



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Lucas Raimundo Rodrigues

Comportamento Termodinâmico de Trilhas em
uma Dimensão

Niterói
2020

Lucas Raimundo Rodrigues

COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DE TRILHAS EM UMA
DIMENSÃO

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jürgen Fritz
Stilck

Niterói

2020

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

R696c Rodrigues, Lucas Raimundo
Comportamento Termodinâmico de Trilhas em uma Dimensão /
Lucas Raimundo Rodrigues ; Jürgen Fritz Stilck, orientador.
Niterói, 2020.
83 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Niterói, 2020.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGF.2020.m.14015138759>

1. Polímeros. 2. Mecânica Estatística. 3. Transições de
Fase. 4. Matriz de Transferência. 5. Produção intelectual.
I. Stilck, Jürgen Fritz, orientador. II. Universidade Federal
Fluminense. Instituto de Física. III. Título.

CDD -

LUCAS RAIMUNDO RODRIGUES

**COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DE TRILHAS
EM UMA DIMENSÃO**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck (Orientador)

Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Daniel Adrian Stariolo

Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Jeferson Jacob Arenzon

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedicatória

Dedico esta dissertação a todo mundo que tem um bom coração.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha irmã Ana Beatriz, ao meu pai Marcelo e à minha mãe Wanessa por todo o apoio durante toda minha vida, e especialmente, nestes últimos dois anos, não conseguiria isto sem vocês. Agradeço também à camarada Fernanda por estar ao meu lado sempre que eu precisei, eu amo você e não mude nunca, por favor. Agradeço todos os meus amigos, em especial Andressa, Claudiana, Livia, Denimara, Daniel, Matheus, Rosate e Bruninho, devo tudo a vocês, saibam que tem um pouco de cada um neste trabalho. E gostaria de agradecer também meu orientador e professor Jürgen, não só pelo conhecimento que me passou nos últimos dois anos, mas pela paciência, conversas e conselhos que tentarei seguir fielmente.

Agora, gostaria de agradecer ao Keisuke Honda por salvar o Botafogo de Futebol e Regatas da miséria, e agradeço ao Virgil van Dijk por me fazer sentir o que apenas Steven Gerrard tinha feito antes, a Champions League não é para qualquer um. E agradeço também ao David Bowie, que, mesmo de longe, me fez companhia durante toda minha vida e me ajudou a ser quem eu sou.

E, mais importante, agradeço à minha cachorra Nina por me fazer rir só de pensar nela, isto me ajudou muito.

Agradeço à CAPES e à FAPERJ pelo apoio financeiro nestes últimos dois anos e também ao grupo do CENAPAD na Unicamp por nos permitirem usar seu cluster, o que foi decisivo na reta final do trabalho.

Finalmente, meu mais sincero obrigado aos membros da banca Prof. Dr. Daniel Stariolo e Prof. Dr. Jeferson Arenzon e também ao professor Wellington pelos comentários e críticas que enriqueceram muito este trabalho.

Resumo

Neste trabalho, modelamos polímeros num “mau solvente” utilizando trilhas numa rede quadrada unidimensional de largura finita L . Usando a técnica de matriz de transferência, encontramos onde ocorre a transição de fase de polimerização deste sistema e construímos o diagrama de fases para diferentes valores de L . Calculamos, também, as densidades associadas aos pesos estatísticos da matriz de transferência na fase polimerizada para estas larguras. Além disso, estudamos o limite em que todas as arestas da rede estão preenchidas por ligações da trilha e a temperatura é muito alta, de modo que todas as configurações permitidas são equiprováveis. Neste limite, calculamos a entropia do sistema. Por fim, fizemos um *finite-size scaling* nos resultados da entropia para obtermos informação sobre o limite bidimensional do modelo, onde $L \rightarrow \infty$.

Abstract

In this dissertation, we study a model for polymers in a “bad solvent” using trails placed on a one-dimensional square lattice with finite width L . Using the transfer matrix technique, we found where the polymerization phase transition of this system occurs and we build the phase diagram for different values of L . We also calculate the densities associated to the statistical weights of the transfer matrix in the polymerized phase for these widths. Besides that, we study the limit in which all of the edges of the lattice are filled by the polymer bonds and the temperature is very high, so that all allowed configurations have the same statistical weight. In this limit, we calculate the entropy of the system. Finally, we made a finite-size scaling on the results of the entropy in order to obtain information about the bidimensional limit of the model, where $L \rightarrow \infty$.

Conteúdo

Introdução	1
1 Cadeia de Polímeros	4
1.1 Redes Unidimensionais	4
1.2 Trilhas e seus Pesos Estatísticos	7
2 Noções de Mecânica Estatística	11
3 Transições de Fase	16
4 Método da Matriz de Transferência	22
5 Resultados Obtidos	28
5.1 Transição de Fase	28
5.2 Entropia de uma Cadeia na Rede Cheia	49
Conclusão	59
A Matriz de Transiferência para $L = 3$	61
Referências	69

Lista de Figuras

1.1	Uma rede de largura $L = 3$ com uma cadeia atravessando-a. As linhas pretas representam as arestas vazias e as linhas vermelhas representam ligações entre os monômeros que formam a cadeia.	5
1.2	Uma rede de largura $L = 4$ com uma SASAW atravessando-a. A linha pontilhada representa uma interação atrativa de monômeros primeiros vizinhos.	7
1.3	Exemplo de uma trilha com os pesos estatísticos presentes em nosso estudo. O peso estatístico total desta cadeia é $z^{22}\omega^{10}\tau_c\tau_x$	9
1.4	Exemplo de configurações proibidas numa trilha. Na figura da esquerda existe um cruzamento no primeiro sítio, e por isso as ligações na direção transversal estão conectadas entre si. Na figura da direita, a colisão que ocorre no sítio conecta duas ligações que já formavam um par na trilha.	10

3.1	Diagrama de fases para ISATs na rede de Husimi. Na figura 3.1 (a) Diagrama de fases para ISATs semi-flexíveis na rede de Husimi com $\omega = 0,4$ no plano $\tau^* \times z$ as transições contínuas entre as fases NP-P1 (vermelho) e P1-P2 (azul) são representadas por linhas contínuas. As linhas tracejadas indicam coexistência entre as fases NP-P2 (preto) and P1-P2 (violeta). A última só é visível no diagrama (b) que amplia a região próxima ao ponto tricrítico (TCP-diamante) e ao ponto crítico terminal (CEP-quadrado). A linha contínua (verde) denota as duas transições contínuas entre as fases AN1-AN2 e AN2-P1, que não são distinguíveis no diagrama (a), mas podem ser vistas na representação aumentada da região mostrada no diagrama (c). As fases P1 e P2 são fases polimerizadas, porém com densidades diferentes, sendo a fase P2 mais densa que a fase P1. Já as fases AN1 e AN2 são chamadas de fases polimerizadas nemáticas e são induzidas pela semiflexibilidade do modelo. Nestas fases, as ligações do polímero são mais frequentes em uma das duas direções da rede. Gráficos obtidos de [9].	20
4.1	Uma trilha atravessando uma tira $L = 4$	23
4.2	Exemplo três estados conectados pela simetria de rotação. A partir do estado da esquerda, chegamos ao estado da direita com uma rotação de um ângulo de $2\pi/3$	26
5.1	Diagrama de fases para ISATs flexíveis. A fase NP está à esquerda do gráfico e a fase P está à direita.	29
5.2	Maior autovalor da MT de diferentes larguras como função de z com $\tau^* = 50$ fixo para ISATs flexíveis.	30
5.3	Densidade de ligações como função de z para ISATs flexíveis.	31
5.4	Densidade de ligações como função de z para ISATs flexíveis na linha de coexistência.	32
5.5	Densidade de colisões e cruzamentos como função de z para ISATs flexíveis.	33

5.6	Diagrama de fases para ISATs semiflexíveis com $\omega = 0,4$. A fase NP está à esquerda do gráfico e a fase P está à direita.	34
5.7	Maior autovalor da MT de diferentes larguras como função de z com $\tau^* = 50$ fixo para ISATs semiflexíveis com $\omega = 0,4$	35
5.8	Densidade de ligações como função de z para ISATs semiflexíveis com $\omega = 0,4$	36
5.9	Densidade de ligações como função de z para ISATs semiflexíveis com $\omega = 0,4$ na linha de coexistência.	37
5.10	Densidade de colisões e cruzamentos como função de z para ISATs semiflexíveis com $\omega = 0,4$	38
5.11	Diagrama de fases para VISAWs flexíveis. A fase NP está à esquerda do gráfico e a fase P está à direita.	39
5.12	Maior autovalor da MT de diferentes larguras como função de z com $\tau^* = 50$ fixo para VISAWs flexíveis.	40
5.13	Densidade de ligações como função de z para VISAWs flexíveis.	41
5.14	Densidade de ligações como função de z para VISAWs flexíveis na linha de coexistência.	42
5.15	Densidade de colisões como função de z para VISAWs flexíveis.	43
5.16	Diagrama de fases para VISAWs semiflexíveis com $\omega = 0,4$. A fase NP está à esquerda do gráfico e a fase P está à direita.	44
5.17	Maior autovalor da MT de diferentes larguras como função de z com $\tau^* = 50$ fixo para VISAWs semiflexíveis com $\omega = 0,4$	45
5.18	Densidade de ligações como função de z para VISAWs semiflexíveis com $\omega = 0,4$	46
5.19	Densidade de ligações como função de z para VISAWs semiflexíveis com $\omega = 0,4$ na linha de coexistência.	47
5.20	Densidade de colisões como função de z para VISAWs semiflexíveis com $\omega = 0,4$	48
5.21	a) Uma rede de $L = 3$ com todas as arestas preenchidas com ligações da trilha. b) Um caminho hamiltoniano atravessando uma tira $L = 3$	49
5.22	Estados correspondentes pela simetria de reflexão.	51

5.23	Estado que corresponde a si mesmo na simetria de reflexão.	51
5.24	A linha vermelha com quadrados representa a extrapolação feita com as maiores larguras, os círculos verdes são os resultados obtidos através do cálculo usando a MT e a linha tracejada preta é nossa estimativa. .	55
5.25	A linha vermelha com quadrados representa a extrapolação feita com as maiores larguras, os círculos verdes são os resultados obtidos através do cálculo usando a MT e a linha tracejada preta é o resultado exato. .	58
A.1	Estados de $L = 3$ com zero pares.	62
A.2	Estados de $L = 3$ com um par.	62
A.3	Configurações das ligações na direção transversal para uma rede $L = 3$. A ligação no último sítio aparece no primeiro sítio por causa das condições de contorno periódicas.	63
A.4	Configuração com todas as arestas preenchidas numa rede $L = 3$. Chamamos este caso de limite de rede cheia. Em cada sítio há uma colisão ou um cruzamento.	66

Introdução

Diversas áreas da Física utilizam o formalismo da Mecânica Estatística para o estudo de seus sistemas, e dentre eles, encontramos os polímeros. Polímeros são compostos de peso molecular relativamente alto, formados por estruturas básicas, que geralmente chamamos de monômeros, conectadas entre si através de ligações químicas. Apesar de não serem infinitos, os polímeros reais podem chegar a números como 10^5 monômeros que estão ligados por meio de ligações covalentes. Além disso, podem apresentar as mais variadas geometrias: podem ser lineares, nos quais cada monômero é conectado a no máximo dois outros monômeros, ou podem ser ramificados, quando não há esta restrição. Podem ser também formados por diferentes tipos de monômeros (os chamados heteropolímeros) ou podem ser formados por apenas um tipo e neste caso são chamados de homopolímeros. Neste trabalho, estudaremos o caso mais simples, o de homopolímeros lineares [1]. O DNA, que é um polímero linear formado por quatro diferentes tipos de monômeros, é um ótimo exemplo da importância do estudo de polímeros.

Ao longo do século XX, as ferramentas da Mecânica Estatística foram extensivamente usadas no estudo da física de polímeros e elas nos possibilitam obter informações sobre as transições de fase que o sistema pode apresentar. Apesar de haverem técnicas da Mecânica Estatística para lidar com polímeros no espaço contínuo, como por exemplo as aproximações de campo médio, as expansões de série e as teorias de difusão, é comum estudarmos este problema no espaço discreto, onde o polímero se encontra inscrito numa rede regular, e é o que faremos neste trabalho. Podemos citar os trabalhos pioneiros de Flory [1] nesta área. No modelo mais simples, apenas as interações de volume excluído são consideradas, que chamamos de *Self-Avoiding Walks* ou SAWs, e podem descrever polímeros num bom solvente. Um solvente é considerado bom

quando ele interage pouco com os monômeros que formam a cadeia polimérica, de forma que podemos negligenciar esta interação. No caso de temperatura e solubilidade baixas, a interface solvente-polímero é desfavorecida e o polímero pode adotar configurações mais compactas. Neste caso, dizemos que o polímero está dissolvido num mau solvente. Para substituir a interação dos monômeros com o solvente, incluímos uma nova interação atrativa entre monômeros primeiros vizinhos que não estão conectados por uma ligação da cadeia. Este modelo tem o nome *Self-Attracting Self-Avoiding Walks*, ou SASAWs [2].

Neste trabalho, modelaremos polímeros usando trilhas, que, diferentemente das caminhadas autoexcludentes, permitem que um mesmo sítio da rede seja visitado mais de uma vez. A restrição para trilhas está nas arestas, ou seja, uma trilha pode passar uma única vez em cada aresta da rede. Isto implica que, na rede quadrada, por exemplo, cada sítio pode ser visitado no máximo duas vezes por uma trilha. Este novo vínculo facilita o tratamento do modelo, pois podemos substituir a interação atrativa entre monômeros primeiros vizinhos das SASAWs por interações entre monômeros que estão no mesmo sítio das trilhas.

Por outro lado, a técnica da matriz de transferência, desde sua invenção em 1941 por Kramers e Wannier [3], tem sido utilizada na resolução de diversos modelos da Mecânica Estatística, inclusive os que não possuem uma hamiltoniana definida, que é o nosso caso.

Neste trabalho, estudaremos a física de polímeros modelando trilhas numa tira quadrada de largura finita L usando a técnica de matriz de transferência e nosso objetivo é encontrar a transição de fase que este sistema apresenta para diferentes larguras da rede, e assim teremos informações sobre o limite bidimensional $L \rightarrow \infty$, onde já existem resultados prévios. Vamos calcular também a entropia da trilha num limite em que toda a rede é preenchida por ligações e todas as configurações são equiprováveis. Este é um problema combinatório interessante com poucos resultados conhecidos até o presente, particularmente para trilhas.

No capítulo 1, definimos com detalhes nosso sistema, a rede que utilizamos, as possíveis configurações da trilha e as interações que introduzimos no modelo. No capítulo 2 é feita uma rápida introdução de conceitos importantes de Mecânica Es-

tatística, com ênfase no ensemble grande-canônico. No capítulo 3, discutimos um pouco sobre transições de fase e o que esperamos encontrar em nossos estudos. E, no capítulo 4, introduzimos a técnica de matriz de transferência e mostramos como a aplicamos em nosso modelo. Por fim, no capítulo 5 apresentamos os resultados obtidos em nossos estudos.

Capítulo 1

Cadeia de Polímeros

1.1 Redes Unidimensionais

Os polímeros vêm sendo objeto de estudos há mais de 50 anos, sobretudo com o avanço da computação. Entretanto, a investigação de suas propriedades físicas não é uma tarefa fácil, e por isso precisamos de aproximações para tornar o problema mais tratável. Talvez a aproximação mais usual seja tratar as cadeias, que são estruturas contínuas, como inscritas dentro de uma rede.

Estas redes podem ser unidimensionais, bidimensionais, tridimensionais ou até mesmo n -dimensionais. Elas se caracterizam pelo número de coordenação q , que representa o número de primeiros vizinhos que um sítio tem. Neste trabalho, nos ateremos ao caso $q = 4$.

Modelaremos nosso problema de polímeros em redes quadradas de tamanho $L \times M$ e tomamos o limite $M \rightarrow \infty$, tais redes podem ser chamadas redes unidimensionais, já que só são infinitas em uma das dimensões. Então, a direção longitudinal de nossa rede é infinita e a direção transversal é finita e possui L sítios (ou arestas). Em geral, vamos aplicar condições de contorno periódicas (c.c.p.) na direção transversal da rede e na longitudinal teremos condições de contorno fechadas. Isto equivale a colocar a rede sobre um cilindro infinito. Esta escolha não afetaria nossos resultados no limite bidimensional, onde $L, M \rightarrow \infty$, mas, como estamos aplicando o limite em apenas uma dimensão, a c.c.p. na direção transversal afeta nossos resultados, e esperamos que a influência dela diminua conforme aumentamos L . Aqui, vale o comentário de que a escolha da condição de contorno não é única e depende das definições do modelo

adotado. Muitas vezes a c.c.p. é aplicada nas duas direções, assim como também podemos ter condições de contorno abertas nas duas direções. Um exemplo de uma cadeia atravessando a rede é mostrado na figura 1.1.

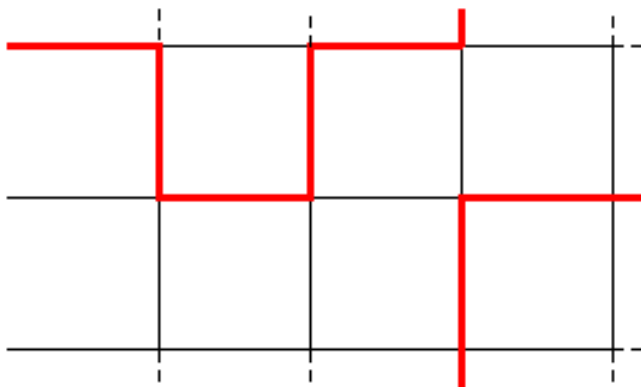


Figura 1.1: Uma rede de largura $L = 3$ com uma cadeia atravessando-a. As linhas pretas representam as arestas vazias e as linhas vermelhas representam ligações entre os monômeros que formam a cadeia.

O problema das cadeias poliméricas numa rede para o caso em que se considere apenas a interação de volume excluído é o mesmo de caminhadas autoexcludentes. Em caminhadas aleatórias, o caminhante pode passar pelo mesmo sítio quantas vezes quiser, sem nenhuma restrição, de forma que é sempre 4 o número de possibilidades para o próximo passo, devido às condições de contorno adotadas, e, neste sentido, o problema se torna mais simples [4].

O caso não é o mesmo para caminhadas autoexcludentes - onde o caminhante não pode passar por mais de uma vez no mesmo sítio - pois agora o problema é não-markoviano, ou seja, ele possui “memória” [5]. Neste sentido, podemos fazer uma analogia entre caminhadas autoexcludentes e polímeros numa rede, pois podemos considerar que os monômeros estão localizados nos sítios por onde a caminhada passa, e as ligações químicas entre os monômeros se localizam nas arestas da rede.

O modelo mais simples de cadeias poliméricas é aquele cuja única interação presente é a de volume excluído, portanto, o polímero pode ser associado a caminhadas autoexcludentes e esta situação ocorre quando o polímero está dissolvido num chamado “bom solvente”. Este problema é atérmico, o único parâmetro do problema é a atividade das ligações z do polímero, também chamado de fugacidade no formalismo

grande-canônico e a função de partição grande-canônica, neste caso, é

$$Y = \sum_{N_z=1}^{\infty} \Gamma(N_z) z^{N_z} \quad (1.1)$$

onde N_z é o número de ligações da cadeia e $\Gamma(N_z)$ é o número de cadeias com N_z ligações.

Este modelo apresenta uma transição de fase - a transição de polimerização [1]. E, se considerarmos $z = 1$ ficamos com o problema de contabilizar de quantas formas diferentes podemos construir cadeias poliméricas numa determinada rede. Este problema, apesar de parecer simples, não é nada trivial e tem sua relevância, pois equivale a calcular a entropia da cadeia.

Para modelar polímeros em “maus solventes”, usamos *Self-Attracting Self-Avoiding Walks* (SASAWs). Se o solvente não é bom, interações monômeros-solvente são custosas, ou seja, estas interações fazem com que os monômeros do polímero gastem energia. Podemos considerar os efeitos do solvente aumentando a probabilidade de interações monômero-monômero, já que nesta situação o polímero pode preferir adotar configurações colapsadas, onde ele ocupa um volume menor. Desta forma, atribuímos uma energia atrativa $\epsilon < 0$ a dois monômeros primeiros vizinhos não conectados por uma ligação da cadeia. Portanto, problema deixa de ser atérmico e observamos a aparição de uma segunda fase polimerizada, associada a valores de densidade maiores, além da transição de polimerização também presente nas SAWs. Um exemplo de SASAW é mostrado na figura 1.2.

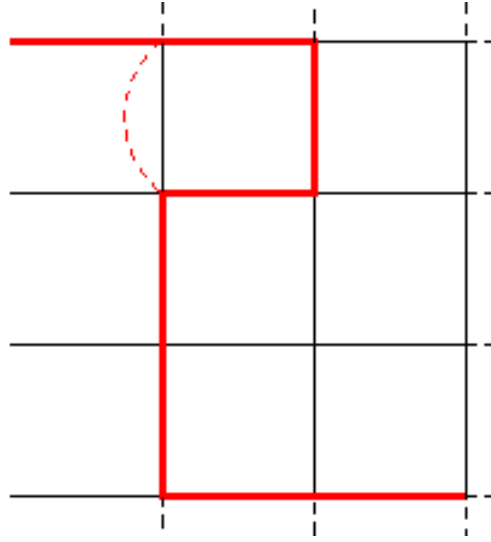


Figura 1.2: Uma rede de largura $L = 4$ com uma SASAW atravessando-a. A linha pontilhada representa uma interação atrativa de monômeros primeiros vizinhos.

O modelo de SASAWs já foi estudado utilizando o método de matriz de transferência [2, 6], porém é um problema difícil de ser implementando, principalmente por termos que introduzir a interação atrativa entre monômeros primeiros vizinhos. Portanto, neste trabalho escolhemos estudar trilhas. Diferentemente de caminhadas autoexcludentes, as trilhas permitem que um mesmo sítio seja visitado mais de uma vez, sendo o vínculo do modelo as arestas da rede, que podem ser visitadas apenas uma vez. Desta forma, podemos substituir a interação atrativa entre monômeros primeiros vizinhos das caminhadas por interações atrativas entre monômeros que estão no mesmo sítio das trilhas. Esta mudança simplifica o estudo do modelo, sobretudo se utilizarmos matrizes de transferência.

1.2 Trilhas e seus Pesos Estatísticos

Como dito anteriormente, um aspecto importante em nossos estudos é que, diferentemente das caminhadas autoexcludentes, as trilhas podem passar duas vezes por um mesmo sítio numa rede com número de coordenação $q = 4$, de forma que todas as caminhadas autoexcludentes são trilhas, mas nem todas as trilhas são caminhadas autoexcludentes. Estamos trabalhando, então, com um conjunto maior. A mudança na restrição adiciona novas configurações às cadeias e a principal são as interações entre

dois monômeros que estão no mesmo sítio, que chamaremos de “colisões” e “cruzamentos”. E como foi mencionado na seção anterior, adotamos condições de contorno periódicas na direção transversal da rede e condições de contorno fechadas na direção longitudinal.

Para a construção do nosso modelo, precisamos definir os pesos estatísticos dos diferentes tipos de interações que podem ocorrer entre monômeros. Apesar de não termos uma hamiltoniana para este sistema, atribuímos a cada possível configuração uma energia, de forma que seus respectivos pesos estatísticos sejam simplesmente o peso de Boltzmann, do tipo $e^{-\beta\epsilon}$, com $\beta = 1/k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema e ϵ é a energia correspondente à interação. Desta forma, se $\epsilon < 0$, o peso é maior que 1 e estamos favorecendo a interação no modelo, e se $\epsilon > 0$, o peso é menor que 1 e estamos “penalizando” a ocorrência da configuração.

A seguir, há uma explicação para cada tipo de configuração que usamos neste trabalho e um exemplo de uma cadeia com todos os pesos estatísticos aqui descritos é mostrado na figura 1.3.

- Fugacidade $z = e^{\beta\mu}$: associamos z a cada ligação presente em uma determinada configuração da trilha.

- Dobras $\omega = e^{-\beta\epsilon_b}$: associamos a um peso ω uma configuração que chamamos de “dobra” e este parâmetro é utilizado para introduzir semiflexibilidade em nosso problema. Ela representa uma configuração onde existe uma mudança de direção na trilha, ou seja, quando uma ligação horizontal segue de uma ligação vertical e vice-versa. Desta forma, se quisermos penalizar cada mudança de direção em nosso modelo, basta atribuímos $\omega < 1$.

- Colisões $\tau_c = e^{-\beta\epsilon_c}$: Esta configuração ocorre quando dois monômeros se encontram num sítio, associamos um peso τ_c quando a ligação horizontal segue para a direção vertical ou vice-versa.

- Cruzamentos $\tau_x = e^{-\beta\epsilon_x}$: também ocorre quando dois monômeros estão no mesmo sítio, mas, diferente das colisões, as ligações num cruzamento seguem a mesma direção, ou seja, a ligação horizontal continua na horizontal e o mesmo acontece com a ligação vertical e exemplificado na figura 1.3.

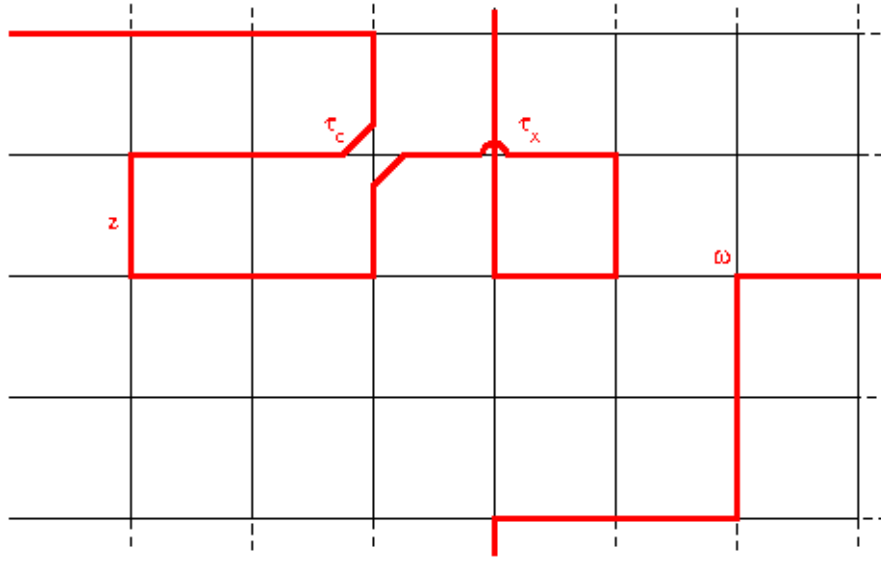


Figura 1.3: Exemplo de uma trilha com os pesos estatísticos presentes em nosso estudo. O peso estatístico total desta cadeia é $z^{22}\omega^{10}\tau_c\tau_x$.

É importante ressaltar que as colisões e os cruzamentos possuem diferenças entre si, tanto na geometria de cada um deles como nas consequências que isso tem nas configurações da cadeia. A primeira delas é que as colisões possuem duas configurações possíveis enquanto que há apenas uma configuração para cruzamentos. A segunda é que, apesar de estarmos num sistema bidimensional, a definição dos cruzamentos implica que a cadeia saia do plano da rede, então é possível argumentar que trilhas que possuem cruzamentos não são verdadeiramente bidimensionais, e isto pode acarretar em diferenças quantitativas nas fases e na entropia do sistema.

Neste trabalho, por simplicidade, atribuímos valores diretamente aos pesos estatísticos, pois os cálculos são feitos numericamente. Não nos preocupamos muito em definir a temperatura do sistema e nem as energias correspondentes à cada interação, mas, ao fixarmos um dos dois, o outro é definido indiretamente.

A princípio, temos quatro parâmetros livres em nosso problema, são eles: z , ω , τ_c , τ_x . É possível fazer uma análise detalhada do espaço de parâmetros, mas para tanto o custo computacional é muito grande. Portanto, para reduzir o número de parâmetros, fazemos algumas simplificações na definição dos pesos estatísticos. Os dois casos particulares que estudamos são as *Interacting Self Avoiding Trails* (ISATs) e as *Vertex Interacting Self Avoiding Walks* (VISAWs) [2,6–9].

As ISATs são, na verdade, a definição natural para trilhas. Aqui, temos $\tau_c = \omega^2 \tau^*$ e $\tau_x = \tau^*$. Ou seja, consideramos que existem duas dobras em cada colisão e por isso temos o termo ω^2 em τ_c , enquanto que o fator τ^* leva em conta a energia de interação entre os monômeros que estão no mesmo sítio. Já as VISAWs são um modelo estudado há algum tempo e já existem resultados exatos [10–13]. Elas consistem em proibir todos os cruzamentos, ou seja, $\tau_x = 0$ (logo, temos um número menor de configurações permitidas quando comparamos com as ISATs). E temos também $\tau_c = \omega^2 \tau^*$, como nas ISATs.

Desta forma, diminuimos nosso espaço de parâmetros para três: z , ω , τ^* . Em ambos os casos, existe, é claro, a flexibilidade do sistema, dada pelo peso ω . No caso $\omega = 1$ chamamos as trilhas de flexíveis, pois não há gasto de energia para que haja uma dobra.

Vamos estudar o problema de apenas uma trilha atravessando toda a rede no sentido longitudinal, isso quer dizer que não permitiremos que cadeias comecem a terminem ao longo da rede. Esta escolha facilita os cálculos, pois reduzimos ainda mais nosso número de configurações permitidas, mas este não é o único motivo para fazermos essa simplificação. O outro motivo para esta escolha está relacionada com transições de fase e discutiremos melhor este assunto no capítulo (3). Então, adicionamos a restrição de não permitirmos que caminhos fechados se formem ao longo da rede. Um exemplo das configurações proibidas é mostrado na figura 1.4.

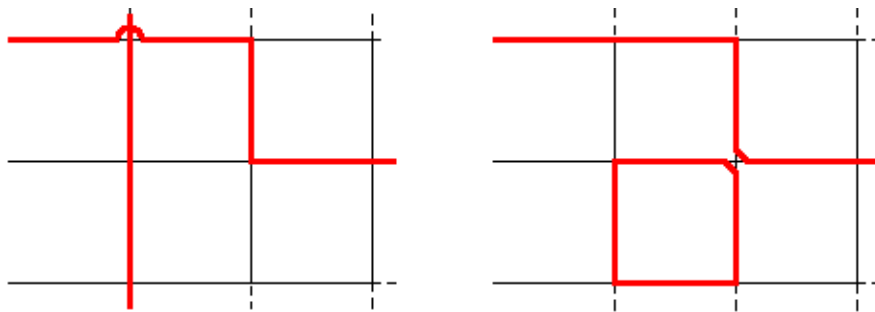


Figura 1.4: Exemplo de configurações proibidas numa trilha. Na figura da esquerda existe um cruzamento no primeiro sítio, e por isso as ligações na direção transversal estão conectadas entre si. Na figura da direita, a colisão que ocorre no sítio conecta duas ligações que já formavam um par na trilha.

Capítulo 2

Noções de Mecânica Estatística

Com a revolução industrial e o uso extensivo de máquinas térmicas na segunda metade do século XIX, a área da termodinâmica viveu anos de grande avanço por meio dos trabalhos de muitos célebres cientistas, como Joule, Carnot, Kelvin e Clausius. E, em 1872, o teorema H de Ludwig Boltzmann consolidou o trabalho das décadas passadas. Este teorema, que relaciona os estados microscópicos de um sistema com seu comportamento termodinâmico através da entropia, foi um grande passo para os avanços que seguiram, como foram aqueles de J. Willard Gibbs, através da sua teoria dos *ensembles*. Estes resultados são, na verdade, a base teórica da Mecânica Estatística [14], e inúmeros trabalhos (inclusive este) não seriam possíveis sem eles. Para entender melhor o que são estes resultados, vamos começar uma discussão sobre os estados microscópicos de um sistema e seu comportamento termodinâmico.

Um sistema de partículas é governado pelas leis da mecânica clássica ou da mecânica quântica, a depender do nível e dos interesses da nossa análise. Neste trabalho, nos restringimos ao caso clássico. O estado clássico de uma partícula é determinado pela sua posição e velocidade num determinado instante de tempo, mas, quando temos um número de partículas muito grande, como num gás, onde o número de partículas é da ordem de 10^{23} , entender com detalhes o comportamento microscópico das partículas do sistema usando o formalismo da mecânica clássica é uma tarefa impossível. Nestes casos, as ferramentas da termodinâmica são uma boa escolha para lidar com o problema.

O estado termodinâmico de um sistema em equilíbrio é definido quando conhecemos as variáveis macroscópicas relevantes para o problema. Estas variáveis podem

ser extensivas, ou seja, são proporcionais ao tamanho do sistema como a energia E , o volume V ou o número de partículas N , ou podem ser intensivas, como a temperatura T e a pressão P . Como estamos lidando com sistemas tipicamente muito grandes, é comum considerarmos o que chamamos de limite termodinâmico, onde $V \rightarrow \infty$ e $N \rightarrow \infty$, com a densidade $\rho = N/V$ fixa [5]. A Mecânica Estatística nos oferece uma forma de relacionar o comportamento macroscópico do sistema, que vem da termodinâmica, com o comportamento microscópico dos seus constituintes.

Vamos tomar como exemplo um sistema de N partículas não interagentes. A energia total E , uma grandeza macroscópica, é obtida quando somamos as energias individuais ϵ_i de todas partículas

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \quad (2.1)$$

A partir desta relação, vemos que, para uma energia fixa E_0 , podemos ter diversas configurações entre os diferentes valores de ϵ_i que fornecem o mesmo valor da energia total do sistema. Então, podemos argumentar que, um mesmo estado macroscópico de um sistema, definido pelas grandezas (E, V, N) , pode ser associado a um grande número de microestados de seus constituintes. E, no equilíbrio termodinâmico, segundo o postulado de *probabilidades iguais a priori*, a probabilidade de encontrar o sistema em qualquer um desses microestados é a mesma. Logo, com o formalismo da Mecânica Estatística e da teoria de ensembles, podemos extrair informações termodinâmicas do sistema a partir do número total de microestados, denotado por $\Omega(E, V, N)$.

Agora, considere um sistema que, durante um intervalo de tempo t grande o suficiente, “visita” todos os microestados acessíveis a ele de maneira que seu comportamento macroscópico, caracterizado por (E, V, N) , é uma média temporal destas configurações. E, então, escolhemos apenas um instante de tempo t e reproduzimos diversas cópias mentais do sistema (conjunto que chamamos de ensemble), cada uma em um microestado diferente. O comportamento macroscópico do sistema agora será a média sobre os ensembles. A equivalência entre a média temporal e a média sobre os ensembles é o que chamamos de Hipótese Ergódica [5] e é graças a ela que a teoria dos ensembles é válida e o formalismo da Mecânica Estatística pode ser usado.

Existem vários tipos de ensembles, cada um associado a vínculos aos quais o sistema é submetido. Neste trabalho, utilizaremos apenas o ensemble grande canônico.

Ensemble Grande Canônico

Considere um sistema A em contato com um reservatório R de calor e de partículas. O sistema composto por A e R está isolado, com energia total E_0 e número de partículas N_0 (por simplicidade, vamos considerar um sistema puro, com apenas um componente). A parede ideal que separa A e R é diatérmica e permeável, mas é fixa, impedindo mudanças no volume. De acordo com o postulado fundamental da Mecânica Estatística [5], a probabilidade do sistema A estar num estado microscópico j , com energia E_j e número de partículas N_j tem a forma

$$P_j = c\Omega_R(E_0 - E_j, N_0 - N_j) \quad (2.2)$$

onde c é uma constante e $\Omega_R(E, N)$ é o número de microestados acessíveis do reservatório R com energia E e número de partículas N . Escrevendo a expansão de Taylor do logaritmo de P_j , temos

$$\ln P_j = \text{const.} + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E}\right)_{E_0, N_0} (-E_j) + \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N}\right)_{E_0, N_0} (-N_j) + \dots \quad (2.3)$$

E, de acordo com o segundo postulado da Mecânica Estatística, que relaciona a entropia com o logaritmo do número de microestados acessíveis ao sistema [5]: $S = k_B \ln \Omega$, identificamos na equação 2.3 as seguintes relações

$$\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \quad \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (2.4)$$

onde T é a temperatura e μ é o potencial químico do reservatório. Como o reservatório é muito grande, podemos abandonar os termos de derivadas mais altas na equação 2.3 [5]. Desta forma, temos

$$\ln P_j = \text{const.} - \frac{E_j}{k_B T} + \frac{\mu N_j}{k_B T}, \quad (2.5)$$

ou seja, P_j é

$$P_j = \frac{1}{Y} \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j), \quad (2.6)$$

onde Y é a função de partição grande canônica

$$Y = \sum_j \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j). \quad (2.7)$$

O ensemble grande canônico é constituído pelo conjunto $\{j, P_j\}$ de microestados j com suas respectivas probabilidades P_j de acordo com a equação 2.6. No caso mais simples, Y depende de T, V, μ .

A conexão da função de partição grande canônica com a termodinâmica se dá através do grande potencial termodinâmico Φ quando substituimos a soma da equação 2.7 pelo seu maior termo. No fim do cálculo, chegamos à expressão

$$Y \rightarrow \exp(-\beta \Phi) \quad (2.8)$$

ou seja

$$\Phi(T, V, \mu) = -\frac{1}{\beta} \ln Y. \quad (2.9)$$

No limite termodinâmico, onde $V \rightarrow \infty$ a relação acima fica sendo

$$\phi(T, \mu) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \Phi(T, V, \mu) \quad (2.10)$$

onde $\phi(T, \mu)$ é a densidade volumétrica do grande potencial termodinâmico.

Neste trabalho, a grande função de partição é função dos pesos estatísticos estabelecidos na seção (1.2) e tem a forma

$$Y = \sum_{N_z, N_b, N_c, N_x} \Gamma(N_z, N_b, N_c, N_x) z^{N_z} \omega^{N_b} \tau_c^{N_c} \tau_x^{N_x} \quad (2.11)$$

onde $\Gamma(N_z, N_b, N_c, N_x)$ é o número de configurações da trilha com N_z ligações, N_b dobras, N_c colisões e N_x cruzamentos. Aqui, a energia dos microestados é determinada pelo número de dobras, colisões e cruzamentos, enquanto que a fugacidade $z = e^{\beta \mu}$ leva em conta o número de ligações do sistema.

Uma quantidade importante para nossas análises é o número médio de ligações, dobras, colisões e cruzamentos dividido pelo número de sítios da rede, pois, no limite termodinâmico, eles representam as densidades destas configurações. Vamos tomar como exemplo o número médio de ligações (ou monômeros) em toda a rede

$$\langle N_z \rangle = Y^{-1} \sum_{N_z, N_b, N_c, N_x} \Gamma(N_z, N_b, N_c, N_x) N_z z^{N_z} \omega^{N_b} \tau_c^{N_c} \tau_x^{N_x}. \quad (2.12)$$

Podemos reescrever a equação 2.12 como

$$\langle N_z \rangle = z \frac{\partial \ln Y}{\partial z}. \quad (2.13)$$

E, como no limite termodinâmico a densidade de ligações é proporcional ao número médio de ligações, temos a seguinte relação

$$\rho_z = \frac{\langle N_z \rangle}{N} = \frac{z}{N} \frac{\partial \ln Y}{\partial z}. \quad (2.14)$$

onde $N = M \times L$ é a quantidade de sítios que existem numa rede de largura L e comprimento M .

O procedimento é análogo para todos os pesos estatísticos, de modo que a densidade dos outros pesos tem a mesma forma

$$\rho_\omega = \frac{\langle N_b \rangle}{N} = \frac{\omega}{N} \frac{\partial \ln Y}{\partial \omega} \quad (2.15)$$

$$\rho_c = \frac{\langle N_c \rangle}{N} = \frac{\tau_c}{N} \frac{\partial \ln Y}{\partial \tau_c} \quad (2.16)$$

$$\rho_x = \frac{\langle N_x \rangle}{N} = \frac{\tau_x}{N} \frac{\partial \ln Y}{\partial \tau_x}. \quad (2.17)$$

Capítulo 3

Transições de Fase

Os fenômenos físicos para os quais o formalismo de mecânica estatística foi aplicado, podem, em geral, ser divididos em duas grandes categorias. Na primeira categoria, os constituintes microscópicos de um dado sistema são, ou podem ser considerados como, não-interagentes [15]. Como um resultado, as funções termodinâmicas do sistema são definidas naturalmente do conhecimento dos níveis de energia de apenas um dos constituintes do sistema. Como exemplos desta categoria de sistemas podemos destacar o gás ideal, que talvez seja o sistema não-interagente mais estudado, e o fenômeno do paramagnetismo [15]. Notamos que, em todos os exemplos citados, as funções termodinâmicas relevantes para cada um dos sistemas são suaves e contínuas. E, além disso, a função de partição do sistema pode ser fatorada, e esta talvez seja a característica mais marcante desta categoria de sistemas [16]. Aqui, vale a ressalva para o gás ideal de Bose, que apesar de ter partículas não-interagentes constituindo o sistema, apresenta descontinuidades em suas funções termodinâmicas, onde ocorre o fenômeno que chamamos de condensado de Bose-Einstein [15].

Os sistemas pertencentes à segunda categoria podem apresentar um comportamento muito diferente. Na maioria dos casos, encontramos descontinuidades ou singularidades nas funções termodinâmicas do dado sistema, que, por sua vez, representam a ocorrência de diferentes tipos de transições de fase. Podemos usar como exemplos desta categoria a condensação de gases, a fusão de sólidos, o fenômeno do ferromagnetismo e a transição superfluida do He I líquido para o He II líquido [15]. A característica marcante nestes tipos de sistemas é que as interações entre as partículas não podem ser “removidas” por meio de transformações de coordenadas, e nem pode-

mos associar o nível de energia do sistema total com o nível de energia de apenas um constituinte do sistema de maneira simples. O que acontece é justamente o contrário, vemos que, sob certas condições, um grande número dos constituintes microscópicos do sistema podem exibir uma tendência de interagir fortemente e de forma cooperativa com outros constituintes. Esta cooperação apresenta uma importância macroscópica no comportamento do sistema a um determinado valor de um parâmetro de controle X_c , que chamamos de valor crítico, e os fenômenos mencionados acima podem ocorrer [16].

Geralmente, as transições de fase podem ser classificadas como transições de primeira ordem (transições descontínuas) ou de segunda ordem (transições contínuas). No primeiro caso, as funções termodinâmicas (como entropia ou volume específico) são descontínuas na transição de fase. Quando, por exemplo, variamos a temperatura T à pressão constante, a transição ocorre em T_c onde as energias livres de duas fases diferentes são iguais, e as duas fases coexistem a T_c e são estáveis ou metaestáveis na vizinhança de T_c . Cada fase possui sua própria entropia, volume específico e etc, que geralmente são diferentes em T_c , por isso temos descontinuidades. Um exemplo para este tipo de transição de fase é a ebulição de um fluido, onde os volumes molares da fase líquida e gasosa são diferentes na coexistência das fases, o que caracteriza a transição como descontínua. Esta diferença entre os volumes molares diminui à medida que avançamos na curva de coexistência no plano P, T , até finalmente se anular no ponto crítico [5].

Já para o caso de transições de fase de segunda ordem, como a transição paramagnética-ferromagnética a campo nulo, as quantidades termodinâmicas ligadas à primeira derivada da energia livre são contínuas na transição de fase, a transição não está ligada com o cruzamento de dois potenciais termodinâmicos e não observamos metaestabilidade, por isso chamamos de transições contínuas [16].

Portanto, ao procurarmos por uma transição de fases num sistema, podemos olhar para os potenciais termodinâmicos (como a energia livre de Gibbs ou a energia livre de Helmholtz), e, se houver alguma mudança de comportamento que sugira uma possível descontinuidade em alguma de suas derivadas, pode ser que neste ponto ocorra a transição de fase.

Quando o nosso interesse é encontrar onde ocorre uma transição de fase, talvez a ferramenta mais importante seja o parâmetro de ordem. Geralmente, o parâmetro de ordem (por enquanto chamaremos de M) é uma variável termodinâmica mensurável e extensiva do sistema. Num sistema ferromagnético, M é o módulo do vetor de magnetização, com três componentes, e na transição líquido-gás, podemos usar como parâmetro de ordem a diferença de volume específico das fases coexistentes, que tende a zero no ponto crítico, neste caso, M tem apenas uma componente. Nem sempre o parâmetro de ordem é uma quantidade simples de se definir, existem sistemas em que M pode ser até um tensor, como é nos estudos dos cristais líquidos [16]. O parâmetro de ordem geralmente tem o comportamento

$$M \begin{cases} = 0, & \text{se } X > X_c \\ \neq 0, & \text{se } X < X_c \end{cases} \quad (3.1)$$

onde X é o parâmetro de controle do sistema (pode ser temperatura, pressão, fugacidade etc) e X_c é o valor de X onde ocorre a transição de fases.

Geralmente, o parâmetro de ordem também nos indica qual é o tipo de transição que estamos lidando. Desta forma, se o parâmetro de ordem apresenta um salto na transição, isso significa que a transição é de primeira ordem (descontínua), e se o parâmetro de ordem é contínuo na transição, temos então uma transição de segunda ordem (contínua).

Como dito na seção (1.2), em nosso trabalho atribuímos valor apenas aos pesos estatísticos do modelo. Então, ao estudarmos as transições de fase que podem ocorrer, atribuiremos valores críticos (se a transição for de segunda ordem) ou de coexistência (se a transição for de primeira ordem) aos pesos z , ω , τ_c e τ_x , e não à temperatura, como é de costume nos livros didáticos. Por outro lado, a dependência da temperatura pode ser recuperada novamente fixando valores para as energias e para o potencial químico μ . É conveniente usarmos a densidade de ligações por sítio (ou simplesmente densidade de ligações) da transição de polimerização para caracterizá-la, dada pela equação 3.2. De fato, a densidade de ligações não é o parâmetro de ordem desta transição, mas ela é nula onde o parâmetro de ordem é nulo e vice-versa, sendo então uma função contínua do parâmetro de ordem [17].

$$\rho_z = \frac{z}{N} \frac{\partial \ln Y}{\partial z}, \quad (3.2)$$

onde Y é a função de partição grande-canônica, z é a fugacidade e N é a quantidade de sítios da rede.

Esta equação nos diz quantas ligações atravessam um sítio da rede, em média. Por exemplo: se nenhuma aresta da rede estiver vazia, isto quer dizer que a trilha passa por todos os sítios da rede duas vezes, logo, $\rho_z = 2$.

Em nosso modelo, à princípio, identificamos duas possíveis fases: a não-polimerizada (NP) e uma fase polimerizada (P) [1]. A fase NP é caracterizada pela rede toda vazia, ou seja, não existe a formação de um polímero na rede. À medida que aumentamos o valor dos pesos estatísticos, as densidades passam a ser diferentes de zero, e temos a formação de um polímero na rede, portanto, estamos na fase P. Esta transição de fase, é, na verdade, o motivo para considerarmos o problema de apenas uma trilha atravessando a rede, como mencionado na seção (1.2). Se considerarmos o problema de cadeias polidispersas, onde outras trilhas começam e terminam ao longo da rede, a transição de polimerização desaparece do nosso modelo.

Logo, a densidade de ligações tem a forma

$$\rho_z(z) \begin{cases} = 0, & \text{se } z < z_c \\ \neq 0, & \text{se } z > z_c. \end{cases} \quad (3.3)$$

Mas, em duas dimensões, nosso problema pode apresentar um diagrama de fases muito rico na rede de Bethe e na rede de Husimi, que são soluções do tipo campo médio. Nestes casos, existem transições de fase contínuas e descontínuas, com o surgimento de outras fases polimerizadas com diferentes características, como mostra a figura 3.1 [8, 9].

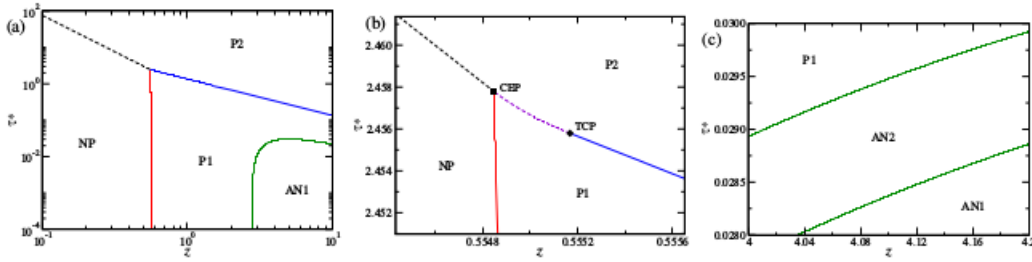


Figura 3.1: Diagrama de fases para ISATs na rede de Husimi. Na figura 3.1 (a) Diagrama de fases para ISATs semi-flexíveis na rede de Husimi com $\omega = 0,4$ no plano $\tau^* \times z$ as transições contínuas entre as fases NP-P1 (vermelho) e P1-P2 (azul) são representadas por linhas contínuas. As linhas tracejadas indicam coexistência entre as fases NP-P2 (preto) and P1-P2 (violeta). A última só é visível no diagrama (b) que amplia a região próxima ao ponto tricrítico (TCP-diamante) e ao ponto crítico terminal (CEP-quadrado). A linha contínua (verde) denota as duas transições contínuas entre as fases AN1-AN2 e AN2-P1, que não são distinguíveis no diagrama (a), mas podem ser vistas na representação aumentada da região mostrada no diagrama (c). As fases P1 e P2 são fases polimerizadas, porém com densidades diferentes, sendo a fase P2 mais densa que a fase P1. Já as fases AN1 e AN2 são chamadas de fases polimerizadas nemáticas e são induzidas pela semiflexibilidade do modelo. Nestas fases, as ligações do polímero são mais frequentes em uma das duas direções da rede. Gráficos obtidos de [9].

Esperamos, então, que nosso problema reproduza, de alguma forma, as mesmas assinaturas. Mas, infelizmente, o sistema abordado neste trabalho apresenta só uma transição de fase descontínua NP-P em tiras de largura até $L = 9$. Isto torna, de fato, o problema mais simples, mas não necessariamente menos interessante, pois não conseguimos resolver este problema numa rede bidimensional regular infinita, mas temos alguns resultados através de *finite-size scaling* e aproximações que apontam que existem transições de fases contínuas neste limite. O fato de não termos encontrado tais transições pode ser um indicativo de que a dimensionalidade da rede tem um papel importante no diagrama de fases, já que nossa rede não pode ser considerada verdadeiramente bidimensional porque a bidimensionalidade só é alcançada com $L \rightarrow \infty$.

De acordo com esta nova conjuntura, esperamos então que o salto do parâmetro de ordem diminua quando aumentamos a largura da rede até que se torne contínua no limite $L \rightarrow \infty$ em pelo menos uma região do diagrama de fases. Pois, nas redes de

Husimi e Bethe, a fase NP apresenta duas transições para fases polimerizadas (P1 e P2), sendo a transição NP-P1 contínua e a transição NP-P2 descontínua, como mostra a figura 3.1.

Capítulo 4

Método da Matriz de Transferência

O conceito de matriz de transferência (MT) surgiu em 1941 no trabalho de H. Kramers e G. Wannier [3] numa tentativa de resolver o modelo de Ising bidimensional. Apesar de não terem sucesso em resolver o problema exatamente, em 1944, Onsager [18] utilizou justamente esta técnica em sua solução do modelo de Ising bidimensional a campo nulo. E, desde então, a técnica de matriz de transferência se mostrou bastante útil, sendo essencial para a resolução dos mais diversos problemas em diferentes áreas da física.

A técnica da matriz de transferência pode ser usada inclusive em modelos que não possuem uma hamiltoniana bem definida, como é o nosso caso. Desta forma, usando os mesmos conceitos de Kramers e Wannier e através das informações apresentadas no capítulo anterior, podemos construir a matriz de transferência do nosso problema. Vamos, então, considerar tiras de largura L , como descritas no capítulo 1 e uma trilha que atravessa toda a rede. A função da matriz de transferência, será, então, conectar segmentos do sistema formando uma possível configuração dele. A escolha de apenas uma trilha atravessando a tira e das condições de contorno periódicas na direção transversal, apesar de influenciarem no comportamento da trilha na rede não devem fazer diferença no limite bidimensional $L \rightarrow \infty$, de modo que podemos adotá-las por conveniência.

A matriz de transferência, definida originalmente para este tipo de modelo por Derrida [19], consiste em considerar dois conjuntos de L arestas deslocados de um parâmetro de rede (as linhas tracejadas na figura 4.1) e descrever a caminhada à esquerda e considerar a contribuição da função de partição da região entre eles.

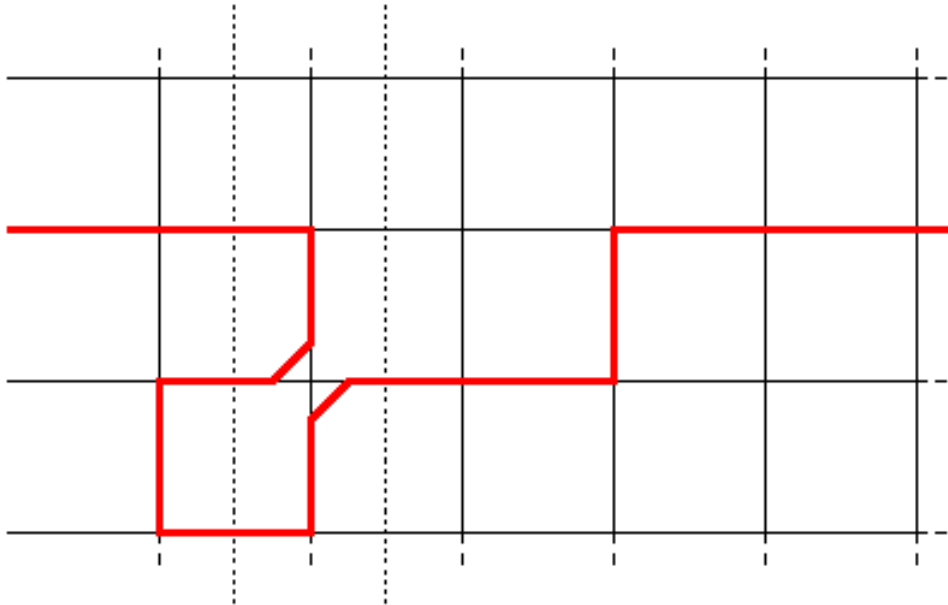


Figura 4.1: Uma trilha atravessando uma tira $L = 4$.

Em nossa convenção, definimos cada aresta vazia com 0, a ligação que está conectada à origem da trilha recebe o número 1 e as demais ligações que formam pares recebem números maiores que 1, em ordem crescente. Por exemplo: na figura 4.1, associamos ao conjunto de $L = 4$ arestas atravessado pela primeira linha pontilhada a configuração (ou estado) $(0, 1, 2, 2)$, pois na segunda aresta temos uma ligação ligada à origem da trilha as duas últimas ligações formam um par, e no conjunto cortado pela segunda linha pontilhada, associamos ao estado $(0, 0, 1, 0)$, pois temos apenas uma ligação presente, que está conectada à origem da trilha. Portanto, o elemento de matriz seria $z^4 \omega \tau_c$, pois temos quatro ligações, uma dobra e uma colisão nesta configuração específica. Lembrando que, como transferimos o sistema para a direita, na direção horizontal, cada ligação preenchida em arestas na direção longitudinal conta apenas como “meia” ligação, ou seja, contribuem com $z^{1/2}$, enquanto que ligações na direção transversal contribuem com z .

Para nós, a ação de aplicar a matriz de transferência significa adicionar um conjunto de L sítios na rede na direção longitudinal, portanto, se aplicarmos a MT M vezes, teremos LM sítios em nossa rede. E o motivo para considerarmos condições de contorno fechadas na direção longitudinal é porque sempre existe uma ligação conectada à origem da trilha, de forma que o fim e o início da trilha não se encontram.

Formulando nosso problema em termos da matriz de transferência T , a função de partição 2.11, seria, para uma trilha de tamanho M

$$Y = Tr[T^M]. \quad (4.1)$$

Pois sabemos que a ação de aplicarmos a matriz de transferência significa, na verdade, adicionar um conjunto de L arestas ao sistema. Esta expressão vale, rigorosamente, para condições de contorno periódicas na direção longitudinal, assim como no modelo de Ising 1D [5]. Usando as condições de contorno que adotamos na direção longitudinal neste caso, a equação 4.1 seria diferente, entretanto, no limite termodinâmico, onde temos $M \rightarrow \infty$, a escolha das condições de contorno se torna irrelevante, de modo que podemos usar esta expressão em nossos cálculos.

Como o traço da matriz é um escalar, escolhemos trabalhar na base onde a matriz de transferência é diagonal, logo, teremos

$$Y = \sum_{i=1}^{N_s} \lambda_i^M \quad (4.2)$$

onde λ_i são os autovalores de T e N_s é seu tamanho, ou seja, o número de estados. No limite termodinâmico $M \rightarrow \infty$, a energia livre grande canônica por sítio do sistema será

$$\phi = -k_b T \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\ln \left\{ \lambda_1^M \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^M + \left(\frac{\lambda_3}{\lambda_1} \right)^M + \dots + \left(\frac{\lambda_{N_s}}{\lambda_1} \right)^M \right] \right\}}{LM} \quad (4.3)$$

onde λ_1 é o maior autovalor de T . Assumindo que este autovalor seja não-degenerado, teremos então

$$\phi = -k_b T \frac{\ln \lambda_1}{L}. \quad (4.4)$$

A partir da energia livre do sistema, podemos encontrar todas as quantidades termodinâmicas que nos interessam, como, por exemplo, as densidades.

No formalismo de matriz de transferência, tratar transições de fases pode ser um problema mais simples de ser resolvido. Como foi dito no capítulo (3), transições de fase podem ser associadas a mudanças no comportamento da energia livre do sistema, que, por sua vez, é proporcional ao logaritmo do maior autovalor da matriz de transferência. Logo, uma vez que possuímos a MT de um sistema, basta procurar quais os valores das nossas variáveis termodinâmicas tornam o maior autovalor da

matriz degenerado. Ter o autovalor dominante da matriz degenerado significa que duas raízes diferentes da equação secular estão se cruzando, o que significa mudança no comportamento da energia livre.

A fase não-polimerizada do modelo é caracterizada pela energia livre nula, ou seja, $\lambda_1 = 1$, logo, quando o maior autovalor da MT passa a ser maior que 1, a transição de fase ocorre e a fase dominante passa a ser a polimerizada.

Algoritmo de Construção da MT

Para a construção da matriz de transferência, o procedimento que adotamos é bastante padrão: começamos com uma das possíveis configurações da cadeia polimérica (seja ela qual for sua largura), que, por simplicidade, escolhemos ser o estado (ou configuração) que possui apenas uma ligação completa no primeiro sítio da rede, e, a partir deste estado, contamos quais configurações podem surgir a partir dela, levando em conta nossas restrições (não podemos fechar anéis e nem passar duas vezes pela mesma ligação). Nosso procedimento no algoritmo construído é de somar sobre todas as possibilidades das L ligações verticais, e em cada caso vemos se é possível ocorrer tal configuração, a qual estado de saída ela corresponde e qual o peso estatístico desta configuração. Repetimos este procedimento com todos os estados de saída que encontramos até que não existam mais estados de saída “novos” e finalmente a lista de estados de entrada acabe.

Depois de pronta a matriz de transferência, precisamos diagonalizá-la, pois, a partir do maior autovalor, conseguimos calcular a energia livre do sistema, e, a partir da energia livre, calculamos as densidades associadas aos nossos pesos estatísticos. Como a MT cresce exponencialmente com a largura da rede, é difícil calcular o maior autovalor da matriz de forma analítica, e por isso recorreremos a métodos computacionais para obter uma solução numérica. Vale ressaltar que, embora a solução seja numérica, contamos com métodos que possuem soluções tão precisas quanto gostaríamos. Como precisamos apenas do maior autovalor da MT, já que só identificamos uma transição de fase, usamos o método da potência, um método numérico iterativo bastante conhecido, usado principalmente para diagonalizar matrizes esparsas, ou seja, que apresentam muitos zeros, o que pode ser nosso caso [20].

Para facilitar nossos cálculos e para diminuir o custo computacional da montagem da matriz de transferência e de sua diagonalização, aproveitamos da simetria de rotação e reflexão (que explicaremos melhor na seção (5.2)) que o problema possui, graças às condições de contorno que adotamos. E a partir dela, somos capazes de diminuir o tamanho da matriz de transferência. Alguns resultados de teoria de grupos nos confirmam que o maior autovalor da matriz está em seu bloco simétrico, de maneira que podemos nos restringir a ele para obtermos nossos resultados. Todos os estados que estão ligados por uma simetria contribuem da mesma forma para a função de partição, de forma que podemos considerar a contribuição de apenas um destes estados e desconsideramos os outros.

A simetria de rotação funciona da seguinte forma: a partir de um determinado estado da nossa MT para uma rede de largura L , podemos chegar a outros $L - 1$ estados a partir da rotação da rede de um ângulo de $2\pi/L$ na direção transversal. Um exemplo da aplicação desta simetria numa rede $L = 3$ é representada na figura 4.2.

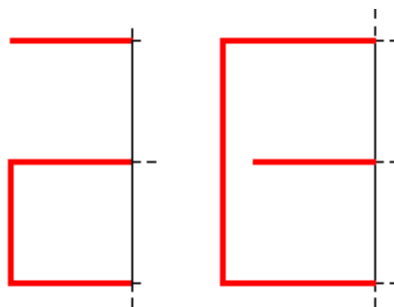


Figura 4.2: Exemplo três estados conectados pela simetria de rotação. A partir do estado da esquerda, chegamos ao estado da direita com uma rotação de um ângulo de $2\pi/3$.

Em termos da nossa identificação para os estados da MT, nós temos, para o exemplo da figura 4.2, que o estado da esquerda é $(1, 2, 2)$ enquanto que o da direita é $(2, 1, 2)$. Vemos então que os estados ligados por esta simetria são obtidos através da rotação dos números que definem um estado da MT.

O que fazemos, na prática, para implementar esta simetria é considerar apenas as contribuições de estados que possuem a ligação conectada à origem da trilha na primeira aresta do conjunto de L arestas consideradas na montagem da MT. Ou seja, consideramos apenas os estados que possuem o número 1 na primeira posição. Desta

forma, no exemplo da figura 4.2, apenas o estado da $(1, 2, 2)$ seria um estado de entrada, e sempre que o estado da $(2, 1, 2)$ for um estado de saída, atribuiremos a contribuição ao estado $(1, 2, 2)$.

A implementação da simetria de rotação diminui a MT em um fator de L . No apêndice A calculamos os elementos de matriz para uma rede $L = 3$, discutimos mais a simetria de rotação e mostramos como ela facilita os cálculos.

Capítulo 5

Resultados Obtidos

Neste capítulo, vamos apresentar os resultados obtidos dos nossos estudos. Na seção (5.1), abordaremos a transição de fase que o sistema apresenta e suas características das ISATs e VISAWs. E na seção (5.2) calculamos a entropia das trilhas no limite de rede cheia (ou seja, com todas as ligações preenchidas).

5.1 Transição de Fase

Para começar, focaremos nas ISATs, modelo descrito na seção (1.2). Os parâmetros que escolhemos variar foram o das colisões e cruzamentos τ^* e a fugacidade z , enquanto que o parâmetro das dobras ω permanece fixo. O primeiro aspecto que procuramos é bem óbvio: gostaríamos de montar o diagrama de fases para diferentes valores de L da rede. O procedimento para este cálculo é bastante simples: após fixarmos o valor de ω , escolhemos um valor de τ^* e procuramos o valor de z que faz com que o $\lambda_1 = 1$.

A largura máxima que conseguimos alcançar nestes cálculos foi $L = 6$, pois, como dito anteriormente, a matriz de transferência aumenta exponencialmente com a largura da rede, e estes cálculos exigem que a matriz seja diagonalizada muitas vezes, o que pode tomar muito tempo e tem um custo computacional muito alto. A tabela 5.1 mostra o número de estados, ou seja, o tamanho da MT considerando a simetria de rotação para diferentes larguras da rede.

L	N_{st}
3	2
4	4
5	10
6	26
7	76
8	232
9	764
10	2620

Tabela 5.1: Tabela com o tamanho da matriz de transferência para diferentes larguras da rede. L é a largura da rede e N_{st} é o tamanho da MT.

Dito isso, começamos nossa análise com o caso flexível ($\omega = 1$). Neste caso particular, a energia associada às dobras é nula, ou seja, não há gasto nem ganho de energia para esta configuração. Além disso, temos que $\tau_c = \tau_x = \tau^*$. Na figura 5.1 vemos o diagrama de fase das ISATs flexíveis para L até 6.

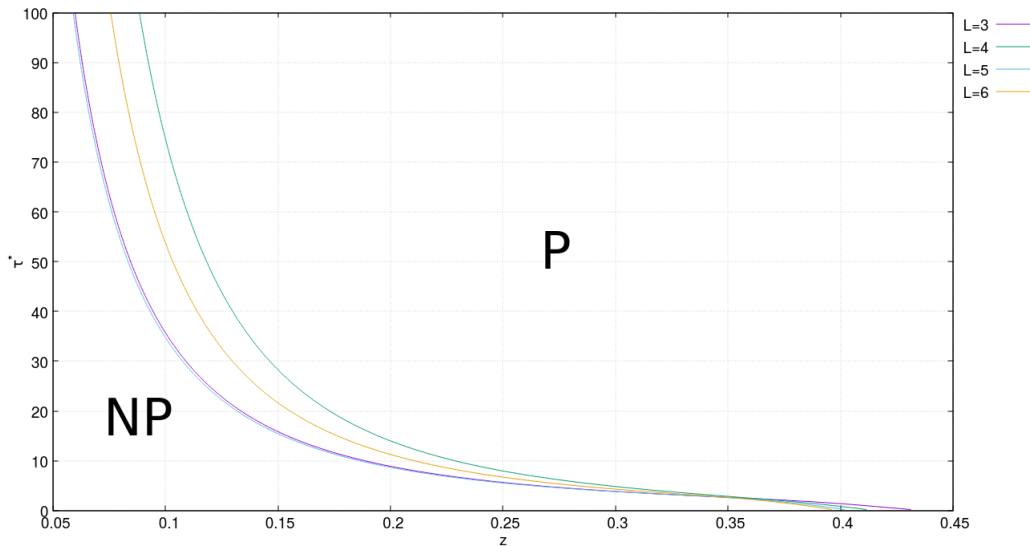


Figura 5.1: Diagrama de fases para ISATs flexíveis. A fase NP está à esquerda do gráfico e a fase P está à direita.

Da figura 5.1, vemos que existe algum efeito de paridade em L . As curvas de L ímpar estão mais próximas, e o mesmo acontece com as curvas de L par. Agora que conhecemos o diagrama de fases, é interessante ver como se comporta o parâmetro de ordem, já que isso nos diz se a transição é de primeira ou de segunda ordem. Então,

calculamos o maior autovalor da MT λ_1 como função de z para um valor fixo de τ^* para as diferentes larguras. A forma que o autovalor corta a linha $\lambda_1 = 1$, que representa a fase não-polimerizada, nos diz se a transição é de primeira ou segunda ordem. A figura mostra 5.2 mostra o resultado do cálculo.

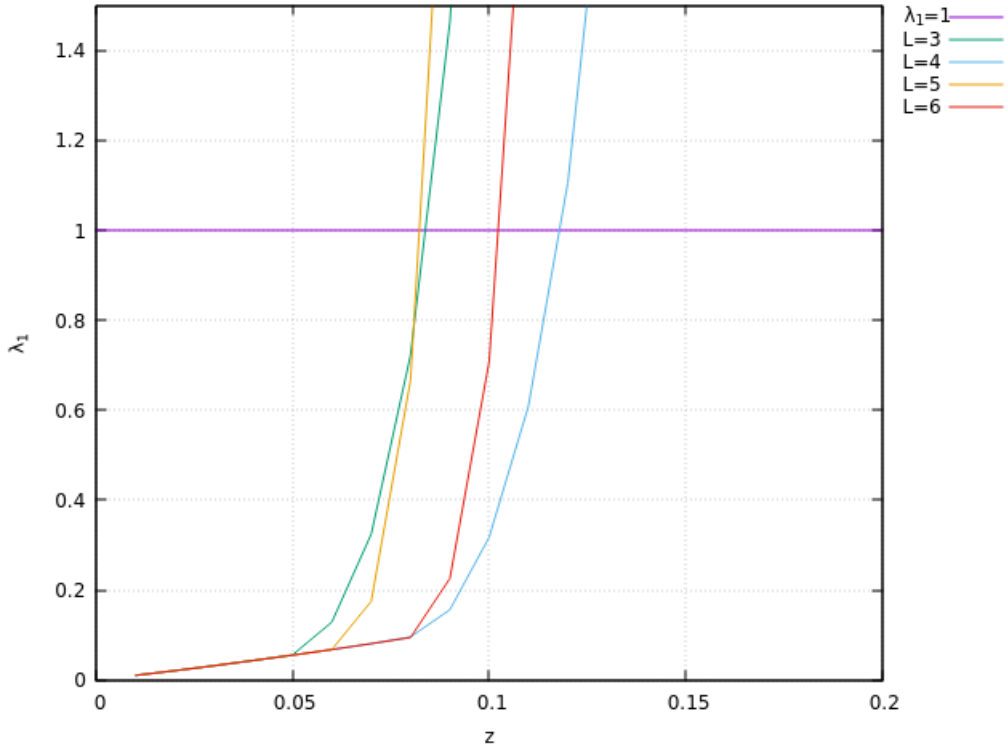


Figura 5.2: Maior autovalor da MT de diferentes larguras como função de z com $\tau^* = 50$ fixo para ISATs flexíveis.

As curvas para todas as larguras cortam a linha $\lambda_1 = 1$ em diferentes inclinações, esta mudança de comportamento causa uma descontinuidade em suas derivadas, e, por consequência, no parâmetro de ordem. Desta forma, vemos que estamos lidando com uma transição descontínua.

Na fase não-polimerizada, temos $\rho_z = 0$, e na fase polimerizada, temos $\rho_z \neq 0$. Calculamos, então, as densidades de ligações por meio de derivadas numéricas e fizemos o gráfico de ρ_z como função de z com ω fixo e escolhemos diferentes valores de τ^* . Os resultados são representados nas figuras 5.3.

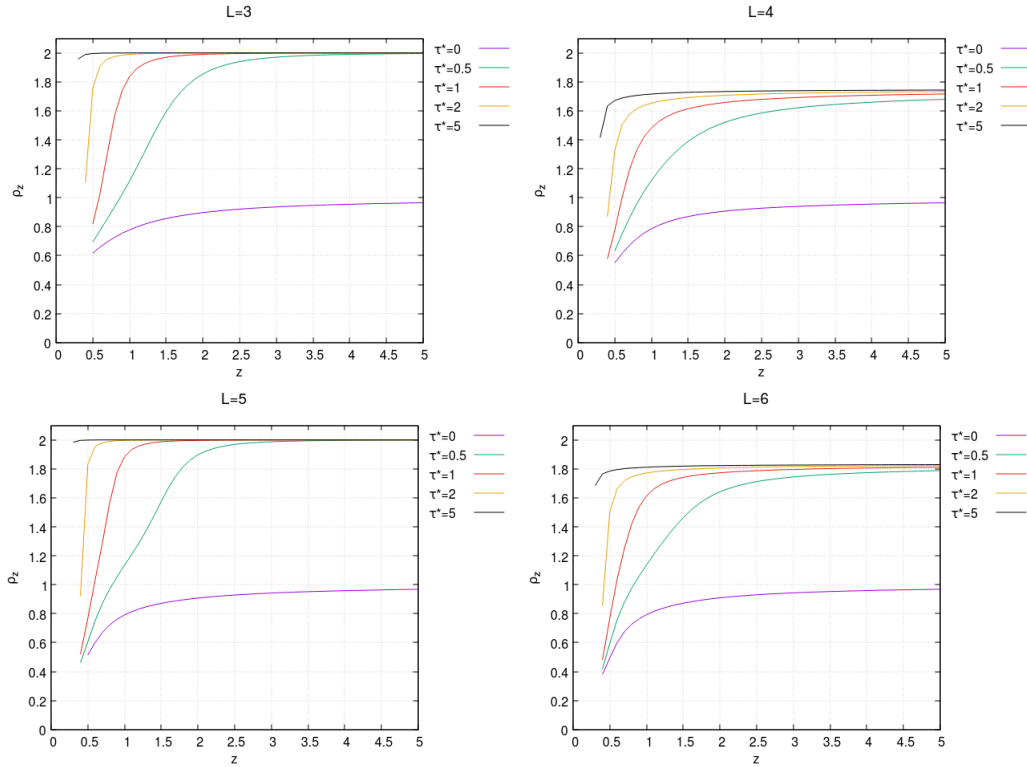


Figura 5.3: Densidade de ligações como função de z para ISATs flexíveis.

Como podemos ver nas figuras mostradas em 5.3, as densidades de ligações apresentam um salto quando passam para a fase polimerizada, confirmando que estamos lidando com uma transição descontínua (de primeira ordem), mas este salto diminui quando aumentamos L para um mesmo valor de τ^* , o que está de acordo com nossas previsões. Vemos que quanto maior o valor de τ^* maior o salto é, isto se dá pois quando aumentamos τ^* , estamos favorecendo colisões e cruzamentos na rede, o que significa que, por sua vez, favorecemos configurações onde o máximo de ligações da rede é preenchido. Percebemos, então, que para larguras ímpares, a densidade de ligações satura em 2, este é, de fato, o valor máximo para esta densidade, e ela representa o limite em que todas as ligações da rede estão preenchidas, a exceção é em $\tau^* = 0$, que proíbe colisões e cruzamentos de acontecerem, e, por isso no máximo uma ligação pode passar por cada sítio da rede. Já para L par, não conseguimos obter $\rho_z = 2$, pois, como a ligação que está conectada na origem da cadeia está sempre presente, não conseguimos abrir pares o suficiente para preencher todos os sítios da rede, de forma que, em cada coluna da rede, há sempre pelo menos uma aresta vazia.

Como a transição é descontínua, a linha que separa as fases é, na verdade, uma linha de coexistência onde as duas fases são estáveis. Calculamos, então, a densidade de ligações na linha de coexistência para os diferentes valores de L , o resultado é mostrado na figura 5.4.

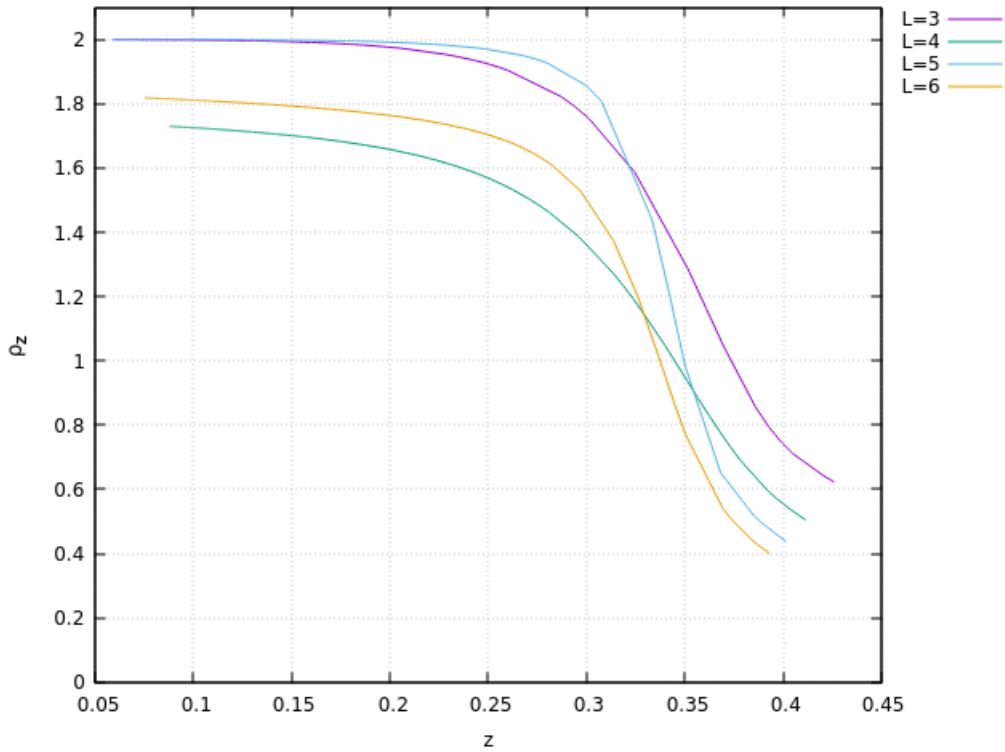


Figura 5.4: Densidade de ligações como função de z para ISATs flexíveis na linha de coexistência.

A densidade de ligações é decrescente com z porque, como mostrado na figura 5.1, valores maiores da fugacidade correspondem a valores menores de τ^* na linha de coexistência, e, apesar de estarmos aumentando a atividade da cadeia quando aumentamos z , estamos desfavorecendo configurações que possuem colisões e cruzamentos, pois estamos, ao mesmo tempo, diminuindo o valor de τ^* , e isto impede que a rede tenha mais ligações, e, portanto, ela vai apresentar uma densidade menor.

As densidades de colisões ρ_c e de cruzamentos ρ_x também são quantidades que valem a pena ser analisadas. Calculamos estas quantidades para diferentes valores de L e diferentes valores de τ^* , como mostram as figuras 5.5.

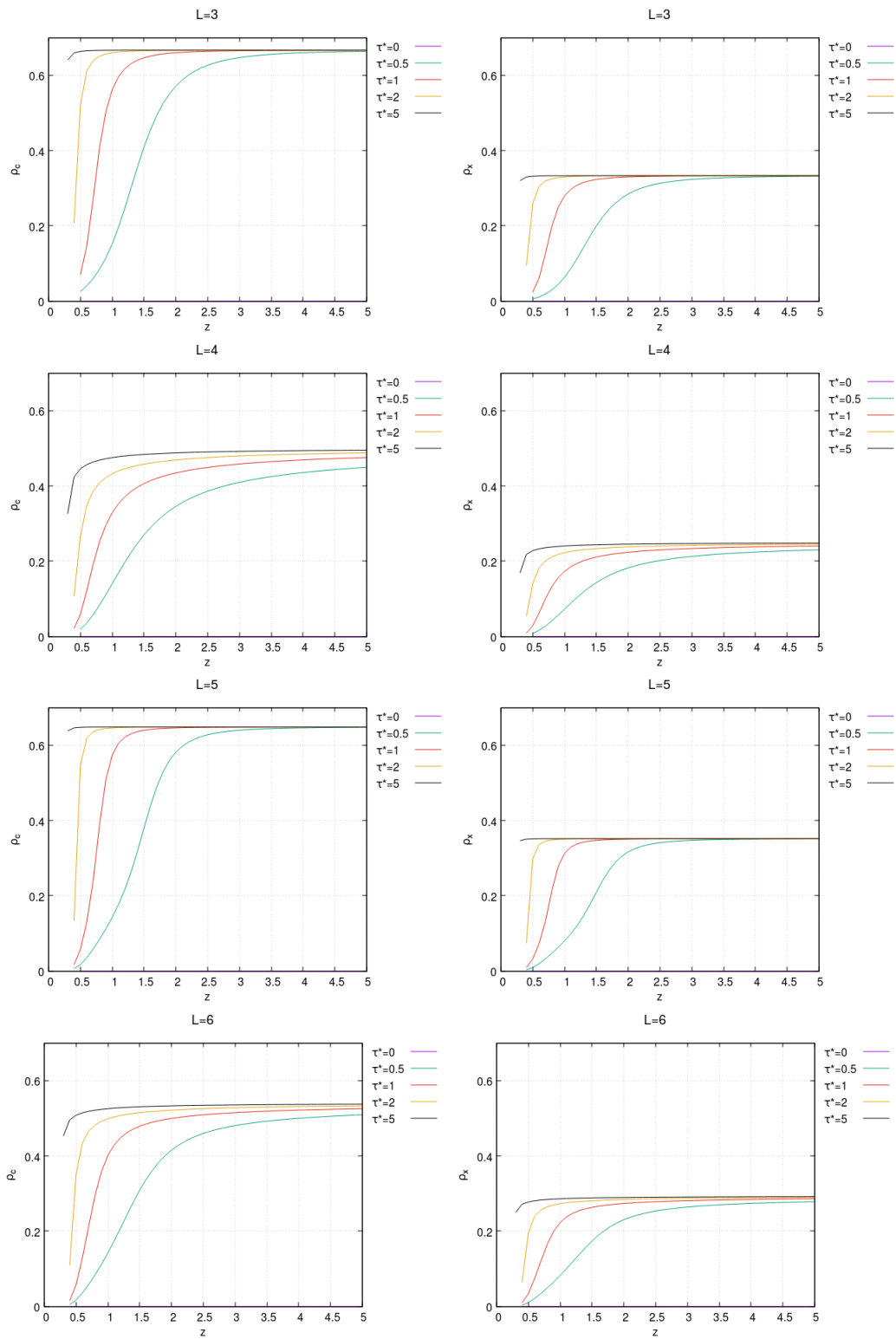


Figura 5.5: Densidade de colisões e cruzamentos como função de z para ISATs flexíveis.

Como era de se esperar, para $\tau^* = 0$ temos $\rho_c = \rho_x = 0$. Por outro lado, notamos que no limite de z grande, a soma das duas densidades se aproximam de 1 para L ímpar. De certa forma, este também é um resultado esperado, já que neste limite temos a rede toda preenchida, e, por isso, todos os sítios necessariamente devem possuir uma colisão ou um cruzamento, mas, é interessante ressaltar que $\rho_c > \rho_x$ em todos os casos, apesar dos pesos estatísticos serem iguais. Isto provavelmente se deve à possibilidade de definirmos dois tipos de colisão num mesmo sítio, como discutido na seção (1.2). Outro fato que pode contribuir para este resultado é que é menos provável obtermos configurações proibidas usando as colisões, por exemplo: uma configuração com todos os sítios sendo cruzamentos é proibida, pois ela fecha um anel na direção vertical, enquanto que uma configuração com todos os sítios sendo colisões não só pode ser válida, como pode ser definida de diferentes formas. E, pelo mesmo argumento utilizado na densidade de ligações ρ_z , é impossível que $\rho_c + \rho_x = 1$ para L par, já que sempre teremos pelo menos um sítio vazio em cada coluna da rede.

Passamos agora para o caso semiflexível ($\omega < 1$). Neste caso, existe uma penalidade para as dobras, e, por definição, $\tau_c < \tau_x$. Na figura 5.6, temos o diagrama de fases para diferentes larguras com $\omega = 0,4$.

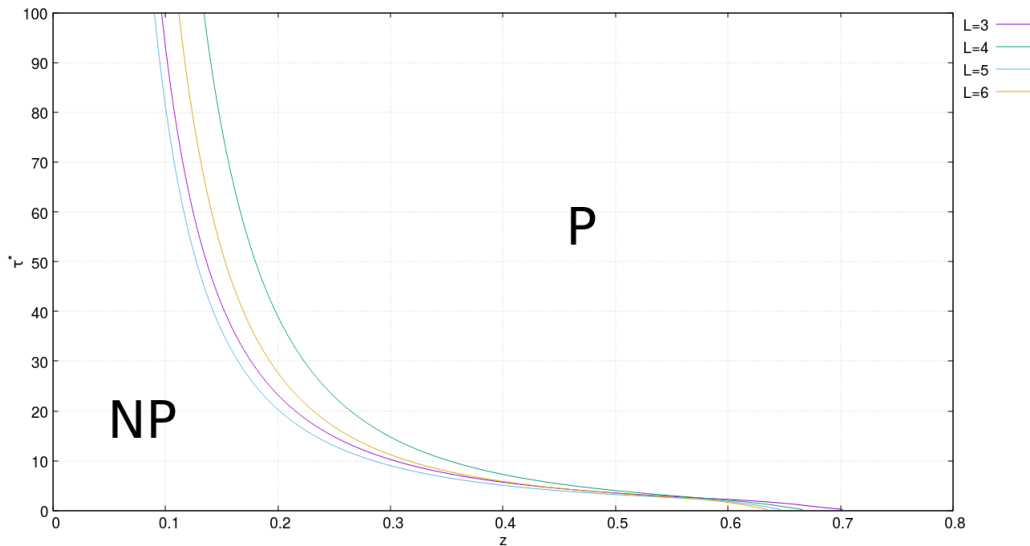


Figura 5.6: Diagrama de fases para ISATs semiflexíveis com $\omega = 0,4$. A fase NP está à esquerda do gráfico e a fase P está à direita.

Podemos ver que o diagrama é qualitativamente parecido com o caso flexível. Cal-

culamos, então, o maior autovalor da MT para as diferentes larguras para entendermos melhor a natureza da transição de fase. O resultado está na figura 5.7.

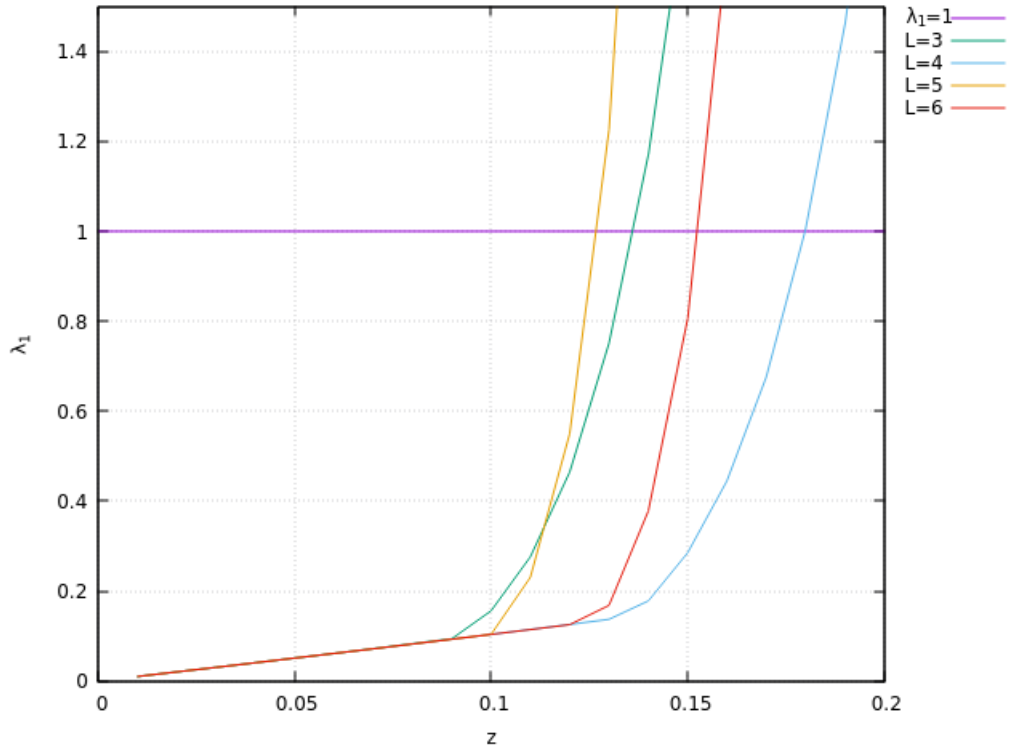


Figura 5.7: Maior autovalor da MT de diferentes larguras como função de z com $\tau^* = 50$ fixo para ISATs semiflexíveis com $\omega = 0, 4$.

Vemos que, assim como no caso flexível, as curvas do maior autovalor cortam a linha da fase não-polymerizada com diferentes inclinações, mostrando que a transição é descontínua. Calculamos, também, a densidade de ligações na fase polymerizada, os resultados são apresentados nas figuras 5.8.

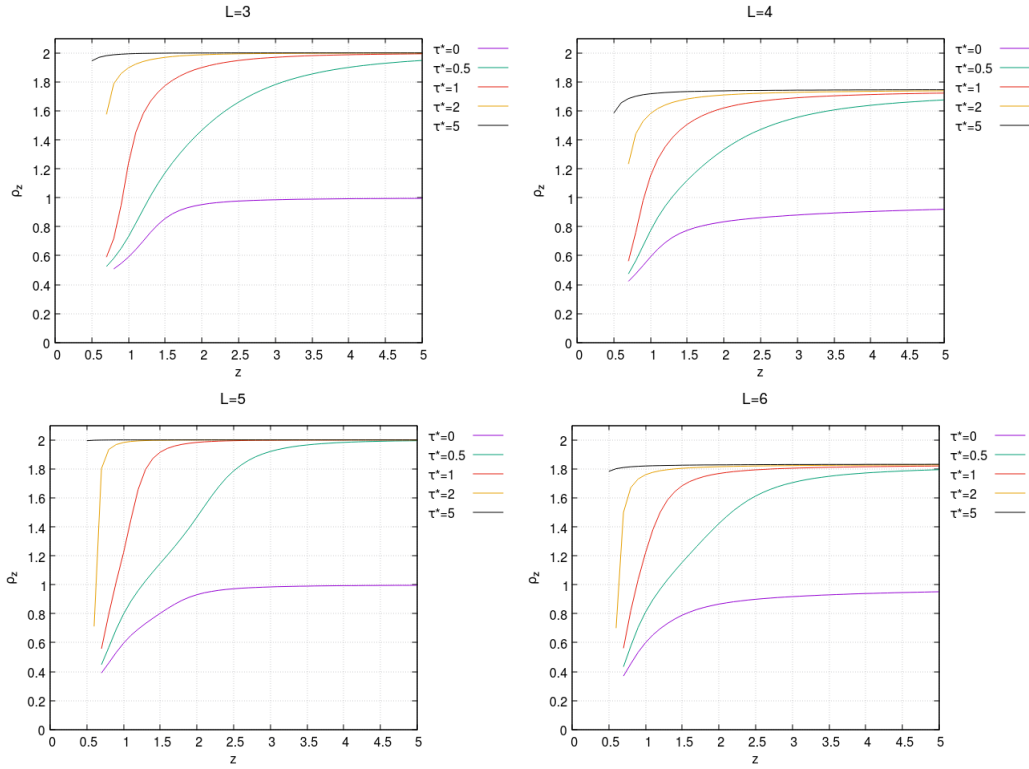


Figura 5.8: Densidade de ligações como função de z para ISATs semiflexíveis com $\omega = 0, 4$.

Notamos também que as densidades apresentam saltos que aumentam de tamanho e acontecem a fugacidades menores conforme τ^* , como era de se esperar. Também está presente o comportamento de saturação da função para larguras pares e ímpares, assim como no caso flexível, os mesmos argumentos cabem neste caso. Da mesma forma, temos a densidade de ligações ao longo da linha de coexistência, como mostrado na figura 5.9.

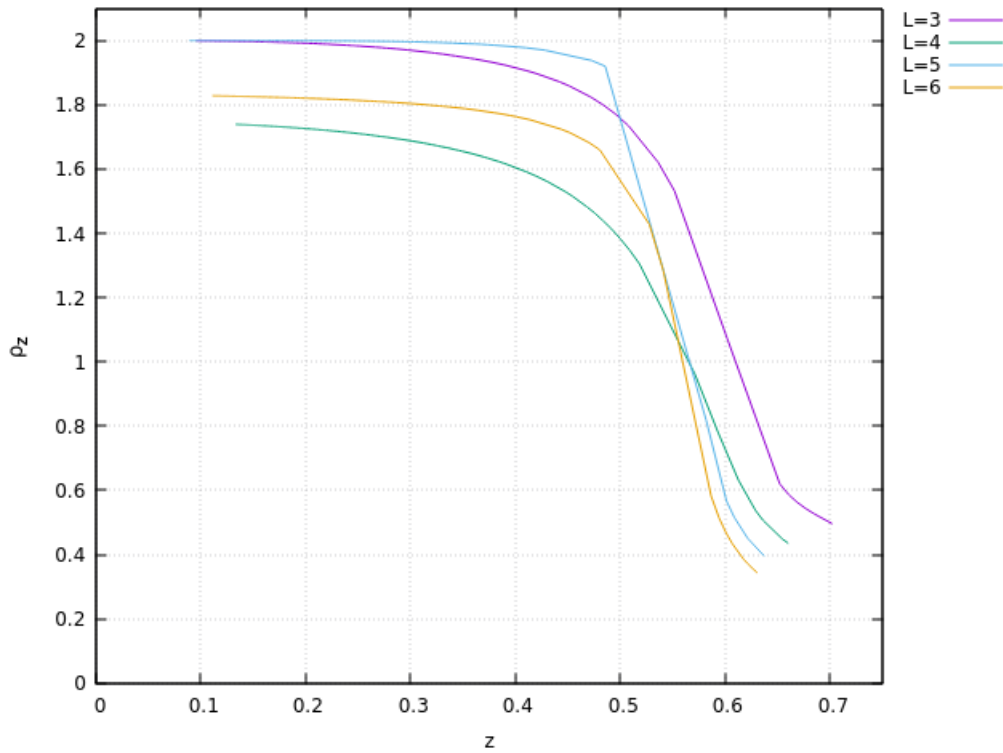


Figura 5.9: Densidade de ligações como função de z para ISATs semiflexíveis com $\omega = 0.4$ na linha de coexistência.

Vamos agora analisar as densidades de colisão e de cruzamentos para o caso semiflexível. Nas figuras 5.10 estão os gráficos de ρ_c e ρ_x como função de z para diferentes larguras.

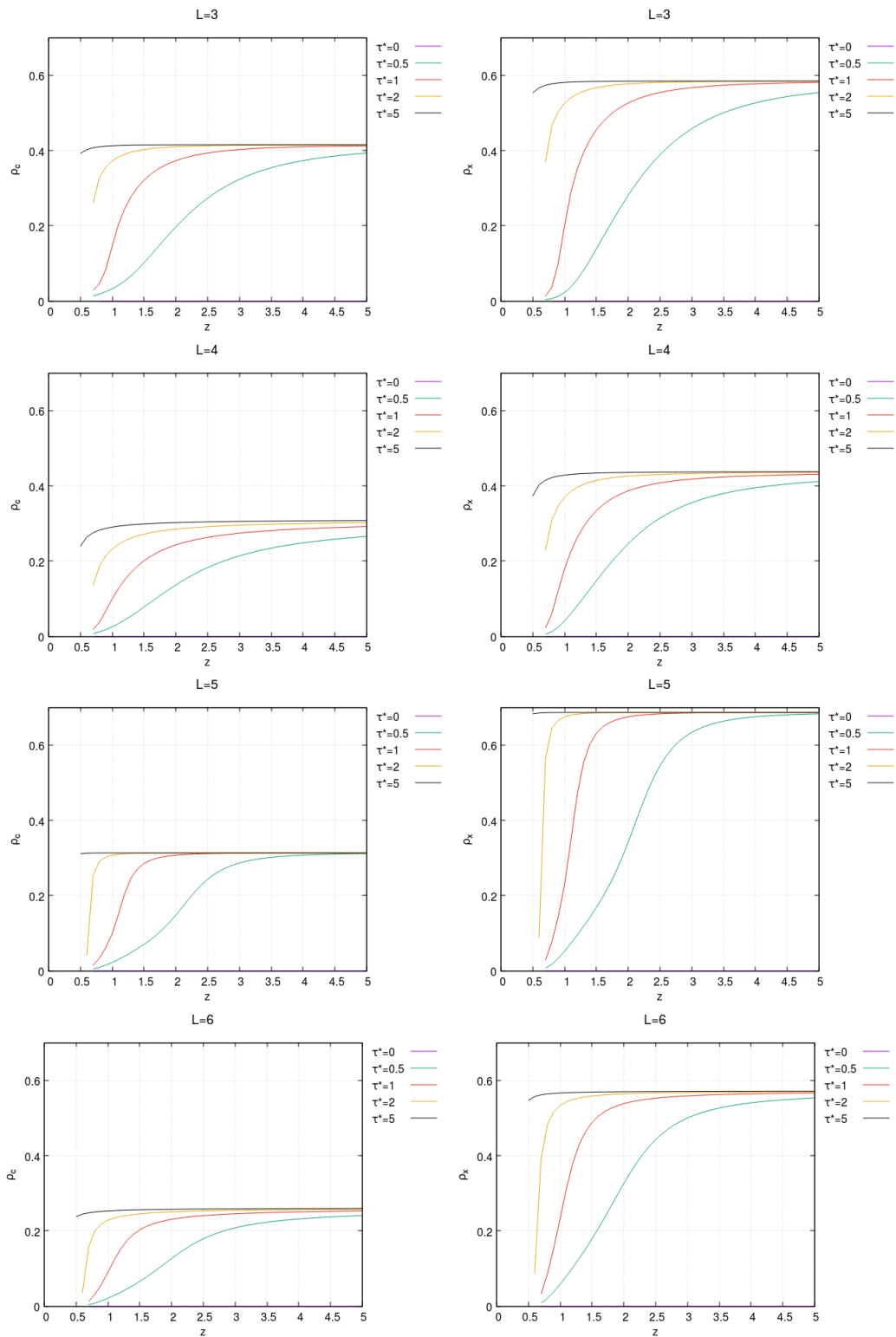


Figura 5.10: Densidade de colisões e cruzamentos como função de z para ISATs semiflexíveis com $\omega = 0, 4$.

Assim como no caso flexível, temos $\rho_c + \rho_x = 1$ para largura ímpares, mas agora temos $\rho_c < \rho_x$, isto se deve pois temos $\tau_c < \tau_x$ nos casos semiflexíveis, ou seja, os cruzamentos são mais favorecidos na trilha. Para larguras pares, as densidades não somam 1, como era de se esperar também neste caso.

Agora, vamos analisar o caso VISAW, também descrito na seção (1.2). Aqui, os cruzamentos são proibidos, de forma que $\tau_x = 0$. Com isso, o número de configurações permitidas é menor, e, é claro, $\rho_x = 0$ em todo o espaço de parâmetros. Estudaremos primeiro as VISAWs flexíveis ($\omega = 1$). Na figura 5.11 vemos o diagrama de fase para larguras até $L = 6$.

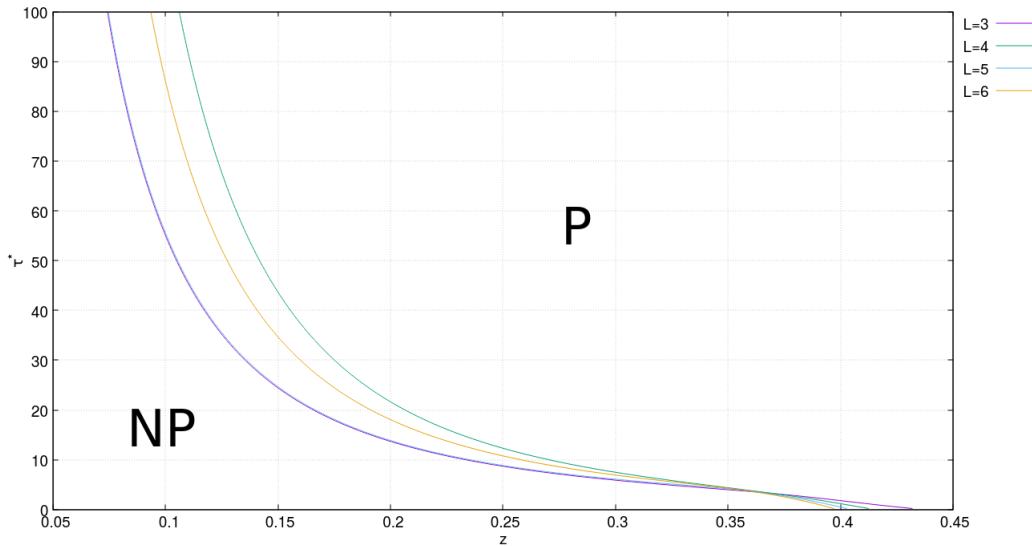


Figura 5.11: Diagrama de fases para VISAWs flexíveis. A fase NP está à esquerda do gráfico e a fase P está à direita.

Novamente, percebemos o efeito de paridade da rede nos resultados. A curva das larguras ímpares estão muito próximas, enquanto que as pares, embora não sejam muito próximas, apresentam, qualitativamente, o mesmo comportamento. Agora, na figura 5.12, estão as curvas do maior autovalor da MT.

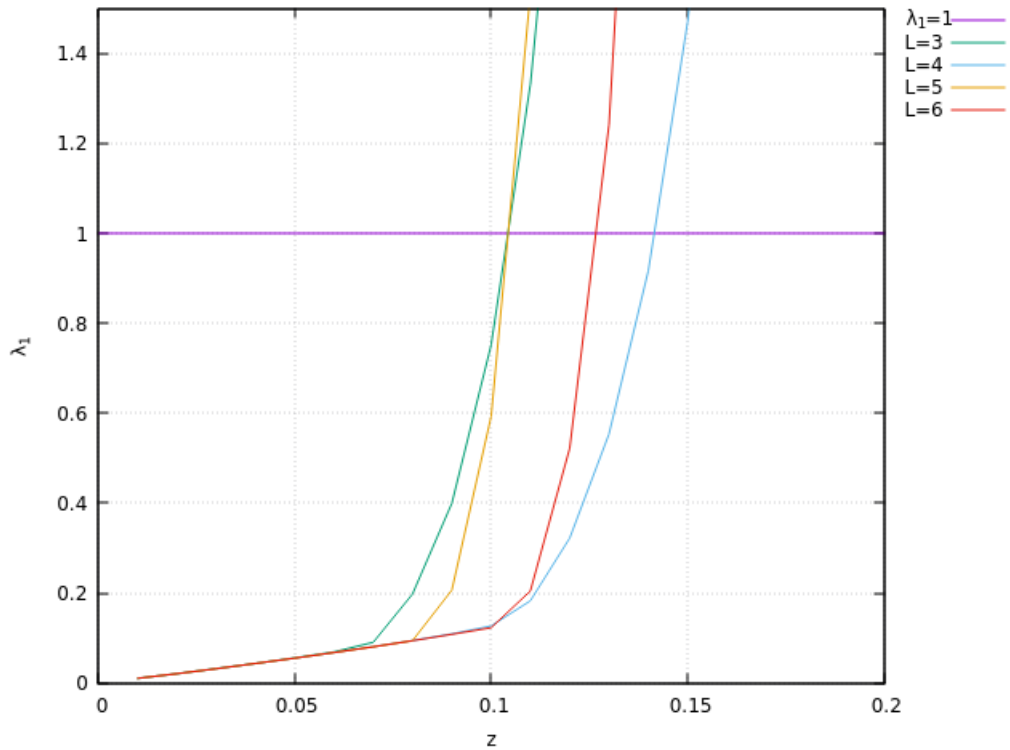


Figura 5.12: Maior autovalor da MT de diferentes larguras como função de z com $\tau^* = 50$ fixo para VISAWs flexíveis.

Notamos, novamente, que a transição é descontínua e acontece com valores da fugacidade cada vez menores quando τ^* aumenta. Desta forma, calculamos a densidade de ligações na fase polimerizada e os resultados estão nas figuras 5.13.

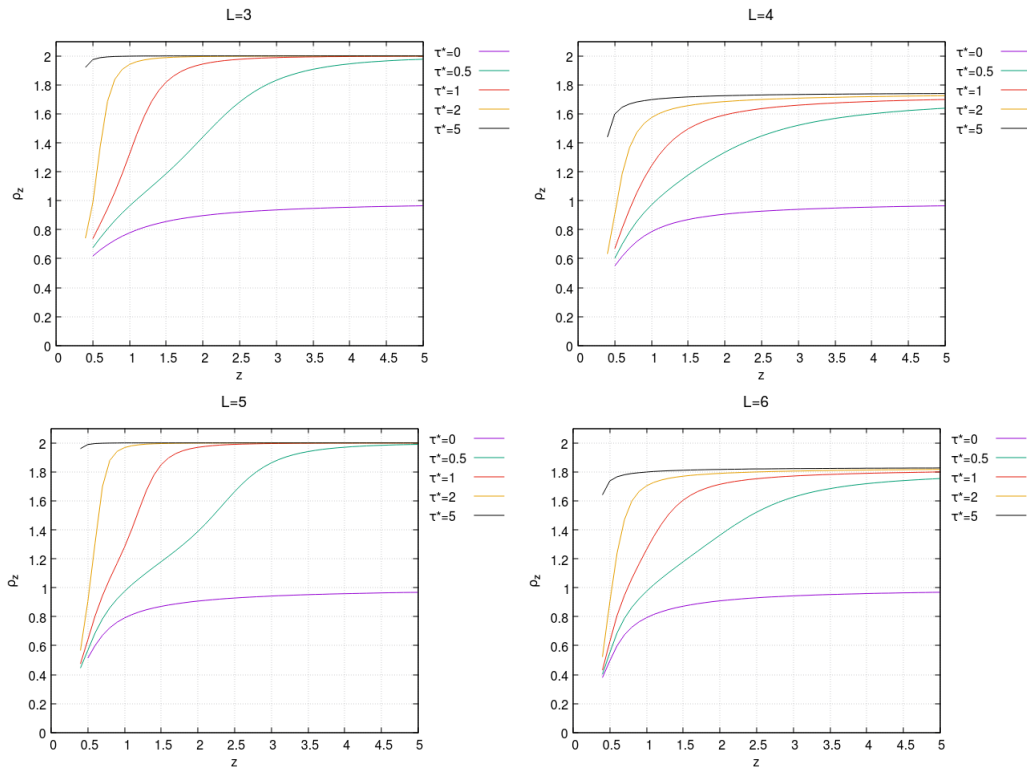


Figura 5.13: Densidade de ligações como função de z para VISAWs flexíveis.

Aqui, também existe comportamento de saturação de $\rho_z = 2$ com $\tau^* > 0$ para larguras ímpares e para larguras pares $\rho_z < 2$ para qualquer valor de z , este comportamento ocorre pelos mesmos motivos descritos nos ISATs. Calculamos também a densidade de ligações na linha de coexistência das duas fases, o resultado segue na figura 5.14.

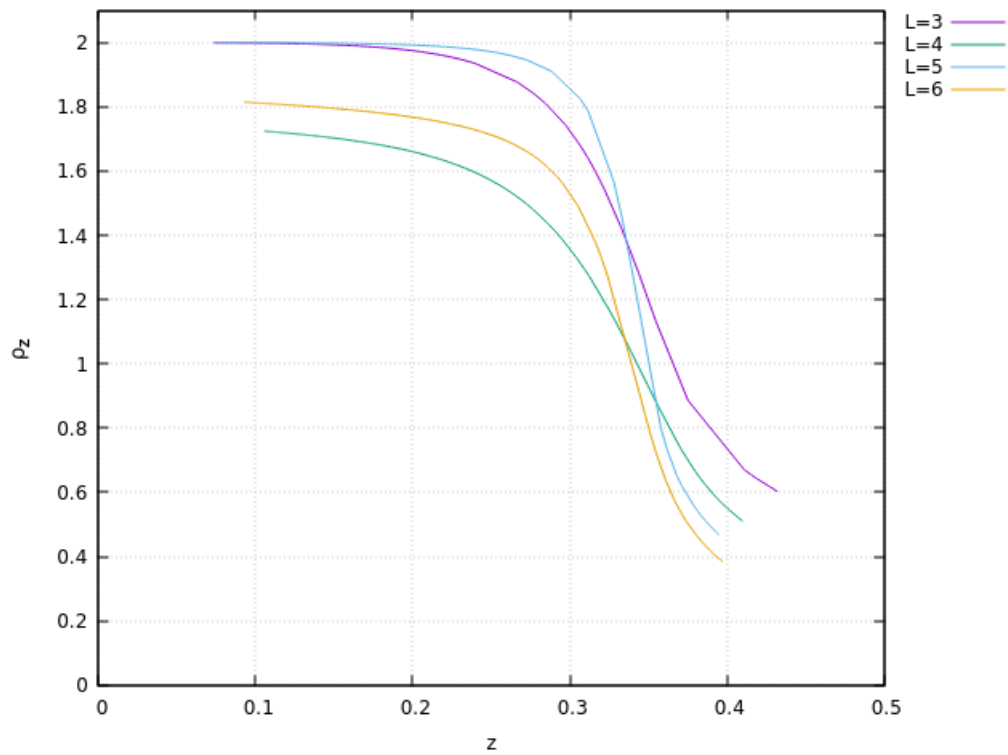


Figura 5.14: Densidade de ligações como função de z para VISAWs flexíveis na linha de coexistência.

E, para finalizar, calculamos a densidade de colisões para as diferentes larguras, os resultados seguem nas figuras 5.15.

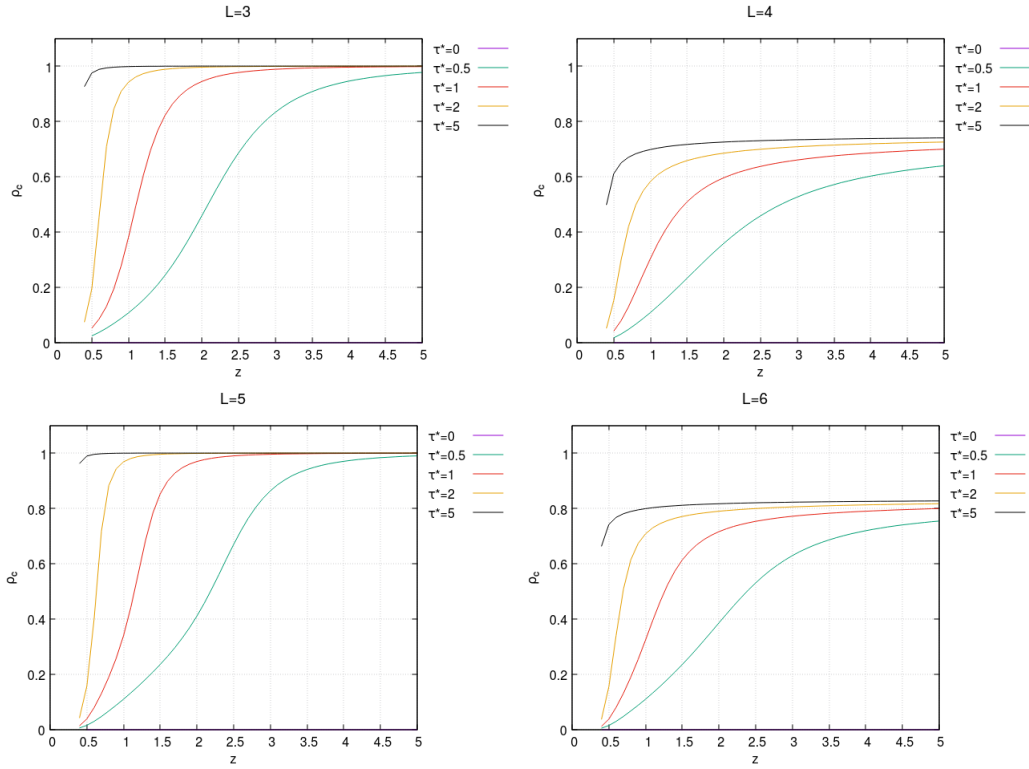


Figura 5.15: Densidade de colisões como função de z para VISAWs flexíveis.

Percebemos agora que, para larguras ímpares, temos $\rho_c \approx 1$ quando a fugacidade é muito grande. Isto ocorre, é claro, porque $\rho_x = 0$ e este é o limite de rede cheia. E, para larguras pares, como esperávamos, temos $\rho_c < 1$ nesse limite.

Vamos estudar agora VISAWs semiflexíveis. Aqui, também escolhemos $\omega = 0, 4$, para que possamos comparar com os outros resultados. Primeiro, apresentamos na figura 5.16 o diagrama de fase para diferentes larguras.

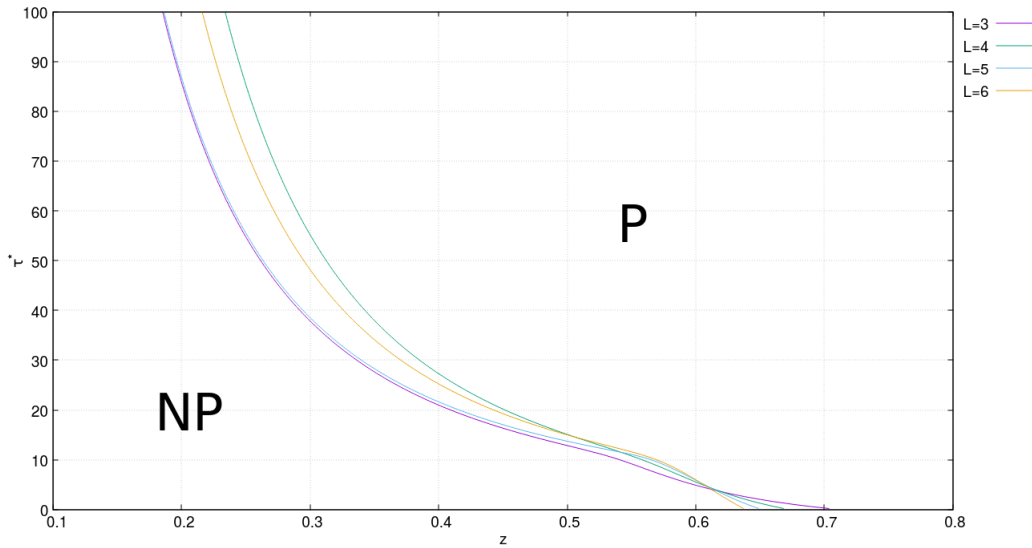


Figura 5.16: Diagrama de fases para VISAWs semiflexíveis com $\omega = 0,4$. A fase NP está à esquerda do gráfico e a fase P está à direita.

Podemos notar que o comportamento é qualitativamente parecido com os outros casos estudados, de forma que a proibição de cruzamentos não implica em uma mudança de comportamento mais drástica. Vemos também que, para valores próximos a $z = 0,62$ e $\tau^* = 5$, as curvas se cruzam, este é um indício que neste ponto ocorre uma transição de fases no limite bidimensional $L \rightarrow \infty$, pois todas as larguras consideradas apresentam uma transição nesta vizinhança. Na figura 5.17, temos o maior autovalor da MT para diferentes larguras da rede.

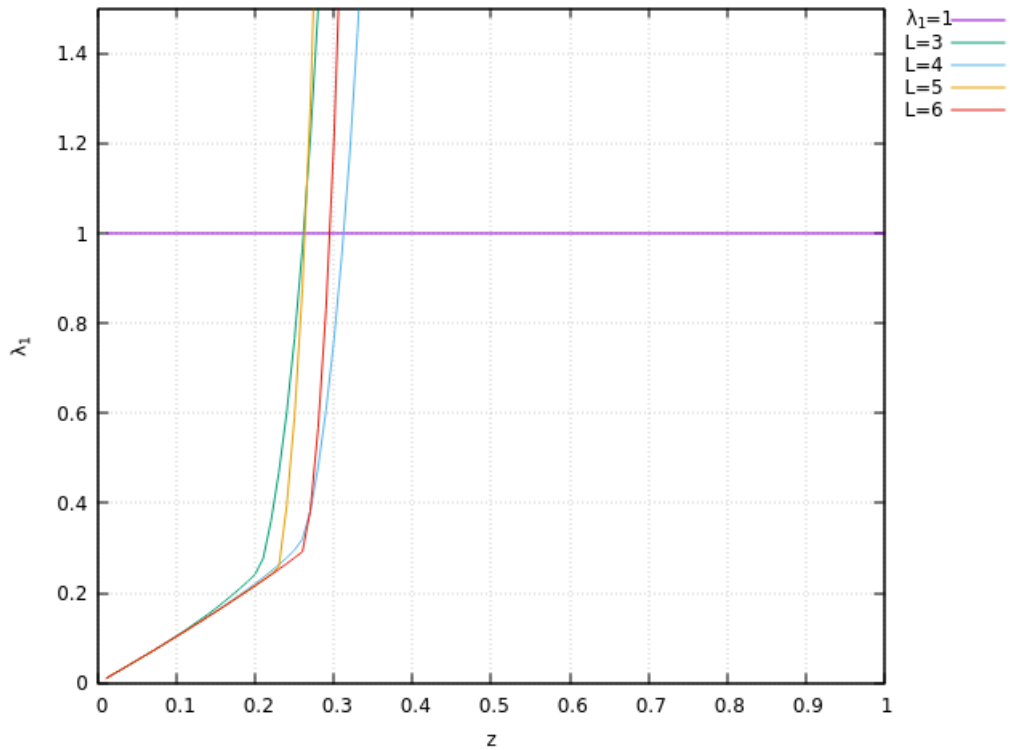


Figura 5.17: Maior autovalor da MT de diferentes larguras como função de z com $\tau^* = 50$ fixo para VISAWs semiflexíveis com $\omega = 0, 4$.

A transição também é descontínua neste caso. A seguir, calculamos a densidade de ligações por sítio na fase polimerizada, os resultados estão nas figuras 5.18.

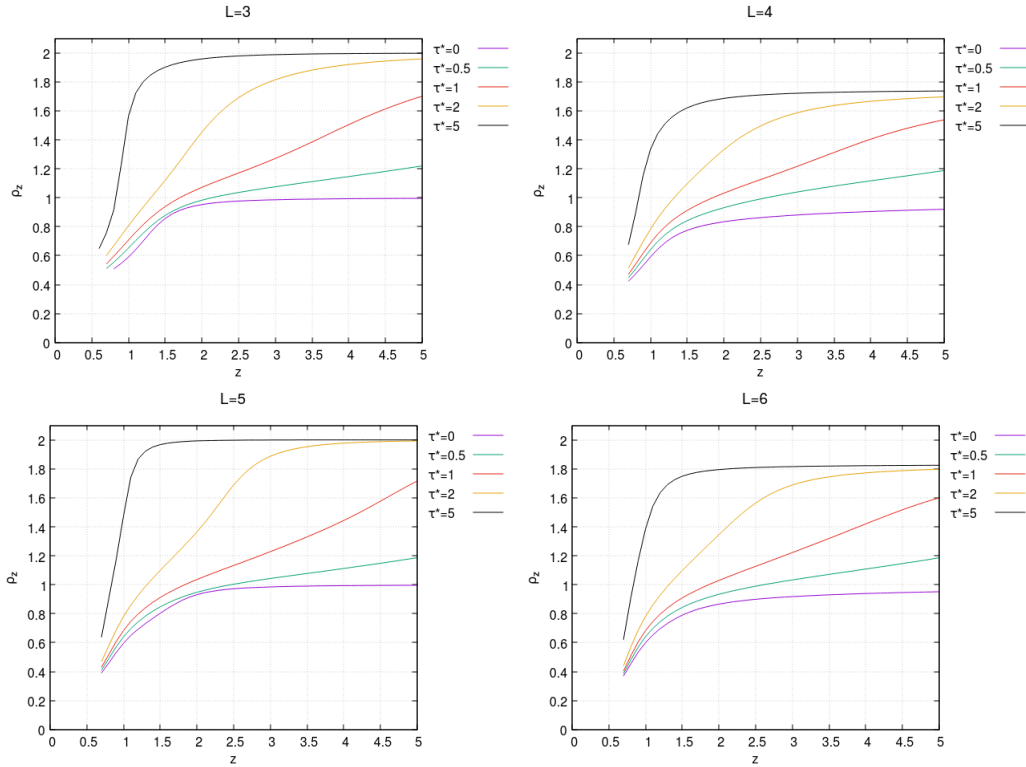


Figura 5.18: Densidade de ligações como função de z para VISAWs semiflexíveis com $\omega = 0, 4$.

Aqui, percebemos novamente que quanto maior é τ^* , maior é o salto da densidade, e vemos também o mesmo comportamento de saturação para larguras pares e ímpares, com a diferença de que neste caso, os menores valores de τ^* demoram mais para saturar, ou seja, precisam de uma fugacidade maior para atingir a saturação. Isto se dá, principalmente, por dois motivos: o primeiro é a proibição de cruzamentos, esta escolha dificulta as configurações de rede cheia, e o segundo é a semiflexibilidade do modelo, pois como $\tau_c = \omega^2 \tau^*$ e $\omega < 1$, não estamos favorecendo a ocorrência de colisões, que agora é a única possibilidade para obter a rede toda preenchida por ligações.

Seguindo em frente, agora temos as densidades de ligações na linha de coexistência, mostrada na figura 5.19.

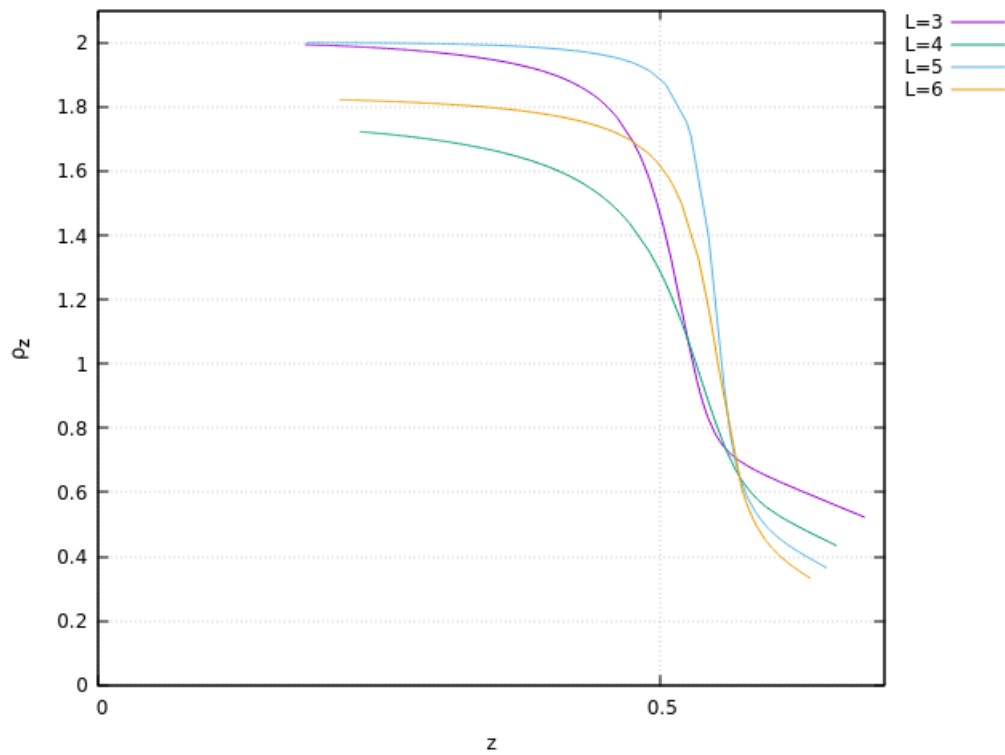


Figura 5.19: Densidade de ligações como função de z para VISAWs semiflexíveis com $\omega = 0,4$ na linha de coexistência.

Neste caso, o resultado é bastante parecido com os outros resultados aqui apresentados. Finalmente, nas figuras 5.20 temos as densidades de colisões para diferentes larguras.

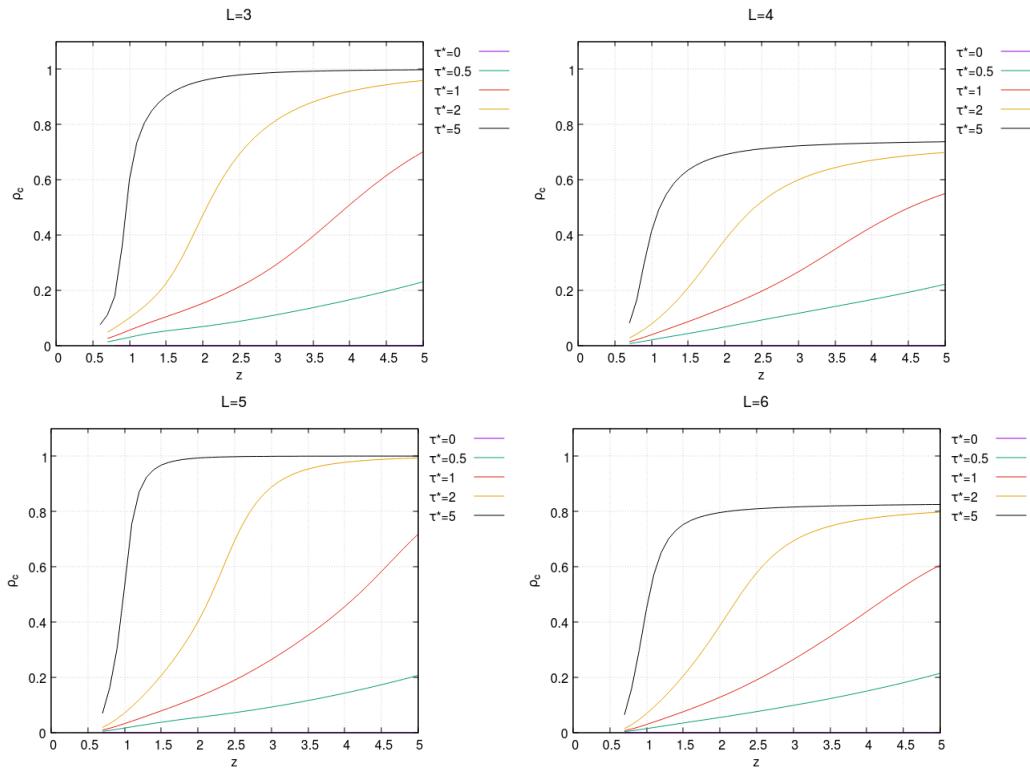


Figura 5.20: Densidade de colisões como função de z para VISAWs semiflexíveis com $\omega = 0, 4$.

Observamos o mesmo comportamento no caso semiflexível que no caso flexível. As densidades de colisões saturam em $\rho_c = 1$ para larguras ímpares e, para as larguras pares, temos $\rho_c < 1$ pois não é possível preencher todas as ligações, como dito anteriormente.

5.2 Entropia de uma Cadeia na Rede Cheia

Agora, estudaremos outro aspecto das trilhas em tiras de largura L . Nos restringiremos ao limite de rede cheia, ou seja, um limite em que todas as arestas da rede estão ocupadas por uma ligação da trilha. Este limite corresponde a $z \rightarrow \infty$ do modelo mais geral. Este caso é análogo ao problema dos caminhos eulerianos em grafos [21], conceito proposto pelo célebre matemático Leonard Euler. Não podemos confundir nosso tema de estudo com caminhadas hamiltonianas, que são caminhadas que passam por todos os sítios da rede [21], já que não necessariamente uma caminhada que passa por todos os *sítios* de uma rede passa por todas as *arestas*. Um exemplo da diferença é mostrado na figura 5.21.

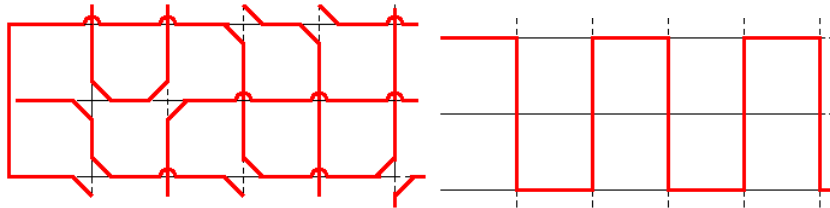


Figura 5.21: a) Uma rede de $L = 3$ com todas as arestas preenchidas com ligações da trilha. b) Um caminho hamiltoniano atravessando uma tira $L = 3$.

Vamos nos restringir também a estudar apenas as redes de largura ímpar. Em redes de largura par há pelo menos uma aresta sem ligações e, dadas as condições de contorno que adotamos, não é possível abrir pares por conta da ligação conectada à origem da trilha. Isto causa uma frustração e nos impede de obter bons resultados. Mas, como nosso objetivo é obter informações do limite bidimensional $L \rightarrow \infty$, esta escolha não irá afetar nossos estudos.

Agora, não estamos mais interessados em identificar onde ocorre a transição de fase do sistema pois ele já está na fase polimerizada, com a densidade de ligações alcançando seu valor máximo (igual a 2) e a densidade de dobras que não estão presentes em colisões alcançando seu valor mínimo, ou seja, zero. A densidade de colisões e cruzamentos não é um cálculo trivial de se fazer, mas é certo que sua soma deve se igualar a um, já que em todos os sítios ocorre uma colisão ou um cruzamento.

Vamos assumir também o limite de altas temperaturas $T \rightarrow \infty$. Neste limite, todos os pesos de Boltzmann do sistema são iguais a 1 e o problema se torna atérmico. A

fugacidade, entretanto, continua sendo infinita pois estamos lidando com o problema com o potencial químico $\mu \rightarrow \infty$ e com $\mu/k_B T \rightarrow \infty$. Esta escolha equivale também a considerar que todas as configurações da trilha possuem a mesma energia. Calculamos, então, a função de partição configuracional Z do sistema

$$Z = \sum_{N_c, N_x} \Gamma(N_c, N_x) \quad (5.1)$$

onde N_c e N_x são os números de colisões e cruzamentos da trilha, respectivamente e $\Gamma(N_c, N_x)$ é o número de possíveis configurações da trilha com N_c colisões e N_x cruzamentos.

Usando o método de matriz de transferência, quando diagonalizamos a matriz, estamos lidando com a sua entropia. Nesse caso, a entropia por sítio tem a forma

$$s = \frac{\ln \lambda_1}{L}. \quad (5.2)$$

Obviamente, agora temos um número menor de estados quando comparamos com o caso mais geral do problema, discutido anteriormente, e por isso podemos chegar a larguras maiores em nossos cálculos computacionais. Considerando apenas a simetria de rotação, o número de estados é bem definido para os casos de trilhas e VISAWs. Para trilhas, temos

$$N_{s_t} = \frac{(L-1)!}{2^{\frac{L-1}{2}} \left(\frac{L-1}{2}\right)!}. \quad (5.3)$$

Enquanto que o número de estados para VISAWs é

$$N_{s_v} = \frac{(L-1)!}{\left(\frac{L-1}{2}\right)! \left(\frac{L+1}{2}\right)!}. \quad (5.4)$$

O número de estados para as VISAWs usando apenas a simetria de rotação correspondem aos números de Catalan [22]. Os números de Catalan aparecem em diversos problemas combinatórios e, neste caso, nosso problema se equivale ao de conectar $2n$ pontos numa linha por n arcos que não se interceptam.

No limite de rede cheia, é possível aplicar outro tipo de simetria: a de reflexão. Esta simetria consiste em refletir os outros $L-1$ sítios da rede, já que a primeira aresta possui a ligação que está conectada à origem da trilha. Alguns destes estados possuem “parceiros” de simetria e outros não, ou seja, alguns estados são conectados por esta

simetria enquanto que outros estados são eles mesmo quando refletidos. Um exemplo dos dois casos é mostrado nas figuras 5.22 e 5.23. Ao aplicarmos esta simetria, ficamos com um pouco mais que a metade de estados.

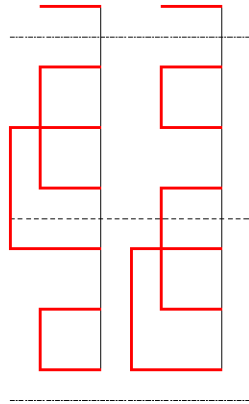


Figura 5.22: Estados correspondentes pela simetria de reflexão.

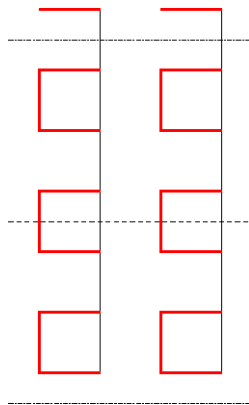


Figura 5.23: Estado que corresponde a si mesmo na simetria de reflexão.

Entretanto, não existe (ou pelo menos, não encontramos) uma fórmula para o número de estados aplicando a simetria de reflexão no limite de rede cheia, este é um cálculo feito pelo computador quando executamos o programa.

O cálculo foi feito para o modelo de trilhas e VISAWs, e os resultados são mostrados nas tabelas abaixo, assim como o número de estados correspondente a cada largura (incluindo as simetrias de rotação e reflexão).

L	N_{sts}	$s(L)$
3	1	1,030347484452
5	3	1,057881901188
7	11	1,065353136106
9	65	1,068452836049
11	513	1,070038316268
13	5363	1,070958667649
15	68219	1,071540658760

Tabela 5.2: Tabela com número de estados (N_{sts}) e a entropia por sítio para trilhas.

L	N_{vs}	$s(L)$
5	2	0,5883003223911
7	4	0,5857779294273
9	10	0,5847321993961
11	26	0,5842010770296
13	76	0,5838950531140
15	232	0,583702844403
17	750	0,583574299029
19	2494	0,583484122983
21	8524	0,583418439579

Tabela 5.3: Tabela com número de estados (N_{vs}) e a entropia por sítio para VISAWs.

Para obter informações sobre a entropia neste limite de rede cheia para $L \rightarrow \infty$, devemos aplicar um método de *finite-size scaling* (fss) [23]. Temos valores de $s(L)$ e eles devem tender a um certo valor s para $L \rightarrow \infty$, então, definimos uma função $f(1/L)$ tal que

$$s(L) = s + f(1/L). \quad (5.5)$$

Em geral, usamos esta técnica quando estamos próximos da criticalidade dos modelos, onde a função $f(x)$ em geral não é analítica e os cálculos podem ser bastante complicados, mas, como já foi mencionado antes, este não é o nosso caso [23].

Aqui, podemos considerar a função $f(x)$ analítica, e então a expandimos em torno de $x = 0$, que corresponde a $L \rightarrow \infty$

$$f(x) = C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 + \dots \quad (5.6)$$

Caso as condições de contorno fossem fechadas na direção transversal, por exemplo, a entropia teria uma contribuição proporcional ao perímetro da rede e outra proporcional à área da rede, ou seja, $S = sLM + s_s M + \dots$, mas, com condições de contorno periódicas, o termo proporcional à superfície (ou seja, do perímetro) é nulo. Portanto, temos que $C_1 = 0$. Devemos, então, ajustar a função $f(x)$ aos nossos resultados para encontrarmos os valores de s e dos coeficientes.

O procedimento que adotamos consiste em escolher um número N_t de valores da entropia para larguras sucessivas e escolher N_t coeficientes s, C_2, \dots, C_{N_t} de tal maneira que reproduza os resultados para a entropia. A estimativa para a entropia desse ajuste é o coeficiente s e as correções de largura finita são dadas pelos demais coeficientes.

Desta forma, devemos escolher o número de termos de nossa expansão da fss. Não existe um valor “certo” para esta escolha, e como temos a entropia de trilhas para sete larguras diferentes, podemos adotar N_t entre 2 e 7. Vamos adotar aqui $N_t = 3$ e nossa escolha se dá com base na regularidade dos coeficientes encontrados conforme variamos L . Aqui, vale comentar que as extrapolações envolvendo larguras maiores são mais confiáveis, pois os valores de $s(L)$ estão mais próximos do regime assintótico.

Desta forma, o ajuste corresponde a considerar três resultados diferentes de $s(L)$, com valores sucessivos de L , mostrados na tabela 5.2. Por exemplo, para o caso das trilhas, consideramos primeiro os valores de $L = 3, 5, 7$ e montamos o seguinte sistema de equações

$$\begin{aligned} s(3) &= s + \frac{A}{3^2} + \frac{B}{3^3} \\ s(5) &= s + \frac{A}{5^2} + \frac{B}{5^3} \\ s(7) &= s + \frac{A}{7^2} + \frac{B}{7^3} \end{aligned}$$

Substituindo o valor de $s(L)$ nas equações acima, temos um sistema de equações lineares para resolver. É possível resolvê-las com o método de Gauss-Seidel, por exemplo. Na tabela 5.4 temos os valores dos coeficientes que resolvem o sistema.

s	1.0730419372308808
A	-0,37112714014782833
B	-0,039368804565448327

Tabela 5.4: Tabela com os resultados da fss de trilhas com $L = 3, 5, 7$.

O que devemos fazer em seguida é usar outros pontos com valores de L diferentes para resolver o sistema com os devidos valores de $s(L)$. Para $L = 5, 7, 9$, o resultado é mostrado na tabela 5.5.

s	1,0732446652350098
A	-0,39322449259790737
B	0,045776957168800071

Tabela 5.5: Tabela com os resultados da fss de trilhas com $L = 5, 7, 9$.

Devemos, então, continuar com o cálculo até onde nossos dados permitirem. O próximo passo é considerar as larguras $L = 7, 9, 11$ 5.6.

s	1,0733004151742116
A	-0,40398423086384316
B	0,10197289588415369

Tabela 5.6: Tabela com os resultados da fss de trilhas com $L = 7, 9, 11$.

Naturalmente, passamos a considerar agora as larguras $L = 9, 11, 13$, e o resultado da extrapolação se encontra na tabela 5.7.

s	1,0733193651528012
A	-0,40968817441931610
B	0,13949385349158361

Tabela 5.7: Tabela com os resultados da fss de trilhas com $L = 9, 11, 13$.

E, para finalizar, extrapolamos os resultados para as larguras $L = 11, 13, 15$, que estão na tabela 5.8.

s	1,0733280019714009
A	-0,41342791687290686
B	0,16913541492512610

Tabela 5.8: Tabela com os resultados da fss de trilhas com $L = 11, 13, 15$.

Note que os valores extrapolados são monotônicos, o que nos dá alguma segurança nos resultados. Desta forma, olhando para as extrapolações das larguras maiores e nos respectivos valores de s das tabelas 5.7 e 5.8, nossa estimativa para a entropia no limite $L \rightarrow \infty$ é $s = 1,0733 \pm 0,0001$. Na figura 5.24, mostramos um gráfico obtido usando a extrapolação com as maiores larguras (tabela 5.8) em comparação com os valores encontrados em nossos cálculos e com o valor de nossa estimativa.

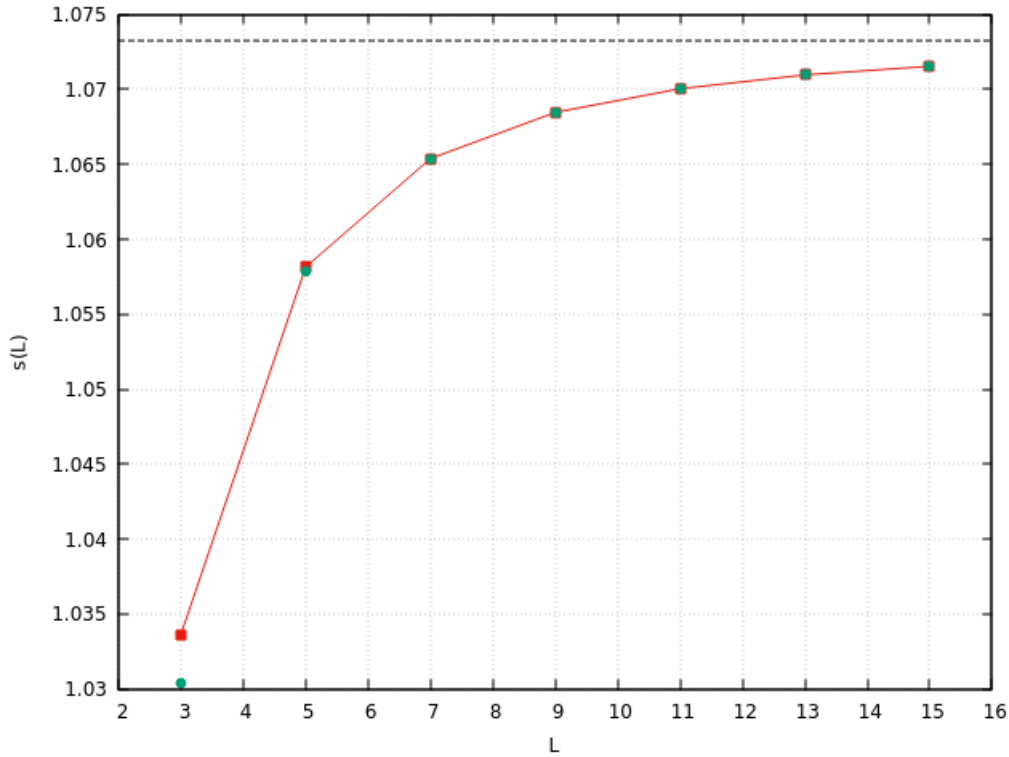


Figura 5.24: A linha vermelha com quadrados representa a extrapolação feita com as maiores larguras, os círculos verdes são os resultados obtidos através do cálculo usando a MT e a linha tracejada preta é nossa estimativa.

Entretanto, ao se tratar de VISAWs, alguns estudos prévios com resultados analíticos podem nos guiar quando aplicamos a técnica de *finite-size scaling*. Em conversas parti-

culares com Professor Doutor Thomas Prellberg, notamos que é possível mapear nosso modelo de VISAWs em caminhadas hamiltonianas na rede de Manhattan [21, 24–27], onde já conhecemos o valor exato da entropia no limite $L \rightarrow \infty$, que corresponde a

$$s = \frac{G}{2\pi} = 0,5831218080616... \quad (5.7)$$

onde $G = 0,91596559417721901505...$ é a constante de Catalan.

Nosso intuito é aplicar o mesmo processo de fss feito em trilhas nos resultados de VISAWs apresentados na tabela 5.3. Aqui, também escolhemos fazer a extrapolação com três pontos, e, portanto, conseguimos fazer sete extrapolações, que estão representadas nas tabelas 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15.

s	0,58311698852109306
A	0,13239299854989556
B	-0,014048258997780923

Tabela 5.9: Tabela com os resultados da fss de VISAWs com $L = 5, 7, 9$.

s	0,58311998426106604
A	0,13181482073509720
B	-0,011028553104948283

Tabela 5.10: Tabela com os resultados da fss de VISAWs com $L = 7, 9, 11$.

s	0,58312097726667267
A	0,13151592604753395
B	-0,0090624020040339023

Tabela 5.11: Tabela com os resultados da fss de VISAWs com $L = 9, 11, 13$.

s	0,58312137822665888
A	0,13134231037346936
B	-0,0076863073310784649

Tabela 5.12: Tabela com os resultados da fss de VISAWs com $L = 11, 13, 15$.

s	0,58312156416344585
A	0,131232793605986551
B	-0,0066710924746167903

Tabela 5.13: Tabela com os resultados da fss de VISAWs com $L = 13, 15, 17$.

s	0,58312165965700169
A	0,13115935906152446
B	-0,0058918650587383306

Tabela 5.14: Tabela com os resultados da fss de VISAWs com $L = 15, 17, 19$.

s	0,58312171268911051
A	0,13110775881961220
B	-0,0052752076970162915

Tabela 5.15: Tabela com os resultados da fss de VISAWs com $L = 17, 19, 21$.

Da mesma forma que fizemos com trilhas, analisamos as extrapolações de larguras mais altas, apresentadas nas tabelas 5.14 e 5.15, e, usando os respectivos valores de s , nossa estimativa para a entropia no limite bidimensional é $s = 0,58312171 \pm 0,00000006$. Note que este valor exato de s da equação 5.7 está dentro do intervalo. Conseguimos fazer uma estimativa mais precisa neste caso pois fomos capazes de calcular a entropia para larguras maiores, além disso, o comportamento das extrapolações foram mais regulares nas VISAWs. Da mesma forma que fizemos para trilhas, na figura 5.25 mostramos um gráfico obtido usando a extrapolação com as maiores larguras (tabela 5.15) em comparação com os valores encontrados em nossos cálculos e com o valor do resultado exato.

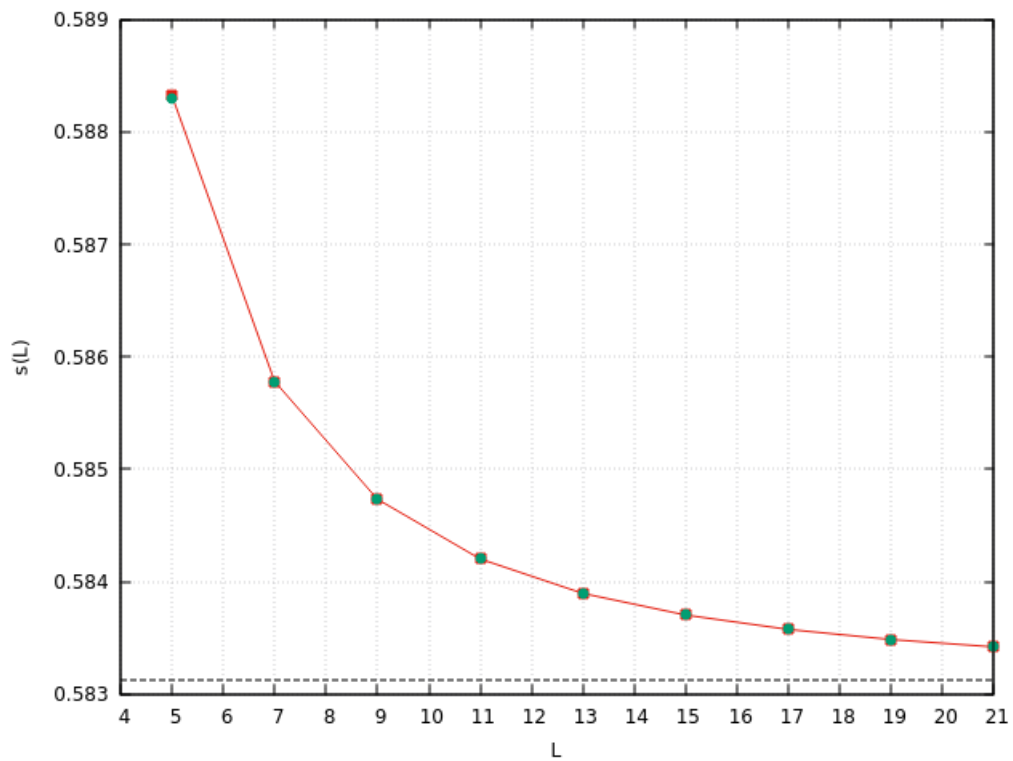


Figura 5.25: A linha vermelha com quadrados representa a extrapolação feita com as maiores larguras, os círculos verdes são os resultados obtidos através do cálculo usando a MT e a linha tracejada preta é o resultado exato.

Conclusão

Neste trabalho, estudamos o comportamento termodinâmico de trilhas em redes quadradas unidimensionais usando a técnica de matriz de transferência. Nosso objetivo era, inicialmente, encontrar o diagrama de fases deste modelo para diferentes larguras da rede, além de calcular as densidades associadas aos pesos estatísticos na fase polimerizada, com o intuito de obter informações sobre o limite bidimensional do modelo, onde a largura é infinita. Em nossos cálculos, vimos que o modelo apresenta apenas uma transição de fase descontínua entre as fases não-polimerizada e a fase polimerizada em todas as larguras consideradas, tanto para ISATs quanto para VISAWs, com flexibilidade, semiflexibilidade e no limite rígido. Encontramos, então, as densidades de ligações, cruzamentos e colisões na fase polimerizada de larguras até $L = 6$. Na última parte da dissertação, discutimos um outro aspecto do modelo: a entropia da trilha no limite de alta temperatura e de rede cheia, ou seja, quando a fugacidade é alta. Como neste limite temos menos configurações permitidas em comparação com o caso mais geral fomos capazes de chegar a larguras maiores para trilhas e maiores ainda para VISAWs. Nosso passo seguinte foi extrapolar os pontos para obter uma estimativa da entropia no limite bidimensional, através de *finite-size scaling*. Recentemente, em discussões sobre a entropia das VISAWs no limite de rede cheia com Prellberg, que fez simulações em redes quadradas de tamanho finito $L \times L$, obteve estimativas compatíveis com as nossas.

Este trabalho ainda está em progresso, no futuro pretendemos estudar maneiras mais sofisticadas de definir a matriz de transferência para que ela tenha uma forma que torne os cálculos computacionais mais eficientes para que assim possamos chegar a larguras maiores, pois o custo computacional do cálculo combinatório de nosso sistema é muito alto, sendo inviável o uso de computadores pessoais e por isso recorreremos ao

cluster do CENAPAD-Unicamp. Como exemplo, o cálculo da entropia no limite de rede cheia para trilhas numa rede de $L = 15$ demorou mais de dois dias para ser finalizado, mesmo rodando em paralelo em 4 *threads* diferentes.

Além disso, pretendemos estender nossos estudos para outros pontos do diagrama de fase, que é de fato muito rico, como sugerem os estudo do comportamento destes sistemas na rede Husimi e de Bethe [7].

Apêndice A

Matriz de Transfêrência para $L = 3$

O processo de montagem da matriz de transfêrência para este tipo de modelo pode parecer complicado para quem não est familiarizado com os conceitos que envolvem esta tcnica. Por isso, vamos ilustrar aqui uma forma de construir a MT para $L = 3$. Esta largura  a menor que consideramos em nossos estudos, mas apesar de mais simples, todas as ideias essenciais esto presentes neste caso, de modo que a montagem para larguras maiores  anloga, mesmo com um nmero maior de estados e configuraes envolvidos.

Para montarmos a MT para este modelo, precisamos de um estado de entrada, um estado de sada e da contribuio  funo de partio da configurao formada por estes estados. Como mencionado no captulo (4), vamos considerar dois conjuntos de $L = 3$ arestas deslocados de um parmetro de rede. O conjunto da esquerda ser nosso estado de entrada, o conjunto da direita ser nosso estado de sada e a contribuio  funo de partio  o peso estatstico da configurao na regio entre os dois conjuntos. Esta contribuio , na verdade, o elemento de matriz da MT.

Comeamos com a identificao dos estados para este caso, que correspondem s configuraes das ligaes da trilha que preenchem um conjunto de $L = 3$ arestas na direo transversal, como mostrado no exemplo da figura 4.1. Os estados esto representados nas figuras A.1 e A.2. Lembrando que associamos o nmero 0 para arestas que esto vazias, 1 para a aresta que est preenchida pela ligao que est conectada  origem da trilha e nmeros maiores do que 1 para ligaes que formam pares ao longo da trilha. Associamos o mesmo nmero para as duas ligaes.

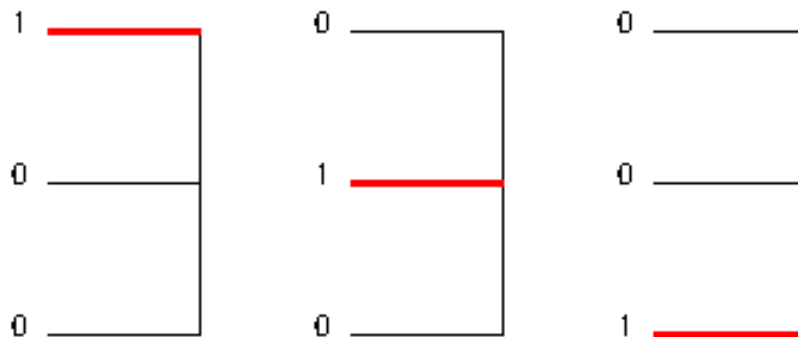


Figura A.1: Estados de $L = 3$ com zero pares.

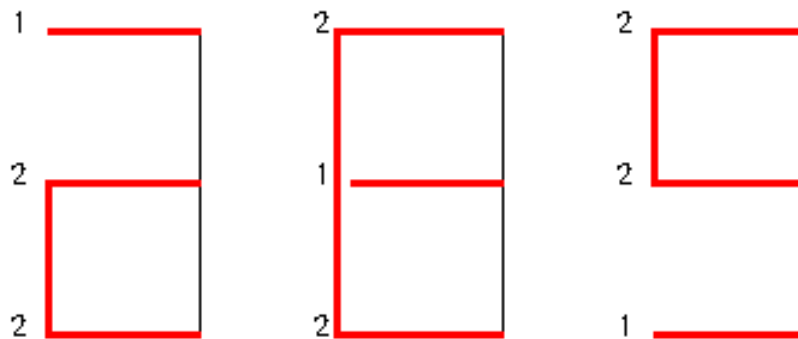


Figura A.2: Estados de $L = 3$ com um par.

Os estados das figuras A.1 e A.2 seriam os estados de entrada e de saída da nossa MT se não implementássemos a simetria de rotação. Nesse caso, a MT seria (6×6) . Mas, como vamos montar a MT já com a simetria de rotação, vamos considerar apenas os estados da esquerda das figuras acima.

Na prática, somente os estados $(1, 0, 0)$ e $(1, 2, 2)$ serão estados de entrada e sempre que os estados $(0, 1, 0)$ e $(0, 0, 1)$ forem estados de saída, associaremos a contribuição ao estado $(1, 0, 0)$. O mesmo se aplica aos estados com um par. Com essa simetria, a MT se reduz a (2×2) . Vamos calcular aqui apenas as contribuições dos estados $(1, 0, 0)$ e $(1, 2, 2)$, mas é possível obter a MT estendida, basta girarmos a rede de $2\pi/3$ para obtermos as contribuições dos estados $(0, 1, 0)$ e $(2, 1, 2)$ como estados de entrada e girar mais uma vez para obter as contribuições de $(0, 0, 1)$ e $(2, 2, 1)$.

Associamos um estado de entrada a cada linha da MT e os estados de saída correspondem às colunas da MT. Essa associação não é única e pode ser dada de forma arbitrária, já que os autovalores da matriz não mudam se trocamos linhas

e colunas. Os elementos de matrizes são justamente as contribuições à função de partição do estados de entrada e de saída. Em nosso exemplo, associaremos o estado $(1, 0, 0)$ à primeira linha e primeira coluna o estado $(1, 2, 2)$ será, por sua vez, associado à segunda linha e segunda coluna.

O que fazemos então é começar com um estado de entrada no conjunto de L arestas à esquerda, varrer todas as possibilidades de ligações da direção transversal na região entre os dois conjuntos de L arestas e avaliar se a configuração não viola nenhuma de nossas restrições (de fechar caminhos ou anéis). Se a configuração for permitida, calculamos o peso estatístico dela, identificamos qual é o estado de saída e adicionamos sua contribuição no elemento de matriz adequado. Se determinados estados de entrada e de saída contribuírem mais de uma vez à função de partição, suas contribuições são somadas no elemento de matriz. De forma geral, temos 2^L possibilidades de configurar as ligações nas arestas na direção transversal, já que cada aresta pode ou não pode estar preenchida por uma ligação. Logo, para $L = 3$ temos 8 diferentes configurações destas ligações, sendo uma com zero ligações, uma com três ligações, 3 com uma ligação e 3 com duas ligações. Estas configurações estão mostradas na figura A.3.

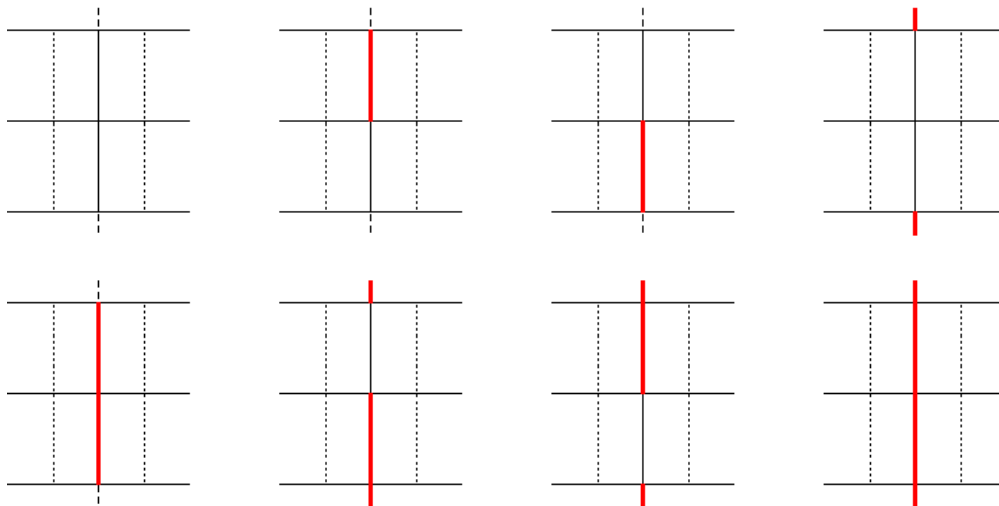
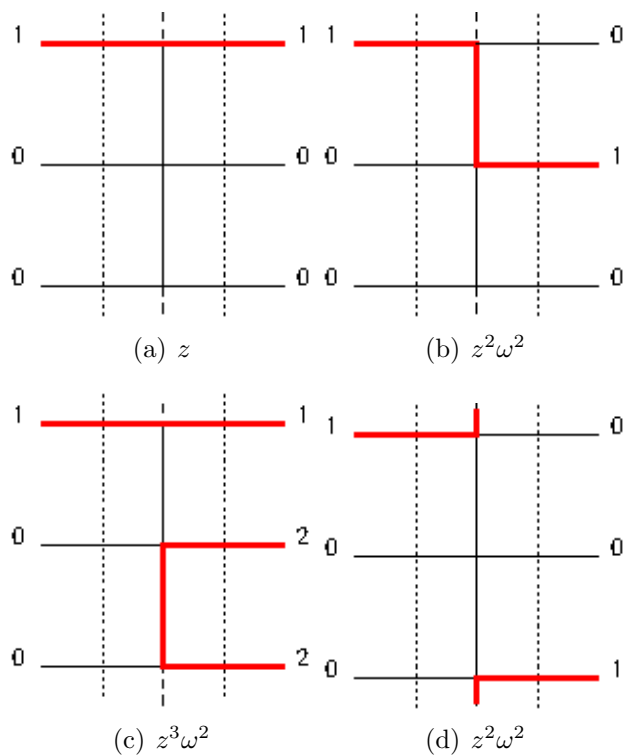


Figura A.3: Configurações das ligações na direção transversal para uma rede $L = 3$. A ligação no último sítio aparece no primeiro sítio por causa das condições de contorno periódicas.

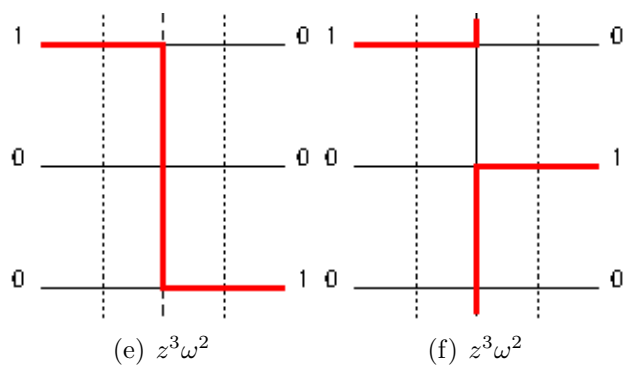
A partir do estado de entrada que consideramos e de uma dessas possíveis confi-

gurações das ligações na direção transversal, o estado de saída e o elemento de matriz são definidos. Portanto, seguimos duas regras básicas: se em um determinado sítio na região entre os dois conjuntos de L arestas existem um número ímpar (1 ou 3) de ligações que vem da esquerda e na direção transversal, uma ligação deve sair deste sítio para montar o estado de saída. Isso significa que se uma ligação na direção transversal não estiver conectada a nenhuma ligação do estado de entrada, ela deve formar uma par no estado de saída. Se o número de ligações for par (0 ou 2), não há ligações que saem deste sítio para formar o estado de saída. Além disso, se em um sítio existirem 3 ligações, uma que vem da esquerda e duas na direção transversal, então neste sítio existe uma colisão ou um cruzamento e devemos avaliar todas as possibilidades.

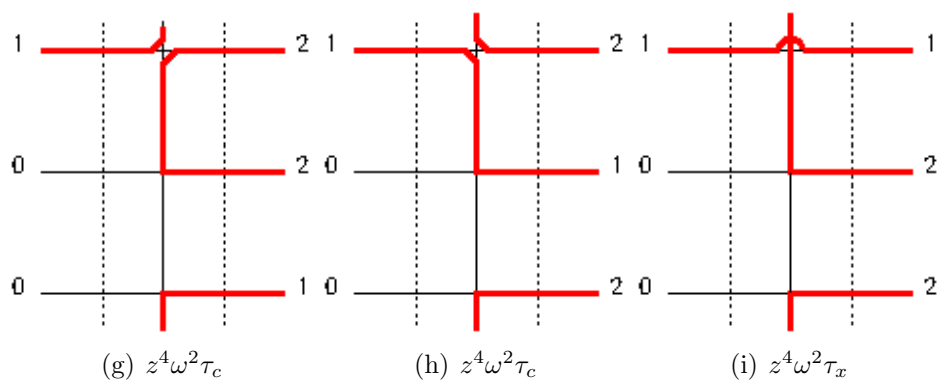
Para começar a construção da MT para $L = 3$, vamos começar com o estado $(1, 0, 0)$. Ou seja, vamos montar a primeira linha da matriz. Mostramos as configurações com seus respectivos pesos estatísticos nas figuras a seguir.



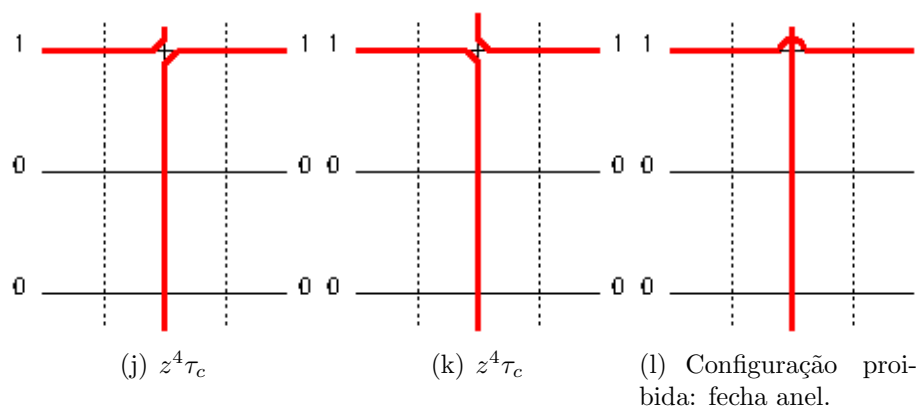
Agora passamos para as configurações com duas ligações na direção transversal.



A outra configuração oferece três ligações (uma do estado de entrada e duas na direção transversal) no primeiro sítio, de forma que devemos considerar as três possibilidades: duas colisões e um cruzamento.



E para terminar a primeira linha da MT, escrevemos as contribuições com três ligações na direção transversal. Neste caso também temos colisões ou cruzamentos no primeiro sítio.



Agora, fazemos o mesmo procedimento para o estado $(1, 2, 2)$. Como este estado tem mais ligações, podemos ter mais de um sítio com três ligações, e por isso um número de possíveis configurações consideravelmente maior. Geralmente, temos 3^{n_3} possíveis configurações, onde n_3 é o número de sítios com três ligações. Logo, podemos ter um total de 27 possíveis configurações neste caso, como mostra a figura A.4. Por este motivo não vamos calcular todas as contribuições neste apêndice, pois isso tornaria o texto cansativo e repetitivo.

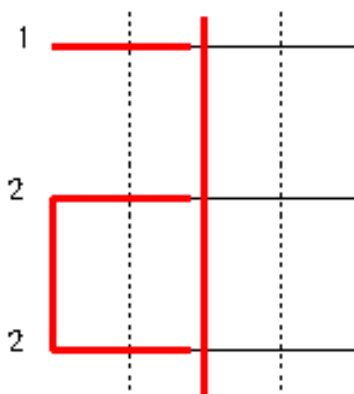
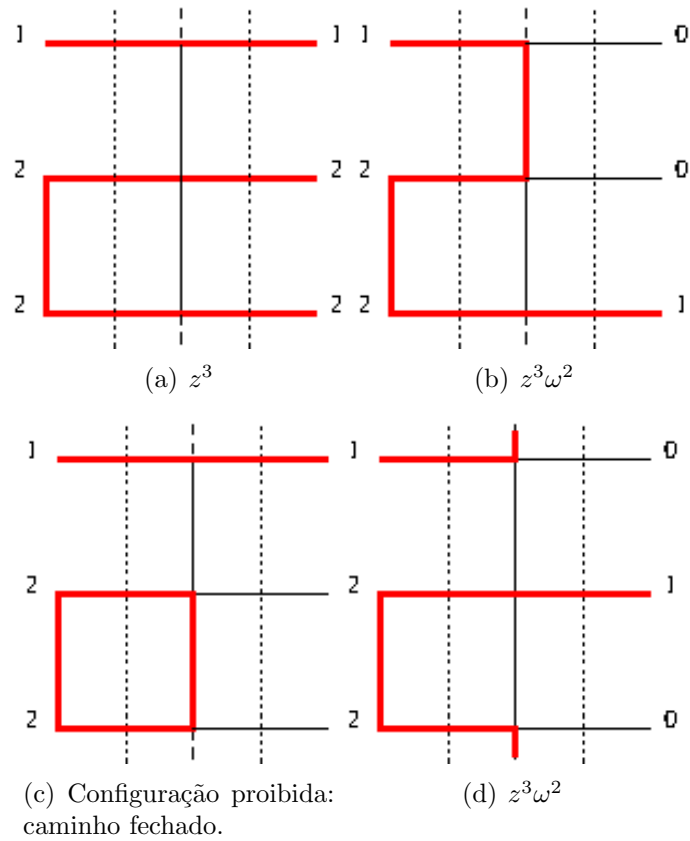
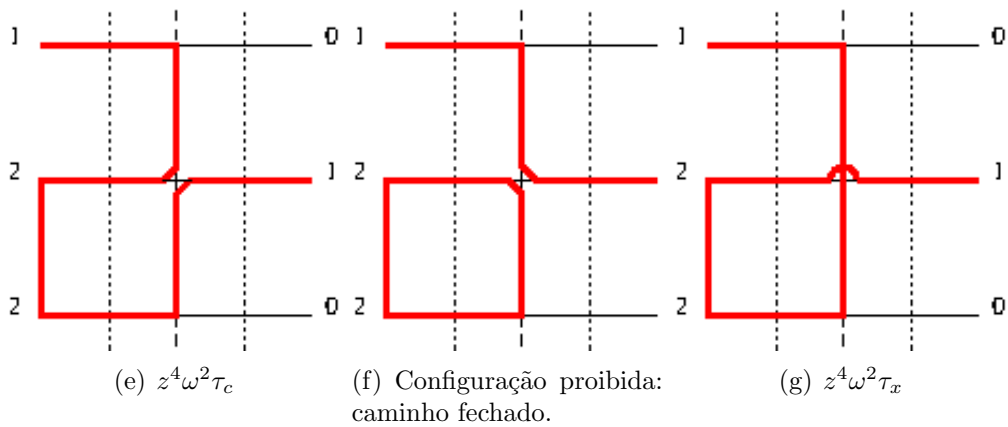


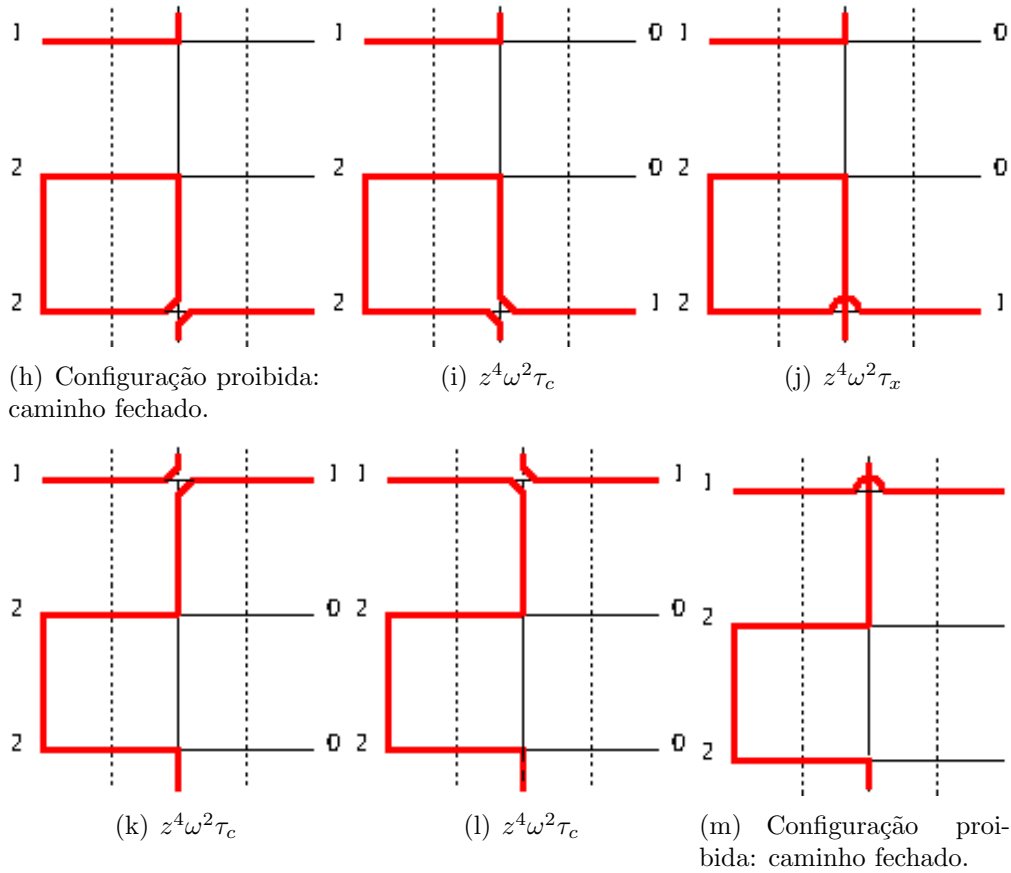
Figura A.4: Configuração com todas as arestas preenchidas numa rede $L = 3$. Chamamos este caso de limite de rede cheia. Em cada sítio há uma colisão ou um cruzamento.

Começamos então com as configurações com zero e uma ligações na direção transversal, que mostramos nas figuras a seguir.



Agora, passamos para configurações com duas ligações na direção transversal. Nestes casos, temos um dos sítios com colisão ou cruzamento, o que significa que temos 9 possíveis configurações, mas nem todas são permitidas. A seguir mostramos quais são essas configurações.





Agora restam as configurações com três ligações na direção transversal, que não vamos explicitar por serem cansativas e não apresentarem nenhuma novidade. Essas configurações podem ser facilmente obtidas realizando o mesmo procedimento que fizemos neste apêndice.

Finalmente, temos a matriz de transferência T para nosso modelo com uma rede $L = 3$, já com a simetria de rotação implementada, ela é mostrada na expressão A.1. Lembrando que todas as contribuições de $(0, 1, 0)$ e $(0, 0, 1)$ como estados de saída são atribuídos a $(1, 0, 0)$ e analogamente para $(1, 2, 2)$. Podemos obter a matriz de transferência sem a simetria de rotação a partir de T , mas como ela não apresenta nenhuma vantagem para nossos objetivos, escolhemos não trabalhar com ela.

$$T = \begin{bmatrix} z + 2(z^2\omega^2) + 2(z^3\omega^2) + 2(z^4\tau_c) & z^3\omega^2 + 2(z^4\omega^2\tau_c) + z^4\omega^2\tau_x \\ 2(z^3\omega^2) + 4(z^4\omega^2\tau_c) + 2(z^4\omega^2\tau_x) & z^3 + 6(z^6\tau_c^3) + 10(z^6\tau_c^2\tau_x) + 6(z^6\tau_c\tau_x^2) \end{bmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Bibliografia

- [1] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, 5ª edição, Cornell University Press (1966).
- [2] B. Derrida e H. Saleur, *J. Phys. A*, **18**, L1075 (1985).
- [3] H. Kramers e G. Wannier, *Physical Review*, **60**, 252 (1941).
- [4] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley and Sons (1985).
- [5] S. R. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, Editora da Universidade de São Paulo (1997).
- [6] H. Saleur, *J. Stat. Phys.*, **45**, 419 (1986).
- [7] T. J. Oliveira e J. F. Stilck, *Physical Review E*, **93**, 012502 (2016).
- [8] W. G. Dantas, T. J. Oliveira, J. F. Stilck e T. Prellberg, *Physical Review E*, **95**, 022132 (2017).
- [9] T. J. Oliveira, W. G. Dantas, T. Prellberg e J. F. Stilck, *Journal of Physics A-Mathematical and Theoretical*, **51**, 054001 (2018).
- [10] H. W. Blöthe, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **22**, 1415 (1989).
- [11] M. T. Batchelor, B. Nienhuis e S. O. Warnaar, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2425 (1989).
- [12] B. Nienhuis, *Int. Mod. Phys. B*, **4**, 929 (1990).
- [13] S. O. Warnaar, M. T. Batchelor e B. Nienhuis, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **25**, 3077 (1992).

-
- [14] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Butterworth Heinemann (1996).
- [15] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons (1987).
- [16] M. Le Bellac, F. Mortessagne e G. G. Batrouni, *Equilibrium and Non-equilibrium Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press (2004).
- [17] P. M. Pfeuty e J. C. Wheeler, *Phys. Rev. A*, **27**, 2178 (1983).
- [18] L. Onsager, *Physical Review*, **65**, 177 (1944).
- [19] B. Derrida, *J. Phys. A*, **14**, L5 (1990).
- [20] J. Gubernatis e T. Booth, *J. Comp. Phys.*, **227**, 8508 (2008).
- [21] P. W. Kasteleyn, *Physica*, **29**, 1329 (1963).
- [22] R. P. Stanley, *Catalan Numbers*, Cambridge University Press (2015).
- [23] J. Cardy, *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*, Cambridge University Press (1996).
- [24] P. W. Kasteleyn, *Physica*, **27**, 1209 (1961).
- [25] N. Sh. Izmailian, Vl. V. Papoyan, V. B. Priezzhev e Chin-Kun Hu, *Physical Review E*, **75**, 041104 (2007).
- [26] B. Duplantier e H. Saleur, *Nuclear Physics*, **B290**, 291 (1987).
- [27] B. Duplantier e H. Saleur, *Journal of Statistical Physics*, **51**, 327 (1988).