

**Universidade Federal de Santa Catarina**

**Centro de Ciências Físicas e Matemáticas**

**Departamento de Física**

**Curso de Pós-Graduação em Física**

REGISTRO  
DATA DO REGISTRO 5

REGISTRO  
DATA DO REGISTRO 5

# **ESTUDO DE POLÍMEROS DIRIGIDOS CONFINADOS EM TIRAS**

**Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal de Santa Cata-  
rina para obtenção do grau de mestre em Ciências  
por**

**Samuel Jorge**

**Orientador:**

**Jürgen Fritz Stilck**

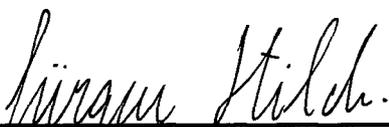
**UFSC**

**Florianópolis, julho de 1998**

# ESTUDO DE POLÍMEROS DIRIGIDOS CONFINADOS EM TIRAS

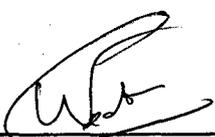
Samuel Jorge

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de  
**MESTRE EM FÍSICA**  
especialidade Física Teórica e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-  
Graduação.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck -UFF  
(Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida-UFSC  
(Coordenador)

Banca examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Wagner Figueiredo-UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Nilton da Silva Branco-UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo Henrique Romano Tragtenberg-UFSC

Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Física

**ESTUDO DE POLÍMEROS DIRIGIDOS CONFINADOS  
EM TIRAS**

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física

da Universidade Federal de Santa Catarina

para obtenção do grau de

**MESTRE EM FÍSICA**

Samuel Jorge

Florianópolis, Julho de 1998

*Agradecimentos,*

*aos meus pais.*

***In Memoriam:***

***David Carlos Da Silva.***

## RESUMO

Estudamos uma série de modelos de polímeros dirigidos confinados em poros, definidos em redes unidimensionais de larguras  $L$  crescentes, com interações do tipo monômero-parede caracterizadas pelo peso estatístico  $\omega$  de um monômero situado na parede, usando técnicas das funções geratriz. Verificamos que o perfil das densidades, bem como as tensões para várias fugacidades críticas  $z_c$  nesta série de modelos, são semelhantes às de caminhadas aleatórias. Realizamos o cálculo da fugacidade crítica  $z_c$  para diversas larguras, inclusive a extrapolação no limite  $L \rightarrow \infty$ , o qual coincide com a solução exata em duas dimensões, bem como o valor de  $\omega_c$  correspondente à transição de adsorção de polímeros. Observamos ainda que o perfil das densidades, para este valor de  $\omega$ , possui uma concavidade bem definida.

## ABSTRACT

We study a set of models for directed polymers on one-dimensional lattices of growing width  $L$ , with an interaction between monomers and walls, described by a statistical weight  $\omega$  for monomer located at the walls, by using generating functions techniques. We observe that the density profile as well as tensions for all critical fugacities  $z_c$  in this sequence of models are similar to results obtained for ideal chains. Also we calculate the critical fugacities  $z_c$  for several widths, including the  $L \rightarrow \infty$  extrapolation which corresponds to the two dimensional model, as well as to the polymers adsorption transition value  $\omega_c$ . In addition, the density profile for this value of  $\omega$  shows a definite concavity.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO II - HIERARQUIA DE MODELOS.....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO III - SOLUÇÃO DA HIERARQUIA DE MODELOS.....</b>	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO E GRÁFICOS.....</b>	<b>29</b>
<b>CAPÍTULO V - CONCLUSÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>43</b>

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

Alguns dos modelos que têm levado a melhores resultados no estudo de polímeros aproximam estes sistemas físicos por caminhadas auto-e mutuamente excludentes numa rede [1]. Entretanto, mesmo o modelo mais simples até hoje não foi resolvido em redes bi-ou tridimensionais. Uma das variantes propostas na literatura que apresenta solução exata em duas dimensões é a de polímeros dirigidos, representados tais que os passos em uma das direções se dão apenas em um dos sentidos(veja a fig.1). Até mesmo quando se inclui interações atrativas entre monômeros, alguns dos aspectos do modelo podem ainda ser estudados de maneira exata [3].

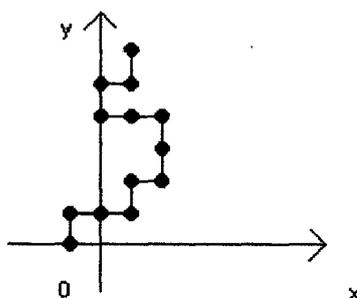


Fig.1. Diagrama esquemático de um polímero dirigido. Note que os passos na direção vertical  $y$  são sempre dados no sentido positivo. O mesmo não acontece na direção  $x$ .

Um polímero é uma molécula muito grande que pode ser considerada como sendo construída de muitas moléculas pequenas e idênticas, monômeros, ligadas entre si por meio de ligações covalentes. Os plásticos artificiais, inclusive fibras e filmes, são exemplos de polímeros sintéticos.

Certos polímeros são sintetizados por meio de uma reação conhecida como polimerização por adição, em que grande número de moléculas pequenas se adicionam umas às outras, formando um polímero. Por exemplo, a polimerização do eteno(etileno) que produz o plástico polietileno(fig2).

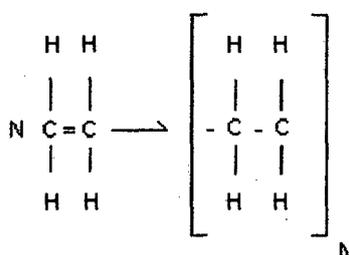


Fig.2. Exemplo de polimerização por adição. Muitas unidades -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(monômeros) são ligadas entre si, de modo que o produto tem um peso molecular muito elevado, onde N é o número de monômeros.

O modelo a ser estudado é o de um polímero(macromolécula), formado(a) por N unidades idênticas chamadas monômeros conectados entre si formando longas cadeias auto-e mutuamente excludentes e parcialmente dirigidos(as), definido(a) pela seguinte reação:



inscrito(a) em uma rede quadrada plana (fig.3), onde M é a unidade a ser repetida - o monômero.

Vemos, portanto, que o polímero é construído sobre uma rede.

Considerando ainda o caso de caminhadas auto-e mutuamente excludentes (o qual tem sido usado extensivamente como modelos para polímeros lineares diluídos em boa solução [1]), chamamos a atenção para o problema da adsorção de polímeros em substratos (o que corresponde ao caso do polímero interagindo com uma superfície atrativa [3]). Devido ao seu potencial tecnológico na estabilização de dispersões coloidais, são usados em tintas, produtos farmacêuticos, bem como de gêneros alimentícios [4]. Estes modelos além de servirem para o estudo da estabilização de colóides através de polímeros, também podem servir como modelos de crescimento lamelar de cristais, além da possibilidade de se usar polímeros como adesivos entre placas planas [5], por exemplo.

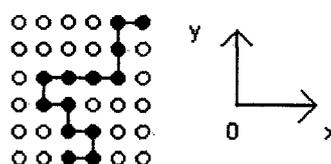


Fig.3. Exemplo de um polímero dirigido inscrito na rede quadrada. Os monômeros ocupam sítios da rede unidos por ligações tais que configuram uma caminhada dirigida.

É interessante notar que existe um mapeamento do modelo de polímeros dirigidos e o que chamamos de modelo "Solid-on-Solid" (SOS), o qual tem sido

extensivamente explorado para descrever propriedades de interfaces que separam duas fases termodinamicamente coexistentes, principalmente em modelos bidimensionais [6]. Também ele é utilizado em interfaces flutuantes e do crescimento de cristais, e pode ser estudado pelo método das frações contínuas. A caminhada dirigida neste caso representa a interface entre fases cristalinas envolvidas no modelo SOS.

O modelo que estamos considerando é conhecido na literatura como PDSAW (Partially Directed Self Avoiding Walks), já que o vínculo de passos dirigidos é imposto apenas na direção vertical. A versão em que o vínculo é imposto também na direção horizontal é chamada de FDSAW (Fully Directed SAW) [6], e têm analogias ou mapeamentos com modelos magnéticos, tais como por exemplo, o modelo ferromagnético de Ising e o modelo SOS.

Aliás, analogias entre modelos magnéticos e modelos de polimerização já foram estabelecidas ao longo de toda uma história no estudo de polímeros. Como em nosso caso estudaremos polímeros dirigidos em tiras unidimensionais, podemos citar aqui o mapeamento de um polímero inscrito numa rede unidimensional de largura 2, em um modelo de Ising unidimensional com interação entre primeiros e segundos vizinhos [7]. Entretanto, devemos citar o famoso mapeamento devido a De Gennes entre um modelo para polímeros e o modelo  $n$ -vetorial para magnetos [8] no limite formal  $n \rightarrow 0$ . Mais recentemente, foram estudados na literatura modelos para estudar polímeros com restrições geométricas (planos, faixas, cantos, etc.) [2].

No presente trabalho, nós nos focalizamos no estudo de uma hierarquia de modelos de polímeros dirigidos interagindo com as paredes de poros de vários tamanhos usando

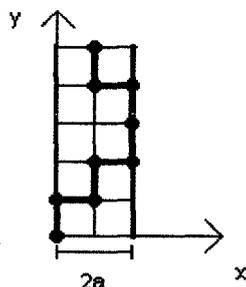


Fig.4. Exemplo de um polímero confinado em um poro de largura 3. As paredes estão separadas por  $2a$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede.

técnicas de funções geratriz,(ver fig.4). Outro tipo de análise é utilizando o método da matriz de transferência explicitado em [5,9].

No capítulo II introduziremos a idéia de hierarquia de modelos. E no capítulo III, com auxílio da técnica ferramental já mencionada, determinamos a função partição, o potencial grande canônico, as densidades(que aqui neste contexto, significa “fração de monômeros”) e as tensões que atuam sobre as paredes. Também é vista a condição de criticalidade dos modelos definida por:

$$\lim_{z \rightarrow z_c} (z / G) \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial z} \right) \rightarrow \infty, \quad (1.2)$$

onde  $G$  é a função partição. Isto caracteriza uma transição de polimerização. De fato, a expressão acima é o número médio total de monômeros, e diverge quando a atividade se aproxima de seu valor crítico  $z_c$ . Para faixas de largura finita, a transição de polimerização é

observada ser de primeira ordem, ao passo que para uma faixa de largura infinita, a transição é contínua [10]. A função partição  $G$  é definida aqui como sendo:

$$G = \sum_{\text{caminhadas}} z^{N_m} \omega^{N_{mp}} \quad (1.3)$$

do qual  $z$  e  $\omega$  são os pesos estatísticos de cada caminhada,  $z$  é a atividade de um monômero e  $\omega$  o fator de Boltzmann associado a um monômero localizado em uma das paredes. A soma é efetuada sobre todos os caminhos possíveis para o polímero. Os expoentes  $N_m$  e  $N_{mp}$  representam o número de monômeros fora das paredes e nas paredes para cada configuração(estado) respectivamente. Mostraremos no Cap.III que  $G$  é também a função geratriz total. No capítulo IV, são feitas análises do comportamento de polímeros para poros com paredes interagentes de vários tamanhos. São analisados os casos que as paredes se mostram atrativas, neutras ou repulsivas. Nestas circunstâncias observa-se que as densidades, tensões e atividades críticas  $z_c$ , à medida em que  $L$  aumenta, são qualitativamente idênticas àquelas obtidas em modelos de caminhadas aleatórias, nos quais o polímero percorre os sítios da rede aleatoriamente sem restrições [5]. Estes resultados entram em discordância quando o modelo a ser tratado é de auto-e mútua excludência, como no caso dos SAW's (O SAW corresponde ao limite de caminhadas aleatórias para os quais as energias de eventuais contatos entre monômeros é infinita) [11].

Para encerrar( capítulo V ), conclui-se este trabalho fundamentado nos resultados obtidos nos capítulos III e IV. Dados e discussões mais apuradas dos diversos tipos de modelos de polímeros se encontram na seção de referências.

## CAPÍTULO II

### HIERARQUIA DE MODELOS

Neste capítulo, propomos inicialmente um ensemble de PDSAW's (Partially Directed Saw's - polímeros parcialmente dirigidos) [6] sobre uma rede quadrada no semi-plano definido por  $(x, y \geq 0)$ , tal que a localização dos monômeros incorporados à cadeia na direção de  $y$  crescente é limitada na direção  $x$  por paredes interagentes a  $-m \leq x \leq m$ . A largura da tira (local geométrico do poro) fica definida como sendo  $L=2m+1$ , como está ilustrado na fig.5 com  $m=1$ . Por simplicidade a caminhada sempre se inicia na origem.

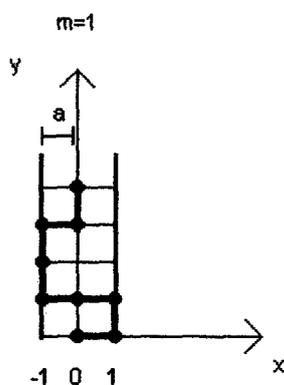


Fig.5. O polímero acima possui 8 ligações, 9 monômeros, confinado em um poro de largura 3 com peso estatístico  $Z^9 \omega^5$ . O parâmetro da célula é  $a$ .

Conforme está ilustrado na figura, para cada monômero é atribuída uma atividade  $z$  fora da parede. Quando um monômero se encontra sobre uma das paredes, seu peso estatístico é  $z\omega$ , onde  $z$  é a fugacidade e  $\omega$  o fator de Boltzmann associado à interação entre o monômero e a parede. Esta regra é válida para todas as larguras.

Como também é visto na figura, o polímero pode neste caso percorrer nos dois sentidos as colunas demarcadas por  $x=-1$ ,  $x=0$  e  $x=1$  mas com a condição de não passar pelo mesmo ponto duas vezes. Fora destes limites o polímero não está definido, pois em  $x = \pm 1$  estão localizadas as paredes do poro (as paredes são ditas impenetráveis). Além disso, há uma interação de curto alcance entre as paredes e os monômeros. Chamando de  $\varepsilon$  esta interação (interação por contato), temos que o fator de Boltzmann, ou a probabilidade de um determinado sítio localizado em uma das paredes conter um monômero é de  $\omega = e^{-\beta\varepsilon}$ , onde  $\beta = 1/k_B T$ , sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta do sistema.

A fugacidade  $z$  é dada por  $z = e^{\beta\mu}$ , onde  $\mu$  é o potencial químico associado à presença de um monômero incorporado à cadeia polimérica. Já na direção vertical  $y$ , o processo de polimerização se dá no sentido de  $y$  crescente como ilustrado na figura 1. Assim, dizemos que o polímero está parcialmente dirigido, ou simplesmente “dirigido” (PDSAW). A idéia é fazer uso desta concepção de modelo para uma largura  $e$ , depois estendê-la para as demais larguras como o é representado na fig. 6.

O fato do polímero se iniciar na origem não representa nenhuma dificuldade, pois no limite termodinâmico  $N \gg 1$ , as condições de contorno do polímero são irrelevantes, e no limite  $m \rightarrow \infty$  (duas dimensões) a seleção de larguras também. A contagem  $N$  é de monômeros e não de ligações (embora matematicamente equivalentes no limite  $N \rightarrow \infty$ ).

Temos como objetivo calcular a fração de monômeros localizados em cada coluna(além de outras quantidades físicas de interesse), como veremos a seguir(Cap.III).

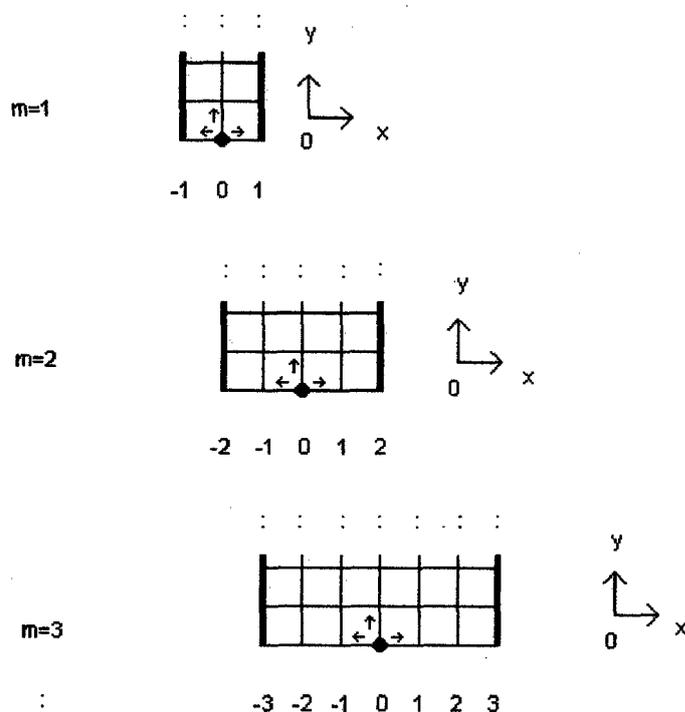


Fig.6. Diagrama esquemático de uma hierarquia para os três primeiros modelos. Na origem está destacado o primeiro monômero e as três possibilidades iniciais para a caminhada(indicada por setas). Observe que para incluir a origem, necessitamos de larguras ímpares, uma vez que  $L=2m+1$ .

## CAPÍTULO III

### SOLUÇÃO DA HIERARQUIA DE MODELOS

Definida a hierarquia de modelos no capítulo anterior, precisamos calcular primeiro a função geratriz. Para fazermos isto, teremos que definir as condições de contorno e as propriedades das funções geratriz. Consideremos inicialmente um poro de largura  $L$ .

Preferimos estabelecer o que convencionou-se chamar de função partição ou geratriz parcial:

$$\tilde{G}_j = \sum z^{N_m} \omega^{N_{mp}} \quad (3.1)$$

Sendo  $\tilde{G}_j$  uma contribuição parcial para  $G$  (ver Cap.I) ver fig.7. A soma não é realizada sobre todas as caminhadas, e sim sobre todas aquelas que obedeceram a um padrão pré-estabelecido. Como consequência disto, existem diversas funções geratriz, e podem ser obtidas recursivamente como, por exemplo,  $\tilde{G}_j^{(N+1)} = f(\tilde{G}_j^{(N)})$ . A soma de todas as funções geratriz parciais fornece a função geratriz total. Vamos então definir uma função geratriz que englobe todas as configurações cujo último passo na direção  $y$  se encontre em uma das  $2m+1$  colunas

rotuladas por  $x$  com uma fugacidade associada  $z_x$  (explicaremos esta definição mais adiante), esquematizada na figs.7a)-b).

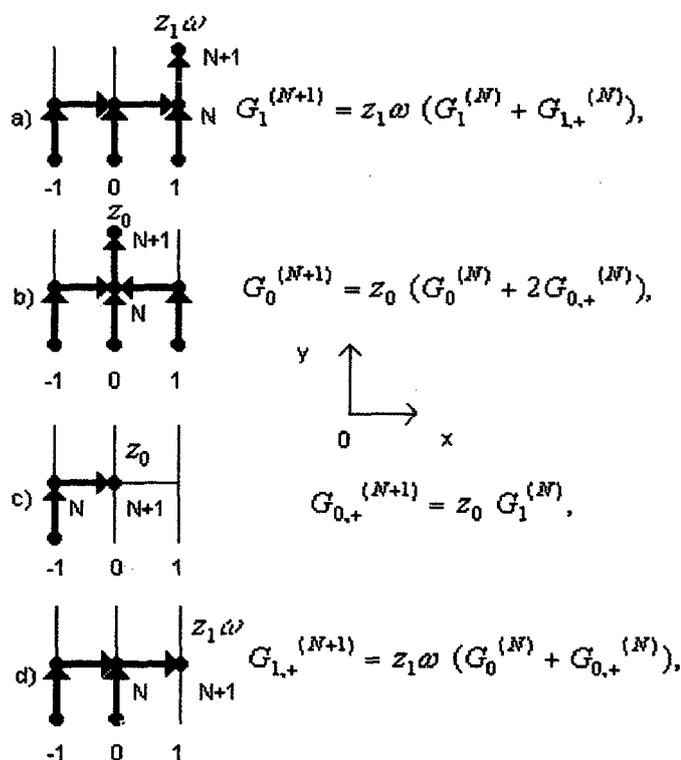


Fig.7. Diagramas que nos permitem obter as relações recursivas utilizando-se da simetria de reflexão para  $m=1$ .

Chamamos esta função de  $G_x$ . Logo existem  $L$  funções deste tipo a saber,  $G_{-m}, \dots, G_0, \dots, G_m$ . Cada função geratriz  $G_x$  é uma contribuição de diversas caminhadas dirigidas que se iniciaram na origem do sistema de coordenadas, cujo último passo na direção  $y$  se localiza na coluna  $x$ . Assim temos:

$$G_x = \sum_{N=0}^{\infty} G_x^{(N)}, \quad x = -m, \dots, m \quad (3.2)$$

Onde  $G_x^{(N)}$  é o mesmo tipo de função geratriz, mas somente considerando caminhadas de  $N$

monômeros. A soma sobre todos os monômeros até o infinito, representa na eq.(3.2), a função partição parcial  $G_x$ . Mas somente todas estas configurações, não representam a totalidade de possibilidades.

Precisamos definir um outro grupo de funções geratriz. Como as que foram definidas na eq.(3.2) terminam com o último passo em  $y$ . Introduziremos agora um novo conjunto de funções geratriz, cujo último passo esteja na direção horizontal terminando em uma coluna  $x$  (ver figs.7.c)-d)):

$$G_{x,\pm} = \sum_{N=0}^{\infty} G_{x,\pm}^{(N)} \quad (3.3)$$

Temos 2L equações em (3.3). Os sinais  $\pm$  indicam o sentido do último passo da caminhada. Isto a menos que a caminhada viole as condições de contorno no poro, haja visto que nenhum monômero pode estar localizado na região externa às paredes, e sim entre elas. Logo têm-se :

$$G_{-m,+} = G_{m,-} = 0, \quad m = 0,1,2,3,\dots \quad (3.4)$$

devido à suposta impermeabilização das paredes que contornam o poro. Assim, ao todo, o número de funções geratriz ou de funções partições parciais cai de  $3L$  para  $3L-2$ . No entanto, como escolhermos por conveniência larguras ímpares, não é difícil ver que, em relação à coluna central(coluna zero), todas as configurações(estados) do polímero são simétricas. Vemos portanto, que o problema apresenta simetria de reflexão espacial em torno de  $x = 0$ . Só é possível isto se, e somente se, as fugacidades dependentes da coluna também obedecerem a esta mesma simetria de reflexão, isto é,  $z_k = z_{-k}$ , e as paredes com propriedades interativas idênticas, caso contrário, a simetria de reflexão é destruída. Vemos assim que uma nova definição de fugacidade para um monômero qualquer situado numa coluna  $k$  torna-se necessária,

a qual denominamos  $z_k$ . Esta definição não difere da anterior exposta no Cap.II. A introdução do índice k é um artifício para podermos calcular a densidade como função da coluna (eq.3.23), e posteriormente faremos  $z_k = z$  em (3.19-20).

Desta feita, vemos que das propriedades de simetria temos :

$$\begin{aligned} G_x &= G_{-x} \\ G_{x,+} &= G_{-x,-} \end{aligned} \quad (3.5)$$

E o número de equações reduz-se de  $3L-2$  para  $3m+1$  com auxílio das identidades (3.5).

Ilustraremos mais explicitamente o caso  $m=1$ . Usando a definição (3.1) juntamente com a definição de  $z_k$  introduzida anteriormente, temos que as funções geratriz são respectivamente :

$$\begin{aligned} G_0 &= z_0 + z_0^2 + z_0^3 + z_0^4 + z_0^5 + 2z_0^3 z_1^2 \omega^2 + \dots \\ G_1 &= z_0 z_1^2 \omega^2 + z_0 z_1^3 \omega^3 + z_0^2 z_1^2 \omega^2 + z_0 z_1^4 \omega^4 + z_0^2 z_1^3 \omega^3 + z_0^3 z_1^3 \omega^2 + \dots \\ G_{0,+} &= z_0^2 z_1^2 \omega^2 + z_0^2 z_1^3 \omega^3 + z_0^3 z_1^2 \omega^2 + \dots \\ G_{1,+} &= z_0 z_1 \omega + z_0^2 z_1 \omega + z_0^3 z_1 \omega + z_0^4 z_1 \omega + z_0^2 z_1^3 \omega^3 + \dots \end{aligned} \quad (3.6)$$

e podem ser reagrupadas na forma:

$$\begin{aligned} G_0 &= z_0(1 + z_0 + z_0^2 + z_0^3 + z_0^4 + \dots + 2z_0^2 z_1^2 \omega^2 + \dots) \\ G_1 &= z_1 \omega (z_0 z_1^2 \omega^2 + z_0 z_1^3 \omega^3 + z_0^2 z_1^2 \omega^2 + \dots + z_0 z_1 \omega + z_0^2 z_1 \omega + z_0^3 z_1 \omega + \dots) \\ G_{0,+} &= z_0(z_0 z_1^2 \omega^2 + z_0 z_1^3 \omega^3 + z_0^2 z_1^2 \omega^2 + \dots) \\ G_{1,+} &= z_1 \omega (z_0 + z_0^2 + z_0^3 + z_0^4 + \dots + z_0^2 z_1^2 \omega^2 + \dots) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Não é difícil observar que:

$$\begin{aligned} G_0 &= z_0(1 + G_0 + 2G_{0,+}) \\ G_1 &= z_1 \omega (G_1 + G_{1,+}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G_{0,+} &= z_0 G_1 \\
G_{1,+} &= z_1 \omega (G_0 + G_{0,+})
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Estas são as relações recursivas para  $m=1$ . Podem ser obtidas também por diagramas mnemônicos [6]. Para sermos mais claros, recorreremos a figura 7, onde estão representadas as relações recursivas  $\tilde{G}_j^{(N+1)} = f(\tilde{G}_j^{(N)})$  através de diagramas. Usando as definições (3.2-3), temos :

$$\begin{aligned}
\sum_{N=0}^{\infty} G_0^{(N+1)} &= z_0 \left( \sum_{N=0}^{\infty} G_0^{(N)} + 2 \sum_{N=0}^{\infty} G_{0,+}^{(N)} \right) \\
\sum_{N=0}^{\infty} G_1^{(N+1)} &= z_1 \omega \left( \sum_{N=0}^{\infty} G_1^{(N)} + \sum_{N=0}^{\infty} G_{1,+}^{(N)} \right) \\
\sum_{N=0}^{\infty} G_{0,+}^{(N+1)} &= z_0 \sum_{N=0}^{\infty} G_1^{(N)} \\
\sum_{N=0}^{\infty} G_{1,+}^{(N+1)} &= z_1 \omega \left( \sum_{N=0}^{\infty} G_0^{(N)} + \sum_{N=0}^{\infty} G_{0,+}^{(N)} \right)
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Uma vez que  $\sum_{N=0}^{\infty} \tilde{G}_j^{(N+1)} = \tilde{G}_j - \tilde{G}_j^{(1)}$ , significando que para  $N=0$

nenhum monômero é adicionado, resulta em :

$$\begin{aligned}
G_0 &= G_0^{(1)} + z_0 (G_0 + 2 G_{0,+}) \\
G_1 &= G_1^{(1)} + z_1 \omega (G_1 + G_{1,+}) \\
G_{0,+} &= G_{0,+}^{(1)} + z_0 G_1 \\
G_{1,+} &= G_{1,+}^{(1)} + z_1 \omega (G_0 + G_{0,+})
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Como  $G_0^{(1)} = z_0$ ,  $G_1^{(1)} = G_{0,+}^{(1)} = G_{1,+}^{(1)} = 0$ , não é difícil observar que as equações (3.10) são idênticas as eqs.(3.8). Em seguida, generaliza-se este procedimento para um  $m$  qualquer.

Portanto, podemos definir as equações (3.2-3) num novo sistema de equações recursivas lineares :

$$G_x = z_x \omega^{\delta_{mx}} [\delta_{0x} + G_{x,+} + G_x + (1 - \delta_{mx}) G_{x,-}], \quad x = 0, \dots, m$$

$$G_{x,\pm} = z_x \omega^{\delta_{mx}} (1 - \delta_{\pm, -\delta_{mx}}) (G_{x\mp 1, \pm} + G_{x\mp 1}), \quad (3.11)$$

onde todos os deltas são de Kronecker. As eqs.(3.11) representam a generalização do caso  $m=1$ . Logo, acabamos de mostrar que podemos obter as relações de recorrência

$\tilde{G}_j^{(N+1)} = f(\tilde{G}_j^{(N+1)})$ . Agora escrevemos as eqs.(3.11) em uma forma mais apropriada :

$$\tilde{G}_j = \sum_k A_{jk} \tilde{G}_k \quad (3.12)$$

onde  $A_{jk}$  representa os coeficientes da matriz de transferência  $A$ , e os  $\tilde{G}_j$ 's são as funções geratriz. As equações recursivas (eqs.(3.11-12)), podem ser resolvidas pela regra de Cramer, e podemos escrevê-las numa identidade vetorial :

$$A \circ \vec{v} = \vec{b} \quad (3.13)$$

Sendo que :

$$\vec{v} = (G_0, \dots, G_m, G_{0,+}, \dots, G_{m,+}, G_{1,-}, \dots, G_{m-1,-}) \quad (3.14)$$

E o vetor  $\vec{b}$  :

$$b_1 = b_{m+3} = 1, \quad b_j = 0 \quad \forall j \text{ restante} \quad (3.15)$$

A regra de crescimento da matriz  $A$  é linear em  $m$ ,  $3m+1$ , e cresce num conjunto de nove blocos:

$$\begin{pmatrix} S_0 & S_1 & S_2 \\ S_3 & S_4 & S_5 \\ S_6 & S_7 & S_8 \end{pmatrix}$$

Cujos blocos são respectivamente :

### 1) Bloco $S_0$ :

$$\begin{array}{cccccc} & 1 & 2 & \dots & i & \dots & m & m+1 \\ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ \vdots \\ i \\ \vdots \\ m \\ m+1 \end{array} & \begin{pmatrix} c_0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & c_1 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & c_{i-1} & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & c_{m-1} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & c_m \end{pmatrix} & , & i=1, \dots, m+1 \end{array}$$

### 2) Bloco $S_1$ :

$$\begin{array}{cccccc} & m+2 & m+3 & \dots & m+i+1 & \dots & 2m+1 & 2m+2 \\ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ \vdots \\ i \\ \vdots \\ m \\ m+1 \end{array} & \begin{pmatrix} -2 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & -1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -1 \end{pmatrix} & , & i=2, \dots, m+1 \end{array}$$

### 3) Bloco $S_2$ :

$$\begin{array}{cccccc}
& 2m+3 & 2m+4 & \dots & 2m+i+1 & \dots & 3m & 3m+1 \\
1 & \left( \begin{array}{cccccc}
0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots & \vdots \\
i & 0 & 0 & \dots & -1 & \dots & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\
m & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -1 \\
m+1 & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0
\end{array} \right), & i=2, \dots, m
\end{array}$$

#### 4) Bloco $S_3$ :

$$\begin{array}{cccccc}
& 1 & 2 & \dots & i-1 & \dots & m & m+1 \\
m+2 & \left( \begin{array}{cccccc}
0 & -1 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\
m+3 & -1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots & \vdots \\
m+i+1 & 0 & -1 & \dots & -1 & \dots & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\
2m+2 & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & -1 & 0
\end{array} \right), & i=2, \dots, m+1
\end{array}$$

#### 5) Bloco $S_4$ :

$$\begin{array}{cccccc}
& m+2 & m+3 & \dots & m+i & m+i+1 & \dots & 2m+1 & 2m+2 \\
m+2 & \left( \begin{array}{cccccc}
g_0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\
m+3 & -1 & g_1 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\
m+i+1 & 0 & 0 & \dots & -1 & g_{i-1} & \dots & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\
2m+2 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & -1 & g_m
\end{array} \right), & i=2, \dots, m+1
\end{array}$$

#### 6) Bloco $S_5$ :

$$\begin{array}{cccccc}
 & 2m+3 & 2m+4 & \dots & 2m+i+1 & \dots & 3m & 3m+1 \\
 m+2 & (-1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0) \\
 m+3 & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0) \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots & \vdots) \\
 m+i+1 & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0) \\
 \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots) \\
 2m+2 & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0)
 \end{array}
 , i=2, \dots, m$$

**7) Bloco  $S_6$  :**

$$\begin{array}{cccccc}
 & 1 & 2 & \dots & i+2 & \dots & m & m+1 \\
 2m+3 & (0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0) \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots & \vdots) \\
 2m+i+2 & 0 & 0 & \dots & -1 & \dots & 0 & 0) \\
 \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots) \\
 3m & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & -1 & 0) \\
 3m+1 & (0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -1)
 \end{array}
 , i=1, \dots, m-1$$

**8) Bloco  $S_7$  :**

$$\begin{array}{cccccc}
 & m+2 & m+3 & \dots & m+i+1 & \dots & 2m+1 & 2m+2 \\
 2m+3 & (0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0) \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots & \vdots) \\
 2m+i+2 & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0) \\
 \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots) \\
 3m & 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0) \\
 3m+1 & (0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0)
 \end{array}
 , i=1, \dots, m-1$$

**9) Bloco  $S_8$  :**

$$\begin{array}{cccccccc}
& 2m+3 & 2m+4 & \cdots & 2m+i+2 & 2m+i+3 & \cdots & 3m & 3m+1 \\
2m+3 & \left( \begin{array}{cccccccc}
g_1 & -1 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\
0 & 0 & \cdots & g_i & -1 & \cdots & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\
0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & g_{m-2} & -1 \\
0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 & g_{m-1}
\end{array} \right) & , & i=1, \dots, m-1 \\
\vdots & & & & & & & & \\
3m & & & & & & & & \\
3m+1 & & & & & & & & 
\end{array}$$

Conforme mencionado após a eq.(3.15), a matriz A é genericamente:

$$\begin{array}{cccccccccccccccc}
G_0 & G_1 & \cdots & G_{m-1} & G_m & G_{0,+} & G_{1,+} & \cdots & G_{m-1,+} & G_{m,+} & G_{1,-} & G_{2,-} & \cdots & G_{m-1,-} \\
\left( \begin{array}{cccc|cccc|cccc|cccc}
c_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & -2 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\
0 & c_2 & \cdots & 0 & 0 & 0 & -1 & \cdots & 0 & 0 & -1 & 0 & \cdots & 0 \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
0 & 0 & \cdots & c_{m-1} & 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 \\
0 & 0 & \cdots & 0 & c_m & 0 & 0 & \cdots & 0 & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\
\hline
0 & -1 & \cdots & 0 & 0 & g_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & -1 & 0 & \cdots & 0 \\
-1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & -1 & g_1 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & g_{m-1} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\
\hline
0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & g_1 & -1 & \cdots & 0 \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
0 & 0 & \cdots & -1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 \\
0 & 0 & \cdots & 0 & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & g_{m-1}
\end{array} \right)
\end{array}$$

E sua dimensão é  $3m+1$ . Em particular para  $m=1$ ,  $m=2$  e  $m=3$ :

$$\begin{pmatrix}
c_0 & 0 & -2 & 0 \\
0 & c_1 & 0 & -1 \\
0 & -1 & g_0 & 0 \\
-1 & 0 & -1 & g_1
\end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} c_0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_1 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & c_2 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & g_0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & -1 & g_1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & g_1 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} c_0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c_1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & c_2 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & c_3 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & g_0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & g_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & g_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & g_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & g_1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & g_2 \end{pmatrix}$$

Sendo que  $c_j = g_j - 1$  e  $g_j = 1/(z_j \omega^{\delta_{mj}})$ , com o propósito de tornar a matriz mais simétrica sendo  $z_j$  a fugacidade  $z$  de um monômero situado numa coluna  $j$ . Vemos então que  $A$  não deixa de ser uma matriz de transferência, uma vez que seus elementos não nulos correspondem às transições possíveis entre as caminhadas(estados) do polímero. Logo :

$$v_i = |B_i|/|A|. \quad (3.16)$$

Com  $B_i$  a matriz obtida por substituição da  $i$ -ésima coluna de  $A$  pelo vetor  $\vec{b}$ .

Considerando as condições finais, eqs.(3.5), temos uma forma apropriada para a função geratriz total :

$$G = G_0 + 2\left[\sum_{k=1}^m (G_k + G_{k,+}) + \sum_{k=0}^m G_{k,-}\right]. \quad (3.17)$$

Se nós definirmos o potencial termodinâmico :

$$\Psi = -k_B T \ln G. \quad (3.18)$$

Então podemos calcular o número médio de monômeros:

$$\langle N \rangle = -\partial \Psi / \partial \mu = (z/G) \cdot \frac{\partial G}{\partial z}, \quad (3.19)$$

onde a fugacidade  $z$  na eq.(3.19) não depende da coluna. Substituindo a eq.(3.16) na eq.(3.17) com auxílio de (3.14), e depois substituindo tudo em (3.19) temos :

$$\langle N \rangle = z \left[ \frac{1}{(|B_1| + 2 \sum_{k=2}^{3m+1} |B_k|)} \frac{\partial (|B_1| + 2 \sum_{k=2}^{3m+1} |B_k|)}{\partial z} - \frac{1}{|A|} \frac{\partial |A|}{\partial z} \right]. \quad (3.20)$$

E assim, obtemos a condição de criticalidade dada por  $|A| \rightarrow 0$ .

Por considerações de energia :

$$\vec{T} \circ \vec{dr} = d\Psi, \quad (3.21)$$

pelo qual identifica-se  $\vec{T} \circ \vec{dr}$  como o trabalho realizado sobre o polímero pela tensão  $\vec{T}$  ao longo do interespacamento radial  $\vec{dr}$ , como sendo a energia potencial armazenada no polímero. Esta é a lei de conservação da energia mecânica no sistema polímero-parede. Podemos avaliar agora a tensão a qual está submetido o polímero(ou a parede) :

$$T = (1/a) \cdot \left( \frac{\partial \Psi}{\partial m} \right)_{z,\omega}, \quad (3.22)$$

uma vez que  $dr = a \cdot dm$ . A tensão é atrativa se  $T$  for positiva. Tendo em vista que na situação crítica tanto  $\langle N \rangle$  como  $T$  divergem, é melhor definir uma fração de monômeros

situados em cada coluna (também denominada densidade  $\rho_k$ ), bem como uma tensão adimensional  $\tau$  por monômero :

$$\rho_k = \frac{(z_k/G)}{(2 - \delta_{0k})\langle N \rangle} \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial z_k} \right), \quad k = 0, \dots, m \quad (3.23)$$

e

$$\tau = T\alpha\beta/\langle N \rangle = - \frac{\left( \frac{\partial G}{\partial m} \right)_{z,\omega}}{z \left( \frac{\partial G}{\partial z} \right)_{m,\omega}} = (1/z_c) \cdot \left( \frac{\partial z_c}{\partial m} \right)_\omega \quad (3.24)$$

## CAPÍTULO IV

### DISCUSSÃO E GRÁFICOS

Veamos agora os resultados para caminhadas dirigidas em poros. De fato, observar-se-á que o perfil das densidades e tensões, são qualitativamente idênticos ao de caminhadas aleatórias (“random walks”) colocados na presença de poros [5].

Começamos por analisar a atividade crítica  $z_c$  como função de  $\omega$  para diversas larguras da tira, conforme ilustrado na fig.8, para  $m=2,3,4,\dots$  e  $\infty$ . Vemos que, a fugacidade crítica  $z_c$  decresce monotonicamente a medida em que incrementamos  $\omega$ . Verifica-se também como mencionado no primeiro parágrafo deste capítulo, a similaridade entre nossos resultados e aqueles obtidos para caminhadas aleatórias, revelada por um ponto de cruzamento comum a todas as larguras. Este ponto por onde todas as curvas convergem é típico de modelos de caminhadas aleatórias correspondente a um valor especial de  $\omega$  denominado  $\omega_c$ , e pois a um  $z_\infty = z_c(m \rightarrow \infty)$ , cujos valores respectivos são  $\omega_c \cong 1.49206\dots$  obtido por interpolação numérica e  $z_\infty = \sqrt{2} - 1$  calculado analiticamente.

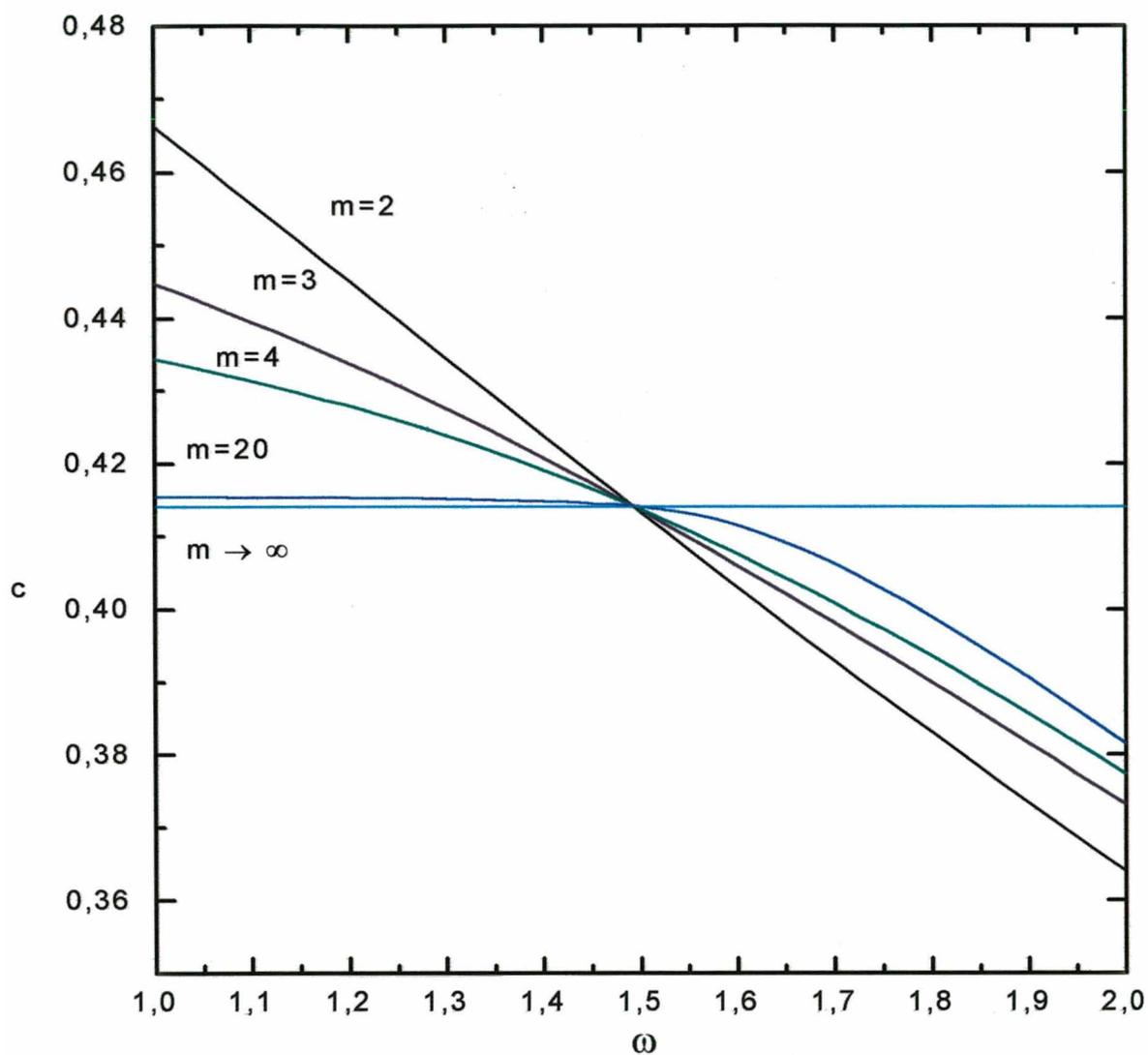


Fig.8. Gráfico de  $z_c$  versus  $\omega$  para diversas larguras da tira. Observe um ponto para os quais as fugacidades críticas para várias larguras são iguais, situadas no ponto  $(z_\infty, \omega_c)$ , conforme está discutido no texto.

Na realidade a extrapolação  $z_{\infty}$  pode ser obtida de maneira exata, considerando-se o polímero na ausência de paredes no limite bidimensional, isto é, um polímero inscrito numa rede quadrada confinada num semi-plano infinito ( $m \rightarrow \infty$ ), o que corresponde a duas dimensões. Vale a pena mencionar que a abscissa neste ponto corresponde exatamente à transição de adsorção  $\omega_c$  [5]. Usando-se os resultados do capítulo III isto reduz-se a duas equações a duas incógnitas, eqs.(3.11), as quais podem ser facilmente resolvidas, e posteriormente segue-se toda a termodinâmica.

Neste primeiro momento, averiguamos que a explicação para tal comportamento observado na fig.8 a respeito do fato de as atividades críticas para tiras de várias larguras serem funções monotônicas decrescentes de  $\omega$ , é fisicamente compreensível. Pois, a medida em que a probabilidade de um monômero estar contido na parede representada aqui pelo fator de Boltzmann  $\omega$  aumenta, acentuando-se portanto a sua atratividade ( $\varepsilon \ll 0$ ), o peso estatístico  $z$  de um monômero qualquer longe dela deve ser diminuído, por condições de vínculo à cadeia polimérica, e em particular na criticalidade. Assim, ao todo, observa-se que para valores altos de  $\omega$ , transições para pequenos valores de  $z$ .

Quanto a transição do  $\omega_c$  de adsorção, discutiremos isto mais adiante neste capítulo. Para caminhadas auto-e mutuamente excludentes como no caso dos SAW's, não existe um único ponto de cruzamento, e sim uma faixa de valores de  $\omega$  [11].

Detemo-nos agora, a acompanhar a evolução das densidades como funções analíticas de  $\omega$ , na condição de criticalidade para  $m=8$ , ver fig.9. Análise idêntica pode ser realizada para as demais larguras. Notamos que para pequenos valores de  $\omega$ , o perfil das densidades é côncavo e se torna convexo quando  $\omega$  cresce.

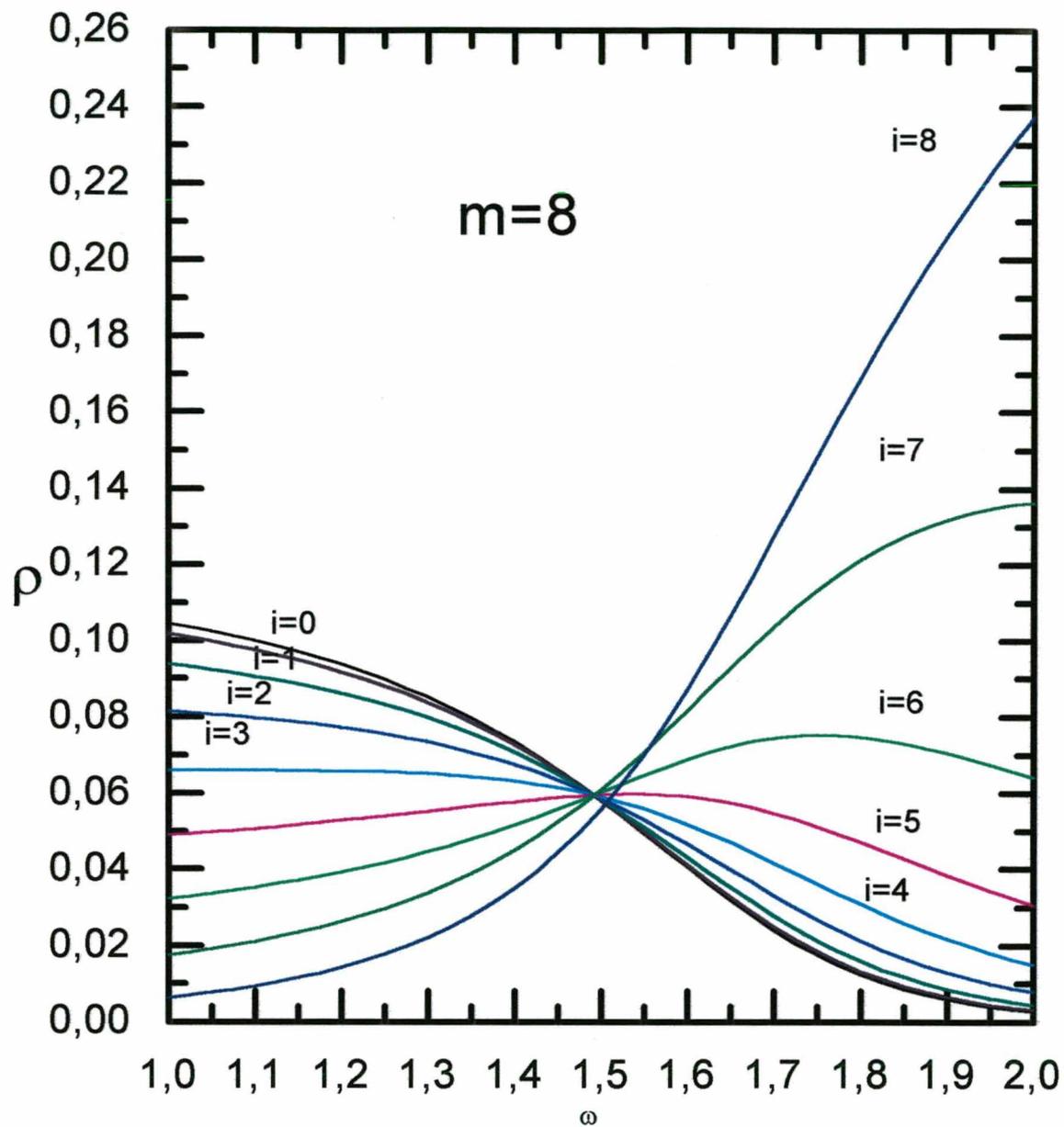


Fig.9. Gráfico das densidades  $\rho$  dependente de  $\omega$ . Surge novamente um ponto correspondente à  $\omega = \omega_c$ , para os quais as densidades nas colunas internas da tira são iguais.

Mais uma vez, aparece um ponto de intersecção indicando novamente a existência de um  $\omega_c$  [5]. Isto só é observado para um dado  $m$  somente nas colunas internas, já que as paredes do poro apresentam uma limitação geométrica para o polímero, alterando a fração de ocupação de monômeros nesta região. Portanto, a função que descreve  $\rho_m$  não poderia cruzar no mesmo ponto em que as demais funções densidades o fazem. No entanto, é notório saber que durante o crescimento de  $m$ ,  $\rho_m$  se aproxima do cruzamento, vide fig.10 ilustrando o caso  $m=20$ . Observamos ainda que, advindo das propriedades de reflexão(Cap.III), as densidades seguem a mesma regra geral ( $\rho_x = \rho_{-x}$ , eq.(3.23)).

A evolução do perfil das densidades em cada coluna pode ser vista na fig.11,  $\rho_x = \rho(x)$ , agora para diversos valores de  $\omega$ . Percebe-se que para  $\omega_2 \cong \omega_c$ , um perfil linear horizontal no vão central(colunas internas). Aqui sucede-se novamente a exceção na coluna  $x=m$ .

Abaixo de  $\omega_c$  existe um máximo na coluna central, e isto vale inclusive para paredes não interagentes caso ( $\omega = 1$ ). Tal perfil da densidade pode ser explicado via argumento entrópico. É preferível para o polímero passar pela região central, ou seja, mais configurações são acessíveis nesta região, do que pelas paredes que delimitam o poro, mesmo sendo as paredes neutras, já que o número de coordenação dos sítios da parede é menor. Poder-se-ia argumentar que tal fato resulta da geometria do poro, pois existe mais liberdade de a cadeia se conformar em regiões onde há mais espaço, portanto aumentando sua entropia, e conseqüentemente, minimizando sua energia livre. Acima de  $\omega_c$ , o perfil apresenta mínimos e máximos. O argumento é como se segue: na proporção em que  $\omega$  vai superando  $\omega_c$ , as paredes se mostram mais atrativas.

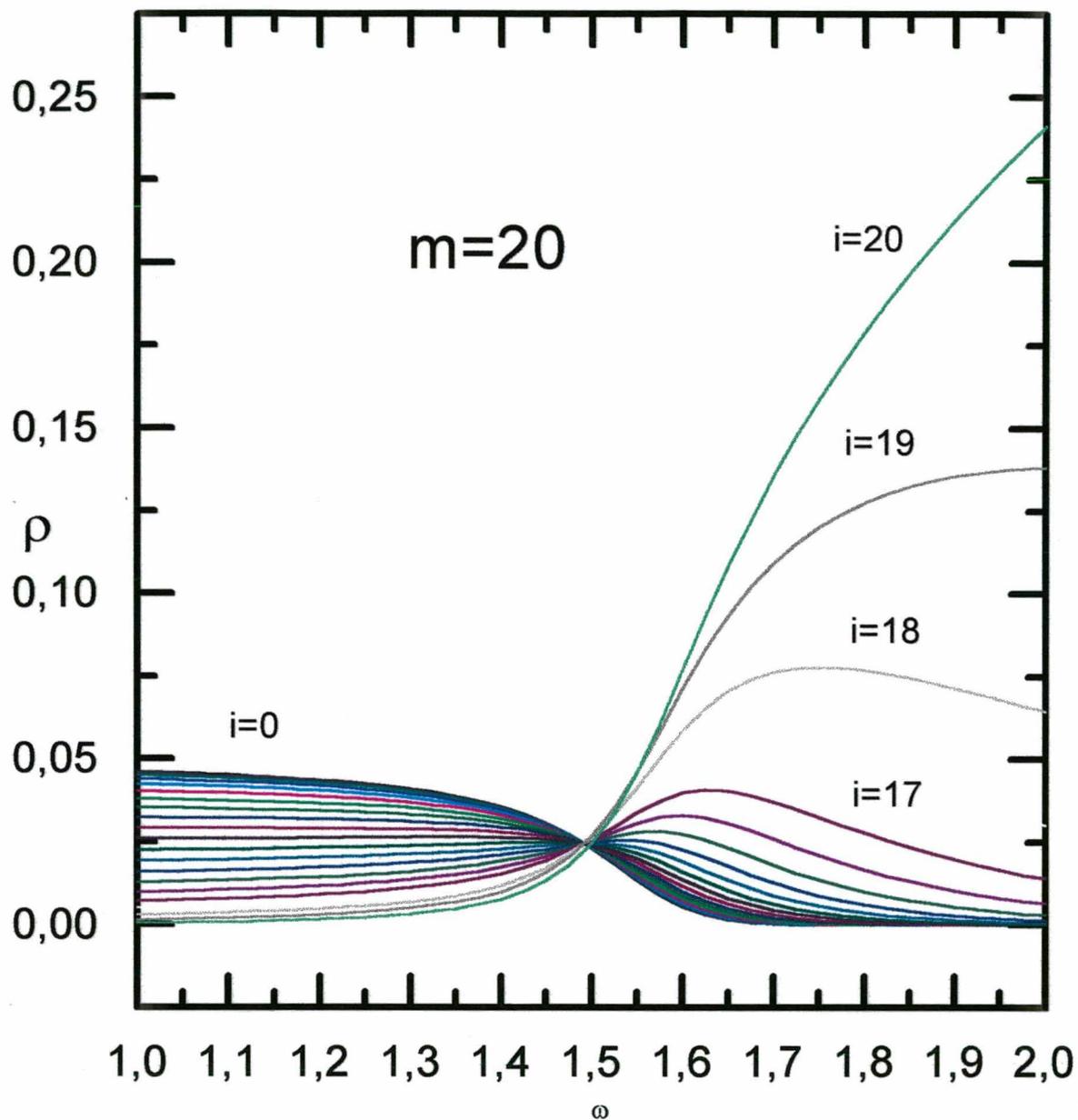


Fig10. Gráfico de  $\rho$  versus  $\omega$  para  $m=20$ . O perfil da curva para  $i=20$  mostra uma aproximação maior em direção ao ponto correspondente à  $\omega = \omega_c$ .

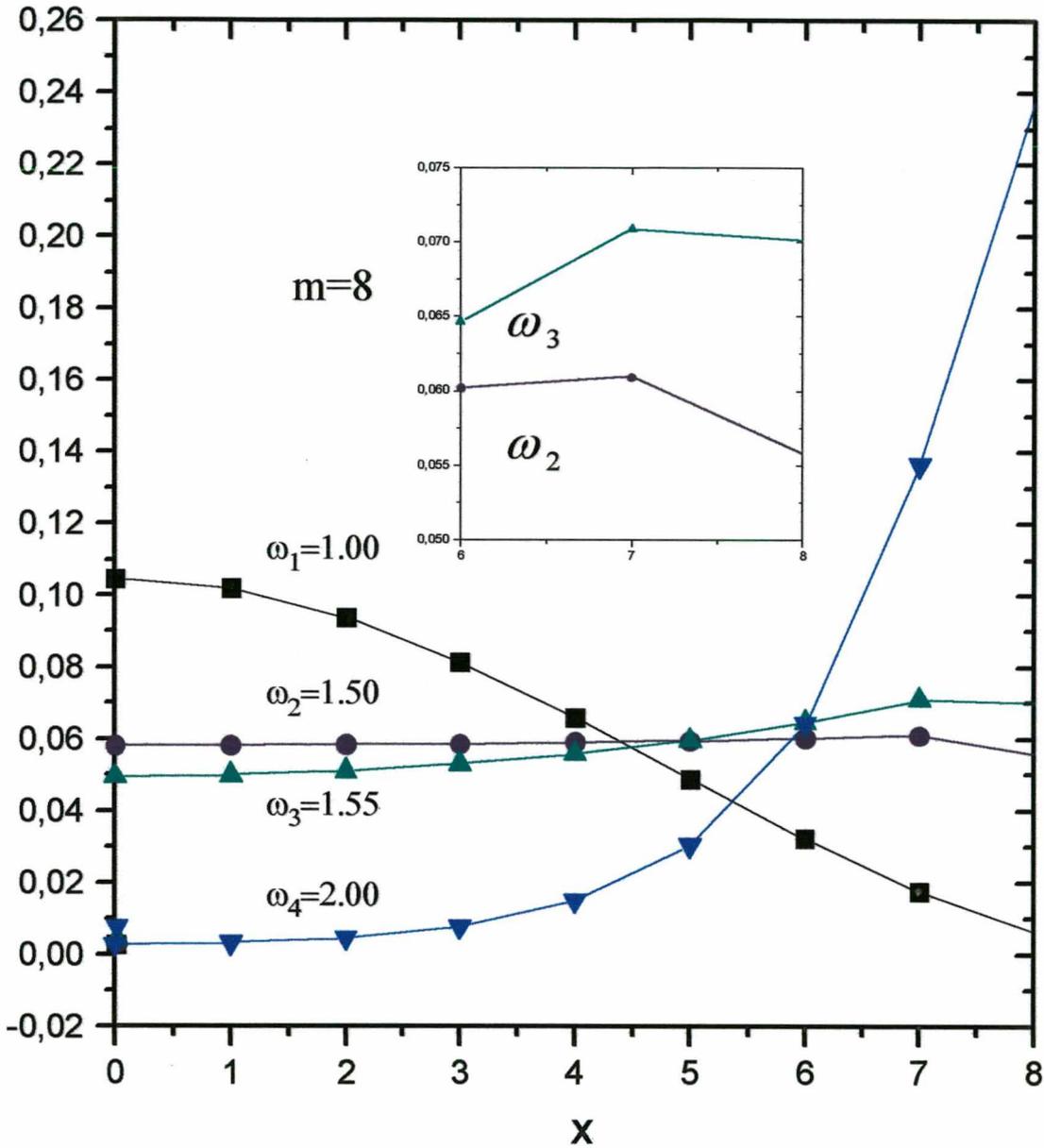


Fig.11. Perfil de  $\rho$  para quatro valores de  $\omega$  contra  $x$  para  $m=8$ . Por exemplo, em  $\omega = \omega_3$  (ver a ampliação na figura), um máximo em  $x=m-1$ .

Logo, monômeros adjacentes da cadeia se deslocam das colunas centrais para as periféricas, havendo um máximo próximo às paredes. Este máximo por sua vez migra das regiões centrais até atingir o ápice nas paredes, veja a curva para tal densidade em  $\omega = \omega_3 > \omega_c$ , na fig.11(ver a inserção). O ponto a ser frisado, é que a função densidade  $\rho(x)$  é discreta. As linhas que unem os pontos são uma guia para observarmos como se comporta a função densidade.

Agora, nos detemos a analisar os gráficos das tensões. Para obtê-las, fizemos uso de uma aproximação discreta da derivada que existe na eq.(3.24) :

$$(1/2) \cdot \tau(m+1/2, \omega) \approx \frac{z_c(m+1, \omega) - z_c(m, \omega)}{z_c(m+1, \omega) + z_c(m, \omega)}. \quad (4.1)$$

O fator 2 na equação (4.1) é uma questão de redefinição de escala. O gráfico está exposto na fig.12,  $(1/2)\tau \times \omega$  para  $m=1.5, 2.5, \dots, 7.5$ . Os resultados para  $m=0.5$  não são mostrados, pois não se apresentam na mesma escala que os demais.

Não é surpreendente também o surgimento do mesmo  $\omega_c$  de adsorção comum a todos os valores de  $m$  citados, no qual a tensão se anula. Assim, verifica-se que para  $\omega < \omega_c$  a tensão se mostra repulsiva, e acima deste valor ela se revela atrativa.

Tal como feito para as densidades, na fig.13(ver também inserção) temos  $(1/2)\tau$  como uma função discreta de  $m$  [12]. Novamente observa-se que para  $\omega < 1.49206\dots$  a tensão é repulsiva, ao passo que para  $\omega > 1.49206\dots$  ela é repulsiva somente para  $m=0.5$ , e por regra de exceção é atrativa para  $m \geq 1.5$ .

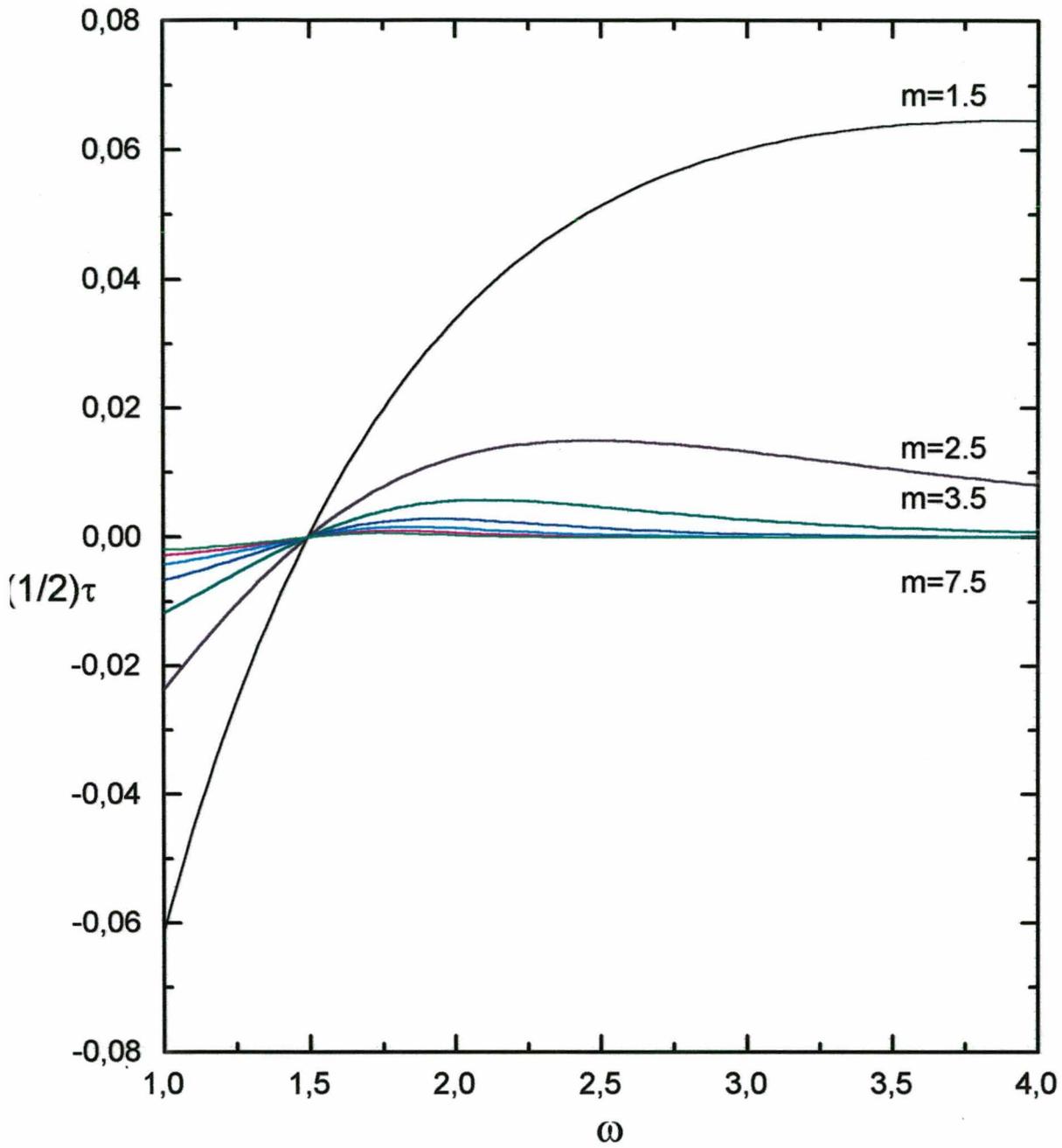


Fig.12. Comportamento de  $(1/2)\tau$  dependente de  $\omega$ , para diversas larguras do poro. As tensões são calculadas nos pontos médios, e observa-se que a tensão é nula em  $\omega = \omega_c$ .

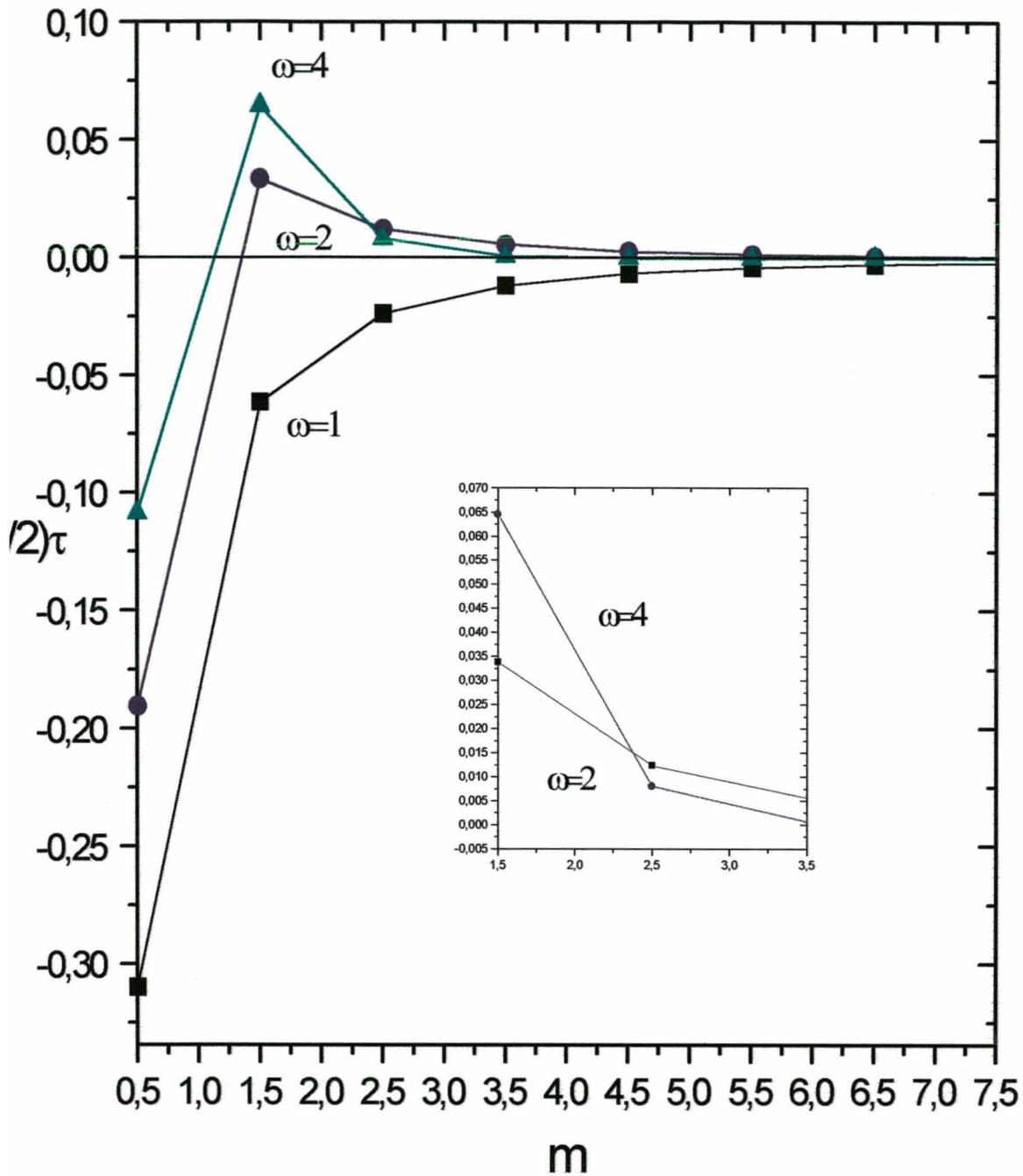


Fig.13. Gráfico da meia-tensão  $(1/2)\tau$  para vários valores de  $m$ . Inserção: Para um valor maior de  $\omega$  (por exemplo,  $\omega=4$ ), a tensão decresce muito rapidamente com o aumento da largura do poro (comparado com  $\omega=2$ ).

Analisando a estabilidade mecânica do poro, quando  $\omega$  cai abaixo de  $\omega_c$ , o polímero sempre repele as paredes, de tal maneira que a distância de equilíbrio entre as paredes é infinita. Ainda se referindo a este caso, se  $\omega$  ultrapassa o valor estimado para  $\omega_c$ , as paredes atraem o polímero e vice-versa. A distância de equilíbrio é estável, exceto para  $m=0.5$ .

Voltando a nossa atenção para a fig.12, as tensões para os vários poros de interesse apresentam máximos para o intervalo de valores de  $\omega$  variando de 1 até 4. Estes máximos absolutos por sua vez, não correspondem a um mesmo  $\omega$ . A tensão tende a zero quando  $\omega$  se torna demasiadamente grande, ou seja,  $\tau \rightarrow 0$  quando  $\omega \rightarrow \infty$  (ver a inserção ampliada na fig.13). Principalmente este aspecto é realçado quando  $m \gg 1$ . Tendo em vista isto pois, pelo fato de as paredes do poro cada vez estarem mais longe entre si, e o efeito mecânico da tensão vai se cancelando nesta ordem. Prosseguindo no intuito de interpretar a perfil dos máximos vistos na fig.12, recorremos à fig.8. Vimos que  $z_c$  diminui com  $\omega$ . Advindo da aproximação de diferença definida na eq.(4.1), a meia tensão avaliada no ponto médio [12] torna-se cada vez menor, sendo que  $z_c(m+1,\omega) \rightarrow z_c(m,\omega) \rightarrow 0$ , no numerador da expressão (4.1). Diminuindo a temperatura absoluta do sistema com ( $\varepsilon \ll 0$ ) e ( $\mu \ll 0$ ), resulta que neste caso o sistema prefere minimizar sua energia interna  $U$ . Logo, o polímero assume cada vez menos microestados, fazendo assim com que as paredes do poro sejam submetidas à tensões cada vez mais fracas, isto é, forçando menos as mesmas a suportarem o polímero.

No que diz respeito agora ao  $\omega$  de adsorção, temos que no caso não interagente ( $\omega = 1$ ), a tensão é repulsiva. Para  $\omega$ 's muito altos ela é atrativa, portanto deve

existir um  $\omega$  intermediário chamado  $\omega_c$ , o que corresponde por sua vez a uma transição de adsorção para polímeros dirigidos tais que a tensão se anule, assemelhando-se portanto ao limite  $m \rightarrow \infty$  bidimensional, o qual  $\rho(x)$  é idêntico em toda parte excetuando-se as paredes (efeito de superfície).

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÃO

Mostraremos a seguir as realizações mais destacadas deste trabalho, procurando fazer uma retrospectiva.

Levamos em conta aqui, uma série de modelos de polímeros auto-mutuamente excludentes definidos em redes unidimensionais de larguras  $L$  crescentes, onde analisamos o caso particular de polímeros dirigidos (PDSAW), e mostramos através de diversos gráficos apresentados no capítulo IV, que estes modelos têm um perfil similar ao de caminhadas aleatórias (“random walks”). Mostramos ainda que o perfil das densidades possui uma concavidade bem definida, e a extrapolação de  $z_c$  para  $m \rightarrow \infty$  corresponde ao resultado para duas dimensões como era de se esperar.

Nos dois capítulos anteriores, usamos um formalismo para o estudo de polímeros no equilíbrio termodinâmico usando técnicas das funções geratriz, e obtemos os diversos resultados para as quantidades físicas de interesse em nosso trabalho,  $\rho$  e  $\tau$ . Usando

a aproximação de diferença [12], onde as tensões são avaliadas em seus respectivos pontos médios, e em particular na fugacidade crítica, ampliamos a faixa de valores de  $\omega$ , e vimos que além de serem semelhantes as propostas por modelos de caminhadas aleatórias, exibem máximos os quais foram discutidos no Cap.IV. Todos os cálculos realizados no referido capítulo foram feitos numericamente. Estimamos  $\omega_c$  em 1.49206... e  $z_\infty = \sqrt{2} - 1$  calculado analiticamente.

Avaliamos agora com espírito crítico, a falta de observância do aspecto dinâmico do modelo [7,13], ou dos sucessivos modelos. Talvez, para trabalhos posteriores, análises do tipo Glauber e/ou outros, resolvidos numericamente baseados em modelos magnéticos nos sejam possíveis. Ou ainda, modelos no equilíbrio que não exibem propriedades de reflexão, por exemplo, o caso em que uma parede é repulsiva e a outra atrativa.

## REFERÊNCIAS

- [1] P.G.de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, (Cornell, Ithaca, 1979).
- [2] De'Bell and Lookman T., *Rev. Mod. Phys.*, 65(1993)87.
- [3] A.R. Veal, J.M. Yeomans and G.Jug 1990 *J.Phys.A:Math.Gen.* 23,L109.
- [4] Napper D 1983 *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*(New York:Academic).
- [5] E.A.DiMarzio and R.J.Rubin, *J.Chem. Phys.* 55, 4318(1971).
- [6] V.Privman, N.M.Švrakic', *Directed Models of Polymers, Interfaces, and Clusters:Scaling and Finite-size Properties*, (Springer-Verlag, 1989).
- [7] J.A.Martins and J.F.Stilck, *Phys.Rev. E.* 52,6508(1995).
- [8] P.G.De Gennes, *Phys. Lett. A* 38(1972)339.
- [9] B.Derrida e L. De Seze, *J.Physique* 43,475(1982).
- [10] P.Serra and J.F.Stilck, *Phys. Rev. E* 49,1336(1994).
- [11] J.F.Stilck, *Europhys. Lett.*, 40(1),pp.19-24(1997).
- [12] J.F.Stilck and K.D.Machado, *Eur. J. of Phys. B*(1998).
- [13] R.Glauber, *J.Math.Phys.* 4,294(1963).

