

UNIVERSIDADE DE FEDERAL DE CATALÃO
INSTITUTO DE FÍSICA

Artur Brandolff Filho

**Análise Espectral e Perspectivas de
Regularização do Modelo de Chui-Weeks**

CATALÃO

2025

Artur Brandolff Filho

Análise Espectral e Perspectivas de Regularização do Modelo de Chui-Weeks

Monografia apresentada ao Instituto de Física
de Catalão da Universidade Federal de Cata-
lão, para obtenção do Título de Bacharel em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Petrus Henrique
Ribeiro dos Anjos

CATALÃO

2025

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação SIBI/UFCAT.

Brandolff, Artur.

Análise Espectral e Perspectivas de Regularização do Modelo de Chui-Weeks [manuscrito]

/ Artur Brandolff Filho; 2025

55p.

orientador Petrus Henrique Ribeiro dos Anjos.

Trabalho de Conclusão de Curso

Instituto de Física Universidade Federal de Catalão.

1. Limite termodinâmico. 2. Modelo Chui-Weeks 3. Transição de fase I. Limite Termodinâmico de Sistemas Magnéticos.

Dedicatória

Dedico esse trabalho à minha mãe Teresa, meu tio Moisés e minha tia Maria das Graças, não seria possível sem vocês.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos a Giovanna, por estar comigo no momentos mais delicados. Agradeço também meus amigos Fellippe e Cauã.

Obrigado professor Paulo Eduardo G. de Assis por todos os ensinamentos, puxões de orelha e por me avaliar nessa última etapa, eu seria muito mais burro se não fosse por você.

Obrigado professor Celso V. Abud por estar sempre disponível quando precisei, dividir inúmeros momentos comigo durante a minha jornada acadêmica e pessoal, e por me avaliar até final. Não existem palavras que demonstram minha gratidão.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao meu orientador, Petrus H. R. dos Anjos, por ser o principal motivador, por investir todo esse tempo em mim sem desistir e por todo cuidado e preocupação

Por fim, obrigado Romerio por me incentivar a entrar nesse mundo.

Resumo

Neste trabalho analisamos o modelo de Chui-Weeks (CW), um sistema unidimensional (1D) com interações de curto alcance conhecido por apresentar uma transição de fase entre estados de superfícies lisas e rugosas. Nosso principal objetivo foi estudar cuidadosamente a não existência da função de partição desse modelo, inclusive em sistemas com volume finito. Demonstramos que a função de partição original diverge devido à ausência de um limite superior para a altura mínima das configurações, o que torna necessário empregar métodos específicos de regularização.

Para resolver essa divergência, investigamos duas estratégias complementares. Primeiramente, introduzimos um *cut-off* na altura máxima permitida para as configurações, possibilitando uma análise numérica detalhada do comportamento da função de partição. Em seguida, adotamos uma abordagem analítica por meio da expansão em polímeros, introduzindo uma correção na hamiltoniana que assegurou condições matematicamente rigorosas para a convergência absoluta da série.

Essas técnicas mostraram-se eficazes em controlar as divergências e esclareceram as condições necessárias para a regularização do modelo CW. Os resultados obtidos enfatizam a importância de tratar adequadamente singularidades matemáticas em sistemas físicos, contribuindo para uma compreensão mais profunda das estruturas críticas e dos limites impostos pelos teoremas clássicos da mecânica estatística.

Palavras-chave: Transição de fase, modelo Chui-Weeks, limite termodinâmico.

Abstract

In this work, we analyzed the Chui-Weeks (CW) model, a one-dimensional (1D) system with short-range interactions known for exhibiting a phase transition between smooth and rough surface states. Our primary goal was to carefully investigate the non-existence of the partition function of this model, even for finite volumes. We demonstrated that the original partition function diverges due to the absence of an intrinsic upper bound on the minimal height of configurations, thus requiring regularization methods.

To address this divergence, we examined two complementary strategies. Firstly, we introduced a height cut-off, enabling detailed numerical analysis of the partition function behavior. Secondly, we implemented an analytical approach through a polymer expansion, incorporating a correction in the Hamiltonian to ensure mathematically rigorous conditions for absolute convergence.

Our results highlight the effectiveness of these techniques in controlling divergences and clarifying the necessary conditions for regularizing the partition function. These findings emphasize the importance of carefully handling mathematical singularities in physical systems and deepen our understanding of critical structures and the limitations of classical statistical mechanics theorems.

Keywords: Phase transition, Chui-Weeks Model, thermodynamic limit.

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 1 |
| 2 | Espectro da Matriz de Transferência | 7 |
| 2.1 | Rugosidade, fração de sítios ligados | 11 |
| 3 | Resultados Numéricos e <i>Cut-Off</i> | 17 |
| 3.1 | Um Algoritmo de Monte Carlo para o modelo Chui-Weeks. . . | 17 |
| 3.2 | <i>Cut-off</i> nas alturas e densidade espectral | 22 |
| 4 | Expansão em Polímeros | 31 |
| 4.1 | Atividade e Polímeros Conectados | 31 |
| 4.2 | Convergência da Expansão em Polímeros | 36 |
| 4.3 | Expansão em polímeros para o CW | 43 |
| 5 | Conclusão | 51 |
| | Referências | 53 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Possível configuração de superfície do modelo Chui-Weeks. | 3 |
| 1.2 | Algumas possíveis configurações e respectivas energias para o modelo de CW com 3 sítios e condições periódicas de contorno. | 4 |
| 2.1 | Temperatura crítica para valores da energia de ligação | 11 |
| 2.2 | Rugosidade em função da temperatura, com $J = 1$ e $K = 7$ | 13 |
| 2.3 | Fração de sítios ligados em função da temperatura, com $J = 1$ e $K = 7$ | 15 |
| 3.1 | Simulação para uma rede unidimensional usando o método de Monte Carlo, com $N = 50$ e $K = J = 1$. A primeira imagem mostra a fração de sítios ligados. A segunda imagem mostra a rugosidade, calculada a partir da equação 2.16 | 21 |
| 3.2 | Simulação de Monte Carlo do modelo Chui-Weeks com $K = J$, $N = 50$, 1000 passos de termalização e 3000 passos de Monte Carlo. A primeira imagem mostra a energia média por sítio. A segunda imagem mostra a fração de sítios ligados e a terceira mostra a rugosidade. A linha vermelha tracejada é a temperatura critica prevista. | 22 |
| 3.3 | Espectro da matriz de transferência para $m = 5$, $m = 10$, $m = 50$, $m = 100$, $m = 200$, $m = 500$ com $J = 1$ e $\beta = 1$ | 23 |
| 3.4 | Cálculo numérico da energia livre para matriz de transferência de tamanho $m = 5$, $m = 10$, $m = 50$, $m = 100$, $m = 200$ e $m = 500$ com $J = 1$ $\beta = 1$ | 26 |

| | | |
|-----|--|----|
| 3.5 | Espectro da matriz de transferência de tamanho $m = 100$ com menor opacidade e $J = 1$ | 27 |
| 3.6 | Histograma do espectro da matriz de transferência da figura 3.5 com bins = 60, $J = 1$ e $\beta = 1$ | 27 |
| 4.1 | Grafo completo para $X = (\gamma, \gamma, \gamma)$ e seus subgrafos conexos. . . | 34 |
| 4.2 | Grafos possíveis para 3 polímeros | 35 |
| 4.3 | Esquema de como remover as ligações do grado tipo árvore. . . | 42 |
| 4.4 | Exemplo de possível polímero | 45 |
| 4.5 | Possíveis polímeros com $ \underline{\gamma} = 2$ e $ \gamma = 4$, que intersectam o ponto x marcado em vermelho. | 46 |
| 4.6 | Gráfico da função $f(v) = \frac{v-2}{v} \ln 2 + \frac{1}{v} \ln(v + 1)$ mostrando que a função tem um máximo local para $v \geq 1$. O <i>inset</i> mostra que o maior valor que esta função atinge nos inteiros positivos ocorre em $v = 9$ | 48 |
| 4.7 | Distribuição da superfície sobre o suporte. | 49 |

Capítulo 1

Introdução

Sistemas unidimensionais (1D) constituem uma das áreas da Física-Matemática mais acessíveis a tratamentos analíticos e por oferecerem *insights* sobre fenômenos físicos reais [1]. Apesar da crescente capacidade computacional para abordar problemas multidimensionais, modelos 1D continuam gerando importantes descobertas físicas [2].

Neste trabalho analisamos um exemplo que desafia a impossibilidade de transições de fase em sistemas unidimensionais (1D) com interações de curto alcance. Embora amplamente aceita, essa afirmação não possui uma prova geral, sendo inclusive refutada por vários contra-exemplos conhecidos [3]. Em particular, examinaremos detalhadamente o modelo de Chui-Weeks [4].

O modelo de Chui-Weeks descreve o estado de equilíbrio de uma superfície criada por deposição de material em um substrato [4]. Classificado como um modelo do tipo Sólido-sobre-sólido, ele constitui um dos raros exemplos de sistemas unidimensionais (1D) com interações de curto alcance que exibem transição de fase entre superfícies lisas e rugosas [3]. Na ciência dos materiais, especialmente na fabricação de semicondutores, superfícies lisas são cruciais para garantir a uniformidade e a qualidade dos dispositivos produzidos. Superfícies irregulares podem gerar defeitos que comprometem significativamente o desempenho desses dispositivos [5].

O fato de o modelo Chui-Weeks apresentar uma transição de fase em 1D

desafia conceitos clássicos da mecânica estatística. De acordo com o teorema de van Hove [6] e o argumento de Landau [7], a energia livre de sistemas unidimensionais com um número finito de estados locais e interações de curto alcance é sempre analítica, impossibilitando, em princípio, transições de fase. Além disso, o teorema de Mermin-Wagner [8] afirma que não há quebra espontânea de simetria contínua em sistemas de uma ou duas dimensões com interações de curto alcance. Embora esse teorema não se aplique diretamente a todas as simetrias ou potenciais, ele destaca que as intensas flutuações térmicas em baixas dimensões frequentemente impedem a formação de fases ordenadas.

Apesar do destaque dado neste trabalho ao modelo de Chu-Weeks, existem outros modelos que também exibem transições de fase em 1D sob certas condições especiais. Um exemplo é o modelo de Ising com interações de longo alcance (modelo de Dyson) [9]. Enquanto o modelo de Ising 1D com interações de curto alcance não possui transição de fase, interações decrescentes segundo uma lei de potência lenta permitem a quebra espontânea de simetria e a ocorrência de uma transição de fase. Outro exemplo notável são os modelos de *wetting* estudados por Burkhardt [10], nos quais a competição entre a energia de interação com o substrato e as flutuações térmicas leva a uma transição crítica mesmo em sistemas 1D.

Esses exemplos revelam que ajustes específicos no espaço de estados ou no alcance das interações podem permitir transições de fase em sistemas unidimensionais, ampliando nossa compreensão dos mecanismos de ordenação e desafiando os limites estabelecidos pelos teoremas clássicos.

A hamiltoniana do modelo Chui-Weeks (CW) é dada por

$$\mathcal{H}(h) = \sum_i J|h_i - h_{i+1}| - K\delta_{h_i,0}, \quad (1.1)$$

onde $h_i \in \mathbb{Z}$ representa a altura do i -ésimo sítio. O primeiro termo $J > 0$ denota a intensidade da energia de interação entre os sítios vizinhos e pode ser entendido como a tensão superficial da superfície. No segundo termo,

$K > 0$ mede a energia de ligação com o substrato, contribuindo apenas quando $h_i = 0$ dada pela função delta de Kronecker. Na figura 1.1, temos um exemplo de uma possível configuração do modelo CW, destacando como cada sítio i (com uma altura h_i) interage com seus primeiros vizinhos.

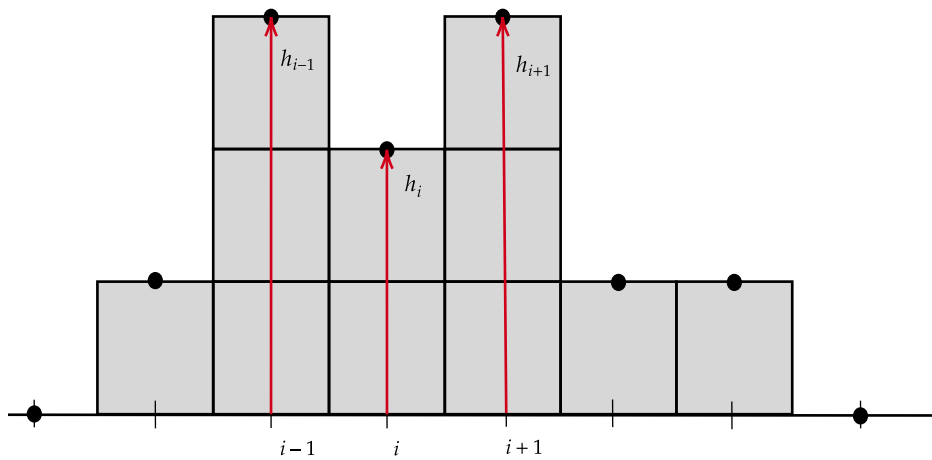


Figura 1.1: Possível configuração de superfície do modelo Chui-Weeks.

Analisando a hamiltoniana, percebe-se que a energia do sistema não depende da altura absoluta de cada sítio, mas apenas da diferença de altura entre os sítios vizinhos i e $i + 1$. Isso fica evidente na figura 1.2, onde são mostradas as energias de algumas configurações possíveis. Na segunda configuração, todos os sítios estão desligados do substrato e não possuem diferença de alturas entre si, portanto, a energia dessa configuração é igual a zero para qualquer altura h . Essa propriedade indica que o modelo admite infinitas configurações com a mesma energia.

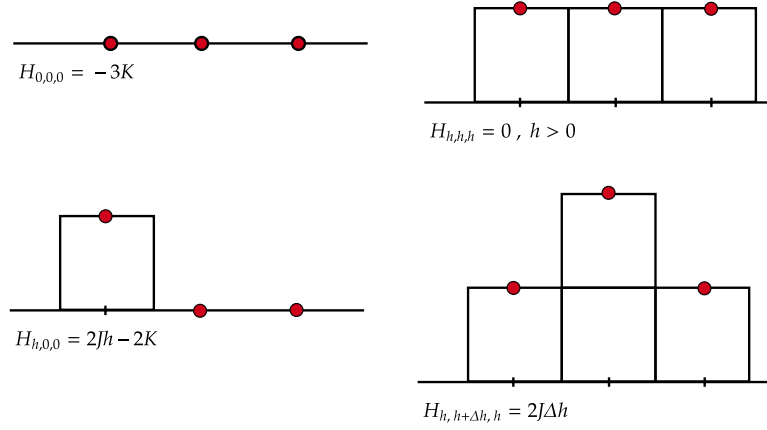


Figura 1.2: Algumas possíveis configurações e respectivas energias para o modelo de CW com 3 sítios e condições periódicas de contorno.

A função de partição do CW é definida como

$$Z = \sum_h e^{-\beta(\sum_i J|h_i - h_{i+1}| - K\delta_{h_i,0})}. \quad (1.2)$$

A função de partição descrita acima pode ser reescrita agrupando as contribuições de todas as configurações com a mesma altura mínima, resultando em

$$Z = Z_0 + Z_1 + Z_2 + \dots. \quad (1.3)$$

onde Z_h representa a contribuição para a função de partição das configurações cuja altura mínima é h . Observa-se na figura 1.2 que, para $h > 1$, não há contribuição da energia de ligação com o substrato. Além disso, para cada configuração (h_1, \dots, h_N) com altura mínima $h > 1$, existe uma configuração equivalente (h'_1, \dots, h'_N) com a mesma energia, dada por $h'_i = h_i + d$, onde $d \geq 1$. Portanto, $Z_h = Z_1$ para todo $h > 1$. Como não há limite superior para a altura mínima, a função de partição não pode estar definida mesmo em volume finito, podemos mostrar isso com um exemplo de uma rede de 3 sítios.

Exemplo 1. Considere um caso com 3 sítios, a função de partição com altura mínima a n é dada por

$$Z_n(\kappa) = \kappa^{3\delta_{n,0}} + 3\kappa^{2\delta_{n,0}} \sum_{h'=1}^{+\infty} \omega^{2h'} + 3\kappa^{\delta_{n,0}} \sum_{h=1}^{+\infty} \sum_{h'=1}^{+\infty} \omega^h \omega^{|h-h'|} \omega^{h'}, \quad (1.4)$$

onde $\omega = e^{-\beta J}$ e $\kappa = e^{\frac{\beta K}{2}}$. Se analisarmos apenas Z_0 da equação 1.3, observe que

$$Z_0(\kappa) = \kappa^3 + 3\kappa^2 \sum_{h'=1}^{+\infty} \omega^{2h'} + 3\kappa \sum_{h=1}^{+\infty} \sum_{h'=1}^{+\infty} \omega^h \omega^{|h-h'|} \omega^{h'}. \quad (1.5)$$

Podemos reescrever a última somatória em duas partes, definindo $h' = h + m$

$$\sum_{m=1-h}^{+\infty} \omega^{|m|} \omega^m = \sum_{m=0}^{h-1} 1 + \sum_{m=1}^{+\infty} \omega^{2m}. \quad (1.6)$$

portanto

$$\sum_{m=1-h}^{+\infty} \omega^{|m|} \omega^m = h + \sum_{m=1}^{+\infty} \omega^{2m}. \quad (1.7)$$

Note que, no modelo de Chui-Weeks, não há um limite imposto à altura máxima do sistema, o que permite que h cresça indefinidamente. Dessa forma, a função de partição não está regularizada, não existindo mesmo para volumes finitos. A não existência da função de partição ocorre devido ao número infinitamente grande de configurações possíveis do sistema. Neste trabalho, abordaremos duas alternativas para controlar essa divergência. Uma das técnicas é a expansão em polímeros, que reescreve a função de partição como uma soma sobre clusters (ou polímeros) de graus de liberdade conectados. Essa regularização possibilita isolar contribuições locais, controlar a convergência da série e estabelecer propriedades termodinâmicas do sistema, mesmo em modelos complexos. Em suma, a expansão em polímeros fornece uma abordagem tanto física quanto matemática para lidar com interações e divergências em sistemas de muitos corpos. A outra alternativa de regularização é introduzir um *cut-off*, limitando os sítios a uma altura máxima, e a partir disso, analisar as implicações conforme aumentamos o teto máximo.

Capítulo 2

Espectro da Matriz de Transferência do Modelo de Chui-Weeks

Na mecânica estatística, o método da matriz de transferência se mostrou como uma ferramenta analítica bastante útil para descrever sistemas em rede com interações locais, permitindo a resolução exata ou aproximada de funções termodinâmicas em regimes de equilíbrio [11]. Essencialmente, o método consiste em reescrever a função de partição do sistema utilizando produtos de operadores lineares que codificam as interações entre sítios adjacentes. A diagonalização destes operadores permite acesso à grandezas termodinâmicas de interesse e.g. energia livre e funções de correlação.

Neste capítulo, exploraremos a aplicação do método da matriz de transferência ao Modelo de Chui-Weeks. Considerando condições de contorno periódicas e N sítios, podemos reescrever a função de partição do modelo como

$$Z_N = \text{Tr}\{T^N\},$$

onde $T : \ell^2(\mathbb{C}) \rightarrow \ell^2(\mathbb{C})$ é a matriz de transferência. O elemento de matriz é definido por

$$T_{ij} = e^{-\beta J|i-j|} e^{\beta \frac{K}{2}(\delta_{i,0} + \delta_{j,0})}. \quad (2.1)$$

A escolha do elemento da matriz forma uma matriz simétrica, portanto, T

é uma matriz hermitiana, com autovalores reais e autovetores ortogonais, obedecendo o teorema espectral.

Considerando um problema de autovalor e autovetor, separando a equação matricial como um sistema de equações e definindo $\omega = e^{-\beta J}$ e $\kappa = e^{\frac{\beta K}{2}}$. As primeiras equações têm a forma

$$\begin{aligned}\lambda v_0 &= \kappa^2 v_0 + \kappa \omega v_1 + \kappa \omega^2 v_2 + \dots \\ \lambda v_1 &= \kappa \omega v_0 + v_1 + \omega v_2 + \omega^2 v_3 + \omega^3 v_4 + \dots,\end{aligned}\tag{2.2}$$

para v_a , com $a > 1$ temos que

$$\lambda v_a = \kappa \omega^a v_0 + \omega^a \sum_{p=1}^{a-1} \omega^{-p} v_p + \omega^{-a} \sum_{p=a}^{+\infty} \omega^p v_p,\tag{2.3}$$

definindo $\sum_{p=1}^{a-1} \omega^{-p} v_p = S_a$ e $\sum_{p=a}^{+\infty} \omega^p v_p = F_a$. a equação se torna

$$\lambda v_a = \kappa \omega^a v_0 + \omega^a S_a + \omega^{-a} F_a.\tag{2.4}$$

Logo a equação para $a + 1$ é

$$\lambda v_{a+1} = \kappa \omega^{a+1} v_0 + \omega^{a+1} (S_a + \omega^{-a} v_a) + \omega^{-a-1} (F_a - \omega^a v_a).\tag{2.5}$$

Multiplicando a equação 2.4 por ω (equação 2.6)

$$\lambda \omega v_a = \kappa \omega^{a+1} v_0 + \omega^{a+1} S_a + \omega^{-a+1} F_a,\tag{2.6}$$

ao subtrair a equação 2.6 da equação 2.5 resulta em uma relação de recorrência para os autovetores

$$\lambda v_{a+1} = (\lambda \omega + \omega - \omega^{-1}) v_a - \omega^{-a} (\omega - \omega^{-1}) F_a.\tag{2.7}$$

Para eliminar a dependência em F_a da equação 2.7, basta usar essa relação de recorrência para λv_a e a relação $F_a = F_{a-1} - \omega^{a-1} v_{a-1}$ para determinar o termo $\omega^{-a} (\omega - \omega^{-1}) F_a$. Seguindo esses passos chegamos na relação de recorrência

$$v_{a+2} = ([\omega + \omega^{-1}] + [\omega - \omega^{-1}] \lambda^{-1}) v_{a+1} - v_a.\tag{2.8}$$

Podemos resolver a equação 2.8 fazendo o ansatz $v_a = x^a$. Resultando no polinômio característico.

$$x^2 = 2 (\cosh(\beta J) - \lambda^{-1} \sinh(\beta J)) x - 1. \quad (2.9)$$

A solução dessa equação é da forma de Binet [12]

$$v_k = Ax_a^k + Bx_b^k, \quad (2.10)$$

onde x_a e x_b são as raízes do polinômio característico, A e B são constantes que são determinadas a partir de v_0 , v_1 e v_2 .

Agora, podemos determinar quais valores de λ que fazem a equação 2.9 ter raízes complexas de módulo 1, ou seja,

$$(\lambda + \lambda\omega^2 - 1 + \omega^2)^2 - 4\lambda^2\omega^2 < 0 \implies \lambda < \frac{(1 + \omega)}{(1 - \omega)} = \coth\left(\frac{\beta J}{2}\right).$$

Logo, podemos também calcular qual o valor de λ considerando a solução menos do polinômio, dado por

$$-(\lambda + \lambda\omega^2 - 1 + \omega^2) - 2\lambda\omega < 0 \implies \lambda > \frac{(1 - \omega)}{(1 + \omega)} = \tanh\left(\frac{\beta J}{2}\right)$$

Considerando os valores de $\lambda \in [\tanh(\frac{\beta J}{2}), \coth(\frac{\beta J}{2})]$, podemos calcular o módulo de x , dado por

$$|x|^2 = \left| \frac{(\lambda + \lambda\omega^2 - 1 + \omega^2) \pm i\sqrt{4\lambda^2\omega^2 - (\lambda + \lambda\omega^2 - 1 + \omega^2)^2}}{2\lambda\omega} \right|^2.$$

A partir disso, descobrimos que $|x| = 1$. Podemos também reescrever um número complexo de módulo igual 1 da forma exponencial como

$$x = \frac{(\lambda + \lambda\omega^2 - 1 + \omega^2) \pm i\sqrt{4\lambda^2\omega^2 - (\lambda + \lambda\omega^2 - 1 + \omega^2)^2}}{2\lambda\omega} = e^{\pm i\theta}.$$

Portanto, as raízes são tais que $|x| = 1$ não correspondem a sequências de $\ell^2(\mathbb{C})$. Logo, há um espectro contínuo [13] no intervalo

$$\left[\tanh\left(\frac{\beta J}{2}\right), \coth\left(\frac{\beta J}{2}\right) \right] \subset \sigma(T) \quad (2.11)$$

com autovetores [3].

$$v_n = (\psi_0, e^{\pm i\theta}, e^{\pm 2i\theta}, \dots). \quad (2.12)$$

Além disso, quando a equação 2.13 é satisfeita, na qual podemos calcular a temperatura crítica que determina a transição de fase

$$e^{\beta K} > \frac{1}{1 - e^{-\beta J}}, \quad (2.13)$$

existe um autovalor adicional isolado acima do limite superior do espectro.

$$\lambda = \frac{(1 - e^{-2\beta J})(e^{\beta K} - 1)}{1 - e^{-2\beta J} - e^{-\beta K}} > \coth\left(\frac{\beta J}{2}\right), \quad (2.14)$$

cujos respectivos autovetores podem ser determinados seguindo um processo semelhante ao caso onde existe somente o espectro contínuo e são dados por [3].

$$v_\mu = (\psi_0, e^{-\mu}, e^{-2\mu}, \dots). \quad (2.15)$$

A existência de um autovalor adicional quando a condição da equação 2.13 é satisfeita indica a existência de uma transição de fase [14]. Podemos observar na figura 2.1 a curva em azul que representa a temperatura crítica para diferentes energias de ligação. Nota-se que para $T < T_c$ a superfície continua em sua maioria ligada com o substrato microscopicamente suave. Para $T > T_c$ a superfície fica livre do substrato e a sua altura fica ilimitada, considerada rugosa. Portanto, temos um exemplo de uma transição de fase rugosa.

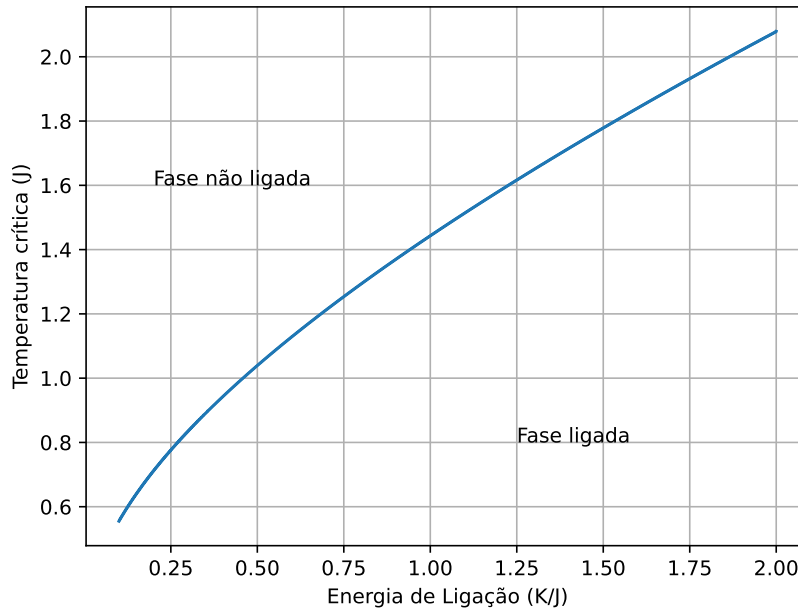


Figura 2.1: Temperatura crítica para valores da energia de ligação

2.1 Rugosidade, fração de sítios ligados

A rugosidade é uma medida de irregularidades e variações ao longo de uma superfície. Em uma superfície rugosa, quanto maior a diferença de altura entre os pontos mais altos e os mais baixos, maior é a rugosidade. Uma superfície com pequenas diferenças de altura é considerada lisa ou suave. Esse conceito tem diversas aplicações na ciência dos materiais e na física, pois afeta diretamente propriedades como fricção, reflexão da luz e reatividade química da superfície [15].

No estudo de crescimento de superfícies, como no modelo Chui-Weeks, a rugosidade se refere às flutuações na altura da superfície que ocorrem à medida que partículas vão se depositando e se rearranjando ao longo do tempo. Esses fenômenos são observados em processos como a deposição de filmes finos, o crescimento de camadas de átomos sobre um substrato [16].

Formalmente, podemos calcular a rugosidade do modelo Chui-Weeks em termos da energia livre de Helmholtz. Tomando a derivada parcial de Z_N (equação 1.2) em relação a J

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_N}{\partial J} = - \sum_h \sum_i |h_j - h_{j+1}| e^{-\beta H(h)} = - \sum_i \sum_h |h_i - h_{i+1}| e^{-\beta H(h)}$$

note que

$$- \sum_i \sum_h |h_i - h_{i+1}| e^{-\beta H} = -Z_N \sum_i |h_i - h_{i+1}|$$

Substituindo esse resultado e dividindo todos os termos por N , ficamos com

$$-\frac{1}{\beta Z_N N} \frac{\partial Z_N}{\partial J} = \frac{1}{N} \sum_i |h_i - h_{i+1}| = \langle |h_i - h_{i+1}| \rangle_N. \quad (2.16)$$

Por invariância translacional no limite termodinâmico ou por condições periódicas

$$\langle |h_i - h_{i+1}| \rangle = \langle |h_j - h_{j+1}| \rangle \implies w_N = \langle |h_i - h_{i+1}| \rangle,$$

portanto, a rugosidade pode ser calculada pela média das diferenças de alturas ou derivando $\ln Z$

$$w_N = -kT \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{1}{N} \ln Z_N \right) = \langle |h_i - h_{i+1}| \rangle_N. \quad (2.17)$$

Agora que sabemos como determinar a rugosidade, podemos calculá-la para quando a condição da equação 2.13 não está satisfeita, usando o limite superior da banda $\lambda = \frac{1+e^{-\beta J}}{1-e^{-\beta J}}$ como maior autovalor, ou seja

$$w_N = -kT \frac{\partial}{\partial J} \left(\frac{1}{N} \ln \lambda^N \right).$$

Substituindo o limite superior da banda

$$w = -kT \frac{\partial}{\partial J} \ln \frac{1 + e^{-\beta J}}{1 - e^{-\beta J}},$$

realizando a derivada, vamos ter que

$$w = \frac{2}{e^{\beta J} - e^{-\beta J}}. \quad (2.18)$$

Para calcular a rugosidade quando a equação 2.13 é satisfeita, basta seguir o mesmo processo, mas usando o autovalor adicional que surge a partir de $e^{\beta K} > \frac{1}{1 - e^{-\beta J}}$

$$w = -kT \frac{\partial}{\partial J} (\ln \lambda) = -kT \frac{\partial}{\partial J} \ln \left(\frac{(1 - e^{-2\beta J})(e^{\beta K} - 1)}{(1 - e^{-2\beta J}) - e^{-\beta K}} \right),$$

temos que

$$w = -\frac{2e^{-2\beta J}}{(1 - e^{-2\beta J})} + \frac{2e^{-2\beta J}}{(1 - e^{-2\beta J}) - e^{-\beta K}}. \quad (2.19)$$

Observe na Figura 2.2 a diferença de comportamento para a rugosidade, conforme previsto pelas Equações 2.18 e 2.19. É possível ver claramente o surgimento de uma transição de fase rugosa.

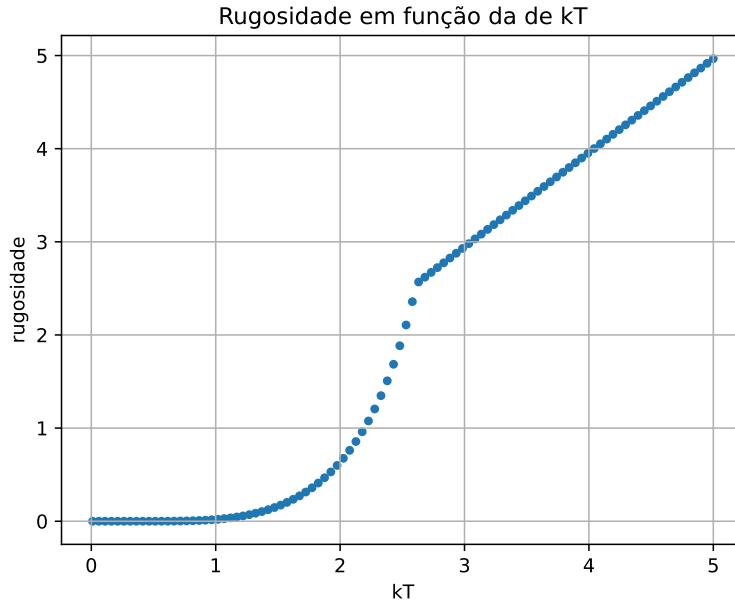


Figura 2.2: Rugosidade em função da temperatura, com $J = 1$ e $K = 7$

O mesmo processo pode ser seguido para determinar a fração de sítios ligados com o substrato. Tomando a derivada da função de partição em relação a K

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_N}{\partial K} = \sum_h \sum_i \delta_{h_i,0} e^{-\beta H(h)}$$

note novamente que

$$\sum_h \sum_i \delta_{h_i,0} e^{-\beta H_N(h)} = Z_N \sum_i \delta_{h_i,0}.$$

Substituindo o resultado na derivada e dividindo todos os termos por N , temos a definição da fração de sítios ligados

$$\frac{1}{N\beta} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial K} = \frac{1}{N} \sum_i \delta_{h_i,0} \equiv \langle \delta_{h_i,0} \rangle_N.$$

Quando a equação 2.13 não está satisfeita, perceba que a fração de sítios é exatamente igual a 0

$$\rho = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial K} \ln \left(\frac{1 + e^{-\beta J}}{1 - e^{-\beta J}} \right) = 0. \quad (2.20)$$

Também podemos calcular a fração de sítios ligados quando o maior autovalor é $\lambda = \frac{(1 - e^{-2\beta J})(e^{\beta K} - 1)}{1 - e^{-2\beta J} - e^{-\beta K}}$

$$\rho_N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial K} \ln \left(\frac{(1 - e^{-2\beta J})(e^{\beta K} - 1)}{1 - e^{-2\beta J} - e^{-\beta K}} \right),$$

portanto

$$\rho = \frac{1}{(1 - e^{-\beta K})} - \frac{1}{(e^{\beta K} - e^{-2\beta J} e^{\beta K} - 1)}. \quad (2.21)$$

Observe na Figura 2.3 a diferença de comportamento para a fração de sítios ligados ao substrato, conforme previsto pelas Equações 2.20 e 2.21. Podemos ver claramente a transição de fase onde todos os sítios são desligados do substrato.

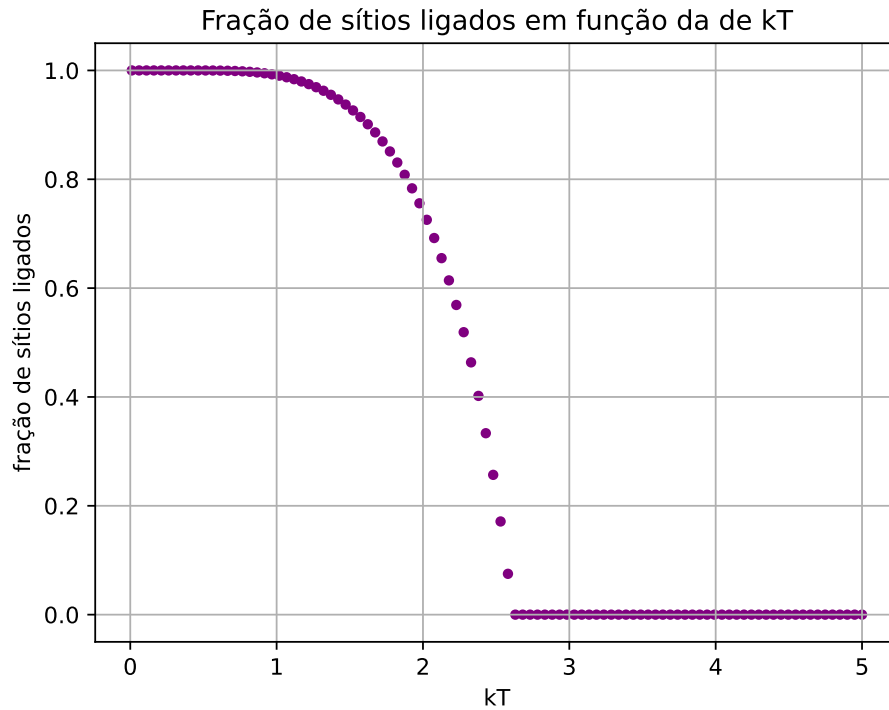


Figura 2.3: Fração de sítios ligados em função da temperatura, com $J = 1$ e $K = 7$

Embora tenhamos demonstrado formalmente o espectro da matriz de transferência, calculado rugosidade, fração de sítios ligados e mostrado explicitamente a existência de uma transição de fase. Sabemos que a função de partição não está definida nem mesmo para volumes finitos. Portanto, no próximo capítulo, vamos desenvolver alguns resultados numéricos e explorar uma alternativa para a regularização da função de partição.

Capítulo 3

Alguns resultados numéricos e abordagem do *cut-off*

Neste capítulo começaremos a abordar o problema da não convergência da função de partição do modelo CW. Em outras palavras, tentaremos entender como um modelo que não está bem definido (mesmo em volume finito) pode fornecer resultados físicos matematicamente aceitáveis. Nossa abordagem é motivada pela construção de um método de Monte Carlo para simular o equilíbrio de um modelo CW. Como veremos na próxima seção, para implementarmos essa abordagem, construímos um "limite natural" para a altura máxima dos sítios. Essa abordagem nos motiva à introdução de um *cut-off* nas alturas dos sítios, i.e. a limitar artificialmente o valor máximo da altura dos sítios. Vale destacar que a introdução de *cut-off* em modelos físicos, em particular na mecânica estatística e teoria de campos, é uma técnica usual para regularizar divergências como as ultravioleta ou infravermelha, delimitando escalas de energia ou distância relevantes [17, 18].

3.1 Um Algoritmo de Monte Carlo para o modelo Chui-Weeks.

Para estudar numericamente a transição de fase do modelo CW, implementamos uma simulação baseada no método de Monte Carlo [19]. O método

consiste em realizar uma série de passos de Monte Carlo, usamos N_T passos de Monte Carlo para a termalização do sistema e N_M passos para o cálculo das médias das grandezas termodinâmicas desejadas. Note que essa abordagem impõe um limite máximo para a altura dos sítios, uma vez que, na pior das hipóteses (se o mesmo sítio sempre é sorteado e sempre aumenta de altura) a altura máxima é de $N_T + N_M$.

Inicialização do sistema

A simulação começa com a inicialização do sistema por meio da função `initialstate(N)`, que define o estado inicial com N sítios, todos com altura $h = 0$

$$h_i = 0 \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, N\}.$$

Essa configuração representa uma superfície plana inteiramente ligada ao substrato, conforme mostra o *Listing 3.1*.

Listing 3.1: Estado inicial para simulação do modelo CW

```
def initialstate(N):
    return np.zeros(N)
```

Função delta de Kronecker

Após fixar o estado inicial, definimos a função Delta de Kronecker `kroncker(x)`, utilizada para verificar se um sítio está no estado inicial, definida pelo *Listing 3.2*.

Listing 3.2: Função delta de Kronecker

```
def kroncker(x):
    if x < 1:
        r = 1
    else:
        r = 0
    return r
```

Passo de Monte Carlo

O estado inicial e a função Delta de Kronecker são utilizadas na função `mcmove(h, T, K)`, usada para executar um passo de Monte Carlo. Em cada passo, um sítio a é selecionado aleatoriamente e uma mudança d é proposta. Se $h[a] \geq 1$, a mudança pode ser $+1$ ou -1 ; caso contrário, apenas $+1$ é permitido. O custo de energia ΔE associado a mudança de altura é calculado considerando a diferença de alturas entre o sítio a e seus vizinhos, bem como a contribuição do parâmetro K . A mudança é aceita se $\Delta E < 0$. Caso contrário, um número entre $[0, 1]$, se o número aleatório for menor que $\exp(-\Delta E/T)$, a mudança é aceita.

Esse mecanismo garante que mudanças que reduzem a energia sejam sempre aceitas, enquanto mudanças que aumentam a energia sejam aceitas com uma probabilidade que diminui exponencialmente com o custo. Isso evita o crescimento descontrolado dos sítios, especialmente em temperaturas baixas. O *Listing 3.3* detalha a implementação:

Listing 3.3: Passo de Monte Carlo

```

def mcmove(h, T, K):
    N = len(h)
    for i in range(N):
        a = np.random.randint(0, N)
        if h[a] >= 1:
            d = np.random.choice([-1, 1])
        else:
            d = 1
        cost = (abs(h[a]+d - h[(a-1) % N])
               -abs(h[a] - h[(a-1) % N])
               +abs(h[a]+d - h[(a+1) % N])
               -abs(h[a] - h[(a+1) % N])
               - K*(kronecker(h[a]+d) - kronecker(h[a])))
        if cost < 0 or np.random.rand() < np.exp(-cost/T):
            h[a] = h[a] + d
    return h

```

Cálculo das Grandezas Termodinâmicas

Após a evolução do sistema, calculamos algumas grandezas termodinâmicas, sendo elas: energia média, altura média, rugosidade média e a fração de sítios ligados com o substrato. Essas grandezas são calculadas pelas funções abaixo:

Listing 3.4: Grandezas termodinâmicas

```

#calcula energia media
def energy(h, K):
    N = len(h)
    e = 0
    for n in range(len(h)):
        e += np.abs(h[n]-h[(n+1)%N]) - K*kroncker(h[n])
    return e/N

# calcula altura media
def altura(h):
    return np.mean(h)

# calcula rugosidade media
def rugosidade(h):
    N = len(h)
    rugosidades= np.array([np.abs(h[(n+1)%N]-h[n]) for n in range(N)])
    return np.sum(rugosidades)/N

# calcula fracao de sitios ligados
def ligados(h):
    return np.array([kroncker(h) for h in h]).sum()/len(h)

```

Para analisar o comportamento do sistema, realizamos primeiramente uma simulação de uma rede de tamanho $N = 50$ com $K = J = 1$, fixando duas temperaturas, $T = 0.5J < T_c$ e $T = 1.5J > T_c$. Para cada passo de Monte Carlo, definido no *Listing 3.3*, calculamos a rugosidade e a fração de sítios ligados ao substrato, funções essas que estão definidas no *Listing 3.4*. Conforme ilustrado na figura 3.1, para $T < T_c$ (curvas em azul) ambos os valores permanecem praticamente constantes, indicando uma superfície suave e ligada ao substrato. Em contraste, para $T > T_c$ (curvas em laranja) poucos passos já resultam em quase todos os sítios desligados, com um aumento abrupto da rugosidade, caracterizando uma superfície desconectada e rugosa.

3.1. UM ALGORÍTIMO DE MONTE CARLO PARA O MODELO CHUI-WEEKS.21

Agora que observamos dois comportamentos opostos para duas temperaturas diferentes, fizemos outra simulação usando o método de Monte Carlo para diferentes temperaturas usando a mesma configuração usada para os resultados da figura 3.1. A simulação consiste em fazer evoluir o sistema para cada valor de temperatura, calculando, no fim de cada experimento, a energia média por sítio, rugosidade média e a média de sítios ligados ao substrato.

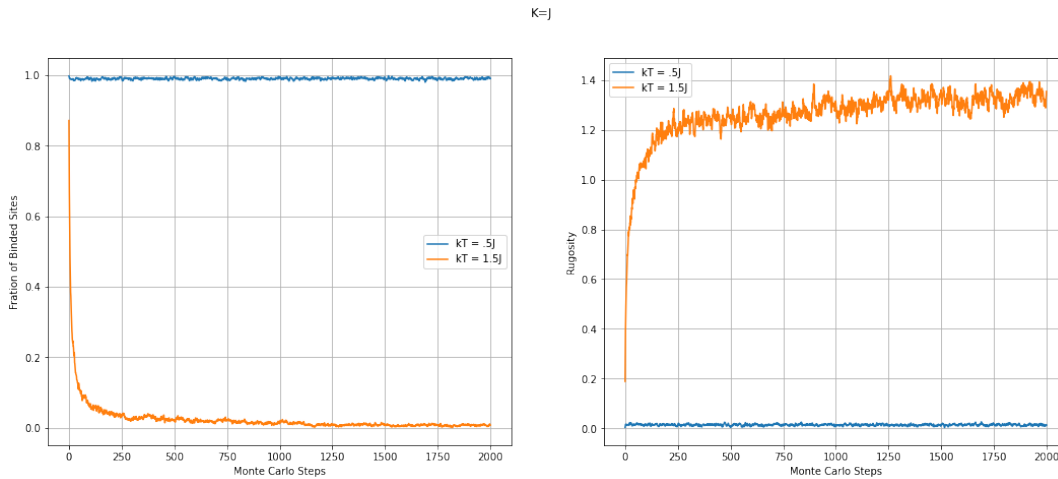


Figura 3.1: Simulação para uma rede unidimensional usando o método de Monte Carlo, com $N = 50$ e $K = J = 1$. A primeira imagem mostra a fração de sítios ligados. A segunda imagem mostra a rugosidade, calculada a partir da equação 2.16

Na Figura 3.2 observa-se que o comportamento do sistema evidencia uma transição de fase entre uma superfície ligada e suave e uma superfície rugosa e desligada. A linha vermelha tracejada representa a temperatura crítica, determinada analiticamente pela equação 2.13, exatamente no ponto em que ocorre a transição. Assim, os resultados analíticos e computacionais se complementam, demonstrando que o modelo de Chui-Weeks efetivamente apresenta transição de fase em uma dimensão.

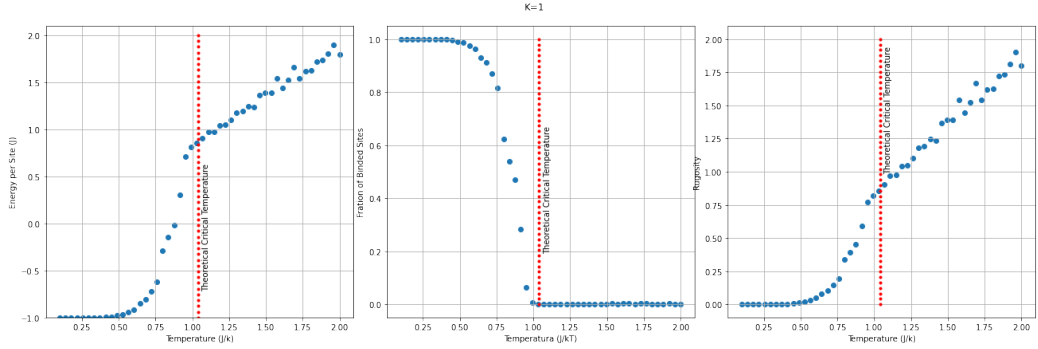


Figura 3.2: Simulação de Monte Carlo do modelo Chui-Weeks com $K = J$, $N = 50$, 1000 passos de termalização e 3000 passos de Monte Carlo. A primeira imagem mostra a energia média por sítio. A segunda imagem mostra a fração de sítios ligados e a terceira mostra a rugosidade. A linha vermelha tracejada é a temperatura crítica prevista.

3.2 *Cut-off* nas alturas e densidade espectral

Suponha que coloquemos um *cut-off* na matriz de transferência, limitando a altura máxima para m . Temos então uma matriz $T(m)$ que é $(m + 1) \times (m + 1)$. $T(m)$ é simétrica e, portanto, pelo teorema espectral [20] possui $m + 1$ autovalores $\lambda_0(m) \geq \dots \geq \lambda_m(m) \geq 0$. Definimos a função densidade espectral de $T(m)$,

$$\rho_m(x) = \frac{1}{m + 1} \sum_{k=0}^m \delta(x - \lambda_k(m)). \quad (3.1)$$

É fácil ver que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_m(x) dx = 1.$$

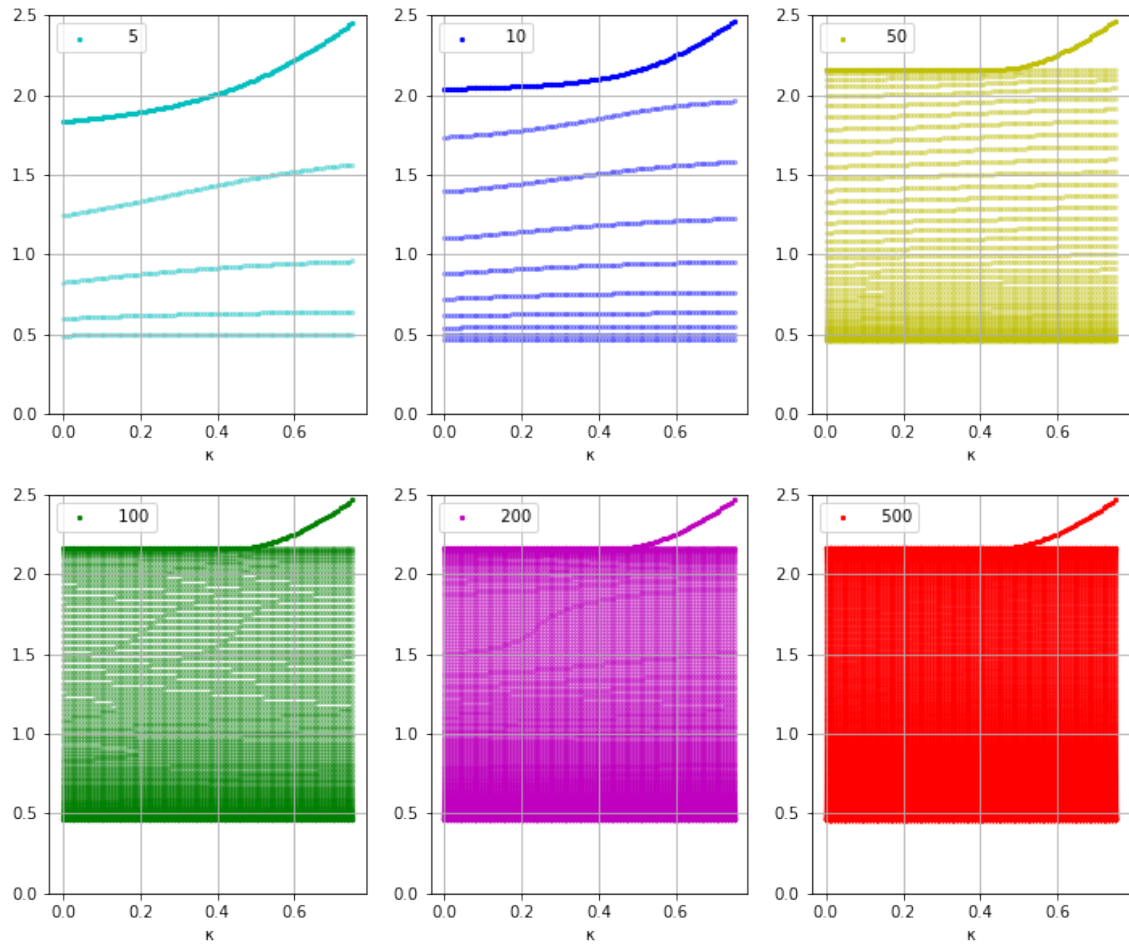


Figura 3.3: Espectro da matriz de transferência para $m = 5$, $m = 10$, $m = 50$, $m = 100$, $m = 200$, $m = 500$ com $J = 1$ e $\beta = 1$.

Precisamos discutir o limite dessa densidade espectral quando $m \rightarrow +\infty$. Vamos assumir que $\rho_m(x) \rightarrow \rho(x)$, i.e. que a densidade espectral do modelo com *cut-off* se aproxime da densidade espectral do modelo sem o truncamento das alturas. Essa hipótese é justificada pelo cálculo numérico dos autovalores de $T(m)$, para m grande como podemos ver na figura 3.3, onde o espectro não uniforme vai formando um limite contínuo conforme m aumenta. Podemos ver também na figura 3.3 o efeito de quando a equação 2.13 é satisfeita, surgindo um ponto espectral acima da banda.

Mais precisamente, vamos supor que qualquer que seja a função $f(x)$

(com alguma possível condição de suavidade) tenhamos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\rho_m(x)dx \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\rho(x)dx.$$

Estamos particularmente interessados em determinar o comportamento dos momentos dessa densidade espectral i.e.

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n \rho(x)dx.$$

Mais precisamente, desejamos entender o comportamento assintótico da função de partição truncada

$$Z(m, N) = (m + 1) \int_{-\infty}^{+\infty} x^N \rho_m(x)dx. \quad (3.2)$$

Para ilustrar o potencial desta técnica, vamos discutir o comportamento do traço da matriz de transferência $T(m)$, que é dado por

$$\text{Tr } T(m) = (m + 1) \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho_m(x)dx \equiv (m + 1)C_m, \quad (3.3)$$

onde a constante C_m pode ser obtida através do cálculo direto do traço da matriz de transferência truncada. Com efeito, como $T_{00}(m) = \kappa^2$ e $T_{ii} = 1, i \geq 1$ temos

$$\text{Tr } T(m) = \kappa^2 + m,$$

logo

$$C_m = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho_m(x)dx = \frac{\kappa^2 + m}{m + 1}.$$

portanto

$$C_m = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho_m(x)dx = \frac{\kappa^2 + m}{m + 1} \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x)dx = 1,$$

ou seja, o valor médio do espectro, para valores grandes de m , é igual a 1 independente do valor de κ .

Voltemos ao problema de analisar o comportamento assintótico de $\langle x^n \rangle_m$, note que da existência de um maior autovalor (Teorema de Perron-Frobenius [21])

$$\langle x^n \rangle_m = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n \rho(x)dx \leq \lambda_0^N(m) \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x)dx = \lambda_0(m).$$

Se vale a hipótese que $\lambda_0(m) \rightarrow \lambda_0$, em outras palavras que o maior autovalor da matriz de transferência truncada convirja para o maior autovalor da matriz de transferência sem *cut-off*, que é finito pelo que mostramos no capítulo anterior. Dessa forma, podemos inferir que

$$Z(m, N) = (m + 1)\langle x^N \rangle_m \leq (m + 1)\lambda_0^N(m).$$

Por outro lado, a existência de uma cota inferior para o espectro, i.e. $\lambda_m(m) \rightarrow \lambda_{in} > 0$, nos permite mostrar de maneira análoga

$$(m + 1)\lambda_m^N(m) \leq Z(m, N). \quad (3.4)$$

Agora que temos uma relação para a função de partição truncada dada pela equação 3.4, podemos então calcular a densidade de energia livre em função de $\lambda_m(m)$

$$\ln \lambda_m(m) + \frac{1}{N} \ln(m + 1) \leq f(m, N) = \frac{1}{N} \ln Z(m, N) \leq \ln \lambda_0(m) + \frac{1}{N} \ln(m + 1).$$

Note que podemos tomar m em função de N tal que

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{N} \ln(m(N) + 1) = 0 \quad (3.5)$$

de forma que

$$\ln \lambda_{in} \leq f \leq \ln \lambda_0,$$

Perceba que isso garante a existência da densidade de energia livre, conforme mostramos no capítulo 2, o limite superior é na realidade uma igualdade. Para uma abordagem mais precisa, precisamos de mais informações sobre a densidade espectral. Devido ao fato da matriz de transferência ter dimensão infinita o teorema de Perron-Frobenius [21] não se aplica. De fato, mesmo o teorema de Krein-Rutman [13], que é uma extensão do Perron-Frobenius para operadores lineares em espaços vetoriais de dimensão infinita, não se aplica visto que ele requer que todo o espectro seja formado por autovalores [13, 22]. No entanto, mostramos no capítulo anterior que existe um limite superior do espectro.

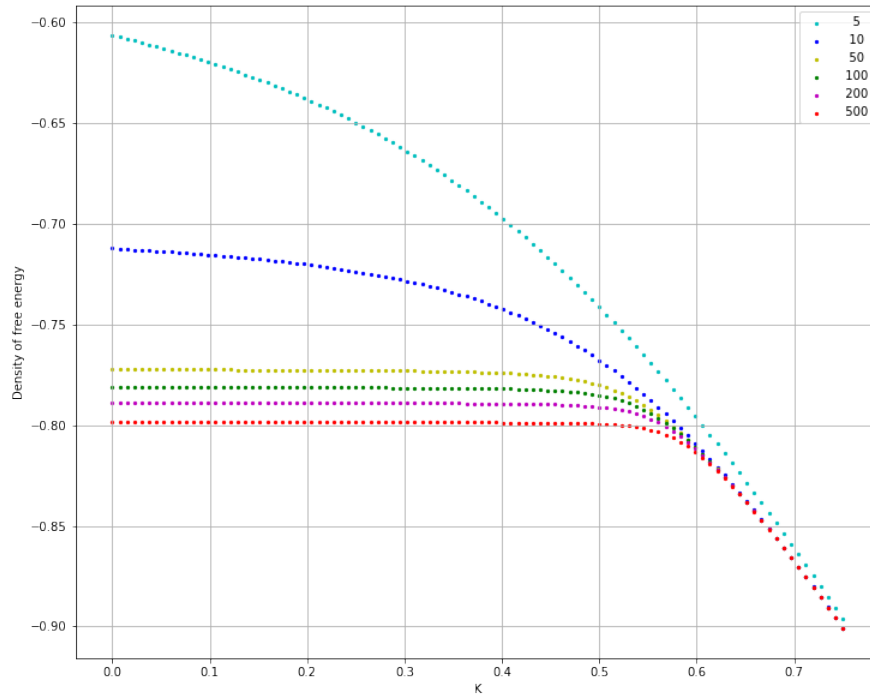


Figura 3.4: Cálculo numérico da energia livre para matriz de transferência de tamanho $m = 5$, $m = 10$, $m = 50$, $m = 100$, $m = 200$ e $m = 500$ com $J = 1$ $\beta = 1$.

Podemos estudar o comportamento da energia livre conforme $m \rightarrow +\infty$, justificando cálculo numérico da energia livre mostrado na figura 3.4. Perceba novamente o efeito de quando a equação 2.13 é satisfeita, convergindo a energia livre para todos os valores de m para aproximadamente a mesma curva. Além disso, um melhor resultado poderia ser obtido obtendo-se uma aproximação fidedigna para a distribuição espectral limite.

A partir do espectro mostrado na figura 3.3, percebemos que a densidade dos autovalores não é uniforme. Então analisamos o espectro da matriz de transferência com $m = 100$ e opacidade dos pontos reduzida, conforme exibido na figura 3.5. Nota-se que, na região inferior, o espectro apresenta uma maior densidade de autovalores do que nas demais regiões, no limite de quando $m \rightarrow +\infty$ a densidade é uniforme.

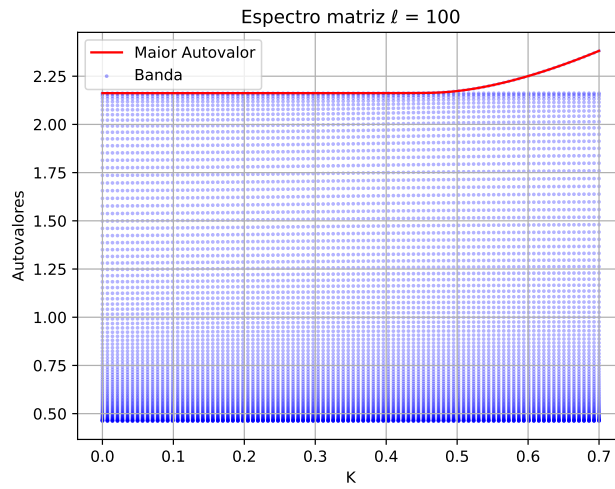


Figura 3.5: Espectro da matriz de transferência de tamanho $m = 100$ com menor opacidade e $J = 1$

Para confirmar esse fato, fizemos um histograma para o espectro da matriz de transferência de tamanho $m = 100$ com bins = 60 mostrado na figura 3.6. Note que a região do espectro com autovalores mais baixos é a região mais densa da banda.

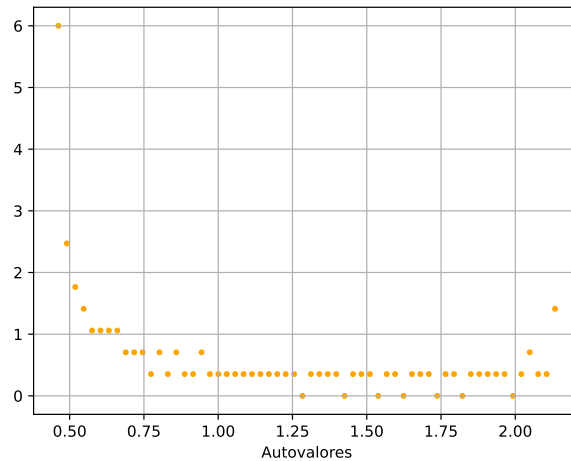


Figura 3.6: Histograma do espectro da matriz de transferência da figura 3.5 com bins = 60, $J = 1$ e $\beta = 1$.

Ainda que não tenhamos exatamente qual a densidade espectral, podemos tentar entender o comportamento da energia livre para alguma densidade espectral que satisfaça as restrições conhecidas. Em particular, vamos considerar o caso onde só há a banda espectral. Precisamos de uma distribuição de probabilidade que

$$\int_{\lambda_i}^{\lambda_s} \rho(x) dx = 1, \quad \int_{\lambda_i}^{\lambda_s} x \rho(x) dx = 1$$

onde λ_s é o limite superior da banda e $\lambda_i = \frac{1}{\lambda_s}$ é o limite inferior da banda. Vamos supor que a densidade espectral seja aquela com maior entropia. Podemos determinar então a função $\rho(x)$ usando multiplicadores de Lagrange [7]. A distribuição obtida é uma distribuição exponencial truncada

$$\rho(x) = \begin{cases} C e^{\mu x} & \lambda_i \leq x \leq \lambda_s \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}$$

onde C é uma constante de normalização e o multiplicador de Lagrange μ precisa ser determinado numericamente, devendo satisfazer a equação

$$\mu \frac{e^{\mu \lambda_s} \lambda_s^2 - e^{\mu \lambda_s^{-1}}}{e^{\mu \lambda_s} - e^{\mu \lambda_s^{-1}}} = 2 \lambda_s.$$

Será que existe solução para esta equação? Se existir, então

$$\langle x^N \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^N \rho(x) dx = C \frac{d^N}{d\mu^N} \int_{\lambda_i}^{\lambda_s} e^{\mu x} dx = C (\lambda_s^N e^{\mu \lambda_s} - \lambda_i^N e^{\mu \lambda_i}).$$

Com isso podemos tomar m crescendo com N como na equação 3.5 de forma que

$$f = \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\frac{1}{N} \ln C + \frac{1}{N} \ln (\lambda_s^N e^{\mu \lambda_s} - \lambda_i^N e^{\mu \lambda_i}) \right)$$

A constante C é independente de N de forma que o primeiro termo acima vai a zero. Por outro lado,

$$\ln \left(\lambda_s^N e^{\mu \lambda_s} - \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_s} \right)^N e^{\mu (\lambda_i - \lambda_s)} \right) \rightarrow N \ln \lambda_s$$

quando $N \rightarrow +\infty$. Como μ é independente de N e $\lambda_s(m) \rightarrow \lambda_s$ temos que

$$f = \ln \lambda_s.$$

Considerando a situação onde há a banda e o ponto espectral isolado. A distribuição precisa ser alterada para incluir o ponto espectral isolado λ_0 com probabilidade P_0 e temos agora as restrições

$$P_0 + \int_{\lambda_i}^{\lambda_s} \rho(x) dx = 1, \quad \lambda_0 P_0 + \int_{\lambda_i}^{\lambda_s} x \rho(x) dx = 1.$$

A maior entropia neste caso ocorre quando

$$P_0 = C e^{\mu \lambda_0} \quad \text{e} \quad \rho(x) = \begin{cases} C e^{\mu x} & \lambda_i \leq x \leq \lambda_s \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}.$$

Mais uma vez os valores para C e μ devem ser determinados numericamente.

Para este caso temos

$$\langle x^N \rangle = C \left(\lambda_0^N e^{\mu \lambda_0} + \frac{d^N}{d\mu^N} \int_{\lambda_i}^{\lambda_s} e^{\mu x} dx \right) = C (\lambda_0^N e^{\mu \lambda_0} + \lambda_s^N e^{\mu \lambda_s} - \lambda_i^N e^{\mu \lambda_i}).$$

Podemos proceder de maneira análoga ao caso anterior para mostrar que

$$f = \ln \lambda_0.$$

É claro que a densidade espectral de T não deve ser a que maximize a entropia. De fato, cálculo numérico para uma matriz $T(m)$ grande (veja figura 3.3) mostra outro comportamento. Fizemos este exemplo para ilustrar como a distribuição de probabilidades pode levar ao resultado esperado obtido no capítulo 2.

Embora os resultados deste capítulo sejam promissores, é necessário reconhecer que fizemos várias conjecturas para o limite do truncamento da função de partição. Mais ainda, os resultados obtidos não são suficientes para a convergência *absoluta* da densidade de energia livre, conseqüentemente, o que pode comprometer o cálculo de grandezas termodinâmicas que são dadas por derivadas da densidade de energia livre. Isso nos motiva a propor um outro método para a regularização do modelo no próximo capítulo, afim de que tenhamos maior controle das propriedades da densidade de energia livre.

Capítulo 4

Expansão em Polímeros

A expansão em polímeros é uma técnica da mecânica estatística que reescreve a função de partição como uma soma de contribuições de objetos conectados, chamados de polímeros. Em termos simples, essa abordagem reorganiza os termos da função de partição para separar e controlar as interações locais, permitindo uma análise mais clara das propriedades termodinâmicas e do comportamento crítico do sistema. Quando a série de expansão converge, ela garante que as grandezas calculadas sejam bem definidas e permite, por exemplo, demonstrar a ausência de transições de fase em determinados regimes. Por outro lado, a divergência da série pode indicar o surgimento de fenômenos críticos. Esses métodos e suas implicações são discutidos de forma detalhada em [23, 24, 20]

4.1 Atividade e Polímeros Conectados

A expansão de polímeros é uma identidade algébrica entre a função de partição e seu logaritmo. Ela fornece um método para controlar a energia livre ou estabelecer o decaimento exponencial de correlações conectadas.

Considere um conjunto Γ , formado por objetos γ_k , com $k = 1, 2, 3, \dots$, chamados de polímeros. Definimos também uma noção de interseção entre

os polímeros. Cada par $\gamma_i, \gamma_j \in \Gamma$ possui a propriedade

$$\gamma_i \cap \gamma_j \neq \emptyset \quad (\text{se cruzam}) \quad \text{ou} \quad \gamma_i \cap \gamma_j = \emptyset \quad (\text{não se cruzam}). \quad (4.1)$$

Definimos também o suporte $\text{supp}(\gamma)$ dos polímeros, sendo conjunto de pontos ocupado pelo polímero γ . O tamanho do suporte é definido como o volume do polímero $|\gamma| \geq 0$. Em certo sentido, esses objetos nos permitem comparar a localização e o tamanho de um polímero. O peso das interações entre os polímeros é chamado de atividade $z(\gamma)$, tal que $z(\gamma) : \Gamma \rightarrow \mathbb{C}$.

Além de considerar os polímeros individualmente, definimos também o conceito de k -polímero como um elemento do produto cartesiano $\Gamma_k = \Gamma \times \Gamma \times \cdots \times \Gamma$ (k vezes). Denotamos um k -polímero por $X = (\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_k)$, com $|X| \equiv k$. Adicionalmente, introduzimos dois subconjuntos importantes de Γ_k : o conjunto dos k -polímeros desconectados, denotado por \mathbf{D}_k , e o conjunto dos k -polímeros conectados, denotado por \mathbf{C}_k .

Por conveniência podemos representar k -polímero X como um grafo de k vértices, onde os vértices são os polímeros de X . Dois vértices γ_i e γ_j estarão conectados se eles se intersectarem, ou seja, serem incompatíveis. Por definição

$$\mathbf{D}_1 = \mathbf{C}_1 = \Gamma \quad \text{e} \quad \mathbf{D}_0 = \mathbf{C}_0, \quad (4.2)$$

onde \mathbf{D}_0 e \mathbf{C}_0 correspondem ao conjunto vazio \emptyset .

Os conjuntos \mathbf{D}_k e \mathbf{C}_k são definidos pelas propriedades dos grafos dos elementos $X \in \Gamma_k$. Dessa forma, os conjuntos de k -polímeros \mathbf{D}_k consistem nos X cujos grafos não possuem arestas, ou seja, são totalmente desconectados. Por outro lado, os k -polímeros conectados \mathbf{C}_k são os X que estão representados por grafos nos quais existe pelo menos um caminho que ligue todos os vértices, grafos conexos. Definimos então

$$\mathbf{D} = \bigcup_k \mathbf{D}_k, \quad \mathbf{C} = \bigcup_k \mathbf{C}_k, \quad (4.3)$$

isso significa que \mathbf{D} representa o conjunto de todos os polímeros totalmente desconectados para qualquer k , e \mathbf{C} representa o conjunto de todos os polímeros conectados.

Definiremos agora a atividade atribuída a cada polímero γ , na qual pode ser interpretada como um peso associado às interações entre os polímeros. Essa noção se estende ao conjunto Γ_k . Para $X \in \Gamma_k$, temos

$$z^X \equiv \prod_{\gamma \in X} z(\gamma). \quad (4.4)$$

Além disso, definimos por conveniência que o conjunto vazio \emptyset é um elemento de \mathbf{D}_k e também $z(\emptyset) \equiv 1$.

Dado um conjunto de polímeros Γ e as respectivas atividades $z(\gamma)$, definimos a função de partição Z como uma série de potências sobre $z(\gamma)$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{1}{k!} \sum_{(\gamma_1, \dots, \gamma_k) \in \mathbf{D}_k} z(\gamma_1) \cdots z(\gamma_k) \\ &= \sum_{X \in \mathbf{D}} \frac{1}{|X|!} z^X. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Se Γ é finito, a equação 4.5 pode ser majorada por uma soma exponencial e convergente. A função de partição da expansão em polímeros é dada por uma série de potências para $\ln Z$ em termos das atividades $z(\gamma)$. Para definir explicitamente essa série, introduzimos o índice $n(X)$ associado a cada k -polímero conectado X . O índice $n(X)$ é definido com base nos subgrafos de $X \in \mathbf{C}_k$. Por exemplo, considere o caso $X = (\gamma, \gamma, \gamma)$, formado por três cópias idênticas de um dado polímero $\gamma \in \Gamma$. Suponha ainda que o polímero γ seja incompatível consigo mesmo, i.e. se intersecta. Nesse caso, o grafo X e seus subgrafos conexos podem ser visualizados na figura 4.1.

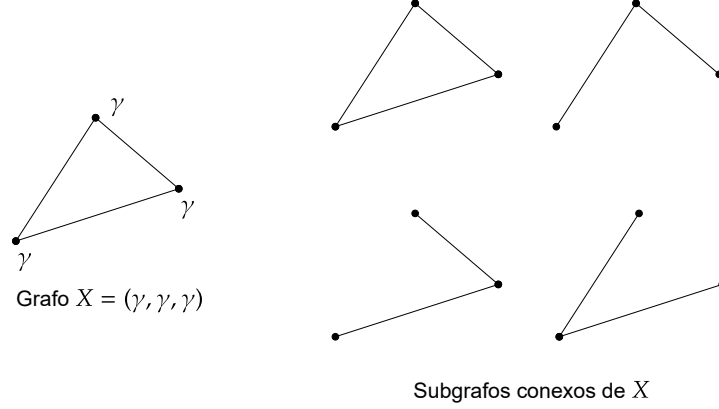


Figura 4.1: Grafo completo para $X = (\gamma, \gamma, \gamma)$ e seus subgrafos conexos.

Para um grafo $X \in \mathbf{C}_k$, definimos $n_{\pm}(X)$ como o número de subgrafos conexos G de $X \in \mathbf{C}_k$ que contêm um número par de ligações ($n_+(X)$) ou um número ímpar de ligações ($n_-(X)$). A relação entre $n(X)_{\pm}$ é dada pela equação 4.6:

$$n(X) = n_+(X) - n_-(X) = \sum_{G \subset X \cap \mathbf{C}_k} (-1)^{l(G)}, \quad (4.6)$$

onde $l(G)$ denota o número de linhas em G . Um exemplo pode ser feito a partir da figura 4.1, onde $n(X) = 3 - 1 = 2$.

Teorema 4.1.1. [23] *Como uma série de potências em $z(\gamma)$, a soma em z da equação 4.5 se torna*

$$\ln Z = \sum_{X \in \mathbf{C}} \frac{n(X)}{|X|!} z^X \quad (4.7)$$

Demonstração. Para demonstrar o teorema, o primeiro passo consiste em introduzir uma função $\delta(\gamma_i, \gamma_j)$ que indica se um determinado par de polímeros se intersectam

$$\delta(\gamma_i, \gamma_j) = \begin{cases} 1, & \text{se } \gamma_i \cap \gamma_j = \emptyset, \\ 0, & \text{se } \gamma_i \cap \gamma_j \neq \emptyset. \end{cases} \quad (4.8)$$

Para $X = \gamma_1, \dots, \gamma_k$ definimos

$$\delta^X = \prod_{1 \leq j \leq k} \delta(\gamma_i, \gamma_j).$$

Com essa definição, podemos reescrever a equação 4.5 como

$$Z = \sum_X \frac{1}{|X|!} \delta^X z^X.$$

A seguir, aplicamos o truque algébrico de somar e subtrair 1 no fator $\delta(\gamma_i, \gamma_j)$, obtendo

$$\delta(\gamma_i, \gamma_j) = 1 + [\delta(\gamma_i, \gamma_j) - 1].$$

Cada termo não nulo dessa expansão pode ser representado por um grafo cujos vértices são os polímeros $\gamma_1, \dots, \gamma_k \in X$. Os termos que aparecem em Z correspondem exatamente aos subgrafos $G \subseteq X$, onde cada fator $[\delta(\gamma_i, \gamma_j) - 1]$ define uma aresta em G . Para ilustrar esse procedimento no caso particular de três polímeros, a figura 4.2 exibe todos os subgrafos possíveis.

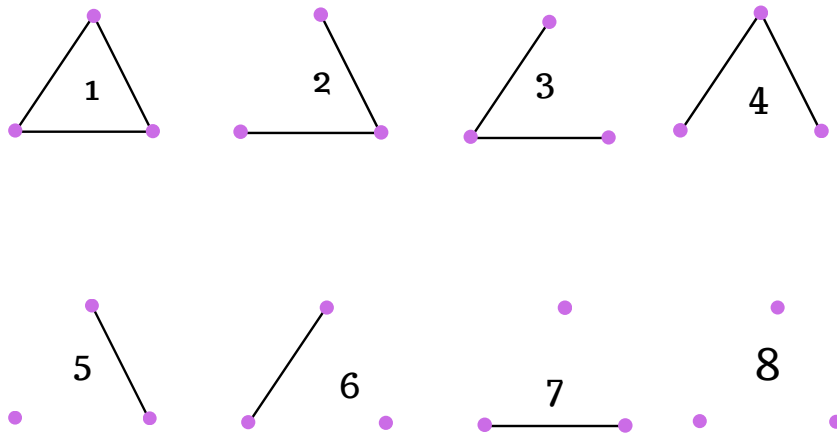


Figura 4.2: Grafos possíveis para 3 polímeros

Seja $l(G)$ o número total de linhas em G . Então

$$\delta^X = \sum_{G \subseteq X} \prod_{l \in G} \delta(\gamma_i, \gamma_j) = \sum_{G \subseteq X} (-1)^{l(G)},$$

onde G é um subgrafo de X não necessariamente conexo. Cada subgrafo $G \subset X$ gera uma decomposição de X em componentes chamadas de G -componentes. Podemos reescrever a soma em termos dessas componentes. De acordo com a equação 4.6, esta soma se reduz a $n(X^{(j)})$, sendo cada $X^{(j)}$ uma G -componente de X . Seja $X^{(1)}, \dots, X^{(n)}$ o conjunto das G -componentes. Assim obtemos

$$\delta^X z^X = \sum_{\text{componentes}} \prod_{j=1}^n n(X^{(j)}) z^{X^{(j)}}.$$

Para cada conjunto de componentes conexas $X^{(1)}, \dots, X^{(n)}$, existem $\frac{k!}{n!k_1! \dots k_n!}$ maneiras de ordenar o conjunto original X mantendo as componentes fixas. Dessa forma, podemos transformar a soma sobre todos os conjuntos X em uma soma sobre componentes conexas, resultando em

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \prod_{j=1}^{\infty} \left[\sum_{k_j=0}^{\infty} \frac{1}{|X^{(j)}|!} n(X^{(j)}) z^{X^{(j)}} \right]. \quad (4.9)$$

Observe que a equação 4.9 tem a forma da expansão de uma exponencial, ao tomar o logaritmo obtemos:

$$\ln Z = \sum_{X \in \mathcal{C}} \frac{n(X)}{|X|!} z^X,$$

que é a série desejada. □

4.2 Convergência da Expansão em Polímeros

O exemplo mais simples de expansão de polímeros convergentes ocorre no caso de um único polímero γ , onde definimos a auto-interseção por $\gamma \cap \gamma = \gamma$ e atribuímos uma atividade $z = z(\gamma)$. Nesse caso em particular, a função de partição Z definida pela equação 4.5, torna-se simplesmente

$$Z = 1 + z, \quad (4.10)$$

Utilizando as expressões dadas pelas equações 4.7 e 4.6, obtemos a energia livre como

$$\ln Z = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{X \in C_k} \frac{n(X)}{|X|!} z^{|X|} = z - \frac{z^2}{2!} + \frac{2z^3}{3!} - \frac{6z^4}{4!} + \dots \quad (4.11)$$

Note que, no caso de um único polímero, a expansão da energia livre coincide exatamente com a série de Taylor de $\ln(1+z)$:

$$\ln Z = \ln(1+z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k} z^k. \quad (4.12)$$

A expansão em polímeros generalizada requer uma estrutura adicional para garantir a convergência. Essa estrutura está associada a uma noção de tamanho do polímero e da intensidade de suas interação. Com base nessas considerações, formulam-se duas estimativas

- **Estimativas de entropia**, relacionadas ao número de polímeros de um dado tamanho;
- **Estimativas de energia**, que impõem uma redução nas atividades dos polímeros conforme seu tamanho aumenta.

Essas estimativas, por sua vez, exigem que os polímeros possuam alguma estrutura geométrica bem definida.

Para exemplificar, considere um caso simples em que $\mathbb{Z}^d \subset \mathbb{R}^d$ representa uma rede cúbica unitária. Associamos para cada polímero γ um subconjunto chamado suporte, definido como $\text{supp}(\gamma) \subset \mathbb{Z}^d$. Dessa forma, a notação $x \in \gamma$ significa que $x \in \text{supp}(\gamma)$. Além disso, escrevemos $\gamma \subset \Lambda$ para indicar que $\text{supp}(\gamma) \subset \Lambda$. O volume $|\gamma|$ do polímero γ é então dado pelo número de sítios da rede contidos em seu suporte $\text{supp}(\gamma)$. da rede contidos no suporte de $\gamma \in \mathbb{Z}^d$.

Os dois postulados sobre o número de polímeros e a intensidade das suas interações são expressar da seguinte forma. Defina $N(x, |\gamma|)$ como o número de polímeros com volume $|\gamma|$ que intersectam um dado ponto $x \in \mathbb{Z}^d$. temos

então

P1 (Estimativa de Entropia). Existe uma constante c tal que

$$\sup_{x \in Z^d} N(x, |\gamma|) \leq e^{c|\gamma|}. \quad (4.13)$$

P2 (Estimativa de Atividade). Para constante E positiva, as atividades de todos os polímeros satisfazem a condição

$$|z(\gamma)| \leq e^{-E|\gamma|}. \quad (4.14)$$

Um grafo de árvore conexo que não possui ciclos em suas ligações. Podemos especificar grafos em árvore de duas maneiras distintas. Primeiramente, considere um grafo com vértices e numerados por $i = 1, 2, \dots, k$, atribuídos a um número de coordenação d_i para cada vértice i . O número de coordenação d_i indica a quantidade de ligações que o i -ésimo vértice faz. Note que, para um grafo com k vértices em árvore, há exatamente $k-1$ ligações. Seja $\tau(k, d_i)$ o número de grafos em árvore com k vértices com número de coordenação d_i .

Teorema 4.2.1. Teorema de Cayley *Sejam $k \geq 2$ e d_1, d_2, \dots, d_k inteiros positivos tais que*

$$\sum_{i=1}^k d_i = 2(k-1).$$

Então, o número de árvores rotuladas com k vértices, cujos graus são precisamente d_1, d_2, \dots, d_k , é dado por

$$\tau(k; d_1, d_2, \dots, d_k) = \frac{(k-2)!}{\prod_{i=1}^k (d_i - 1)!}.$$

Demonstração. Para $k = 2$, há apenas uma árvore possível (uma aresta ligando dois vértices), ambos com grau 1. Assim,

$$\tau(2; 1, 1) = 1 \quad \text{e} \quad \frac{(2-2)!}{(1-1)!(1-1)!} = \frac{0!}{0!0!} = 1,$$

o que confirma a validade da fórmula para $k = 2$.

Suponha que a fórmula seja verdadeira para qualquer inteiro menor que k e provemos que também vale para k . Considere uma sequência de graus d_1, \dots, d_k com

$$\sum_{i=1}^k d_i = 2(k-1),$$

e seja T uma árvore rotulada com esses graus. Sabemos que toda árvore possui pelo menos uma folha, isto é, um vértice de grau 1. Seja v tal vértice, conectado a exatamente um outro vértice, digamos u . Ao removermos o vértice v , reduzimos em 1 o grau de u , obtendo uma nova árvore T' com $(k-1)$ vértices, cujos graus são:

$$d'_1, d'_2, \dots, d'_{k-1},$$

onde esta sequência é obtida de $\{d_1, \dots, d_k\}$ retirando $d_v = 1$ e substituindo d_u por $d_u - 1$. A soma dos graus dessa nova árvore T' é dada por

$$\sum_{i=1}^{k-1} d'_i = \left(\sum_{i=1}^k d_i \right) - 2 = 2(k-1) - 2 = 2((k-1) - 1),$$

satisfazendo exatamente a condição necessária para aplicar a hipótese de indução.

Portanto, pelo passo indutivo, temos

$$\tau(k-1; d'_1, \dots, d'_{k-1}) = \frac{(k-3)!}{\prod_{i=1}^{k-1} (d'_i - 1)!}.$$

Para reconstruir T a partir de T' , devemos considerar todas as possibilidades de conexão da folha v ao vértice u . Cada vértice de grau d_i oferece $(d_i - 1)$ possibilidades para anexar a nova folha. Contabilizando todas as possibilidades para os k vértices, obtemos

$$\tau(k; d_1, \dots, d_k) = \frac{(k-2)!}{\prod_{i=1}^k (d_i - 1)!}.$$

Assim, por indução matemática, a fórmula é válida para todo $k \geq 2$, concluindo a demonstração. □

Teorema 4.2.2. *Assumindo P1, P2 [23] com $E \geq c + 5$. Então a expansão em polímeros*

$$\ln Z(\Lambda) = \sum_{X \in \mathbf{C}(\Lambda)} \frac{n(X)}{|X|!} z^X$$

converge absolutamente como uma série de potências para $z(\gamma)$. Além disso

$$|\Lambda|^{-1} \ln Z(\Lambda) \tag{4.15}$$

é uniforme em $|\Lambda|$.

Demonstração. Considere o primeiro termo da energia livre dada pela equação 4.7 com $X \in \mathbf{C}_k(\Lambda) = \Gamma_k(\Lambda)$. Podemos estimar $\sum |z(\gamma)|$ usando P1 e P2.

$$\sum_{X \in \mathbf{C}_1} z^X = \sum_{\gamma \in \Gamma(\Lambda)} z(\gamma)$$

Podemos estimar a soma sobre as atividades usando P2, de forma que

$$\begin{aligned} \left| \sum_{\gamma \in \Gamma(\Lambda)} z(\gamma) \right| &\leq \sum_{\gamma \in \Gamma(\Lambda)} |z(\gamma)| \leq \sum_{\gamma \in \Gamma(\Lambda)} e^{-E|\gamma|} \\ &\leq \sum_{k=1}^{+\infty} N(k) e^{-Ek}, \end{aligned} \tag{4.16}$$

onde $N(k)$ é o número de polímeros de volume k , utilizando o bound P1

$$N(k) \leq \sum_{x \in \Lambda} N(x, k) \leq |\Lambda| e^{ck}.$$

Substituindo o $N(k)$, temos que

$$\sum_{\gamma \in \Gamma(\Lambda)} |z(\gamma)| \leq |\Lambda| \sum_{k=1}^{+\infty} e^{-(E-c)k}. \tag{4.17}$$

Observa-se que o lado direito da desigualdade é um série geométrica sobre $e^{-(E-c)}$. A condição de convergência dessa série é se $e^{-(E-c)k} < 1$, ou seja

$$e^{-(E-c)} < 1 \implies E > c. \tag{4.18}$$

Onde é enunciando no teorema que $E \geq c + 5$. substituindo o resultado da série geométrica

$$\sum_{\gamma \in \Gamma(\Lambda)} |z(\gamma)| \leq |\Lambda| \frac{e^{-(E-c)}}{1 - e^{-(E-c)}}, \quad (4.19)$$

podemos majorar o resultado da soma definindo $\xi = e^{c-E+4}$, ou seja

$$\sum_{\gamma \in \Gamma(\Lambda)} |z(\gamma)| \leq |\Lambda| \frac{\xi}{e^4 - \xi}$$

se $E \geq c + 5$, temos que

$$\frac{1}{e^4 - \xi} \leq \frac{1}{e^4 - e^{-1}} < 0.019 < \frac{1}{2}.$$

A estimativa da soma sobre o módulo das atividades é dada por

$$\sum_{\gamma \in \Gamma(\Lambda)} |z(\gamma)| \leq |\Lambda| \frac{\xi}{2}, \quad (4.20)$$

Agora considerando os termos com $X = \gamma_1, \dots, \gamma_k \in \mathbf{C}_k$, com $k \geq 2$.

$$|\ln Z| = \left| \sum_k \sum_{X \in \mathbf{C}_k} \frac{n(X)}{|X|!} z^X \right| = \sum_k \sum_{X \in \mathbf{C}_k} \frac{|n(X)|}{|X|!} |z^X| \quad (4.21)$$

usando P2 temos que

$$\sum_k \sum_{X \in \mathbf{C}_k} \frac{|n(X)|}{|X|!} |z^X| \leq \sum_k \sum_{X \in \mathbf{C}_k} \frac{|\tau(X)|}{k!} \prod_{\gamma \in X} e^{-E|\gamma|} \quad (4.22)$$

onde $\tau(X)$ é o número de grafos do tipo árvore em X . Podemos reescrever a coma sobre $X \in \mathbf{C}_k$ em uma soma sobre os polímeros $\gamma_1, \dots, \gamma_k \in \mathbf{C}_k$ fixando o pontos base $x_j \in \text{supp} \gamma_j$.

$$\sum_{X \in \mathbf{C}_k} = \sum_{\{\gamma_1 \dots \gamma_k\} \in \mathbf{C}_k} \leq \sum_{|\gamma_1|} \dots \sum_{|\gamma_k|} \sum_{x_1 \in \gamma_1} \dots \sum_{x_k \in \gamma_k} N(x_1, |\gamma_1|) \dots N(x_k, |\gamma_k|)$$

Logo podemos usar o bound P1, de forma que

$$\sum_{|\gamma_1|} \dots \sum_{|\gamma_k|} \sum_{x_1 \in \gamma_1} \dots \sum_{x_k \in \gamma_k} N(x_1, |\gamma_1|) \dots N(x_k, |\gamma_k|) \leq \sum_{|\gamma_1|} \dots \sum_{|\gamma_k|} \sum_{x_1 \in \gamma_1} \dots \sum_{x_k \in \gamma_k} \prod_i e^{c|\gamma_i|}.$$

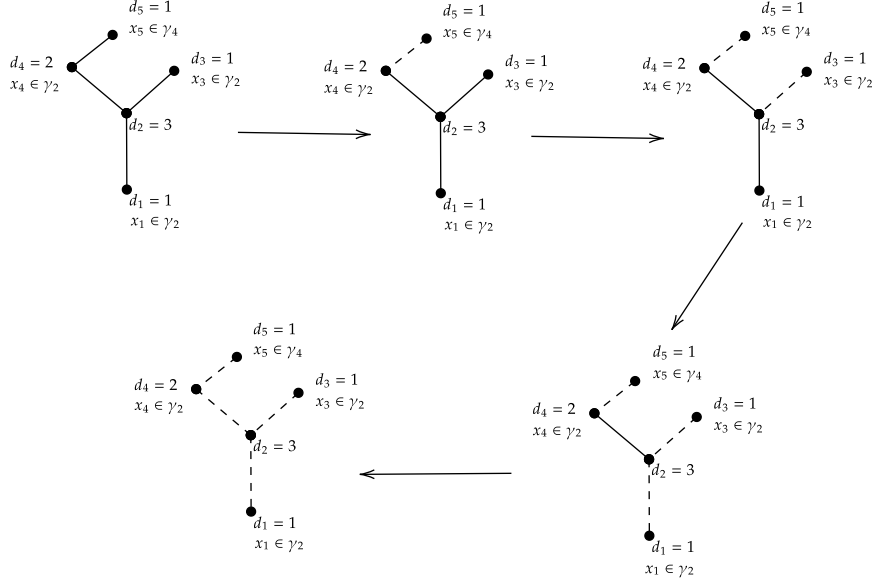


Figura 4.3: Esquema de como remover as ligações do grau tipo árvore.

Suponha que os polímeros γ_i e γ_j se intersectam, a soma sobre os pontos bases de x_i de γ_i é limitada por $|\gamma_j|$. Como γ_i pode interceptar outros polímeros, podemos escolher qual polímero vamos usar de referencia para os pontos bases. Dado $X \in \mathbf{C}_k$ podemos escolher um grafo em árvore para X com número de coordenação d_i . A partir disso, atribuímos os pontos bases para cada vértice com $d_i = 1$ está contido no volume ao vértice que está ligado no grafo. Em seguida removemos essa aresta e vértice do grafo e seguimos os mesmo processo para os outros vértices com $d'_i = 1$ até sobrar um único vértice. A figura 4.3 mostra esquematicamente como realizar esse processo. Para um grafo de k vértices e números de coordenação d_1, \dots, d_k . A restrição dos volumes dos pontos bases é limitada por

$$|\Lambda| \prod_{i=1}^k |\gamma_i|^{d_i},$$

portanto a soma $\sum_{X \in C_k}$ é limitada por

$$\sum_{X \in C_k} \frac{|\tau(X)|}{k!} \prod_{\gamma \in X} e^{-E|\gamma|} \leq \frac{(k-2)!}{k!} |\Lambda| \left(\sum_{|\gamma|} e^{-(E-c)|\gamma|} |\gamma| e^{|\gamma|} \right)^k, \quad (4.23)$$

podemos agora realizar a soma sobre $|\gamma|$

$$\sum_{|\gamma|=1}^{+\infty} e^{-(E-c-1)|\gamma|} |\gamma| = \frac{e^{(E-c-1)}}{(e^{(E-c-1)} - 1)^2}, \quad (4.24)$$

válido para $e^{-(E-c-1)} < 1 \implies E - c - 1 > 0 \implies E > c + 1$, portanto a soma para $k \geq 2$ é

$$\sum_k \sum_{X \in C_k} \frac{|\tau(X)|}{k!} \prod_{\gamma \in X} e^{-E|\gamma|} \leq |\Lambda| (x + (1-x) \ln(1-x)) \quad (4.25)$$

onde $x = \frac{e^{(E-c-1)}}{(e^{(E-c-1)} - 1)^2}$. A soma em k só é válida se

$$\frac{e^{(E-c-1)}}{(e^{(E-c-1)} - 1)^2} < 1 \implies E > c + 1 + \ln \left(\frac{3 + \sqrt{5}}{2} \right).$$

Juntando a contribuição dos termos de \mathbf{C}_1 e $\mathbf{C}_{k \geq 2}$ temos que

$$\frac{1}{|\Lambda|} |\ln Z| \leq \frac{e^{-(E-c)}}{1 - e^{-(E-c)}} + \frac{e^{E-c-1}}{(e^{E-c-1} - 1)^2} + \left(1 - \frac{e^{E-c-1}}{(e^{E-c-1} - 1)^2} \right) \ln \left(1 - \frac{e^{E-c-1}}{(e^{E-c-1} - 1)^2} \right). \quad (4.26)$$

Portanto, a densidade de energia livre pode ser somada e seu tamanho é finito e convergente. \square

4.3 Expansão em polímeros para o CW

Uma tentativa para lidar com a não existência da função de partição é introduzir um termo na hamiltoniana que penalize grandes alturas, limitando o número de configurações. Adicionando um termo de caráter gravitacional $g \sum_i h_i$, a Hamiltoniana se torna

$$\mathcal{H}(h) = \sum_i J|h_i - h_{i+1}| - K\delta_{h_i,0} + gh_i. \quad (4.27)$$

A modificação na Hamiltoniana implica diretamente em modificar a função de partição

$$Z = \sum_{h_1, h_2, \dots} \omega^{|h_i - h_{i+1}|} \kappa^{\delta_{h_i,0}} \rho^{h_i}, \quad (4.28)$$

onde $\rho = e^{-\beta g/2}$. Podemos reescrever a equação 4.28 agrupando as contribuições das configurações com a mesma altura mínima.

Exemplo 2. *Para um caso 3 sítios*

$$Z_0(\kappa) = \kappa^3 + 3\kappa^2 \sum_{h'=1}^{+\infty} \omega^{2h'} \rho^{h'} + 3\kappa \sum_{h=1}^{+\infty} \sum_{h'=1}^{+\infty} \omega^h \omega^{|h-h'|} \omega^{h'} \rho^h \rho^{h'},$$

e para $n \geq 1$

$$Z_{n \geq 1}(\kappa) = \rho^{3n} \left(1 + 3 \sum_{h'=1}^{+\infty} \omega^{2h'} \rho^{h'} + 3 \sum_{h=1}^{+\infty} \sum_{h'=1}^{+\infty} \omega^h \omega^{|h-h'|} \omega^{h'} \rho^h \rho^{h'} \right) = \rho^{3n} Z_0(1).$$

A função de partição pode ser escrita dependendo somente de $Z_0(\kappa)$ e $Z_0(1)$

$$Z = Z_0(\kappa) + Z_1(\kappa) + Z_2(\kappa) + \dots = Z_0(\kappa) + \rho^3 Z_0(1) + \rho^6 Z_0(1) + \dots, \quad (4.29)$$

colocando $Z_0(1)$ em evidência temos uma série geométrica para ρ , realizando a soma da série geométrica temos

$$Z = Z_0(\kappa) + Z_0(1) \frac{\rho^3}{1 - \rho^3}. \quad (4.30)$$

Para um caso geral com N sítios, temos a função de partição

$$Z^{(N)} = Z_0^{(N)}(\kappa) + Z_0^{(N)}(1) \frac{\rho^N}{1 - \rho^N}. \quad (4.31)$$

O método de encontrar relações de recorrências entre os autovetores da matriz de transferência considerando a função partição modificada não é suficiente para mostrar a convergência da energia livre, perante a essa dificuldade vamos aplicar a expansão em polímeros no modelo Chui-Weeks.

Definimos um polímero para o CW a sequência de pelo menos 1 sítio com $h > 0$. Dois polímeros se intersectam quando compartilham pelo menos um ponto do suporte. Para o mapeamento do CW, precisamos definir outras noções geométricas dos polímeros, sendo elas

- $|\gamma|$ = volume do polímero, número de quadrados que o compõe;
- $\underline{\gamma}$ = suporte do polímero, quadrados que compõe sua base;
- $|\underline{\gamma}|$ = volume do suporte, numero de quadrados do suporte;
- $r(\gamma)$ = rugosidade, número de vezes que a altura muda dentro de um polímero .

A figura 4.4 mostra um possível polímero, onde, $|\gamma| = 7$, os pontos do suporte são os quadrados listrados, $|\underline{\gamma}| = 4$ e $r(\gamma) = 5$.

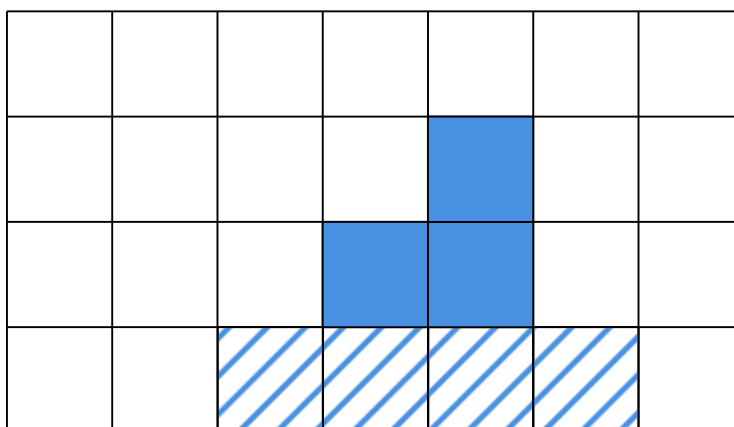


Figura 4.4: Exemplo de possível polímero

A atividade associada a cada polímero do CW é definida por

$$z(\gamma) = \rho^{|\gamma|} \kappa^{-|\underline{\gamma}|} \omega^{r(\gamma)}, \quad (4.32)$$

para estudar a convergência da expansão para o modelo CW, temos que adaptar as estimativas de entropia e energia mostradas nesse capítulo. Para adaptar **P1**, em vez de limitar o número de polímeros $N(x, |\gamma|)$ vamos definir $N(x, |\underline{\gamma}|, |\gamma|)$, sendo o número de polímeros de suporte $|\underline{\gamma}|$ com volume $|\gamma|$ que intersectam o ponto x e definido da seguinte forma.

$$N(x, |\underline{\gamma}|, |\gamma|) = |\underline{\gamma}| \binom{|\gamma| - 1}{|\underline{\gamma}| - 1} = |\underline{\gamma}| \frac{(|\gamma| - 1)!}{(|\underline{\gamma}| - 1)! (|\gamma| - |\underline{\gamma}|)!}. \quad (4.33)$$

Para um exemplo com $|\underline{\gamma}| = 2$ e $|\gamma| = 4$ que passam por um ponto x , temos

$$N(x, 2, 4) = 2 \binom{4 - 1}{2 - 1} = 6.$$

Observe que a figura 4.5 mostra quais são os possíveis polímeros com $|\underline{\gamma}| = 2$ e $|\gamma| = 4$ que passam por um ponto x marcado em vermelho.

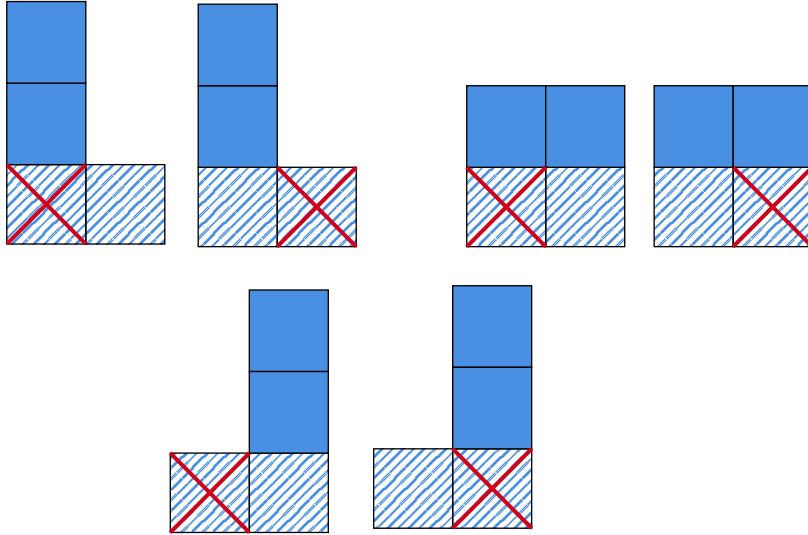


Figura 4.5: Possíveis polímeros com $|\underline{\gamma}| = 2$ e $|\gamma| = 4$, que intersectam o ponto x marcado em vermelho.

A adaptação da estimativa **P1** pode ser definida como

$$N(x, |\gamma|) \equiv \sum_{|\underline{\gamma}|=1}^{|\gamma|} N(x, |\underline{\gamma}|, |\gamma|) = \sum_{n=0}^{|\gamma|-1} (n+1) \binom{|\gamma|-1}{n} p^n q^{|\gamma|-1-n} \Bigg|_{p=q=1}.$$

Podemos separar a última em duas somas, tal que

$$\sum_{n=0}^{|\gamma|-1} n \binom{|\gamma|-1}{n} p^n q^{|\gamma|-1-n} + \sum_{n=0}^{|\gamma|-1} \binom{|\gamma|-1}{n} p^n q^{|\gamma|-1-n} \Bigg|_{p=q=1},$$

note que

$$\begin{aligned} \sum_{|\underline{\gamma}|=1}^{|\gamma|} N(x, |\underline{\gamma}|, |\gamma|) &= p \frac{d}{dp} (p+q)^{|\gamma|-1} + (p+q)^{|\gamma|-1} \Bigg|_{p=q=1} \\ &= 2^{|\gamma|-2} (|\gamma|+1) \leq e^{c|\gamma|}. \end{aligned}$$

Aplicando o logaritmo nos dois lados da igualdade, determinamos uma relação para c

$$\ln \left(2^{|\gamma|-2} (|\gamma|+1) \right) \leq c|\gamma| \implies \frac{|\gamma|-2}{|\gamma|} \ln 2 + \frac{1}{|\gamma|} \ln (|\gamma|+1) \leq c.$$

A figura 4.6 mostra a função $f(v) = \frac{v-2}{v} \ln 2 + \frac{1}{v} \ln (v+1)$, onde v representa o volume do polímero, usamos o valor máximo de $f(v)$ nos inteiros positivos a fim de escolher o valor adequado dado por $c = \frac{7}{9} \ln 2 + \frac{1}{9} \ln(10)$.

O bound P2 pode ser adaptado dependendo somente do volume fixando $r(\gamma) = 2$ e $|\underline{\gamma}| = 1$ sendo os menores valores possíveis, que implica na maior atividade possível.

$$z(\gamma) = \kappa^{-|\underline{\gamma}|} \rho^{|\gamma|} \omega^{r(\gamma)} \leq \kappa^{-1} \rho^{|\gamma|} \omega^2 \leq e^{-Ev}. \quad (4.34)$$

Para encontrar uma relação para E , basta tirar o logaritmo dos dois lados, portanto

$$E \leq -\frac{1}{|\gamma|} \ln \left(\kappa^{-1} \rho^{|\gamma|} \omega^2 \right) = \frac{1}{|\gamma|} \ln \kappa - \ln \rho - \frac{2}{|\gamma|} \ln \omega, \quad (4.35)$$

na medida em $|\gamma|$ cresce, $\frac{1}{|\gamma|} \ln \kappa$ e $\frac{2}{|\gamma|} \ln \omega$ vão para zero. Sobrando somente

$$E = -\ln \rho.$$

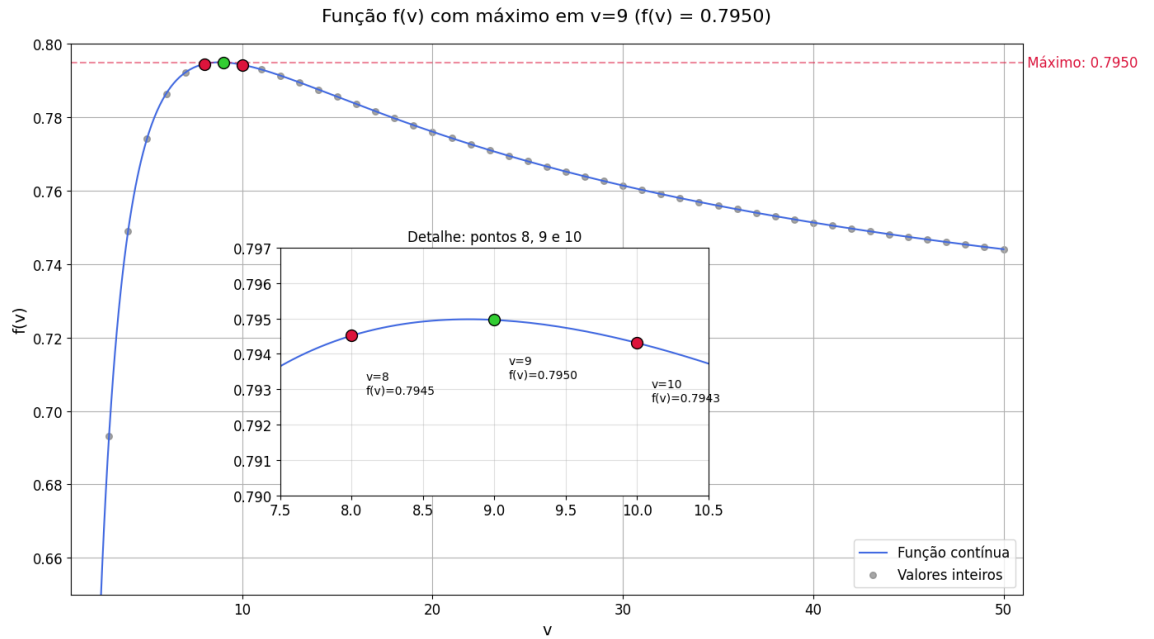


Figura 4.6: Gráfico da função $f(v) = \frac{v-2}{v} \ln 2 + \frac{1}{v} \ln(v+1)$ mostrando que a função tem um máximo local para $v \geq 1$. O *inset* mostra que o maior valor que esta função atinge nos inteiros positivos ocorre em $v = 9$

O valor máximo de ρ é determinado a partir de $E \geq c + 5$, que garante a convergência da expansão em polímeros. Logo

$$\rho \leq \frac{1}{2^{\frac{7}{9}} 10^{\frac{1}{9}} e^5}. \quad (4.36)$$

Lembrando que $\rho = e^{-\beta g/2}$, portanto

$$g \approx 11.6kT$$

A dependência de g com a temperatura é esperada visto que quanto maior for a temperatura, maiores serão as flutuações térmicas na energia. Idealmente deveríamos ter g pequeno, o que mostra que os limites que tomamos para a energia estão longe dos ótimos. A partir disso, podemos propor melhores cotas superiores que não dependam somente do volume do polímero. Portanto, podemos definir uma estimativa que dependa também do tamanho do

suporte do polímero, de forma que

$$z(\gamma) \leq \rho^{|\gamma|} \kappa^{-|\underline{\gamma}|} \omega^2 \leq \rho^{|\underline{\gamma}|} \kappa^{-|\underline{\gamma}|} \omega^2. \quad (4.37)$$

Outra estimativa pode ser feita considerando simultaneamente o tamanho do suporte $|\underline{\gamma}|$ e do volume $|\gamma|$

$$z(\gamma) \leq \rho^{|\gamma|} \kappa^{-|\underline{\gamma}|} \omega^{2 \frac{|\gamma|}{|\underline{\gamma}|}}, \quad (4.38)$$

de forma que suavize a superfície distribuindo o polímero sobre o suporte, como está ilustrado na figura 4.7

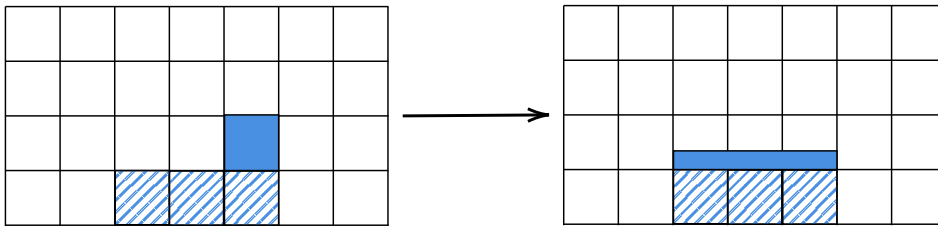


Figura 4.7: Distribuição da superfície sobre o suporte.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho estudamos o modelo de Chui-Weeks (CW), um exemplo significativo de sistema unidimensional (1D) com interações de curto alcance que apresenta uma transição de fase entre estados com superfícies lisas e rugosas. Ressaltamos a importância geral dos sistemas unidimensionais para a física matemática, pois permitem resultados analíticos exatos e oferecem insights relevantes para fenômenos físicos mais complexos e realistas.

Embora o modelo CW exiba claramente essa transição de fase, verificamos que sua função de partição original não está adequadamente regularizada, resultando em divergências mesmo em volumes finitos.

Por meio do método da matriz de transferência, determinamos o espectro associado ao modelo CW. Observamos explicitamente a presença de um autovalor dominante separado do restante do espectro contínuo, o que evidencia claramente a existência da transição de fase no modelo.

Para lidar com a divergência da função de partição, exploramos duas estratégias distintas de regularização. Primeiro, implementamos uma regularização por truncamento das alturas na matriz de transferência, revelando a não uniformidade do espectro e confirmando novamente a transição de fase.

Como alternativa, introduzimos um potencial de caráter gravitacional na hamiltoniana, de forma que dificulte o crescimento da superfície. Para tratar a convergência da função de partição modificada, propusemos o uso da

expansão em polímeros, uma técnica matemática robusta que permitiu controlar rigorosamente as divergências da função de partição. Demonstramos explicitamente as condições sob as quais a expansão em polímeros converge absolutamente.

Desta forma, nossos resultados destacam a importância de abordar cuidadosamente singularidades matemáticas em modelos físicos, ampliando a compreensão sobre transições críticas e os limites dos teoremas clássicos da mecânica estatística. Para trabalhos futuros, sugerimos investigar qual é a função de distribuição exata que descreve o espectro da matriz de transferência, além de buscar uma melhor estimativa para a atividade dos polímeros no modelo CW, aprofundando assim a análise realizada.

Referências Bibliográficas

- [1] Elliott H Lieb and Daniel C Mattis. *Mathematical physics in one dimension: exactly soluble models of interacting particles*. Academic press, 2013.
- [2] Jakob Bernasconi and Toni Schneider. *Physics in One Dimension: Proceedings of an International Conference Fribourg, Switzerland, August 25–29, 1980*, volume 23. Springer Science & Business Media, 2012.
- [3] José A Cuesta and Angel Sánchez. General non-existence theorem for phase transitions in one-dimensional systems with short range interactions, and physical examples of such transitions. *Journal of statistical physics*, 115:869–893, 2004.
- [4] John D Weeks. The roughening transition. In *Ordering in strongly fluctuating condensed matter systems*, pages 293–317. Springer, 1980.
- [5] Milton Ohring. *Materials science of thin films: deposition and structure*. Academic press, 2002.
- [6] L. van Hove. A property of the density of states in disordered systems. *Physica*, 16(9):137–143, 1950.
- [7] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Statistical Physics, Part 1*. Pergamon Press, 3rd edition, 1980.
- [8] N. D. Mermin and H. Wagner. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Physical Review Letters*, 17(22):1133–1136, 1966.

- [9] F. J. Dyson. Existence of a phase-transition in a one-dimensional ising ferromagnet. *Commun. Math. Phys.*, 12:91–107, 1969.
- [10] T. W. Burkhardt. Critical wetting in one-dimensional systems. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2853–2856, 1989.
- [11] Rodney J Baxter. *Exactly solved models in statistical mechanics*. Elsevier, 2016.
- [12] Petrus HR dos Anjos, Fernando A Oliveira, and David L Azevedo. Fractality in resistive circuits: the fibonacci resistor networks. *The European Physical Journal B*, 97(8):121, 2024.
- [13] Michael Reed and Barry Simon. *Methods of modern mathematical physics: Functional analysis*, volume 1. Gulf Professional Publishing, 1980.
- [14] Julia M Yeomans. *Statistical mechanics of phase transitions*. Clarendon Press, 1992.
- [15] A-L Barabási and Harry Eugene Stanley. *Fractal concepts in surface growth*. Cambridge university press, 1995.
- [16] JW Evans, PA Thiel, and Maria C Bartelt. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2d islands and 3d mounds. *Surface science reports*, 61(1-2):1–128, 2006.
- [17] Petrus Henrique Ribeiro dos Anjos. *Espectro de excitação para modelos de teorias quânticas de campo na rede: modelos puramente fermiônicos e modelos de cromodinâmica quântica*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2008.
- [18] Kenneth G Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the kondo problem. *Reviews of modern physics*, 47(4):773, 1975.
- [19] Jacques Kotze. Introduction to monte carlo methods for an ising model of a ferromagnet. *arXiv preprint arXiv:0803.0217*, 2008.
- [20] B. Simon. *The Statistical Mechanics of Lattice Gases*. Princeton University Press, Princeton, 1993.

- [21] C. D. Meyer. *Matrix Analysis and Applied Linear Algebra*. SIAM, Philadelphia, 2000.
- [22] Frigyes Riesz and Béla Sz Nagy. *Functional analysis*. Courier Corporation, 2012.
- [23] James Glimm and Arthur Jaffe. *Quantum physics: a functional integral point of view*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [24] Sacha Friedli and Yvan Velenik. *Statistical mechanics of lattice systems: a concrete mathematical introduction*. Cambridge University Press, 2017.