

NATHANN TEIXEIRA RODRIGUES

UM ESTUDO SOBRE MODELOS PARA A TRANSIÇÃO DE
COLAPSO EM POLÍMEROS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

R696e
2016
Rodrigues, Nathann Teixeira, 1991-
Um estudo sobre modelos para a transição de colapso
em polímeros / Nathann Teixeira Rodrigues. - Viçosa, MG,
2016.
vi, 80f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.
Orientador : Tiago José de Oliveira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.
Referências bibliográficas: f.77-80.

1. Biofísica. 2. Polímeros. 3. Monte Carlo, Método de.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física.
Programa de Pós-graduação em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 571.4

NATHANN TEIXEIRA RODRIGUES

UM ESTUDO SOBRE MODELOS PARA A TRANSIÇÃO DE COLAPSO EM
POLÍMEROS

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 19 de fevereiro de 2016.



Leandro Gutierrez Rizzi



Silvio da Costa Ferreira Junior



Julio Cesar Siqueira Rocha



Tiago José de Oliveira
(Orientador)

Agradecimentos

Tenho de agradecer primeiramente à minha companheira e esposa Juliana, sem o seu apoio nada disso seria possível. Agradeço, também, à minha família, principalmente meus pais Ione e Juscelino, por sempre apoiarem minhas decisões e por tudo o que fizeram por mim. Agradeço aos meus amigos do Departamento de Física, pela ajuda e por todos os momentos de descontração e ao meu orientador Tiago por todos estes anos de trabalho e dedicação. Por último, agradeço à FAPEMIG pela bolsa.

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
1 Introdução	1
1.1 A Cadeia Ideal	5
1.2 Caminhadas Aleatórias Auto-Excludentes	9
1.2.1 Cálculo de Flory para o expoente ν	10
1.2.2 Conexão com fenômenos críticos	12
1.3 A transição de Colapso	13
2 Modelos e Métodos	17
2.1 Modelo com interações entre primeiros e segundos vizinhos	17
2.2 Múltiplos monômeros por sítio	19
2.3 Métodos de Monte Carlo	23
2.4 Pruned-Enriched Rosenbluth Method	27
2.4.1 Algoritmo	28
3 ISAW com interação entre Primeiros e Segundos vizinhos	33
3.1 Rede Quadrada	33
3.2 Rede Cúbica	41
4 Múltiplos monômeros por sítio	46
4.1 Rede Quadrada	46
4.2 Rede Cúbica	51

SUMÁRIO

5	Conclusão	58
A	Enumeração Exata	62
B	Conexão com fenômenos críticos	66
C	Mapa de zeros e enumeração exata para a versão RF na rede quadrada	72
D	O segundo coeficiente de virial	74

Resumo

RODRIGUES, Nathann Teixeira. M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2016. **Um estudo sobre modelos para a transição de colapso em polímeros.** Orientador: Tiago José de Oliveira.

A transição de colapso (*coil-globule*) em polímeros tem sido amplamente estudada nas últimas décadas. Essa transição ocorre, por exemplo, quando variamos a temperatura do sistema constituído de um polímero diluído em um solvente pobre, que passa de uma fase estendida (em $T > T_c$) para uma fase colapsada (em $T < T_c$) em um ponto tricrítico, usualmente chamado de ponto Θ . Na rede esse problema é, geralmente, modelado por caminhadas aleatórias auto-excludentes com interação atrativa entre monômeros em sítios primeiros vizinhos e não consecutivos da caminhada (*Interacting self-avoiding walks* - ISAWs). Nesta dissertação investigamos uma generalização do ISAW onde incluímos também interação entre monômeros segundos vizinhos (*nearest- and next nearest-neighbor ISAW* - NNN). Além disso, vamos estudar também um modelo em que são permitidos mais de um monômero por sítio e a interação se dá no sítio (*multiple monomer per site ISAW* - MMS). Duas versões deste modelo são consideradas, uma em que a caminhada pode voltar imediatamente para o sítio anterior (*Reversal Allowed-RA*) e outra onde este retorno é proibido (*Reversal Forbidden-RF*). Todos os modelos foram estudados nas redes quadrada e cúbica via simulações de Monte Carlo utilizando o algoritmo *Pruned-enriched Rosenbluth method* (PERM). No NNN, em ambas as redes, uma linha de pontos Θ foi encontrada separando as fases *coil-globule*. No modelo MMS, encontramos apenas um crossover na rede quadrada e a ausência de uma transição de colapso foi confirmada para a versão RF com o estudo dos zeros da função de partição obtidos através de enumeração exata. Na rede cúbica, onde existe um debate sobre a existência e a ordem da transição de colapso no modelo MMS, nossos resultados mostram que a transição existe em ambas as versões deste modelo e em toda a região do diagrama estudado, encontramos uma linha de transição contínua separando as fases *coil* e *globule*. Em ambos os modelos, encontramos expoentes próximos aos da classe Θ ao longo dessa linha, o que mostra que a classe de universalidade Θ é muito robusta, sendo encontrada mesmo em regiões repulsivas onde, devido às interações competitivas, poderíamos encontrar mudanças na ordem transição na classe de universalidade, ou mesmo o surgimento de novas fases.

Abstract

RODRIGUES, Nathann Teixeira. M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, february 2016. **Study of models for polymer colapse transition.** Adviser: Tiago José de Oliveira.

The coil-globule transition in polymers has been subject of several studies in the last decades. This transition occurs, for example, when the temperature T of a polymer diluted in a poor solvent, is lowered, leading it to pass from an extended phase to a collapsed one, at T_c a tricritical point, which is usually called the Θ point. The collapse transition is generally modeled on the lattice by self-avoiding walks with attractive interactions between nearest neighbor monomers (ISAW). In this thesis we study a generalized ISAW model with interactions between nearest and next-nearest neighbor (NNN) monomers. We also investigate a model where multiple monomers per site (MMS) are allowed and the interactions are on-site. Two versions of this model are considered: one where the immediatel reversal of walk is allowed (RA) and other where such reversal is forbidden (RF). Both models were studied on the square and cubic lattices via Monte Carlo simulation using the Pruned-enriched Rosenbluth method (PERM). For the NNN model, in both lattices, a line of Θ points was found separating the coil and globule phases. In both versions of the MMS model, only a crossover was observed, and the absence of colapse transion was confirmed, in the RF version, through the study of partition funcion zeros obtained by exact enumeration. On the cubic lattice, where there is no concense in literatura about the existence and nature of the collapse transition in the MMS model, we show that transition exists, in both RA and RF versions, and it is continuous in the whole region of the parameter space we have analyzed. In both models, the critical exponents along the critical lines are consistent with the ones for the Θ class, which shows that the class Θ is very robust, being found even for repulsive interactions, where, due to competitive force between monomers, changes in nature of the *coil-globule* transition, or even new phases could be expected.

Capítulo 1

Introdução

Um polímero é constituído por uma longa cadeia de unidades básicas, chamadas monômeros, mantidas juntas por ligações químicas. Nas últimas décadas, muito tem se aprendido sobre propriedades físicas e químicas de polímeros. De um ponto de vista fundamental, existe um grande interesse em propriedades universais destes polímeros que, geralmente, dependem apenas de poucos parâmetros, como a temperatura e a qualidade do solvente em que o polímero se encontra imerso. Para tanto, é natural usarmos modelos simplificados para estudar tais propriedades.

Na década de 40, Flory propôs a utilização de caminhadas aleatórias auto-excludentes (*Self-Avoiding Walks - SAWs*) [1] para modelar cadeias sem ramificações, chamadas de polímeros lineares (ver figura 1.1). Apesar da simplicidade do modelo, o estudo teórico de caminhadas aleatórias auto-excludentes se mostrou um grande desafio. Um importante resultado nesse estudo foi obtido na década de 70, quando De Gennes mostrou que o modelo n -vetorial, $O(n)$, pode ser mapeado no problema de caminhadas aleatórias auto-excludentes no limite de $n \rightarrow 0$ [2]. Portanto, uma caminhada aleatória auto-excludente é um sistema crítico, que pode ser estudado utilizando todo o ferramental desenvolvido na teoria de fenômenos críticos.

Um fenômeno importante na física de polímeros é a chamada transição de colapso ou *coil-globule*. Quando um polímero está imerso em um solvente, a altas temperaturas, ele se encontra em uma configuração esticada (fase *coil*), mas, quando a temperatura é reduzida, ocorre uma transição em um ponto tricrítico chamado ponto

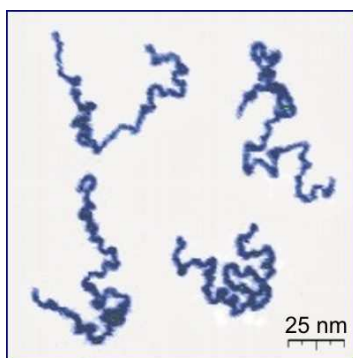


Figura 1.1: Na imagem temos um polímero linear (2-vinylpyridine) adsorvido em uma interface solido-liquido. Imagem feita por microscópio de força atômica [11].

Θ [8–10], para uma fase onde a cadeia assume uma forma compacta (fase *globule*). Este fenômeno tem sido estudado utilizando-se caminhadas aleatórias auto-excludentes interagentes (*interacting self-avoiding walk* - ISAW). Na rede ¹, o modelo mais estudado é o ISAW com interações atrativas entre primeiros vizinhos não consecutivos [3–6,12].

No ISAW estão presentes dois tipos de interação, uma interação monômero-solvente, responsável pelo efeito de volume excluído, e uma interação (usualmente atrativa) monômero-monômero. A altas temperaturas, o efeito de volume excluído (introduzido pela auto-excludência da caminhada) domina a interação entre monômeros, assim a caminhada se encontra na fase *coil*. Quando diminuimos a temperatura, a interação entre monômeros se torna mais aparente até que, em uma dada temperatura, no ponto Θ , estes dois efeitos se cancelam. Abaixo deste ponto a interação entre monômeros domina, fazendo com que a caminhada assumira uma configuração compacta característica da fase *globule*.

Nas ultimas décadas generalizações do ISAW usual (interação entre primeiros vizinhos) tem sido estudadas. Zhou *et al.* [16] estudou um modelo em que são consideradas, além das interações atrativas entre monômeros, interações repulsivas para dobras na caminhada. Neste tipo de modelo é encontrado, além da transição de colapso, uma transição para uma fase cristalina. Em trabalhos recentes Lee *et al.* [13,14] estudou uma generalização em que é considerado um maior raio de interação, englobando também

¹O ISAW também pode ser estudado fora da rede. Entretanto, aqui discutiremos apenas modelos na rede.

interações entre segundos vizinhos na rede (nearest- and next nearest-neighbor ISAW-NNN). O estudo deste modelo é de interesse, pois em polímeros reais a interação não ocorre somente em distâncias típicas de primeiros vizinhos [7,8]. Lee *et al.* estudou este modelo na rede quadrada com a utilização dos zeros da função de partição para caminhadas com até 38 monômeros. No diagrama de fases obtido em [14] para a transição *coil-globule*, foi estudada somente uma região onde as interações entre primeiros e segundos vizinhos são atrativas.

O modelo NNN é uma das classes de modelos, para a transição de colapso, estudados neste trabalho. Estudamos este modelo na rede quadrada e cúbica. Em nosso trabalho obtivemos resultados em duas dimensões, que concordam qualitativamente com o de Lee. *et al.* [14]. Entretanto, consideramos a possibilidade das interações serem repulsivas entre primeiros ou segundos vizinhos, o que pode levar a interações competitivas. Sistemas com este tipo de interação podem apresentar ricas propriedades termodinâmicas como, por exemplo, o modelo de Ising com interação entre spins primeiros e segundos vizinhos ², na região em que existe uma competição entre as interações, uma atrativa e outra repulsiva, o sistema é frustrado. No modelo de Ising isso leva a uma região em que os expoentes críticos variam continuamente.

No NNN a frustração, assim como o modelo de Ising com interação entre segundos vizinhos, é devido a interação. Uma vez que esta é repulsiva, não é possível atender as condições de minimização da energia, por exemplo, maximizar segundos vizinhos minimizando primeiros. Assim, uma questão relevante é determinar se nas regiões repulsivas existe a transição de colapso, caso a mesma exista verificar se os expoentes associados são os mesmos da classe de universalidade Θ . Como veremos adiante, tanto na rede quadrada quanto na cúbica, encontramos a transição de colapso na região repulsiva com expoentes críticos pertencentes à classe de universalidade Θ . Além disso uma fase cristalina [16], típica de polímeros semi-flexíveis, que poderia ser esperada na região de interação repulsiva entre segundos vizinhos não foi observada. Acreditamos que isto está intimamente relacionado com a frustração do sistema.

Recentemente, modelos com interações competitivas tem sido muito utilizados

²Mais detalhes podem ser encontrados em [15].

para o estudo transição de colapso [17,53–55]. Nestes trabalhos são estudados uma classe de modelos em que é permitido a existência de mais de um monômero por sítio e, ao contrário do ISAW, a interação se dá no interior dos sítios. Assim como o NNN, nestes modelos devido as interações competitivas o sistema pode ser frustrado. Nesta classe se encontram os modelos: *vertice interacting self-avoiding walks* (VISAW) [49, 50]; *interacting self-avoiding trail* (ISAT) [51,52] e o *multiple monomer per site ISAW* (MMS) [17]. No ISAT e VISAW a restrição da caminhada se encontra nas ligações de um sítio e não no número de monômeros que este possui. A diferença entre estes dois modelos é que no ISAT a caminhada pode se cruzar, enquanto que no VISAW não é permitido à caminhada passar por "cima" de um segmento da mesma. Nestes modelos um ricos diagramas de fases são encontrados [53–55]. No modelo MMS não há restrição nas ligações de um sítio, cada sítio neste modelo pode possuir até K monômeros assim, as configurações do modelo MMS englobam as do ISAT e VISAW.

O modelo MMS foi proposto e estudado inicialmente por Krawczyk *et al.* [17]. Através de simulações de Monte Carlo, Krawczyk *et al.* estudou o caso $K = 3$ para caminhadas com até 1024 monômeros e duas versões do modelo: i) No caso RA (*reversal allowed*), a caminhada pode retornar imediatamente para o sítio de onde ela veio; ii) No caso RF (*reversal forbidden*), esta volta imediata não é permitida. Estes modelos foram analisados na rede quadrada e cúbica e, em resumo, os resultados encontrados sugerem não haver transição de colapso nos casos RA e RF em duas dimensões e para o caso RA em três dimensões. Porém, um rico diagrama de fases foi encontrado para o modelo RF na rede cúbica: na região em que sítios com três monômeros possuem uma interação repulsiva, as fases *coil* e *globule* são separadas por uma linha de pontos Θ . Na região onde sítios com dois monômeros possuem interação repulsiva foi encontrada uma transição descontínua entre as duas fases e a linha de coexistência associada se encontra com a linha de pontos Θ em um ponto multicrítico, localizado na região onde sítios com dois e três monômeros possuem interações atrativas.

Porém, em trabalhos posteriores, Oliveira *et al.* [18,19] resolveram exatamente esse modelo na rede de Bethe (que é uma aproximação de campo médio para os modelos) e, ao contrário do sugerido pelas simulações [17], encontraram diagramas similares

para os modelos RA e RF. Além disso, na região onde Krawczyk *et al.* [17] sugeriram existir uma linha de coexistência, a solução de campo médio forneceu uma linha de pontos críticos terminais (transição contínua) separando as fases *coil* e *globule*. Tal linha se encontra com a linha de pontos Θ em um ponto multicrítico. Esta divergência entre os resultados numéricos e as soluções de campo médio, deixa clara a necessidade de se realizar estudos mais detalhados desses modelos. Neste trabalho, iremos realizar um estudo mais detalhado sobre o modelo MMS para $K = 3$ em ambas versões (RA e RF). Tentaremos, assim, resolver as divergências de resultados encontrados por Krawczyk *et al.* [17] e Oliveira *et al.* [18,19].

A utilização de métodos numéricos consiste em uma importante abordagem para a determinação das propriedades de equilíbrio de polímeros. Em geral, duas linhas de estudo tem sido empregadas: a enumeração exata do número de caminhadas aleatórias auto-excludentes [22] e simulações envolvendo métodos de Monte Carlo [23]. Na maior parte deste trabalho empregamos métodos de Monte Carlo. Utilizando o algoritmo PERM (*Pruned-Enrichment Rosenbluth Method*) [24] realizamos simulações no modelo NNN com caminhadas de até 5000 monômeros nas redes quadradas e cúbicas. Para o modelo MMS utilizamos o PERM com caminhadas de até 10000 monômeros nas redes quadrada e cúbica. No caso RF em duas dimensões utilizamos também de enumeração exata, utilizando o método descrito no Apêndice A.

Nas próximas seções discutiremos sobre a cadeia ideal, a necessidade de se considerar caminhadas aleatórias auto-excludentes e suas propriedades. Discutiremos, também, a transição de colapso e o comportamento do polímero no ponto Θ . No capítulo 2, apresentaremos os algoritmos utilizados neste trabalho, bem como uma descrição detalhada dos modelos estudados. No capítulo 3 e 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Finalmente, apresentamos nossas conclusões no capítulo 5.

1.1 A Cadeia Ideal

Como dito anteriormente, estamos interessados em estudar propriedades universais de polímeros lineares. Para tanto, temos que primeiramente entender a validade

de se utilizar caminhadas aleatórias auto-excludentes. Se analisarmos as propriedades de um polímero a nível microscópico veremos que as ligações entre sucessivos monômeros possuem um ângulo fixo (α) deixando um grau de liberdade de rotação, como mostrado na figura 1.2. A partir de um certo comprimento, denominado comprimento de persistência l_p [25], podemos considerar que as ligações são essencialmente decorrelacionadas, ou seja, os ângulos de ligação podem ser considerados aleatórios.

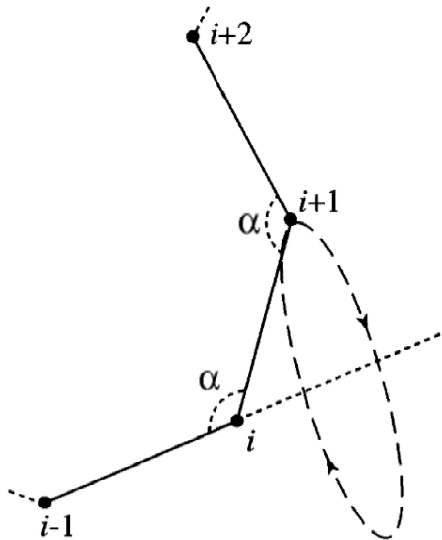


Figura 1.2: Figura retirada de [26]. Os monômeros ($i - 1, i, i + 1, ..$) são representados pelos pontos e as ligações químicas por linhas retas. O ângulo α entre as ligações é fixo, permitindo diferentes configurações através do grau de liberdade rotacional.

Para escalas menores que l_p as propriedades do polímero são locais, dependem dos compostos que compõem o polímero e de como estes interagem. Já para escalas maiores que l_p as propriedades são globais, dependem do tamanho do polímero, sua concentração ³ e de poucos parâmetros (Temperatura, Energia interna etc.). É nesta escala que iremos estudar o polímero.

Uma vez que na escala de interesse as direções para uma ligação são aleatórias, o modelo mais simples possível para estudar o polímero é o de uma caminhada aleatória [27] em uma rede periódica (ver figura 1.3). Como não existem interações nesse modelo dizemos que ele representa uma cadeia ideal. Os monômeros em uma

³Neste trabalho vamos considerar a concentração baixa o suficiente para que o polímero possa ser considerado isolado.

a distância de ponta-a-ponta, R_n , como sendo:

$$R_n = \|v_0 - v_n\|, \quad (1.2)$$

onde v_0 e v_n são, respectivamente, os vértices iniciais e finais da caminhada aleatória. Uma outra quantidade importante é o raio de giração, R_g , que mede a distância média dos monômeros ao centro de massa do polímero. R_g é dado por:

$$R_g = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n \|v_{cm} - v_i\|, \quad (1.3)$$

onde v_{cm} é a posição do centro de massa da caminhada e v_i é um vértice pertencente a caminhada aleatória. As médias quadráticas destas quantidades possuem um comportamento similar, dado por:

$$\langle R_{n,g}^2 \rangle \propto n. \quad (1.4)$$

A distribuição de probabilidade para um dado tamanho R é gaussiana:

$$p_n(R) \propto \exp\left(\frac{-BR^2}{n}\right), \quad (1.5)$$

onde B é uma constante que não depende de R . Assim, a entropia de uma caminhada com tamanho fixo, $S_n(R)$, é dada por:

$$S_n(R) = \frac{-BR^2}{n} + C, \quad (1.6)$$

em que C é uma constante.

Neste modelo desconsideramos um fato importante: em polímeros reais, quase sempre imersos em um solvente, não é razoável que uma região do espaço, representada aqui pelos vértices da rede, possa conter um número arbitrário de monômeros, devido às interações monômero-solvente e monômero-monômero. Assim, devemos utilizar modelos onde são consideradas tais interações. Apesar disso, existem situações na física de polímeros em que as caminhadas aleatórias fornecem uma descrição correta, por exemplo, polímeros em $d \geq 4$ e polímeros no ponto Θ em $d \geq 3$.

1.2 Caminhadas Aleatórias Auto-Excludentes

Uma caminhada aleatória auto-excludente (*self-avoiding walk*-SAW) é um subconjunto de caminhadas aleatórias em que um sítio é visitado apenas uma vez. Assim, a definimos como um conjunto de vértices distintos em que cada par de vértice é conectado por uma aresta. A restrição sobre o número de vezes que um sítio pode ser ocupado introduz um efeito de volume excluído, ausente em caminhadas aleatórias, mas que deve existir em um polímero real. Uma ilustração do efeito da exclusão de volume é mostrado na figura 1.4, onde vemos que este torna as caminhadas mais esticadas ($L_a > L_b$ na figura 1.4), como esperado.

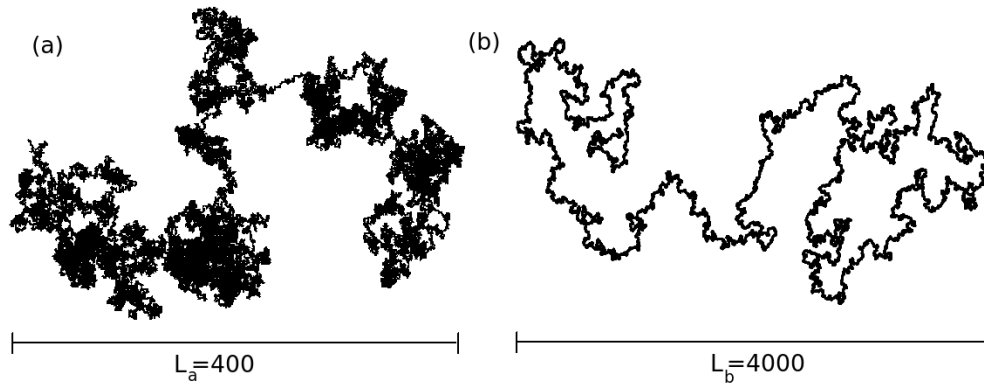


Figura 1.4: Caminhada aleatória e SAW com 100000 monômeros na rede quadrada. Como vemos, na figura (b) a caminhada aleatória auto-excludente possui um efeito de volume excluído, ausente na caminhada aleatória simples (figura (a)).

As propriedades de equilíbrio de um polímero com efeito de volume excluído podem, portanto, ser obtidas a partir de médias estatísticas sobre o conjunto de todas as SAW possíveis para um dado número de monômeros. Ao contrário das caminhadas aleatórias, existem poucos resultados matemáticos rigorosos sobre o número de configurações e outras propriedades, como a distância de ponta-a-ponta para SAW.

Apenas o comportamento assintótico ($n \rightarrow \infty$) das propriedades de equilíbrio de SAW são conhecidos. Por exemplo, o número de configurações é dado por [8]:

$$c_n \sim \mu^n n^{\gamma-1}, \quad (1.7)$$

onde μ , conhecido como constante de conectividade, depende de propriedades geométricas da rede considerada. Obviamente para SAW, seu valor é menor que a coordenação da rede ($2d$) para uma cadeia ideal de fato, $\mu = 2d$. Na rede cúbica $\mu = 6$ (ideal), enquanto para um SAW $\mu \approx 4.68$ [40]. Já o expoente γ , denominado expoente entrópico, possui um caráter universal, ou seja, ele depende somente da dimensão do espaço em que a SAW se encontra. No caso de uma cadeia ideal vemos que $\gamma = 1$ para qualquer dimensão.

Tanto o raio de giro quanto a distância de ponta-a-ponta apresentam um comportamento de escala que é governado por um expoente universal, denominado expoente métrico ν . No limite assintótico é observado que:

$$\langle R_n^2 \rangle \sim \langle R_g^2 \rangle \sim n^{2\nu} \quad . \quad (1.8)$$

Como vimos anteriormente, para uma cadeia ideal a média quadrática da distância de ponta-a-ponta é proporcional a n , assim $\nu = 1/2$ neste modelo.

A determinação dos valores de γ e ν foi um grande desafio durante muitos anos, sendo que seu valores exatos só são conhecidos em duas dimensões. Flory propôs uma teoria [25] que fornece de maneira simples uma fórmula para o expoente ν . Os valores obtidos por esta teoria são muito próximos daqueles encontrados em estimativas numéricas para três dimensões e são exatos em duas dimensões e para $d \geq 4$.

1.2.1 Cálculo de Flory para o expoente ν

O objetivo do cálculo de Flory é obter o valor médio da distância de ponta-a-ponta $\langle R \rangle$ para uma SAW. Para isso vamos estimar a energia livre, $F_n(R)$, para um valor fixo de R . Temos que:

$$F_n(R) = U_n(R) - TS_n(R). \quad (1.9)$$

A primeira aproximação que fazemos é considerar a entropia como sendo igual a de uma caminhada aleatória (equação 1.6). Para obter a energia vamos introduzir o efeito

de volume excluído através de uma interação repulsiva entre pares de monômeros. A densidade de energia, u_n , devido a essa interação é proporcional ao quadrado da concentração local de monômeros. Aqui, fazemos uma aproximação de campo médio substituindo a concentração local pela concentração total de monômeros $c = n/R^d$, ou seja, ignoramos todas as possíveis correlações entre monômeros. Assim, integrando a densidade de energia sobre todo o volume R^d , teremos:

$$U_n(R) = Ac^2R^d = A\frac{n^2}{R^d}, \quad (1.10)$$

onde A é uma constante que não depende de R . Assim, a energia livre $F_n(R)$ é dada por:

$$F_n(R) = A\frac{n^2}{R^d} + TB\frac{R^2}{n} - C. \quad (1.11)$$

Minimizando a energia livre com relação a R encontraremos o seu valor médio ⁵:

$$\langle R_n \rangle^{d+2} = A'n^3, \quad (1.12)$$

o que leva a fórmula para ν :

$$\nu = \frac{3}{d+2}. \quad (1.13)$$

Para $d = 2, 3$ e 4 esta fórmula fornece os valores $\nu = 3/4, 3/5$ e $1/2$ respectivamente. Em duas e quatro dimensões os valores são exatos. Para três dimensões experimentos feitos com difração de nêutrons encontram $\nu = 0.586(4)$ [28]. Os melhores resultados numéricos sugerem $\nu = 0.588(2)$ [29], que são próximos mas diferentes ao $\nu = 0.6$ fornecido pelo cálculo de Flory. Em dimensões superiores a quatro, o termo associado a exclusão de volume no cálculo de Flory se torna irrelevante. Podemos ver isto substituindo a equação 1.12 na equação para a energia 1.10.

$$U_n \propto n^{\frac{4-d}{d+2}} \quad (1.14)$$

⁵A entropia utilizada vem de uma distribuição gaussiana, portanto o valor mais provável coincide com o valor médio.

Quando $d = 4$, o termo de energia deixa de contribuir para a energia livre. Se $d > 4$, a contribuição pode ser desprezada (para n grande). Assim, o expoente ν é $1/2$ para $d \geq 4$, isso significa que o efeito de exclusão de volume é irrelevante nestas dimensões, ou seja, para $d \geq 4$ o polímero se comporta como uma cadeia ideal. Portanto, $d = 3$ é a dimensão crítica superior do sistema.

O fato da teoria de Flory fornecer bons resultados para o expoente ν é algo, a princípio, inesperado. Ela funciona devido ao cancelamento de dois erros: i) Quando desprezamos correlações entre monômeros estamos superestimando a energia de repulsão; ii) O termo de entropia é subestimado ao considerarmos a entropia de uma caminhada aleatória.

1.2.2 Conexão com fenômenos críticos

Muitos tentaram realizar um cálculo similar ao de Flory para determinar o expoente γ , ou mesmo para descrever o comportamento do polímero em outras situações, como no ponto Θ . Apesar destes esforços, o avanço no entendimento das propriedades físicas de um polímero só foi possível devido a um importante resultado obtido por De Gennes [2].

De Gennes mostrou que existe uma conexão entre SAWs e fenômenos críticos ⁶. A conexão é feita a partir da expansão de altas temperaturas [34] do modelo n -vetorial, $O(n)$. Ao considerar o limite $n \rightarrow 0$, os grafos que representam a expansão de altas temperaturas são polígonos auto-excludentes e as caminhadas aleatórias auto-excludentes estão relacionadas com a correlação entre um par de spins na rede. Assim, a grande função de partição de uma SAW é equivalente a susceptibilidade magnética do modelo $O(n)$ no limite de $n \rightarrow 0$.

Como o modelo n -vetorial apresenta um comportamento crítico para $n \rightarrow 0$, o mesmo ocorre para SAW, ou seja, caminhadas aleatórias auto-excludentes são um sistema crítico. Além disso, a dimensão crítica superior do modelo n -vetorial é $d = 4$. Isso significa que em dimensões igual ou superiores a 4 os expoentes do modelo n -vetorial são os de campo médio. Levando este resultado para SAW implica que para

⁶No apêndice B mostramos de maneira breve como a conexão é feita.

$d \geq 4$ as caminhadas aleatórias são ideais, resultado que era esperado pela teoria de Flory.

Todos os expoentes de uma caminhada aleatória auto-excludente estão relacionados, então, com expoentes do modelo $O(n)$. Assim, os expoentes ν e γ são obtidos resolvendo-se o modelo $O(n)$ no limite de $n \rightarrow 0$. Em duas dimensões, o modelo n -vetorial pode ser resolvido de maneira exata (utilizando um mapeamento num gás de Coulomb [35]) e os expoentes obtidos são $\nu = 4/7$ e $\gamma = 43/32$. Em três dimensões, existem apenas resultados aproximados, a partir da utilização da teoria de grupo de renormalização no modelo de Edwards [36] são obtidos os expoentes $\nu = 0.588(2)$ e $\gamma = 1.157(3)$.

1.3 A transição de Colapso

A transição de colapso (*coil-globule*) é um dos fenômenos mais estudados da física de polímeros. Nesta transição o polímero passa de uma configuração estendida (*coil*), típica de um bom solvente, para uma configuração colapsada, ou globular (*globule*), típica de um solvente pobre ⁷. Quando o polímero está imerso em um solvente, denominado solvente Θ [7], é possível, variando a temperatura, fazer com que o polímero passe de uma configuração para a outra.

Vamos considerar um polímero com interações atrativas de curto alcance entre monômeros. Para temperaturas superiores a uma dada temperatura T_Θ , o efeito de exclusão de volume domina estas interações. Assim, o polímero se encontra na fase *coil*, figura 1.5. Se a temperatura é inferior a T_Θ , as interações atrativas entre monômeros dominam e, portanto, o polímero se encontra na fase *globule*, figura 1.6. Quando a temperatura é T_Θ ocorre uma transição contínua entre as fases no ponto Θ . Neste ponto, a exclusão de volume se cancela com a interação atrativa entre monômeros.

Para modelarmos a fase *globule* e assim estudarmos a transição de colapso, temos de incluir de alguma forma uma interação atrativa entre monômeros no SAW. A maneira mais comum é atribuir uma energia $-\epsilon$ para cada par de monômeros primeiros

⁷Em um solvente pobre é energeticamente favorável os monômeros serem rodeados por outros monômeros ao invés de moléculas do solvente.

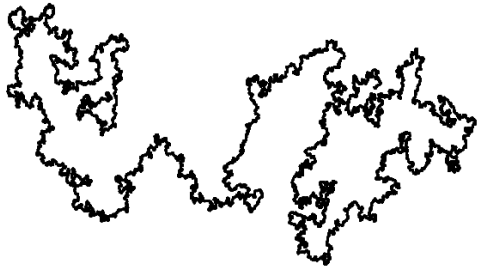


Figura 1.5: Simulação de uma SAW com 100000 monômeros na rede quadrada, modelo ISAW com interação entre primeiros vizinhos. Como vemos para $T > T_{\Theta}$ a exclusão de volume domina e o polímero se encontra em uma fase estendida.

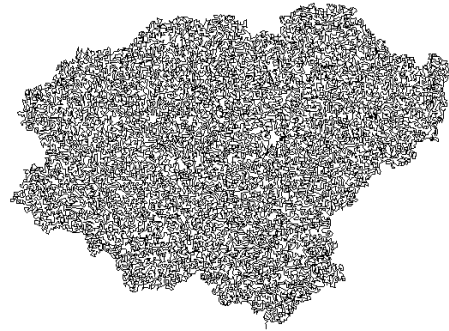


Figura 1.6: Simulação de uma SAW com 100000 monômeros na rede quadrada, modelo ISAW com interação entre primeiros vizinhos. Temperatura $T < T_{\Theta}$, interação atrativa entre monômeros domina, polímero se encontra em uma fase globular.

vizinhos e não consecutivos na caminhada. Se a caminhada com n passos possui um total de I pares de monômeros, então atribuímos um peso, dado pelo fator de boltzmann $e^{I\beta}$ ($\beta = \epsilon/T$)⁸, a cada caminhada do ensemble de SAW. Este ensemble possui uma função de partição, dada por:

$$Z_n(\beta) = \sum_I c_n(I) e^{I\beta}. \quad (1.15)$$

No limite assintótico ($n \rightarrow \infty$) esperamos [8] que esta função de partição tenha um comportamento similar ao c_n (Eq. 1.7):

$$Z_n(\beta) \sim \mu(\beta)^n n^{\gamma-1}. \quad (1.16)$$

A constante de conectividade deve variar continuamente com β e esperamos que o expoente γ assumira três valores distintos. Se ϵ é mantido constante, para temperaturas superiores a T_{Θ} , γ deve assumir o valor da fase estendida γ_{SAW} , sessão (1.2.2), quando $T = T_{\Theta}$ o expoente assume um valor γ_{Θ} e para $T < T_{\Theta}$ um terceiro valor associado a fase colapsada.

É esperado que a média quadrática da distância de ponta-a-ponta tenha o se-

⁸ β definido desta forma é uma quantidade adimensional e, portanto, pode ser definido como um parâmetro da simulação.

guinte comportamento na vizinhança do ponto Θ [8,9]:

$$\langle R_n^2 \rangle \sim n^{2\nu_\Theta} f(\tau n^\phi), \quad (1.17)$$

em que τ é a temperatura reduzida, dada por $\tau = |T - T_\Theta|/T_\Theta$. Aqui temos um novo expoente universal, denominado expoente de crossover ϕ , associado com a “rapidez” com que a temperatura se aproxima de T_Θ . Ele também está relacionado ao expoente α (que governa a divergência do calor específico no ponto Θ) através da relação: [48]

$$\phi = \frac{1}{2 - \alpha}. \quad (1.18)$$

A função de escala $f(x)$ na equação 1.17, tem o seguinte comportamento [30–32]:

$$f(x) \sim \begin{cases} x^{(2\nu_{SAW} - 2\nu_\Theta)/\phi}, & \text{se } x \rightarrow \infty, \\ const., & \text{se } x = 0, \\ |x|^{(2/d - 2\nu_\Theta)/\phi}, & \text{se } x \rightarrow -\infty. \end{cases} \quad (1.19)$$

É importante ressaltar que correções de tamanho finito são esperadas para a função de escala $f(x)$. Na fase *coil* (similarmente para *globule*), esperamos $x^{(2\nu_{SAW} - 2\nu_\Theta)/\phi} [1 + a_1 x^{-b_1} + a_2 x^{-b_2} \dots]$. No ponto Θ o sistema apresenta invariância de escala, e portanto, estas correções se tornam muito pequenas. Vemos da equação 1.19 que o expoente métrico, assim como o expoente γ , assume três valores distintos: na fase *coil* temos ν_{SAW} , sessão (1.2.1); no ponto Θ temos ν_Θ ; já na fase *globule* o expoente ν assume o valor $1/d$ com d sendo a dimensão da rede. Podemos obter este valor da fase *globule* utilizando a relação massa-raio de um objeto fractal:

$$M \sim R^{d_f}, \quad (1.20)$$

onde d_f é a dimensão fractal. Quando o polímero está colapsado ele pode ser aproximado por uma estrutura densa com a dimensão igual a do espaço em que está imerso, ou seja, $d_f = d$. Como $M \sim n$ teremos $\langle R \rangle \sim n^{1/d}$, e assim, $\nu = 1/d$ na fase *globule*.

A transição *coil-globule* é caracterizada, portanto, por três expoentes: ν_Θ , γ_Θ e

ϕ . De Gennes identificou o ponto Θ como sendo um ponto tricrítico [8–10], portanto a dimensão crítica superior é $d = 3$. Isto significa que para dimensões iguais ou superiores a três os valores dos expoentes são os de campo médio. No problema de caminhadas aleatórias auto-excludentes estes são os valores de uma cadeia ideal ⁹. Assim, em três dimensões temos $\nu_{\Theta} = \phi = 1/2$ e $\gamma_{\Theta} = 1$

Os expoentes em duas dimensões foram obtidos por Duplantier e Saleur [33], utilizando um mapeamento de um ISAW modificado na rede hexagonal em um problema de percolação, sendo $\nu_{\Theta} = 4/7$, $\phi = 3/7$ e $\gamma_{\Theta} = 8/7$. Estes valores definem a classe de universalidade Θ em duas dimensões. Na tabela 1.1 apresentamos os valores dos expoentes para duas e três dimensões no ponto Θ .

	$d = 2$	$d = 3$
ν_{Θ}	$4/7$	$1/2$
γ_{Θ}	$8/7$	1
ϕ	$3/7$	$1/2$

Tabela 1.1: Expoentes no ponto Θ .

⁹Em três dimensões dizemos que a caminhada é quase-ideal, pois são esperadas correções logarítmicas [10].

Capítulo 2

Modelos e Métodos

Estudamos duas classes de modelos nas redes quadrada e cúbica com a utilização do PERM: um modelo onde são consideradas interações entre segundos vizinhos (*nearest- and next nearest-neighbor ISAW* - NNN) e um modelo em que são permitidos até K monômeros por sítio com interações internas ao sítio (*multiple monomer per site ISAW* - MMS). Iremos discutir separadamente cada uma destas classes.

2.1 Modelo com interações entre primeiros e segundos vizinhos

Este modelo é uma generalização do ISAW usual utilizado para se estudar a transição de colapso. No modelo usual são consideradas interações entre monômeros primeiros vizinhos não consecutivos na caminhada. Assim, para uma dada caminhada $s = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ com n monômeros a energia total é dada por:

$$E(s) = -\epsilon_1 M_1(s), \quad (2.1)$$

onde ϵ_1 é a energia associada a cada par de primeiros vizinhos e $M_1(s)$ é o número total de pares de monômeros primeiros vizinhos não consecutivos na caminhada s . No NNN são também consideradas interações entre monômeros segundos vizinhos da

caminhada. Assim, para a caminhada s a energia total no modelo é dada por:

$$E(s) = -\epsilon_1 M_1(s) - \epsilon_2 M_2(s), \quad (2.2)$$

onde ϵ_2 e $M_2(s)$ são, respectivamente, a energia associada aos pares de monômeros segundos vizinhos e o número total destes na caminhada s . Nas simulações trabalhamos com os parâmetros adimensionais $\beta_1 = \beta\epsilon_1$ e $\beta_2 = \beta\epsilon_2$.

Lee *et. al* [14], estudaram este modelo na rede quadrada com os parâmetros ϵ_1 e ϵ_2 sendo positivos, ou seja, considerando somente interações atrativas entre monômeros. Aqui, vamos permitir que hajam interações repulsivas entre primeiros ou segundos vizinhos. Como discutido anteriormente, nestas regiões onde um dos parâmetros é negativo o sistema é frustrado com relação as interações, sendo assim, é interessante estudar o seu comportamento nestas regiões.

O NNN apresenta algumas semelhanças com um modelo de polímeros semi-flexíveis [16]. Neste tipo de modelo é considerada, além de uma energia associada a interação entre monômeros primeiros vizinhos, uma energia associada a dobras na caminhada. A energia total de uma configuração s é dada por:

$$E(s) = -\epsilon_1 M_1(s) + \epsilon_b N_b, \quad (2.3)$$

onde $\epsilon_b > 0$ é a energia de dobra (*bending energy*) e N_b é o número de dobras da caminhada. Então, esse modelo se assemelha ao nosso modelo no caso de interações repulsivas entre segundos vizinhos ($\epsilon_2 < 0$), porém o número de dobras, N_b , não é necessariamente igual ao número de pares de segundos vizinhos, M_2 , conforme mostrado na figura 2.1 (a).

Quando ϵ_b é grande, sendo $\epsilon_1 > 0$, a configuração energeticamente mais favorável é a de cadeias lineares e paralelas (ver figura 2.1 (b)) chamada de fase cristalina. O mesmo efeito poderia ser esperado no caso em que as interações entre segundos vizinhos são repulsivas e atrativas para primeiros no NNN, pois, ao dobrar, um par de segundos vizinhos é criado, figura 2.1 (a). No modelo de polímeros semi-flexíveis [16] é encontrada uma transição de primeira ordem para a fase cristalina em duas dimensões, figura 2.2.

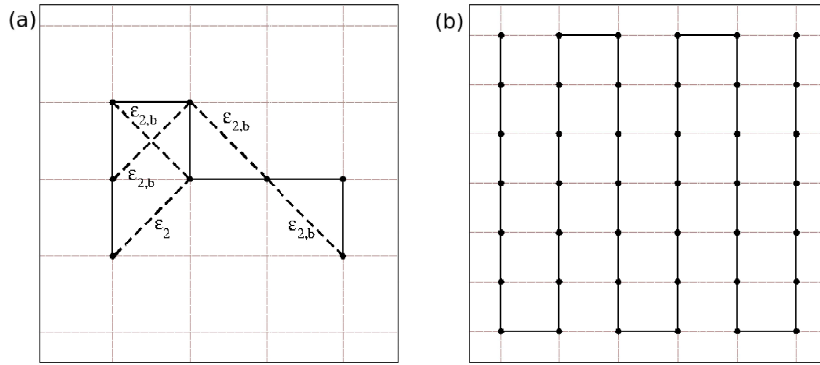


Figura 2.1: Na figura (a) temos uma caminhada com $n = 7$ passos na rede quadrada. As linhas tracejadas denotam as interações de dobra entre segundos vizinhos. O símbolo $\epsilon_{2,b}$ indica que a linha representa uma interação de dobra e também uma interação entre segundos vizinhos. Nesta caminhada temos 5 pares de segundos vizinhos e 4 de dobras. Na figura (b) temos a representação do estado fundamental da fase cristalina na rede quadrada.

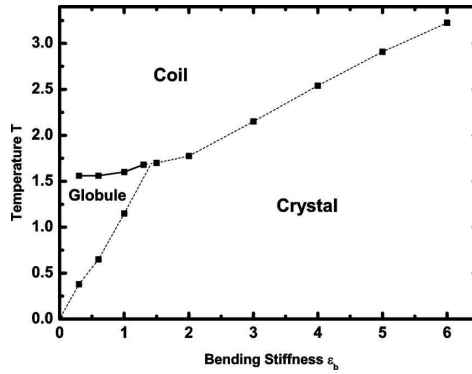


Figura 2.2: Diagrama de fases encontrado em [16] para duas dimensões para um modelo de polímeros semi-flexíveis. A linha cheia denota a transição contínua *coil-globule*, já as outras linhas (pontilhadas) estão associadas a transições descontínuas de primeira ordem entre as fases *globule-crystal* e *coil-crystal*.

Como será mostrado adiante, em nosso trabalho não encontramos evidência de que esta fase exista no NNN.

2.2 Múltiplos monômeros por sítio

A segunda classe de modelos que estudamos é uma modificação na condição de auto-excludência da caminhada. Nos modelos usuais de interação entre vizinhos não é permitido que um sítio seja ocupado mais de uma vez fornecendo o efeito de volume excluído. Entretanto, como discutimos anteriormente, não há problemas em existir mais de um monômero por sítio. Assim, uma outra maneira de incluir o efeito

de volume excluído é considerando que um sítio não pode ser ocupado por mais que K monômeros. Quando $K = 1$ temos caminhadas aleatórias auto-excludentes, para $K \rightarrow \infty$ temos caminhadas aleatórias simples.

Para estudarmos a transição de colapso temos de incluir uma interação atrativa contrabalanceando, assim, a exclusão de volume. Nessa classe de modelos essa interação é interna aos sítios, ou seja, associamos uma energia de interação apenas entre monômeros que ocupam o mesmo sítio. Estudamos o modelo para $K = 3$, assim temos duas energias distintas para interação, uma associada a sítios com dois monômeros (dímeros) e outra a sítios com três monômeros (trímeros). Definindo ϵ_1 como a energia associada a dímeros e ϵ_2 para trímeros, então uma caminhada $s = \{v_1, \dots, v_n\}$ de n monômeros possui, neste modelo, uma energia $E(s)$ dada por:

$$E(s) = -\epsilon_1 M_d(s) - \epsilon_2 M_t(s), \quad (2.4)$$

onde $M_d(s)$ e $M_t(s)$ são, respectivamente, os números de dímeros e trímeros da caminhada s . Estudamos duas versões deste modelo: na primeira permitimos que a caminhada retorne imediatamente para o sítio de onde ela veio, chamamos esta versão de RA (*Reversal Allowed*); na segunda versão, chamada de RF (*Reversal Forbidden*), este retorno imediato é proibido (ver figura 2.3).

O estudo numérico desta classe de modelos utilizando algoritmos de crescimento de caminhadas, como o SS, RR e o PERM (seção 2.3), tem a vantagem de ser mais fácil de se obter caminhadas longas, pois como cada sítio pode receber K monômeros, o número de caminhadas presas ao longo da simulação diminui. Uma desvantagem é o aumento do número de configurações. Assim, é necessário um conjunto muito maior de caminhadas para se obter uma boa amostragem.

Como discutido anteriormente, este modelo foi inicialmente proposto e estudado por Krawczyk *et al.* [17]. Seu estudo foi realizado na rede quadrada e cúbica com a utilização do flatPERM [41]. Os resultados encontrados mostram que a transição de colapso depende dos detalhes do modelo (RA ou RF) e também da dimensão considerada. Os autores encontraram a transição de colapso somente na rede cúbica para o

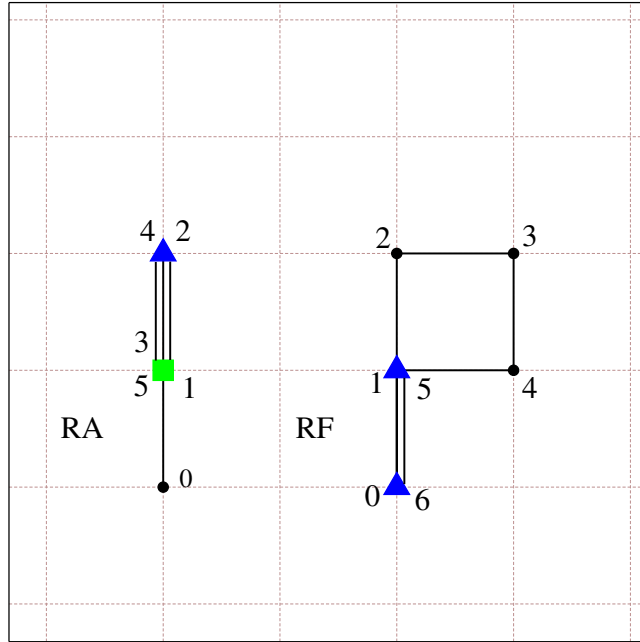


Figura 2.3: Exemplo de caminhadas para as versões RA e RF. O círculo denota sítios com apenas um monômero. Triângulo e quadrado representam, respectivamente, sítios com dímeros e trímeros. Os números indicam a sequência de monômeros, ou passos da caminhada.

caso RF, para as outras situações (RA na rede cúbica, RA e RF na rede quadrada) foi encontrado somente um crossover¹ entre as fases *coil* e *globule*.

Na rede cúbica, Krawczyk *et al.* encontraram as fases *coil* e *globule* separadas por uma linha com duas transições distintas: na região em que sítios com três monômeros possuem interação repulsiva as fases são separadas por uma linha de pontos Θ e na região em que as interações são repulsivas para sítios com dois monômeros há uma linha de coexistência. Como mostrado na figura 2.4 estas duas linhas se conectam em um ponto multicrítico, localizado na região onde ambas as interações são atrativas.

Este modelo foi resolvido exatamente por Oliveira *et al.* [18,19] na rede de Bethe, que fornece uma aproximação de campo médio para o sistema. Nestes trabalhos foram encontrados diagramas similares para os casos RA e RF ao contrário do sugerido por Krawczyk *et al.* [17]. Estes diagramas são análogos ao da figura 2.4, porém, há uma linha de pontos críticos terminais no lugar da linha de coexistência sugerida em [17]. Nesta linha é esperada uma mudança na classe de universalidade. Assim, devemos ter

¹O sistema passa de uma fase para a outra sem passar por uma região de coexistência ou um ponto crítico

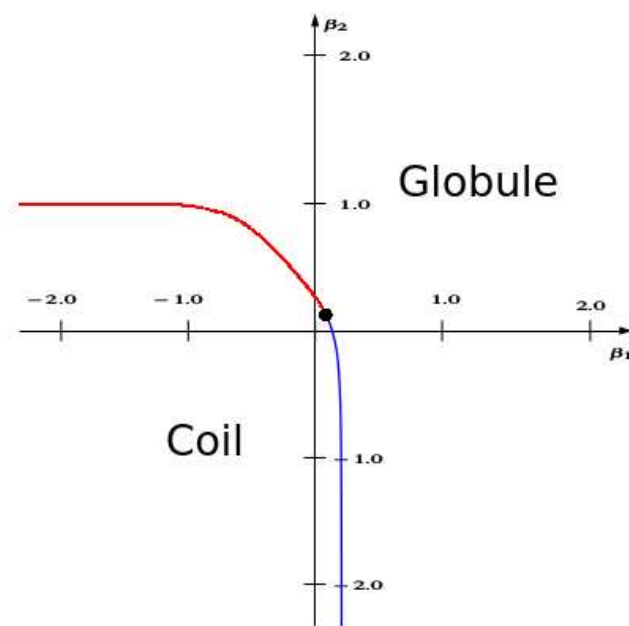


Figura 2.4: Diagrama de fases encontrado por Krawczyk *et. al* [17] no caso RF para a rede cúbica. A linha azul é formada por pontos Θ tricríticos, a linha vermelha denota a transição descontínua de primeira ordem. Estas linhas então se encontram em um ponto multicrítico localizado no primeiro quadrante.

expoentes da classe Θ na linha de pontos tricríticos ($\beta_2 < 0$) e expoentes distintos na linha de pontos críticos ($\beta_1 > 0$).

Como mostraremos a seguir, aqui encontramos resultados que concordam com os de Krawczyk *et al.* [17] para a rede quadrada, mas na rede cúbica encontramos diagramas similares para os casos RA e RF, como previsto por Oliveira *et al.* [18, 19]. Entretanto, não encontramos mudança na ordem da transição, ou seja, em nosso trabalho as fases *coil* e *globule* são separadas por uma linha de pontos Θ em todo o espaço de parâmetros analisado.

Como esta classe de modelo só foi estudada, até então, através de métodos de Monte Carlo ou soluções de campo médio, neste trabalho utilizamos, também, enumeração exata do número de caminhadas do modelo MMS. A enumeração exata para este modelo se mostra um desafio por dois motivos: o número de configurações é muito maior que no SAW usual e é necessário enumerar caminhadas maiores neste modelo, para se obter suas propriedades termodinâmicas corretamente. Isto porque o efeito do volume excluído é pouco aparente para tamanhos menores, de modo que o

conjunto de caminhadas que atende as condições do modelo é praticamente o conjunto de caminhadas aleatórias ($K = \infty$). Devido a estas dificuldades vamos utilizar a enumeração exata, neste trabalho, apenas para o caso RF na rede quadrada.

2.3 Métodos de Monte Carlo

Uma das maneiras mais eficientes de se estudar propriedades de equilíbrio de modelos para polímeros é utilizando métodos de Monte Carlo. Nestes métodos objetivamos acessar uma parcela significativa (representativa) do ensemble de um dado modelo. Como, geralmente, estamos interessados em estudar cadeias longas, necessitamos de algoritmos eficientes para fazer a amostragem. Existem diversos algoritmos para se gerar SAW, uma boa revisão pode ser encontrada em [23]. Neste trabalho, utilizamos o algoritmo *Pruned-Enriched Rosenbluth Method* (PERM) [24] para gerarmos as caminhadas. O PERM é uma melhoria do algoritmo clássico de Rosenbluth-Rosenbluth (RR) [39], sendo muito eficiente para gerar cadeias com muitos monômeros. Para entendermos a construção do PERM vamos iniciar com um algoritmo bem mais simples, o *Simple-Sampling* (SS).

Podemos resumir o algoritmo SS nos seguintes passos: a caminhada é iniciada no vértice inicial v_0 da rede, o segundo vértice é escolhido dentro os $2d$ possíveis, enquanto os seguintes são aleatoriamente escolhidos dentre os $2d - 1$ possíveis². Se o vértice escolhido já estiver ocupado, então toda a caminhada é descartada e uma nova é iniciada do vértice v_0 , caso contrário o novo vértice é aceito, ou seja, ele é ocupado por um monômero. Repetimos este procedimento de crescimento até atingirmos o número desejado de monômeros.

Seguindo este procedimento, podemos produzir um conjunto de N caminhadas com n passos $\{s_1, \dots, s_N\}$. Estas caminhadas são independentes e igualmente prováveis, assim os observáveis são médias simples deste ensemble. Sendo, então, $O(s_i)$ uma

²Este é um variante do SS original em que não sorteamos o vértice anterior.

medida da caminhada s_i seu valor médio, $\langle O \rangle_N$, é dado por:

$$\langle O \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N O(s_i). \quad (2.5)$$

O Simple-Sampling possui sérias limitações. Ao sortearmos um sítio ocupado temos que descartar toda a caminhada, levando a uma grande dificuldade para se obter longas caminhadas. Uma maneira óbvia de contornar este problema é sortearmos o próximo vértice apenas dentre os vizinhos que estão livres. Essa modificação leva ao método de Rosenbluth-Rosenbluth [39].

Porém, ao sortearmos apenas dentre os vizinhos livres, as caminhadas deixam de ser igualmente prováveis (ver figura 2.5). Assim, a cada caminhada gerada pelo RR temos de atribuir um peso, $W_n(s_i)$ e a probabilidade de obtermos a caminhada s_i será dada por:

$$P_n(s_i) = \frac{A}{W_n(s_i)}, \quad (2.6)$$

onde A é uma constante de normalização. Se um vértice v_j tem σ_j vizinhos livres, então o peso da caminhada s de n passos é dado por:

$$W_n(s) = \prod_{j=1}^{n-1} \sigma_j. \quad (2.7)$$

A implementação do algoritmo de RR pode ser feita da seguinte forma: iniciamos a caminhada a partir de um vértice v_0 com peso $W_0 = 1$. O próximo vértice é escolhido recursivamente entre o conjunto de primeiros vizinhos não ocupados pela caminhada. Se não houver nenhum vizinho livre, então toda caminhada é descartada e uma nova caminhada é iniciada a partir de v_0 . Se o vértice v_j é escolhido, então atualizamos o número de passos e o peso da caminhada s_i fazendo $n \rightarrow n+1$ e $W_n(s_i) \rightarrow W_n(s_i) * \sigma_{i-1}$. Repetimos este processo até que o tamanho desejado, n , seja atingido. Além disso, iniciamos novas caminhadas é iniciada até que N caminhadas de n passo sejam geradas.

O método de RR fornece uma estimativa do número total de configurações (c_n)

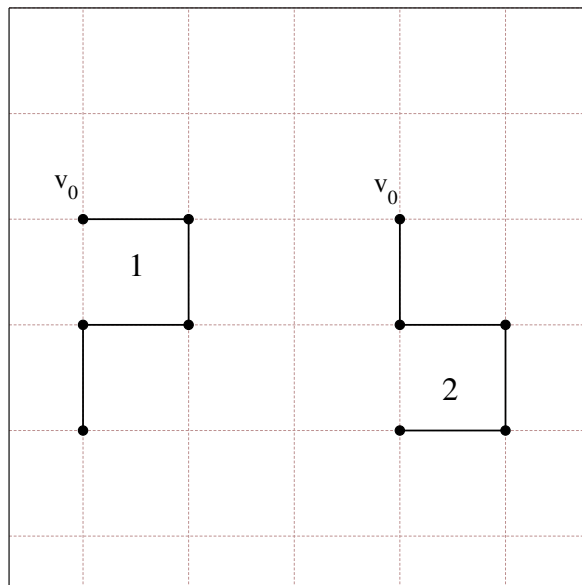


Figura 2.5: Exemplos de SAWs com $n = 4$ na rede quadrada. No RR as caminhadas não são igualmente prováveis: a caminhada 1 tem probabilidade proporcional a $1/72$, enquanto que a caminhada 2 tem $1/108$.

com n passos. Podemos ver isso através da função da partição:

$$Z_n = \sum_{|s|=n} P_n(s) W_n(s), \quad (2.8)$$

onde a soma é feita sobre todo o conjunto de SAW com n passos. Como $P_n(s) \propto 1/W_n(s)$, então $Z_n = c_n$. Uma vez que amostramos um conjunto reduzido de caminhadas, então a função de partição é estimada como:

$$\langle Z_n \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N W_n(s_i). \quad (2.9)$$

Assim, no limite de $N \rightarrow \infty$, teremos $\langle Z_n \rangle \rightarrow c_n$. O valor estimado de um observável $O(s_i)$ é dado no RR por:

$$\langle O \rangle_N = \frac{\sum_{i=1}^N W_n(s_i) O(s_i)}{\sum_{i=1}^N W_n(s_i)}. \quad (2.10)$$

A estimativa do observável converge para o valor médio real no limite de $N \rightarrow \infty$.

Apesar das melhorias feitas no RR, ele ainda apresenta dois problemas. O primeiro é a dificuldade de se obter caminhadas grandes. Eventualmente a caminhada fica presa, ou seja, chega em uma situação em que não há sítios livres para crescer, isso torna muito difícil a obtenção de uma boa amostragem para caminhadas maiores. Como mostrado na figura 2.6, mesmo para $n = 200$ a fração de caminhadas que “sobrevivem” é muito pequena.

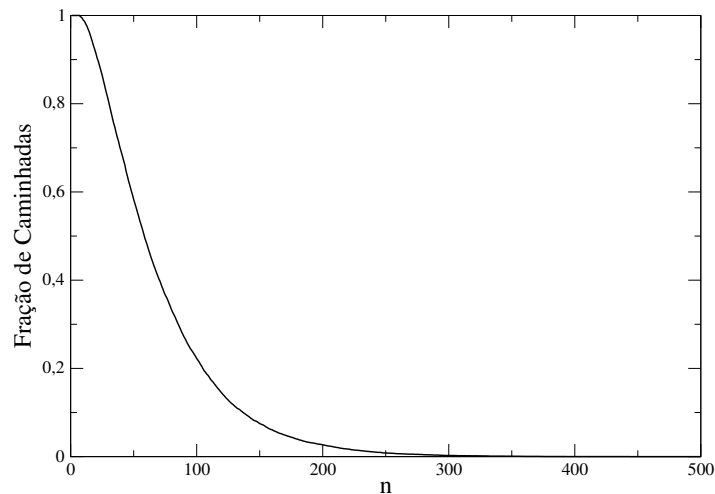


Figura 2.6: Fração de caminhadas ativas em função do número de passos na rede quadrada. Poucas caminhadas “sobrevivem” até o tamanho 200.

O segundo problema do RR é a dispersão do peso. Eventualmente uma única caminhada com um peso muito grande aparece no conjunto e assim passa a dominar a estatística e reduz o tamanho efetivo da amostragem. Esta redução causa um aumento na variância fazendo com que os resultados obtidos tenham grandes flutuações. Precisamos, então, de um método que controle o peso das caminhadas e possibilite obter longas cadeias. Este método é o *Pruned-Enriched Rosenbluth Method* (PERM) [24], que discutiremos a seguir.

2.4 Pruned-Enriched Rosenbluth Method

O PERM ³ possibilita a obtenção de longas caminhadas com pouca dispersão no peso. Para isso temos de adicionar dois processos ao RR: vamos podar (eliminar) caminhadas com peso baixo e enriquecer caminhadas com peso alto, que são aquelas com maior probabilidade de atingir tamanhos grandes, criando cópias das mesmas e ajustando seu peso neste processo.

Para efetuarmos estes processos temos de introduzir dois limites, um superior (T_S) e um inferior (T_I) para o peso das caminhadas. Então, se $W_n(s) > T_S(n)$ criamos $k - 1$ cópias da caminhada s . Para não introduzir um bias no sistema tanto a caminhada original s quanto suas cópias tem o peso corrigido para $W_n(s)/k$, esta correção diminuirá a dispersão do peso. Após este processo de “enriquecimento”, continuamos a crescer a caminhada s bem como suas cópias, de maneira independente.

Para podarmos as caminhadas verificamos se $W_n(s) < T_I(n)$ e, caso positivo, com probabilidade $1/q$ podamos a caminhada s , ou seja, paramos seu crescimento e fazemos seu peso nulo. Caso a caminhada não seja podada, então multiplicamos seu peso por q e continuamos o seu crescimento. Os parâmetros k e q são constantes na simulação e vamos adotar $k = q = 2$.

Os limites superior e inferior devem depender do tamanho da caminhada, sendo natural que eles se ajustem durante a simulação. Uma maneira de obtermos os limites para um dado comprimento n é utilizando a função de partição Z_n , de modo que:

$$T_I(n) = c_I \langle Z_n \rangle_N, \quad T_S(n) = c_S \langle Z_n \rangle_N, \quad (2.11)$$

onde c_I e c_S são parâmetros da simulação, geralmente escolhidos de modo que $c_S/c_I \approx 10$ [24]. O algoritmo PERM é definido em mais detalhes a seguir.

³Uma boa revisão sobre o método PERM e suas aplicações pode ser encontrada em [42].

2.4.1 Algoritmo

Inicialmente escolha valores para os parâmetros c_s e c_I de modo que $c_s/c_I \approx 10$ e valores para os parâmetros q e k de modo que $q > 1$ e $k > 1$ (o parâmetro k deve ser inteiro). Definimos n_{max} como o tamanho desejado para a caminhada.

- (1) Coloque $W_0(s_i) = 1$. Seja v_0 o vértice inicial, determine v_1 pela escolha de um dos l primeiros vizinhos livres de v_0 .
- (2) Se o vértice v_{n-1} tem σ_{n-1} primeiros vizinhos não ocupados, então determine v_n escolhendo um dos vértices livres de v_{n-1} , com probabilidade $1/\sigma_{n-1}$.
- (3) Se $\sigma_n = 0$, então a caminhada está presa e a descartamos. Uma nova caminhada é iniciada a partir do passo (1). Caso Contrário:
- (4) Mude o valor de $W_n(s_i)$ para $W_n(s_i) = W_n(s_i) * \sigma_{n-1}$, determine os valores de $T_S(n)$ e $T_I(n)$ e incremente n .
- (5) Se $n = n_{max}$, então uma caminhada s_i de comprimento n_{max} e de peso $W_n(s_i)$ foi gerada.
- (6) Se $n < n_{max}$ e $W_n(s_i) < T_I(n)$, então com probabilidade $1/q$ coloque $W_n(s_i) = 0$ e inicie uma nova caminhada a partir do passo (1). Com probabilidade $1 - \frac{1}{q}$, mude o valor de $W_n(s_i)$ para $W_n(s_i) = qW_n(s_i)$ e continue a caminhada a partir do passo (2).
- (7) Se $n < n_{max}$ e $W_n(s_i) > T_S(n)$, crie $k - 1$ cópias da caminhada, cada uma com peso $W_n(s_i)/k$. Mude o peso da caminhada original para $W_n(s_i)/k$. Cresça cada cópia e a caminhada original de forma independente, continuando a partir do passo (2).
- (8) Inicie outra caminhada a partir do passo (1) até que o número de caminhadas desejado N tenha sido produzido.

O PERM, assim como o RR, gera um conjunto de N caminhadas $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ com pesos $\{W_n(s_1), \dots, W_n(s_N)\}$ fornecendo, assim, uma estimativa para a função de partição dada pela equação 2.9.

Como vimos, precisamos de uma estimativa prévia da função de partição para obtermos os limites superior T_S e inferior T_I para o peso. Alguns autores sugerem que uma estimativa inicial seja feita com o RR para tamanhos pequenos. Assim, inicialmente no PERM não iremos podar e enriquecer de maneira satisfatória devido a esta estimativa. À medida em que vamos obtendo mais caminhadas de tamanho desejado, a estimativa da função de partição melhora automaticamente dentro do algoritmo, bem como os valores de T_S e T_I . Assim, conseguimos obter longas caminhadas com baixa dispersão no peso.

Em nosso trabalho escolhemos uma abordagem diferente: não iniciamos com uma estimativa para $\langle Z_n \rangle_N$ feita a partir do RR, simplesmente deixamos o próprio PERM fazer esta estimativa inicial. Com isso, na primeira caminhada que iniciamos um grande número de cópias é feita. Após todas estas cópias terem sido crescidas teremos uma boa estimativa para a função de partição, de modo que nas caminhadas seguintes podamos e enriquecemos em igual número. Podemos ver a eficiência do PERM na figura 2.7, onde iniciamos 5×10^4 caminhadas e contamos o número de caminhadas ativas nos passos posteriores. Esse número depende dos parâmetros c_S e c_I , na figura 2.7 utilizamos $c_S = 3$ e $c_I = 0.3$. Inicialmente um grande número de caminhadas é enriquecida, posteriormente este número se estabiliza de modo que obtemos uma grande amostragem para o tamanho desejado.

Como em nosso trabalho iremos estudar modelos com interações entre monômeros das caminhadas, temos de introduzir esta interação no PERM. Fazemos isto através do peso de Boltzmann $e^{-\beta E(s)}$, onde $\beta = 1/k_b T$. Aqui iremos mostrar duas maneiras de inserirmos a interação no PERM (o mesmo vale para o RR). Na primeira escolhemos um dentre os vizinhos livres com probabilidade que depende da energia de cada sítio, ou seja, se a diferença de energia entre o vértice v_j e v_{j-1} é ΔE_j , então a probabilidade

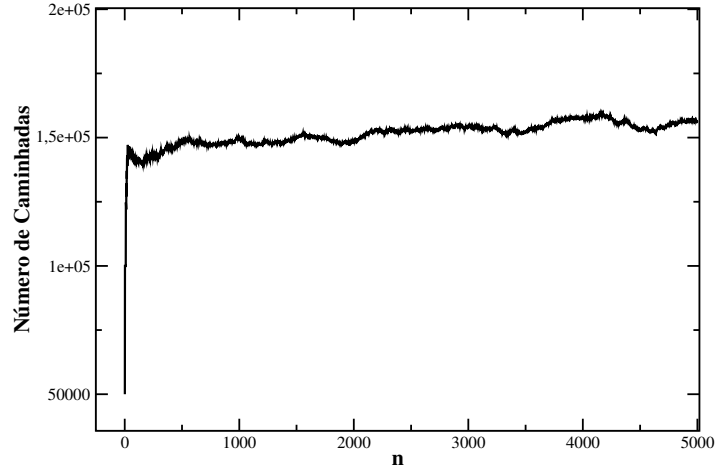


Figura 2.7: Número de caminhadas sobreviventes em função do tamanho, na rede quadrada. Ao contrário do RR muitas caminhadas chegam até o tamanho máximo.

de ocuparmos o vértice v_j será dada por:

$$u_j = \frac{e^{-\beta\Delta E_j}}{\sum_{j'=1}^{\sigma_{j-1}} e^{-\beta\Delta E_{j'}}}, \quad (2.12)$$

onde a soma no denominador é realizada sob todos os σ_{j-1} vizinhos livres do vértice v_{j-1} . Com isso, após n passos a probabilidade de obtermos uma caminhada s com energia $E(s)$ será dada por:

$$P_n(s) = \prod_{i=1}^n u_i = \frac{e^{-\beta E(s)}}{W_n(s)}, \quad (2.13)$$

onde o peso $W_n(s)$ é dado por:

$$W_n(s) = \prod_{i=1}^n w_i = \prod_{i=1}^n \sum_{k'=1}^{\sigma_i} e^{-\beta E_{k'}}. \quad (2.14)$$

Como vemos, w_i é o peso local de cada vértice v_i . Com isso a função de partição será dada por:

$$Z_n = \sum_s P_n(s) W_n(s) = \sum_s e^{E(s)/k_b T}. \quad (2.15)$$

Outra maneira de introduzir a interação é escolhendo os vértices com igual probabilidade. Assim, se o vértice v_{i-1} tem σ_{i-1} vizinhos livres, a probabilidade de

escolhermos um destes vizinhos é dada simplesmente por:

$$u_i = \frac{1}{\sigma_{i-1}}. \quad (2.16)$$

Para preservar a função de partição (equação 2.15) temos de alterar o peso local de cada vértice. Neste caso ele é dado por:

$$w_i = \sigma_{i-1} e^{-\beta \Delta E_i}, \quad (2.17)$$

lembrando que ΔE_i é a diferença de energia entre os vértices v_i e v_{i-1} . Em nosso trabalho adotamos esta maneira para introduzir a interação. Em média estes dois métodos levam à mesma estimativa da função de partição e, portanto, aos mesmos resultados.

Como vimos, nas classes de modelos estudados temos dois parâmetros de interação. A implementação destes modelos no PERM é feita alterando o peso local, equação 2.17. A diferença de energia E_i entre os sítios v_{i-1} e v_i é dada para o modelo NNN por:

$$E_i = -\epsilon_1 m_i - \epsilon_2 l_i, \quad (2.18)$$

onde m_i e l_i são, respectivamente, o número de primeiros e segundos vizinhos do vértice v_i . Assim, o fator de Boltzmann é dado por:

$$e^{-\beta E_i} = e^{\beta_1 m_i + \beta_2 l_i} = q_1^{m_i} q_2^{l_i}, \quad (2.19)$$

onde definimos $q_i = e^{\beta_i}$. Com isso, o peso local para o modelo NNN é dado por:

$$w_i = \sigma_{i-1} q_1^{m_i} q_2^{l_i}. \quad (2.20)$$

Para o modelo MMS temos apenas uma pequena diferença: para um vértice v_i possuir um trímero um dímero teve de ser eliminado. Assim, na diferença de energia temos

que incluir a energia devido à perda do dímero. Com isso, E_i para o MMS é dada por:

$$E_i = -\epsilon_1 d_i - (\epsilon_2 - \epsilon_1) t_i, \quad (2.21)$$

onde d_i e t_i são $\{d_i = 1, t_i = 0\}$ ou $\{d_i = 0, t_i = 1\}$, se o vértice v_i possui (após ser ocupado) um dímero ou um trímero respectivamente. O peso local para o modelo MMS é dado então por:

$$w_i = \sigma_{i-1} f_1^{d_i} f_2^{t_i}, \quad (2.22)$$

onde $f_1 = e^{-\beta_1}$ e $f_2 = e^{-(\beta_2 - \beta_1)}$. Alterações semelhantes podem ser feitas se escolhermos introduzir a interação através do peso local dado pela equação 2.14.

Capítulo 3

ISAW com interação entre Primeiros e Segundos vizinhos

Utilizando o PERM (sessão 2.4) estudamos as duas classes de modelos apresentados na sessão 2 nas redes quadrada e cúbica. Além disso, utilizamos a enumeração exata com o método apresentado no apêndice A para estudar o modelo MMS (sessão 2.2) no caso RF na rede quadrada. Em ambas as classes adotamos o mesmo método para identificar a transição e obter os expoentes críticos ν , γ e ϕ . A seguir, vamos apresentar e discutir os resultados obtidos.

No modelo com interação entre primeiros e segundos vizinhos, utilizamos o PERM para obter e estudar caminhadas com até 5000 monômeros. As médias foram obtidas de 10^6 caminhadas iniciadas ($\approx 4 \times 10^6$ caminhadas totais).

3.1 Rede Quadrada

Tanto neste modelo quanto no MMS nosso objetivo é determinar suas propriedades termodinâmicas no espaço de parâmetros (β_1, β_2) e, assim, construir os seus diagramas de fases. Uma vez encontrado o ponto de transição calculamos os valores dos expoentes críticos nestes, a fim de determinar sua classe de universalidade.

Existem diversas maneiras de se determinar o ponto de transição, uma delas é através do expoente ν em função do parâmetro de interação. Como discutido na

sessão 1.3, se há um ponto Θ no sistema, então, no limite de $n \rightarrow \infty$ o expoente ν deve assumir três valores: um na fase *coil*, um na *globule* e um outro no ponto Θ . Assim, devemos ter uma curva similar a uma função degrau (ver figura 3.1). Em sistemas finitos existem correções nas escalas (eq. 1.17 e 1.19) e, assim, para tamanhos finitos o “degrau” é arredondado. No ponto Θ estas correções se tornam irrelevantes, pois $f(x) \approx const$ em 1.19. Portanto, como, de fato, observado na figura 3.1, curvas para diferentes tamanhos devem se cruzar em um ponto comum (o ponto Θ). A partir deste ponto de cruzamento estimamos o ponto de transição e o expoente ν associado.

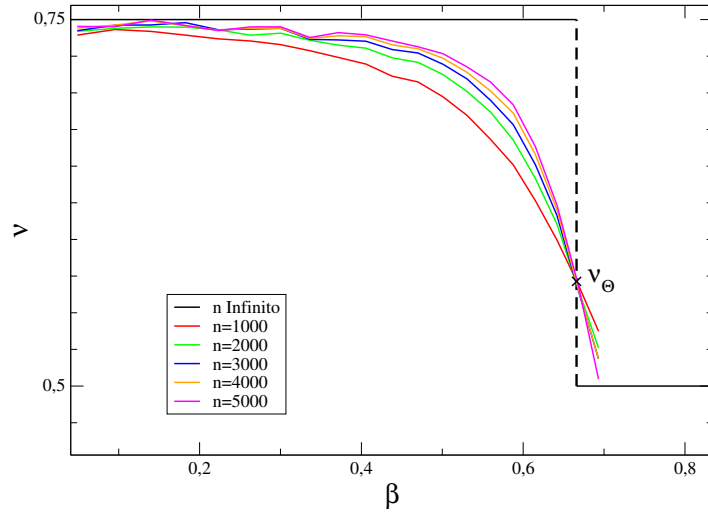


Figura 3.1: Expoente ν como função de β para o modelo ISAW na rede quadrada. No ponto de interseção das curvas temos o ponto Θ e o expoente ν_Θ .

Nas simulações obtemos o expoente ν através do valor quadrático médio da distância de ponta-a-ponta, $\langle R_n^2 \rangle$. Como esta distância escala com $n^{2\nu}$, estimamos o expoente através de ajustes lineares de $\log \langle R_n^2 \rangle$ versus $\log n$. Nos modelos estudados, temos dois parâmetros de interação, então nas simulações fixamos β_1 e variamos β_2 , ou vice-versa.

Fixando $\beta_2 = 0$, temos o caso com interação apenas entre primeiros vizinhos, que é o modelo clássico estudado na literatura. Na figura 3.2 mostramos $\nu(\beta_1)$ para diferentes tamanhos. Através do ponto de cruzamento destas curvas encontramos para o expoente métrico $\nu_\Theta = 0.571(6)$, valor em ótimo acordo com $\nu_\Theta = 4/7$. No mesmo ponto de cruzamento encontramos $\beta_{1,\Theta} = 0.666(3)$, valor que concorda muito bem com

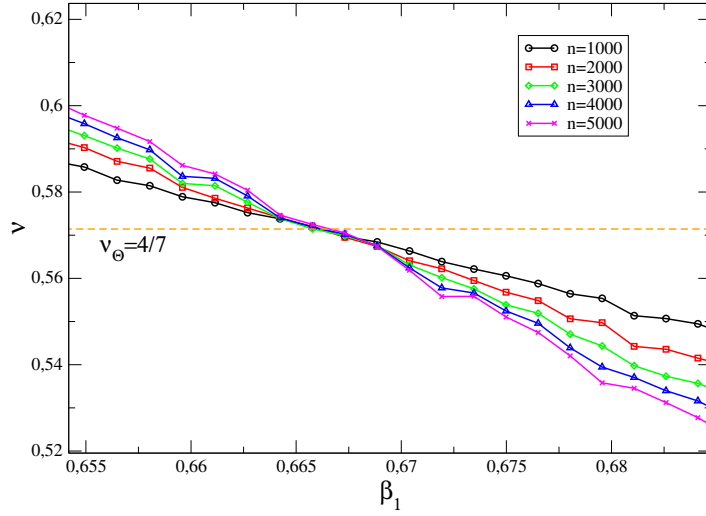


Figura 3.2: Expoente ν em função de β_1 para $\beta_2 = 0$. Vemos que as curvas se cruzam próximo ao valor $\nu_\Theta = 4/7$.

aqueles encontrados na literatura (ver Tab.1 em [13]).

Uma outra maneira de estimar o ponto Θ é através da distância de ponta-a-ponta normalizada, $\langle R_n^2 \rangle / n^{2\nu_\Theta}$, em função do parâmetro de interação. Novamente, devido a invariância de escala no ponto Θ , a razão $\langle R_n^2 \rangle / n^{2\nu_\Theta}$ não deve depender do tamanho n do polímero. Assim, se o expoente ν_Θ for escolhido corretamente também teremos um ponto comum de cruzamento para curvas com diferentes tamanhos. Podemos, então, estimar o ponto de transição através deste. Como mostrado na figura 3.3, vemos que o valor estimado para o ponto Θ é praticamente o mesmo obtido através das curvas do expoente métrico em função do parâmetro de interação.

A partir do expoente ν em função do parâmetro de interação, estimamos ν_Θ no intervalo: $-1.0 \lesssim \beta_1 \lesssim 2.0$ e $-0.8 \lesssim \beta_2 \lesssim 1.0$. Neste, encontramos ν_Θ muito próximo de $4/7$, indício de que neste intervalo a transição de colapso ocorre em pontos Θ . Utilizando este valor na distância de ponta-a-ponta normalizada obtivemos o diagrama mostrado na figura 3.4. Na maioria dos casos, $\langle R_n^2 \rangle / n^{2\nu_\Theta}$ fornece, de forma mais clara, o ponto de cruzamento entre as curvas por este motivo escolhemos a utilização deste método na determinação do ponto Θ .

O diagrama de fases encontrado possui um comportamento aproximadamente linear, similar ao encontrado por Lee *et al.* [14]. A linha de pontos Θ é bem fitada pela

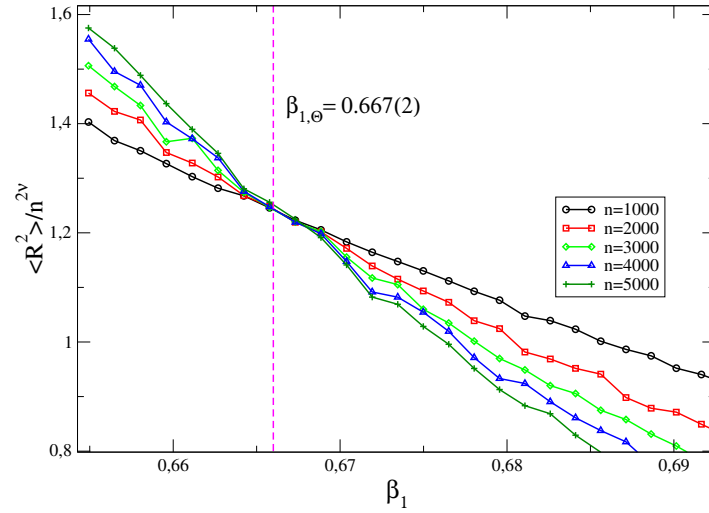


Figura 3.3: Distância de ponta-a-ponta normalizada, $\langle R_n^2 \rangle / n^{2\nu_\Theta}$, em função de β_1 para $\beta_2 = 0$ na rede quadrada. O expoente $\nu_\Theta = 4/7$ faz com que as curvas se cruzem praticamente no mesmo ponto.

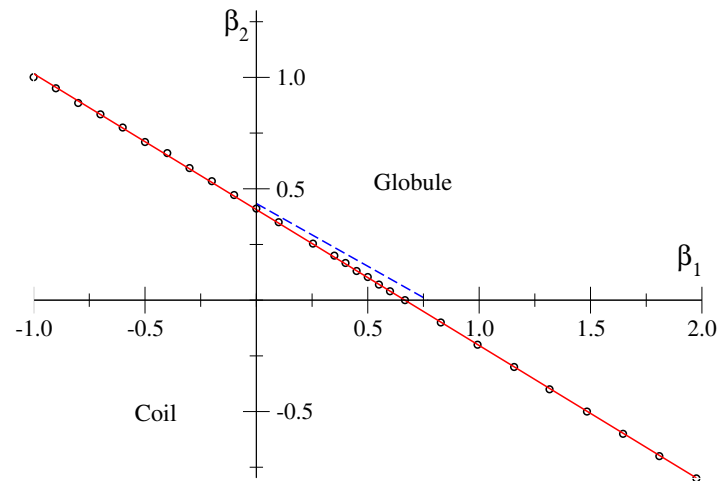


Figura 3.4: Diagrama de fases para a rede quadrada. Uma linha de pontos Θ separa as fases *coil* e *globule*. A linha azul (tracejada) é o diagrama encontrado por Lee *et al.* [14].

reta:

$$\beta_{2,\Theta} \simeq -0.6099\beta_{1,\Theta} + 0.4066. \quad (3.1)$$

Como podemos ver na figura 3.4, os coeficientes da equação são ligeiramente diferentes dos encontrados por Lee *et al.* [14]. Utilizando enumeração exata e a análise dos zeros da função de partição para cadeias com até 38 monômeros, Lee *et al.* obteve $\beta_{2,\Theta} \simeq -0.563\beta_{1,\Theta} + 0.434$, o que leva a temperaturas de transição ligeiramente superiores às nossas (ver figura 3.4). Acreditamos que esta diferença seja devido ao tamanho pequeno ($n = 38$) das caminhadas estudadas em [14].

No diagrama que encontramos, vemos que a transição de colapso ocorre mesmo nas regiões repulsivas ($\beta_1 < 0$ ou $\beta_2 < 0$). Nestas regiões, poderíamos encontrar mudanças na ordem da transição como, por exemplo, a transição de primeira ordem encontrada em modelos de polímeros semi-flexíveis [16]. Entretanto, a partir da análise de histogramas do número de primeiros e segundos vizinhos, descartamos tais mudanças. Mesmo na região de $\beta_2 < 0$, onde a transição de primeira ordem encontrada em [16] poderia ser esperada, não observamos multiplicidade de picos no histograma, que indicaria uma coexistência de fases.

Para verificarmos o ponto de transição estimado a partir da distância de ponta-a-ponta normalizada, calculamos o calor específico por monômero para três casos, são eles: $\beta_2 = 0$, $\beta_1 = 0$ e $\beta_1 = \beta_2$. A partir da distância de ponta-a-ponta obtivemos, respectivamente, $\beta_{1,\Theta} = 0.667(2)$, $\beta_{2,\Theta} = 0.411(1)$ e $\beta_{1,\Theta} = 0.254(1)$. O calor específico pode ser calculado através da equação:

$$c_{\beta_i} = \frac{\beta_i^2}{n} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2). \quad (3.2)$$

Sabemos que em uma transição contínua o calor específico apresenta uma divergência para $n \rightarrow \infty$ no ponto crítico. Como trabalhamos com sistemas finitos, temos um ponto de máximo ao invés de uma divergência (ver figura 3.5 (a)). Esperamos que estes picos se aproximem do valor assintótico da seguinte forma:

$$\beta_{i,\Theta}(n) - \beta_{i,\Theta}(\infty) \sim n^{-\phi}. \quad (3.3)$$

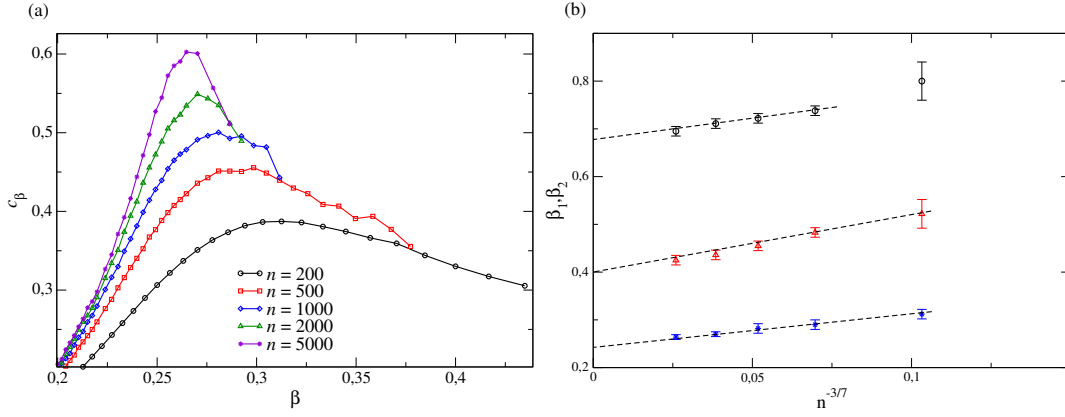


Figura 3.5: Figura (a): Calor específico por monômero como função de $\beta = \beta_1 = \beta_2$. Na figura (b) temos a extrapolação dos picos para os casos $\beta_2 = 0$ (círculos pretos), $\beta_1 = 0$ (triângulos vermelhos) e $\beta_1 = \beta_2$ (estrelas azuis).

Na figura 3.5 (b), mostramos os valores de β_i nos picos de c_β ($\beta_{i,\Theta}(n)$) em função de $n^{-\phi}$ com $\phi = 3/7$ (valor da classe Θ) para os três casos apresentados acima. Com este expoente os pontos apresentam um bom comportamento linear, o que indica que este é o valor do expoente ϕ na transição. Extrapolando estas curvas para $n \rightarrow \infty$ obtemos $\beta_{1,\Theta} = 0.67(1)$, $\beta_{2,\Theta} = 0.39(3)$ e $\beta_{1,\Theta} = 0.25(1)$, valores que concordam muito bem com as estimativas anteriores, porém com barras de erro maiores. Isto se deve ao fato de ser necessário um número muito maior de amostras para se obter curvas suaves do calor específico para longas cadeias.

É interessante notarmos que fazendo $\epsilon_i = k_b$ para os três casos descritos acima obtemos: $T_{\Theta, \epsilon_2=0 \text{ e } \epsilon_1=k_b} \approx 1.50$, $T_{\Theta, \epsilon_1=0 \text{ e } \epsilon_2=k_b} \approx 2.43$ e $T_{\Theta, \epsilon_1=\epsilon_2=k_b} \approx 3.94$. Estes valores de temperatura mostram que a introdução de interação atrativa entre segundos vizinhos favorece a transição de colapso, como esperado. Apesar de termos para um sítio na rede quadrada um número igual de primeiros e segundos vizinhos, a temperatura de transição para $\epsilon_1 = 0$ (somente interação entre segundos vizinhos) é superior à temperatura para o caso $\epsilon_2 = 0$, o que mostra que a introdução de segundos vizinhos facilita o colapso da caminhada. Obviamente, quando as interações atrativas entre primeiros e segundos cooperam para o colapso, temos $T_{\Theta, \epsilon_1=\epsilon_2} > T_{\Theta, \epsilon_1=0} > T_{\Theta, \epsilon_2=0}$.

Vamos agora determinar os expoentes ν , γ e ϕ nos pontos críticos $(\beta_{1,\Theta}, \beta_{2,\Theta})$ do diagrama. Os valores do expoente ν_Θ foram obtidos analisando curvas do expoente em

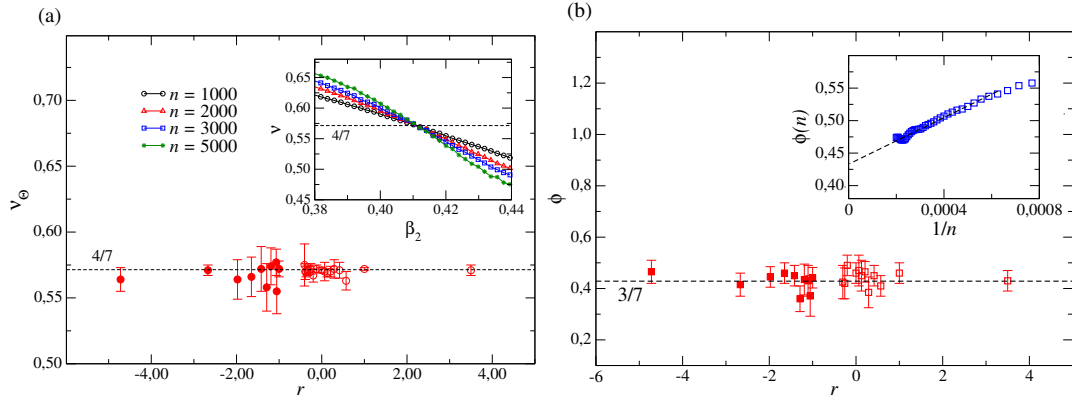


Figura 3.6: Figura (a): Expoente ν em função da razão $r = \beta_{2,\Theta}/\beta_{1,\Theta}$. Os círculos cheios denotam a região repulsiva ($\beta_{1,\Theta} < 0$ ou $\beta_{2,\Theta} < 0$), enquanto que os abertos a região atrativa. O sub-gráfico mostra o expoente $\nu(\beta_2)$ para $\beta_1 = 0$. Figura (b): Expoente ϕ em função de r . No sub-gráfico temos a extrapolação para $n \rightarrow \infty$ do expoente ϕ para o ponto crítico $\beta_{1,\Theta} = 0.338$ e $\beta_{2,\Theta} = 0.2$.

função do parâmetro de interação na vizinhança dos pontos de transição. Na figura 3.6 (a) mostramos estes valores em função da razão $r = \beta_{2,\Theta}/\beta_{1,\Theta}$. Vemos que os valores do expoente são consistentes, dentro das barras de erro, com o valor da classe Θ . Este resultado sugere que a classe de universalidade Θ não é alterada pela introdução da interação entre segundos vizinhos. Mesmo nas regiões onde uma das interações é repulsivas ($r < 0$), em que o modelo apresenta uma frustração devido à interação, a classe Θ é encontrada.

Para obtermos o expoente ϕ vamos retornar à equação 1.17, que fornece o comportamento da distância de ponta-a-aponta na vizinhança do ponto Θ . Tomando a derivada de $\langle R_n^2 \rangle$ em relação a Θ obtemos:

$$R'_n = \frac{1}{n^{2\nu_\Theta}} \left. \frac{d\langle R_n^2 \rangle}{d\beta_i} \right|_{\beta_i = \beta_{i,\Theta}} \sim n^\phi. \quad (3.4)$$

Nas simulações calculamos R'_n como a derivada numérica na vizinhança do ponto crítico, assim através de curvas de R'_n para diferentes tamanhos estimamos $\phi(n)$. Estes valores foram, então, extrapolados para $n \rightarrow \infty$ (ver sub-gráfico da figura 3.6 (b)). Na figura 3.6 (b) temos o expoente ϕ em função de r . Tal como o expoente ν , seu valor fica próximo ao valor da classe Θ , o que é uma evidência adicional da existência de uma linha de pontos Θ . O expoente γ foi obtido através da função de partição Z_n .

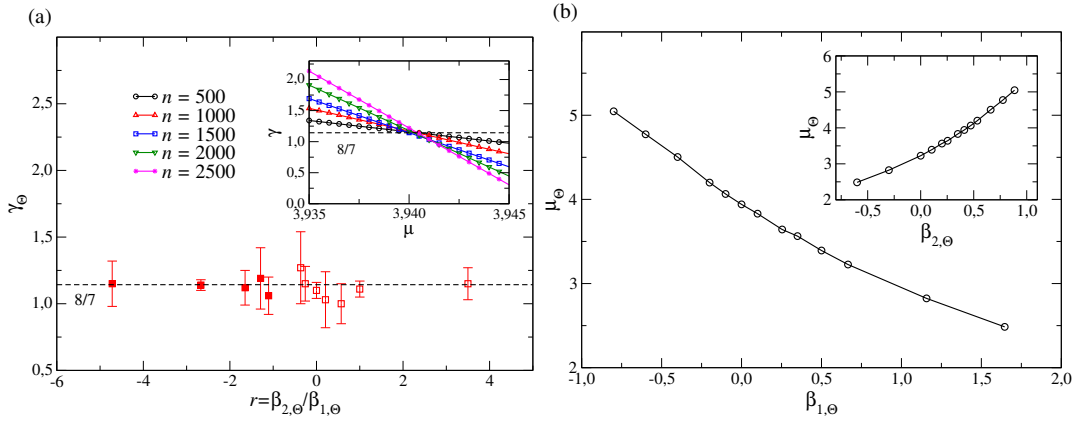


Figura 3.7: Na figura (a) temos o expoente γ em função da razão r . No sub-gráfico temos o expoente γ em função da constante de conectividade μ para diferentes tamanhos. Na figura (b) temos a constante de conectividade μ em função de $\beta_{1,\Theta}$. No sub-gráfico desta temos μ em função de $\beta_{2,\Theta}$

Manipulando a equação 1.16, obtemos:

$$\frac{2Z_{2n}}{Z_n \mu^n} = 2^\gamma. \quad (3.5)$$

Utilizando o valor estimado da função de partição no ponto de transição, $Z_n(\beta_{1,\Theta}, \beta_{2,\Theta})$, podemos obter o expoente γ para vários valores da conectividade μ . Assim como mostrado no sub-gráfico da figura 3.7 (a), a partir do ponto de cruzamento das curvas para diferentes tamanhos estimamos γ_Θ e μ_Θ .

O expoente γ_Θ em função de r é mostrado na figura 3.7 (a). Vemos que os valores do expoente ao longo da linha de transição ficam próximos ao valor da classe Θ , o que leva a conclusão que, de fato, a linha que encontramos separando as fases *coil* e *globule* é uma linha de pontos tricríticos com expoentes pertencentes à classe de universalidade Θ da transição de colapso.

Para $\beta_2 = 0$ encontramos $\mu_\Theta = 3.226(1)$, valor que concorda muito bem ao encontrado em [30]. Como mostrado na figura 3.7 (b), a constante de conectividade varia continuamente com $\beta_{i,\Theta}$, decrescendo monotonicamente com $\beta_{1,\Theta}$ e crescendo com $\beta_{2,\Theta}$. Surpreendentemente, na região $\beta_{1,\Theta} < 0$ e $\beta_{2,\Theta} \gtrsim 0.4$ encontramos a constante de conectividade maior que a coordenação da rede, ou seja, $\mu_\Theta > 4$.

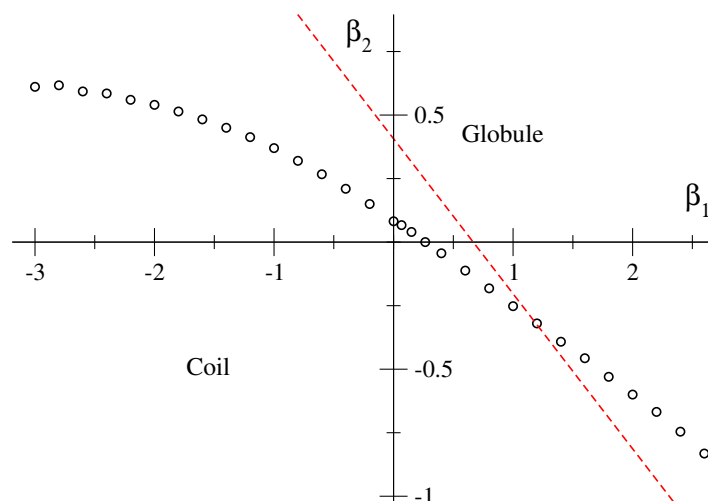


Figura 3.8: Diagrama de fases obtido na rede cúbica. A linha vermelha tracejada é o diagrama obtido para a rede quadrada.

3.2 Rede Cúbica

Na rede cúbica a probabilidade de uma caminhada ficar presa é menor, assim é mais fácil gerar as caminhadas. Isso possibilitou o estudo de uma região maior do diagrama de fases. Analisamos os intervalos para os parâmetros de interação: $-3.0 \lesssim \beta_1 \lesssim 2.6$ e $-0.8 \lesssim \beta_2 \lesssim 0.7$.

Neste intervalo encontramos ν em acordo com a classe Θ , com isso utilizamos a distância de ponta-a-ponta normalizada (com $\nu_\Theta = 1/2$) e obtivemos o diagrama de fases mostrado na figura 3.8. Ao contrário da linha de pontos Θ retilínea obtida na rede quadrada, aqui esta linha é claramente não linear, mas é aproximadamente linear no entorno da região atrativa. Comparando as duas linhas na figura 3.8, vemos que na rede cúbica os pontos de transição encontrados estão, em geral, abaixo dos pontos da rede quadrada. Portanto, as temperaturas de transição para a rede cúbica são maiores (para energias fixas). Esta diferença nas temperaturas de transição está relacionada ao fato de que na rede cúbica temos 6 primeiros vizinhos e 12 segundos vizinhos. Assim, é esperado que a transição de colapso ocorra com maior facilidade.

Como discutido anteriormente, em três dimensões o polímero tem um comportamento quase-ideal no ponto Θ . Assim, uma importante medida para a determinação deste ponto é o segundo coeficiente de virial, $A_{2n}(\beta_1, \beta_2)$ [37,43,44]. Na expansão de

virial a pressão osmótica é expressa em potências da concentração:

$$\frac{\Pi}{k_b T} = \rho + A_{2n}\rho^2 + A_{3n}\rho^3 + \dots \quad (3.6)$$

Cada termo da expansão está associado à interação entre cadeias. O coeficiente A_{2n} está associado à interação entre duas cadeias. Em três dimensões o comportamento do polímero no ponto Θ é o de uma cadeia quase ideal. Isto implica que o termo mais relevante na expansão (no caso, A_2) é nulo no ponto Θ . Os outros termos serão responsáveis pelo surgimento das correções logarítmicas. O segundo coeficiente de virial está relacionado com a função de partição [37] através da equação:

$$A_{2n}(\beta_i) = -\frac{Z_{2n} - Z_{1n}^2}{2n^2 Z_{1n}^2}, \quad (3.7)$$

onde Z_{1n} é a função de partição associada a uma caminhada na rede e Z_{2n} é associada a duas caminhadas interagindo na rede. De modo geral, temos:

$$Z_{pn} = \sum_I c_n(s; I) q^I \quad , \quad q = e^\beta, \quad (3.8)$$

onde $c_n(p; I)$ denota o número de maneiras distintas de termos p caminhadas aleatórias auto-excludentes na rede com I monômeros interagentes ¹. Assim, obtendo as funções de partição podemos calcular o segundo coeficiente em função do parâmetro de interação. Quando A_{2n} for nulo, teremos o ponto Θ . Para calcularmos o segundo coeficiente de virial nas simulações é conveniente reescrevermos a equação 3.7. Para isso, vamos definir m_i e k_i como sendo o número total de primeiros e segundos vizinhos internos ao par de caminhadas e m_e , k_e como sendo o número de ligações externas entre as caminhadas. Assim a equação 3.7 pode ser reescrita como ²:

$$A_{2n}(q_1, q_2) = -\frac{1}{2n^2 Z_{1n}^2} \left[\sum_{m_i, m_e, k_i, k_e} c_n(2; m_i, m_e, k_i, k_e) q_1^{m_i} q_2^{k_i} (q_1^{m_e} q_2^{k_e} - 1) - \sum_{m_i, k_i} c_n^*(2; m_i, k_i) q_1^{m_i} q_2^{k_i} \right], \quad (3.9)$$

¹As interações podem ser internas ou externas à caminhada.

²No apêndice D explicitamos a obtenção desta expressão.

onde $c_n(2; m_i, m_e, k_i, k_e)$ é o número de configurações do par de caminhadas, $c_n^*(2; m_i, k_i)$ é o número de configurações em que há *overlap* das caminhadas e Z_{1n} é a função de partição de uma única caminhada, neste caso, dada por:

$$Z_{1n} = \sum_{m_i, k_i} c_n(m_i, k_i) q_1^{m_i} q_2^{k_i}. \quad (3.10)$$

Para estimarmos A_2 construímos duas caminhadas independentes utilizando o PERM. As funções de partição associadas ao par de caminhadas são obtidas através de um processo de colagem de uma caminhada sobre a outra. Neste processo deixamos uma caminhada fixa na rede e, então, transladamos a outra para posições sobre a primeira e na vinhança da mesma acessando, assim, diferentes configurações para o par.

Devido a este processo de colagem, o cálculo do coeficiente de virial é muito custoso computacionalmente, de modo que calculamos A_2 na rede cúbica para caminhadas com até 45 monômeros. Apesar das caminhadas serem pequenas, o segundo coeficiente de virial fornece ótimas estimativas para o ponto de transição. Utilizando-o verificamos os pontos de transição estimados pela distância de ponta-a-ponta normalizada para os casos: $\beta_1 = 0$, $\beta_2 = 0$ e $\beta_1 = \beta_2$. Na figura 3.9 temos o segundo coeficiente de virial para o caso $\beta_1 = 0$. Estimando o ponto em que $A_{2n} = 0$, para cada tamanho obtemos os pontos $\beta_{2,\Theta}(n)$. Utilizando $\phi = 1/2$ na equação 3.3 extrapolamos o ponto de transição para $n \rightarrow \infty$. Obtivemos, assim, para os casos: $\beta_2 = 0$, $\beta_1 = 0$ e $\beta_1 = \beta_2$, respectivamente, $\beta_{1,\Theta} = 0.268(1)$, $\beta_{2,\Theta} = 0.086(2)$ e $\beta_{1,\Theta} = 0.065(1)$. Estes valores concordam muito bem com os estimados a partir da distância de ponta-a-ponta, são eles: $\beta_{1,\Theta} = 0.265(3)$, $\beta_{2,\Theta} = 0.082(6)$ e $\beta_{1,\Theta} = 0.064(2)$.

Utilizando os mesmos métodos apresentados na sessão anterior obtivemos os expoente críticos ao longo da linha de transição. Analisando os pontos de cruzamento do expoente métrico em função do parâmetro de interação encontramos valores de ν no intervalo $0.51 \lesssim \nu \lesssim 0.56$, que estão um pouco acima do valor para a classe Θ ($\nu_\Theta = 1/2$). Entretanto, extrapolando os pontos de cruzamento para pares de curvas com diferentes tamanhos (sub-gráfico figura 3.10 (a)), encontramos, como mostrado na figura 3.10, valores próximos a $\nu_\Theta = 1/2$. O motivo de encontrarmos o expoente ν

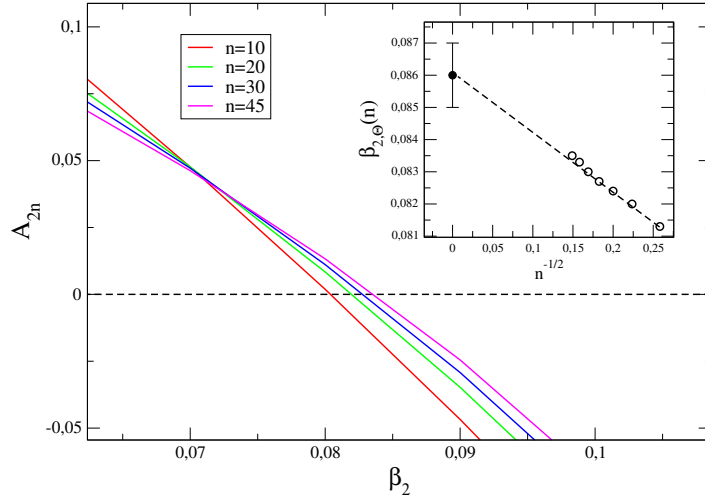


Figura 3.9: Segundo coeficiente do virial para $\beta_1 = 0$ em função de β_2 . No sub-gráfico temos os pontos $\beta_2(n)$ (círculos abertos), em que A_{2n} é nulo. O círculo cheio representa o valor encontrado na extrapolação para $n \rightarrow \infty$.

inicialmente com valores um pouco diferentes da classe Θ está, provavelmente, associado às correções logarítmicas presentes em três dimensões, uma vez que esta é a dimensão crítica superior para a transição de colapso.

Nas figuras 3.10 (a) e (b) apresentamos, também, os valores encontrados para os expoentes ϕ e γ ao longo da linha crítica. Como vemos, estes ficam muito próximos aos valores da classe de universalidade Θ , o que nos leva a concluir que, assim como na rede quadrada, na rede cúbica existe uma linha de pontos Θ , onde os expoentes assumem os valores de campo médio esperados em três dimensões. Em ambas as dimensões, as linhas de pontos Θ existem mesmo em regiões onde uma das interações é repulsiva, o que mostra a robustez da classe Θ .

Nos sub-gráficos da figura 3.10 (b) temos a constante de conectividade em função dos parâmetros de interação. No caso $\beta_2 = 0$ obtivemos $\mu_\Theta = 5.039(2)$, valor muito próximo ao obtido em [31]. Ao contrário do comportamento monotônico encontrado na rede quadrada, aqui μ_Θ apresenta uma inflexão na curva em função de $\beta_{1,\Theta}$. Na região de $\beta_{1,\Theta} < 0$ novamente encontramos μ superior à coordenação da rede cúbica.

Como mostrado nos diagramas da rede quadrada e cúbica, não encontramos a fase cristalina esperada para modelos de polímeros semi-flexíveis (sessão 2.1). Esta fase seria esperada na região de $\beta_2 < 0$, onde a interação repulsiva entre segundos

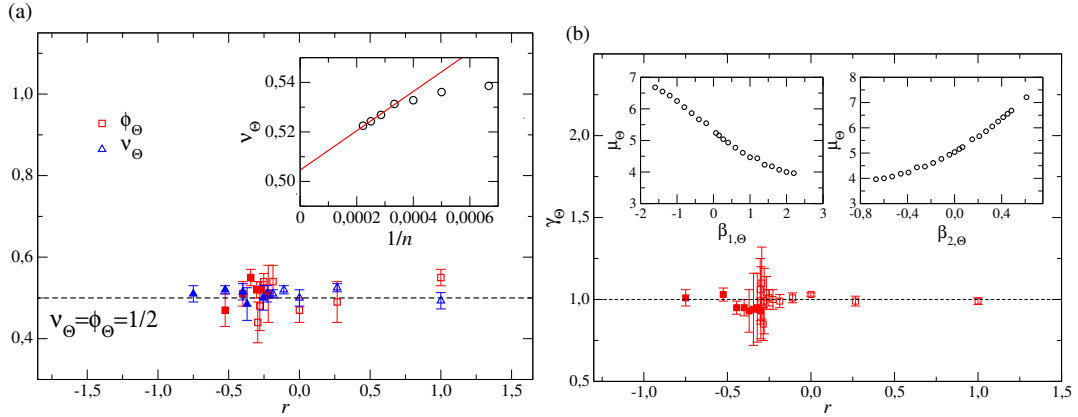


Figura 3.10: Figura (a): Expoentes ν (triângulos azuis) e ϕ (quadrados vermelhos) em função da razão r . No sub-gráfico temos a extrapolação do expoente $\nu_\Theta(n)$ para o caso $\beta_2 = 0$. Figura (b): Expoente γ em função de r . Nos sub-gráficos temos a constante de conectividade em função dos parâmetros de interação.

vizinhos "funciona" também como uma energia de dobra na caminhada. A análise de histogramas de primeiros e segundos vizinhos na região $\beta_2 < 0$ apresentou apenas um comportamento de uma transição contínua e descarta a ocorrência de transições de primeira ordem nesta região, já que não observamos multiplicidades de picos nos histogramas. Acreditamos que esta fase não está presente neste modelo, pois não conseguimos minimizar segundos vizinhos e maximizar primeiros, o que seria necessário para acessarmos a configuração típica de cadeias paralelas da fase cristalina (ver figura 2.1 (b)). Em nosso modelo a maximização de primeiros vizinhos leva, inevitavelmente, a maximização de segundos, gerando assim uma frustração na região $\beta_1 > 0$ e $\beta_2 < 0$. Em um trabalho recente, Oliveira [56] resolveu o modelo NNN na rede de Husimi. Os resultados encontrados mostram que a linha de pontos Θ deve ser estender por todo o diagrama ($\beta_1 \in (-\infty, \infty)$), o que confirma a não existência da fase cristalina neste modelo.

Capítulo 4

Múltiplos monômeros por sítio

No modelo de múltiplos monômeros por sítio a condição de auto-excludência é relaxada. Portanto, é mais difícil para uma caminhada ficar presa, o que possibilita o estudo de caminhadas mais longas. Utilizando o PERM conseguimos estudar caminhadas com até 10000 monômeros nas redes quadrada e cúbica. O estudo foi realizado seguindo os mesmos métodos descritos no capítulo anterior. Os resultados foram obtidos com 10^6 caminhadas iniciadas ($\approx 5 \times 10^6$ caminhadas totais). Para cada uma das redes apresentaremos resultados obtidos para as versões RA e RF do modelo.

4.1 Rede Quadrada

Para as duas versões do modelo MMS não encontramos evidências da transição de colapso na rede quadrada. Na figura 4.1 mostramos as curvas obtidas para o expoente $\nu(\beta_2)$ para o caso $\beta_1 = 0$ ¹ na versão RA do modelo. Como vemos, existe um forte efeito de tamanho finito que dificulta a análise do expoente ν para tamanhos maiores.

Nas versões RA e RF encontramos, em grande parte do intervalo de interação estudado ($-1.0 \lesssim \beta_1 \lesssim 1.0$ e $-1.0 \lesssim \beta_2 \lesssim 1.0$), grandes flutuações (principalmente na versão RA) na proximidade de $\nu_\Theta = 4/7$, o que dificulta a determinação da existência ou não de um ponto de cruzamento. Apesar disso, para tamanhos menores que 1000,

¹Lembrando que neste modelo β_1 é o parâmetro de interação associado a sítios com um dímero e β_2 sítios com trímeros.

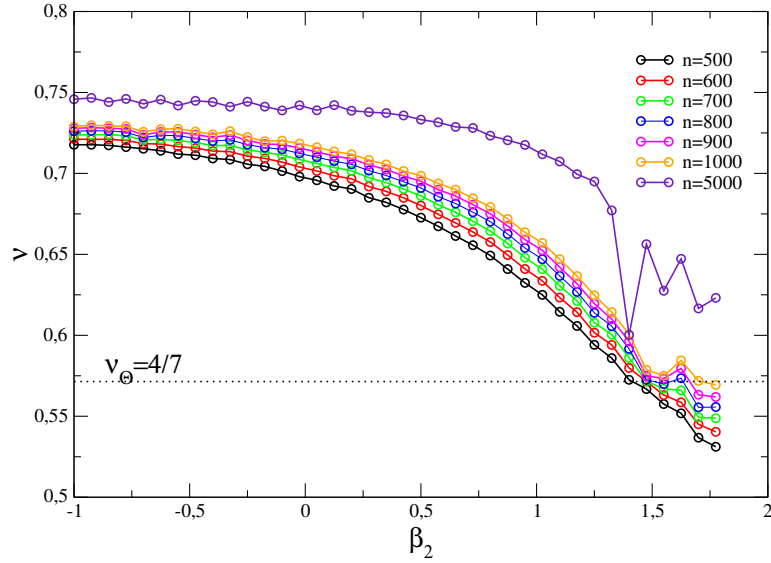


Figura 4.1: Expoente métrico em função de β_2 para $\beta_1 = 0$ na versão RA. Como vemos, para tamanhos menores que 1000 as curvas passam o valor $\nu_\Theta = 4/7$ sem se cruzarem. A análise para tamanhos maiores é inconclusiva. A curva de tamanho 5000 apresenta grandes flutuações à medida que se aproxima de ν_Θ . O mesmo é observado para $n > 5000$.

em ambas versões, não encontramos um ponto de cruzamento no intervalo estudado que indicaria a transição de colapso. Na versão RF, em alguns casos, as flutuações são menores como mostrado nas figuras 4.2 (a) e (b), o que possibilita a análise do expoente ν para maiores tamanhos. Em todo o intervalo estudado observamos o expoente métrico passar do valor da fase *coil* para o da fase *globule* (ver figuras 4.1, 4.2 (a) e (b)), o que indica uma mudança de fase. Como esta mudança ocorre sem uma assinatura de criticalidade, ela indica que temos apenas um crossover entre as fases, como também sugerido em [17].

Em ambas as versões (RA e RF) analisamos os histogramas do número de trímeros para diversos pontos do intervalo de interação a fim de verificarmos a existência (ou não) de uma transição descontínua. Na figura 4.3 mostramos o histograma do número de trímeros para diferentes valores de β_2 no caso $\beta_1 = 0$ para a versão RF. Como vemos, para valores pequenos de β_2 temos poucos trímeros na caminhada, o que indica que a cadeia está na fase *coil*. À medida que aumentamos β_2 observamos um aumento na probabilidade da caminhada ter um maior número de trímeros, o que indica que o polímero está indo para a fase *globule*. Como mostrado na figura 4.3, para todos os valores de β_2 temos apenas um pico no histograma, significando que não há coexis-

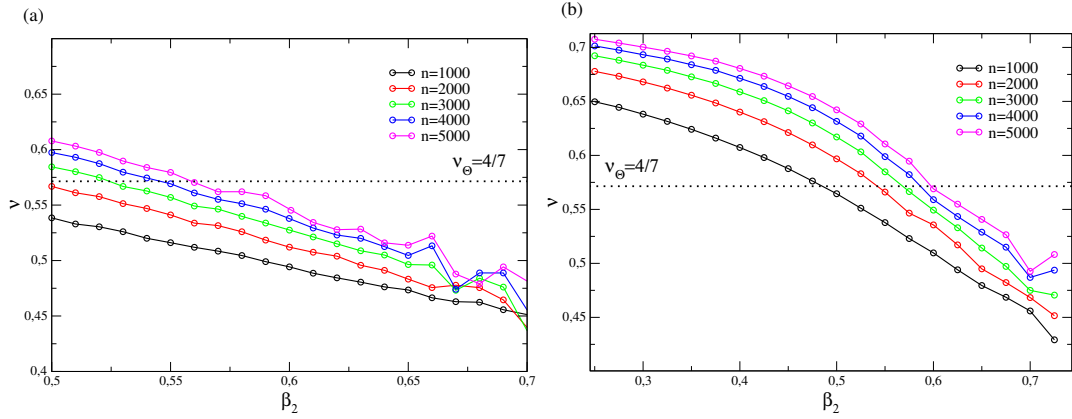


Figura 4.2: Na figura (a) temos ν em função de β_2 para o caso $\beta_1 = 0$, na figura (b) ν para $\beta_1 = -0.2$. Como vemos, na versão RF não encontramos ponto de cruzamento mesmo para tamanhos maiores.

tência de fases, uma vez que não temos multiplicidade de picos. Um comportamento similar foi observado, em ambas versões, para diversos valores de β_1 e β_2 . Este tipo de comportamento é característico de uma transição contínua. Entretanto, como não observamos um ponto comum de cruzamento nas curvas do expoente ν , concluímos que temos apenas um crossover entre as fases *coil* e *globule*

Para verificarmos se, de fato, não há transição de colapso na rede quadrada, utilizamos a enumeração exata para construirmos o mapa de zeros da função de partição para a versão RF do modelo. Como mostrado por Yang *et al.* [45], a divergência das funções resposta (calor específico, susceptibilidade, etc.) em um ponto crítico é causada por um zero da função de partição (no plano complexo) e que, no limite termodinâmico, toca o eixo real. Como tratamos sistemas finitos estes zeros, chamados primeiros zeros, ou zeros de Fisher, são aqueles que estão mais próximos do eixo real para um dado tamanho.

Para encontrarmos as raízes da função de partição é conveniente escrevê-la em uma forma polinomial. Definindo $y = e^{\beta_1}$, reescrevemos a função de partição como:

$$Z_n(\beta_1, \beta_2) = \sum_{M_d, M_t} c_n(M_d, M_t) e^{\beta_1(M_d + rM_t)} = \sum_{M_d, M_t} c_n(M_d, M_t) y^{M_d + rM_t}, \quad (4.1)$$

onde $r = \beta_2/\beta_1$ e M_d, M_t são, respectivamente, o número de dímeros e trímeros. Como os termos da soma da função de partição são positivos, Z_n só pode ter raízes no plano

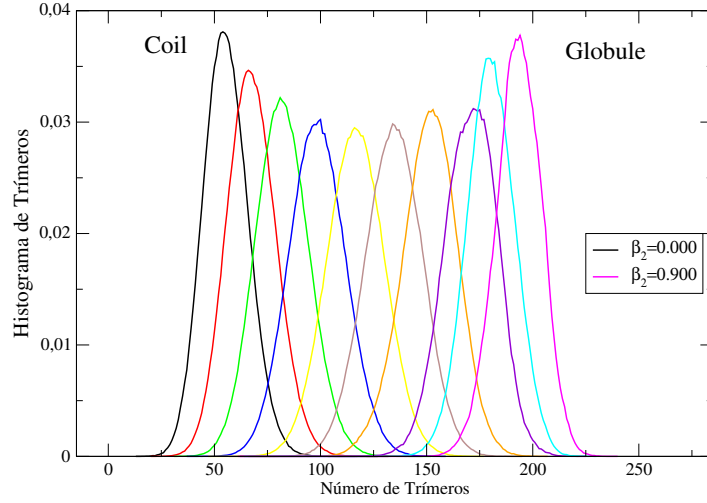


Figura 4.3: Histograma do número de trímeros na versão RF para diferentes valores de β_2 no intervalo de 0 a 0.9 variando de 0.1. Os histogramas foram obtidos para caminhadas de tamanho 1000 no caso $\beta_1 = 0$.

complexo.

Para encontrar os primeiros zeros, para um dado tamanho, construímos o mapa de zeros da função de partição no plano complexo. As raízes de um polinômio dependem de todos os coeficientes do mesmo [46]. Assim, precisamos de uma maneira de se obter precisamente os coeficientes $c_n(M_d, M_t)$. Fizemos isto utilizando a enumeração exata para cadeias com até 24 monômeros. Dessa forma, as raízes podem ser obtidas com grande precisão ². A partir da análise do comportamento dos primeiros zeros podemos determinar o ponto de transição temos que:

$$Re[y_c(n)] - y_c(\infty) \sim n^{-\phi}, \quad (4.2)$$

onde $y_c(n)$ é o primeiro zero para o tamanho n . Nas figuras 4.4 (a) e (b) mostramos o mapa de zeros para os casos $r = 1$ ($\beta_1 = \beta_2$) e $r = 0$ ($\beta_2 = 0$), respectivamente. Como vemos, os primeiros zeros se aproximam do eixo real com o aumento do tamanho da caminhada, o que indica uma transição contínua. Este comportamento foi observado para todos os valores de r analisados com a enumeração exata.

Na figura 4.5 temos a extrapolação para o caso $r = 1$. Como vemos, os pontos

²No apêndice C apresentamos o mapa de zeros para diversos valores de r . Uma tabela com o número de configurações para o caso $K = 2$ também é apresentada.

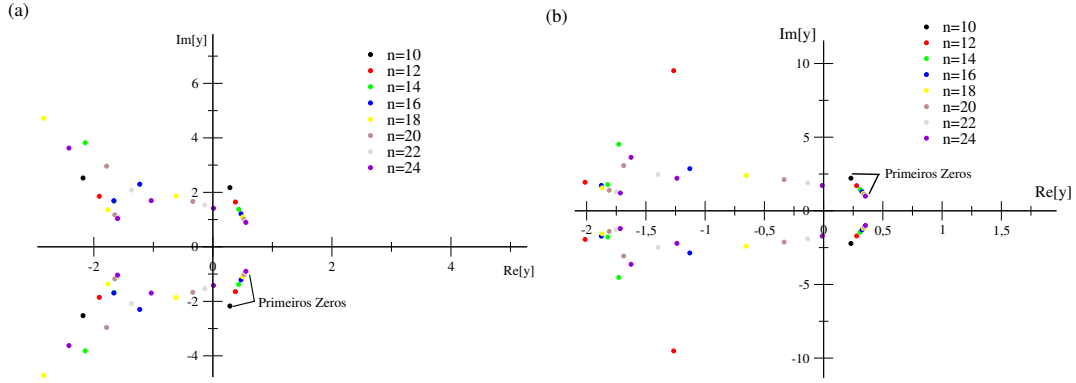


Figura 4.4: Na figura (a) temos o mapa de zeros no caso $\beta_1 = \beta_2$ para a versão RF do modelo. Na figura (b) o caso $\beta_2 = 0$, os primeiros zeros para cada tamanho são indicados nas figuras.

tem um comportamento mais linear ao utilizarmos $\phi = 1$, o que também ocorre para os outros valores de r estudados. Isto sugere que ϕ não assume o valor da classe Θ nesta transição. Realizando a extrapolação encontramos $y_c(\infty) = 0.729(16)$ para $\phi = 1$, o que leva a $\beta_1 = \beta_2 < 0$ ($\beta_1 = \ln(y_c)$). Como visto na figura 4.5, para $\phi = 4/7$ a curva não apresenta um comportamento linear. Entretanto se realizarmos a extrapolação com apenas os últimos pontos encontramos $y_c(\infty) = 0.876(30)$, valor que também leva a um ponto na região repulsiva. Realizamos o estudo do mapa de zeros para diversos pontos do intervalo de interação, encontrando um valor negativo para o ponto de transição o que indica uma transição na região repulsiva onde os dois parâmetros são negativos. Uma transição de colapso nesta região não é factível. Uma possibilidade é a existência de uma transição *coil-coil* na região repulsiva, para a confirmarmos e a entendermos são necessários mais estudos sobre o modelo. Apesar disso, a análise do mapa de zeros confirma a ausência da transição de colapso para a versão RF na rede quadrada.

Apesar de confirmarmos o que foi encontrado por Krawczyk *et al.* [17] na rede quadrada, consideramos necessário o aprimoramento do método de enumeração exata para estudarmos também a versão RA e para analisarmos caminhadas maiores no RF. A utilização de outros métodos de Monte Carlo como, por exemplo, o de Wang-Landau [47], é uma outra possibilidade para a construção do mapa de zeros.

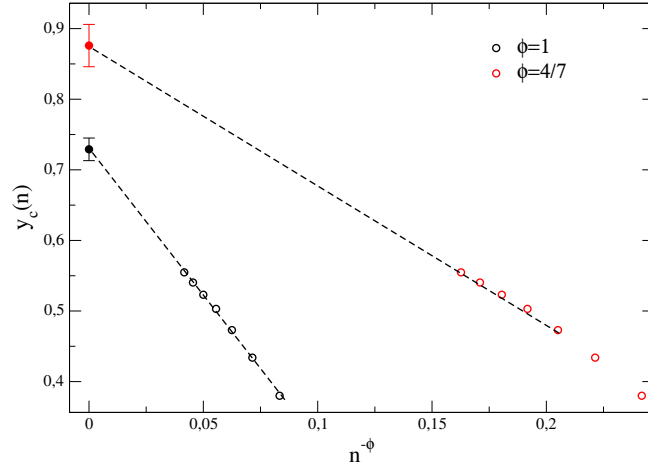


Figura 4.5: Extrapolação dos primeiros zeros para o caso $r = 1$. Os círculos pretos indicam os primeiros zeros como função de $n^{-\phi}$ com $\phi = 1$. Nos círculos vermelhos temos a extrapolação com $\phi = 4/7$. Os círculos cheios denotam os valores encontrados de $y_c(\infty)$ para os dois valores de ϕ .

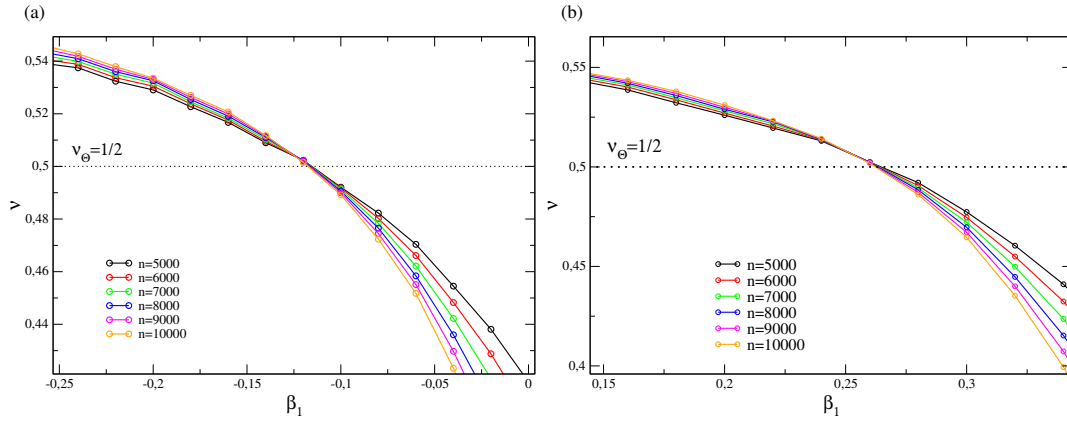


Figura 4.6: Na figura (a) temos $\nu(\beta_1)$ no caso $\beta_2 = 0.8$ na versão RA. Na figura (b) temos $\nu(\beta_1)$ na versão RF para o caso $\beta_2 = -6$.

4.2 Rede Cúbica

Ao contrário do encontrado na rede quadrada, na rede cúbica encontramos a transição de colapso em ambas as versões do modelo. Na rede cúbica estudamos as propriedades termodinâmicas do modelo no intervalo: $-1.0 \lesssim \beta_1 \lesssim 1.0$ e $-7.0 \lesssim \beta_2 \lesssim 1.0$, na versão RA e $-0.7 \lesssim \beta_1 \lesssim 0.3$ e $-7.0 \lesssim \beta_2 \lesssim 1.0$ na RF. Em todo este intervalo encontramos um ponto de cruzamento nas curvas do expoente ν em função do parâmetro de interação (ver figuras 4.6 (a) e (b)) próximo ao valor do expoente métrico na classe Θ para três dimensões ($\nu_\Theta = 1/2$).

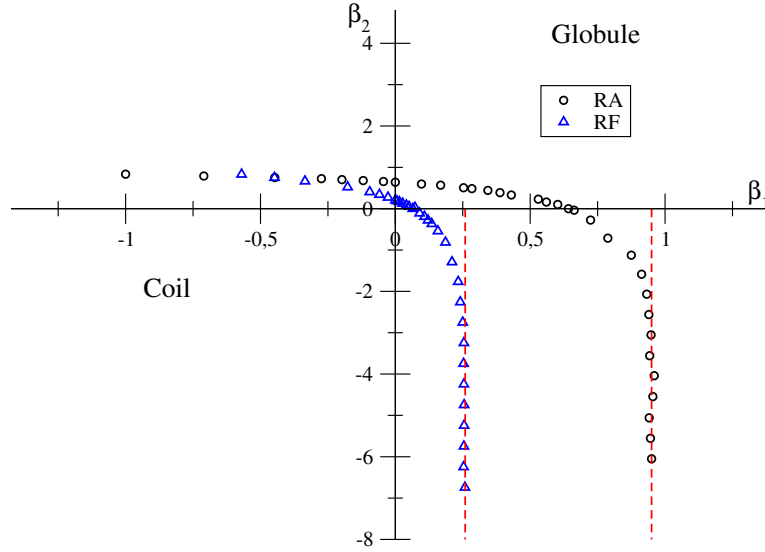


Figura 4.7: Diagrama de fases para as versões RA (círculos pretos) e RF (triângulos azuis). As linhas tracejadas vermelhas denotam a assíntota $\beta_2 = -\infty$, ou $K = 2$, para ambas as versões.

Uma vez que encontramos ν_Θ em todos os pontos analisados, utilizamos este valor para a distância de ponta-a-ponta normalizada. Assim, construímos os diagramas de fases para as duas versões (ver figura 4.7). Em ambos vemos que, à medida que diminuimos β_2 , os pontos de transição convergem rapidamente para a assíntota $\beta_2 = -\infty$ (linha tracejada vermelha, figura 4.7). A transição de colapso ocorre a maiores temperaturas (para uma energia fixa) na versão RF. Na versão RA a caminhada pode ter um alto número de trímeros e ainda assim ser esticada, para isto basta ela dobrar sobre si mesma. Na versão RF configurações deste tipo são menos prováveis, assim a caminhada (a baixas temperaturas) tende a ser mais compacta que na versão RA do modelo, o que justifica a temperatura mais alta de transição. Os diagramas encontrados são qualitativamente similares aos encontrados por Oliveira *et al* [18,19] e Krawczyk *et al.* [17]. Entretanto, a obtenção dos pontos de transição utilizando o expoente $\nu_\Theta = 1/2$ indica que não há mudança na ordem de transição.

Utilizamos o segundo coeficiente de virial para verificar os pontos de transição encontrados a partir da distância de ponta-a-ponta em ambas as versões do modelo. Calculamos o segundo coeficiente para caminhadas com até 100 monômeros. Apresentaremos aqui os resultados para os casos: $\beta_2 = -\infty$, $\beta_1 = 0$ e $\beta_1 = -0.2$. Nas

tabelas 4.1 e 4.2 comparamos os valores estimados para os pontos de transição através dos dois métodos.

	$\langle R_n^2 \rangle / n^{2\nu_\Theta}$	$A_{2n} = 0$
$\beta_2 = -\infty$	$\beta_{1,\Theta} = 0.95(2)$	0.948(7)
$\beta_1 = 0$	$\beta_{2,\Theta} = 0.64(1)$	0.650(5)
$\beta_1 = -0.2$	$\beta_{2,\Theta} = 0.69(4)$	0.560(10)

Tabela 4.1: Pontos de transição, versão RA.

	$\langle R_n^2 \rangle / n^{2\nu_\Theta}$	$A_{2n} = 0$
$\beta_2 = -\infty$	$\beta_{1,\Theta} = 0.257(9)$	0.250(4)
$\beta_1 = 0$	$\beta_{2,\Theta} = 0.205(5)$	0.207(3)
$\beta_1 = -0.2$	$\beta_{2,\Theta} = 0.552(2)$	0.43(4)

Tabela 4.2: Pontos de transição, versão RF.

Na figura 4.8 (a) temos o segundo coeficiente de virial para o caso $\beta_1 = 0$ na versão RA, na figura 4.8 (b) o caso $\beta_1 = -0.2$ no RF. Assim como no modelo NNN, os pontos de transição em função do tamanho do polímero (sub-gráficos figuras 4.8 (a) e (b)) possuem um comportamento linear em função de $n^{-1/2}$, o que indica que o expoente ϕ assume o valor da classe Θ em três dimensões. Como podemos ver nas tabelas 4.1 e 4.2, os valores do ponto de transição concordam bem para os casos $\beta_2 = -\infty$ e $\beta_1 = 0$. Entretanto, as estimativas feitas a partir dos dois métodos não concordam para $\beta_1 = -0.2$.

Uma possível explicação para esta discrepância são as correções logarítmicas, presentes em três dimensões. Como discutido anteriormente, o polímero em três dimensões tem um comportamento quase-ideal no ponto Θ , significando que os termos de ordem superior a ρ^2 são desprezíveis. No entanto, estes mesmos termos são responsáveis pelas correções logarítmicas no ponto Θ . Assim, existe a possibilidade de que estas correções sejam mais relevantes para $\beta_1 < 0$. Portanto, consideramos necessário um estudo mais detalhado sobre a influência destas correções nesta região.

Apesar da divergência de valores para $\beta_1 = -0.2$, encontramos evidências de que não há mudanças na ordem da transição em ambas as versões do modelo. Nas figuras 4.9 e 4.10 temos os expoentes ν_Θ e ϕ em função da razão r . Como vemos, em

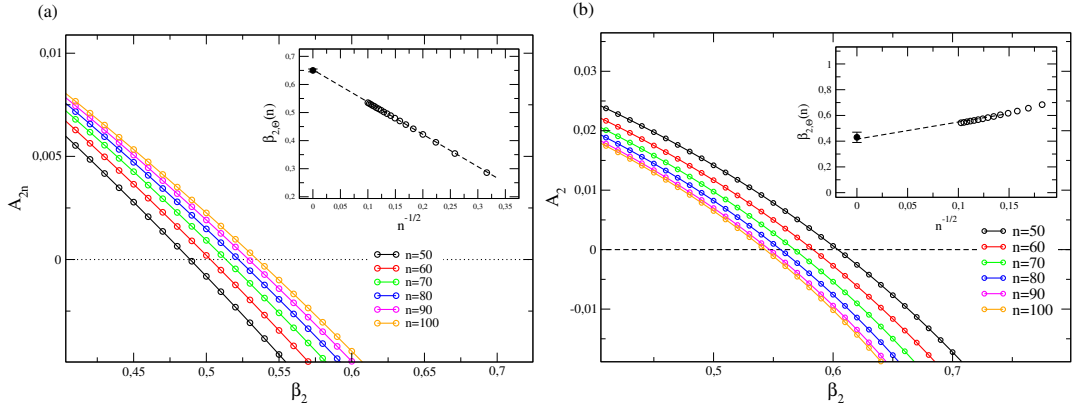


Figura 4.8: Na figura (a) temos segundo coeficiente de virial para $\beta_1 = 0$ na versão RA do modelo. Na figura (b) temos o segundo coeficiente na versão RF para o caso $\beta_1 = -0.2$. Nos sub-gráficos temos as extrapolações para estes casos.

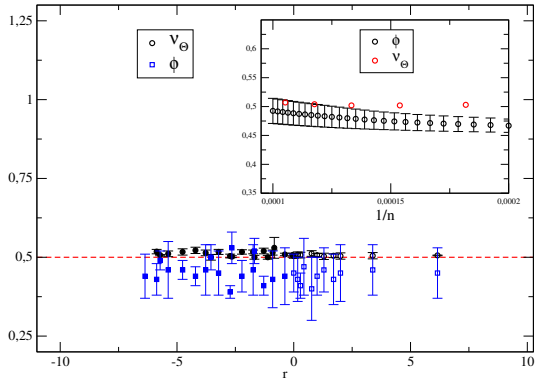


Figura 4.9: Expoentes ν_Θ e ϕ em função da razão r na versão RA do modelo. No sub-gráfico temos a extrapolação dos expoentes para o caso $\beta_1 = -0.1$.

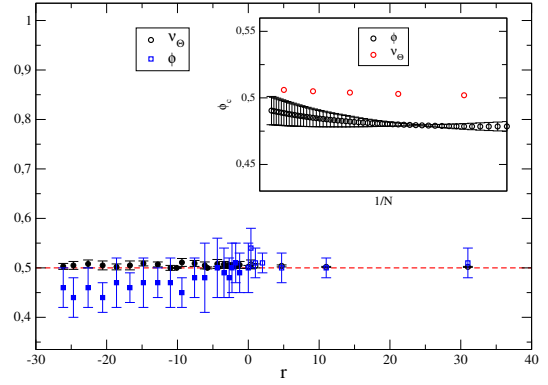


Figura 4.10: Expoentes ν_Θ e ϕ em função da razão r na versão RF do modelo. No sub-gráfico temos a extrapolação dos expoentes para o caso $\beta_1 = \beta_2$.

grande parte dos pontos ambos os expoentes ficam próximos ao valor esperado para a classe Θ . Para alguns pontos do gráfico, o expoente ϕ fica fora do valor esperado.

Como a diferença de valores no expoente ϕ é pequena, não acreditamos que isto seja um sinal de mudança da classe de universalidade, pois o mesmo não é observado para o expoente ν e, como veremos a seguir, para o expoente γ , mostrado nas figuras 4.11 e 4.12 para ambas as versões do modelo. Como vemos, os valores obtidos para o expoente concordam com o valor $\gamma_\Theta = 1$ da classe Θ . Nos sub-gráficos das figuras figuras 4.11 e 4.12 temos a constante de conectividade μ em função dos pontos de transição. Os valores para o caso RA são superiores aos do RF. Este resultado é esperado, já que na versão RA o volume excluído tem um efeito menor devido a possibilidade da

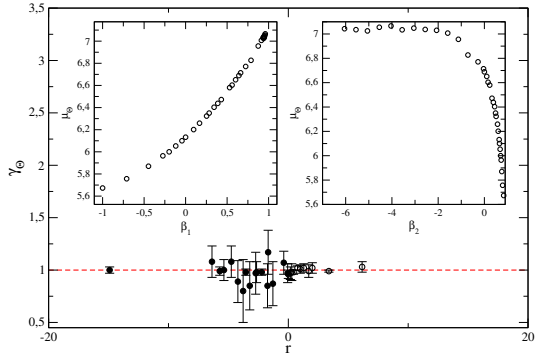


Figura 4.11: Expoente γ em função de r na versão RA. Nos sub-gráficos temos a constante de conectividade em função dos parâmetros de interação.

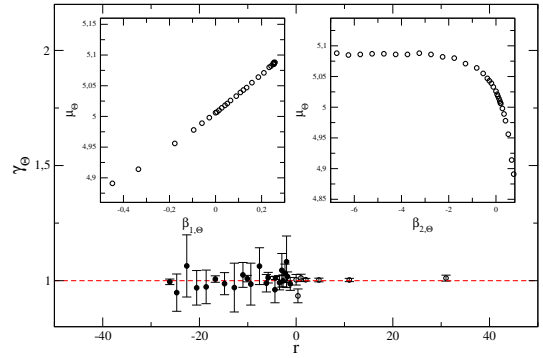


Figura 4.12: Expoente γ em função de r , versão RF. Nos sub-gráficos temos a constante de conectividade em função dos parâmetros de interação.

caminhada voltar imediatamente para o sítio anterior. Na versão RA encontramos μ superior à coordenação da rede, o que já tínhamos observado anteriormente no modelo NNN. Entretanto, para a versão RF a constante de conectividade é sempre inferior à coordenação 6 da rede cúbica.

Como já discutido, Krawczyk *et al.* [17] sugeriu haver uma mudança na ordem da transição para a versão RF na região $\beta_1 < 0$, onde haveria uma linha de primeira ordem separando as fases. Apesar de termos encontrado nesta região expoentes muito próximos ao da classe Θ observamos, analisando histogramas do número de trímeros, uma possível indicação de uma transição descontínua. Na figura 4.13 temos o histograma do número de trímeros para o caso $\beta_1 = -0.2$. Como vemos, para $\beta_2 \approx 0.580$ temos o surgimento de dois picos na densidade, que é um indício de uma coexistência de duas fases e, portanto, seria uma indicação de uma transição de primeira ordem. Porém, se de fato houvesse uma transição de primeira ordem no lugar de uma transição contínua não esperaríamos um ponto de cruzamento para diferentes tamanhos de polímeros nas curvas de $\nu \times \beta$ e $\gamma \times \mu$, já que em uma transição de primeira ordem não temos invariância de escala.

Como mostrado nas figuras 4.14 (a) e (b), tal comportamento não foi observado. Nelas temos os expoentes ν em função de β_2 e γ em função de μ para o caso $\beta_1 = -0.2$. Como vemos na figura 4.14 (a) para o expoente métrico, curvas para diferentes tamanhos se cruzam em um ponto próximo a $\beta_2 \approx 0.55$ e em ambas o ponto de

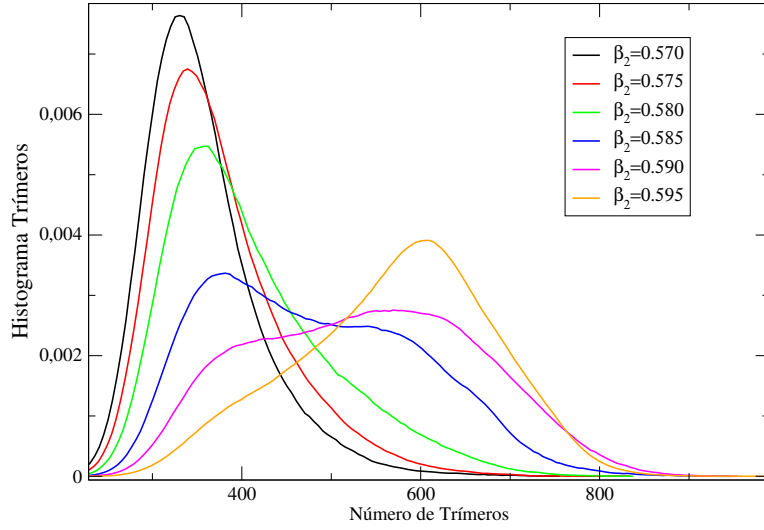


Figura 4.13: Histograma do número de trímeros para o caso $\beta_1 = -0.2$ na versão RF do modelo.

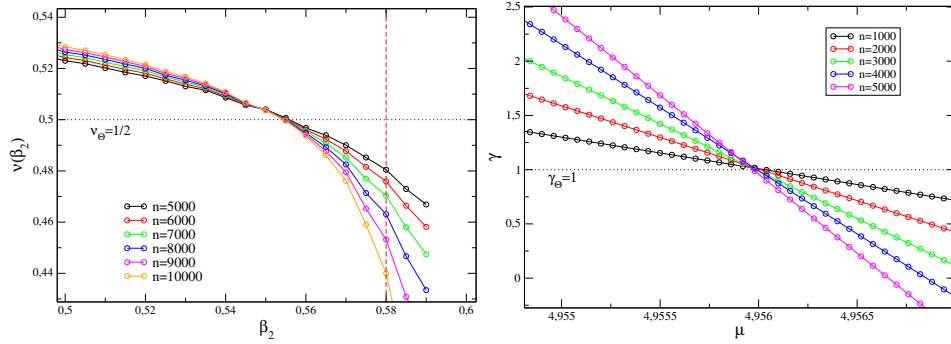


Figura 4.14: Figura (a): expoente ν em função de β_2 para $\beta_1 = -0.2$. A linha tracejada vermelha indica o ponto em que pode haver uma transição de primeira ordem. Figura(b): expoente γ em função de μ para $\beta_1 = -0.2$. O ponto de cruzamento é muito próximo a $\gamma_\Theta = 1$.

cruzamento fornece expoentes muito próximos ao da classe Θ . Além disso, a existência de um ponto em que o segundo coeficiente é nulo, no caso $\beta_1 = -0.2$ (ver figura 4.8), também comprova a existência do ponto Θ neste caso. A linha tracejada vermelha na figura 4.14 (a) indica o ponto em que é observado o surgimento de dois picos na densidade de trímeros. Este ponto se encontra abaixo do ponto de cruzamento das curvas.

Uma possível justificativa para os resultados observados é a existência de uma transição de primeira ordem entre duas fases *globule* na vizinhança do ponto Θ . Para confirmarmos a existência de tal transição é necessário um estudo mais detalhado

sobre a fase *globule* para este modelo realizando uma análise cuidadosa da transição para outros valores de $\beta_1 < 0$.

Concluimos, portanto, que na rede cúbica a transição de colapso é encontrada nas versões RA e RF do modelo. Encontramos diagramas similares para estas versões, como sugerido por Oliveira *et al.* [18,19]. Analisando os expoentes críticos nos pontos de transição encontramos valores muito próximos aos da classe Θ em três dimensões, o que mostra que os pontos de transição são pontos Θ . Realizando uma análise do histograma de trímeros para o caso $\beta_1 = -0.2$ encontramos evidências de uma transição descontínua. Tal transição, se de fato existir, deve ocorrer entre duas fases *globule*.

Capítulo 5

Conclusão

Estudamos duas classes de modelos distintas para a transição de colapso nas redes quadrada e cúbica. Na primeira temos caminhadas aleatórias auto-excludentes com um maior raio de interação, englobando interações entre primeiros e segundos vizinhos (modelo NNN). Na segunda classe estudamos caminhadas aleatórias auto-excludentes com até três monômeros por sítio (modelo MMS). Nesta, as interações ocorrem dentro dos sítios com mais de um monômero. Duas versões distintas foram estudadas para a segunda classe, uma versão onde é permitido à caminhada retornar imediatamente para o sítio anterior (*Reversal Allowed-RA*) e outra na qual este retorno imediato é proibido (*Reversal Forbidden-RF*).

O estudo do modelo NNN foi realizado com a utilização do PERM. Estudamos caminhadas com até 5000 monômeros em ambas as redes. Analisando uma ampla gama de valores para os parâmetros de interações, considerando inclusive interações repulsivas, construímos os diagrama de fase da transição de colapso. Em ambas as dimensões estudadas, encontramos uma linha de pontos Θ separando as fases *coil* e *globule* com expoentes críticos pertencentes à classe de universalidade Θ . Mostrando, assim, que esta classe se mantém também na região repulsiva, onde o sistema é frustrado com relação às interações.

Em um trabalho recente [14] foi estudado o modelo NNN na rede quadrada considerando apenas a região onde as interações entre primeiros e segundos vizinhos são atrativas. Nesta região, foi encontrado um comportamento aproximadamente linear

para a linha de pontos Θ , dado pela equação: $\beta_{2,\Theta} = -0.5635\beta_{1,\Theta} + 0.434$. Em nosso trabalho, também observamos um comportamento aproximadamente linear, inclusive nas regiões repulsivas. Encontramos: $\beta_{2,\Theta} \simeq -0.6099\beta_{1,\Theta} + 0.4066$, que é muito similar à equação encontrada em [14]. Acreditamos que a diferença entre as equações seja devido ao tamanho das caminhadas estudadas em [14]. Em um trabalho recente, Oliveira [56] resolveu o modelo NNN na rede de Husimi. Os diagramas encontrados também possuíam um comportamento linear próximo a região atrativa. Entretanto a linha de pontos Θ se torna curva na região $\beta_1 < 0$. Assim, é provável que este comportamento linear desapareça para $\beta_1 < 0$ menores que os aqui considerados.

Na rede cúbica a linha de pontos Θ apresenta um comportamento não linear. Observamos que as temperaturas de transição (para energias fixas e iguais) são superiores às encontradas na rede quadrada (na região atrativa). Este aumento na temperatura era esperado, uma vez que na rede cúbica temos três vezes mais segundos vizinhos que na rede quadrada. Este alto número de segundos vizinhos favorece dobras na caminhada e, portanto, facilita o colapso da mesma.

Na região em que as interações entre segundos vizinhos são repulsivas ($\beta_2 < 0$) o modelo NNN possui semelhanças com modelos de polímeros semi-flexíveis [16]. Entretanto, não observamos nenhuma transição para uma fase cristalina em ambas as redes estudadas. Apesar da interação repulsiva entre segundos vizinhos impedir a formação de dobras na caminhada ela não favorece o surgimento de cadeias lineares, que caracteriza a fase cristalina. Acreditamos, portanto, que esta fase não deva ser observada no modelo de interação entre primeiros e segundos vizinhos. Esta conclusão é corroborada pela recente solução do modelo numa rede de Husimi [56], onde apenas as fases *coil* e *globule* foram encontradas para β_1 e β_2 finitos, sendo separadas por uma linha de pontos Θ que se estende por todo o intervalo $\beta_1 \in (-\infty, \infty)$.

Estudamos o modelo MMS com a utilização do PERM nas versões RA e RF para caminhadas com até 10000 monômeros em ambas as redes. Lembramos que [17] estudaram este modelo, utilizando o flatPERM para caminhadas com até 1024 monômeros. Utilizamos também a enumeração exata para estudar a versão RF na rede quadrada. Enumeramos exatamente caminhadas com até 24 monômeros e obtivemos

o mapa de zeros da função de partição no plano complexo.

Na rede quadrada, encontramos resultados que concordam com [17]. Observamos apenas um crossover entre as fases *coil* e *globule* nas versões RA e RF. A análise do mapa de zeros para a versão RF confirmou que não há transição de colapso na rede quadrada, porém sugere a existência de uma transição entre duas fases *coil* na região repulsiva ($\beta_1 < 0$ e $\beta_2 < 0$). Na rede cúbica, os resultados aqui encontrados não concordam com [17]. Na versão RA a transição de colapso foi encontrada, Krawczyk *et al.* [17] sugeriram apenas um crossover entre as fases, similar ao comportamento na rede quadrada. Encontramos, tanto na versão RA quanto na RF, uma linha de pontos Θ separando as fases *coil-globule*. A análise dos expoentes críticos ao longo destas linhas mostrou que eles são os esperados para a classe de universalidade Θ e que não há mudança na ordem da transição ao longo da linha crítica, como sugerido por Krawczyk *et al.* [17] no caso RF.

Por outro lado, nossos resultados são consistentes com as soluções de campo médio de Oliveira *et al.* [18,19] que sugerem diagramas similares para as versões RA e RF. Entretanto, sugerem também que ocorre uma mudança na ordem da transição: a linha de transição na região de $\beta_1 < 0$ (interação repulsiva em sítios com dois monômeros) seria uma de pontos críticos terminais, ao invés de pontos tricríticos, esta linha se uniria àquela de pontos Θ (encontrada na região $\beta_2 < 0$) em um ponto multicrítico.

Uma mudança na ordem da transição na mesma região também é encontrada em [17] na versão RF, porém a mudança é para uma transição de primeira ordem. Em nosso trabalho não encontramos tais mudanças. Temos fortes indícios como, por exemplo, a anulação do segundo coeficiente da expansão de virial, de que a transição é de pontos tricríticos pertencentes à classe de universalidade Θ . Porém, na versão RF, encontramos também indícios de uma transição de primeira ordem próxima da linha de pontos Θ na região $\beta_1 < 0$. Esta aparente transição de primeira ordem possivelmente ocorre entre duas fases *globule*, porém sua observação pode ser devido ao método utilizado, já que no PERM, bem como no flatPERM, temos nesta região um problema relacionado ao crescimento da caminhada. Para $\beta_1 < 0$, as configurações de equilíbrio a baixas temperaturas devem possuir um maior número de trímeros (e menor

de dímeros), minimizando, assim, a energia. Entretanto, durante o crescimento da caminhada, para criarmos um trímero temos de necessariamente passar por um dímero. Portanto, muitas configurações terão um alto número de dímeros. Estas configurações possuem um peso pequeno e podem ser eliminadas pelo PERM (ou flatPERM), o que pode influenciar nos resultados obtidos dentro da fase *globule*. Portanto, consideramos necessário um estudo mais detalhado da fase *globule*, possivelmente utilizando outros métodos para confirmar a existência da transição descontínua e se ela realmente é *globule-globule*.

Apêndice A

Enumeração Exata

A enumeração exata é, naturalmente, a melhor forma de se estudar o problema de caminhadas aleatórias auto-excludentes, pois nos permite estimar exatamente os parâmetros críticos do sistema. Ao longo dos anos, técnicas cada vez mais sofisticadas tem sido desenvolvidas para se enumerar caminhadas cada vez maiores [22], porém o problema da enumeração ainda é um desafio em termos computacionais e teóricos. Até agora se conhece o número de configurações para caminhadas com até 72 monômeros na rede quadrada [20] e 36 monômeros na rede cúbica [21], que são muito inferiores aos tamanhos acessíveis com métodos de Monte Carlo. O método utilizado para a enumeração exata neste trabalho está longe de ser o melhor dos métodos disponíveis. Entretanto, ele é de fácil implementação e pode ser facilmente paralelizado.

A ideia básica consiste em determinar o número de configurações para uma caminhada de n passos de maneira recursiva. Inicialmente, temos apenas um monômero no vértice v_0 de uma rede hipercúbica d -dimensional. O número de configurações para $n = 1$ passos é trivialmente obtido com a adição de um monômero em todos os vizinhos do vértice v_0 , ou seja, para $n = 1$ temos $2d$ configurações. Para $n = 2$ realizamos o mesmo procedimento: para cada uma das $2d$ configurações de $n = 1$ adicionamos um novo monômero em todos os vizinhos não ocupados do vértice final.

Assim, o número de configurações, c_n , de uma caminhada de n passos é obtido, de maneira recursiva, com a adição de um monômero em todos os vizinhos livres do vértice final de cada uma das c_{n-1} caminhadas. Em muitos casos, a adição de um

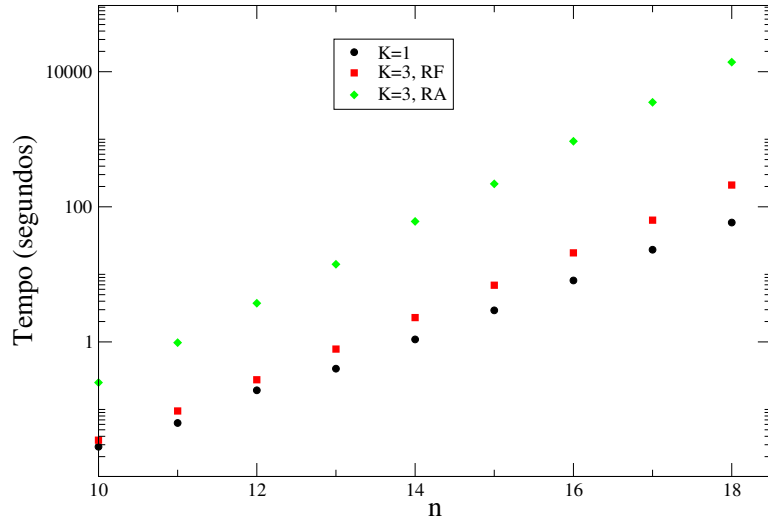


Figura A.3: Tempo computacional (em segundos) para gerar caminhadas na rede quadrada. Nos círculos pretos temos o tempo para SAW, nos quadrados vermelhos temos o modelo MMS para a versão RF e nos símbolos verdes a versão RA do mesmo modelo.

exponencial dado por

$$c_n \sim \mu^n, \quad (\text{A.1})$$

é esperado que o tempo computacional (t) necessário para enumerar as caminhadas também cresça de forma similar:

$$t \sim \lambda^n. \quad (\text{A.2})$$

Nos métodos usuais $\lambda \sim \mu$. Assim, para caminhadas aleatórias auto-excludentes na rede quadrada $\lambda \approx 2.638$, enquanto que nos melhores métodos de enumeração $\lambda \approx 1.334$ [20].

Na figura A.3 temos o tempo computacional em função do tamanho da caminhada para três situações distintas na rede quadrada: SAW (apenas um monômero por sítio, $K = 1$) e as versão RF e RA do modelo MMS (ver sessão 2.2), em que podemos ter até três monômeros por sítio ($K = 3$). Para as caminhadas aleatórias usuais nosso método possui uma complexidade próxima a μ , $\lambda \approx 2.67$, valor que é aproximadamente o dobro dos melhores métodos [20]. Já para o modelo MMS a complexidade é superior. Isto era esperado uma vez que temos de enumerar ² um conjunto muito maior de

²Além de enumerar necessitamos, também, separar estas configurações pelo número de dímeros e trímeros presentes.

caminhadas neste modelo. Na versão RA, $\lambda \approx 3.93$ e na RF $\lambda \approx 2.98$. Devido a esta alta complexidade estudamos somente a versão RF no modelo MMS na rede quadrada. É necessário otimizar o método para estudarmos o modelo MMS na versão RA e/ou em três dimensões.

Apêndice B

Conexão com fenômenos críticos

Para entendermos a conexão entre caminhadas aleatórias auto-excludentes e fenômenos críticos através do modelo n -vetorial, podemos utilizar a técnica de expansão em séries de altas temperaturas. Primeiramente, vamos aplicar esta técnica no modelo de Ising. A hamiltoniana deste modelo, com campo externo nulo, é dada por:

$$\beta\mathcal{H} = - \sum_{i>j} K_{ij} S_i S_j, \quad (\text{B.1})$$

onde S_i é uma variável de spin, assumindo valores ± 1 e $K_{ij} = K$ se i e j são primeiros vizinhos e $K_{ij} = 0$, caso contrário. A função de partição do modelo de Ising é dada então por:

$$Z = \sum_{\{S\}} \prod_{i>j} e^{K_{ij} S_i S_j}. \quad (\text{B.2})$$

Vamos considerar que temos N spins em uma rede regular. Escrevendo a exponencial da função de partição em termos de sua série de potência e utilizando o fato de $S_i S_j = \pm 1$, teremos:

$$Z = (\cosh(K))^N \sum_{\{S\}} \prod_{i>j} (1 + S_i S_j v), \quad (\text{B.3})$$

onde $v = \tanh(K)$ é a variável natural da expansão de altas temperaturas. Nesta expansão, vamos abrir o produtório obtendo uma expansão em termos de potências de

v :

$$Z = (\cosh(K))^N \sum_{\{S\}} \left(1 + v \sum_{ij} S_i S_j + v^2 \sum_{ijkl} S_i S_j S_k S_l + \dots \right). \quad (\text{B.4})$$

O objetivo agora é determinar a contribuição para a função de partição de cada termo de ordem v^n até a maior ordem possível. Esse cálculo é facilitado utilizando uma correspondência dos termos da expansão com grafos na rede ¹. No modelo de Ising os

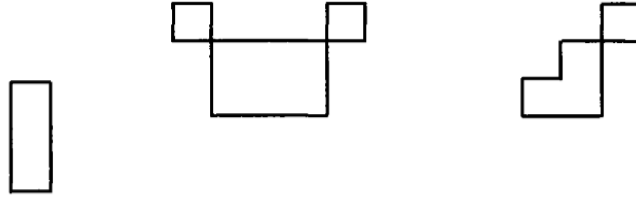


Figura B.1: Apenas loops fechados contribuem para a função de partição no modelo de Ising.

únicos grafos que contribuem para a função de partição são loops fechados (ver figura B.1). Isso se deve ao fato de $S_i \pm 1$, pois $\sum_{\{S\}} S_i^{n_i} S_j^{n_j} S_l^{n_l} \dots = 2^N$ se todo n for par, caso isso não ocorra a soma é nula. Com isso podemos escrever a função de partição para o modelo de Ising como:

$$Z = (\cosh(K))^N 2^N \sum_{\text{loops}} v^n, \quad (\text{B.5})$$

onde a soma é feita sobre todos os loops possíveis com n ligações. Em uma rede regular os loops são polígonos aleatórios. A questão, portanto, é saber se existe algum modelo em que a expansão de altas temperaturas leva a polígonos auto-excludentes. De fato, De Gennes [2] mostrou que o modelo n -vetorial com $n \rightarrow 0$ é a resposta para esta questão.

O modelo $O(n)$ é uma generalização do modelo de Ising. Sua hamiltoniana é dada por [34]:

$$\beta \mathcal{H} = - \sum_{i>j} K_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (\text{B.6})$$

¹Maiores detalhes podem ser encontrados em [34,38].

onde $\vec{S}_i = (S_{ij}, \dots, S_{in})$. Vamos escolher uma normalização tal que:

$$S^2 = \sum_{\alpha=1}^n S_{i\alpha}^2 = n. \quad (\text{B.7})$$

A função de partição do modelo n -vetorial é dada por:

$$Z = \prod_i \int d\Omega_i \prod_{i>j} e^{K_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}, \quad (\text{B.8})$$

onde a integral em Ω_i representa a soma sobre todas as orientações possíveis para o spin i . Como feito para o modelo de Ising, podemos expandir a exponencial em uma série de potências em K_{ij} , sendo:

$$Z = \prod_i \int d\Omega_i \prod_{i>j} \left[1 + K_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \frac{K_{ij}^2}{2} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 + \dots \right]. \quad (\text{B.9})$$

Ao contrário do modelo de Ising, aqui não é possível encontrar, de maneira simples, uma forma fechada para a expansão. Assim, vamos definir uma média feita sob todas as orientações, igualmente prováveis, de cada spin. Denotamos esta média por $\langle \rangle_0$. Com isso, sendo uma função de spin qualquer $G = G(\vec{S}_1, \dots, \vec{S}_n)$ temos:

$$\langle G \rangle_0 = \frac{\prod_i \int d\Omega_i G(\vec{S}_1, \dots, \vec{S}_n)}{\prod_i \int d\Omega_i}. \quad (\text{B.10})$$

Definimos $\prod_i \int d\Omega_i = \Omega$ como o volume total do espaço de fase de spins. A média sobre orientações se relaciona com a média usual por:

$$\langle G \rangle = \frac{\langle e^{-\beta \mathcal{H}} G \rangle_0}{\langle e^{-\beta \mathcal{H}} \rangle_0}. \quad (\text{B.11})$$

A função de partição é, então, dada por:

$$\frac{Z}{\Omega} = \left\langle \prod_{i>j} \left(1 + K_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \frac{K_{ij}^2}{2} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 + \dots \right) \right\rangle_0. \quad (\text{B.12})$$

Ao abrirmos o produtório acima, encontraremos médias do tipo

$\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle_0, \langle (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_k) \rangle_0$, etc. Estas médias podem ser escritas como:

$$\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle_0 = \sum_{\alpha=1}^n \langle S_{i\alpha} S_{j\alpha} \rangle_0 = \sum_{\alpha=1}^n \langle S_{i\alpha} \rangle_0 \langle S_{j\alpha} \rangle_0. \quad (\text{B.13})$$

Assim, teremos que considerar para um spin S médias entre suas componentes $\langle S_\alpha \rangle_0, \langle S_\alpha S_\beta \rangle_0, \langle S_\alpha S_\beta S_\gamma \rangle_0$, etc. Porém, vamos mostrar que, quando $n \rightarrow 0$, apenas uma média é não nula:

$$\langle S_\alpha S_\beta \rangle_0 = \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{B.14})$$

Ou seja, todas as outras médias como, por exemplo, $\langle S_\alpha^4 \rangle_0$ se anulam. Para mostrar este resultado, definimos a função característica $f(\vec{k})$ da variável de spin \vec{S} :

$$f(\vec{k}) = \langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{S}} \rangle_0. \quad (\text{B.15})$$

Todas as médias que estamos interessados podem ser extraídas da função característica. Vamos então tentar encontrar uma forma explícita para $f(\vec{k})$. Diferenciando duas vezes com relação a \vec{k} obtemos:

$$\nabla^2 f(\vec{k}) = - \left\langle \sum_{\alpha} S_{\alpha}^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{S}} \right\rangle_0. \quad (\text{B.16})$$

Utilizando a normalização, obtemos:

$$\nabla^2 f = -nf(\vec{k}). \quad (\text{B.17})$$

Como $f(\vec{k})$ é uma média sob direções, então f deve depender somente do módulo de \vec{k} . Daí, a equação B.17 pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial k^2} + \left(\frac{n-1}{k} \right) \frac{\partial f}{\partial k} + nf = 0. \quad (\text{B.18})$$

Esta equação possui as seguintes condições de contorno, $f(k=0) = 1$ e $\frac{\partial f(k=0)}{\partial k} = 0$.

Assim, no caso de $n = 0$ teremos como solução:

$$f(k) = 1 - \frac{1}{2}k^2. \quad (\text{B.19})$$

Como podemos ver, não existem potências maiores que k^2 , portanto os únicos momentos não nulos são os que envolvem duas componentes de \vec{S} . Retornando com este resultado para a expansão da função de partição, teremos que a cada sítio i na rede tem de estar associado dois componentes de spin $S_{i\alpha}$. Ou seja, para cada sítio podemos ter apenas duas arestas, com isso os grafos são polígonos auto-excludentes.

As caminhadas aleatórias auto-excludentes são obtidas a partir da correlação entre spins distintos. Temos, assim:

$$\langle S_{i\alpha} S_{j\alpha} \rangle = \frac{\langle e^{-\beta\mathcal{H}} S_{i\alpha} S_{j\alpha} \rangle_0}{\langle e^{-\beta\mathcal{H}} \rangle_0}. \quad (\text{B.20})$$

Como feito para a função de partição, podemos expandir a exponencial e daí utilizar o resultado da função característica para $n \rightarrow 0$. Nesse caso, os loops não podem ser fechados, pois os spins $S_{i\alpha}$ e $S_{j\alpha}$ iriam aparecer com potência três na expansão. Assim, o que temos é uma caminhada aleatória auto-excludente que conecta os sítios i e j , como mostrado na figura B.2. Se a caminhada tem N passos, então uma caminhada

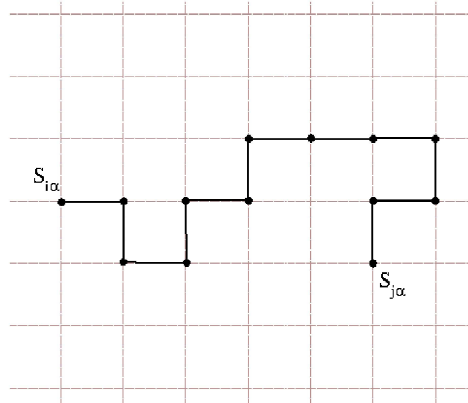


Figura B.2: A correlação entre os spins é representada, para $n \rightarrow 0$, como uma caminhada aleatória auto-excludente conectando os spins.

aleatória que conecta os sítios i e j terá uma contribuição dada por K^N . Escrevemos

então a correlação entre spins como:

$$\langle S_{i\alpha} S_{j\alpha} \rangle = \sum_N c_N(i, j) K^N, \quad (\text{B.21})$$

onde $c_N(i, j)$ é o número de caminhadas aleatórias auto-excludentes com N passos que conecta os sítios i e j . Vamos fixar i na origem e somar sobre todos os sítios j , mantendo N fixo:

$$\sum_j \langle S_{0\alpha} S_{j\alpha} \rangle = \sum_N \sum_j c_N(0, j) K^N. \quad (\text{B.22})$$

O termo da esquerda, a menos da normalização, é a susceptibilidade χ_0 do modelo $O(n)$ com $n \rightarrow 0$. A soma em j de $c_N(0, j)$ leva a todas as caminhadas aleatórias possíveis com N passos que se iniciam na origem, ou seja, $\sum_j c_N(0, j) = c_N$. Assim, teremos:

$$\chi_0 = \sum_N c_N K^N. \quad (\text{B.23})$$

A soma nada mais é do que a grande função de partição, \mathcal{Z} , de uma caminhada aleatória com fugacidade K , assim, $\chi_0 = \mathcal{Z}$. Com isso, finalizamos a conexão mostrando que a susceptibilidade magnética do modelo n -vetorial (no limite de $n \rightarrow 0$) é equivalente à grande função de partição das caminhadas aleatórias auto-excludentes. Ou seja, as caminhadas aleatórias auto-excludentes são um sistema crítico.

Apêndice C

Mapa de zeros e enumeração exata para a versão RF na rede quadrada

Na tabela C.1 apresentamos o número de configurações para caminhadas de 20 a 24 monômeros para o caso $\beta_2 = -\infty$ (ou seja, apenas dois monômeros são permitidos por sítio) como função do número de dímeros, m_d . Para $m_d = 0$ temos

m_d	$n = 20$	$n = 21$	$n = 22$	$n = 23$	$n = 24$
0	335116620	897697164	2408806028	6444560484	17266613812
1	196987440	555593984	1557335472	4363093904	12166662784
2	290979472	838492224	2415550368	6897538312	19686696088
3	222256352	667896888	1986000048	5874074080	17245216720
4	152892096	479978440	1501120944	4607522736	14089560192
5	73710624	252905784	840876464	2754891192	8853360064
6	29340032	109189832	401298080	1401292400	4839084408
7	6939376	31606880	129036896	515941040	1940901936
8	1226888	6202496	31531744	139447560	609316160
9	69120	678968	3903168	24289072	119982752
10	4072	33800	380216	2448976	17382576
11				109832	834832
12					37096
Total	1309522092	3840276460	11275839428	33025209588	96835649420

Tabela C.1: Número de configurações para a versão RF no caso $K = 2$. Na tabela, m_d denota o número total de dímeros da caminhada. Aqui, n designa o número de monômeros.

o SAW, cujo número de caminhadas é conhecido até 72 [20] monômeros, como já discutido. Ao permitir que a caminhada passe duas vezes pelo mesmo sítio, o número

total de configurações se torna muito superior ao SAW, o que mostra a dificuldade em se enumerar as configurações para o modelo MMS. Obviamente, isto é muito pior no caso $K = 3$.

Na figura C.1, temos o mapa de zeros para caminhadas com 24 monômeros e são apresentados mapas para diferentes valores de $r = \beta_2/\beta_1$. Como vemos, para altos valores de r , situação em que a interação associada a sítios com trímeros é muito maior que dímeros, temos, aproximadamente, duas simetrias angulares para as raízes no plano complexo. Ao introduzimos a interação de dímeros, estas simetrias são quebradas. Um comportamento similar a este também é observado para o modelo NNN em duas dimensões [14].

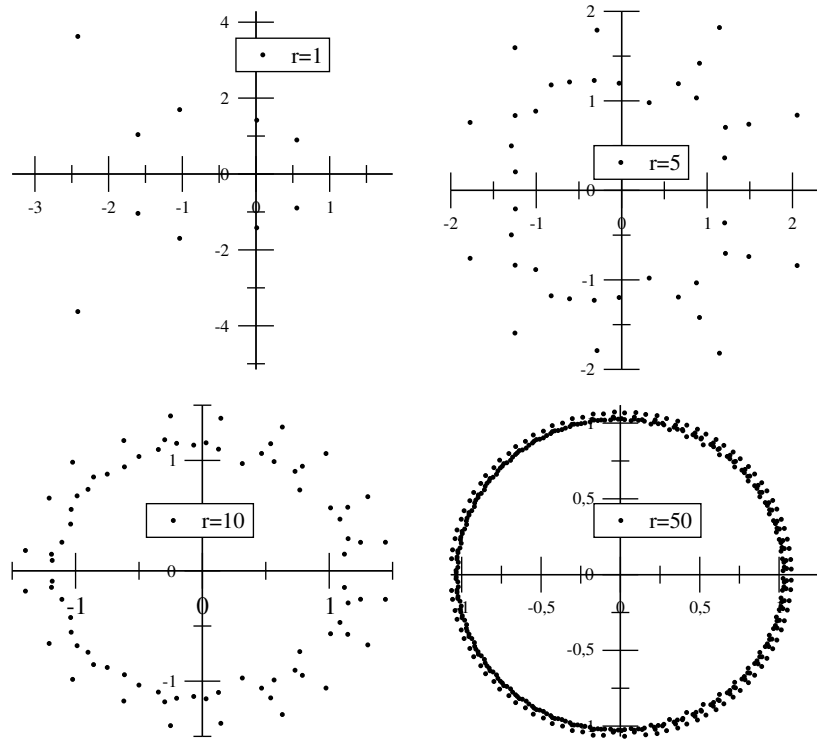


Figura C.1: Mapa de zeros da função de partição no plano complexo para caminhadas com 24 monômeros.

Apêndice D

O segundo coeficiente de virial

Para obtermos a expressão 3.9 vamos utilizar a expressão do segundo coeficiente de virial dada pela equação 3.7 e a função de partição dada pela equação 3.8. Por conveniência elas são reproduzidas abaixo. O segundo coeficiente de virial em termos da função de partição é dado por:

$$A_{2n}(\beta) = -\frac{Z_{2n} - Z_{1n}^2}{2n^2 Z_{1n}^2}. \quad (\text{D.1})$$

Definimos Z_{sn} como a função de partição de s caminhadas de tamanho n interagindo. Vamos considerar, por simplicidade, um sistema com apenas um parâmetro de interação ¹. Então, Z_{sn} é dado por:

$$Z_{sn}(q) = \sum_m c_n(s; I) q^m \quad , \quad q = e^\beta, \quad (\text{D.2})$$

onde m é o número de interações presentes nas s caminhadas. Neste número, estão presentes interações internas a cada cadeia e entre as cadeias. Assim, é conveniente escrevermos m como:

$$m = m_i + m_e, \quad (\text{D.3})$$

em que m_i denota as interações internas a uma caminhada e m_e as interações externas (entre s caminhadas). Como estamos interessados no segundo coeficiente de virial,

¹A generalização que leva a equação 3.9 é trivial de ser obtida.

consideramos apenas duas caminhadas na rede. Definindo m_1 e m_2 , respectivamente, como o número de interações internas à primeira e à segunda caminhada, temos:

$$\begin{aligned} Z_{1n}^2 &= \sum_{m_1, m_2} c_n(m_1)c_n(m_2)q^{m_i} \\ Z_{2n} &= \sum_{m_1, m_2, m_e} c_n(2; m_1, m_2, m_e)q^{m_i}q^{m_e}. \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Assim, podemos reescrever a diferença na equação D.1 como:

$$Z_{2n} - Z_{1n}^2 = \sum_{m_1, m_2} \left[\sum_{m_e} c_n(2; m_1, m_2, m_e)q^{m_e} - c_n(m_1)c_n(m_2) \right] q^{m_i}. \quad (\text{D.5})$$

Somando e subtraindo o termo $\sum_{m_i, m_e} c_n(2; m_i, m_e)q^{m_i}$ e rearranjando a equação D.5, obtemos:

$$Z_{2n} - Z_{1n} = \sum_{m_i, m_e} c_n(2; m_i, m_e)q^{m_i}(q^{m_e} - 1) - \sum_{m_1, m_2} [c_n(m_1)c_n(m_2) - c_n(2; m_1, m_2, m_e)]q^{m_i}. \quad (\text{D.6})$$

O primeiro termo da equação acima está relacionado a todas as configurações do par de caminhadas que possui ao menos uma interação externa. Já o segundo termo está relacionado a todas as configurações do par de caminhadas que se sobrepõem em algum ponto na rede ². Por simplicidade, vamos definir $c_n^*(2; m_i)$ como $c_n^*(2; m_i) = c_n(m_1)c_n(m_2) - c_n(2; m_1, m_2, m_e)$. Assim, o segundo coeficiente de virial é dado por:

$$A_{2n}(q) = \frac{-1}{2n^2 Z_n^2} \left[\sum_{m_i, m_e} c_n(2; m_i, m_e)q^{m_i}(q^{m_e} - 1) - \sum_{m_i} c_n^*(2; m_i)q^{m_i} \right], \quad (\text{D.7})$$

em que Z_n é a função de partição usual de uma caminhada. Nesta expressão vemos claramente que, no ponto em que $A_{2n} = 0$, temos um anulamento do efeito de volume excluído (segundo termo da equação D.6) com a interação atrativa entre monômeros (primeiro termo da equação D.6), ou seja, neste ponto o sistema é efetivamente não interagente. Para chegarmos na equação 3.9 basta introduzirmos um segundo parâmetro

²No modelo MMS com $K = 3$ estas são as configurações do par em que um sítio possui mais de três monômeros, ou seja, são as configurações proibidas pelo modelo.

de interação. Assim, teremos k como o número destas interações internas e externas. Os termos q^{m_i} serão modificados para $q_1^{m_i} q_2^{k_i}$, onde cada q está associado a diferentes parâmetros de interação.

Referências Bibliográficas

- [1] P.J Flory; "The Configuration of Real Polymer Chains"; J.Chem.Phys. **17**, 3 (1949).
- [2] P.G de Gennes; "Exponents for the excluded volume problem as derived by the Wilson method"; Phys. Lett. **38A**, 339 (1972).
- [3] T. M. Birshtein, S. V. Buldyrev, and A. M. Elyashevitch; "Monte-Carlo simulation of the collapse transition of a two-dimensional polymer"; Polymer. **26**, 1814 (1985).
- [4] G. T. Barkema, U. Bastolla, and P. Grassberger; "Two-dimensional oriented self-avoiding walks with parallel contacts"; J. Stat. Phys. **90**, 131 (1998).
- [5] D. P. Foster, E. Orlandini, and M.C; "Surface critical exponents for models of polymer collapse and adsorption: the universality of the Theta and Theta' points"; J. Phys. A. **25**, L1211 (1992).
- [6] P.P Nidras; "Grand canonical simulations of the interacting self-avoiding walk model"; J. Phys. A. **29**, 7929 (1996).
- [7] P. J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry"; Ithaca, NY: Cornell University Press; (1966).
- [8] P.G de Gennes; "Scaling Concepts in Polymer Physics"; Ithaca, NY: Cornell University Press; (1979).
- [9] P.G de Gennes; "Collapse of a polymer chain in poor solvents"; J. Phys. Lett. **36**, L55 (1975).
- [10] P.G de Gennes; "Collapse of a flexible polymer chain II"; J. Phys. Lett. **39**, L299 (1978).
- [11] Y. Roiter and S. Minko; "AFM single molecule experiments at the Solid-Liquid interface: In situ conformation of adsorbed flexible polyelectrolyte chains"; J. Am. Chem. Soc. **127**(45), 15688-15689 (2005).

- [12] J.H Lee, S.Y Kim, and J. Lee; "*Exact partition function zeros and the collapse transition of a two-dimensional lattice polymer*"; J.Chem.Phys. **133**, 114106 (2010).
- [13] J. H. Lee, S.Y. Kim, and J. Lee; "*Collapse transition of a square-lattice polymer with next nearest-neighbor interaction*"; J.Chem.Phys. **135**, 204102 (2011).
- [14] J.H. Lee, S.Y. Kim, and J. Lee; "*Partition function zeros of a square-lattice homopolymer with nearest- and next-nearest-neighbor interactions*"; Phys. Rev. **87**, 052601 (2013).
- [15] S. Jin, A. Sen and A.W Sandvik; "*Ashkin-Teller criticality and Pseudo-First-Order behavior in frustated ising model on the square lattice*"; Phys. Rev. Lett. **108**, 045702 (2012).
- [16] J. Zhou, Z. Ou-Yang, and H. Zhou; "*Simulating the collapse transition of a two-dimensional semiflexible lattice polymer*"; J.Chem.Phys. **128**, 124905 (2008).
- [17] J. Krawczyk, T. Prellberg, A. L. Owczarek, and A. Rechnitzer; "*Self-Avoiding Random Walk with Multiple Site Weightings and Restrictions*"; Phys. Rev. Lett. **96**, 240603 (2006).
- [18] T. J. Oliveira, J. F. Stilck, and P. Serra; "*Grand-canonical and canonical solution of self-avoiding walks with up to three monomers per site on the Bethe lattice*"; Phys. Rev. E. **80**, 041804 (2009).
- [19] T. J. Oliveira, and J. F. Stilck; "*Bethe lattice solution of a model of SAW's with up to three monomers per site and no restriction*"; J. Stat. Mech. P01026 (2011).
- [20] I. Jensen; "*Enumeration of self-avoiding walks on the square lattice*"; J. Phys. A. **37**, 5503-5524 (2004).
- [21] R.D. Schram, G.T. Barkema, and R. H. Bisseling; "*Exact enumeration of self-avoiding walks*"; J. Stat. Mech. P06019 (2011).
- [22] N. Madras and G. Slade, "*The Self-Avoiding Walks*", Birkhauser, Boston (1993).
- [23] E. J. J. van Rensburg; "*Monte Carlo methods for the self-avoiding walk*"; J. Phys. A: Math. Theor, **42** 323001 (2009).
- [24] P. Grassberg; "*Pruned-enriched Rosenbluth method: Simulations of θ polymers of chain length up to 1 000 000*"; Phys. Rev. E. **56**, 3682 (1997).
- [25] P. J. Flory; "*Statistical mechanics of chain molecules*"; Interscience (1969).
- [26] C. Vanderzande; "*Lattice Models of Polymers*"; Cambridge University Press (1998).
- [27] B.D Hughes; "*Random Walks and random environments*"; Clarendon Press (1996).

- [28] J. des Cloiseaux and G. Jannink; "*Polymers in solution: their modelling and structure*"; Oxford University Press (1990).
- [29] J.C Le Guillou, J. Zinn-Justin; "Accurate critical exponents from the θ -expansion"; J. Physique Lett. **46**, 137-141 (1985).
- [30] H. Meirovitch, and H. A. Lim; "The collapse transition of self-avoiding walks on a square lattice: A computer simulation study"; J. Chem. Phys. **91**, 2544 (1989).
- [31] H. Meirovitch, and H. A. Lim; "Computer simulation study of the θ -point in three dimensions. I. Self-avoiding walks on a simple cubic lattice"; J. Chem. Phys. **92**, 5144 (1990).
- [32] M. C. Tesi, E. J. J. van Rensburg, E. Orlandini, and S. G. Whittington; "Monte carlo study of the interacting self-avoiding walk model in three dimensions"; J. Stat. Phys. **82**, 155 (1996).
- [33] B. Duplatier and H. Saleur; "Exact tricritical exponents for polymers at the θ -point in two dimensions"; Phys.Rev.Lett **59**, 539 (1987).
- [34] J. M. Yeomans; "*Statistical Mechanics of Phase Transition*"; Oxford Science Publications (1992).
- [35] B. Nienhuis; "*Phase transitions and critical phenomena*", vol 11, Academic Press (1987).
- [36] S.F. Edwards; "The statistical mechanics of polymers with excluded volume"; Proc. Phys. Soc. **85**, 613 (1985).
- [37] D. Poland; "Virial Coefficients for Lattice Polymers"; Macromolecules **24**, 3352-3360 (1991).
- [38] M. Kardar; "*Statistical Physics of Fields*"; Cambridge University Press (2007).
- [39] M. N. Rosenbluth and A. W. Rosenbluth; "Monte Carlo Calculation of the Average Extension of Molecular Chains"; J.Chem.Phys. **23**, 2 (1955).
- [40] R. Brak and P. P. Nidras; "New Monte Carlo algorithms for interacting self-avoiding walks"; J. Phys. A. **30**, 1457-1469 (1997).
- [41] T. Prellberg and J. Krawczyk; "Flat Histogram Version of the Pruned and Enriched Rosenbluth Method"; Phys.Rev.Lett. **92**, 120602 (2004).
- [42] H.P. Hsu and P. Grassberger; "A Review of Monte Carlo Simulations of Polymers with PERM"; J. Stat. Phys. **144**, 597-637 (2011).
- [43] W. Bruns; "The ideal and the pseudoideal state of macromolecules: a comparison"; Macromolecules. **17**, 2826-2830 (1984).
- [44] M. Janssens and A. Bellemans; "On the Osmotic Second Virial Coefficient of Polymer Solutions"; Macromolecules. **9**, 303 (1975).

- [45] C.N. Yang and T.D. Lee; " "; Phys.Rev. **3**, 87 (1952)
- [46] Weisstein, Eric W. "Polynomial Roots."From MathWorld—A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/PolynomialRoots.html>
- [47] Wand and Landau; "*Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States*"; Phys. Rev. Lett **86**, 2050 (2001).
- [48] R. Vrak, A.L. Owczarek, and T. Prellberg; "*A scaling theory of the collapse transition in geometric cluster models of polymers and vesicles*"; J.Phys. A. **26**, 4565 (1993).
- [49] H. W. J. Blote and B. Nienhuis; "*Critical behaviour and conformal anomaly of the $O(n)$ model on the square lattice*"; J. Phys. A. **22**, 1415 (1989)
- [50] D. P. Foster and C. Pinettes; "*A corner transfer matrix renormalization group investigation of the vertex-interacting self-avoiding walk model*"; J. Phys. A. **36**, 10279 (2003).
- [51] A. R. Massih and M. A. Moore; "*Phase transition in a polymer chain in dilute solution*"; J. Phys. A. **8**, 237 (1975).
- [52] D. P. Foster; "*Universality of collapsing two-dimensional self-avoiding trails*"; J. Phys. A. **42**, 372002 (2009).
- [53] T. J. Oliveira, J. F. Stilck; "*Nature of the collapse transition in interacting self-avoiding trails*"; arXiv:1510.07360.
- [54] M. Pretti; "*Polymer models with competing collapse interactions on Husimi and Bethe lattices*"; arXiv:1511.02042.
- [55] E. Vernier, J.L. Jacobsen and H. Saleur; "*A new look at the collapse of two-dimensional polymers*"; arXiv:1505.07007.
- [56] T. J. Oliveira; "*Polymers with nearest- and next nearest-neighbor interactions on the Husimi lattice*"; arXiv:1601.00120.