormalização [43]. O seu uso é apresentado de uma maneira totalmente empírica, confiando-se na sua validade graças a modelos estatísticos, principalmente em variantes do modelo de Ising [43, 44, 45, 46, 47].

As predições desta hipótese sobre o comportamento de quantidades termodinâmicas e estatísticas para sistemas finitos se baseiam em dois aspectos destes sistemas: sua geometria e condições de contorno. Discutiremos ambos os aspectos a seguir para uma categoria de sistemas que não possuem transição de fases, como é o nosso caso.

## Geometria e condições de contorno para sistemas finitos

Existem três geometrias típicas em sistemas físicos finitos:

**1.** G1: Um sistema completamente finito, com volume  $V$ . Neste caso, apenas amplitudes e coeficientes são alterados em relação aos sistemas infinitos. Este tipo de sistemas fica caracterizado por um comprimento característico  $L$ , onde  $L \propto V^{\frac{1}{d}}$ .

**2.** G2: Um geometria  $d$ -dimensional, infinita em  $d - 1$  dimensões e finitas ao longo de uma dimensão que tem um comprimento característico  $L$ .

**3.** G3: Um sistema infinito em uma dimensão e finito nas demais  $d - 1$ , sendo caracterizado por um comprimento  $L$ . Este tipo de geometria é próprio de problemas que se resolvem usando matriz de transferência.

Dentro destas geometrias podemos ter sistemas que possuam condições de contorno diferentes, e são exatamente estas condições o fator determinante para descobrirmos como se alteram quantidades termodinâmicas e estatísticas em sistemas finitos. Por simplicidade, discutiremos as condições de contorno para sistemas do tipo G2,  $d$ -dimensional, em que a  $d$ -ésima dimensão é finita. Note que para a rede quadrada, a geometria G3, que é apropriada para problemas de matriz de transferência, torna-se idêntica a G2. Assim, temos as seguintes condições presentes em sistemas físicos:

**1. Periódicas:** O sistema apresenta uma periodicidade ao longo da direção  $x$  na qual o sistema é finito. Desta forma uma quantidade  $\phi$  definida ao longo de  $x$ , é tal que

$$\phi(\eta, x) = \phi(\eta, x + L), \quad (6.9)$$

onde  $L$  é o comprimento do sistema nesta direção e  $\eta$  é um vetor  $d - 1$ -dimensional que é perpendicular à direção  $x$ .

**2. Anti-periódicas:** Esta condição é similar ao caso anterior a não ser pelo fato que a quantidade  $\phi$  se comporta da forma,

$$\phi(\eta, x) = -\phi(\eta, x + L). \quad (6.10)$$

**3. Superfície livre:** Neste caso temos um sistema que apresenta uma parede um potencial que nos leve a ter uma quantidade  $\phi$  com o seguinte comportamento,

$$\phi(\eta, x) = 0, \quad (6.11)$$

para  $x < 0$  e  $x > L$ , ou seja, esta quantidade está restrita à região  $0 \leq x \leq L$ . Neste tipo de condição é necessário que conheçermos o valor da função  $\phi$  também nos extremos.

### Formulação do limite termodinâmico fora da criticalidade

Estudaremos a determinação de uma quantidade termodinâmica para sistemas finitos numa situação fora da criticalidade. Definida uma rede e condições de contorno, podemos obter a energia livre por unidade de volume  $f_\infty$  no ensemble canônico pelo limite:

$$f_\infty = \lim_{N, V \rightarrow \infty, \rho = \frac{N}{V}} \frac{F(T, V, N)}{V}, \quad (6.12)$$

mantendo-se  $\rho = N/V$  fixo. No caso do sistema infinito é razoável esperar que a energia livre seja independente da forma geométrica e das condições de contorno. No entanto, para sistemas finitos, a energia livre definida em (6.12) sofre as seguintes correções,

$$F^\tau(T, V, N) = V f_{\rightarrow \infty}(T, \rho) + \mathcal{O}(V), \quad (6.13)$$

onde a correção  $\mathcal{O}(V)$  depende das condições de contorno periódicas, já mencionadas anteriormente, e  $\tau$  pode ser 1 (sistema periódico), 2 (sistema anti-periódico) e 3 (sistema de superfície livre). Para sistemas com superfície livre, a correção é proporcional à área da superfície e a energia livre é escrita como,

$$F^3(T, V, N) = Vf_{\rightarrow\infty}(T, \rho) + Af^*(T, \rho) + \mathcal{O}(A), \quad (6.14)$$

onde  $A$  é uma função que depende da condição de contorno da superfície.

Já para sistemas com condições de contorno periódicas não existem termos de superfície e sua correção para a energia livre é do seguinte tipo,

$$F^1(T, V, N) = Vf_{\rightarrow\infty}(T, \rho) + \mathcal{O}(\exp(-\Upsilon(T)L)), \quad (6.15)$$

onde  $L \propto V^{\frac{1}{d}}$  é um comprimento típico do sistema e  $\Upsilon(T)$  uma função qualquer da temperatura.

Combinando as Eqs. (6.14) e (6.15) podemos escrever uma expressão alternativa para a energia livre de superfície:

$$f^*(T, \rho) = \lim_{N, V \rightarrow \infty, N/V=\rho} \left[ \frac{F^3(T, V, N) - F^1(T, V, N)}{A} \right]. \quad (6.16)$$

Finalmente para condições anti-periódicas a forma da energia livre é

$$F^2(T, V, N) = Vf_{\rightarrow\infty}(T, \rho) + A\Sigma(T) + \mathcal{O}(A), \quad (6.17)$$

onde  $A$  é a área e  $\Sigma$  uma tensão superficial. Combinando as Eqs. (6.17) e (6.15) temos uma expressão para  $\Sigma$  dada por:

$$\Sigma(T) = \lim_{A, L, N \rightarrow \infty, \rho=N/AL} \left[ \frac{F^2(T, V, N) - F^1(T, V, N)}{A} \right]. \quad (6.18)$$

Para todos os casos acima, estas expressões se tornam inválidas na criticalidade e devemos fazer uso de outras hipóteses do (FSS). Além disso, como já havíamos citado no princípio desta discussão, nenhum destes resultados pode ser extraído de uma derivação formal de princípios básicos da termodinâmica ou da mecânica estatística.

### 6.2.1 Algoritmos de extrapolação para implementar o *finite-size scaling*

Calculamos os valores da entropia de um gás de  $\bar{M}$ -meros para redes de diversas larguras, obtendo um conjunto de valores  $\{s_L\}$ , onde  $s_L$  é a entropia de um gás de  $\bar{M}$ -meros calculada numa largura de tira  $L$ . No entanto, estamos interessados em obter uma estimativa da entropia para a rede quadrada, que tem largura infinita ( $s_\infty$ ).

Existem formas adequadas de tratarmos dados de rede finita, para extrapolarmos esta sequência para um valor limite, que se adaptam à teoria de escala para sistemas finitos (FSS). Como vimos, sistemas que possuem condição de contorno periódica e estão fora da criticalidade têm seu valor limite obtido através de uma correção exponencial,

$$s_L = s_\infty + \mathcal{O}(\exp(-\alpha L)), \quad (6.19)$$

onde  $s_L$  é um valor da entropia para uma tira de largura  $L$  e  $\alpha$  uma constante que toma o lugar da função  $\Upsilon(T)$  presente na Eq. (6.15). Usaremos estas condições nos nossos cálculos. Este comportamento exponencial pertence a um grupo de casos conhecidos como convergência linear, desde que satisfaçam a relação,

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{s_L - s_\infty}{s_{L-1} - s_\infty} < 1. \quad (6.20)$$

Alguns algoritmos específicos são indicados para serem utilizados na obtenção de um valor limite da sequência  $\{s_L\}$ .

## 6.2.2 Transformação de Shanks

Em nosso problema, utilizaremos o algoritmo conhecido como transformação de Shanks proposto em (1951) [43]. O método funciona para uma sequência de no mínimo três entradas e que satisfaça a condição de convergência linear dada pela expressão (6.20). A transformação de Shanks é feita a partir de três valores da entropia para redes de largura finita, obtendo uma estimativa para  $(s_\infty)$  tomando valores  $s_L$ , obtendo  $s'_L$  (que é exatamente  $s_\infty$ ), da seguinte maneira,

$$s'_L = s_\infty = \frac{s_{L-1}s_{L+1} - s_L^2}{s_{L-1} + s_{L+1} - 2s_L}. \quad (6.21)$$

É interessante notar que esta operação não funciona para uma sequência de números inteiros consecutivos, tendo em vista que, neste caso, o denominador se anula. Como veremos mais adiante, o nosso problema não envolve esses casos de maneira que, utilizaremos este algoritmo para realizar a extrapolação das sequências obtidas para as entropias. O erro do valor extrapolado é definido por:

$$\epsilon = \lim_{L \rightarrow \infty} 2|s'_{L-1} - s'_{L+1}|, \quad (6.22)$$

em que estes são os valores extrapolados da penúltima geração. Outros métodos também podem ser usados, entre eles o BST [48] e o VBS [49]. Estes métodos foram discutidos por Dantas [18, 50].

## 6.3 Resultados

A realização do cálculo da entropia para um gás de  $M$ -meros é um processo quase todo feito de maneira exata à menos da diagonalização da matriz de transferência, realizada numericamente. Fica claro que são pouquíssimos os casos em que a matriz de transferência é construída sem a ajuda do computador pois a dimensão da matriz de transferência cresce exponencialmente com a tira de largura  $L$ . Escrevemos alguns programas computacionais que realizam todas as etapas necessárias para a obtenção da matriz. Estes programas foram feitos na linguagem FORTRAN e estão na seguinte ordem de execução:

**r1** Iniciamos escrevendo, para uma dada largura, um programa que agrupa os  $2^L$  estados pela simetria de rotação;

**r2** Em seguida, utilizamos o arquivo gerado na primeira etapa para rotularmos com os mesmo índices os estados que são definidos pelos vetores  $\{|v_i\rangle$  e  $|v_c\rangle\}$  que forem equivalentes por uma rotação discreta  $2\pi/L$ ;

**r3** E por fim, de posse deste conjunto de vetores, já simetrizados, construímos a partir de cada um deles uma linha da matriz. Vale ressaltar também, que se estivermos interessados no caso da rede completamente cheia ( $\rho = 1$ ) utilizamos os coeficientes gerados da matriz, que satisfaçam a condição de que os sítios da rede estejam todos ocupados;

**r4** Uma vez determinada a matriz obtemos o maior autovalor por um método iterativo.

Uma das maiores dificuldades no formalismo da matriz de transferência para o tratamento deste tipo de problema é que a dimensão da matriz cresce exponencialmente com o tamanho da cadeia ou com a largura de tira  $L$  [18, 50]. Esta dificuldade implica outra complicação a medida em que extrapolamos nossos resultados para a entropia do gás de  $\bar{M}$ -meros adsorvidos na rede. A extrapolação como pode ser visto na subsecção (6.5.2), fica melhor quanto maior for o conjunto  $\{s_L\}$  de entropias calculadas para as tiras de largura  $L$ , tornando-se assim o crescimento da matriz numa “barreira” para o cálculo do valor extrapolado.

Alcançamos o valor máximo da largura para o qual conseguimos construir a matriz de transferência com um esforço computacional dentro de nossas possibilidades. Este valor máximo é de  $L = 14$ . A princípio, pode-se imaginar que esta largura seja suficiente para realizarmos uma boa extrapolação. Entretanto, uma dificuldade adicional apareceu ao longo dos cálculos. Os valores das entropias para tiras finitas ordenam-se em subconjuntos  $\{s'_L\}$  de acordo com as larguras. O caso mais explícito deste comportamento é o de dímeros ( $M = 2$ ), como pode ser visto na Fig. 6.7. Assim, um ajuste como aquele proposto pela hipótese de escala para tamanhos finitos, Eq. 6.19 só pode ser feito separando o conjunto  $\{s_L\}$  em dois subconjuntos  $\{s'_L\}$  para  $L$  par e ímpar.

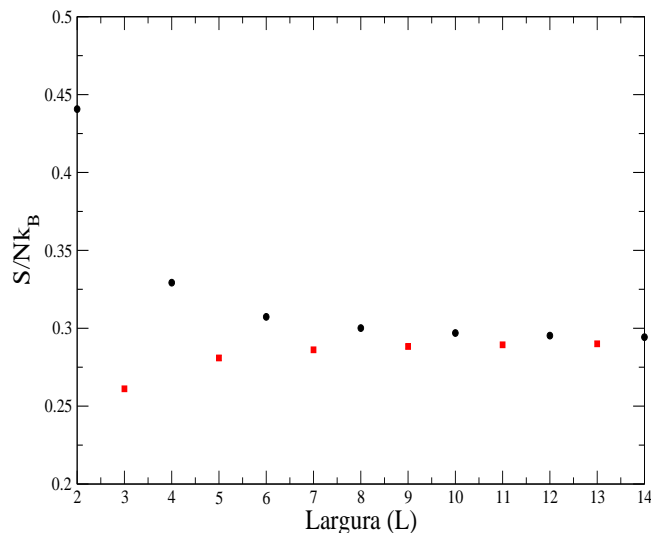


Figura 6.7: Entropia de um gás de dímeros na rede cheia. Separação dos valores da entropia em dois subconjuntos: pares (círculo preto) e ímpares (quadrados vermelhos). Note que os dois subconjuntos convergem para a entropia  $s_\infty$  na rede quadrada.

Esta constatação foi feita de forma empírica por Dantas [18, 50] para cadeias monodispersas, sem que fosse possível, até o momento, encontrar o mecanismo que origina tais resultados. O que motivou Dantas a escolher os subconjuntos para o modelo de caminhadas auto- e mutuamente excludente para o caso monodisperso foi o padrão encontrado no grau de degenerescência (o número de autovalores com o mesmo módulo) do maior autovalor da matriz de transferência para alguns dos casos tratados, como pode ser visto na tabela 6.1, cujos dados foram obtidos de uma diagonalização algébrica da matriz.

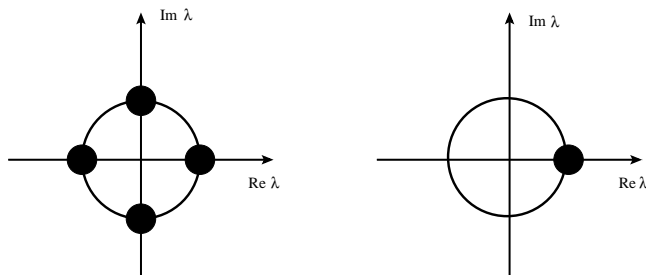


Figura 6.8: Degenerescência do maior autovalor da matriz não-hermitiana.

Dantas verificou que estes autovalores degenerados agrupam-se num círculo de mesmo raio, uma vez que eles podem ser complexos, já que a matriz de transferência para o nosso problema não é necessariamente hermitiana, como mostra a Fig. 6.8. Entretanto, quando a largura da tira é um múltiplo do peso molecular  $M$  apenas um autovalor é maior. De certa forma, não fica claro para nós o porquê deste mecanismo, mas ele aparece em



Tabela 6.1: Degenerescência do maior autovalor da matriz de transferência, onde no caso polímero a degenerescência é idêntica ao caso de dímeros. A tabela foi gerada por Dantas [18, 50].

$M$ -meros	L	Degenerescência	L	Degenerescência	L	Degenerescência
$M = 2$	2	1	7	2	11	2
	3	2	8	1	12	1
	4	1	9	2	13	2
	5	2	10	1	14	1
	6	1				
$M = 3$	2	3	7	3	11	3
	3	1	8	3	12	1
	4	3	9	1	13	3
	5	3	10	3	14	3
	6	1				
$M = 4$	2	2	7	4	11	4
	3	4	8	1	12	1
	4	1	9	3	13	4
	5	4	10	2	14	2
	6	2				
$M = 5$	2	5	7	5	11	5
	3	5	8	5	12	5
	4	5	9	5	13	5
	5	1	10	1	14	5
	6	5				
$M = 6$	2	3	7	6	11	6
	3	2	8	3	12	1
	4	3	9	2	13	6
	5	6	10	3	14	3
	6	1				
$M = 7$	2	7	7	1	11	7
	3	7	8	7	12	7
	4	7	9	7	13	7
	5	7	10	7	14	7
	6	7				
$M = 8$	2	4	7	8	11	8
	3	8	8	1	12	2
	4	2	9	8	13	8
	5	8	10	4	14	4
	6	4				

cálculos de circuitos hamiltonianos [17]. Uma das discussões feitas por Dantas [50] é que este comportamento parece ter relação com uma *frustração* (ver Fig. 6.9) das cadeias que não podem preencher completamente a tira a menos de situações em que estas possuam largura  $L$  que são valores múltiplos de  $M$ .

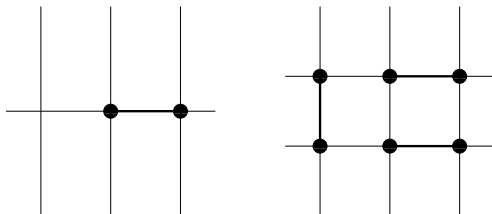


Figura 6.9: Possível frustração na tira de largura ímpar para dímeros.

Apliação da matriz de transferência significa adicionar  $L$  sítios à tira, então passar de uma situação em que o número de sítios é um múltiplo de peso molecular (valor  $M$  inteiro) para um caso em que seja. Por exemplo, para dímeros em uma tira de largura  $L = 5$ , a matriz de transferência deve ser aplicada  $2n$ -vezes  $\mathcal{T}^{2n}$ , onde  $n = 1, 2, \dots$  para que o número de sítios seja par, o que possibilita preencher completamente a tira de dímeros. A degenerescência dos autovalores ligados a dímeros em larguras ímpares, sempre terá autovalores  $(-\lambda, \lambda)$  [18, 50], que são iguais em módulo. Quando feito o cálculo dos autovalores de  $\mathcal{T}^2$ , então  $-\lambda \rightarrow \lambda$ . De uma maneira geral, quando a matriz de transferência é aplicada  $\alpha$  vezes, de maneira que tenha um número de sítios proporcional ao peso molecular médio, então os autovalores de mesmo módulo se acumulam sobre o autovalor real positivo, como ilustra a Fig. 6.10.

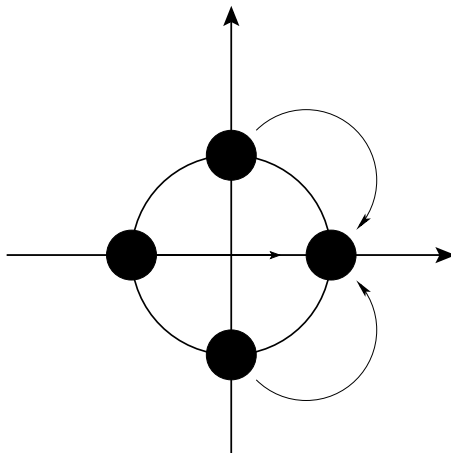


Figura 6.10: Convergência do maior autovalor para o valor real positivo. A tabela foi gerada por Dantas [18, 50].

No caso polidisperso utilizaremos aqui esta mesma regra para separar os subconjuntos

$\{s'_L\}$  com os elementos que possuírem o mesmo fator  $\alpha$  em comum. Se aplicarmos  $\alpha$ -vezes

Tabela 6.2: Número e elemento de cada subconjunto associado a um  $M$ -mero. A tabela foi gerada por Dantas [18, 50].

$M$ -meros	Número de subconjuntos	Elementos dos subconjuntos
$M = 2$	2	$\{s'_1\} = \{s_2, s_4, s_6, \dots, s_{14}\}$
		$\{s'_2\} = \{s_3, s_5, s_7, \dots, s_{13}\}$
$M = 3$	2	$\{s'_1\} = \{s_3, s_6, s_9, s_{12}\}$
		$\{s'_2\} = \{s_2, s_4, s_5, s_7, s_8, s_{10}, s_{11}, s_{13}, s_{14}\}$
$M = 4$	3	$\{s'_1\} = \{s_4, s_8, s_{12}\}$
		$\{s'_2\} = \{s_2, s_6, s_{10}, s_{14}\}$
		$\{s'_3\} = \{s_3, s_5, s_7, s_9, s_{11}, s_{13}\}$
$M = 5$	2	$\{s'_1\} = \{s_5, s_{10}\}$
		$\{s'_2\} = \{s_2, s_4, s_6, s_7, s_8, s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{14}\}$
$M = 6$	4	$\{s'_1\} = \{s_6, s_{12}\}$
		$\{s'_2\} = \{s_3, s_9\}$
		$\{s'_3\} = \{s_2, s_4, s_8, s_{10}, s_{14}\}$
		$\{s'_4\} = \{s_5, s_7, s_{11}, s_{13}\}$
$M = 7$	2	$\{s'_1\} = \{s_7, s_{14}\}$
		$\{s'_2\} = \{s_2, s_3, s_4, s_5, s_6, s_8, s_9, s_{10}, s_{11}, s_{12}, s_{13}\}$
$M = 8$	4	$\{s'_1\} = \{s_8\}$
		$\{s'_2\} = \{s_4, s_{12}\}$
		$\{s'_3\} = \{s_2, s_6, s_{10}, s_{14}\}$
		$\{s'_4\} = \{s_3, s_5, s_7, s_9, s_{11}, s_{13}\}$
$M = 9$	3	$\{s'_1\} = \{s_9\}$
		$\{s'_2\} = \{s_3, s_6, s_{12}\}$
		$\{s'_3\} = \{s_2, s_4, s_5, s_7, s_8, s_{10}, s_{11}, s_{13}, s_{14}\}$
$M \rightarrow \infty$	2	$\{s'_1\} = \{s_2, s_4, s_6, \dots, s_{14}\}$
		$\{s'_2\} = \{s_3, s_5, s_7, \dots, s_{13}\}$

a matriz de transferência, a tira terá  $L\alpha$  sítios e, portanto, seria de grande interesse para nós que estes sítios fossem em número múltiplo de  $\bar{M}$ . A equação que determina o menor valor inteiro de  $\alpha$  para que isto seja verdadeiro é dada por

$$L\alpha = kM, \quad (6.23)$$

onde  $k$  é um número inteiro. Se adotarmos esta regra, teremos separado os valores de  $\alpha$  associados para cada um dos  $M$ -meros inteiros, definindo os elementos de cada subconjunto que podem determinar o valor de  $s_\infty$ , obtido a partir da extrapolação mostrada na tabela 6.2.

Para valores de  $\bar{M}$  não inteiros os valores da entropia obedecem a uma regra que é bastante similar ao que é visto com  $\bar{M}$  inteiro. Para um dado valor de  $\bar{M}$  não inteiro contido entre os primeiros inteiros de  $\bar{M}$  a regra para separarmos os valores de  $\{s_L\}$  é sempre utilizar o elemento de cada subconjunto associado a um  $\bar{M}$ -mero do intervalo inferior entre  $[\bar{M}, \bar{M} + 1]$ , por exemplo, os elementos do valor médio de  $\bar{M} = 5.814$  serão os elementos dos subconjuntos de  $M = 5$ .

A extrapolação pelos algoritmos descritos na subsecção (6.2.1) é feita com um número ímpar de pontos, com no mínimo 3 (três) pontos; o que de certa maneira inviabiliza a extrapolação de alguns dos subconjuntos. Para aqueles que possuam um número par maior que três, excluimos o primeiro valor, uma vez que estes sofre maior correção de tamanho finito.

## 6.4 Entropia para cadeias que preenchem completamente a rede

Nas nossas discussões desta secção, iremos exibir em gráficos como a entropia de cada gás de  $\bar{M}$ -meros varia com largura de tira  $L$ . As linhas tracejadas que aparecem nos gráficos são ajustes destes pontos a um comportamento exponencial como previsto pela equação

$$s_L = s_\infty + \alpha \exp(-\beta L), \quad (6.24)$$

obtida utilizando a hipótese de escala para tamanhos finitos. Como pode ser visto, em alguns casos tal ajuste não é possível devido ao pequeno número de pontos disponíveis nos subconjuntos. Em seguida estabeleceremos comparações com os resultados de outras técnicas apresentadas nos capítulos anteriores.

### 6.4.1 Gráficos da entropia para rede cheia

O comportamento da entropia, para vários valores de  $\bar{M}$ , como função da largura de tira  $L$ , exibe a separação em subconjuntos de pontos que convergem separadamente para o valor limite  $s_\infty$  de cada um dos  $\bar{M}$ -meros em questão.

Alguns casos são mais explícitos, como dímeros e trímeros, que apresentam apenas dois subconjuntos; já em tetrâmeros e hexâmeros existem mais de dois subconjuntos, mas apenas um desses subconjuntos pode ser extrapolado, pois os outros subconjuntos não possuem um comportamento não monotônico; no caso de pentâmeros e heptâmeros existem também, assim como no caso de dímeros e trímeros, dois subconjuntos, mas apenas um foi extrapolado. O único resultado exato disponível para  $\bar{M}$ -meros foi obtido

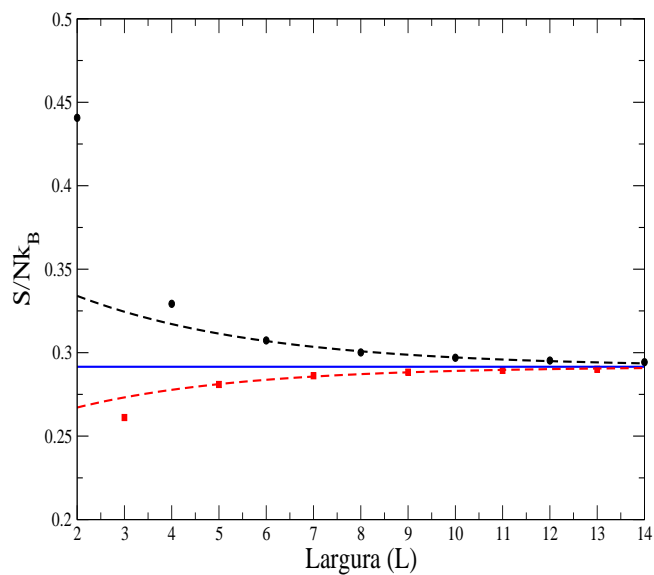


Figura 6.11: Entropia de um gás de dímeros na rede cheia. A linha azul representa o resultado exato [12, 13]. Os círculos pretos representam o subconjunto  $\{s'_1\}$  e os quadrados vermelhos o subconjunto  $\{s'_2\}$ . As linhas pontilhadas são os resultados extrapolados.

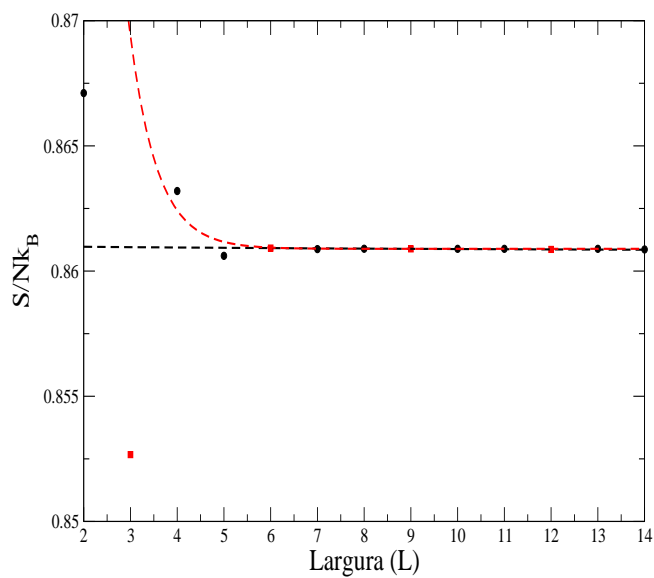


Figura 6.12: Entropia de um gás de trímeros na rede cheia. Os quadrados vermelhos representam o subconjunto  $\{s'_1\}$  e os círculos pretos o subconjunto  $\{s'_2\}$ . As linhas representam os resultados da extrapolação.

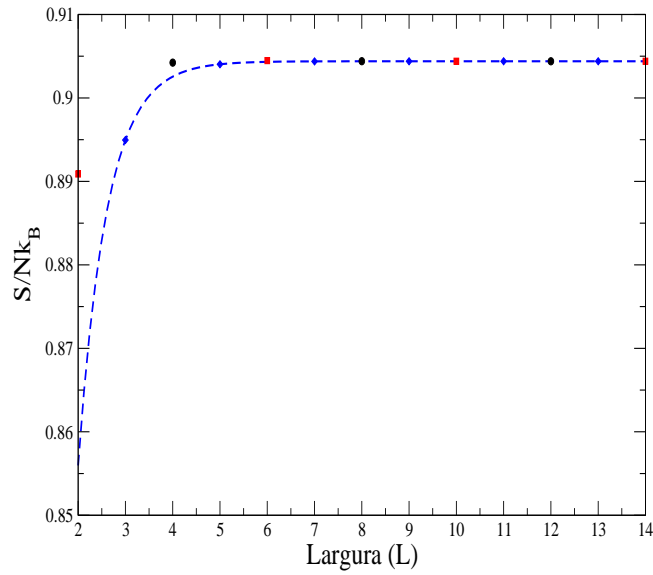


Figura 6.13: Entropia de um gás de tetrâmeros na rede cheia. Os círculos pretos representam o subconjunto  $\{s'_1\}$ , os quadrados vermelhos o subconjunto  $\{s'_2\}$  e os diamantes azuis o subconjunto  $\{s'_3\}$ . A linha representa o resultado da extrapolação.

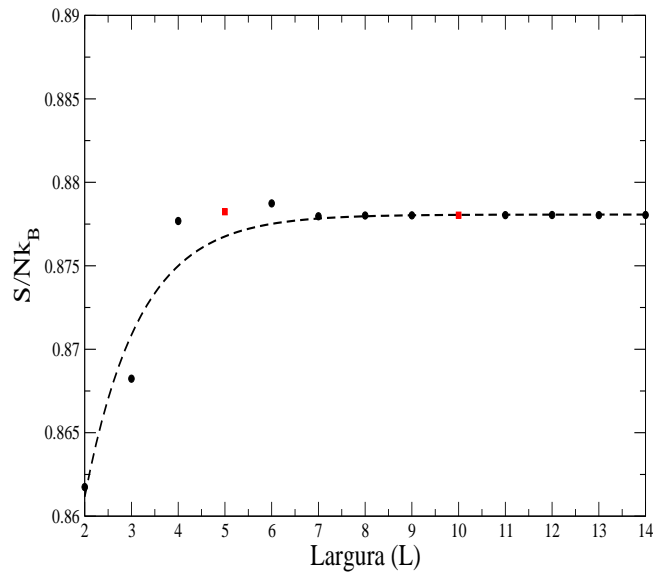


Figura 6.14: Entropia de um gás de pentâmeros na rede cheia. Os quadrados vermelhos representam o subconjunto  $\{s'_1\}$  e os círculos pretos o subconjunto  $\{s'_2\}$ . A linha representa o resultado da extrapolação para o conjunto  $\{s'_2\}$ .

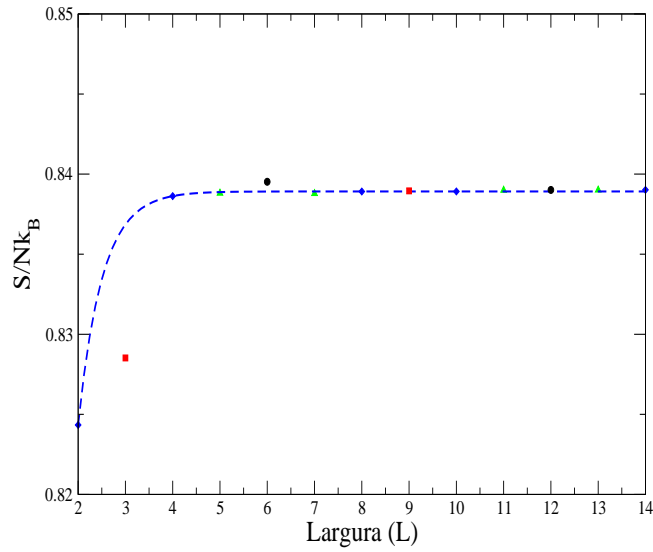


Figura 6.15: Entropia de um gás de hexâmeros na rede cheia. Os círculos pretos representam o subconjunto  $\{s'_1\}$ , os quadrados vermelhos o subconjunto  $\{s'_2\}$ , os diamantes azuis o subconjunto  $\{s'_3\}$  e os triângulos verdes o subconjunto  $\{s'_4\}$ . A linha representa o resultado da extrapolação para o conjunto  $\{s'_3\}$ .

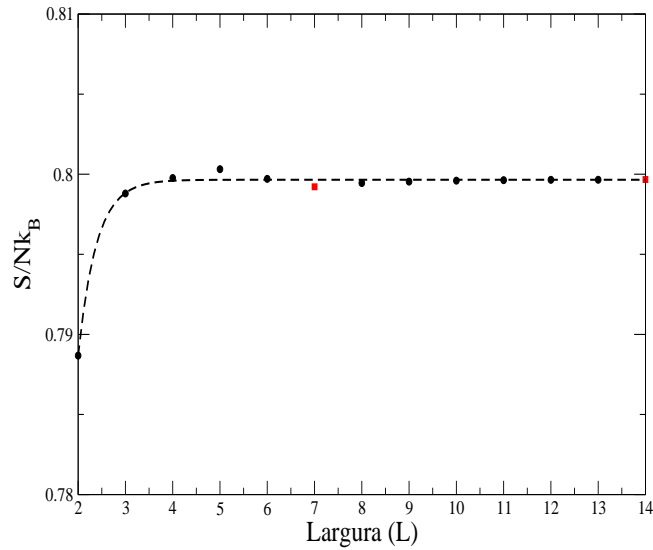


Figura 6.16: Entropia de um gás de heptâmeros na rede cheia. Os quadrados vermelhos representam o subconjunto  $\{s'_1\}$  e os círculos pretos o subconjunto  $\{s'_2\}$ . A linha representa o resultado da extrapolação para o conjunto  $\{s'_2\}$ .

por [12, 13] como já discutimos no primeiro capítulo, e a linha cheia azul serve para demarcar o valor desta entropia.

Nos demais casos da entropia de cadeias polidispersas dirigidas (DW) não existem resultados exatos com os quais comparar com aqueles que obtivemos. No entanto, estão disponíveis na literatura aproximações de cadeias monodispersas (na rede de Bethe [14], rede de Husimi [14], expansão em série [15]) e de cadeias polidispersas (o caso unidimensional [28] e as redes hierárquicas de Bethe [30] e Husimi [51] já discutidas também nos outros capítulos).

### 6.4.2 Extrapolação para o caso de rede cheia

Usamos o algoritmo de Shanks para implementar a extrapolação dos valores da entropia de um gás de  $\bar{M}$ -meros adsorvidos numa tira finita, obtemos o valor limite  $s_\infty$  da entropia na rede quadrada completamente preenchida. Esta extrapolação é feita com um número ímpar de pontos de um dos subconjuntos  $\{s'_L\}$ . Com estas restrições nem todos os valores podem ser usados na extrapolação, de maneira que alguns subconjuntos nem podem ser utilizados. Na tabela 6.3, mostramos o resultado desta extrapolação para cada  $\bar{M}$ -meros onde foi possível realizá-la, indicando o subconjunto utilizado.

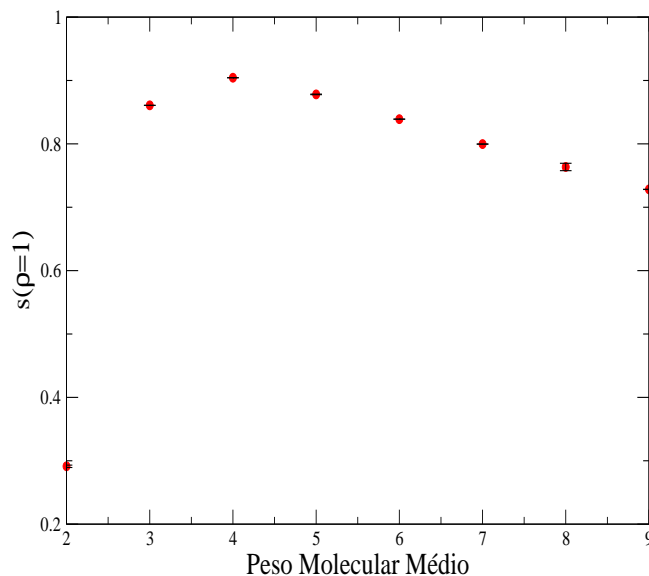


Figura 6.17: Entropia de  $\bar{M}$ -meros como função do peso molecular.

O valor da entropia para dímeros na rede cheia, obtida nos trabalhos [12, 13] é  $s = 0.29156$  que está no intervalo de valores que encontramos com a extrapolação dos dados para ambos os subconjuntos do gás de dímeros.



Tabela 6.3: Valores obtidos para a entropia polidispersa dirigida de rede cheia da rede quadrada por extrapolação.

$\bar{M}$ -meros	subconjunto	$s_\infty$	erro
$\bar{M} = 2$	$\{s'_1\}$	0.29198	0.00044
	$\{s'_2\}$	0.29120	0.00071
$\bar{M} = 3$	$\{s'_1\}$	0.860785	0.000049
	$\{s'_2\}$	0.860888	0.000025
$\bar{M} = 4$	$\{s'_1\}$	...	...
	$\{s'_2\}$	...	...
	$\{s'_3\}$	0.9043951	0.0000001
$\bar{M} = 5$	$\{s'_1\}$	0.87806	0.00046
	$\{s'_2\}$	...	...
$\bar{M} = 6$	$\{s'_1\}$	...	...
	$\{s'_2\}$	...	...
	$\{s'_3\}$	0.838918	0.0000006
	$\{s'_4\}$	0.8390	0.0002
$\bar{M} = 7$	$\{s'_1\}$	0.799654	0.000027
	$\{s'_2\}$	...	...
$\bar{M} = 8$	$\{s'_1\}$	...	...
	$\{s'_2\}$	0.76390	0.00095
	$\{s'_3\}$	...	...
	$\{s'_4\}$	0.76353	0.00581
$\bar{M} = 9$	$\{s'_1\}$	...	...
	$\{s'_2\}$	...	...
	$\{s'_3\}$	0.73006	0.00188

Tabela 6.4: Comparação da entropia para gás de  $\bar{M}$ -meros polidisperso na rede cheia obtidos por diferentes técnicas.

$M$	1D [28]	Bethe [30]	Husimi [51]	(SAW) [18]	Dirigidas [52]
2	0.0	0.26162	0.2674	$0.29120 \pm 0.00071$	$0.29120 \pm 0.00071$
3	0.46209	0.88486	0.88521	$0.41201 \pm 0.00002$	$0.860888 \pm 0.000025$
4	0.47738	0.95902	0.95893	$0.51486 \pm 0.0045$	$0.9043951 \pm 0.0000001$
5	0.44986	0.95653	0.95616	$0.49917 \pm 0.00091$	$0.87806 \pm 0.00046$
6	0.41700	0.93476	0.92905	...	$0.839183 \pm 0.000006$
7	0.38619	0.90831	0.9072	$0.54770 \pm 0.15301$	$0.799654 \pm 0.000027$
$\infty$	0.0	0.4055	0.4090	$0.3869 \pm 0.0004$	0.0

Para os outros  $\bar{M}$ -meros só podemos comparar os valores acima com aqueles vindos de outras aproximações para cadeias polidispersas [28, 30, 51], como é feita na tabela 6.4. Note que a entropia calculada através da matriz de transferência é sempre maior que os valores do caso monodisperso para caminhadas auto-excludentes (SAW) [18] exceto para o caso de polímeros onde discutiremos este caso na última seção deste capítulo. Já em comparação com as redes hierárquicas de Bethe [30] e Husimi [51] os resultados são menores. O único caso em que não foi verificado nenhuma diferença foi para dímeros, onde ( $z_i \rightarrow 0$ ) reproduz o resultado obtido por Dantas e Stilck [18, 50].

Expondo o comportamento da entropia em função do peso molecular médio  $\bar{M}$  inteiro, ver Fig. 6.17, encontramos um valor de  $\bar{M}$  em que ocorre um máximo para a entropia. Esse resultado como podemos ver ocorre para  $\bar{M} = 4$  idêntico ao obtido na aproximação de Bethe [30] e Husimi [51], para o caso polidisperso. Se compararmos este resultado com o caso monodisperso [18], veremos que é o mesmo valor  $\bar{M} = M = 4$ . No caso monodisperso, a aproximação de Bethe e expansão em série esse máximo ocorre para  $M = 8$  enquanto que na rede de Husimi encontramos o máximo em de  $M = 7$ .

## 6.5 Entropia para cadeias preenchendo a rede com uma densidade $\rho$

O caso geral consiste em calcularmos a entropia para qualquer fração de preenchimento da rede. Isto é feito, através da técnica de matriz de transferência, com o conhecimento do maior autovalor da matriz e efetuado o cálculo da Eq. (6.3). Assim como o cálculo anterior nos limitamos a uma largura máxima de  $L = 14$ . Mais uma vez lembramos que este problema não apresenta uma transição de fases para cadeias finitas.

Uma vez determinada a matriz podemos obter seu maior autovalor e assim obter a curva da entropia como função da densidade a partir da Eq. (6.3). A seguir mostraremos as curvas da entropia como função da densidade para cadeias finitas.

Como mencionamos na seção anterior, discutiremos o caso polímero separadamente. Diferente do que foi obtido por Dantas [18, 50], onde para caminhadas auto- e mutuamente excludentes apareceu uma descontinuidade (proveniente da transição de polimerização) para larguras finitas que desaparece na rede quadrada, na caminhada dirigida e entropia se anula no limite de  $L \rightarrow \infty$ .

Nas discussões do Apêndice D, construímos as curvas da entropia como função da densidade total de monômeros para tiras de algumas larguras  $L$ . Cada uma destas entropias converge satisfatoriamente para o valor extrapolado da entropia de rede cheia. Além disso todas elas apresentam um máximo para uma dada densidade. No Apêndice D, apresentamos estes resultados na tabela D.1.

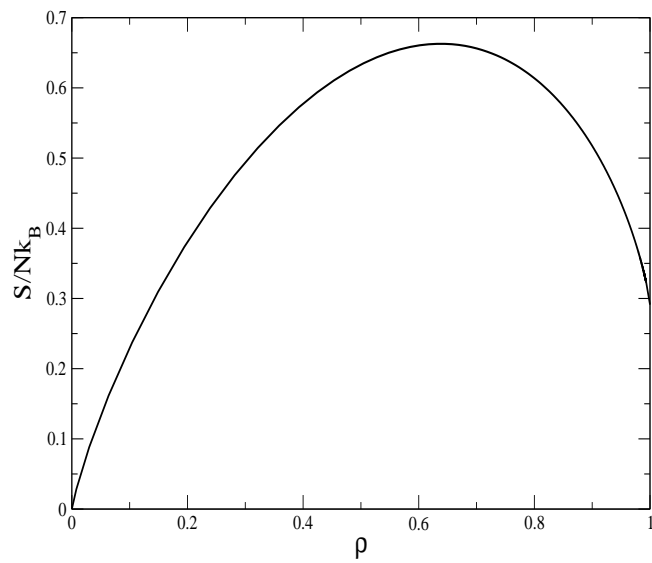


Figura 6.18: Entropia de um gás de dímeros com densidade  $\rho$ .

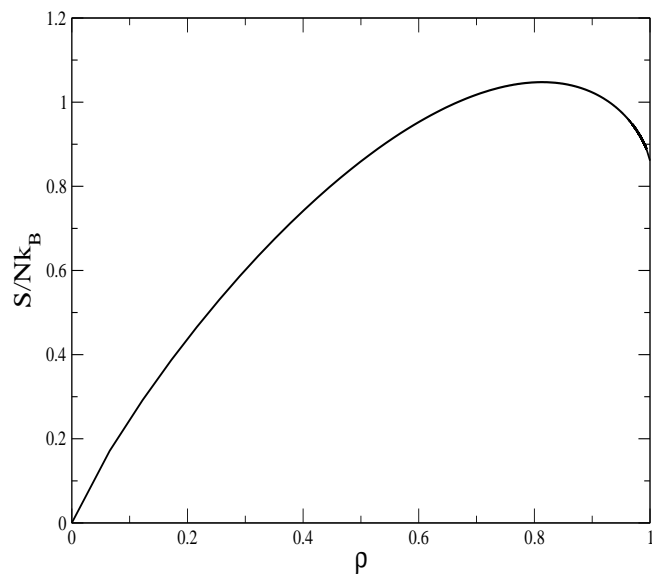


Figura 6.19: Entropia de um gás de trímeros com densidade  $\rho$ .

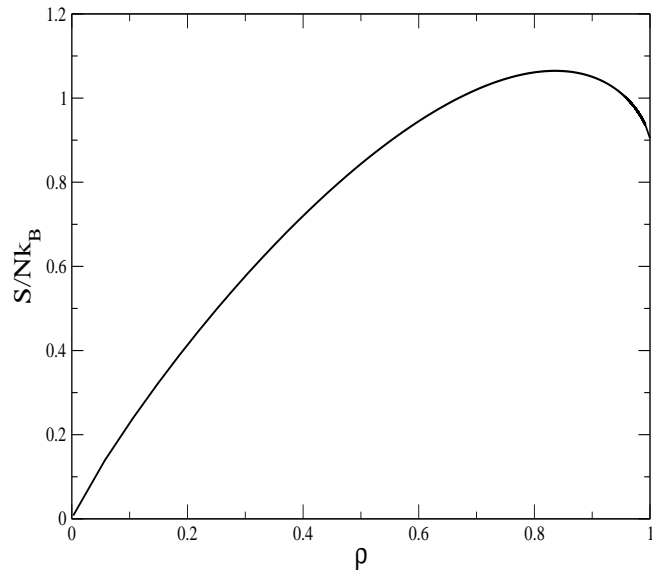


Figura 6.20: Entropia de um gás de tetrâmeros com densidade  $\rho$ .

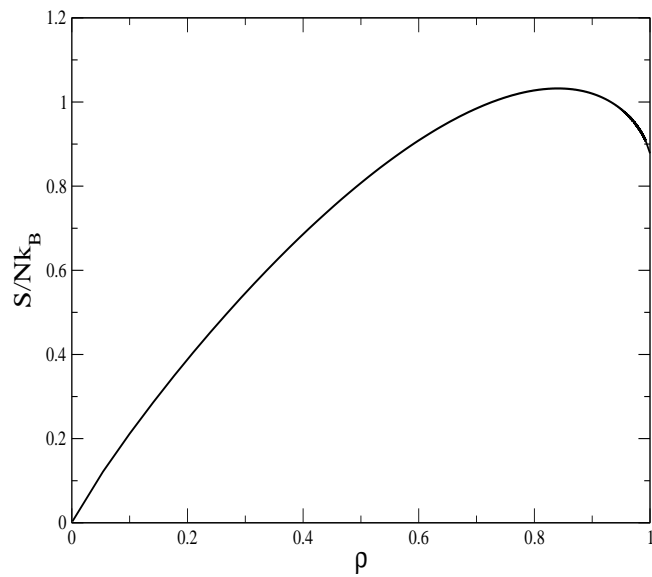


Figura 6.21: Entropia de um gás de pentâmeros com densidade  $\rho$ .

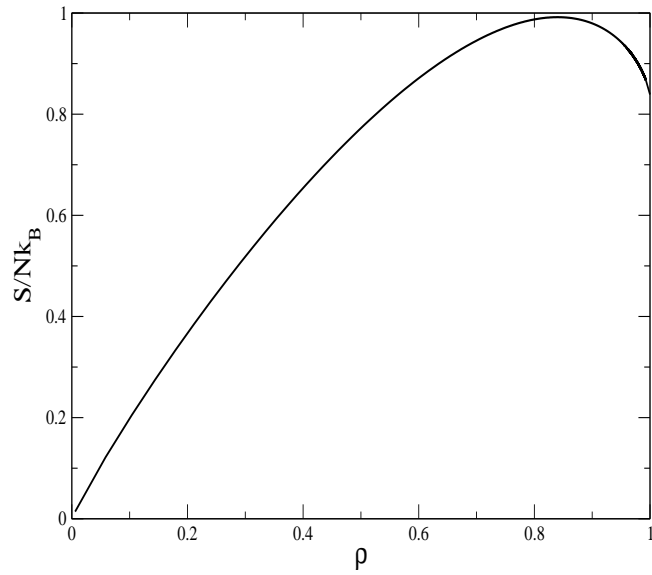


Figura 6.22: Entropia de um gás de hexâmeros com densidade  $\rho$ .

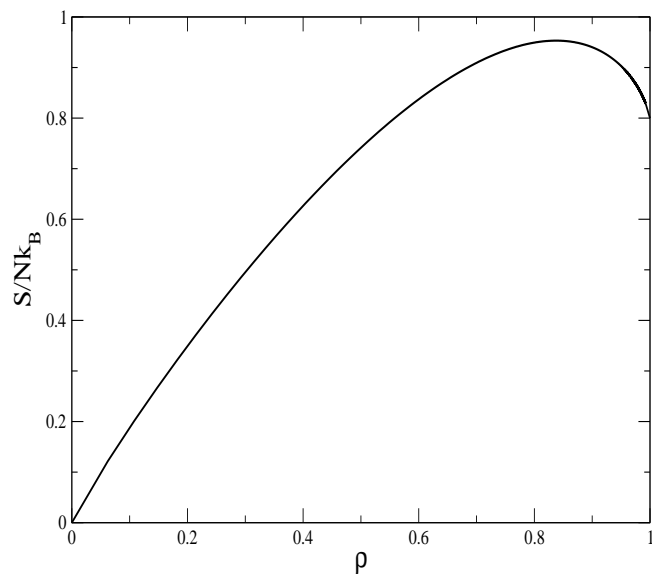


Figura 6.23: Entropia de um gás de heptâmeros com densidade  $\rho$ .

## 6.6 Entropia de polímeros

Para finalizar, vamos discutir a entropia de um polímero na rede quadrada. Neste caso, apesar de não existir nenhum valor exato na literatura, há estimativas bastante precisas como as obtidas por Duplantier et al. [16] e Schmalz et al. [17] para caminhadas auto- e mutuamente excludentes. Vamos calcular separadamente o comportamento termodinâmico de cadeias dirigidas no limite de polímeros, que corresponde a  $z_e \rightarrow 0$ . Na Fig. 6.24 mostramos uma caminhada dirigida para uma tira de largura  $L = 4$  e comprimento  $y$  com condições de contorno periódicas na direção transversal e livres na direção longitudinal. A função de partição  $\Xi$  pode ser obtida de forma exata para este problema. Numa rede sem nenhuma cadeia temos que

$$\Xi_0(L) = 1. \quad (6.25)$$

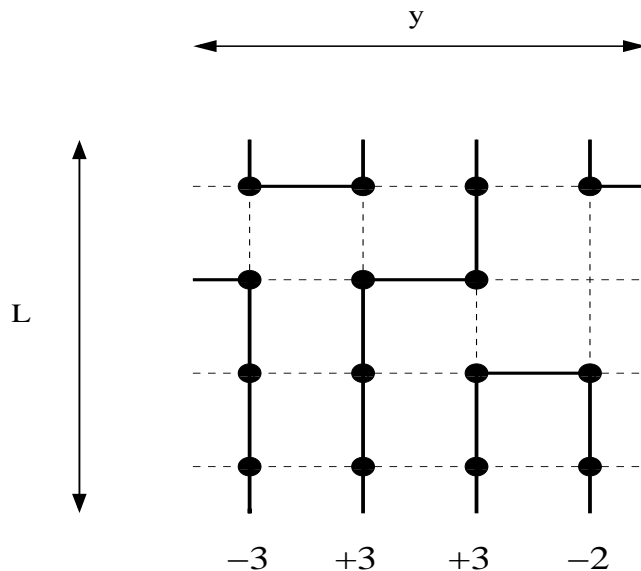


Figura 6.24: Duas possibilidades apenas em cada passo numa caminhada parcialmente dirigida.

Vamos, agora, considerar o caso em que uma cadeia está presente na tira, ilustrado na Fig. 6.24. Assim como foi feito na definição da matriz de transferência, consideramos a operação de adicionar um novo conjunto de  $L$  sítios à rede. Observamos, então, que ao chegar a uma desses sítios por uma ligação horizontal, poderemos ter de 0 a  $L - 1$  ligações verticais antes da próxima ligação horizontal. Caso o número de ligações verticais seja não nulo, teremos ainda dois sentidos possíveis. Na Fig. 6.24, os números indicados  $\eta = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L - 1$  representam essas possibilidades, sendo que o sinal  $+$  corresponde ao sentido para cima. O número de partículas incorporadas à cadeia será  $|\eta| + 1$ , de maneira

que para adicionar os  $L$  novos sítios à rede devemos multiplicar a função de partição por  $z_i(1 + 2z_i + 2z_i^2 + \dots + 2z_i^{L-1})$  o que leva ao resultado

$$\Xi_1(z_i, L) = \left[ z_i(1 + 2z_i + 2z_i^2 + \dots + 2z_i^{L-1}) \right]^y = \left[ \frac{z_i(1 + z_i - 2z_i^L)}{1 - z_i} \right]^y = [f(z_i)]^y. \quad (6.26)$$

A condição de coexistência entre as fases não polimerizadas e polimerizadas corresponde a:

$$\Xi_0 = \Xi_1, \quad (6.27)$$

o que leva à condição de coexistência

$$g_L(z_{i,c}) = z_{i,c}^2 + z_{i,c} - 2z_{i,c}^{L+1} - 1 = 0. \quad (6.28)$$

No limite  $L \rightarrow \infty$  devemos considerar a função  $g(z_{i,c})$  que para este problema é determinada a partir da expressão

$$g(z_i) = \lim_{L \rightarrow \infty} g_L(z_i). \quad (6.29)$$

Vamos agora analisar Eq. (6.29) para alguns casos, sendo que nos interessa aqui o caso em que  $z_i \geq 0$ . Portanto, temos os seguintes intervalos a considerar:

$$g(z_i) = \begin{cases} z_i^2 + 2z_i - 1 & , \text{ se } z_i < 1 \\ 0 & , \text{ se } z_i = 1 \\ -\infty & , \text{ se } z_i > 1 \end{cases}. \quad (6.30)$$

A menor raiz real positiva de  $g(z_{i,c}) = 0$  é  $z_c = \sqrt{2} - 1$ . Podemos analisar também a função de partição, dada pela Eq. (6.26), para esses intervalos. No limite  $L \rightarrow \infty$ , para  $z_c < z_i < 1$ , o termo  $2z_i^L$  não é relevante enquanto que para  $z_i > 1$  o termo que domina é a razão  $f(z_i) = (-2z_i^L / -z_i)$ . Abaixo um resumo dos valores da função de partição no limite bidimensional,

$$\Xi = \begin{cases} 1 & , \text{ se } z_i < z_c \\ \left( \frac{z_i(1+z_i)}{1-z_i} \right)^y & , \text{ se } z_c < z_i < 1 \\ 2L & , \text{ se } z_i = 1 \\ (2z_i^L)^y & , \text{ se } z_i > 1 \end{cases}. \quad (6.31)$$

Uma vez obtida a função de partição para esses intervalos podemos determinar a densidade de monômeros que é dada por:

$$\rho = \frac{z_i}{Ly\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z_i}. \quad (6.32)$$

Para  $z_i < z_c$  é fácil verificar que a densidade é nula. Para  $z_c < z_i < 1$  a densidade pode ser obtida a partir da expressão de  $\Xi$  nesse intervalo,

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{z_i}{Ly\Xi} y \left[ \frac{z_i(1+z_i)}{1-z_i} \right]^y \frac{1+2z_i-3z_i^2}{(1-z_i)^2} \\ &= \frac{1}{L} \frac{z_i(1+2z_i-3z_i^2)}{1-z_i^2}, \end{aligned} \quad (6.33)$$

que também se anula quando  $L \rightarrow \infty$ . Para  $z_i > 1$  a densidade pode ser escrita como

$$\rho = \frac{z_i}{(2z_i^L)^y Ly} 2Ly z_i^{L-1} (2z_i^L)^{y-1} = 1. \quad (6.34)$$

No limite bidimensional a densidade nesses intervalos pode ser resumida da seguinte forma:

$$\rho = \begin{cases} 0 & , \text{ se } z_i \leq z_c \\ 1 & , \text{ se } z_i > 1 \end{cases}. \quad (6.35)$$

Podemos ainda verificar o comportamento da entropia nesses intervalos. Lembramos que o potencial grande canônico é dado por

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi. \quad (6.36)$$

Assim podemos determinar a entropia calculando a derivada do potencial grande canônico  $\Phi$  com respeito à temperatura. Relembrando que  $z_i = \exp(\mu_i/k_B T)$ , obtemos uma expressão para a entropia dada pela equação

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = k_B \ln \Xi + k_B T \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z_i} \frac{(-z_i \ln z_i)}{T} \\ &= k_B \ln \Xi - Ly \rho \ln z_i; \end{aligned} \quad (6.37)$$

podemos ainda escrever a entropia por sítio como

$$s = \frac{S}{k_B Ly} = \frac{1}{Ly} \ln \Xi - \rho \ln z_i. \quad (6.38)$$

Para  $z_i > 1$  a densidade é igual a 1 e a entropia definida pela Eq. (6.38) é dada por

$$s = \frac{1}{Ly} \ln(2z_i^L)^y - \ln z_i = \frac{1}{L} \ln 2. \quad (6.39)$$

No limite  $L \rightarrow \infty$  temos



$$s = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\ln 2}{L} = 0. \quad (6.40)$$

Vamos analisar agora o caso geral para uma tira de largura  $L$  qualquer. Temos a condição de coexistência para  $g_L(z_c) = 0$  e podemos determinar a densidade de monômeros. Substituindo (6.26) em (6.32) temos

$$\rho = \frac{z_i}{Ly\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial z_i} = \frac{-2Lz_i^{L+1}2(L+1)z^L + z^2 - 2z - 1}{L(z-1)(1+z-2z^L)}; \quad (6.41)$$

a entropia para caminhadas dirigidas no caso polímero pode ser obtida substituindo a Eq. (6.26) na expressão (6.38) e assim reescrevê-la como

$$s = \frac{1}{L} \ln \left[ \frac{z_i(1+z_i-2z_i^L)}{1-z_i} \right] - \rho \ln(z_i). \quad (6.42)$$

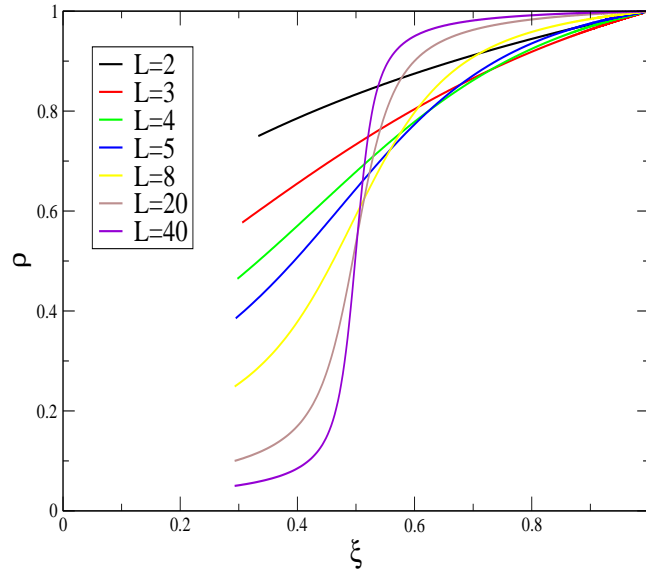


Figura 6.25: Curva da densidade de monômeros como função de  $\xi = z_i/(1+z_i)$  para o caso polímero com caminhadas dirigidas para várias tiras de largura  $L$ .

Para  $z_i > z_c$  tanto a densidade quanto a entropia são nulas. Notamos que a curva  $\rho(z_i)$  é côncava em  $z_c < z_i < \infty$  para valores de  $L \leq 4$ . Para  $L \geq 5$  há um ponto de inflexão e a curva é convexa em  $z_c$ . Isso explica a transição em  $z_i = 1$  no limite  $L \rightarrow \infty$ . À medida que  $L$  aumenta, o ponto de inflexão se aproxima de  $z_i = 1$  como mostra a Fig. (6.25).

Como exemplo, podemos calcular a densidade e a entropia para uma tira de largura  $L = 2$ . Para essa tira a função de partição é dada por:

$$\Xi = [z_i(1 + 2z_i)]^y, \quad (6.43)$$

onde na condição crítica  $z_c = 1/2$  e assim o valor da densidade é

$$\rho_c = \frac{1 + 4z_c}{2 + 4z_c} = \frac{3}{4}. \quad (6.44)$$

O valor da entropia correspondente a essa densidade é  $s_c = 3 \ln 2/4 = 0.5198$ . Na rede cheia  $\rho = 1$  a entropia  $s = \ln 2/2$ , como pode ser visto na Fig. 6.26.

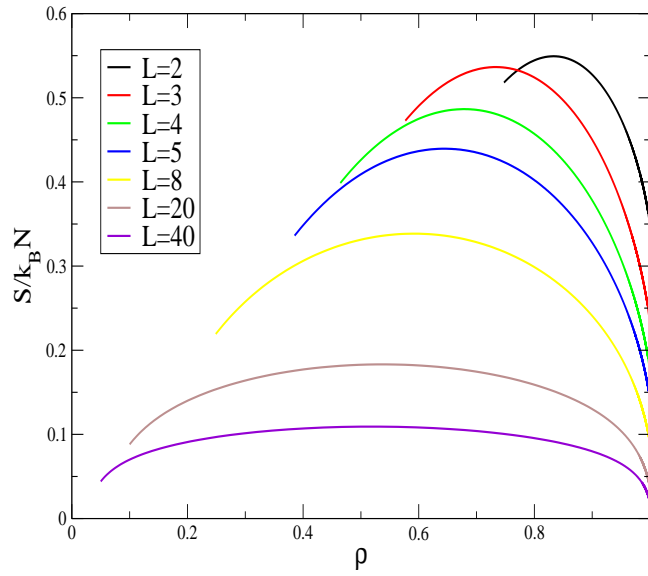


Figura 6.26: Curva da entropia como função da densidade para o caso polímero com caminhadas dirigidas para várias tiras de largura  $L$ .

# Capítulo 7

## Conclusão

Obtivemos neste trabalho a entropia para cadeias lineares polidispersas finitas e polímeros como função da densidade de monômeros  $\rho$  e do peso molecular médio  $\bar{M}$  em redes hierárquicas e regulares com uma interação de volume excluído. Consideramos um ensemble de cadeias polidispersas determinadas por diferentes atividades ou fugacidades de monômeros internos  $z_i$  e extremos  $z_e$  sendo que esta atribuição é usual em modelos de polimerização de equilíbrio ou *living polymers* [6, 7, 26].

No capítulo 3, obtivemos a entropia de cadeias polidispersas colocadas numa rede unidimensional e comparamos nossos resultados com o caso monodisperso. Vimos que a polidispersividade tem uma contribuição importante no crescimento da entropia como função de  $\rho$  e de  $\bar{M}$ , onde esse excesso que é a diferença entre a entropia polidispersa e monodispersa, dada pela Eq. (3.9), é uma função linear da densidade de monômeros. Obtivemos também uma distribuição exponencial do peso molecular concordando com os resultados obtidos da aproximação de Flory-Huggins [26]. Outro ponto importante é o fato da entropia monodispersa se anular em ambos os extremos da densidade, ao contrário do que ocorre em redes de dimensionalidade maior, pois na rede unidimensional existe um número pequeno de configurações de rede cheia, o que faz com que a entropia por sítio se anule.

Nos capítulos 4 e 5, discutimos o modelo de cadeias polidispersas sobre as redes hierárquicas de Bethe e Husimi obtendo em suas soluções exatas uma forma aproximada para uma rede regular com o mesmo número de coordenação  $q$ . Na rede de Bethe obtivemos a entropia de cadeias polidispersas como função de  $\rho$  e de  $\bar{M}$  de forma exata, dada pela Eq. (4.17), para qualquer número de coordenação  $q$  sendo que no limite de  $q = 2$  o caso unidimensional é reproduzido. Para  $\rho_e = 0$  o caso de polímeros infinitos é obtido, e a expressão (4.17) é reduzida a Eq. (26) da referência [14]. Para  $\rho_i = 0$  a entropia de dímeros também foi obtida. Para o caso de dímeros a entropia de rede cheia  $s_{M=2}(\rho = 1)$  é de 10% maior que o resultado exato [12, 13]. No caso monodisperso [14] o valor máximo da entropia de rede cheia ocorre em octâmeros  $M = 8$  enquanto que no caso polidisperso esse valor máximo de rede cheia ocorre em  $s_{\bar{M}=4.377}(\rho = 1) = 0.96228$ . O resultado da

diferença entre as entropias foi calculado sendo idêntico ao obtido no caso unidimensional. Encontramos também a distribuição de pesos moleculares no caso polidisperso sobre uma rede de Bethe e vimos que esta distribuição é também exponencial, independente do número de coordenação  $q$  e idêntica ao caso unidimensional.

Nos resultados do modelo de cadeias polidispersas sobre a rede de Husimi há algumas diferenças se comparadas com a solução na rede de Bethe. Na rede de Husimi a entropia como função de densidade de monômeros e do peso molecular médio  $\bar{M}$  pode ser obtida pelo conjunto de Eqs. (5.15), (5.16), (5.22), (5.23) e (5.24) onde a primeira integral da Eq. (5.25) pode ser calculada analiticamente, pois no limite de dímeros as equações de ponto fixo são exatas e para o caso geral a segunda integral é calculada numericamente. O resultado da entropia de rede cheia para dímeros nessa rede se comparado com o resultado exato na rede quadrada [12, 13] é 8% maior. Para o caso monodisperso [14] o valor máximo da entropia de rede cheia ocorre em heptâmeros  $M = 7$  enquanto que no caso polidisperso estima-se que esse valor máximo de rede cheia ocorre próximo do valor oriundo da solução do problema da rede de Bethe como vimos na Fig. 5.8 e alguns resultados mostrados na tabela 5.1. Vimos também que a entropia polidispersa como função de  $\rho$  e de  $\bar{M}$  fixo é sempre maior que o caso monodisperso para  $\bar{M} > 2$  devido às flutuações nos pesos moleculares. Não foi possível obter uma expressão analítica fechada para a diferença entre essas entropias na rede de Husimi devido à não-linearidade entre as equações. Verificamos também que os resultados da entropia polidispersas na rede de Husimi são muito próximos dos valores oriundos da solução do problema da rede de Bethe. Na solução da rede Husimi observamos que as distribuições dos pesos moleculares médios não são exponenciais, para pequenos valores de  $M$  comparados com 4. Entretanto para  $M \gg 4$  (limite de polímero) um comportamento exponencial é observado, pois a distribuição dos pesos moleculares mostra em geral uma lei de escala desse tipo [29]. Por fim, vimos que na rede de Husimi  $\Delta s^H(\rho, M, q)$  é não linear em  $\rho$ , enquanto que na rede de Bethe  $\Delta s^B(\rho, M)$ .

Finalmente, no capítulo 6 foi obtida a entropia de cadeias polidispersas dirigidas (Partially Directed Self-Avoiding Walk-PDSAW) sobre uma rede quadrada, usando a técnica da matriz de transferência. O cálculo da entropia foi realizado sobre tiras de largura  $L$  sendo que o conjunto formado pelos valores relativos a cada uma dessas tiras é extrapolado para o resultado da rede quadrada através de técnicas baseadas na hipótese de escala de tamanhos finitos (*finite-size scaling*). Esse modelo foi definido sobre uma tira de largura  $L$  e comprimento  $y$ , com condições de contorno periódicas em ambas as direções no plano  $(x, y)$ . A matriz de transferência foi construída a partir do algoritmo de Derrida [24]. Infelizmente não foi possível ir além da largura  $L = 14$  pois o nosso maior problema consistiu na restrição de memória e do tempo computacional, dificultando a obtenção de um maior número de dados para a extrapolação. Entretanto, uma outra dificuldade apareceu ao longo do processo, pois os valores da entropia para tiras finitas foram agrupadas em subconjuntos de acordo com as larguras. Nas extrapolações utilizamos uma regra que é bastante similar ao que é visto com  $\bar{M} = M$  inteiro. De certa forma, obtivemos resultados satisfatórios para cadeias finitas na rede cheia. Vimos que o valor para a entropia de

rede cheia para dímeros concorda com *único* resultado analítico obtido exatamente por Fisher, Temperley e Kasteleyn [12, 13]. Apesar de não termos outros resultados exatos para compararmos com esta técnica, comparamos alguns resultados desse modelo com outras aproximações para cadeias monodispersas [14, 15, 18] e polidispersas [28, 30, 51]. Os cálculos da entropia de polímeros foram discutidos separadamente. Na Fig. 6.25, vimos um comportamento côncavo em  $z_c < z < \infty$  para tiras de largura  $L$  pequenas e a medida que o valor de  $L$  aumenta há um ponto de inflexão da curva sendo convexa no valor de  $z_c$  o que explica a transição em  $z_i = 1$  (função degrau) no limite bidimensional. Neste caso, foi obtido também, uma expressão exata para a entropia com caminhadas dirigidas sendo  $s \propto 1/L$  e que no limite de  $L \rightarrow \infty$  seu valor é nulo.

De certa forma destacamos aqui a eficiência da técnica de matriz de transferência e ficam como perspectivas futuras implementar um algoritmo para caminhadas dirigidas monodispersas e caminhadas auto- e mutuamente excludentes polidispersas bem como inserir interações entre os monômeros para considerar transição de colapso de polímeros e fazer com que o modulo deixe de ser atérmico.

# Apêndice A

## Campo médio ou teoria de Flory-Huggins

Um modelo de um gás de rede [26] serve como um bom modelo para descrever uma solução de moléculas simples (monômeros) imersas num solvente (sítios vazios da rede), desde que as moléculas do solvente e do soluto sejam aproximadamente iguais em forma, tamanho e estejam submetidas aos mesmos campos externos [3]. Esta semelhança facilita a contagem do número de estados  $\Gamma$ .

Já para o caso em que o soluto é formado por cadeias de  $M$ -meros (dímeros, trímeros, tetrâmeros, . . . , polímeros) esta equivalência entre sítios ocupados (moléculas do soluto) e sítios vazios (moléculas do solvente) não é mais verdadeira, pois o tamanho da cadeia pode ser centenas de vezes maior que a molécula de solvente. Entretanto, se a cadeia é formada por  $M$  monômeros, cada um dos quais tendo o mesmo tamanho que uma molécula de solvente, restabelecemos a equivalência do gás de monômeros, importante hipótese para simplificar o cálculo de  $\Gamma$ .

O volume da rede (número total de sítios) preenchidas por  $N_p$  cadeias de  $M$ -meros é dado por:

$$V = N_1 + N_p M, \tag{A.1}$$

onde  $N_1$  é o número de sítios desocupados, ou seja, de moléculas do solvente e  $N_p$  o número de cadeias. Diferentemente do cálculo feito para o gás de monômeros, devemos impor às cadeias o vínculo de que são formadas por  $M$  unidades interligadas, como ilustra a Fig. (A.1). Este vínculo implica uma mudança na forma de contar os arranjos possíveis para as  $N_p$  cadeias em  $V$  sítios da rede. Para determinarmos o número  $\Gamma$ , calculamos quantas maneiras existem de se adicionar uma nova cadeia, supondo que já existam  $i$  cadeia distribuídas aleatoriamente na rede e, portanto  $V - iM$  sítios desocupados.

Para inserirmos a  $i + 1$ -ésima cadeia, escolhemos um sítio  $a$  desocupado para nele depositar o primeiro monômero. O número de formas de colocar um segmento unindo o primeiro monômero ao segundo dependerá de quantos sítios primeiros vizinhos de  $a$

estejam ocupados por alguma das outras  $i$  cadeias, como mostra a Fig. (A.2), onde  $q$ , o número de primeiros vizinhos é igual a quatro. Se definirmos  $f_i$  como a probabilidade de que um sítio contíguo àquele ocupado pela cadeia  $i + 1$  esteja ocupado, então o número de possibilidades para começar o primeiro segmento é  $q(1 - f_i)$ . Já para o segundo segmento este número será  $(q-1)(1 - f_i)$ , uma vez que pelo menos um sítio adjacente estará ocupado pela própria cadeia.

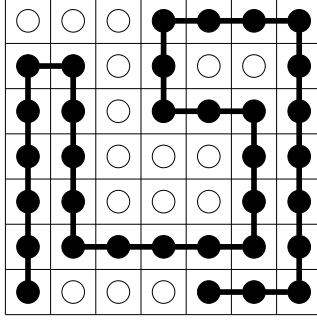


Figura A.1: Segmentos de uma cadeia de polímeros na rede quadrada.

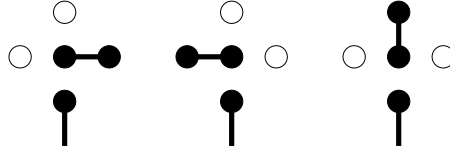


Figura A.2: Possíveis maneiras de se inserir um segmento.

Não é difícil generalizar o resultado para  $M$  monômeros, de modo que o número total de maneiras de inserir um  $M$ -mero em  $(V - iM)$  sítios desocupados é

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

Portanto, o número  $\Gamma$  de maneiras de se preencher a rede de  $V$  sítios com  $N_p$  cadeias indistinguíveis será

$$\Gamma = \frac{1}{2^{N_p} N_p!} \prod_{i=1}^{N_p} v_i, \quad (\text{A.3})$$

onde o termo  $N_p$  evita a dupla contagem (configurações iguais), devido à indistinguibilidade das cadeias, e o fator  $2^{N_p}$  evita a dupla contagem de uma cadeia que começa em  $a$  e termina em  $b$  e outra que começa em  $b$  e termina em  $a$  como ilustra a Fig. (A.3).

O valor de  $f_i$  é que determinará a solução deste problema e uma escolha muito simples consiste em substituir  $f_i$  por um valor médio  $\bar{f}_i$  definido como

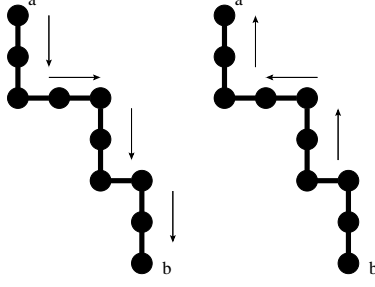


Figura A.3:  $M$ -meros equivalentes.

$$1 - \bar{f}_i = \frac{V - iM}{V}, \quad (\text{A.4})$$

que se aproxima de uma definição precisa de  $f_i$  quando  $q \rightarrow \infty$ , o que consiste numa aproximação do tipo campo médio. Nesta aproximação, o valor de (A.2) fica dado por:

$$v_{i+1} = \left(\frac{q}{V}\right)^{M-1} (V - iM)^M, \quad (\text{A.5})$$

que pode ser escrito como

$$v_{i+1} = \left(\frac{q}{V}\right)^{M-1} \frac{(V - iM)!}{(V - (i+1)M)!}, \quad (\text{A.6})$$

para, substituindo em (A.3), fornece o número de configurações,

$$\Gamma = \frac{V!}{2^{N_p} (V - N_p M)! N_p!} \left(\frac{q}{V}\right)^{N_p(M-1)}. \quad (\text{A.7})$$

Assim, podemos agora calcular a entropia  $s(\rho)$ , utilizando o limite termodinâmico em que  $V \rightarrow \infty$ , mantendo constante a densidade  $\rho = N_p M / V$ . Logo,

$$\begin{aligned} s_M(\rho) &= \frac{1}{k_B} \lim_{V \rightarrow \infty, \rho = N_p M / V} \ln \left(\frac{\Gamma}{V}\right) \\ &= -(1 - \rho) \ln(1 - \rho) - \frac{\rho}{M} \ln \frac{2\rho}{M} + \left(1 - \frac{1}{M}\right) \rho (\ln q - 1). \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Aqui podemos tirar algumas informações importante da Eq. (A.8). Para a entropia de rede cheia  $s_M(\rho = 1)$  temos que:

$$s_M(\rho = 1) = \frac{1}{M} \ln \frac{2}{M} + \left(1 - \frac{1}{M}\right) (\ln q - 1), \quad (\text{A.9})$$

cujo valor máximo ocorre para  $M = 2q$ , ou seja, para  $q = 4$  a  $s_{\max}(\rho = 1) = 0.51129$ , o que implica que para a rede quadrada completamente preenchida a maior entropia pertence aos octâmeros, como pode ser visto na tabela abaixo.



Tabela A.1: Entropia de rede cheia na aproximação de campo médio para  $q = 4$ .

$M$	<b>Campo Médio</b> $s_M(\rho = 1)$
2	0.1931471806
3	0.3926846103
4	0.4630075660
5	0.4922936350
6	0.5050140157
7	0.5100755909
8	0.5112943610
9	0.5104924771
10	0.5086087160

Para o caso polímero, a entropia, dada pela Eq. (A.8), assume a forma

$$s_\infty(\rho) = -(1 - \rho) \ln(1 - \rho) + \rho(\ln q - 1), \quad (\text{A.10})$$

cujo valor para a rede cheia é  $s_\infty(\rho = 1) = (\ln q - 1)$ , ou seja, para a rede quadrada a entropia de polímeros é  $s_\infty(\rho = 1) \approx 0.38629$  na aproximação de campo médio.

# Apêndice B

## Entropia de cadeias monodispersas numa rede de Bethe

Neste apêndice, descreveremos com detalhes e correções o cálculo da entropia de cadeias flexíveis monodispersas sobre uma rede de Bethe [14]. Como vamos tratar cadeias de mesmo tamanho é conveniente expressar a atividade ou fugacidade de monômeros como sendo  $z = \exp(\mu\beta)$ . Considerando uma árvore de Bethe com o número de coordenação definido por  $q = \sigma + 1$ , podemos obter as relações de recorrência para as funções de partição parciais do modelo numa sub-árvore, fixando a configuração da raiz. Definiremos a função de partição parcial  $g_0$  corresponde a uma configuração da raiz sem qualquer ligação vinda de cima,  $g_1$  corresponde à situação onde uma cadeia terminal é localizada sobre um dos sítios raiz de  $\sigma$  sub-árvores e no último termo  $g_i$  com  $3 \leq i \leq M$  são as configurações das raízes com uma ligação vinda de cima, de uma cadeia com  $i$  monômeros já incorporados. Assim, temos:

$$g'_0 = g_0^\sigma + \sigma z g_0^{\sigma-1} g_M + \frac{\sigma(\sigma-1)}{2} z g_0^{\sigma-2} \sum_{M-1}^{j=2} g_j g_{M-j+1}, \quad (\text{B.1})$$

$$g'_1 = z g_0^\sigma, \quad (\text{B.2})$$

generalizando temos que

$$g'_k = \sigma z g_0^{\sigma-1} g_{k-1}, \quad (\text{B.3})$$

É conveniente escrevermos as relações de recorrência em termos das variáveis  $R_j \equiv g_j/g_0$ ,  $j = 1, 2, \dots, M-1$ . Sendo assim temos

$$R_1 = z/D, \quad (\text{B.4})$$

$$R_j = \frac{\sigma z R_{j-1}}{D}, j = 2, 3, \dots, M-1 \quad (\text{B.5})$$

onde

$$D = 1 + \sigma z R_{M-1} + \frac{\sigma(\sigma-1)}{2} z \sum_{j=2}^{M-1} R_{j-1} R_{M-j}. \quad (\text{B.6})$$

Substituindo (B.4) em (B.5) obtemos o valor de ponto fixo  $R_i^*$  dada pela expressão  $R_j^* = \sigma R_1^* R_{j-1}^*$ ,  $j = 2, 3, \dots, M-1$ . Se introduzirmos uma variável auxiliar  $\alpha = \sigma R_1^*$ , temos  $R_j^* = \alpha^j / \sigma$ . Das equações (B.4) e (B.6) obtemos uma equação para  $\alpha$ , que é dada por:

$$\sigma z = \alpha + z \alpha^M \left[ 1 + \frac{\sigma-1}{2\sigma} (M-2) \right], \quad (\text{B.7})$$

lembrando que a soma

$$\sum_{j=2}^{M-1} \alpha^{M-1} = \alpha^{M-1} (M-1-2+1) = \alpha^{M-1} (M-2). \quad (\text{B.8})$$

A função de partição do modelo sobre a árvore de Cayley é obtida pela operação de conexão de  $q$  sub-árvores. O resultado para função de partição grande conônica é dado por:

$$\Xi = g_0^q + q z g_0^{q-1} g_M + \frac{q(q-1)}{2} z g_0^{q-2} \sum_{j=2}^{M-1} g_j g_{M-j+1}. \quad (\text{B.9})$$

Assim a densidade de monômeros  $\rho(z)$  é dada por:

$$\rho(z) = z \frac{d}{dz} [\ln \Xi(z)], \quad (\text{B.10})$$

onde

$$\phi(z) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \Xi_N(z). \quad (\text{B.11})$$

Derivando  $\Xi_N(z)$  com respeito a  $z$  temos com um pouco de manipulação algébrica que

$$\rho(z) = \frac{\beta}{1+\beta}, \quad (\text{B.12})$$

onde

$$\beta = \frac{\sigma+1}{\sigma} z M \alpha^{M-1}. \quad (\text{B.13})$$

Se  $\alpha$  é obtido resolvendo a Eq. (B.7), temos  $\rho$  também como função de  $z$ . Entretanto, é mais fácil fazer o cálculo oposto e obter  $z$  como função de  $\rho$ . Da Eq. (B.7) temos

$$z = \frac{2\sigma\alpha}{2\sigma^2 - [2 + (\sigma-1)M] \alpha^M}, \quad (\text{B.14})$$

e eliminando  $z$  manipulando (B.13) e (B.14) obtemos por fim

$$\alpha = \left\{ \frac{2\sigma^2\rho}{qM - 2(M-1)\rho} \right\}^{\frac{1}{M}}. \quad (\text{B.15})$$

Substituindo (B.15) em (B.14) obtemos

$$z = z_{MF} \left( \frac{q-1}{q} \right)^{\frac{2}{M}-1} \left[ 1 - \frac{2}{q} \left( 1 - \frac{1}{M} \right) \rho \right]^{1-\frac{1}{M}} \quad (\text{B.16})$$

e

$$z_{MF} = \frac{1}{q(1-\rho)} \left( \frac{2q}{M}\rho \right)^{\frac{1}{M}}, \quad (\text{B.17})$$

onde a Eq. (B.17) é a expressão de  $z$  no limite do número de coordenação infinito, ao qual corresponde o resultado de campo médio. Então, se  $z(\rho)$  é conhecido, a entropia pode ser calculada resolvendo a integral

$$s(\rho) = - \int_0^\rho [\ln(z)] d\rho'. \quad (\text{B.18})$$

No limite de dímeros ( $M = 2$ ) temos

$$s(\rho) = -(1-\rho) \ln(1-\rho) - \frac{\rho}{2} \ln \frac{\rho}{q} + \frac{q}{2} \left[ 1 - \frac{\rho}{q} \right] \ln \left[ 1 - \frac{\rho}{q} \right] \quad (\text{B.19})$$

e no limite de polímeros

$$s(\rho) = -(1-\rho) \ln(1-\rho) - \rho \ln(q-1) + \left[ \frac{q}{2} - \rho \right] \ln \left[ 1 - \frac{2\rho}{q} \right]. \quad (\text{B.20})$$

Para o caso geral da entropia temos

$$\begin{aligned} s(\rho) = s_{MF}(\rho) &+ \left( 1 - \frac{2}{M} \right) \rho \ln \left( 1 - \frac{1}{q} \right) + \left( 1 - \frac{1}{M} \right) \rho \\ &+ \left[ \frac{q}{2} - \left( 1 - \frac{1}{M} \right) \rho \right] \ln \left[ 1 - \frac{2}{q} \left( 1 - \frac{1}{M} \right) \rho \right], \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

onde

$$s_{MF}(\rho) = -(1-\rho) \ln(1-\rho) - \frac{\rho}{M} \ln \frac{2\rho}{M} + \left[ 1 - \frac{1}{M} \right] \rho (\ln q - 1) \quad (\text{B.22})$$

é a entropia de campo medio.

# Apêndice C

## Entropia de cadeias monodispersas numa rede de Husimi

Neste Apêndice, descreveremos com detalhes e correções, o cálculo da entropia de cadeias flexíveis monodispersas sobre uma rede de Husimi [14]. Novamente é conveniente expressar a atividade ou fugacidade de monômeros como sendo  $z = \exp(\mu\beta)$ . Diferente da rede de Bethe, obteremos as relações de recorrência em três etapas:

### C.1 Dímeros

Vamos considerar uma árvore de Husimi com  $\sigma + 1$  quadrados incidentes sobre cada vertice, onde  $\sigma$  é a ramificação e o número de coordenação é  $q = 2\sigma + 2$ . Obteremos as relações de recorrência para as funções de partição parciais do modelo numa sub-árvore, fixando a configuração da raiz. Definiremos aqui,  $g_0$  a função de partição parcial de uma sub-árvore com nenhum dímero incidente na raiz e  $g_1$  é a função de partição parcial de uma sub-árvore com um dímero incidente sobre o sítio raiz. Assim, temos

$$g'_0 = (g_0^\sigma + z\sigma g_0^{\sigma-1})^3 + 2z^2 g_0^{3\sigma} + 2z^3 \sigma g_0^{3\sigma-1} g_1, \quad (\text{C.1})$$

$$g'_1 = 2[zg_0^\sigma (g_0^\sigma + z\sigma g_0^{\sigma-1} g_1)^2 + z^3 g_0^{3\sigma}]. \quad (\text{C.2})$$

Definindo uma nova variável  $R = z\sigma g_1/g_0$ , temos portanto

$$R' = \frac{z\sigma \{2[zg_0^\sigma (g_0^\sigma + z\sigma g_0^{\sigma-1} g_1)^2 + z^3 g_0^{3\sigma}]\}}{(g_0^\sigma + z\sigma g_0^{\sigma-1})^3 + 2z^2 g_0^{3\sigma} + 2z^3 \sigma g_0^{3\sigma-1} g_1}, \quad (\text{C.3})$$

isolando  $g_0^{3\sigma}$  obtemos

$$R' = \frac{2\sigma z^2[(1+R)^2 + z^2]}{(1+R)^3 + 2z^2(1+R)}, \quad (\text{C.4})$$

e a equação de ponto fixo é dada por:

$$2\sigma z^4 + [2\sigma(1+R)^2 - 2R(1+R)]z^2 - R(1+R)^3 = 0, \quad (\text{C.5})$$

com a solução para  $z^2$  dado por:

$$z^2 = \frac{R(1+R)}{2\sigma} \left[ 1 - \frac{\sigma(1+R)}{R} + \left[ 1 + \frac{\sigma^2(1+R)}{R^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (\text{C.6})$$

A função de partição parcial é dada por:

$$\Xi = g_0^{\sigma+1} + z(\sigma+1)g_1g_0^\sigma, \quad (\text{C.7})$$

sendo que a densidade de monômeros, utilizando-se da nova variável  $R$ , é escrita como

$$\rho(z) = \frac{(\sigma+1)R}{1 + (\sigma+1)R}, \quad (\text{C.8})$$

substituindo (C.8) em (C.6) temos que

$$z = z_{MF} \left( 1 - \frac{2\rho}{q} \right)^{\frac{1}{2}} [1+W]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{C.9})$$

com

$$z_{MF} = \frac{1}{(1-\rho)} \left( \frac{\rho}{q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.10})$$

e

$$W = - \left( \frac{2\rho}{q} - 1 \right) + \left[ \left( \frac{2\rho}{q} - 1 \right)^2 + 1 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{C.11})$$

Portanto, a entropia como função da densidade pode ser calculada utilizando a expressão (2.24) obtemos com um pouco de álgebra

$$\begin{aligned} s(\rho) &= s_{MF}(\rho) + \frac{1}{2} \left( \frac{q}{2} - \rho \right) \ln \left( 1 - \frac{2\rho}{q} \right) + \frac{\rho}{2} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left( \frac{q}{2} - \rho \right) \ln(1+W) - \frac{q}{8} \ln(1+2W-W^2), \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

onde

$$s_{MF}(\rho) = -(1-\rho) \ln(1-\rho) - \frac{\rho}{2} \ln \frac{\rho}{q} - \frac{\rho}{2} \quad (\text{C.13})$$

é a entropia de campo médio.

## C.2 Polímero

Vamos agora construir as funções de partição parciais na rede de Husimi no caso de polímeros. Definiremos as funções de partição parciais  $g_0$ ,  $g_1$  e  $g_2$ . A primeira representa nenhuma cadeia incidente sobre o sítio raiz e a segunda e terceira representam uma e duas cadeias incidentes, respectivamente. As relações de recorrência para estas funções são:

$$g'_0 = G_0^3 + 2G_0G_1 + G_2, \quad (\text{C.14})$$

$$g'_1 = 2\sigma z[g_0^{\sigma-1}g_1(G_0 + G_1) + zg_0^{2\sigma-1}g_1G_0 + z^2g_0^{3\sigma-1}g_1], \quad (\text{C.15})$$

$$g'_2 = \sigma^2 z^2 [g_0^{2\sigma-2}g_1^2G_0 + 2zg_0^{3\sigma-2}g_1^2], \quad (\text{C.16})$$

onde

$$G_0 = g_0^\sigma + \sigma z g_0^{\sigma-1} g_2 + \frac{\sigma(\sigma-1)}{2} z g_0^{\sigma-2} g_1^2, \quad (\text{C.17})$$

$$G_1 = \sigma^2 z^2 g_0^{2\sigma-2} g_1^2, \quad (\text{C.18})$$

$$G_2 = \sigma^2 z^3 g_0^{3\sigma-2} g_1^2. \quad (\text{C.19})$$

Definindo as taxas  $R_1 = g_1/g_0$  e  $R_2 = g_2/g_0$ , teremos

$$R'_1 = 2\sigma R_1 \frac{a^2 + a + b + 1}{a^3 + 2ab + b}, \quad (\text{C.20})$$

$$R'_2 = \frac{b(a+1)}{a^3 + 2ab + b}, \quad (\text{C.21})$$

onde

$$a = \frac{1}{z} + \sigma R_2 + \frac{\sigma(\sigma-1)}{2} R_1^2, \quad (\text{C.22})$$

$$b = \sigma^2 R_1^2. \quad (\text{C.23})$$

A densidade de monômeros sobre o sítio central é dada por:

$$\rho = \frac{1}{\Xi} \left( z(\sigma+1)g_1^\sigma g_3 + z \frac{\sigma(\sigma+1)}{2} g_1^{\sigma-1} g_2^2 \right), \quad (\text{C.24})$$

onde

$$\Xi = g_1^{\sigma+1} + z(\sigma+1)g_1^\sigma g_3 + z \frac{\sigma(\sigma+1)}{2} g_1^{\sigma-1} g_2^2. \quad (\text{C.25})$$

Tabela C.1: Atividade crítica  $z_c$  para redes hipercúbicas

<b>q</b>	<b>MF</b>	<b>Bethe</b>	<b>Husimi</b>	<b>Séries <math>q^{-1}</math></b>	<b>Séries <math>q^{-2}</math></b>	<b>Result. Rigors.</b>
4	0.2500	0.3333	0.3425	0.3210	0.3526	0.3791 [23]
6	0.1667	0.2000	0.2013	0.1969	0.2053	0.2135 [24]
8	0.1250	0.1429	0.1432	0.1416	0.1450	0.1478 [25]
10	0.1000	0.1111	0.1112	0.1105	0.1122	0.1132 [25]

No limite termodinâmico a densidade de monômeros é dada por:

$$\rho(z) = \frac{\beta}{1 + \beta}, \quad (\text{C.26})$$

com

$$\beta = z(\sigma + 1)R_2 + z \frac{\sigma(\sigma + 1)}{2} R_1^2. \quad (\text{C.27})$$

Agora o ponto fixo das relações de recorrência  $R'_1$  e  $R'_2$  podem ser encontrados numericamente e uma vez a densidade de monômeros é calculada a entropia pode ser encontrada resolvendo numericamente a integral

$$s(\rho) = - \int_0^\rho \ln z(\rho') d\rho'. \quad (\text{C.28})$$

Para as relações de recorrência temos um fase não polimerizada  $\rho = 0$  com o valores de ponto fixo  $R_1 = R_2 = 0$  e com isso a Eq. (C.20) nos fornece a expressão já obtida no Cap. 2 dada pela Eq. (2.44). Um conjunto de valores críticos de  $z_c$  podem ser vistos na tabela abaixo, utilizando-se de algumas aproximações já mencionadas na Cap. 2.

### C.3 Cadeias de tamanho M

Nesta secção apresentaremos os cálculos da entropia para cadeias de tamanho  $M$  ( $M > 2$  e finita). Como antes, a função de partição parcial  $g_0$  é corresponde à situação sem cadeia incidente sobre o sítio raiz e  $g_i$ , com  $2 \leq i < M$ , é a função de partição parcial de uma sub-árvore com cadeias  $i$  monômeros incidentes sobre o sítio raiz. A função de partição parcial  $g_M$  compreende que  $M$  monômeros incidam no sítio raiz de uma cadeia sobre ela, além disso estas configurações correspondem a duas ligações de uma cadeia localizada sobre a mesma que incide no sítio raiz. Com isso as relações de recorrência são dadas por:

$$g'_0 = A^3 + 2AB + C, \quad (\text{C.29})$$



$$g'_1 = 2zg_0^\sigma(A^2 + B), \quad (\text{C.30})$$

$$g'_2 = 2z[\sigma g_0^{\sigma-1}g_1(A^2 + B) + zg_0^{2\sigma}A], \quad (\text{C.31})$$

$$g'_3 = 2z[\sigma g_0^{\sigma-1}g_2(A^2 + B) + z\sigma g_0^{2\sigma-1}g_1A + z^2g_0^{3\sigma}], \quad (\text{C.32})$$

$$g'_4 = 2z\sigma[g_0^{\sigma-1}g_3(A^2 + B) + z\sigma g_0^{2\sigma-1}g_2A + z^2g_0^{3\sigma-1}g_1], \quad (\text{C.33})$$

e sua generalização será:

$$g'_i = 2z\sigma[g_0^{\sigma-1}g_{i-1}(A^2 + B) + z\sigma g_0^{2\sigma-1}g_{i-2}A + z^2g_0^{3\sigma-1}g_{i-3}], \quad (\text{C.34})$$

com  $i = 5, \dots, M-1$ , sendo  $A, B, C, D$  e  $E$  dados por:

$$A = ag_0^\sigma$$

$$a = 1 + \sigma z R_{M-1} + \frac{\sigma(\sigma-1)}{2} z \sum_{j=2}^{M-1} R_{j-1} R_{M-j}, \quad (\text{C.35})$$

$$B = bg_0^{2\sigma}$$

$$b = 2\sigma z^2 R_{M-2} + \sigma^2 z^2 \sum_{j=2}^{M-2} R_{j-1} R_{M-j-1}, \quad (\text{C.36})$$

$$C = cg_0^{3\sigma}$$

$$c = 2\sigma z^3 R_{M-3} + \sigma^2 z^3 \sum_{j=2}^{M-3} R_{j-1} R_{M-j-2}, \quad (\text{C.37})$$

$$D = dg_0^{3\sigma}$$

$$d = 4\sigma z^3 R_{M-4} + 2\sigma^2 z^3 \sum_{j=2}^{M-4} R_{j-1} R_{M-j-3}, \quad (\text{C.38})$$

e

$$E = aeg_0^{3\sigma}$$

$$e \equiv c = 2\sigma z^2 R_{M-3} + \sigma^2 z^2 \sum_{j=2}^{M-3} R_{j-1} R_{M-j-1}. \quad (\text{C.39})$$

Agora, as razões das funções de partição parciais são definidas por:  $R_i = g_i/g_0$ . Temos então

$$R'_1 = \frac{2z(a^2 + b)}{a^3 + 2ab + c}, \quad (\text{C.40})$$

$$R'_2 = \frac{2z[\sigma R_1(a^2 + b) + za]}{a^3 + 2ab + c}, \quad (\text{C.41})$$

$$R'_3 = \frac{2z[\sigma R_2(a^2 + b) + \sigma zaR_1 + z^2]}{a^3 + 2ab + c}, \quad (\text{C.42})$$

$$R'_4 = \frac{2z\sigma[R_3(a^2 + b) + zaR_2 + z^2R_1]}{a^3 + 2ab + c}, \quad (\text{C.43})$$

para  $4 \leq i < M - 2$ , e

$$R'_{M-1} = \frac{2z\sigma[R_{M-2}(a^2 + b) + zaR_{M-3} + z^2R_{M-4}] + ae + d}{a^3 + 2ab + c}, \quad (\text{C.44})$$

onde

$$\Xi = g_0^q + qzg_0^{q-1}g_M + \frac{q(q-1)}{2}zg_0^{q-2} \sum_{j=2}^{M-1} g_jg_{M-j+1}, \quad (\text{C.45})$$

e

$$\rho(z) = \frac{\beta}{1 + \beta}, \quad (\text{C.46})$$

onde

$$\beta = qz \left[ R_M + \frac{(q-1)}{2} \sum_{j=2}^{M-1} R_{j-1}R_{M-j} \right]. \quad (\text{C.47})$$

O ponto fixo das relações de recorrência dadas pelo conjunto de Eqs. (C.40), (C.41), (C.42), (C.43) e (C.44) podem ser encontrados numericamente e uma vez a densidade de monômeros é calculada a entropia pode ser encontrada resolvendo numericamente a integral (C.28).

# Apêndice D

## Curvas para a entropia em tiras

Neste apêndice mostraremos as curvas da entropia de cadeias polidispersas dirigidas em função da densidade com o comportamento para algumas tiras que consideramos. Não foi possível exibir na mesma figura todas as larguras, pois as curvas se sobrepõem em muitos pontos onde tentamos ampliar os gráficos em alguns casos. Observamos que em muito casos as curvas praticamente coincidem, separando-se num determinado ponto antes do máximo e a partir daí eles se agrupam segundo seus subconjuntos.

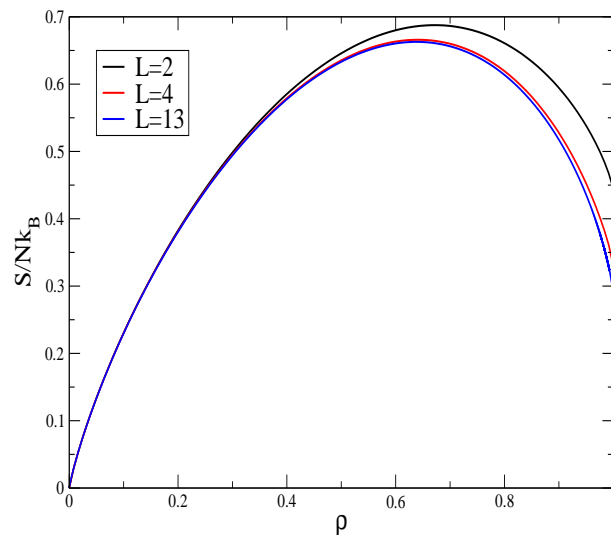


Figura D.1: Entropia de dímeros como função da densidade para algumas larguras.

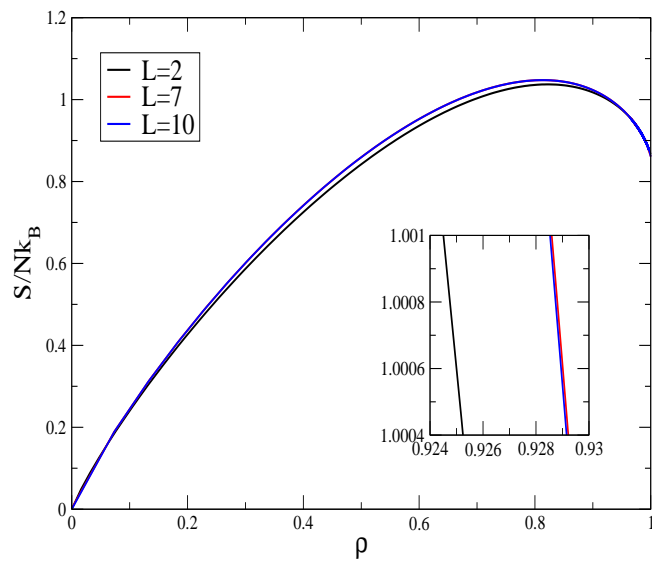


Figura D.2: Entropia de trimeros como função da densidade para algumas larguras.

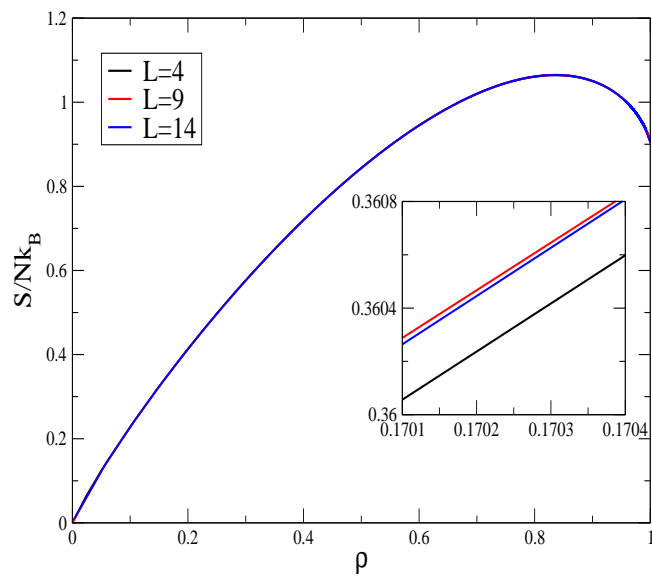


Figura D.3: Entropia de tetrâmeros como função da densidade para algumas larguras.

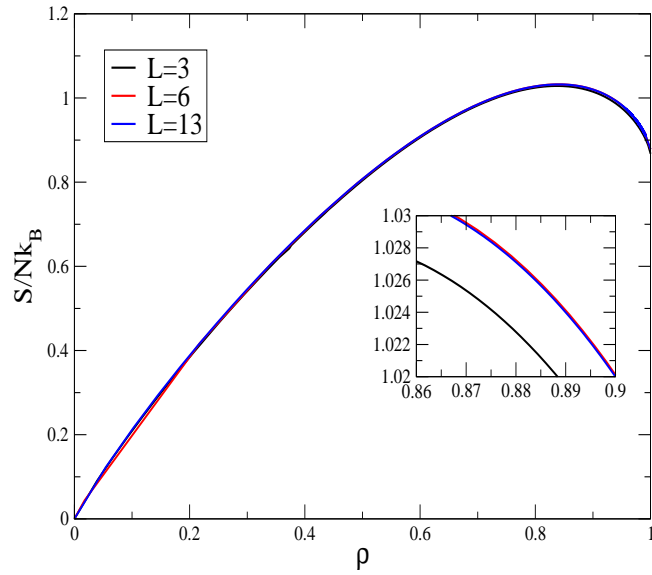


Figura D.4: Entropia de pentâmeros como função da densidade para algumas larguras.

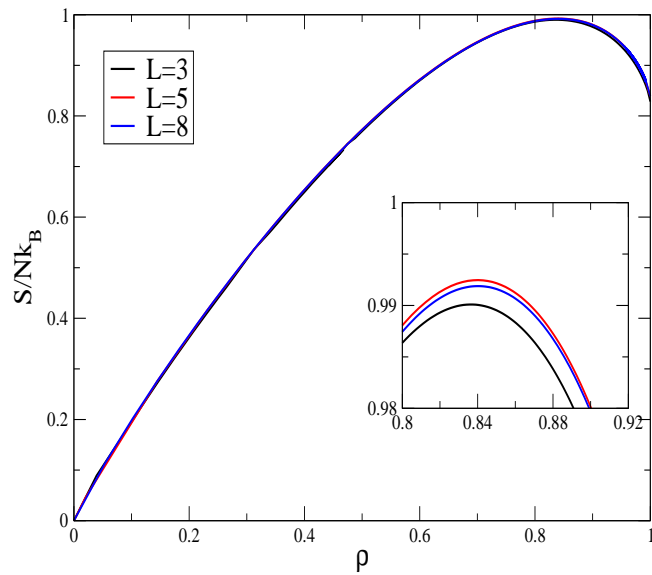


Figura D.5: Entropia de hexâmeros como função da densidade para algumas larguras.

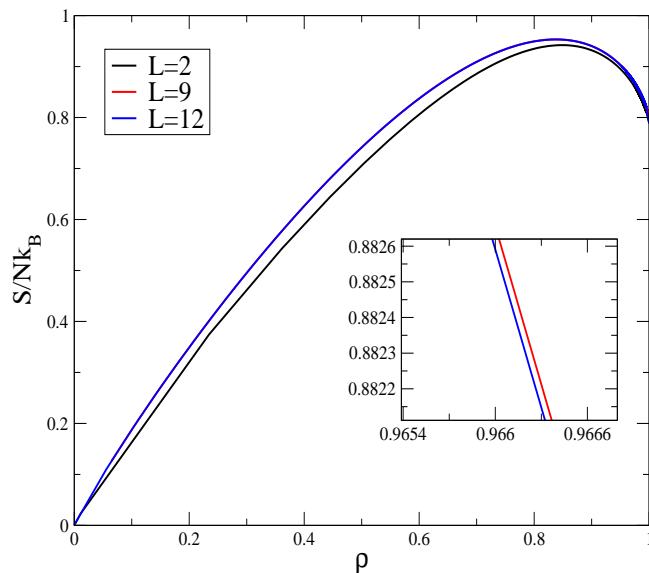


Figura D.6: Entropia de heptâmeros como função da densidade para algumas larguras.

Para dímeros, por exemplo, as curvas referentes às larguras pares se acumulam sobre as curvas relacionadas as larguras ímpares. Já para tetrâmeros que possuem três subconjuntos de valores, as curvas acabam se interceptando num certo ponto. Para polímeros, já discutido no Cap. 6, vemos que à medida em que a largura torna-se maior a descontinuidade que é proveniente da transição polimérica tende a desaparecer.

Tabela D.1: Máximo valores da entropia como função da densidade.

$M$	Ponto da $\rho$ de máxima entropia	Máxima entropia
2	0.64	0.66
3	0.81	1.04
4	0.83	1.06
5	0.84	1.03
6	0.84	0.99
7	0.83	0.95
8	0.83	0.91
9	0.83	0.88

Um outro ponto importante é relacionado com o valor do ponto da densidade  $\rho$  de máxima entropia. Cada uma destas entropias convergem satisfatoriamente para o valor extrapolado da entropia de rede cheia. No problema monodisperso [18] o valor da densidade do ponto de máxima entropia ocorre para o caso polímero, ou seja, o valor é de  $\rho \sim 0.79$  enquanto que este valor para o caso polidisperso [52] ocorre para pentâmeros e hexâmeros cuja o valor é  $\rho \sim 0.84$ . Outro ponto importante, também discutido no Cap.

6, é o valor de máxima entropia  $s_{\max}(\rho)$ . No caso monodisperso esse máximo ocorre para tetrâmeros onde valor encontrado de máxima entropia é  $s_{\max} \sim 0.74$ , já o valor para o caso polidispersa também ocorre para tetrâmeros e seu valor é de  $s_{\max} \sim 1.06$ .

# Referências Bibliográficas

- [1] P. G. de Gennes, *Advances in Colloid and Interface Science*, **27** 189 (1987).
- [2] D. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, New York Academic (1983).
- [3] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, (1953).
- [4] R. H. Fowler, G. S. Rushbrooke, *Transactions of the Faraday Society* **33**, 1272 (1937); T. S. Chang, *Proceeding of Royal Society. (London)* **A169**, 512 (1939); *Proceeding of the Cambridge Philosophical Society* **35**, 265 (1939); J. K. Roberts, A. R. Miller, *Proceeding of the Cambridge Philosophical Society* **35**, 293 (1939); G. S. Rushbrooke, H. I. Scoins, A. J. Wakefield, *Discussions Faraday Society* **No. 15**, 57 (1953); H. S. Green, R. Leipnik, *Reviews of Modern Physics*, **32**, 129 (1960), ver referência 11.
- [5] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press (1979).
- [6] J. C. Wheeler, S. J. Kennedy, P. Pfeuty, *Physical Review Letters* **45**, 1748 (1980).
- [7] J. C. Wheeler, P. Pfeuty, *Physical Review A* **24**, 1050 (1981).
- [8] P. M. Pfeuty, J. C. Wheeler, *Physical Review A* **27**, 2178 (1983).
- [9] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Pergamon Press (1986).
- [10] S. R. A. Salinas, *Introdução à Mecânica Estatística* (EDUSP, São Paulo, 1997).
- [11] J. F. Stilck, W. G. Dantas, *Revista Brasileira do Ensino de Física* **26**, 407-414 (2004).
- [12] M. Fisher, *Physical Review* **124**, 1664 (1961); H. N. V. Temperley, M. Fisher, *Philosophical Magazine* **6**, 1061 (1961).
- [13] P. W. Kasteleyn, *Physica* **29**, 1329 (1961).
- [14] J. F. Stilck, M. J. de Oliveira, *Physical Review A* **42**, 5955 (1990).



- [15] A. Nemirovsky, M. D. Coutinho, *Physical Review A* **39**, 3120 (1989).
- [16] B. Duplantier, J. H. Saleur, *Nuclear Physics B* **290**, 291 (1987).
- [17] T. G. Schmalz, G. E. Hite, D. J. Klein, *Journal of Physics A* **17**, 445 (1984).
- [18] W. G. Dantas, J. F. Stilck, *Physical Review E* **67**, 031803 (2004); W. G. Dantas, M. J. de Oliveira e J. F. Stilck, *Physical Review E* **76**, 031133 (2007).
- [19] H. A. Bethe, *Proceedings of the Royal Society (London)*, **A150**, 552 (1935).
- [20] R. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press (1982).
- [21] K. Husimi. *The Journal of Chemical Physics* **18**, 682 (1950).
- [22] T. Tsuchiya, *Progress of Theoretical Physics* **56**, 741 (1976).
- [23] M. G. Watts, *Journal of Physics A* **8**, 61 (1975).
- [24] B. Derrida, *Journal of Physics A* **14**, L5 (1981).
- [25] M. E. Fisher, D. S. Gaunt, *Physical Review* **133**, 224 (1964).
- [26] J. Dudowicz, K. F. Freed, J. F. Douglas, *The Journal of Chemical Physics* **111**, 7116 (1999).
- [27] S. C. Greer, *Journal Chemical Physics B* **102**, 5413 (1983).
- [28] Jürgen. F. Stilck, Minos A. Neto, Wellington G. Dantas, *Physica A* **368**, 442-448 (2006).
- [29] L. Schäfer, *Physical Review B* **46**, 6061 (1992).
- [30] Minos A. Neto e Jürgen F. Stilck, *The Journal Chemical Physics* **128**, 1849041 (2008).
- [31] Daniel J. Amit, G. Parisi e L. Peliti, *Physical Review B* **27**, 1635 (1983).
- [32] L. Pietronero, *Physical Review B* **27**, 5887 (1983).
- [33] Imtiaz Majid, Naeem Jan, Antonio Coniglio e H. Eugene Stanley, *Physical Review Letters* **52**, 1257 (1984).
- [34] K. Kremer e J. W. Lyklema, *Physical Review Letters* **54**, 267 (1985).
- [35] S. L. Narasimhan, V. Sridhar e K. P. N. Murthy, *Physica A* **320**, 51 (2003).

- [36] V. Privman e N. M. Svrakié, *Directed Models od Polymers, Interfaces, and Clusters; Scaling and Finite-Size Properties (Lectures Notes in Physics 338)* (Berlin; Springer 1989).
- [37] A. R. Veal, J. M. Yeomans e G. Jug, *Journal of Physics A: Mathematical General* **23**, L109 (1990).
- [38] P-M Binder, A. L. Owczarek, A. R. Veal e J. M. Yeomans, *Journal of Physics A: Mathematical General* **23**, L975 (1990).
- [39] A. L. Owczarek e T. Prellberg, *Journal of Statistical Machanics: Theory and Experiment* **11**, P11010 (2007).
- [40] J. des Cloizeaux, *Journal de Physique* (Paris) **36**, 281 (1975).
- [41] T. Tomé e M. J. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade* (EDUSP) (2001).
- [42] A. E. Ferdinand e M. Fisher, *Physical Review* **185**, 185 (1969).
- [43] M. N. Barber, *Phase Transitions and Critical Phenomena* **8**, 146 (1983).
- [44] P. G. Watson, *Phase Transitions and Critical Phenomena* **2**, 101 (1979).
- [45] J. Salas, *Journal of Physics A* **A34** 1311 (2001).
- [46] M. Fisher e M. N. Barber *Physical Review Letters* **28**, 1516 (1972).
- [47] M. Fisher e M. N. Barber, *Annals of Physics* **77**, 1 (1973).
- [48] R. Burlisch e J. Stoer, *Numerical Mathematics* **6**, 445 (1964).
- [49] M. Henkel e G. Schütz, *Journal Physics A* **21**, 2617 (1988).
- [50] Wellington Gomes Dantas, **Entropia de Cadeias Lineares em uma Rede Quadrada** *Dissertação de Mestrado*, UFF - (2002).
- [51] Minos A. Neto e Jürgen F. Stilck, em preparação (2008).
- [52] Minos A. Neto e Jürgen F. Stilck, em preparação (2008).