

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - CFM
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - CPGF**

**POLÍMEROS COM INTERAÇÕES ATRATIVAS NA
REDE DE HUSIMI**

**Welchy Leite Cavalcanti
Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck
Orientador**

*Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em
Física da Universidade Federal de Santa Catarina –
UFSC, como requisito à obtenção do título de
MESTRE EM FÍSICA.*

**Florianópolis (SC)
Abril - 1998**



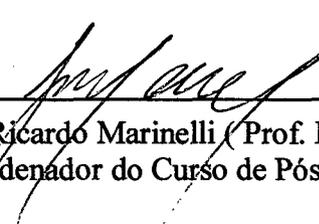
**POLÍMEROS COM INTERAÇÕES ATRATIVAS NA
REDE DE HUSIMI**

WELCHY LEITE CAVALCANTI

Esta dissertação foi defendida e julgada adequada, em 03 de abril de 1998, para
obtenção do grau de

“MESTRE EM FÍSICA”

com especialização em Física Teórica, e considerada aprovada em sua forma final pelo
Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

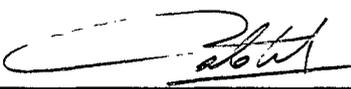


José Ricardo Marinelli (Prof. Dr. – UFSC)
(Coordenador do Curso de Pós-Graduação)

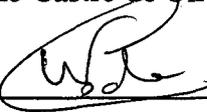
Banca Examinadora:



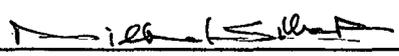
Jürgen Fritz Stilck (Prof. Dr. Orientador – UFSC)



Paulo Murilo Castro de Oliveira (Prof. Dr. – UFF/RJ)



Wagner Figueiredo (Prof. Dr. – UFSC)



Nilton da Silva Branco (Prof. Dr. – UFSC/Suplente)

Aos meus amados pais e irmãos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS -----	iv
RESUMO -----	v
ABSTRACT -----	vi
INTRODUÇÃO -----	vii
1 POLÍMEROS, REDES E O MODELO -----	01
1.1 Cadeias Ideais, Caminhadas Auto-excludentes-----	01
1.2 Rede de Bethe e Rede de Husimi-----	02
1.3 Modelo-----	04
2 SOLUÇÃO DO MODELO COM INTERAÇÕES ATRATIVAS ENTRE MONÔMEROS E LIGAÇÕES NA REDE DE HUSIMI -----	06
2.1 Resolução do Modelo-----	06
2.2 Densidades-----	18
3-DETERMINAÇÃO DOS PONTOS FIXOS E DE SUA ESTABILIDADE -----	20
3.1 Estudo dos Pontos fixos-----	20
3.2 Fase Polimerizada Regular-----	25
4 DIAGRAMAS DE FASE -----	31
4.1 Construção de Maxwell-----	33
4.2 Ponto Multicrítico-----	36
4.3 Diagramas de fase para $\sigma = 1$ -----	37
4.4 Diagramas de fase para $\sigma = 2$ -----	41
4.5 Diagramas de fase – Ponto Multicrítico-----	44
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS -----	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	49

RESUMO

Polímeros têm sido estudados com sucesso através de modelos que os representam por caminhadas auto e mutuamente excludentes numa rede. Um dos fenômenos interessantes que ocorrem em sistemas poliméricos é a chamada transição de colapso, na qual a cadeia passa de uma fase estendida para uma configuração mais compacta. Essa transição de colapso, identificada com o ponto Θ , pode ser provocada por interações atrativas nos modelos utilizados para o estudo de polímeros. Assim, a transição de colapso pode ser obtida em um modelo onde consideramos o vínculo de volume excluído e interações atrativas entre trechos da caminhada.

Obtivemos a solução de um modelo de caminhadas auto e mutuamente excludentes com interações atrativas na rede de Husimi construída com quadrados. Incluímos interações atrativas entre monômeros e entre ligações. Para a rede com número de coordenação $q > 4$ duas fases são encontradas, uma não polimerizada e outra polimerizada regular. Para baixos valores da interação atrativa a transição entre as fases é contínua, para valores altos a transição é de primeira ordem; sendo os dois regimes separados por um ponto tricrítico. Para $q = 4$ temos uma fase adicional, fase polimerizada densa, que é estável para valores altos de interação atrativa. Para interações somente entre monômeros um ponto tricrítico é encontrado na fronteira entre as fases não polimerizada e polimerizada regular; já para interações apenas entre ligações o ponto tricrítico aparece na linha de transição entre ambas as fases polimerizadas. Para um valor particular da razão entre ambas as interações atrativas, as duas linhas de pontos tricríticos se encontram num ponto multicrítico.

INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento do estudo da Mecânica Estatística surgiram várias técnicas para o estudo de modelos de polímeros inseridos em redes. O estudo dos polímeros é de extrema importância também pela sua aplicabilidade, devido as suas propriedades é material que constitui plásticos, fibras, borrachas que são bastante utilizados na composição de diversos produtos industrializados como cosméticos, embalagens, armas e muitos outros.

O propósito do trabalho é desenvolver um estudo de polímeros numa determinada rede, chamada rede de Husimi. Considerando algumas formas de interações atrativas no sistema a ser estudado, neste caso serão tratadas interações entre monômeros e entre ligações na rede de Husimi.

O estudo de um modelo com as duas formas de interação foi motivado por um trabalho anterior[1], onde nesta mesma rede foram tratados estes dois tipos de interação, porém, separadamente. Um estudo apenas com interações entre monômeros na rede de Husimi e um outro estudo com interações somente entre ligações, e certos resultados foram obtidos. O proposto neste trabalho é introduzir as duas formas de interação no modelo, e interpolar os dois casos, encontrando o ponto onde o sistema passa de um regime de interações apenas entre ligações para um estado de interações somente entre monômeros, considerando os diferentes resultados encontrados para cada um dos casos.

Um dos aspectos interessantes que surgem em sistemas poliméricos é a chamada transição de colapso[2], está associada com uma transição do polímero de uma fase estendida para uma fase compactada. Enquanto a transição de colapso se apresenta com um ponto tricrítico em aproximações de ponto médio e não-clássicas nas redes tridimensionais, em duas dimensões a situação não parece tão simples. Cálculos com matriz transferência[3] e resultados exatos com “*Bethe-ansatz*” [4] para um modelo $O(n)$ com interações quatro-spin na rede quadrada leva a dois diagramas de fase onde a linha de transição de segunda ordem entre as fases polimerizada e não-polimerizada termina em um ponto multicrítico cuja natureza precisa não é conhecida, porém definitivamente não é um ponto tricrítico. Neste trabalho modelos de caminhadas atrativas, tendo interação entre

monômeros e ligações conduzem a distintos diagramas de fase que estão apresentados num dos capítulos.

No capítulo 1 há um breve preâmbulo sobre polímeros e as redes estatísticas de maior interesse para o desenvolvimento do estudo. No capítulo 2 são iniciados os cálculos para solução do modelo considerando a contagem das possíveis configurações encontradas. O capítulo 3 descreve de forma sucinta os cálculos e estudo dos pontos fixos e sua estabilidade. O capítulo 4 apresenta e contém uma análise dos diagramas de fases obtidos para o modelo e o capítulo 5 descreve conclusões e perspectivas do trabalho.

CAPÍTULO 1

POLÍMEROS, REDES E O MODELO

O objetivo deste trabalho é obter a solução de um determinado modelo de polímeros numa rede específica. No afã de atingir tal propósito é necessário esclarecer o que é um polímero. Um polímero é um composto de peso molecular elevado cuja molécula é constituída pela associação de diversas moléculas de outro composto mais simples, essas unidades mais simples são chamadas monômeros; o polímero é, então, caracterizado pela repetição de monômeros. Ou seja, um polímero é formado quando há a seguinte reação química:



Onde n é um número grande e M um monômero.

Na medida em que as reações de polimerização se tornaram mais conhecidas e que as técnicas apresentavam-se mais aperfeiçoadas foi possível produzir polímeros com notáveis propriedades físicas e com larga utilização como borrachas, plásticos e fibras, apresentando propriedades interessantes como a capacidade de estiramento e propriedades termo-mecânicas; são essas propriedades mecânicas, entre outras, que tornam tão importante o estudo de suas propriedades termodinâmicas. O estudo de polímeros envolve alguns problemas fundamentais ainda não resolvidos de forma exata ou analítica, como a contagem de configurações. Vários métodos foram desenvolvidos para tratar esses problemas de contagem de forma proficua, e dentro da mecânica estatística existem diversas técnicas para isso.

1.1- CADEIAS IDEAIS, CAMINHADAS AUTO-EXCLUDENTES

Uma aproximação de uma cadeia de polímeros flexíveis pode ser obtida substituindo-a por uma caminhada aleatória numa rede. Uma caminhada é uma sucessão de N passos, partindo de um ponto inicial até um ponto final. O passo seguinte é dado em direção a qualquer sítio primeiro-vizinho, sendo que o peso estatístico, a probabilidade de qualquer uma dessas possibilidades, é o mesmo. Na figura a seguir

(figura 1) tem-se uma caminhada iniciada num ponto i da rede até um ponto final f , onde o comprimento de cada passo na rede é a .

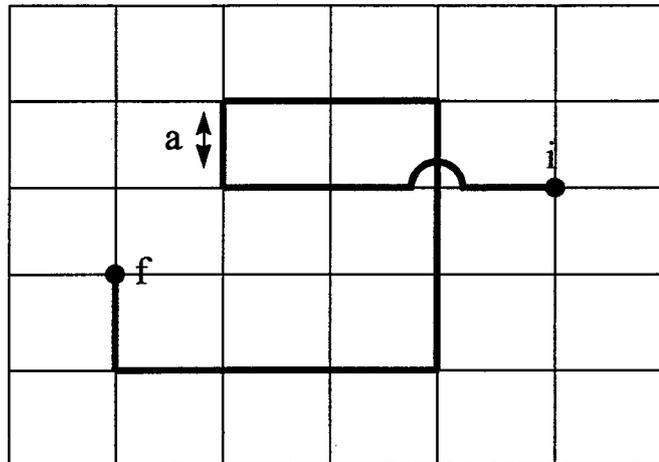


Fig. 1.1 - Caminhada aleatória numa rede.

Outro modelo existente seria o de caminhadas auto-excludentes [5], um modelo mais complicado, porém mais real, já que assim está sendo considerado o vínculo de volume excluído. Caminhadas auto-excludentes têm sido muito utilizadas em modelos para o estudo do comportamento de polímeros; numa caminhada dessa espécie o caminhante não pode passar duas vezes por um mesmo ponto, seria o chamado SAW (Self-Avoiding Walk); a resolução desses problemas depende de contagens do número de configurações possíveis de caminhadas. No caso deste estudo trata-se de um problema de polímeros inscritos numa determinada rede, a rede de Husimi. O fato das caminhadas serem auto-excludentes em geral dificulta a solução em redes regulares; no caso da rede de Bethe [6] e da rede de Husimi [7, 8] a solução pode ser obtida exatamente.

1.2 - REDES DE BETHE E DE HUSIMI

É indispensável para o entendimento do trabalho esclarecer alguns pontos importantes. Considerando a árvore de Cayley de coordenação q , que pode ser construída tomando um sítio central e ligando-o com q sítios, que são os sítios de primeira geração. Cada sítio desta primeira geração é ligado com $(q-1)$ sítios formando a segunda geração, e assim ligando esses sítios em outros $(q-1)$ sítios

forma-se a terceira geração, e assim sucessivamente formando a árvore de coordenação q e M gerações. Na figura abaixo tem-se uma árvore de Cayley de coordenação $q = 4$ e $M = 2$ gerações.

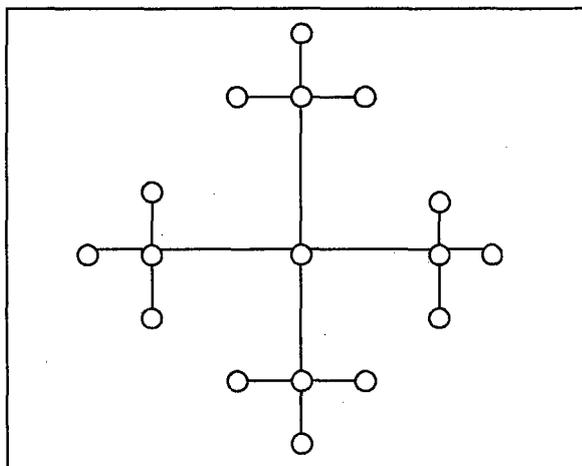


Fig. 1.2 - Árvore de Cayley de $q = 4$ e $M = 2$.

Uma característica importante da árvore de Cayley é que não há caminhos fechados nessa árvore. No limite termodinâmico $M \rightarrow \infty$, a razão entre o número de sítios na superfície e o número total de sítios não é nula, ou seja, $\lim_{M \rightarrow \infty} \frac{N_s}{N} \neq 0$; em oposição ao que acontece em redes regulares. Uma consequência desta anomalia pode ser vista na resolução de modelos, como o modelo de Ising, na árvore de Cayley [9] que apresenta uma transição de fase anômala quando há variação do campo magnético, que não é encontrada no comportamento termodinâmico do modelo em redes regulares. A solução do modelo calculada no sítio central, região interna da árvore, é a chamada solução na rede de Bethe.

Na árvore de Husimi, os elementos básicos, que eram linhas na árvore de Cayley, são polígonos. Neste modelo será usada uma árvore de Husimi formada por quadrados. Assim define-se a árvore de Husimi com um número σ de ramificação de quadrados e número de coordenação q , onde $q = 2(\sigma + 1)$. Com a união de 4σ quadrados ao quadrado central da árvore é formada a primeira geração de árvore, depois

ligando 3σ quadrados obtém-se a segunda geração. A figura a seguir apresenta uma árvore de Husimi de coordenação $q = 4$, com $\sigma = 1$ e $M = 3$ gerações.

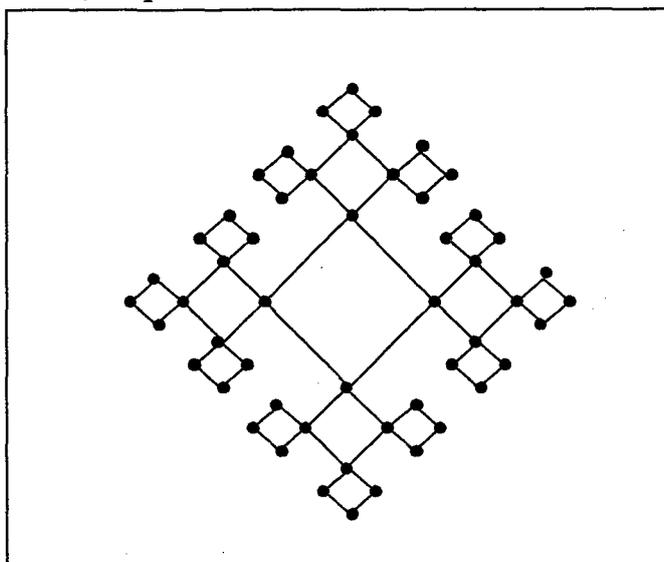


Fig. 1.3 - Árvore de Husimi de coordenação $q = 4$, $\sigma = 1$ ramificações e $M = 3$ gerações.

Como ocorre na árvore de Cayley, no limite termodinâmico, os sítios da superfície dominam; assim, a fim de eliminar os efeitos de superfície o modelo é estudado na região central da árvore, ou seja, na rede de Husimi. O cálculo nos centros das árvores é uma boa aproximação para estimar as propriedades termodinâmicas de modelos em redes regulares de mesmo número de coordenação [10,11]. As soluções desses modelos nessas redes podem ser consideradas aproximações para solução de redes hipercúbicas com o mesmo número de coordenação; por exemplo, a rede de Husimi com $\sigma = 1$ é uma boa aproximação para uma rede quadrada e sua solução para $\sigma = 2$ é uma boa aproximação para uma rede cúbica, e assim sucessivamente. No caso da árvore de Cayley, a solução na região central coincide, no caso de modelos mais simples com interações entre primeiros vizinhos, com a aproximação de Bethe para redes regulares com o mesmo número de coordenação.

1.3- MODELO

Para que seja possível entender de forma teórica o comportamento termodinâmico do modelo estudado considera-se o efeito das interações incluídas neste

trabalho. Neste caso há um polímero na rede de Husimi. Além das interações repulsivas de volume excluído são incluídas interações atrativas, cujas características e natureza serão apresentadas nos capítulos a seguir. Um dos aspectos interessantes que surgem em sistemas poliméricos é a chamada transição de colapso[2,12,13], induzida pela competição entre as interações atrativas e a repulsão ocasionada pelo vínculo de volume excluído. Se houver uma predominância dessas últimas interações o polímero estará numa configuração estendida sobre a rede. O polímero pode passar para uma configuração mais compacta se as interações atrativas superarem as interações repulsivas. A transição de colapso, ou ponto Θ , está associada com essa transição do polímero.

No modelo tratado é conveniente trabalhar no ensemble grande canônico; no qual o número de monômeros na rede não é fixado. De uma forma geral a grande função de partição é dada por:

$$Y = \sum x^{N_m} e^{\left(\frac{-N_i \varepsilon}{kT}\right)}; \quad (1.1)$$

Onde a soma é tomada sobre o número total de caminhadas na rede, x é a atividade de cada ligação na caminhada, N_i é o número de interações atrativas elementares, N_m número de monômeros e ε a energia associada a uma interação, interações atrativas correspondem a $\varepsilon < 0$.

CAPÍTULO 2

SOLUÇÃO DO MODELO COM INTERAÇÕES ATRATIVAS ENTRE MONÔMEROS E LIGAÇÕES NA REDE DE HUSIMI

2.1 - RESOLUÇÃO DO MODELO

Como foi visto, a árvore de Husimi é construída por polígonos ligados pelos seus vértices. Considera-se a árvore de Husimi construída com quadrados; uma árvore de Husimi com um quadrado central pode ser vista na figura a seguir:

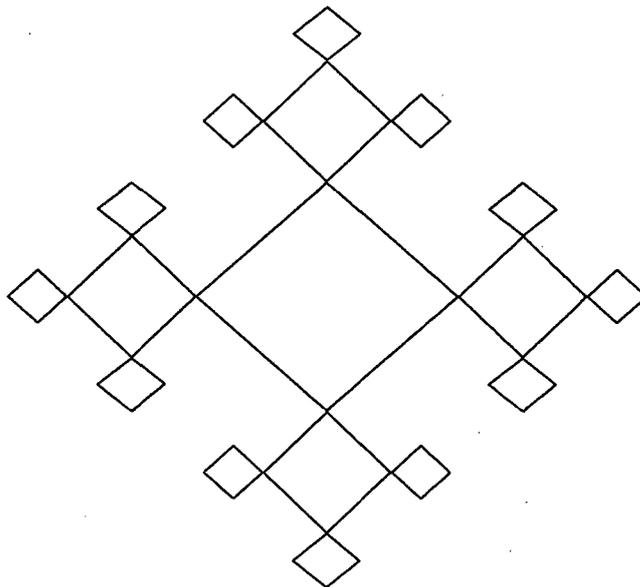


Fig. 2.1- Árvore de Husimi com $M = 3$ gerações e $\sigma = 1$ ramificação.

Para efetuar os cálculos do trabalho nota-se que a árvore de Husimi é construída a partir da justaposição de 4σ subárvores de $M - 1$ gerações ao quadrado central. Pode-se construir, a partir de 3σ subárvores de $M = 2$ gerações, uma subárvore de $M = 3$ gerações, unindo as subárvores ao novo quadrado raiz.

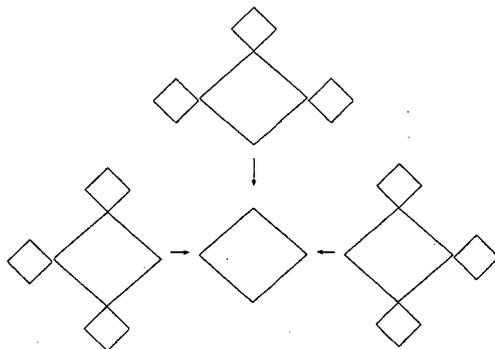


Fig. 2.2 - Construção de uma subárvore de $M = 3$ gerações de quadrados a partir de subárvores de $M = 2$ gerações e $\sigma = 1$ ramificação.

Representa-se a ramificação de quadrados da árvore por σ , de maneira que para a árvore acima temos $\sigma = 1$; o número de coordenação q para esse caso é $q = 4$. A ramificação σ e o número de coordenação q estão relacionados por $q = 2(\sigma + 1)$.

Tem-se interesse em um modelo de caminhadas auto-excludentes na rede de Husimi, incluindo interações atrativas na caminhada, ou seja, introduz-se uma energia de interação ε_m para cada par de monômeros em sítios primeiros vizinhos que não sejam consecutivos ao longo da caminhada. Além disso, é incluída a energia de interação ε_l para cada par de ligações em arestas opostas nos quadrados elementares da rede. O modelo de polímeros com interações atrativas na rede de Husimi foi resolvido considerando, separadamente, interações entre monômeros e interações entre ligações [1]. Nesse trabalho, de acordo com a motivação oriunda neste trabalho anterior [1], considera-se interações entre monômeros e também entre ligações no mesmo modelo. Essas interações serão representadas pelos parâmetros $\omega_m = \exp(-\varepsilon_m/KT)$ e $\omega_l = \exp(-\varepsilon_l/KT)$ que são, respectivamente, os pesos estatísticos (fatores de Boltzmann) da interação entre os monômeros e as ligações. Os monômeros inicial e final de cada caminhada estão confinados à superfície da árvore.

A grande função de partição para o modelo na rede com N sítios pode ser escrita como:

$$Y(x, \omega_m, \omega_l; N) = \sum x^{N_l} \omega_m^{N_{im}} \omega_l^{N_{il}}, \quad (2.1)$$

onde a soma é sobre todas as configurações de caminhadas na rede, N_l é o número de ligações na configuração, N_{im} é o número de pares de monômeros interagentes, e N_{il} é o número de interações entre ligações. Associa-se uma atividade x a cada ligação na rede, e fatores de Boltzmann ω_m e ω_l para as interações entre monômeros e ligações, respectivamente. As interações são consideradas da seguinte forma:

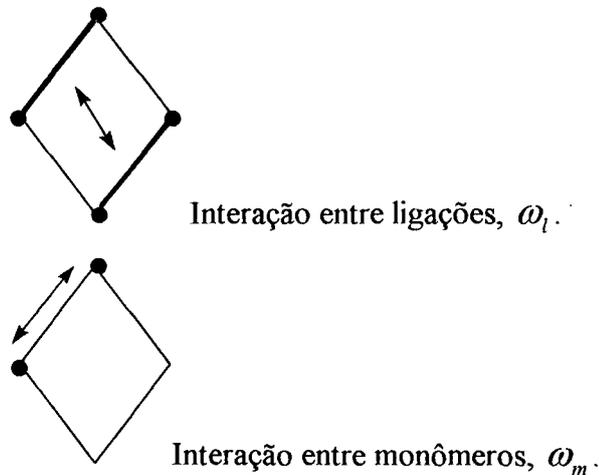
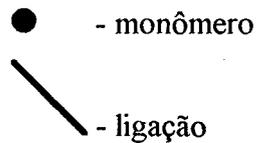


Fig. 2.3 - representação das interações.

onde:



É conveniente definir um novo sistema de variáveis, onde ω_m e ω_l são substituídos pelas variáveis φ e ω . O parâmetro φ varia de forma que para $\varphi = 0$ fica-se com $\omega_m = \omega$ e $\omega_l = 1$; assim tem-se o modelo com interação apenas entre monômeros, e para $\varphi = \frac{\pi}{2}$ temos $\omega_m = 1$ e $\omega_l = \omega$ recaindo no modelo com interação apenas entre ligações [1]. É possível definir as variáveis de forma que:

$$\omega_m = 1 + (\omega - 1) \cos(\varphi); \quad (2.2a)$$

$$\omega_l = 1 + (\omega - 1) \sin(\varphi); \quad (2.2b)$$

$$tg(\varphi) = \frac{\omega_l - 1}{\omega_m - 1}, \quad (2.2c)$$

Resolve-se o modelo na rede de Husimi definindo uma função de partição parcial para cada configuração possível para a raiz da subárvore. Através das estruturas das raízes obtém-se as relações de recorrência para a árvore de Husimi com um número de ramificação σ . As possíveis configurações da raiz da subárvore, e suas respectivas funções de partição parciais g_0 , g_1 e g_2 seguem abaixo:

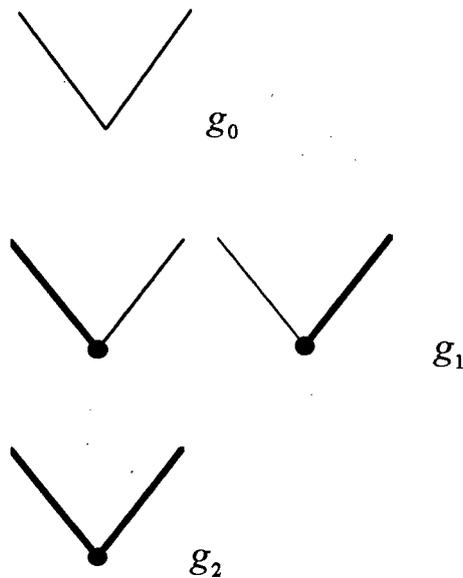
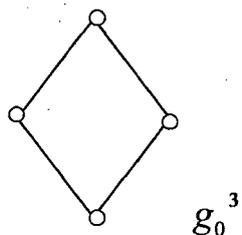


Fig. 2.4 - configurações da raiz da subárvore, e suas funções de partição parciais.

Partindo para a obtenção das relações de recorrência entre subárvores de gerações sucessivas. Para simplificar vamos considerar primeiramente o caso para número de ramificação $\sigma = 1$; assim tem-se número de coordenação $q = 4$. Para este caso obtém-se, a partir das configurações de subárvores de $M - 1$ gerações as seguintes possibilidades de configuração da subárvore de M gerações.

Com a função de partição parcial g_0 tem-se :



Pois com a raiz g_0 , com todos os sítios vazios, e número de coordenação $q = 4$, a única possibilidade existente para os sítios é ter todas as subárvores de $M - 1$ gerações com raízes do tipo g_0 . As demais possibilidades com a raiz g_0 e seus pesos estatísticos seguem abaixo:

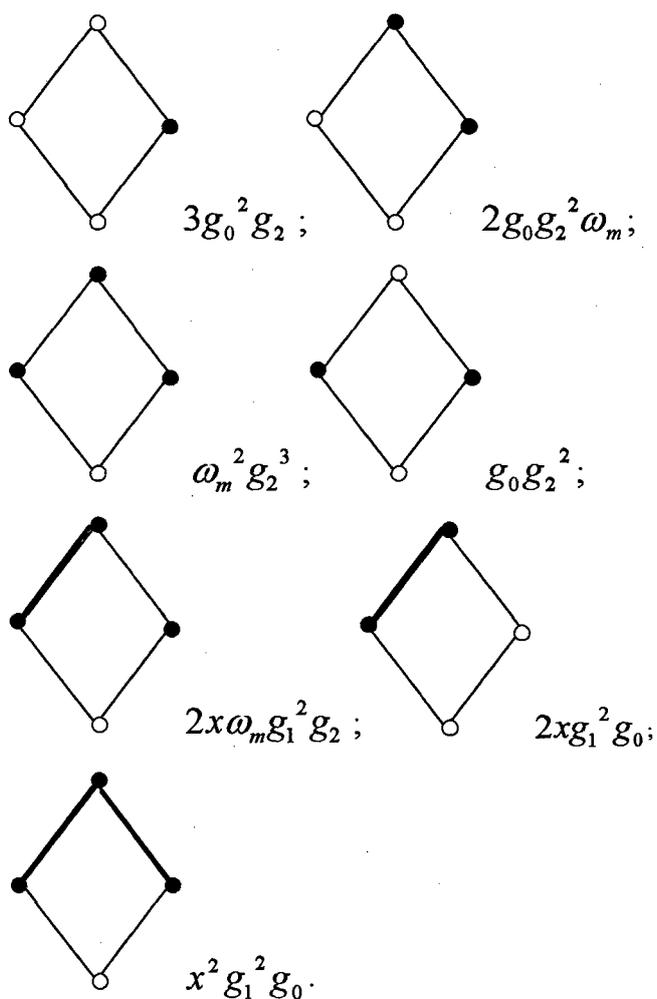


Fig. 2.5 - Configurações e pesos estatísticos para a função de partição g_0 .

Para a função de partição parcial g_1 , as configurações possíveis são:

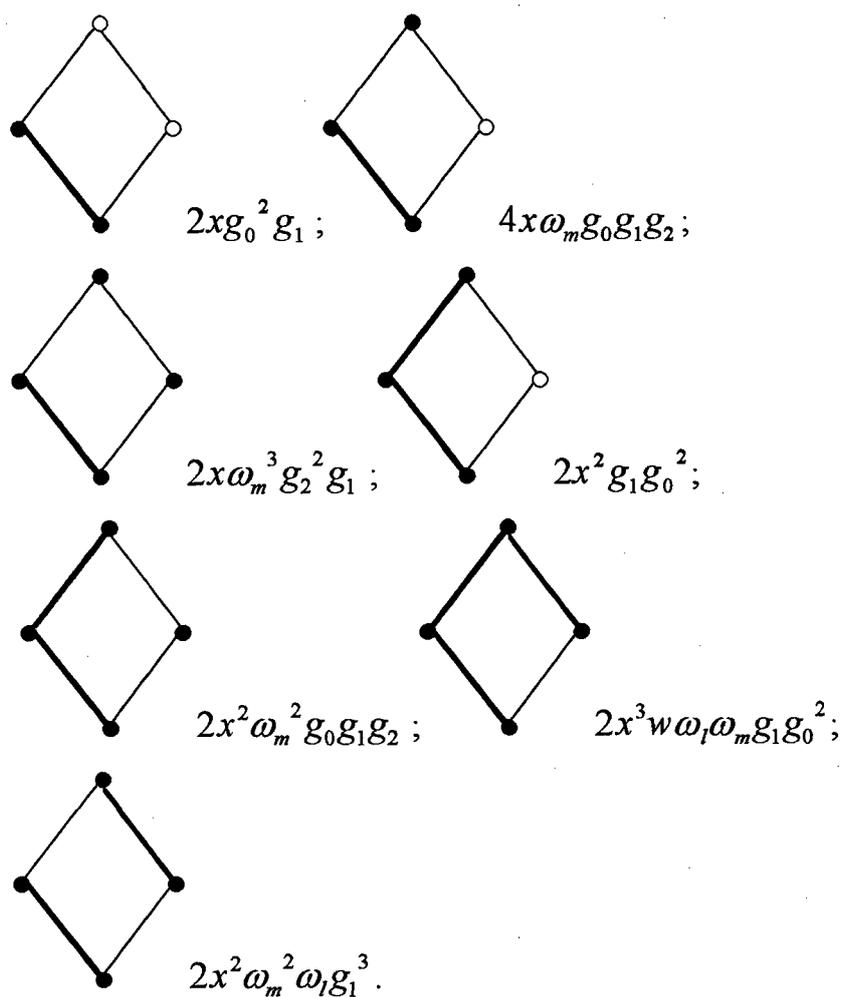


Fig. 2.6 - Configurações e peso estatístico para função de partição parcial g_1 .

Para a função de partição parcial g_2 , as configurações possíveis são:

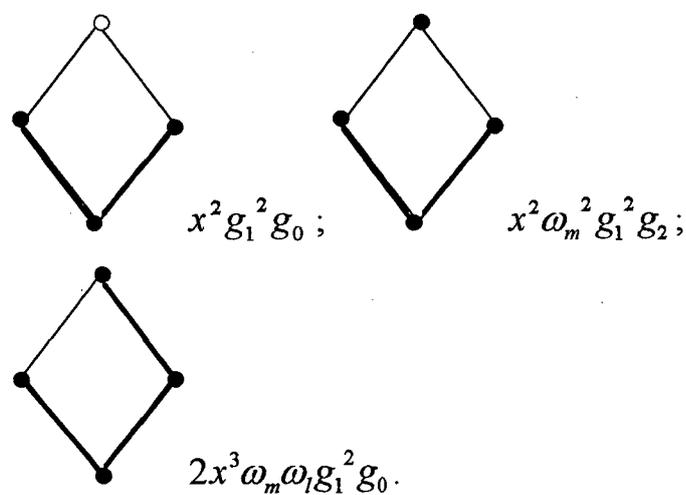


Fig. 2.7 - Configurações e peso estatístico para função de partição parcial g_2 .

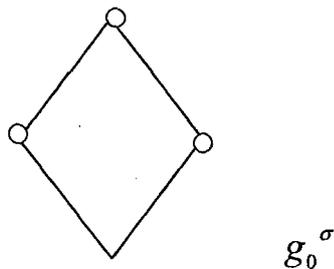
Dessa forma fica simples escrever as relações de recorrência para as funções parciais de partição de subárvores com $(M + 1)$ gerações (g_i') a partir das funções parciais de M gerações (g_i) . Essas relações ficam:

$$g_0' = g_0^3 + 3g_0^2 g_2 + 2g_0 g_2^2 \omega_m + \omega_m^2 g_2^3 + 2x g_1^2 g_0 + 2x \omega_m g_1^2 g_2 + x^2 g_1^2 g_0 + g_0 g_2^2. \quad (2.3a)$$

$$g_1' = 2x g_0^2 g_1 + 4x \omega_m g_0 g_1 g_2 + 2x \omega_m^3 g_2^2 g_1 + 2x^2 g_1 g_0^2 + 2x^2 \omega_m^2 g_0 g_1 g_2 + 2x^3 \omega_m \omega_l g_1 g_0^2 + 2x^2 \omega_m^2 \omega_l g_1^3. \quad (2.3b)$$

$$g_2' = x^2 g_1^2 g_0 + x^2 \omega_m^2 g_1^2 g_2 + 2x^3 \omega_m \omega_l g_1^2 g_0. \quad (2.3c)$$

É possível, através do mesmo procedimento, obter as relações de recorrência para g_0' , g_1' e g_2' com σ genérico. Para um sítio vazio a possibilidade é ter as subárvores de $M - 1$ gerações com raízes do tipo g_0^σ , para um sítio ocupado por um monômero temos $\sigma g_2 g_0^{(\sigma-1)}$ e $\frac{1}{2} \sigma(\sigma - 1) g_1^2 g_0^{(\sigma-2)}$, para um sítio ocupado por um monômero e com uma ligação presente no quadrado raiz temos $\sigma g_1 g_0^{(\sigma-1)}$; podemos ver esses casos no desenho abaixo:



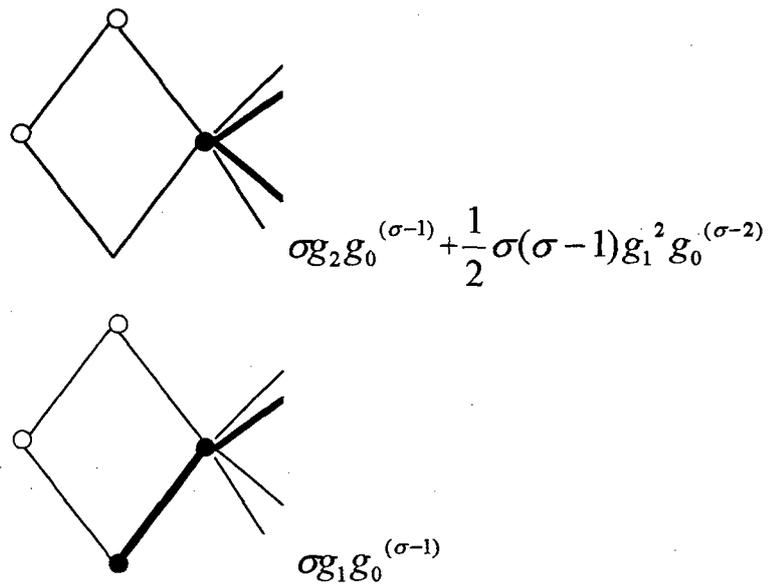


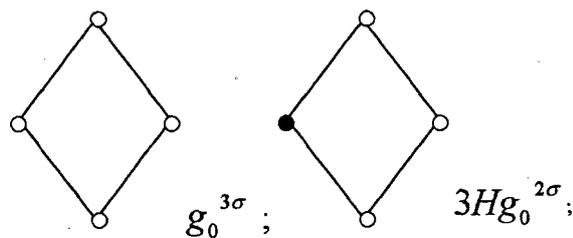
Fig. 2.8 - Configurações possíveis para as subárvores de $M - 1$ gerações.

Observando as possibilidades acima, tem-se as relações de recorrência para σ genérico. Onde será definido que:

$$F = \sigma g_1 g_0^{(\sigma-1)}; \quad (2.4a)$$

$$H = \sigma g_2 g_0^{(\sigma-1)} + \frac{1}{2} \sigma(\sigma-1) g_1^2 g_0^{(\sigma-2)}, \quad (2.4b)$$

Para a função de partição parcial g_0 encontra-se as contribuições:



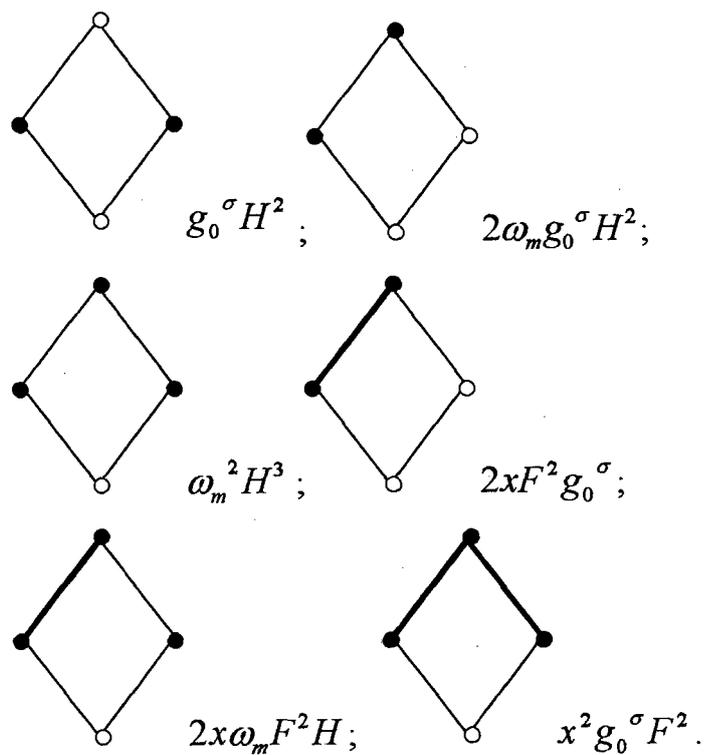
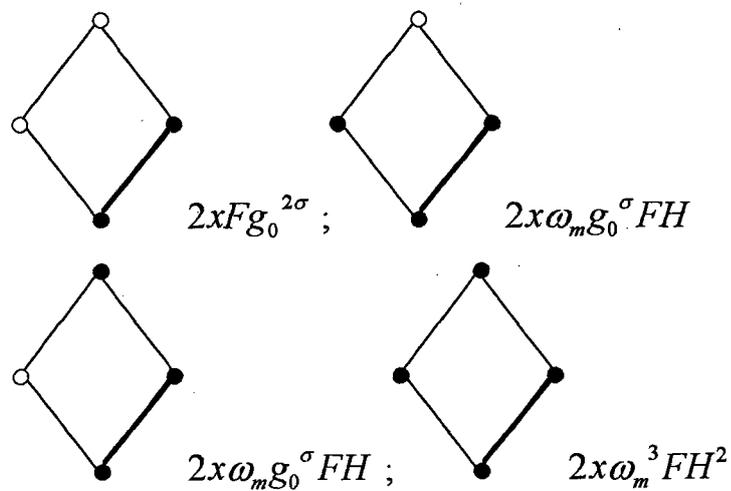


Fig. 2.9 - Configurações e pesos estatísticos para a função de partição g_0 , para σ genérico.

Com a função de partição parcial g_1 , obtêm-se:



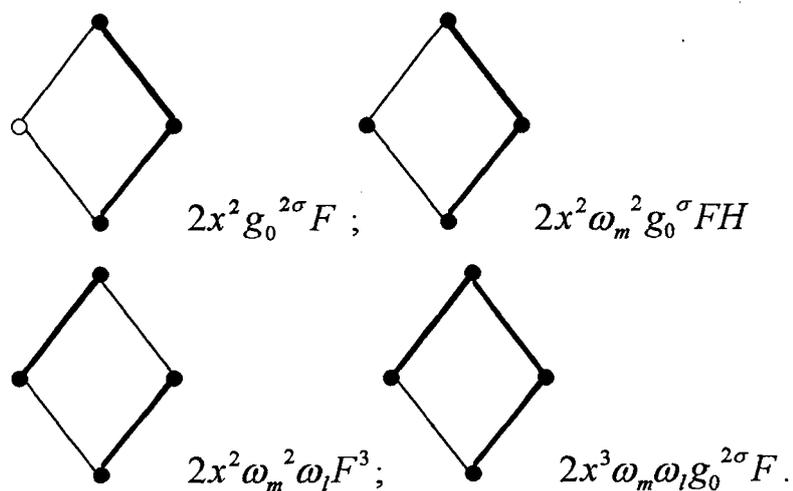


Fig. 2.10 - Configurações e peso estatístico para função de partição parcial g_1 , para σ genérico.

Com a função de partição parcial g_2 obtêm-se:

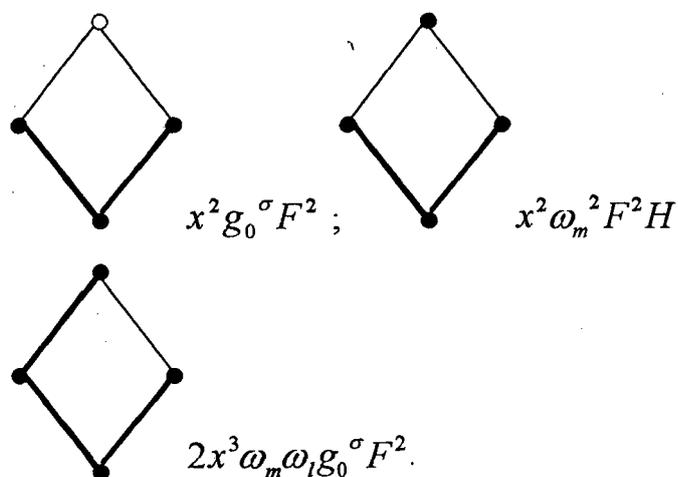


Fig. 2.11 - Configurações e peso estatístico para função de partição parcial g_2 , para σ genérico.

Então, as funções parciais de partição para σ genérico, ficam:

$$g_0' = g_0^{3\sigma} + 3Hg_0^{2\sigma} + g_0^\sigma H^2 + 2\omega_m g_0^\sigma H^2 + \omega_m^2 H^3 + 2xg_0^\sigma F^2 + 2x\omega_m F^2 H + x^2 g_0^\sigma F^2. \quad (2.5a)$$

$$g_1' = 2xg_0^{2\sigma}F + 4x\omega_m g_0^\sigma FH + 2x\omega_m^3 FH^2 + 2x^2 g_0^{2\sigma}F + 2x^2 \omega_m^2 g_0^\sigma FH + 2x^2 \omega_m^2 \omega_l F^3 + 2x^3 \omega_m \omega_l g_0^{2\sigma}F. \quad (2.5b)$$

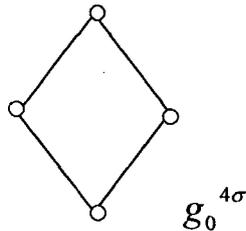
$$g_2' = x^2 g_0^\sigma F^2 + x^2 \omega_m^2 F^2 H + 2x^3 \omega_m \omega_l g_0^\sigma F^2. \quad (2.5c)$$

Para obter a função de partição da árvore como um todo, considera-se a operação de ligar 4σ subárvores ao quadrado central da árvore de Husimi. Pode-se obter a função de partição geral para 4σ subárvores de $M-1$ gerações ligadas ao quadrado central, formando a árvore de M gerações. É definido novamente

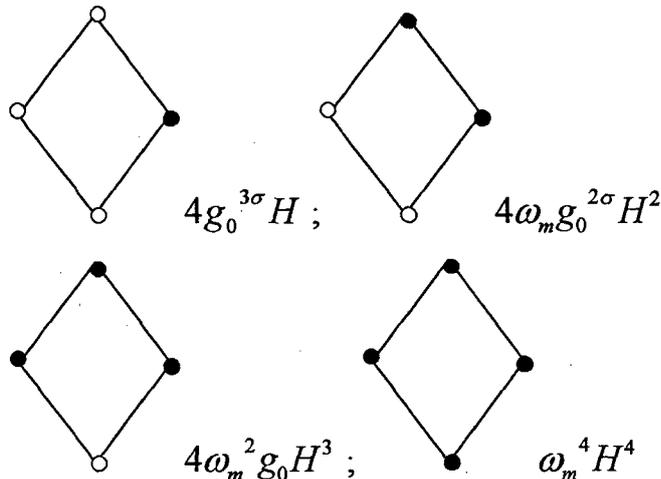
$$F = \sigma g_1 g_0^{(\sigma-1)} \text{ e } H = \sigma g_2 g_0^{(\sigma-1)} + \frac{1}{2} \sigma(\sigma-1) g_1^2 g_0^{(\sigma-2)}, \text{ como nas equações}$$

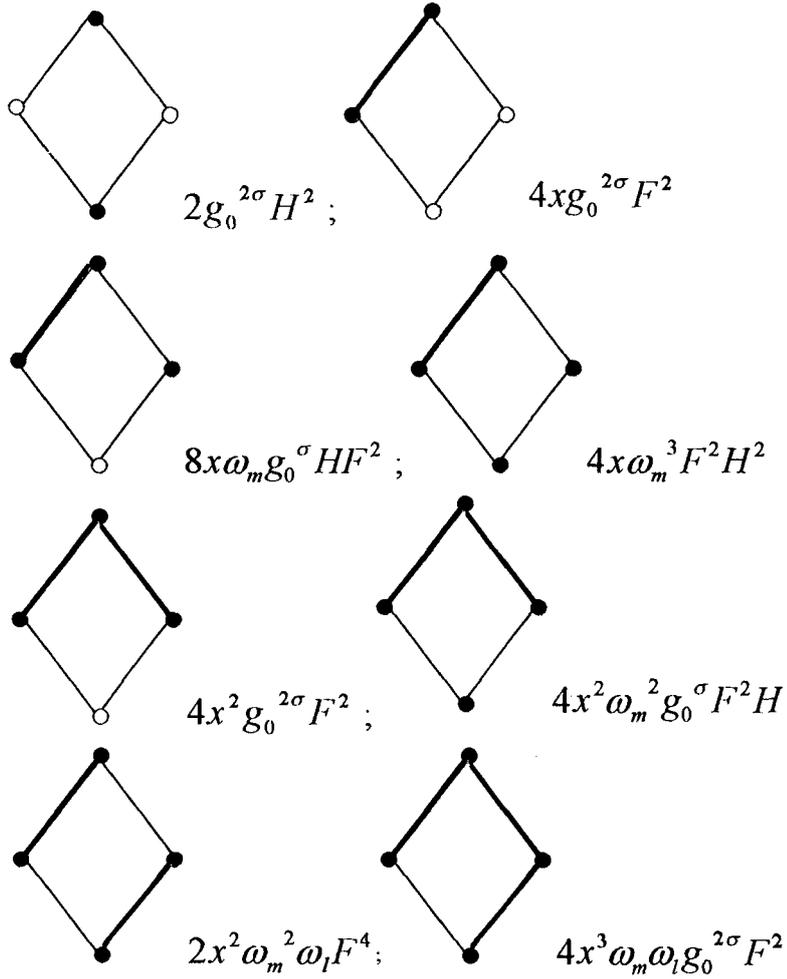
(2.4). Olhando para o quadrado central e fazendo a ligação de 4σ subárvores de $M-1$ gerações, são encontradas as seguintes configurações possíveis:

Tem-se, por exemplo, uma configuração com todos os sítios vazios, tendo todas as subárvores de $M-1$ gerações o peso estatístico : $g_0^{4\sigma}$



As outras configurações encontradas, e seus pesos estatísticos, são :





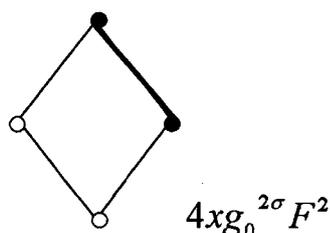
Foi obtida desta forma a função de partição do modelo na árvore de Husimi, considerando a operação de unir 4σ conjuntos de subárvores de M gerações ao quadrado central da árvore:

$$\begin{aligned}
Y_n(x, \omega_m, \omega_l) = & g_{0,n}^{4\sigma} + 4Hg_{0,n}^{3\sigma} + H^2 g_{0,n}^{2\sigma} (2 + 4\omega_m) + \\
& 4\omega_m^2 H^3 g_{0,n}^\sigma + \omega_m^4 H^4 + 4xF^2 (g_{0,n}^{2\sigma} + 2\omega_m Hg_{0,n}^\sigma + \omega_m^3 H^2) + \\
& + 2xF^2 (2g_{0,n}^{2\sigma} + 2\omega_m^2 Hg_{0,n}^\sigma + \omega_m^2 \omega_l F^2) + \\
& + 4x^3 \omega_m \omega_l F^2 g_{0,n}^{2\sigma}.
\end{aligned} \tag{2.6}$$

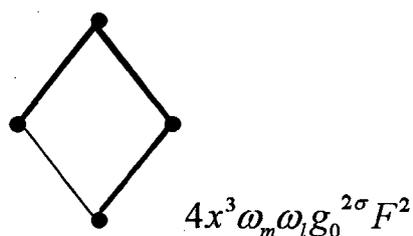
2.2 DENSIDADES

Voltando a atenção para o quadrado central na rede de Husimi, pois procura-se o comportamento termodinâmico na região central da árvore, já que no limite termodinâmico os sítios da superfície dominam o comportamento do modelo na árvore, o que não acontece nas redes regulares[9].

A partir da função de partição geral e com as configurações encontradas para formá-la, serão obtidas as densidades no quadrado central. Por exemplo, a configuração:



contribui para a densidade de ligações com um fator $4xg_0^{2\sigma} F^2$; já uma configuração do tipo:



contribuirá com um fator multiplicativo $3 \times 4x^3\omega_m\omega_l g_0^{2\sigma} F^2$, ou seja, $12x^3\omega_m\omega_l g_0^{2\sigma} F^2$, já que possui três ligações. Definindo $h = H/g_0^\sigma$ e $f = F/g_0^\sigma$, obtém-se a densidade de ligações ρ_l que é o número médio de ligações no quadrado central, bem como as densidades ρ_{mm} e ρ_{ll} , que são respectivamente, o número médio de interações entre monômeros e o número médio de interações entre ligações no quadrado central da árvore.

$$\rho_l = \frac{n_l}{d} \tag{2.7a}$$

$$\rho_{mm} = \frac{n_{mm}}{d} \quad (2.7b)$$

$$\rho_{ll} = \frac{[2x^2\omega_m\omega_l f^2(\omega_m f^2 + 2x)]}{d} \quad (2.7c)$$

com:

$$n_l = [4xf^2(1 + 2\omega_m h + \omega_m^3 h^2 + 2x + 2x\omega_m^2 h + x\omega_m^2\omega_l f^2 + 3x^2\omega_m\omega_l)]$$

$$n_{mm} = [4\omega_m(h^2 + 2\omega_m h^3 + \omega_m^3 h^4 + 2xf^2 h + 3x\omega_m^2 f^2 h^2 + 2x^2\omega_m f^2 h + x^2\omega_m\omega_l f^4 + x^3\omega_l f^2)]$$

onde, $d = \frac{Y}{g_0^{4\sigma}}$, ou seja:

$$d = 1 + 4h + (2 + 4\omega_m)h^2 + 4\omega_m^2 h^3 + \omega_m^4 h^4 + 4xf^2(1 + 2\omega_m h + \omega_m^3 h^2) + 2x^2 f^2(2 + 2\omega_m^2 h + \omega_m^2\omega_l f^2) + 4x^3\omega_m\omega_l f^2.$$

O comportamento termodinâmico deste modelo será determinado pelos pontos fixos das relações de recorrência (2.5). A cada ponto fixo associa-se uma fase termodinâmica e a estabilidade dessa fase será determinada pela estabilidade do ponto fixo. O estudo das propriedades do modelo no ponto fixo se justifica devido ao interesse no limite termodinâmico, ou seja, na sua solução no limite em que a árvore é infinita, o que se traduz por $M \rightarrow \infty$.

CAPÍTULO 3

DETERMINAÇÃO DOS PONTOS FIXOS E DE SUA ESTABILIDADE.

3.1 - ESTUDO DOS PONTOS FIXOS

A partir das relações de recorrência que foram obtidas no capítulo 2, inicia-se a determinação dos pontos fixos. Neste modelo foram obtidos três pontos fixos, que correspondem a três fases termodinâmicas distintas: uma fase não polimerizada, uma fase polimerizada regular e uma fase polimerizada densa. Procura-se determinar a região de estabilidade das fases. Começando pelas fases não polimerizada e polimerizada densa, pois para elas a região de estabilidade pode ser obtida analiticamente sem muitas complicações. Os cálculos analíticos foram desenvolvidos com o auxílio do software Maple.

Analisando as relações de recorrência, equações (2.5), encontra-se para $\sigma > 1$ duas fases, a não polimerizada e a polimerizada regular. Já para $\sigma = 1$ foi encontrada também a fase polimerizada densa; esta última fase é estável em regiões do diagrama de fase com valores altos de ω . Na fase densa, para interações apenas entre ligações $\rho_l = 2$ e $\rho_{ll} = 1$, para o modelo com interações somente entre monômeros $\rho_l = \rho_{mm} = 2$.

Far-se-á, por conveniência, as seguintes definições:

$$A = \frac{g_1'}{g_0'} \quad (3.1a)$$

$$B = \frac{g_2'}{g_0'} \quad (3.1b)$$

São definidos também:

$$a = \frac{g_1}{g_0} \quad (3.2b)$$

$$b = \frac{g_2}{g_0} \quad (3.2b)$$

Lembrando que g_0' , g_1' , g_2' são dados pelas equações (2.5). Para simplificar as expressões para A e B , define-se:

$$f = \frac{F}{g_0^\sigma} \quad (3.3a)$$

$$h = \frac{H}{g_0^\sigma}, \quad (3.3b)$$

Dessa forma, as expressões para A e B ficam iguais a:

$$A = \frac{2xf(1+2\omega_m h + \omega_m^3 h^2 + x + x\omega_m^2 h + x\omega_m^2 \omega f^2 + x^2 \omega_m \omega)}{d}, \quad (3.4a)$$

$$B = \frac{x^2 f^2 (1 + \omega_m^2 h + 2x\omega_m \omega)}{d}, \quad (3.4b)$$

onde :

$$d = 1 + 3h + h^2 + \omega_m^2 h^3 + 2xf^2 + 2x\omega_m f^2 h + x^2 f^2 + 2\omega_m h^2, \quad (3.4c)$$

Então, tem-se A e B como funções de f , h , x , ω_m e ω_l ; ou seja, $A(f, h, x, \omega_m, \omega_l)$ e $B(f, h, x, \omega_m, \omega_l)$. Lembrando de F e H dados pelas equações (2.4), e substituindo-os nas relações de f e h as equações (3.4) ficam:

$$f = \sigma \frac{g_1}{g_0}, \quad (3.5a)$$

$$h = \sigma \frac{g_2}{g_0} + \frac{1}{2} \sigma(\sigma - 1) \frac{g_1^2}{g_0^2} \quad (3.5b)$$

Substituindo as equações nas relações acima para f e h obtêm-se em função de a e b :

$$f = \sigma a, \quad (3.6a)$$

$$h = \sigma b + \frac{1}{2} \sigma (\sigma - 1) a^2. \quad (3.6b)$$

Substituindo as equações (3.6) nas equações (3.4) encontra-se A e B como funções de a , b , x , ω_m e ω_l . As equações de ponto fixo são:

$$A(a, b, x, \omega_m, \omega_l) = a; \quad (3.7a)$$

$$B(a, b, x, \omega_m, \omega_l) = b, \quad (3.7b)$$

Da equação (3.2) tem-se que o ponto fixo da fase não polimerizada é $a = b = 0$; já que para essa fase $g_1 = g_2 = 0$ e $\rho_l = \rho_{mm} = \rho_{ll} = 0$. Agora são efetuadas as derivadas de A e B em função de a e b , ou seja, as derivadas nos pontos fixos. As derivadas, no ponto fixo não polimerizado $a = 0, b = 0$; são:

$$\left. \frac{\partial A}{\partial a} \right|_{\substack{a=0 \\ b=0}} = 2x\sigma(1 + x + x^2\omega_m\omega_l), \quad (3.8a)$$

$$\left. \frac{\partial A}{\partial b} \right|_{\substack{a=0 \\ b=0}} = 0, \quad (3.8b)$$

$$\left. \frac{\partial B}{\partial a} \right|_{\substack{a=0 \\ b=0}} = 0, \quad (3.8c)$$

$$\left. \frac{\partial B}{\partial b} \right|_{\substack{a=0 \\ b=0}} = 0, \quad (3.8d)$$

E o ponto fixo da fase não polimerizada é estável quando $\left. \frac{\partial A}{\partial a} \right|_{\substack{a=0 \\ b=0}} \leq 1$, ou seja, para:

$$x + x^2 + x^3 \omega_m \omega_l \leq \frac{1}{2\sigma}. \quad (3.9)$$

Os diagramas de fase são obtidos encontrando a região de estabilidade dos pontos fixos. Para $\sigma = 1$ é encontrada, além das fases não polimerizada e polimerizada regular, a fase polimerizada densa. Nesta fase $\rho_l = \rho_{mm} = 2$, ou $\rho_{ll} = 1$. Na fase polimerizada densa os cálculos são semelhantes àqueles da fase não polimerizada.

Considerando as definições anteriores de A e B , para a fase polimerizada densa tem-se $a \rightarrow \infty$ e $b \neq 0$ como ponto fixo, o que complicaria bastante os cálculos. Então são redefinidos A e B de tal forma que:

$$A = \frac{g_0'}{g_1'}, \quad (3.10a)$$

$$B = \frac{g_2'}{g_1'}; \quad (3.10b)$$

Para essa fase f e h serão definidos de forma diferente:

$$f = \frac{F}{g_1^\sigma}, \quad (3.11a)$$

$$h = \frac{H}{g_1^\sigma}, \quad (3.11b)$$

Substituindo as equações (2.4) e (3.10) nas equações (3.11), tem-se:

$$f = \sigma a^{(\sigma-1)}, \quad (3.12a)$$

$$h = \sigma b a^{(\sigma-1)} + \frac{1}{2} \sigma (\sigma - 1) a^{(\sigma-2)}; \quad (3.12b)$$

Com essas mudanças de variáveis, o ponto fixo da fase polimerizada densa situa-se em $a = b = 0$. Essas mudanças tornam os cálculos mais simples. Então, fica-se para A e B , com as seguintes relações:

$$A = \frac{N}{D}, \quad (3.13a)$$

$$B = \frac{x^2 f^2 a^\sigma + x^2 \omega_m^2 f^2 h + 2x^3 \omega_m \omega_l f^2 a^\sigma}{D}, \quad (3.13b)$$

Com:

$$N = a^{3\sigma} + 3ha^{2\sigma} + h^2 a^\sigma + 2\omega_m h^2 a^\sigma + \omega_m^2 h^3 + 2xf^2 a^\sigma + 2x\omega_m f^2 h + x^2 f^2 a^\sigma \quad (3.13c)$$

$$D = 2xf a^{2\sigma} + 4x\omega_m f h a^\sigma + 2x\omega_m^3 f h^2 + 2x^2 f a^{2\sigma} + 2x^2 \omega_m^2 f h a^\sigma + 2x^2 \omega_m^2 \omega_l f^3 + 2x^3 \omega_m \omega_l f a^{2\sigma}. \quad (3.13d)$$

Considerando $\sigma = 1$, fazendo as derivadas das relações de recorrência A e B no ponto fixo $a = b = 0$, obtêm-se:

$$\left. \frac{\partial A}{\partial a} \right|_{\substack{a=0 \\ b=0}} = \frac{1}{2} \left(\frac{2x + x^2}{x^2 \omega_m^2 \omega_l} \right), \quad (3.14a)$$

$$\left. \frac{\partial A}{\partial b} \right|_{\substack{a=0 \\ b=0}} = \frac{1}{x \omega_m \omega_l}, \quad (3.14b)$$

$$\left. \frac{\partial B}{\partial a} \right|_{\substack{a=0 \\ b=0}} = \frac{1}{2} \left(\frac{x^2 + 2x^3 \omega_m \omega_l}{x^2 \omega_m^2 \omega_l} \right), \quad (3.14c)$$

$$\left. \frac{\partial B}{\partial b} \right|_{\substack{a=0 \\ b=0}} = \frac{1}{2\omega_l}, \quad (3.14d)$$

Para a análise da estabilidade linear do ponto fixo precisa ser feito o cálculo dos autovalores de M , sendo que M é a matriz formada pelas derivadas das relações A e B , equações (3.19), no ponto fixo $a = b = 0$.

$$M = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left(\frac{2x + x^2}{x^2 \omega_m^2 \omega_l} \right) & \frac{1}{x \omega_m \omega_l} \\ \frac{1}{2} \left(\frac{x^2 + 2x^3 \omega_m \omega_l}{x^2 \omega_m^2 \omega_l} \right) & \frac{1}{2 \omega_l} \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

O limite de estabilidade é obtido quando o maior autovalor é $\lambda = 1$; dessa forma a região de estabilidade, para $\sigma = 1$, fica definida por:

$$x \geq \frac{2(1 + 2\omega_m \omega_l - \omega_m)}{\omega_m(1 + 4\omega_m^2 \omega_l^2 - 2\omega_m^2 \omega_l - 6\omega_l)} \quad (3.16)$$

3.2 - FASE POLIMERIZADA REGULAR

Nesta fase os cálculos são mais complicados tendo que ser feitos em parte numericamente. Inicia-se pelo cálculo das derivadas das relações de recorrência. E neste caso são usadas as mesmas definições de A e B da fase não polimerizada, equações (3.1). De forma que procura-se uma solução das equações de ponto fixo com $a = a^*$ e $b = b^*$, sendo que a^* e b^* são números finitos e diferentes de zero.

Para $\sigma = 1$, as equações (3.5) ficam:

$$f = a; \quad (3.17a)$$

$$h = b. \quad (3.17b)$$

As relações para A e B são:

$$A = \frac{n_A}{d_A}; \quad (3.18a)$$

$$B = \frac{n_B}{d_B}; \quad (3.18b)$$

Onde n_A e d_A são:

$$n_A = 2xa + 4x\omega_m ab + 2x\omega_m^3 ab^2 + 2x^2 a + 2x^2 \omega_m^2 ab + 2x^2 \omega_m^2 \omega_l a^3 + 2x^3 \omega_m \omega_l a, \quad (3.19a)$$

$$d_A = 1 + 3b + b^2 + 2\omega_m b^2 + \omega_m^2 b^3 + 2xa^2 + 2x\omega_m a^2 b + x^2 a^2, \quad (3.19b)$$

e,

$$n_B = x^2 a^2 + x^2 \omega_m^2 a^2 b + 2x^3 \omega_m \omega_l a^2, \quad (3.20a)$$

$$d_B = 1 + 3b + b^2 + 2\omega_m b^2 + \omega_m^2 b^3 + 2xa^2 + 2x\omega_m a^2 b + x^2 a^2 \quad (3.20b)$$

Fazendo as derivadas das equações em função de a e b , fica-se com:

$$\frac{\partial A}{\partial a} = \frac{T_1}{T_2} - \frac{T_3 T_4}{(T_2)^2}, \quad (3.21a)$$

$$\frac{\partial A}{\partial b} = \frac{T_5}{T_2} - \frac{T_3 T_6}{(T_2)^2}, \quad (3.21b)$$

$$\frac{\partial B}{\partial a} = \frac{T_7}{T_2} - \frac{T_8 T_4}{(T_2)^2}, \quad (3.21c)$$

$$\frac{\partial B}{\partial b} = \frac{T_9}{T_2} - \frac{T_8 T_6}{(T_2)^2}, \quad (3.21d)$$

onde os termos T_n com $n = 1, 2, \dots, 9$, são dados por:

$$T_1 = (2x + 4x\omega_m b + 2x\omega_m^3 b^2 + 2x^2 + 2x^2 \omega_m^2 b + 6x^2 \omega_m^2 \omega_l a^2 + 2x^3 \omega_m \omega_l)$$

$$T_2 = (1 + 3b + b^2 + 2\omega_m b^2 + \omega_m^2 b^3 + 2xa^2 + 2x\omega_m a^2 b + x^2 a^2),$$

$$T_3 = (2xa + 4x\omega_m ab + 2x\omega_m^3 ab^2 + 2x^2 a + 2x^2 \omega_m^2 ab + 2x^2 \omega_m^2 \omega_1 a^3 + 2x^3 \omega_m \omega_1 a)$$

$$T_4 = (4xa + 4x\omega_m ab + 2x^2 a),$$

$$T_5 = (4x\omega_m a + 4x\omega_m^3 ab + 2x^2 \omega_m^2 a),$$

$$T_6 = (3 + 2b + 4\omega_m b + 3\omega_m^2 b^2 + 2x\omega_m a^2),$$

$$T_7 = (2x^2 a + 2x^2 \omega_m^2 ab + 4x^3 \omega_m \omega_1 a),$$

$$T_8 = (x^2 a^2 + x^2 \omega_m^2 a^2 b + 2x^3 \omega_m \omega_1 a^2),$$

$$T_9 = (x^2 \omega_m^2 a^2).$$

A partir das relações de recorrência, equações (3.18), e sabendo que no ponto fixo: $A(a^*, b^*, x, \omega_m, \omega_1) = a^*$ e $B(a^*, b^*, x, \omega_m, \omega_1) = b^*$. Pode-se fazer :

$$A - a^* = 0; \quad (3.22a)$$

$$B - b^* = 0, \quad (3.22b)$$

Lembrando que para $\sigma = 1$, $f = a$ e $h = b$; assim no ponto fixo $f = a^*$ e $h = b^*$, o que torna possível fazer :

$$A(f, h, x, \omega_m, \omega_1) - f = 0 \quad (3.23a)$$

$$B(f, h, x, \omega_m, \omega_1) - h = 0 \quad (3.23b)$$

Substituindo as equações (3.18) nas equações acima, e simplificando-as temos, da equação (3.23a), que:

$$n_a = 0 \quad (3.24a)$$

onde :

$$n_a = (2x + 4x\omega_m h + 2x\omega_m^3 h^2 + 2x^2 + 2x^2\omega_m^2 h + 2x^2\omega_m^2\omega_l f^2 + \\ + 2x^3\omega_m\omega_l - 1 - 3h - h^2 - 2\omega_m h^2 - \omega_m^2 h^3 - 2xf^2 + \\ - 2x\omega_m f^2 h - x^2 f^2)$$

E da equação (3.23b) vem :

$$n_b = 0 \quad (3.24b)$$

onde:

$$n_b = (x^2 f^2 + x^2\omega_m^2 f^2 h + 2x^3\omega_m\omega_l f^2 - h - 3h^2 - h^3 - 2\omega_m h^3 + \\ - \omega_m^2 h^4 - 2hxf^2 - 2x\omega_m f^2 h^2 - hx^2 f^2)$$

Nota-se em n_a e n_b , equações (3.24), a repetição do termo f^2 , o que nos sugere resolver as equações para f^2 , já que $f = a^*$, dessa forma teremos uma expressão para f ou h , assim sendo a^* ou b^* . Resolvendo temos :

De n_a temos:

$$f^2 = \frac{-N}{(2x^2\omega_m^2\omega_l - 2x - 2x\omega_m h - x^2)} \quad (3.25a)$$

$$N = (2x + 4x\omega_m h + 2x\omega_m^3 h^2 + 2x^2 + 2x^2\omega_m^2 h + 2x^3\omega_m\omega_l + \\ - 1 - 3h - h^2 - 2\omega_m h^2 - \omega_m^2 h^3)$$

E de n_b vem :

$$f^2 = \frac{h + 3h^2 + h^3 + 2\omega_m h^3 + \omega_m^2 h^4}{x^2 + x^2\omega_m^2 h + 2x^3\omega_m\omega_l - 2hx - 2x\omega_m h^2 - hx^2} \quad (3.25b)$$

Igualando as equações (3.25a) e (3.25b) e separando os termos fica-se com um polinômio em h de quarto grau, $c_4 h^4 + c_3 h^3 + c_2 h^2 + c_1 h + c_0 = 0$; os coeficientes do polinômio são:

$$c_4 = (-2\omega_m^4 x^2 \omega_l + 5x^2 \omega_m^4) \quad (3.26a)$$

$$c_3 = (2\omega_m^3 x^3 \omega_l - 4\omega_m^3 x^2 \omega_l + 6x^2 \omega_m^3 + 10x^2 \omega_m^2 + \\ - 2x^2 \omega_m^2 \omega_l - 2x^3 \omega_m^5 + 6x^3 \omega_m^3) \quad (3.26b)$$

$$c_2 = (14x^2 \omega_m + x^2 - 2x^4 \omega_m^4 + 4x^4 \omega_m^2 \omega_l + 2x^4 \omega_m^2 + \\ + 2x^3 \omega_m \omega_l - 6x^3 \omega_m^3 + 3x^2 \omega_m^2 - 6x^2 \omega_m^2 \omega_l - 4x^4 \omega_m^4 \omega_l + \\ + 4\omega_m^2 x^3 \omega_l + 4x^3 \omega_m^2 + 8x^3 \omega_m) \quad (3.26c)$$

$$c_1 = (2x^4 + 7x^2 - 2x^3 \omega_m^2 + 6x^3 + x^2 \omega_m^2 - 4x^4 \omega_m^2 + \\ + 4x^4 \omega_m \omega_l - 2x^2 \omega_m^2 \omega_l - 8x^4 \omega_m^2 \omega_l + 2x^5 \omega_m \omega_l + \\ + 6x^3 \omega_m \omega_l - 6x^5 \omega_m^3 \omega_l - 4x^3 \omega_m) \quad (3.26d)$$

$$c_0 = (-2x^4 + x^2 + 2x^3 \omega_m \omega_l - 2x^3 - 4x^6 \omega_m^2 \omega_l^2 + \\ - 6x^5 \omega_m \omega_l - 4x^4 \omega_m \omega_l) \quad (3.26e)$$

Da mesma forma que fizemos para $\sigma = 1$ podemos obter um polinômio em h para $\sigma > 1$. Consideremos o caso $\sigma = 2$; assim as equações (3.6) ficam:

$$f = 2a \quad (3.27a)$$

$$h = 2b + a^2 \quad (3.27b)$$

Como no ponto fixo $A(a^*, b^*, x, \omega_m, \omega_l) = a^*$ e $B(a^*, b^*, x, \omega_m, \omega_l) = b^*$, será feito como nas equações (3.22). Das equações (3.27) tem-se:

$$a = \frac{f}{2} \quad (3.28a)$$

$$b = \frac{1}{2} \left(h - \frac{f^2}{4} \right) \quad (3.28b)$$

Desta forma faz-se:

$$A(f, h, x, \omega_m, \omega_l) - \frac{f}{2} = 0, \quad (3.29a)$$

$$B(f, h, x, \omega_m, \omega_l) - \frac{1}{2} \left(h - \frac{f^2}{4} \right) = 0. \quad (3.29b)$$

Dessas equações (3.29) obtém-se um polinômio em h de sétimo grau, isolando f^2 nas duas equações e igualando-as. Assim, fixados os parâmetros x , ω_m e ω_l , as raízes dos polinômios citados acima são candidatas ao ponto fixo; e sua estabilidade será definida a partir do maior autovalor das matrizes das derivadas calculadas no ponto fixo. Os cálculos numéricos a partir deste ponto podem ser realizados com subrotinas padrão.

CAPÍTULO 4

DIAGRAMAS DE FASE

Com a região de estabilidade dos pontos fixos obtida no capítulo 3; serão estudados os diagramas de fase do modelo no espaço dos parâmetros (x, ω) . O intervalo de valores de φ considerado foi $0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}$, desta forma, está sendo estudando desde o modelo com interações apenas entre monômeros $\varphi = 0$, até o modelo com interação somente entre ligações $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Os diagramas de fases obtidos encontram-se no final deste capítulo.

Tem-se dois casos para considerar, os diagramas de fases para $\sigma > 1$ e os diagramas de fases para $\sigma = 1$. Para os valores de $\sigma > 1$ os diagramas apresentam duas fases uma não polimerizada e uma polimerizada regular, e os diagramas de fases para o caso $\sigma = 1$ apresentam, além das duas já citadas, uma fase polimerizada densa. Considerando as equações (3.9) e (3.16) para a região de estabilidade das fases não polimerizada e polimerizada densa respectivamente, e substituindo as equações (2.2a) e (2.2b) para ω_m e ω_l nas equações (3.9) e (3.16). Limites de estabilidade coincidentes de duas fases indicam uma transição de segunda ordem e regiões onde duas fases são estáveis indicam uma transição de primeira ordem. O ponto tricrítico é o ponto comum dessas duas regiões do diagrama de fase. Isto faz com que este ponto seja uma raiz dupla do polinômio que define o ponto fixo. O ponto tricrítico é obtido resolvendo um sistema de equações tais que os coeficientes de ordem zero e de primeira ordem deste mesmo polinômio, que são funções dos parâmetros (x, ω) , sejam nulos.

Para o caso $\sigma > 1$ os pontos tricríticos estão na fronteira das fases não polimerizada e polimerizada regular. Para $\sigma = 2$ resolve-se um sistema de equações

com os coeficientes de ordem zero e ordem um do polinômio obtido a partir das equações (3.31). Assim para o caso $\varphi = \frac{\pi}{2}$, interações apenas entre ligações, obteve-se o ponto tricrítico localizado em $(x = 0,1718335665; \omega = 9,586641967)$ e para o caso $\varphi = 0$, interações somente entre monômeros, obteve-se o ponto tricrítico localizado em $(x = 0,1979132966; \omega = 1,666241090)$.

Para o caso $\sigma = 1$ tem-se dois pontos tricríticos distintos. Um deles presente, por exemplo, para $\varphi = 0$ (interações apenas entre monômeros) está entre as fases não polimerizada e polimerizada regular. Pode-se obter este ponto tricrítico resolvendo o seguinte sistema com as equações (3.27d) e (3.27e):

$$\begin{cases} c_0 = 0 \\ c_1 = 0 \end{cases} \quad (4.1)$$

Substituindo as equações (2.2a) e (2.2b) na equação acima, e fixando o parâmetro $\varphi = 0$ fica-se com um sistema nos parâmetros (x, ω) . E para, modelo com interação apenas entre monômeros, o ponto tricrítico localiza-se em $(x = 0,3277415720; \omega = 1,841935689)$.

Ainda para $\sigma = 1$ tem-se um outro ponto tricrítico, por exemplo para $\varphi = \frac{\pi}{2}$, que localiza-se entre as fases polimerizada regular e polimerizada densa. Este ponto é calculado de forma semelhante ao outro, todavia precisa-se dos limites de estabilidade das fases polimerizada regular e polimerizada densa. Para esta fronteira de estabilidade é feita uma mudança da variável h para um $h' = h - h_l$, onde h_l é o valor de h no limite de estabilidade comum das fases polimerizadas regular e densa. Resolvendo o novo sistema de equações obtém-se o ponto tricrítico localizado em $(x = 0,3762828045; \omega = 4,603266337)$.

4.1 - CONSTRUÇÃO DE MAXWELL

A linha de transição de primeira ordem, entre as fases não polimerizada e polimerizada regular, foi obtida através de uma construção de Maxwell [14].

Considerando a construção de Maxwell para este caso na rede de Husimi, admite-se, por hipótese, que exista um potencial termodinâmico adimensional $f(x, \omega_m, \omega_l)$ por quadrado elementar da rede de Husimi, tal que as densidades calculadas possam ser obtidas a partir do mesmo. A existência desse potencial garante que sejam obedecidas as relações de Maxwell. Definindo g como sendo a função de partição por quadrado elementar da rede, tem-se $f = \ln g$.

Tomando as densidades definidas no capítulo 2, como função do potencial podem ser descritas como:

$$\rho_l = \frac{x}{g} \frac{\partial g}{\partial x} = x \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial (\ln x)}, \quad (4.2a)$$

$$\rho_{ll} = \frac{\partial f}{\partial (\ln \omega_l)}, \quad (4.2b)$$

$$\rho_{mm} = \frac{\partial f}{\partial (\ln \omega_m)}. \quad (4.2c)$$

Far-se-á por conveniência:

$$\varepsilon_l = \ln x \quad (4.3a)$$

$$\varepsilon_{ll} = \ln \omega_l \quad (4.3b)$$

$$\varepsilon_{mm} = \ln \omega_m \quad (4.3c)$$

Com esses novos parâmetros temos um potencial $f(\varepsilon_l, \varepsilon_{ll}, \varepsilon_{mm})$. Assim tem-se, tomando o diferencial:

$$df = \rho_l d\varepsilon_l + \rho_{ll} d\varepsilon_{ll} + \rho_{mm} d\varepsilon_{mm} \quad (4.4)$$

Como exemplo, são mantidos constantes ε_{mm} e ε_l , dessa maneira é possível integrar e obter o potencial f a menos de um constante de integração.

$$df = \rho_{ll} d\varepsilon_{ll} \quad (4.5)$$

Dos cálculos forma obtidos, por exemplo, para a dependência de $\varepsilon_{ll} = \ln w_l$ de ρ_{ll} , para $\sigma = 2$, $\varphi = \frac{\pi}{2}$ e $x = 0,15$, o comportamento mostrado na fig 4.1.

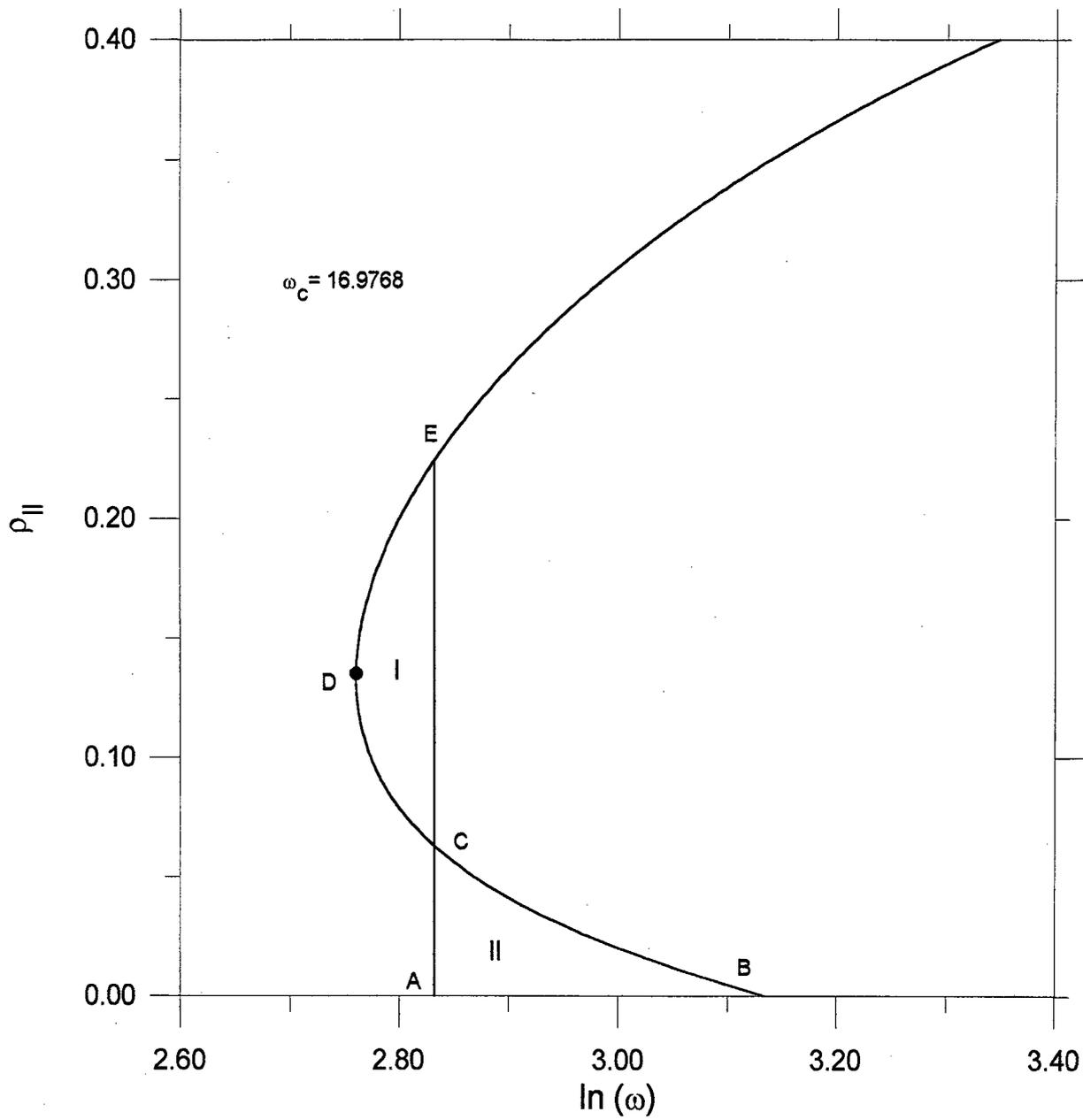


Fig. 4.1 - Construção de Maxwell para localizar uma transição de primeira ordem, para o caso

$$x = 0,15, \varphi = \frac{\pi}{2} \text{ e } \sigma = 2.$$

Esta curva viola as propriedades de convexidade no trecho BD, o que é típico de aproximações de campo médio. A construção de Maxwell consiste em substituir o trecho ABCDE pelo trecho linear AE, tal que o potencial termodinâmico seja o mesmo em A e E, ou seja, a variação do potencial é nula neste trecho.

De (4.5), tem-se:

$$\Delta f_{AE} = \int_A^B \rho_{II} d\varepsilon_{II} + \int_B^C \rho_{II} d\varepsilon_{II} + \int_C^D \rho_{II} d\varepsilon_{II} + \int_D^E \rho_{II} d\varepsilon_{II} = 0 \quad (4.6)$$

ou seja:

$$\int_D^E \rho_{II} d\varepsilon_{II} - \int_D^C \rho_{II} d\varepsilon_{II} = \int_C^B \rho_{II} d\varepsilon_{II} - \int_A^B \rho_{II} d\varepsilon_{II} \quad (4.7)$$

A localização do trecho AE é definida de forma que as áreas I e II sejam iguais, basta observar na figura para notar que tem-se $A_I = A_{II}$. Por isso a construção de Maxwell[14] também é chamada de lei das áreas.

Neste exemplo para um dado valor da atividade x encontra-se um valor de coexistência w_c tal que, tem-se:

$$\int (\ln w_I - \ln w_c) d\rho_{II} = 0 \quad (4.8)$$

Outros pares de variáveis conjugadas poderiam ter sido usadas neste caso, pois a localização da linha de coexistência é independente da escolha, já que a existência da energia livre garante que as relações de Maxwell sejam obedecidas.

4.2 - PONTO MULTICRÍTICO

Outro ponto importante deste estudo, já que estão sendo consideradas ambas as interações presentes; é o ponto onde duas linhas de pontos tricríticos se encontram. Este ponto multicrítico está localizado em $\varphi = 1,35496$,

($x = 0,30116; \omega = 2,87021$). Este ponto é obtido resolvendo o sistema de equações com os coeficientes de ordem zero e ordem um do polinômio em h e do polinômio em h' , com três destas equações, igualando-as a zero obtém-se a localização do ponto multicrítico. Observando os diagramas de fases, nota-se que duas linhas de pontos críticos terminais também convergem para este mesmo ponto multicrítico.

4.3 - DIAGRAMAS DE FASE PARA $\sigma = 1$

Para $\sigma = 1$ além das fases não polimerizada e polimerizada regular, tem-se ainda uma fase polimerizada densa. Na fig. 4.2 tem-se o diagrama para $\varphi = 0$, ou seja, o caso com interações apenas entre monômeros. A fig. 4.3 é o diagrama para $\varphi = \frac{\pi}{2}$, modelo com interações somente entre ligações. Já o diagrama da fig. 4.4 é para $\varphi = 1,35496$, este diagrama apresenta um ponto multicrítico onde as linhas de pontos tricríticos e pontos críticos terminais se encontram. Nos diagramas as linhas finas representam as transições de segunda ordem, as linhas cheias são transições de primeira ordem; os pontos tricríticos são indicados por círculos, os pontos críticos terminais por quadrados e o ponto multicrítico ilustrado por um triângulo.

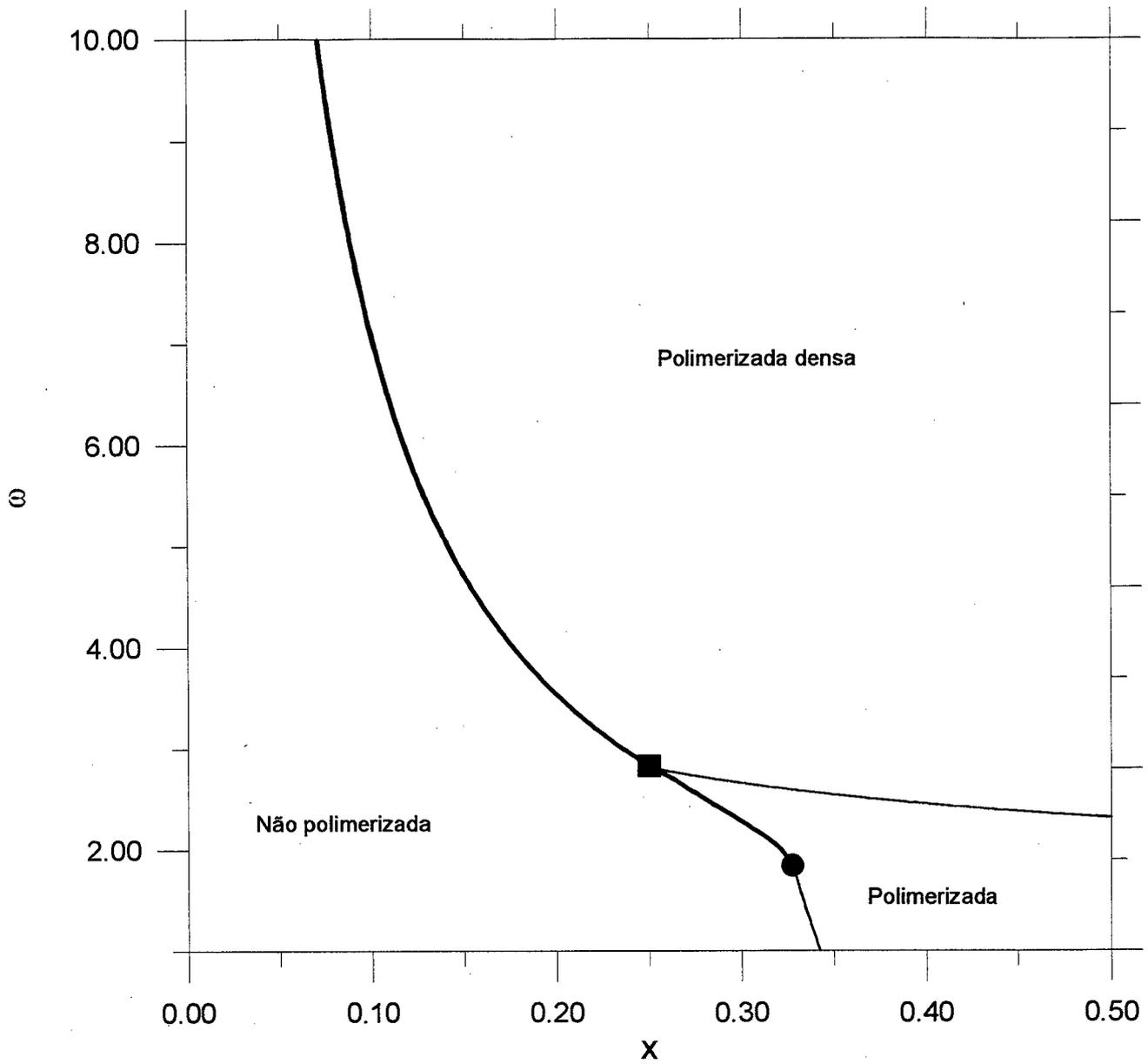


Fig. 4.2 - Diagrama de fase para $\sigma = 1$ com $\varphi = 0$.

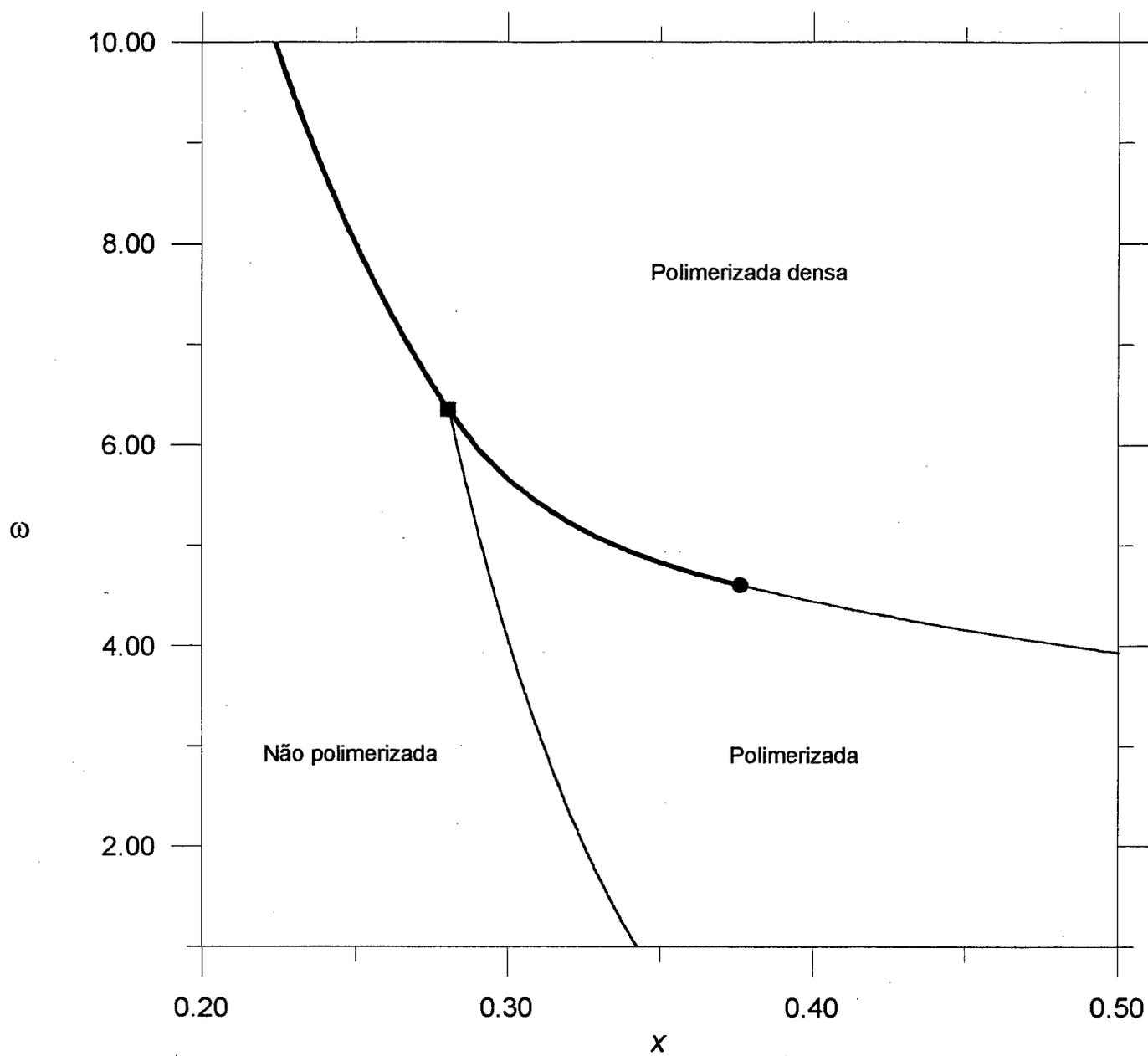


Fig. 4.3 - Diagrama de fase para $\sigma = 1$ com $\varphi = \frac{\pi}{2}$.

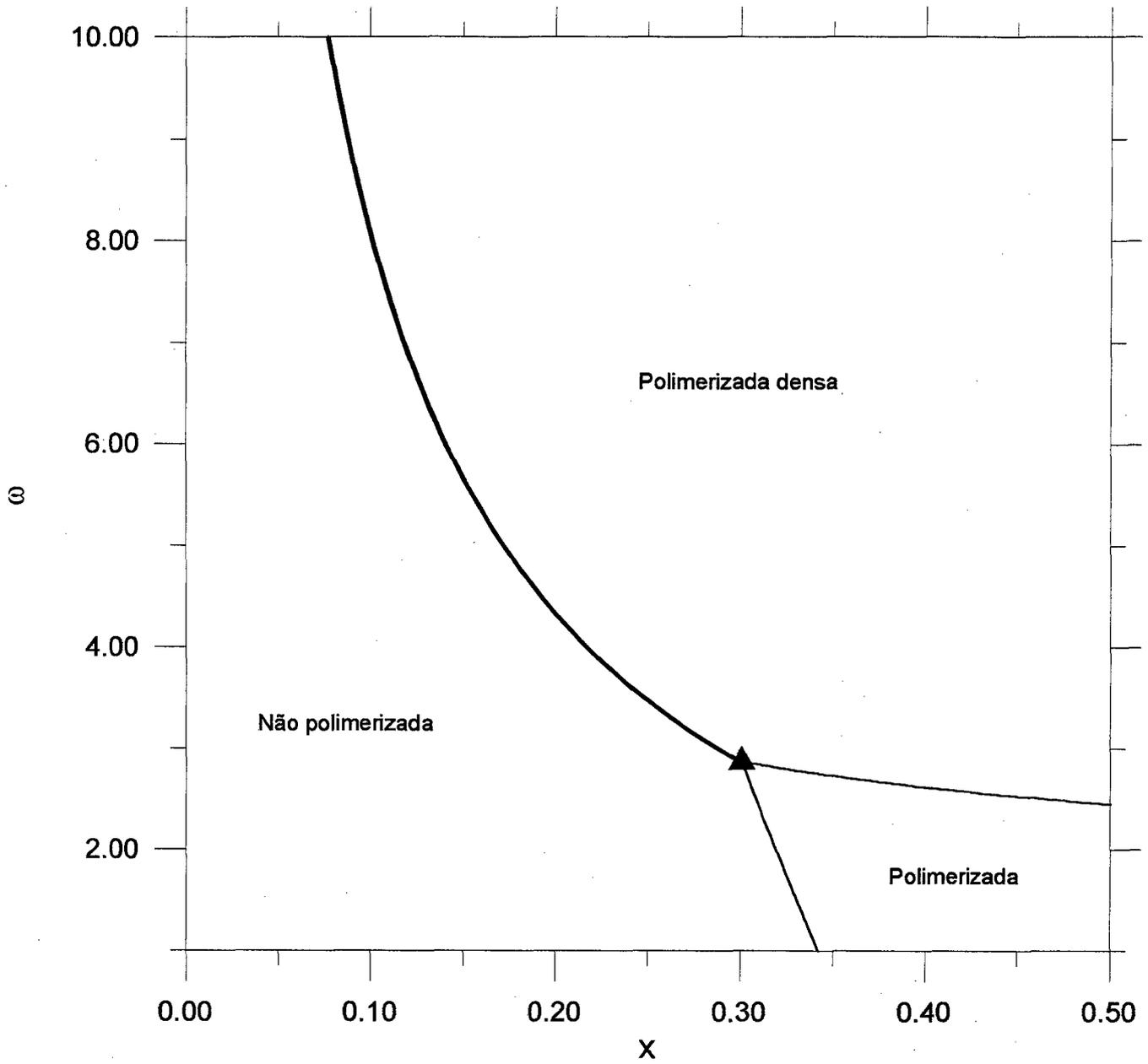


Fig. 4.4 - Diagrama de fase para $\sigma = 1$ com $\varphi = 1,35496$, ponto multicrítico.

4.4 - DIAGRAMAS DE FASE PARA $\sigma = 2$

Para $\sigma > 1$ duas fases são encontradas uma não polimerizada e a outra polimerizada regular. Na fig. 4.5 temos o diagrama para $\sigma = 2$ e $\varphi = 0$, interações apenas entre monômeros. A fig. 4.6 ilustra o diagrama $\sigma = 2$ e $\varphi = \frac{\pi}{2}$, interações apenas entre ligações. Novamente as linhas finas indicam transição de segunda ordem, e as linhas cheias transição de primeira ordem. Os pontos tricríticos são indicados por círculos.

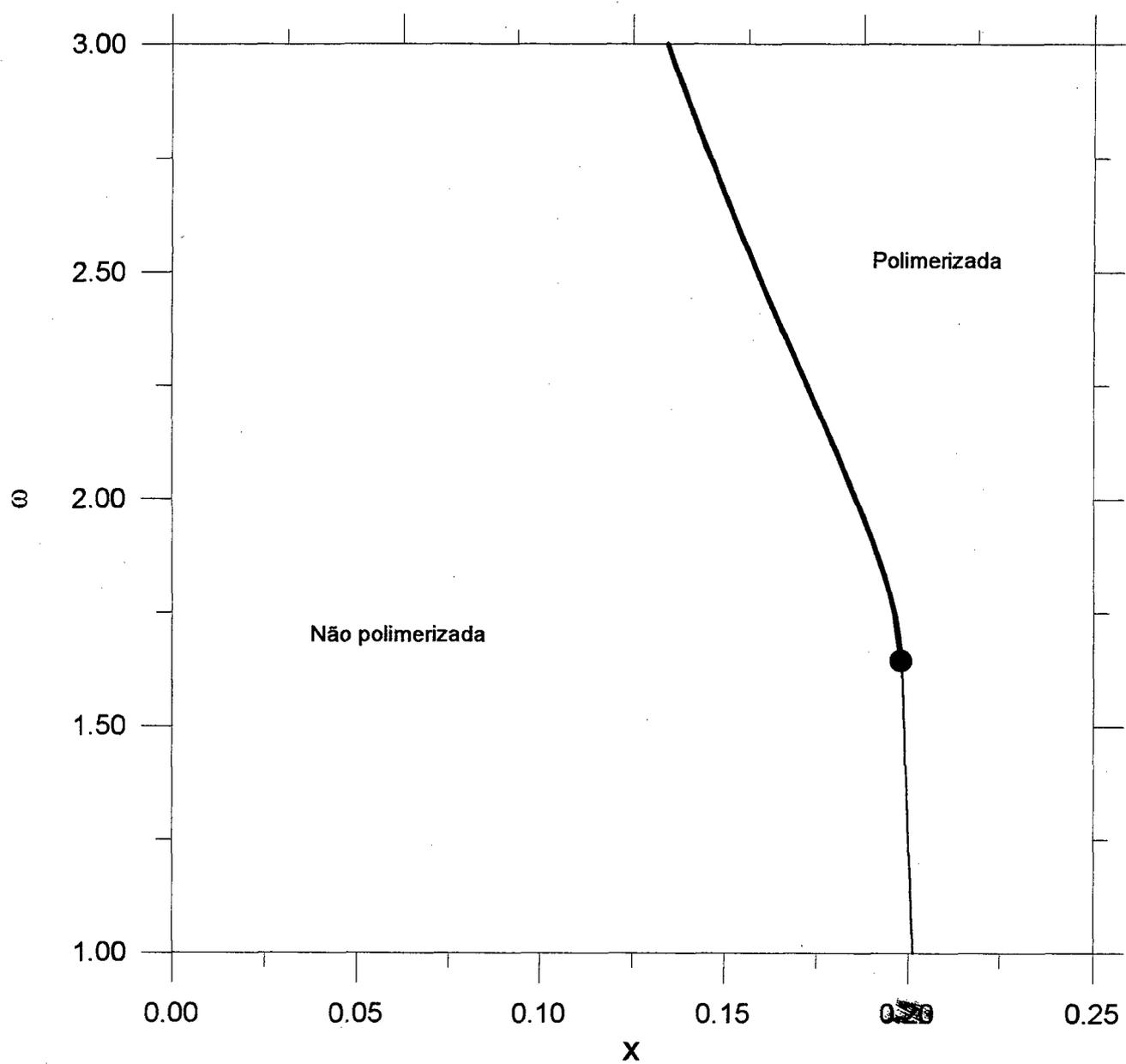


Fig. 4.5 - Diagrama de fase para $\sigma = 2$ com $\varphi = 0$.

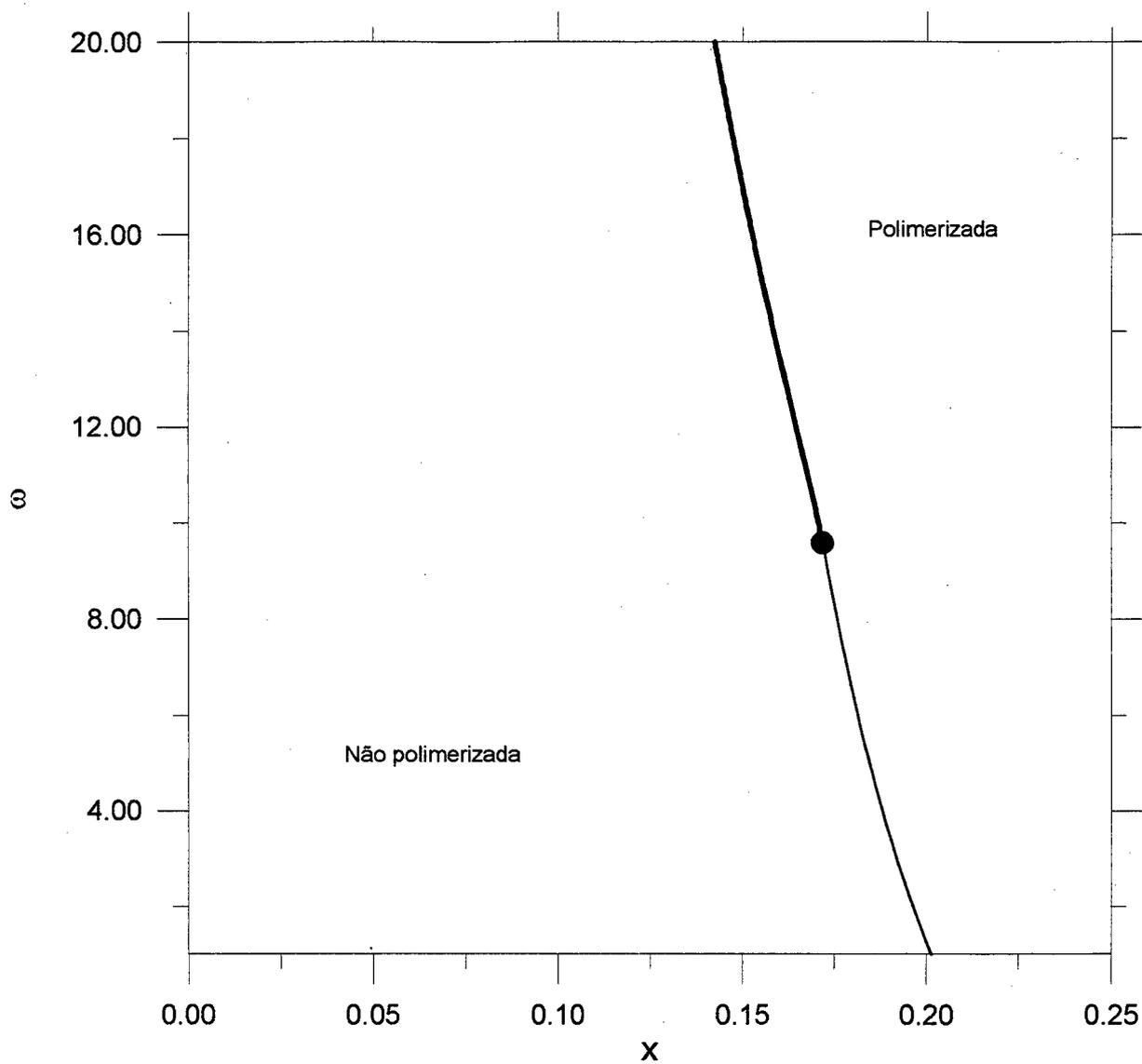


Fig. 4.6 - Diagrama de fase para $\sigma = 2$ e $\varphi = \frac{\pi}{2}$.

4.5 - DIAGRAMAS DE FASE - PONTO MULTICRÍTICO

Outro aspecto interessante apresentado neste modelo é o diagrama de fase considerando três dimensões, nos parâmetros (x, ω, φ) . Neste caso serão feitos os seguintes diagramas, equivalentes ao corte em duas dimensões nos parâmetros (x, φ) e (ω, φ) , e observa-se em cada diagrama o comportamento do modelo no ponto multicrítico. A natureza do ponto multicrítico não foi determinada, devido a ambigüidade apresentada nesses dois diagramas. No diagrama (x, φ) , fig. 4.7, o ponto apresenta características de um ponto bicrítico, já no diagrama (ω, φ) , fig. 4.8, apresenta características de um ponto tetracrítico, o que o fez caracterizá-lo como um ponto multicrítico. Um estudo mais aprofundado do modelo, determinando a natureza das fases que se tornam críticas em cada transição de segunda ordem, seria necessário para elucidar a caracterização deste ponto crítico de ordem superior.

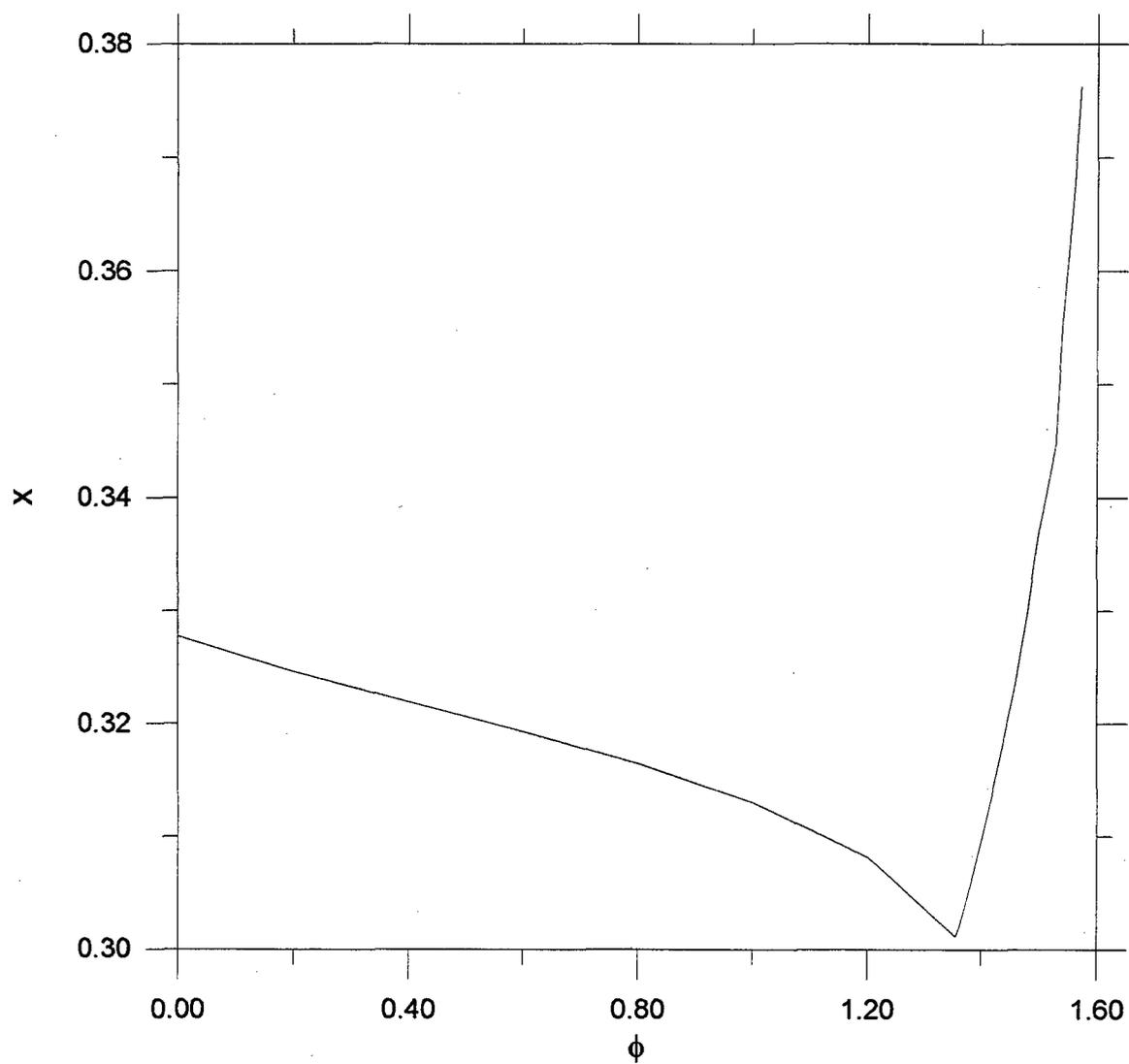


Fig. 4.7 - Diagrama (x, ϕ) , ponto multicrítico.

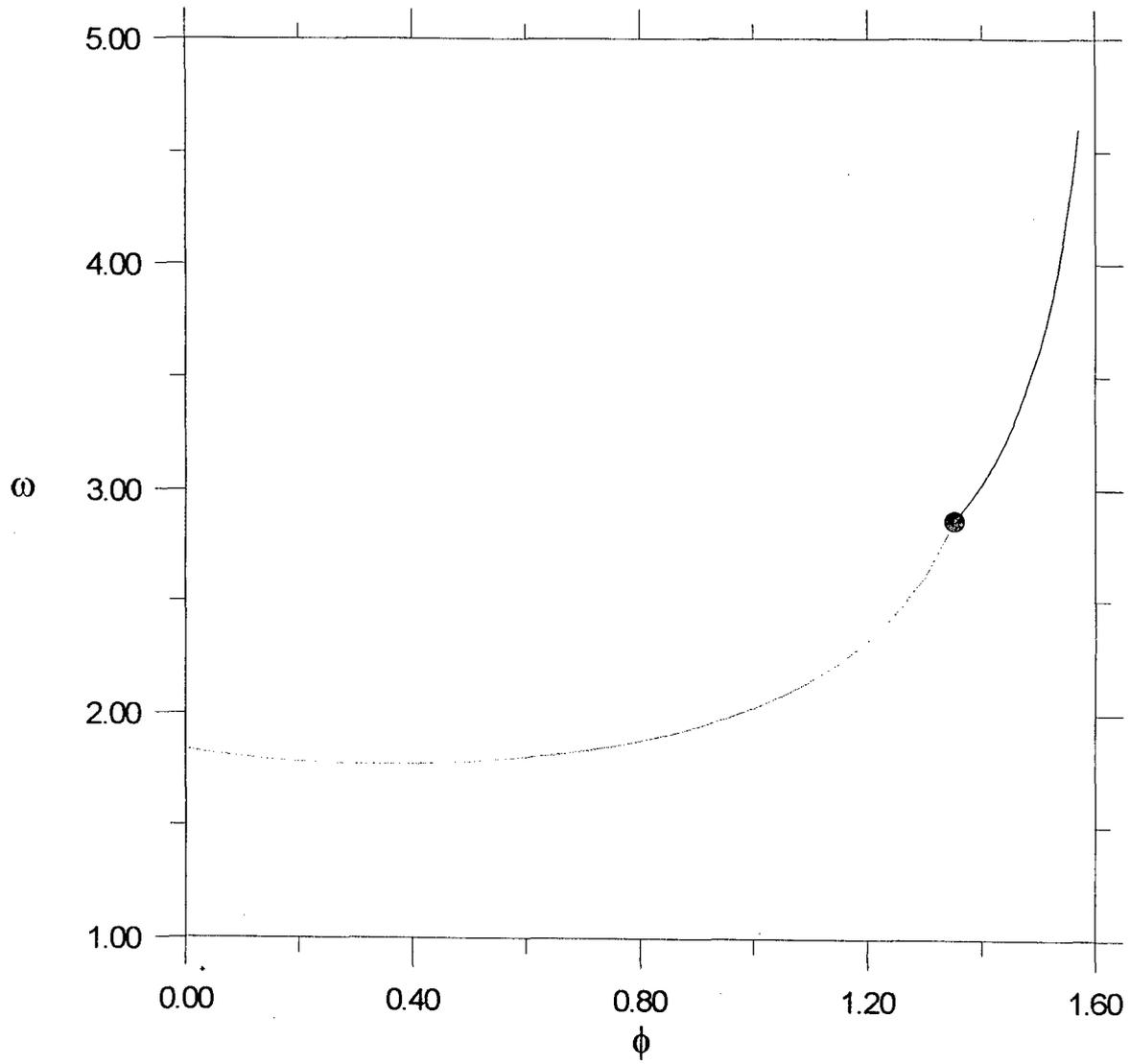


Fig. 4.8 - Diagrama (ω, φ), ponto multicritico.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A solução de modelos de polímeros com interações atrativas na rede de Husimi construída com quadrados apresenta para $\sigma > 1$ um diagrama de fase composto por duas fases, uma não polimerizada e uma polimerizada regular, sendo essas fases separadas por uma linha de transição de primeira ou segunda ordem. Essas linhas de transição estão separadas por um ponto tricrítico, um ponto comum a essas duas regiões, que está associado à transição de colapso. Já o modelo na rede de Husimi com número de coordenação $q = 4$, ou seja, $\sigma = 1$, apresenta um diagrama composto por três fases, uma não polimerizada, uma polimerizada regular e uma fase polimerizada densa, na qual todos os sítios da rede estão incorporados ao polímero. Para este modelo tem-se diagramas de fase mais ricos devido a presença da fase polimerizada densa. No caso com interações apenas entre monômeros o ponto de transição de colapso é um ponto tricrítico, as fases polimerizada regular e polimerizada densa estão separadas por uma linha de segunda ordem, a fronteira entre ambas as fases polimerizadas acaba num ponto crítico terminal localizado em $x = 0,24987$, $\omega = 2,82996$. Já o caso para interações somente entre ligações os diagramas de fases mudam qualitativamente, a transição de colapso é um ponto crítico terminal, onde termina a linha de transição de segunda ordem, localizado em $x = 0,28053$, $\omega = 6,35335$; a transição entre as fases polimerizadas é de segunda ordem para altos valores de x e se torna de primeira ordem no ponto tricrítico.

Um ponto de grande expectativa do trabalho era encontrar a diferença qualitativa quando o modelo passa de um caso com interações apenas entre monômeros para o modelo com interações somente entre ligações, ou vice-versa. Para este fim considera-se o modelo quando ambos os tipos de interações atrativas estão presentes, e

definiu-se uma variável φ que interpola ambos os casos. Observou-se que a transição entre os diagramas de fase onde a transição de colapso é um ponto tricrítico e onde é um ponto crítico terminal ocorre para um determinado valor de φ , no qual as transições envolvendo a fase polimerizada regular são sempre de segunda ordem. Esse ponto onde as linhas de ponto críticos terminais e linhas de pontos tricríticos se encontram é um ponto multicrítico. Para este ponto específico ($\varphi = 1,35496$), a transição entre a fase não polimerizada e polimerizada densa é sempre de primeira ordem. A natureza deste ponto multicrítico não foi determinada neste trabalho, sendo uma opção para um trabalho futuro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. F. Stilck, K. D. Machado, and P. Serra, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2734 (1996).
- [2] P. G. de Gennes, *J. Physique* **36**, L55 (1975).
- [3] H. W. J. Blöte and B. Nienhuis, *J Phys A* **22**, 1415 (1989).
- [4] M. T. Batchelor, B. Nienhuis, and S. O. Warnaar, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2425 (1989); B. Nienhuis, *Physica A* **163**, 152 (1990).
- [5] P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, (Cornell, Ithaca, 1979).
- [6] R. Baxter, Exactly Solved Models in Statistical Mechanics, (Academic Press, London, 1982).
- [7] K. Husimi, *J. Chem. Phys.* **18**, 682 (1950).
- [8] J. F. Stilck and M.J. de Oliveira, *Phys. Rev. A* **42**, 5955 (1990).
- [9] E. Müller-Hartmann and J. Zittartz, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 893 (1974).
- [10] P. Gujrati, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 809 (1995).
- [11] J. F. Stilck and J. C. Wheeler, *Physica A* **190**, 24 (1992)
- [12] B. Derrida and H. Saleur, *J. Phys. A* **18**, L1075 (1985).
- [13] H. Saleur, *J. Stat. Phys.* **45**, 419 (1986).
- [14] H. B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, (John Wiley & Sons, New York, 1987).