

Estudo numérico de modelos de crescimento
induzido por um movimento aleatório de
partículas

Sílvia Manuel Duarte Queirós
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Porto, Fevereiro de 2001

Silvio M. Duarte Queirós
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Estudo numérico de modelos de crescimento induzido
por um movimento aleatório de partículas**

Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto para a
obtenção do grau de
Mestre em Física da Matéria Condensada

Orientador

Prof. Doutor António Luís Ferreira
Universidade de Aveiro

Porto, Fevereiro de 2001

Aos meus pais e Souraya.

Conteúdo

Resumo	vi
Abstract	viii
<i>Prefácio</i>	x
Notação e abreviaturas mais utilizadas	xii
1 Introdução	1
1.1 Agregação limitada por difusão (<i>DLA</i>)	3
1.2 Agregação de partículas coloidais	4
1.3 Desordem induzida pelo movimento Browniano de partículas .	5
1.4 Modelos de gelificação	6
1.5 Modelos de propagação de fracturas	8
1.6 Modelos a estudar	9
1.6.1 Modelo I	9
1.6.2 Modelo II	10
1.7 Relação entre os modelos estudados e outros modelos	11
1.8 A tese	12
2 Teoria da percolação	13
2.1 A percolação como fenómeno crítico	13
2.2 Propriedades estruturais da percolação	16
2.2.1 Conceito de dimensão fractal na percolação	16
2.2.2 Subestruturas fractais	17
2.3 Estatística dos agregados	19
2.3.1 A quantidade $n_s(x)$	20
2.3.2 Relações entre P_∞ , ξ , χ e n_s	22
2.4 Relações entre expoentes e relação de hipereçala	25
2.5 Leis de escala para sistemas finitos	27

3	Resultados: Exponentes e parâmetros críticos	30
3.1	Caso Modelo I-A	30
3.1.1	Determinação de ν e C_I^*	30
3.1.2	Determinação de β e γ	33
3.1.3	Determinação de τ	38
3.1.4	Determinação de \mathcal{R}	39
3.2	Caso Modelo I-B com $C_I = C_I^*$	39
3.2.1	Determinação de ν e q^*	40
3.2.2	Determinação de β e γ	41
3.2.3	Determinação de \mathcal{R}	43
3.3	Caso Modelo I-B com $C_I = 0.2$	45
3.3.1	Determinação de q^* e ν	45
3.3.2	Determinação de β e γ	46
3.3.3	Determinação de \mathcal{R}	46
3.4	Linha de transições de fase $C_I - q$	46
3.5	Discussão dos resultados para o Modelo I	49
3.6	Modelo II	51
4	Resultados: Dimensões fractais	56
4.1	O algoritmo de "burning"	57
4.2	Resultados	59
4.2.1	Dimensões fractais do agregado percolativo, do backbone e do elasticbackbone	59
4.2.2	Dimensão química	59
4.3	Discussão dos resultados	60
5	Conclusões	62
A	Resultados brutos	69
A.1	Caso Modelo I-A	69
A.2	Caso Modelo I-B com $C_I = C_I^*$	72
A.3	Caso Modelo I-B com $C_I = 0.2$	72

Lista de Figuras

1.1	Simulação computacional de um modelo de DLA. [14]	3
1.2	Agregação de partículas de ouro. [25]	5
1.3	Representação da evolução de um sistema em que é introduzida desordem por acção de um vazio que realiza um movimento Browniano. [27]	6
1.4	Padrões de fracturas percolativas numa rede de 120×120 e com uma densidade inicial de defeitos igual a 0.00123. (Os círculos representam a posição inicial dos defeitos. [33]	9
2.1	Representação de um agregado percolativo para uma rede 512×512 . $\xi = 74.6$	16
2.2	Representação da distância aérea (a verde) e a distância química (a vermelho) entre dois sítios pertencentes a um mesmo agregado.	19
2.3	Representação de um árvore de Cayley com $z = 3$	21
3.1	Representação $\log - \log$ de $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I} _{C_I=C_I^*}$ em função de L	33
3.2	Representação de $C_I(L, L')$ vs. $\frac{1}{L^{1/\nu} + L'^{1/\nu}}$ com $\nu = 1.42$. Pares utilizados: (2048, 1365), (2048, 512), (1706, 128), (1365, 512) e (1365, 128).	34
3.3	Representação de $C_I^*(L) = C_I^* - aL^{-1/\nu}$ para as quantidades χ, ξ e $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I}$ com $\nu = 1.42$	34
3.4	Representação de ξL^{-1} em função de $ C_I - C_I^* L^{1/\nu}$ para vários comprimentos. Nesta figura pode verificar-se facilmente o colapso das diferentes curvas.	35
3.5	Representação de ξ vs. L para uma concentração de agentes iniciadores crítica.	35
3.6	Representação $\log - \log$ de P_∞ em função de L com $\nu = 1.42$. $C_I = C_I^*$	36
3.7	Representação $\log - \log$ de χ em função de L para uma concentração de agentes iniciadores C_I^* com $\nu = 1.42$	37

- 3.8 Representação de C_I obtido a partir da intercepção das curvas de $P_\infty(L)$ em função de $\frac{L^{-\beta/\nu} - (L')^{-\beta/\nu}}{(L')^{1/\nu - \beta/\nu} - L^{1/\nu - \beta/\nu}}$. Pares utilizados: (2048, 1765), (2048, 512), (1706, 1365), (1706, 128), (1365, 1024), (1365, 512), (1024, 512), (512, 256), (512, 128), (256, 128). . . . 37
- 3.9 Representação log - log do número médio de agregados de tamanho s em função do tamanho s dos agregados com $C_I = C_I^*$. 38
- 3.10 Representação log - log de G_s vs. s_{av} . A linha a negro representa o comportamento esperado com $\tau_{per} = 2.0549$ 39
- 3.11 Representação log - log de $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $|C_I - C_I^*| L^{1/\nu}$ 40
- 3.12 Representação de $q^*(L)$ vs. $L^{-\frac{1}{\nu}}$ com $\nu = 1.42$. $C_I = C_I^*$ 41
- 3.13 Representação log - log de $\frac{dR(p,L)}{dq}|_{q=q^*}$ vs. L 42
- 3.14 Representação de ξ vs. L com $q = q^*(C_I^*)$ 42
- 3.15 Representação log - log de $P_\infty(q^*)$ vs. L com $\nu = 1.42$. $q^* = q^*(C_I^*)$ 43
- 3.16 Representação log - log de $\chi(q^*)$ vs. L com $\nu = 1.42$. $q^* = q^*(C_I^*)$ 44
- 3.17 Representação log - log de $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $|q - q^*| L^{1/\nu}$. $q^* = q^*(C_I^*)$ 44
- 3.18 Representação de $q^*(L)$ vs. $L^{-\frac{1}{\nu}}$ com $\nu = 1.42$. $C_I = 0.2$ 45
- 3.19 Representação log - log de $\frac{dR(q,L)}{dq}|_{q=q^*}$ vs. L com $C_I = 0.2$ 46
- 3.20 Representação log - log de P_∞ vs. L com $\nu = 1.42$. $q = q^*(0.2)$. 47
- 3.21 Representação log - log de χ vs. L com $\nu = 1.42$. $q = q^*(0.2)$. 47
- 3.22 Representação log - log de $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $|q - q^*| L^{1/\nu}$. $q^* = q^*(0.2)$ 48
- 3.23 Diagrama de fases no plano $C_I - q$ onde se apresenta uma estimativa para $q^*(0.3) \simeq 0.54$ 49
- 3.24 Representação de R vs. η para concentrações de agentes iniciadores de 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 e 0.90. $L = 100$ 52
- 3.25 Representação de χ vs. η para concentrações de agentes iniciadores de 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 e 0.90. $L = 100$ 52
- 3.26 Representação de ξ vs. η para concentrações de agentes iniciadores de 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 e 0.90. $L = 100$ 53
- 3.27 Representação de P_∞ vs. η para concentrações de agentes iniciadores de 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 e 0.90. $L = 100$ 53
- 3.28 Representação de χ vs. η . $L = 100, 200, 400$. $C_I = 0.5$ 54
- 3.29 Representação de R vs. η . $L = 100, 200, 400$. $C_I = 0.5$ 55
- 3.30 Representação de ξ vs. η . $L = 100, 200, 400$. $C_I = 0.5$ 55

4.1	Representação de um agregado percolativo para um sistema de tamanho $L = 512$ para uma concentração de agentes iniciadores C_I^* . A vermelho encontra-se representado o agregado percolativo (70189 sítios), a verde o backbone (18651 sítios) e a azul o elasticbackbone (2619 sítios).	58
4.2	Representação $\log - \log$ de N_∞ vs. L , N_B vs. L , N_E vs. L . . .	59
4.3	Representação $\log - \log$ de ℓ vs. r	60
A.1	Representação da susceptibilidade em função da concentração de agentes iniciadores (escala semi-logarítmica) para redes de comprimento $L = 512, 1024, 1365, 1706$ e 2048	69
A.2	Representação do comprimento de correlação em função da concentração de agentes iniciadores (escala semi-logarítmica) para redes de comprimento $L = 256, 512, 1024, 1365, 1706$ e 2048	70
A.3	Representação da fracção de sítios pertencentes ao agregado em função da concentração de agentes iniciadores para redes de comprimento $L = 256, 512, 1024, 1365, 1706$ e 2048	70
A.4	Representação da probabilidade de percolação em função da concentração de agentes iniciadores para redes de comprimento $L = 256, 512, 1024, 1365, 1706$ e 2048	71
A.5	Representação da derivada $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I}$ em função da concentração de agentes iniciadores para redes de comprimento $L = 512, 1024, 1365, 1706$ e 2048	71
A.6	Representação de χ vs. q (escala semi-logarítmica) para $L = 256, 512, 1024, 1356, 1765, 2048$. $C_I = C_I^*$	72
A.7	Representação de ξ vs. q (escala semi-logarítmica) para $L = 256, 512, 1024, 1356, 1765, 2048$. $C_I = C_I^*$	73
A.8	Representação de P_∞ vs. q para $L = 64, 128, 256, 512, 1024, 1356, 1765, 2048$. $C_I = C_I^*$	73
A.9	Representação de $R(p, L)$ vs. p para $L = 64, 128, 256, 512, 1024, 1536, 1765, 2048$. $C_I = C_I^*$	74
A.10	Representação de P_∞ vs. q para $L = 64, 128, 256, 512, 1024, 1356, 1765, 2048$. $C_I = 0.2$	74
A.11	Representação de $R(q, L)$ vs. q para $L = 128, 256, 512, 1024, 1536, 2048$. $C_I = 0.2$	75
A.12	Representação de χ vs. q (escala semi-logarítmica) para $L = 128, 256, 512, 1024, 1536, 2048$. $C_I^* = 0.2$	75
A.13	Representação de ξ vs. p para $L = 128, 256, 512, 1024, 1536, 2048$. $C_I = 0.2$	76

Resumo

Nesta tese é apresentado o estudo numérico de dois modelos de crescimento de estruturas geométricas que apresentam na sua génese o movimento aleatório de partículas colocadas de forma aleatória numa rede quadrada bidimensional. O processo de crescimento é determinado por mecanismos cinéticos estocásticos dando-se o crescimento de vários agregados que podem unir-se com o decorrer do tempo.

Para o primeiro modelo estudado, Modelo I, considerou-se que as partículas, denominadas por agentes iniciadores, realizam um movimento do tipo "Random Walk" simples sem retorno imediato. A aniquilação de cada agente iniciador é feita por intercepção da sua trajectória com ela própria ou com uma trajectória já existente. Para a identificação dos agregados utilizou-se a interpretação que dois sítios que sejam primeiros vizinhos pertencem ao mesmo agregado se estiverem ocupados. No primeiro caso, caso modelo I-A, estudaram-se as propriedades críticas do sistema em função da concentração de agentes iniciadores após todos os agentes iniciadores terem sido eliminados. Neste caso, verifica-se a existência de comportamento crítico, caracterizado pela formação de um agregado percolativo, para uma concentração de agentes iniciadores C_I^* igual a 0.09828 ± 0.00002 para um sistema infinito. Este valor conduz à obtenção dos expoentes críticos $\beta = 0.150 \pm 0.003$, $\gamma = 2.56 \pm 0.02$ e $\nu = 1.42 \pm 0.01$. Os agregados percolativos formados na criticalidade demonstram um comportamento fractal caracterizado por uma dimensão fractal d_f igual a 1.86 ± 0.01 . As subestruturas fractais como o backbone, elasticbackbone apresentaram um comportamento caracterizado por uma dimensão d_f^B de valor 1.65 ± 0.01 e uma dimensão d_f^E de valor 1.136 ± 0.004 . Quanto à dimensão química, o valor obtido para d_ℓ foi de 1.63 ± 0.01 . O valor do expoente τ obtido numericamente foi 1.97 ± 0.01 e utilizando as relações entre expoentes 2.10.

No segundo caso, caso modelo I-B, procedeu-se ao estudo cinético dos sistemas em que se usou em vez do tempo a fracção de sítios da rede ocupados. Para uma concentração C_I^* obteve-se uma fracção crítica $q^* = 0.4683 \pm 0.0002$ e expoentes $\beta = 0.161 \pm 0.005$, $\gamma = 2.55 \pm 0.03$, $\nu = 1.42 \pm 0.02$. Para uma concentração $C_I = 0.2$ obteve-se uma fracção crítica $q^* = 0.5179 \pm 0.0001$ e expoentes $\beta = 0.127 \pm 0.006$, $\gamma = 2.50 \pm 0.03$ e $\nu = 1.42 \pm 0.02$. A linha de transições de fase

$C_I - q$ apresenta a forma, $q^* \sim (C_I)^{1-d'_f/d}$ (onde $d'_f = 1.76$), unindo os pontos $(C_I^*, q^*(C_I^*))$ e $(q_{per}^*, q^*(q_{per}^*))$ com $q_{per}^* = 0.5927\dots$

A razão \mathcal{R} não se pôde determinar para ambos os casos dado não se ter obtido uma recta com declive $-\gamma$ acima da criticalidade para os gráficos $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $|x - x^*| L^{1/\nu}$.

O segundo modelo, Modelo II, deriva do Modelo I em que foram feitas as seguintes alterações: o abandono da interpretação por sítios para a identificação dos agregados para se utilizar um novo critério no qual dois sítios pertencem ao mesmo agregado percolativo se entre eles existir um caminho de ligações ocupadas; um parâmetro adicional, η , que controla o grau de anisotropia no movimento dos agentes iniciadores. Os resultados obtidos sugerem a existência de um parâmetro de anisotropia crítico, η^* , entre o valor 0.3 e 0.4 acima do qual se verifica a formação de um agregado percolativo. A fracção de amostras percolativas, R , tem um comportamento surpreendentemente independente do valor da concentração de agentes iniciadores, C_I . Para ξ e χ verificam-se efeitos de tamanho finito.

Abstract

In this thesis one present the numerical study of two growth models of geometrical structures. Particles, called "initiator agents", are randomly placed on a 2-dimensional square lattice and move as random walkers which annihilate when encounter occupied sites.

The two models differ from each other on the connectivity criteria for clusters and on the inclusion of anisotropy in the motion of the walkers. For the first, "Modelo I", two neighbouring sites belong to the same clusters if both are occupied and for the second, "Modelo II", two occupied sites belong to the same cluster if there is a path of occupied bonds connecting the sites. For the last model was also introduced an anisotropy parameter, η which can have values between 0 and 1 representing the extreme anisotropic limit and the isotropic case, respectively. The "Modelo I" was studied for two cases. In case, "Caso Modelo I-A", one studies the critical properties of the system as a function of the initiator agents' concentration, C_I , after the annihilation of all agents. In this case one can verify the existence of critical behaviour, characterized by the emergence of a percolative cluster for an initiator agents' concentration $C_I^* = 0.09828 \pm 0.00002$ for an infinite system. The following critical exponents $\beta = 0.150 \pm 0.003$, $\gamma = 2.56 \pm 0.02$ and $\nu = 1.42 \pm 0.01$ were measured. The percolative cluster at criticality shows fractal behaviour characterized by a fractal dimension 1.86 ± 0.01 . Fractal substructures such as the backbone and the elasticbackbone also shows fractal behaviour where $d_f^B = 1.65 \pm 0.01$ and $d_f^E = 1.136 \pm 0.004$. For the chemical dimension one obtains $d_c = 1.63 \pm 0.01$. In the second case, "Caso Modelo I-B", one does a kinetic study of systems where time was measured by the fraction of occupied lattice sites. For the critical concentration C_I^* one obtains a critical fraction of occupied sites $q^* = 0.4683 \pm 0.0002$ and the critical exponents are: $\beta = 0.161 \pm 0.005$, $\gamma = 2.55 \pm 0.03$ and $\nu = 1.42 \pm 0.02$. For a concentration $C_I = 0.2$ the critical fraction is $q^* = 0.5179 \pm 0.0001$ and the critical exponents are $\beta = 0.127 \pm 0.006$, $\gamma = 2.50 \pm 0.03$ and $\nu = 1.42 \pm 0.02$. For the phase transition line in the phase diagram $C_I - q$ the dependence, $q^* \sim (C_I)^{1-d'_f/d}$ (where $d'_f = 1.76$), was suggested connecting the points $(C_I^*, q^*(C_I^*))$ and $(q_{per}^*, q^*(q_{per}^*))$ where $q_{per}^* = 0.5927 \dots$ (two dimensional site percolation probability).

For "Modelo II" the results suggest a critical anisotropy parameter, η^* , with a value surprisingly independent of the concentration of initiators. The study of systems of different size show finite size effects characteristic of critical systems.

Prefácio

A tese que em seguida se apresenta é fruto de nove meses de trabalho árduo, mas altamente compensador. Embora o estudo de sistemas fora de equilíbrio não seja para mim uma novidade, o modo como este se desenvolveu, estudo numérico, foi diferente do que havia feito no passado sendo por isso um importante contributo para a aquisição de uma maior versatilidade na aplicação de conhecimentos tão necessária nos dias que correm. A aplicação desses conhecimentos, mesmo que na forma teórica, deve, em meu entender, procurar uma interligação com o "mundo real", algo que é perfeitamente conseguido com os modelos de crescimento. Qualquer pessoa (principalmente aqueles menos informados sobre o interesse efectivo da Física Teórica/Computacional) pode, recorrendo por exemplo a um meio de informação universal como a internet, verificar a diversidade de aplicações que este tipo de modelos possui, nomeadamente aqueles em que o crescimento é induzido por um movimento aleatório de partículas, que são aplicados em situações tão diversas como o estudo da formação de polímeros (Gelificação) até fenómenos tão naturais como o crescimento de "cristais de neve" (DLA). No primeiro capítulo são apresentados vários modelos deste tipo bem como as respectivas aplicações, podendo assim verificar-se a riqueza e interesse dos mesmos.

A grande compensação conseguida com o trabalho desenvolvido deve-se em primeiro lugar ao meu orientador Prof. Doutor António Luís Ferreira quer pelo tema proposto, que desde o início me cativou, quer por toda a dedicação, apoio, disponibilidade (em particular a disponibilidade demonstrada para reuniões de trabalho ao sábado) e sugestões apresentadas na revisão do texto. Apesar de todos os resultados apresentados nesta tese serem de minha responsabilidade, é de total justiça considerar o trabalho desenvolvido como um trabalho a dois.

Gostaria de agradecer também: ao Prof. Doutor João Lopes dos Santos que como coordenador do Mestrado Inter-Universitário em Física da Matéria Condensada sempre proporcionou todas as condições para que o trabalho pudesse decorrer da melhor forma possível; ao Prof. Doutor José Fernando

Mendes pela utilização da "alpha-station" "lucifer" onde foram realizadas parte das simulações, pelo interesse desde cedo demonstrado pelo andamento do trabalho e pelos vários comentários feitos durante as conversas que mantivemos; ao meu colega de mestrado Miguel Costa e ao doutorando João Viana pelas várias indicações que permitiram desenvolver os meus conhecimentos informáticos ao nível dos sistemas operativos Unix / Linux.

Um agradecimento à direcção do Colégio Internato dos Carvalhos, minha entidade patronal, pelo esforço realizado para a conjugação do meu horário de trabalho com o horário da parte escolar do Mestrado Inter-Universitário em Física da Matéria Condensada.

Num plano pessoal gostaria de sublinhar o papel essencial dos meus pais, Artur e Manuela, a quem esta tese é dedicada, por todo o esforço que fizeram para que sempre pudesse concretizar os objectivos a que me vou propondo. A eles devo tudo o que sou.

Uma palavra muito especial para a Souraya, a quem também dedico o meu trabalho, que soube demonstrar, mais uma vez, a grande companheira que é através da compreensão demonstrada em relação aos meus momentos de ausência e motivação desde sempre transmitida.

Para finalizar gostaria de agradecer a todas as pessoas que aqui não refiro, mas que de uma forma ou de outra contribuíram para que tudo chegasse a bom porto.

A todos, citados e não citados, o meu bem haja.

Silvio M. Duarte Queirós

Notação e abreviaturas mais utilizadas

C_I	Concentração de agentes iniciadores
C_+	Constante de proporcionalidade da susceptibilidade acima da criticalidade
C_-	Constante de proporcionalidade da susceptibilidade abaixo da criticalidade
d	Dimensão euclideana do sistema
d_c	Dimensão crítica superior
d_f	Dimensão fractal do agregado percolativo
d_f^B	Dimensão fractal do backbone do agregado percolativo
d_f^E	Dimensão fractal do elasticbackbone do agregado percolativo
d_ℓ	Dimensão química
d_{\min}	Expoente da relação entre a distância aérea e a distância química
FSS	Teoria de escalonamento em sistemas finitos (Finite-Size Scaling)
$g(r)$	Função de correlação
L	Tamanho do sistema
ℓ	Distância química entre dois sítios
$m(i)$	Número de agentes iniciadores no instante i
n_s	Número médio de agregados de tamanho s , probabilidade por sítio de um sítio pertencer a um agregado de tamanho s
p	Fracção de ligações ocupadas, probabilidade de se ocupar uma ligação
P_∞, P_{Inf}	Fracção de sítios pertencentes a um agregado percolativo, probabilidade de um sítio pertencer ao agregado percolativo
q	Fracção de sítios ocupados, probabilidade de se ocupar um sítio
R	Probabilidade de um sistema percolar, fracção de amostras percolativas
\mathcal{R}	Razão entre C_+ e C_-
r	Distância aérea entre dois sítios
R_s	Raio de giração
RWS	Passeio aleatório simétrico
x^*	Valor crítico da quantidade x
x_{per}	Valor da quantidade (ou expoente) em percolação a duas dimensões

- β Expoente crítico de P_∞
- γ Expoente crítico da susceptibilidade
- ν Expoente crítico do comprimento de correlação
- η Parâmetro de anisotropia
- ξ Comprimento de correlação
- τ Expoente crítico de n_s
- χ Susceptibilidade, tamanho médio dos agregados finitos

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos vinte anos modelos fenomenológicos estocásticos têm sido aplicados ao estudo de fenómenos físicos fora do equilíbrio e de sistemas desordenados. O estudo de modelos fenomenológicos tem uma longa tradição na Física Estatística. Abandona-se uma descrição microscópica detalhada procurando reter apenas os aspectos fundamentais da "física" que governa o fenómeno[1] numa escala intermédia entre a escala microscópica e a macroscópica. Esta metodologia tem sido frutuosa uma vez que o comportamento qualitativo dos modelos se revela por vezes independente de certos detalhes que lhes possam ser adicionados. Foi possível encontrar classes de comportamento a que pertencem diferentes modelos e que se designam por classes de universalidade. A origem desta universalidade está directamente relacionada com propriedades de invariância de escala que são uma característica essencial dos sistemas críticos. Talvez a mais espectacular manifestação da universalidade em sistemas em equilíbrio consista no facto das propriedades críticas de um fluído (ponto crítico líquido-vapor) serem as mesmas das de um sistema de momentos magnéticos de Ising dispostos numa rede [2]. A teoria do Grupo de Renormalização permitiu compreender a emergência destes comportamentos universais próximo de pontos críticos [3, 4]. Enquanto para sistemas em equilíbrio o postulado fundamental da Física Estatística determina as propriedades termodinâmicas (de regime estacionário) para sistemas fora do equilíbrio princípios genéricos semelhantes não são conhecidos. O estudo destes sistemas está assim intimamente ligado ao estudo das suas propriedades dinâmicas (comportamento de escala). Técnicas e métodos de cálculo aplicáveis a certas classes de problemas[5, 6] foram desenvolvidas sendo esta uma área onde persiste investigação muito activa. De entre as técnicas numéricas assume especial importância a simulação de Monte-Carlo usada em conjunto com a teoria de escalonamento em sistemas críticos finitos[7, 8]. Este foi o método utilizado para obter os resultados apresentados nesta tese.

Para estudar sistemas invariantes de escala são valiosos os conceitos de geometria fractal introduzidos por Mandelbrot [9, 10]. Na natureza as propriedades de invariância de escala e de comportamento fractal são abundantes [1, 11]. Enquanto para alguns modelos dinâmicos, como os estudados nesta tese, é necessário o ajuste de parâmetros externos que tornem o sistema crítico para outros esse ajuste não é necessário. Neste último caso, o sistema evolui dinamicamente para estados onde funções de correlação espaciais e temporais se comportam como leis de potência, isto é, exibem invariância de escala. Este mecanismo, conhecido como criticalidade auto-organizada (*SOC*) foi apontado como um mecanismo presente numa larga gama de fenómenos naturais [1] como sejam sismos, pilhas de areia e evolução genética [1].

Nesta tese estudam-se alguns modelos de crescimento de estruturas geométricas com origem no movimento aleatório de partículas. Os modelos são definidos sobre redes com regras de evolução dinâmicas que determinam a forma como as estruturas crescem em passos de tempo sucessivos (tempo discreto). Esta formulação discreta no espaço e no tempo permite um tratamento computacional directo imediatamente transformável num algoritmo.

Os modelos de crescimento podem ser classificados em vários tipos [12]: num dos tipos podem atribuir-se taxas de ocorrência de processos de crescimento dependentes das energias envolvidas e da temperatura do sistema. Este tipo de modelos inclui, por exemplo, a nucleação de fases, a cristalização e ainda o crescimento de domínios magnéticos; noutra tipo, que inclui os modelos estudados nesta tese, o crescimento é determinado por mecanismos cinéticos estocásticos onde os constrangimentos geométricos associados às regras de crescimento assumem especial importância. Este último tipo de modelos pode ainda ser subdividido em dois sub-tipos: aqueles em que apenas um agregado cresce e outros onde existem vários agregados em crescimento que se podem aglutinar ao longo do tempo. Os modelos estudados nesta tese pertencem a este último sub-tipo.

Nas secções seguintes discutem-se, de uma forma breve, alguns modelos em que o papel do movimento aleatório de partículas assume especial importância, embora de forma bastante diferente para cada modelo. Seguidamente indicar-se-ão os modelos estudados nesta tese. Finalmente serão fornecidas indicações sobre a forma como a restante parte da tese se encontra estruturada.

1.1 Agregação limitada por difusão (*DLA*)

Suponham-se partículas que se deslocam numa rede e em cada passo, com igual probabilidade, se movem numa das direcções possíveis para vizinhos próximos. Estas partículas executam um passeio aleatório simétrico (*RWS*) que corresponde a um processo físico de difusão. Se a concentração destas partículas for pequena pode considerar-se que se movem independentemente entre si. Todavia, quando as partículas se encontram, isto é, quando ocupam posições vizinhas próximas na rede ligam-se entre si formando um agregado de partículas e o seu movimento termina. Em certas circunstâncias o movimento de agregados pode ser ignorado face ao movimento das partículas isoladas uma vez que o seu coeficiente de difusão é menor.

No modelo *DLA* [13], considera-se no instante inicial uma semente imóvel formada por uma partícula. A uma certa distância desta semente considera-se uma hiper-superfície, de raio R , que pode ser vista como uma fonte de partículas. Num dado instante uma partícula partindo desta hiper-superfície penetra no seu interior efectuando um movimento do tipo *RWS*. Quando a partícula atinge um sítio vizinho próximo da semente é adicionada irreversivelmente a esta gerando-se o crescimento de uma estrutura geométrica. Existe um efeito de blindagem importante que caracteriza o modelo *DLA* e que consiste no facto do crescimento ser menos provável nas regiões interiores do agregado que nas suas extremidades que se encontram claramente mais expostas às partículas que se difundem.



Figura 1.1: Simulação computacional de um modelo de *DLA*. [14]

A probabilidade de um "walker" visitar \vec{r} , sem tocar o agregado, partindo com igual probabilidade da hiper-superfície ("fonte") e sem abandonar o seu interior, $P(\vec{r})$, segue a equação de Laplace, $\nabla^2 P(\vec{r}) = 0$, com condições fronteira $P(\vec{r}_F) = 1$ e $P(\vec{r}_S) = 0$ onde \vec{r}_F designa um sítio da fonte de partículas e \vec{r}_S um sítio do conjunto de sítios vizinhos próximos do agregado em crescimento[15]. Por este motivo diz-se que o DLA se insere nos *modelos de crescimento Laplaciano* (Laplacian Growth Models, LGM). Para obter a estrutura em crescimento, em lugar de se considerar o movimento RWS de partículas, seria equivalente resolver a equação de Laplace sujeita às condições fronteira anteriormente indicadas e efectuar o crescimento do agregado adicionando um sítio seu vizinho próximo (sítio do perímetro do agregado), \vec{r}_S , com uma probabilidade proporcional a $(\sum_i P(\vec{r}_S + \vec{e}_i))^\eta$, onde a soma é efectuada sobre todas as direcções do espaço (vizinhos próximos), \vec{e}_i , e η é um parâmetro igual à unidade para DLA [15]. Sempre que uma partícula é adicionada ao agregado as condições fronteira são modificadas conduzindo a outra solução para $P(\vec{r})$. Refira-se que existem vários sistemas físicos para os quais o modelo DLA é considerado relevante [10] como por exemplo a deposição electroquímica [16], a solidificação dendrítica [17], a dissolução química [18]. Um valor arbitrário de η conduz ao chamado modelo- η que foi utilizado para descrever o fenómeno de descarga num dieléctrico [19] (DBM) (ver [15]). Neste último modelo a probabilidade $P(\vec{r})$ é interpretada como o potencial eléctrico num ponto do dieléctrico e as estruturas geradas têm propriedades fractais que dependem do valor de η . O limite $\eta = 0$ é o modelo Eden onde a probabilidade de crescimento é igual para todos os sítios do perímetro do agregado e que modela sistemas biológicos como o crescimento de uma colónia de bactérias ou a divisão celular[20, 21].

1.2 Agregação de partículas coloidais

A agregação de coloides é um dos problemas clássicos de Química-Física. Uma solução coloidal é definida como sendo um fluído que contém pequenas partículas carregadas electricamente, que se movem de forma aleatória, repelindo-se devido à acção de forças Coulombianas[22]. Essa repulsão pode ser controlada modificando a composição química da solução. Desta forma os coloides iniciam um processo de agregação.

A primeira teoria cinética para o fenómeno foi apresentada por Smoluchovski [23] e é uma teoria de campo médio[12]. A introdução da possibilidade de agregação dos próprios agregados, que ocorre sempre para concentrações usuais de coloides, torna este modelo diferente do DLA onde apenas

existe agregação partícula-agregado. O fenómeno da agregação de partículas coloidais apresenta propriedades genéricas tais como a independência em relação ao sistema coloidal [24]. Os agregados finais obtidos apresentam também um comportamento fractal. Foram efectuados estudos experimentais para soluções coloidais de partículas de ouro, sílica e poliestireno [24].

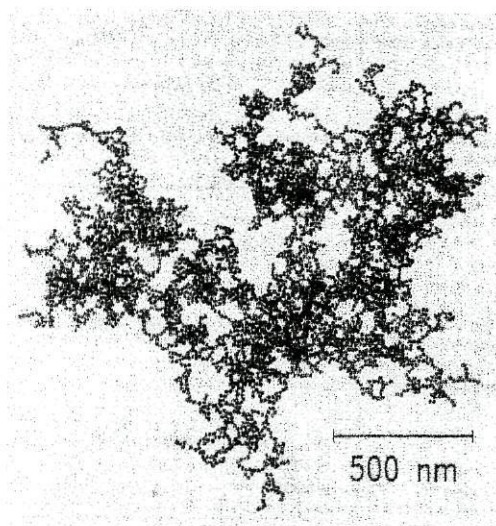


Figura 1.2: Agregação de partículas de ouro. [25]

Um modelo sobre uma rede de agregação de "clusters" [12] pode ser definido da seguinte forma: 1) no instante inicial uma fracção dos sítios da rede é ocupada por partículas; 2) sítios vizinhos ocupados consideram-se pertencentes a um mesmo "cluster"; 3) Escolhe-se o cluster i de massa m_i com uma probabilidade $p_i \propto m_i^\alpha$ onde $\alpha \leq 0$ é um parâmetro do modelo que mede como o coeficiente de difusão de um "cluster" depende da sua massa; 4) o "cluster" escolhido é deslocado na rede de uma unidade numa das direcções do espaço escolhida aleatoriamente 5) se o "cluster" deslocado passar a ter um sítio vizinho próximo de um sítio de outro "cluster" os dois "clusters" agregam-se passando a ser apenas um "cluster"; 6) em cada passo o tempo é incrementado de $1/n(t)$ onde $n(t)$ representa o número de agregados sobreviventes.

1.3 Desordem induzida pelo movimento Browniano de partículas

Em sistemas separados em várias fases o processo de destruição da interface que os separa pode também ser mediado por um processo difusivo.

Mecanismos deste tipo ocorrem também no fenómeno de erosão em sistemas naturais[26]. Quando um material está separado em duas fases pode acontecer que apenas na vizinhança de defeitos sejam possíveis processos de relaxação térmicos. Neste caso a dinâmica de destruição da interface é originada pelo movimento dos defeitos pelo material.

Um modelo deste tipo foi introduzido por Toroczkai et all. [27]: Nma rede quadrada bidimensional cada sítio pode estar ocupado por uma partícula "branca", por uma partícula "preta" ou por um vazio. Considera-se que o número de vazios é muito menor que o número total de sítios da rede. No instante inicial o sistema encontra-se separado em duas fases, uma contendo apenas partículas "brancas" e outra contendo partículas "pretas", distribuindo-se os vazios na fronteira "plana" entre as duas metades. Em cada passo um vazio é escolhido aleatoriamente e troca a sua posição com um dos seus primeiros vizinhos, escolhido com igual probabilidade. As trocas partícula-partícula são proibidas. O sistema evolui para um estado desordenado onde partículas brancas e pretas se encontram misturadas .

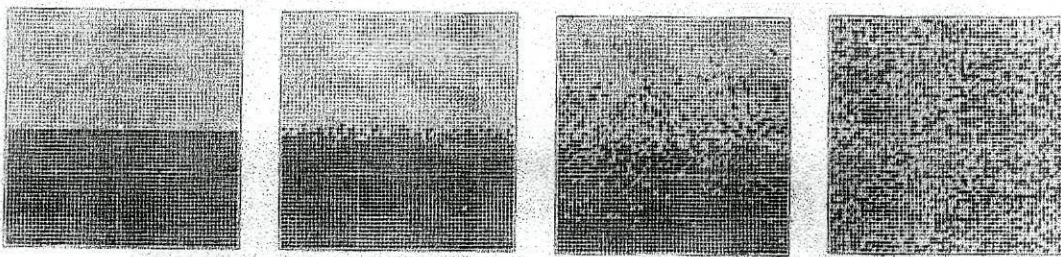


Figura 1.3: Representação da evolução de um sistema em que é introduzida desordem por acção de um vazio que realiza um movimento Browniano. [27]

1.4 Modelos de gelificação

Os modelos de gelificação[12] apresentam uma diferença importante relativamente aos modelos de agregação. Nos modelos de agregação de "clusters" o crescimento ocorre através de difusão de partículas (ou monómeros) e também de agregados de partículas que se ligam entre si. Nos modelos de gelificação o crescimento e coalescência de agregados deve-se ao estabelecimento progressivo de ligações entre monómeros sem que exista difusão dos monómeros e dos agregados. No entanto, o processo físico de formação de ligações tem um carácter difusivo.

O fenómeno da gelificação consiste na transição de fase, *transição sol-gel*, num instante t_g entre uma fase em que existem apenas agregados finitos de monómeros para uma fase em que surge um agregado "infinito" (gel). De entre os vários processos físico-químicos que podem dar origem ao estabelecimento de ligações entre monómeros destacam-se a condensação de unidades polifuncionais [28], a copolimerização por adição (formação de plásticos) em que as ligações são estabelecidas pela difusão de electrões insaturados que destroem ligações duplas no interior dos monómeros permitindo a criação de ligações entre monómeros diferentes [29]. O sistema é inicialmente composto por um conjunto de monómeros independentes, fase sol, tendo o sistema um comportamento semelhante a um líquido.

Um modelo que descreve a gelificação foi introduzido por Manneville e de Seze[30]. Neste modelo os monómeros com funcionalidade i são colocados aleatoriamente em sítios de uma rede de lado L (e de dimensão d). Por funcionalidade de um monómero entende-se o número de ligações que o monómero pode estabelecer. Caso um sítio não seja ocupado por um monómero considera-se que está ocupado por um solvente de funcionalidade nula. A fracção dos sítios de funcionalidade i é c_i e a fracção de solvente é c_0 . Como todos os sítios da rede se supõem ocupados tem-se, $\sum_{i=0}^{\infty} c_i = 1$. Depois de distribuídos os monómeros procede-se à distribuição, também aleatória (mas condicionada aos sítios ocupados com monómeros), de um número $m(0)$ de agentes iniciadores (electrões insaturados). A concentração de agentes iniciadores é $C_I = m(0)L^{-d}$. Em cada passo um agente iniciador e um dos sítios primeiros vizinhos do sítio onde este se encontra são escolhidos com igual probabilidade incrementando-se o tempo de uma quantidade $m(t)^{-1}$ em que $m(t)$ é o número total de iniciadores sobreviventes no instante t . Caso a funcionalidade do sítio vizinho escolhido seja superior a zero o iniciador transfere-se para esse sítio criando uma ligação entre os dois sítios. A funcionalidade dos sítios agora ligados diminui em uma unidade cada. Assim, o movimento destes agentes iniciadores provoca a criação de agregados sucessivamente maiores. A aniquilação dos agentes iniciadores pode dar-se de duas maneiras: por encurralamento ("trapping"), i.e., sempre que um iniciador se encontra num sítio que está rodeado por sítios de funcionalidade nula ou quando dois iniciadores se encontram num mesmo sítio.

À medida que o processo progride o número de agentes iniciadores diminui e a fracção p de ligações criadas (ocupadas) aumenta podendo esta variável ser usada em substituição do tempo, t . Para caracterizar a formação do agregado infinito, pode definir-se, p^* , como a fracção crítica de ligações ocupadas para a qual existe a formação do gel em substituição do tempo de gelificação, t_g .

Nos modelos de gelificação, dois sítios (ocupados por monómeros) consideram-

se pertencentes ao mesmo agregado se entre eles existir um caminho de ligações ocupadas.

1.5 Modelos de propagação de fracturas

A modelação de fracturas[31] num meio elástico pode ser feita á custa de modelos definidos sobre uma rede. Estes modelos podem surgir directamente como resultado da utilização do método dos elementos finitos na solução das equações que descrevem o meio (equações de Lamé)[32] ou podem ser sugeridos por considerações físicas. O estudo de modelos de descarga num dieléctrico é análogo ao de modelos de propagação de fracturas: no problema eléctrico tem-se um potencial escalar enquanto num meio elástico tem-se um campo de deslocamentos \vec{u} vectorial. Em ambos os casos é estabelecido um critério de ruptura do meio que corresponde a uma alteração local da condutividade, num caso, e do módulo de elasticidade noutro. Após uma ruptura é necessário relaxar o sistema resolvendo as equações que descrevem o meio para as novas condições fronteira.

Apresenta-se seguidamente um modelo de crescimento de fracturas[33] completamente estocástico, isto é, onde as propriedades elásticas do meio não são tidas em consideração. Este modelo foi aplicado ao estudo do crescimento de fracturas no aço, induzido pela presença de hidrogénio. O papel do hidrogénio é contribuir para a formação de micro-fracturas. A presença do hidrogénio (protões) deforma a densidade de carga electrónica local com uma energia do defeito associado mais baixa quanto maior a distorção da rede[33]. Este mecanismo provoca que mais protões sejam atraídos para as regiões onde existem micro-fracturas originando o seu crescimento e coalescência. Pode, assim, obter-se uma fractura "infinita" que se estenda por todo o material.

O modelo sugerido por Nishiuma e colaboradores é o seguinte: Começa-se por distribuir aleatoriamente nos sítios de uma rede quadrada uma certa quantidade de *defeitos* (micro-fractura). Cada micro-fractura cresce por quebra de ligações na rede a partir de um sítio de crescimento. Este sítio de crescimento move-se aleatoriamente para um sítio vizinho próximo quebrando-se a ligação entre os dois sítios. Escolhe-se com igual probabilidade uma das fracturas a crescer e uma das ligações adjacentes ao seu sítio de crescimento. Exige-se, no entanto, que o sítio de crescimento não se mova para um sítio que pertença já á sua própria fractura (trajectória do sítio de crescimento). Portanto, o movimento aleatório do sítio de crescimento é restringido pela condição de evitar a sua própria trajectória. Este movimento aleatório é um tipo particular de movimento aleatório com restrições conhecido por "Kinetic Growth Walk" (ver [12]). O crescimento pára quando o sítio

de crescimento de uma fractura atinge uma outra fractura e o sítio de crescimento é eliminado e ainda quando não existe possibilidade de crescer sem auto-intersecção ("self-trapping"). Cada fractura é formada por um conjunto de sítios unidos por ligações quebradas.

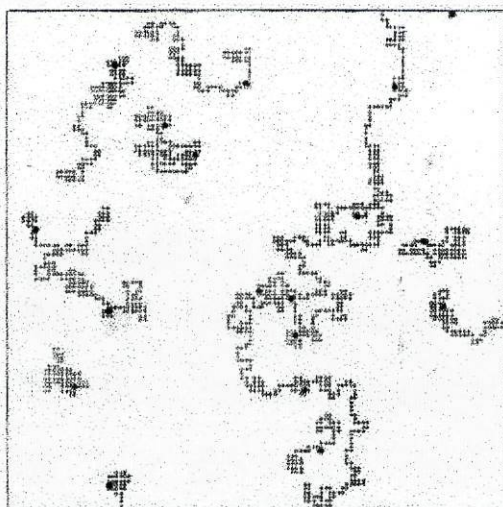


Figura 1.4: Padrões de fracturas percolativas numa rede de 120×120 e com uma densidade inicial de defeitos igual a 0.00123. (Os círculos representam a posição inicial dos defeitos. [33])

1.6 Modelos a estudar

Descrevem-se seguidamente os modelos estudados nesta tese que se relacionam com alguns dos modelos anteriormente apresentados.

1.6.1 Modelo I

Considere-se uma rede quadrada de lado L . Nos sítios dessa rede são colocados aleatoriamente uma certa quantidade de *random walkers*, designados por *agentes iniciadores*. Tem-se uma concentração de agentes iniciadores $C_I = m(0)L^{-2}$, onde $m(t)$ representa o número de agentes iniciadores no instante t . Depois de distribuídos os agentes iniciadores, procede-se à escolha aleatória de um deles e de um dos primeiros vizinhos do sítio que o agente iniciador ocupa. O agente iniciador desloca-se então para o sítio vizinho escolhido ocupando-se o novo sítio e a sua ligação. No caso de o novo sítio

ocupado pelo agente iniciador se encontrar já ocupado o agente iniciador é eliminado. O movimento através de ligações ocupadas não é permitido. A principal consequência desta condição é a de não ser possível um movimento de retorno imediato, isto é, o agente iniciador não pode efectuar o mesmo salto que realizou no movimento imediatamente anterior em sentido contrário. O movimento dos agentes iniciadores para um agregado isolado é do tipo "Random Walk" simples sem retorno imediato. Uma vez que o agente iniciador é eliminado sempre que visita a sua própria trajectória as configurações geradas são do tipo "Self-Avoiding Walk" (SAW). Refira-se, no entanto, que a probabilidade de gerar um SAW a partir de um movimento do tipo "Random Walk" simples decai exponencialmente com o número de passos. Incrementa-se o tempo de uma quantidade $m(t)^{-1}$ sempre que se move um agente iniciador de uma forma análoga ao que é feito nos modelos de gelificação[12]. No entanto, para medir o tempo, usa-se em lugar desta variável a fracção de sítios ocupados, q , que vai progressivamente aumentando à medida que os agentes iniciadores se deslocam na rede.

Para este modelo procede-se a uma interpretação por sítios para a identificação dos agregados. Isto significa que dois sítios primeiros vizinhos pertencem a um mesmo agregado se ambos estiverem ocupados independentemente do facto de a ligação entre eles estar ou não ocupada. São feitos dois estudos: 1) Estudo designado por *Modelo I-A* – estudam-se as propriedades do sistema em função da fracção de agentes iniciadores para tempo infinito, isto é, após todos os agentes iniciadores terem sido eliminados. Foi encontrado comportamento crítico (caracterizado pela formação de um agregado percolativo), para sistemas infinitos, para uma concentração crítica de agentes iniciadores, C_I^* , igual a 0.09828 ± 0.00002 . A fracção de sítios percolativos, P_∞ , o tamanho médio dos agregados finitos, χ , e o comprimento de correlação, ξ , apresentam um comportamento segundo as leis de potência,

2) Estudo designado por *Modelo I-B* – procede-se a um estudo cinético, isto é, em função do tempo ou da fracção de sítios ocupados para concentrações iniciais, C_I , de agentes iniciadores iguais e superiores a C_I^* . O sistema torna-se crítico para $q = q^*$)

1.6.2 Modelo II

O Modelo II está directamente relacionado com o modelo I anteriormente descrito. Relativamente a este modelo foram introduzidas duas modificações: 1) um critério de conectividade de sítios diferente – dois sítios ocupados consideram-se pertencentes a um mesmo agregado se existir um caminho de ligações ocupadas entre eles 2) um parâmetro adicional, η , que controla o grau de anisotropia no movimento dos agentes iniciadores. No caso isotrópico o

modelo II tem exactamente a mesma dinâmica que o modelo I. No entanto, o diferente critério de conectividade usado dá origem a propriedades diferentes.

O parâmetro η controla a anisotropia do movimento do agente iniciador da seguinte forma: Para cada uma das quatro ligações de um sítio da rede quadrada para os seus vizinhos próximos considera-se uma variável σ_i , $1 \leq i \leq 4$ que toma valor 0 no caso da ligação estar ocupada e 1 em caso contrário. As quatro direcções do espaço são indexadas pela variável i (1 representa "sul"; 2 representa "este"; 3 representa "norte" e 4 "oeste"). Para as direcções sul e norte atribui-se um peso, μ_i unitário, isto é, $\mu_1 = \mu_3 = 1$. À direcção "este" atribui-se um peso $\mu_2 = 1/\eta$ e à direcção "oeste" um peso $\mu_4 = \eta$. Assim a probabilidade de movimento na direcção i_d é dada por, $\sigma_{i_d}\mu_{i_d} / \sum_{i=1}^4 \sigma_i\mu_i$. Para $\eta = 1$ o movimento do agente iniciador é isotrópico e a dinâmica do modelo II não se distingue da dinâmica do modelo I, colocando a diferença entre os dois modelos na interpretação usada para a identificação dos agregados. Para $\eta = 0$ tem-se anisotropia extrema e os agentes iniciadores movem-se apenas para "este".

Para os dois modelos estudados (I e II) usam-se condições fronteira "abertas", isto é, na extremidade da rede os agentes iniciadores não têm disponíveis as direcções do movimento que os conduzem para fora da rede.

1.7 Relação entre os modelos estudados e outros modelos

A dinâmica dos modelos I e II (caso isotrópico) está muito próxima da do modelo de gelificação e do modelo de fracturas de Nishiuma anteriormente descritos. Considere-se em primeiro lugar o modelo de gelificação. Neste modelo um parâmetro importante é a funcionalidade dos monómeros e a existência ou não de solvente (funcionalidade nula). Nos modelos estudados (I e II) não existem restrições ao número de ligações que cada sítio pode estabelecer (entre 0 e 4 na rede quadrada). No entanto um sítio só estabelece quatro ligações quando as trajectórias de dois agentes iniciadores se encontram num mesmo sítio. Assim a maioria das intersecções das trajectórias dá origem a sítios com 3 ligações ocupadas. Pode então supor-se que a dinâmica dos modelos estudados está próxima da do modelo de gelificação no caso em que cada sítio da rede está ocupado por um monómero de funcionalidade 3. Todavia a correspondência só poderia ser obtida com o modelo II onde se faz uma interpretação para a conectividade dos sítios diferente da do modelo I (interpretação por ligações). Como se verá, no modelo II isotrópico não se observa a formação de um agregado infinito, gel, seja qual for a concen-

tração de agentes iniciadores o que o torna desinteressante para o estudo de gelificação. A versão anisotrópica deste modelo poderá ter propriedades diferentes.

O modelo de Nishiuma corresponde directamente ao modelo II com a diferença de o movimento do agente iniciador evitar a intersecção com a sua própria trajectória. Esta condição não impede o encurralamento ("trapping") do agente iniciador na sua própria trajectória. A possibilidade de se obter um agregado infinito é determinada apenas pela possibilidade de intersecção de trajectórias de diferentes agentes iniciadores. Portanto as propriedades do modelo II e do modelo de Nishiuma não devem ser distintas não se observando, em qualquer caso, a formação de um agregado infinito em sistemas de tamanho suficientemente grande.

1.8 A tese

No próximo capítulo da tese apresentam-se alguns resultados de teoria de percolação que serão importantes na análise dos resultados obtidos. Em particular discute-se a teoria de escalonamento crítico em sistemas finitos que permite obter numericamente expoentes críticos e parâmetros críticos. No terceiro capítulo apresentam-se resultados para o estudo do modelo I, casos I-A e I-B, os resultados preliminares do modelo II e discutem-se os resultados obtidos para ambos os modelos. No quarto capítulo apresentam-se os algoritmos usados e os resultados obtidos para as dimensões fractais de agregados. Finalmente no quinto capítulo apresentam-se as conclusões e sumariam-se os principais resultados obtidos.

Capítulo 2

Teoria da percolação

O conceito de *percolação* foi introduzido pela primeira vez por Flory e por Stockmayer [29][34][35] nos seus estudos de modelos de gelificação. O termo percolação foi sugerido em 1957 por Broadbent e Hammersley enquanto estudavam a propagação de fluídos em meios porosos [36] introduzindo também importantes conceitos geométricos e probabilísticos. Com o desenvolvimento da teoria das transições de fase, nomeadamente com o aparecimento das expansões em série por Domb [37, 38], o grupo de renormalização por Wilson, Fisher e Kadanoff [4] e o conceito de dimensão fractal por Mandelbrot [9], tornaram-se disponíveis ferramentas cada vez mais poderosas que aliadas ao enorme desenvolvimento dos computadores, contribuíram de forma importante para o conhecimento actual sobre o fenómeno da percolação.

Neste capítulo pretende-se fazer um apanhado dos conceitos que estão na base da teoria da percolação bem como obter uma série de resultados que permitirão o tratamento dos dados obtidos numericamente.

2.1 A percolação como fenómeno crítico

A percolação representa um modelo simplista de um sistema desordenado. Numa rede, num espaço de dimensão d , cada sítio considera-se ocupado com probabilidade q e cada ligação ocupada com probabilidade p . Os significados de ocupado e vazio podem ser vários dependendo da situação à qual o modelo percolativo é aplicado. Por exemplo, os sítios ocupados podem significar superconductividade e os vazios condução normal, associando-se assim uma transição *normal-supercondutor* à transição de percolação[39]. Dois sítios vizinhos próximos ocupados pertencem a um mesmo agregado se a ligação entre ele estiver ocupada. Interessa considerar dois casos limites: 1) $p = 1$ e q arbitrário designado por *percolação por sítios* 2) $q = 1$ e p arbitrário designa-

do por *percolação por ligações*. Para valores de q e p pequenos não existe um agregado infinito no sistema. Numa amostra finita de lado L isto significa que a probabilidade de encontrar um agregado que ligue as extremidades da amostra é pequena e aproxima-se de zero à medida que L cresce. Por outro lado para valores $p > p^*(q)$ temos uma probabilidade finita de encontrar um agregado que una as extremidades da amostra. Por exemplo, se às ligações ocupadas (em percolação por ligações) associarmos uma condutividade eléctrica σ e a uma ligação desocupada uma condutividade nula, aplicando uma diferença de potencial eléctrico entre as duas extremidades do sistema, medimos uma corrente eléctrica não nula para $p > p^*(1)$ – a condutividade macroscópica do sistema passa de zero a um valor não nulo à medida que p ultrapassa o valor crítico $p^*(1)$.

Tome-se agora em consideração uma transição de fase no equilíbrio como a transição para-ferromagnética caracterizada pela existência de uma temperatura crítica T_c que separa duas fases de um sistema, uma desordenada, paramagnética e uma ordenada, ferromagnética. A temperaturas baixas alguns materiais exibem uma magnetização $m > 0$ sem que lhe seja aplicado qualquer campo externo. À medida que a temperatura aumenta essa magnetização m decresce de forma contínua até que à temperatura T_c se anula. Para temperaturas superiores a T_c a magnetização m é igual a zero[40]. Este comportamento deve-se à composição dos materiais magnéticos que são formados por momentos magnéticos localizados (spins). A energia das interacções entre os momentos magnéticos favorece a existência de um sistema ordenado (“*spins alinhados*”) enquanto que a entropia favorece a existência de um sistema desordenado em que os spins estão aleatoriamente orientados. A baixas temperaturas, a interacção entre spins domina o sistema e as correlações entre os momentos magnéticos tornam-se de longo alcance traduzindo-se numa magnetização espontânea diferente de zero. Com o aumento da temperatura, m vai decrescendo até que junto da criticalidade apresenta um comportamento, $m \sim (T - T_c)^\beta$. Acima da temperatura crítica T_c , a entropia domina o sistema e apenas existem pequenos agregados de spins temporariamente alinhados, conduzindo assim, devido à arbitrariedade da orientação do spin, à existência de uma fase paramagnética, i.e., com magnetização nula. Dado o comportamento de m na caracterização da existência ou não de ordem no sistema, esta quantidade pode ser usada como *parâmetro de ordem*.

Fazendo uma analogia entre esta transição de fase no equilíbrio e a percolação, facilmente se pode constatar que a probabilidade q (em percolação por sítios, por exemplo) tem o mesmo papel da temperatura. Também na transição de fase de percolação as correlações de longo alcance são importantes e as quantidades observáveis são descritas por leis de potência junto da criticalidade[39]. Geralmente a quantidade q (ou p) depende directamente

de uma outra quantidade x que pode ser manipulada conduzindo assim a alterações no comportamento do sistema. Desta forma tal como nos modelos de gelificação[12], que utilizam a fracção de ligações ocupadas em vez do tempo como parâmetros, a quantidade x pode também ser utilizada.

Como foi referido anteriormente os sistemas percolativos caracterizam-se pela existência de (pelo menos) um agregado “infinito” acima de um dado valor x^* e a existência de apenas agregados de tamanho finito abaixo desse valor. Desta forma, devido à transição ser caracterizada pelas propriedades geométricas dos agregados, a transição de fase de percolação representa uma *transição de fase geométrica* [39]. Uma quantidade importante é a probabilidade P_∞ (ou P_{Inf}) de um sítio pertencer a um agregado infinito. Para $x < x^*$ apenas existem agregados finitos, logo $P_\infty = 0$. Para $x > x^*$ o sistema apresenta (pelo menos) um agregado infinito e assim $P_\infty \neq 0$ comportando-se esta quantidade de forma semelhante à magnetização abaixo de T_c ,

$$P_\infty \sim (x - x^*)^\beta \quad (2.1)$$

Tal como a magnetização, P_∞ descreve a existência de ordem no sistema podendo ser identificado como o parâmetro de ordem.

O tamanho linear dos agregados finitos, quer acima quer abaixo de x^* , é caracterizado pelo *comprimento de correlação* ξ que se define como a distância média entre dois sítios que pertencem ao mesmo agregado finito. O comprimento de correlação comporta-se junto de x^* como,

$$\xi \sim |x - x^*|^{-\nu} \quad (2.2)$$

em que o expoente é o mesmo acima e abaixo da criticalidade.

Um comportamento semelhante ao de ξ (divergente) é apresentado pelo número médio de sítios pertencentes a um agregado finito (massa média dos agregados finitos) também designado por *susceptibilidade* χ ,

$$\chi \sim C_\pm |x - x^*|^{-\gamma}. \quad (2.3)$$

Esta grandeza apresenta constantes de proporcionalidade diferentes acima (C_+) e abaixo (C_-) da criticalidade sendo a sua razão $\mathcal{R} = \frac{C_-}{C_+}$ uma grandeza com interesse em ser determinada uma vez que permite distinguir classes de universalidade (veja-se a utilização desta quantidade em modelos de gelificação [12]).

O comportamento crítico de P_∞ , ξ e χ é descrito pelos respectivos expoentes β , ν e γ denominados de *expoentes críticos*. Os seus valores caracterizam uma classe de universalidade e são independentes de detalhes estruturais da rede (e.g., se a rede é quadrada ou triangular) ou do tipo de percolação.

Para além dos expoentes críticos apresentados anteriormente, existem outros expoentes que descrevem o comportamento crítico da distribuição do tamanho dos agregados. Como se mostrará mais adiante (secção 2.4) a existência de relações entre os vários expoentes leva a que seja necessário conhecer apenas dois deles.

2.2 Propriedades estruturais da percolação

2.2.1 Conceito de dimensão fractal na percolação

A estrutura dos agregados que se formam na percolação (próximo do ponto crítico) pode ser descrita recorrendo ao conceito de dimensão fractal[41]. Tome-se como exemplo o agregado percolativo que se mostra na figura.

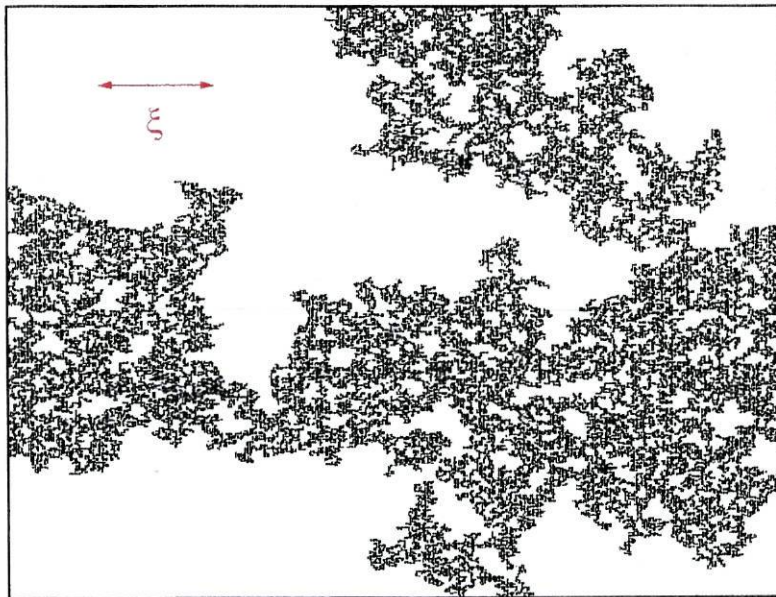


Figura 2.1: Representação de um agregado percolativo para uma rede 512×512 . $\xi = 74.6$

O agregado percolativo crítico é estatisticamente auto-semelhante [42] e a sua massa M varia com o tamanho, L , como,

$$M \propto L^{d_f},$$

onde d_f é a denominada *dimensão fractal*. A dimensão fractal descreve também o modo como a massa (média) de um agregado, $M(r)$, contida numa hiper-esfera de raio r escala com r (também denominado por *distância aérea*, Euclideana). Para $x > x^*$, o agregado percolativo tem um comportamento fractal para distâncias inferiores ao comprimento de correlação, ξ . Para distâncias maiores que ξ o agregado assemelha-se a um sistema homogêneo composto por inúmeras células de tamanho ξ . A quantidade $M(r)$ mostra um cruzamento (crossover) entre dois comportamentos,

$$M(r) \sim \begin{cases} r^{d_f}, & r < \xi \\ r^d, & r > \xi \end{cases} \quad (2.4)$$

Assim, a probabilidade de um sítio, que se encontra no interior de uma hiper-esfera de raio r menor que ξ , pertencer ao agregado percolativo pode ser dada pelo quociente entre o número de sítios que pertencem ao agregado percolativo e o número total de sítios existentes no interior da hiper-esfera,

$$P_\infty \simeq \frac{r^{d_f}}{r^d}, \quad r < \xi. \quad (2.5)$$

Tomando $r = a\xi$ em que $a < 1$, tem-se,

$$P_\infty \simeq \frac{\xi^{d_f}}{\xi^d}. \quad (2.6)$$

Utilizando as equações (2.2) e (2.1),

$$(x - x^*)^\beta \sim |x - x^*|^{\nu(d-d_f)} \quad (2.7)$$

obtem-se,

$$d_f = d - \frac{\beta}{\nu}. \quad (2.8)$$

Esta expressão mostra que também a dimensão fractal do agregado percolativo caracteriza a classe de universalidade, pois pode exprimir-se em termos de expoentes que definem a classe de universalidade do modelo, β , ν , e a dimensão do sistema.

2.2.2 Subestruturas fractais

O "backbone" e as suas subestruturas

Como foi referido, e se pode verificar nas figuras 2.1 e 4.1 o agregado percolativo apresenta uma estrutura complexa composta por várias subestruturas

que são também descritas por dimensões fractais[39, 42]. Considere-se que se aplica uma diferença de potencial às extremidades do agregado infinito. O *backbone* do agregado é definido como o conjunto dos sítios(ou ligações) que transportam corrente eléctrica. Esta subestrutura é caracterizada por d_f^B , que é a denominada *dimensão fractal do backbone* e que representa a forma como a massa $M^B(r)$ do backbone contida numa hiper-esfera de raio r escala com r ,

$$M^B(r) \sim r^{d_f^B}. \quad (2.9)$$

Não é conhecida qualquer relação entre d_f^B e os expoentes críticos semelhante à conhecida para d_f [8]. O complementar do backbone, ou seja, as partes do agregado percolativo que não conduzem corrente, estão ligadas ao backbone apenas por um sítio e são designadas por *dangling ends*.

No interior do backbone podem ainda definir-se subestruturas tais como o conjunto das *redbonds* que são as ligações que transportam toda a corrente e os *blobs* que são as partes do backbone que não pertencem às "red bonds". O valor de d_f^B é, na percolação, inferior ao da dimensão fractal, d_f o que reflecte o facto de a maior parte da massa dos agregados percolativos se encontrar nos "dangling ends". Uma outra subestrutura é o *elasticbackbone* definido como o conjunto de todos os caminhos mais curtos entre dois sítios situados em extremidades opostas da amostra. Esta subestrutura apresenta também um comportamento fractal caracterizado pela dimensão fractal d_f^E .

Para além do backbone podem também definir-se outras subestruturas como o *perímetro externo* (ou *hull*). O perímetro externo é constituído pelos sítios do agregado percolativo que são adjacentes a sítios vazios que se encontram ligados às extremidades da amostra por um caminho de sítios vazios. O perímetro externo tem um comportamento fractal caracterizado pela dimensão fractal d_h .

A distância química ℓ

Um outro conceito importante na descrição das propriedades dos fractais é a *distância química*, ℓ , entre dois sítios pertencentes a um fractal (que no caso em estudo é o agregado percolativo)[43]. Por distância química entende-se como a distância percorrida ao longo do caminho mais curto entre dois sítios pertencentes ao agregado.

Como se viu, a dimensão fractal d_f caracteriza o modo como a massa do fractal depende da distância aérea, r . Introduz-se agora a *dimensão química* d_ℓ que determina a forma como a massa depende da distância química ℓ ,

$$M(\ell) \sim \ell^{d_\ell} \quad (2.10)$$

Usando as equações (2.4) e (2.10) obtém-se o modo como a distância química depende da distância Euclidiana,

$$\ell \sim r^{\frac{d_f}{d_\ell}}, \quad (2.11)$$

onde se identifica

$$d_{\min} = \frac{d_f}{d_\ell}. \quad (2.12)$$

como o expoente que relaciona as duas distâncias. Como intuitivamente se pode perceber, a distância química será sempre maior ou igual que a distância Euclidiana (veja-se a figura 2.2), o que implica $d_{\min} \geq 1$.

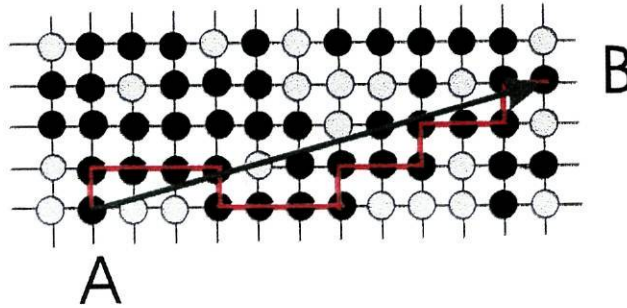


Figura 2.2: Representação da distância aérea (a verde) e a distância química (a vermelho) entre dois sítios pertencentes a um mesmo agregado.

2.3 Estatística dos agregados

Uma das grandezas mais importantes na caracterização do sistema é a probabilidade por sítio de um dado sítio pertencer a um agregado de tamanho s para um dado valor do parâmetro x , $n_s(x)$. Podem exprimir-se em termos desta quantidade outras quantidades anteriormente definidas como P_∞ e χ e ainda podem obter-se relações entre expoentes. Nesta secção omite-se em certas ocasiões a dependência das quantidades na variável x (e no tamanho do sistema) para permitir uma notação mais leve.

2.3.1 A quantidade $n_s(x)$

Comece-se por demonstrar que a quantidade $n_s(x)$ fornece também o número de agregados de tamanho s por sítio da rede.

Podemos definir-se uma variável σ_i que toma o valor 1 se o sítio i pertence a um agregado de tamanho s e 0 caso isso não aconteça. O número médio de agregados de tamanho s , \tilde{N}_s , será então dado por,

$$\tilde{N}_s = \sum_i \frac{\langle \sigma_i \rangle}{s} = \sum_i \frac{1 \times P(C_s) + 0 \times P(\bar{C}_s)}{s} = \sum_i n_s = L^d n_s, \quad (2.13)$$

em que $P(C_s)$ representa a probabilidade de um sítio pertencer a um agregado de tamanho s , i.e., $P(C_s) = s \cdot n_s$ e $P(\bar{C}_s)$ a probabilidade do acontecimento complementar. Como facilmente se pode constatar dividindo \tilde{N}_s pelo número de sítios da rede obtém-se n_s .

De uma forma genérica, para a percolação por sítios, n_s será dado pelo produto entre q^s e $(1-q)^t$ em que t representa o perímetro do agregado. Como *perímetro* entende-se o conjunto dos sítios vazios que são primeiros vizinhos de sítios ocupados pertencentes ao agregado percolativo. A uma dimensão ($d=1$), apenas existe uma maneira de formar um agregado de tamanho s , o que já não sucede para dimensões superiores ou iguais a dois em que um agregado pode ter diversas formas (configurações, denominadas na teoria da percolação por "*lattice animals*" [8]). Para cada forma do agregado podemos ter perímetros diferentes. Deste modo n_s é obtido através da expressão

$$n_s = \sum_t g_{s,t} q^s (1-q)^t, \quad (2.14)$$

na qual se introduz a quantidade $g_{s,t}$ que consiste no número de configurações possíveis para um agregado de tamanho s com um perímetro igual a t . Por exemplo, numa rede a duas dimensões um agregado de tamanho 3 pode ter 4 configurações com perímetro igual a 7 ($g_{3,7} = 4$), que corresponde a situações em que os 3 sítios fazem um ângulo recto, e 2 configurações com perímetro igual a 8 correspondentes a situações em que os 3 sítios estão em linha ($g_{3,8} = 2$) [8].

Com o objectivo de encontrar uma lei de escala para n_s , considere-se um sistema para o qual (além dos sistemas unidimensionais) o problema da percolação pode ser resolvido exactamente e que é a *árvore de Cayley*, ou *rede de Bethe* [8, 44, 45]. A árvore de Cayley é uma estrutura sem "ciclos" e é gerada da seguinte forma: Na primeira geração da árvore emanam de um sítio z ligações para z sítios vizinhos. De cada um destes sítios emanam $z-1$ ligações adicionais que geram um total de $z(z-1)$ sítios na segunda

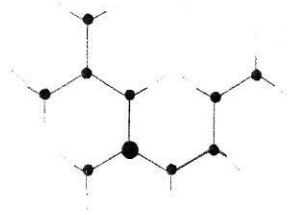


Figura 2.3: Representação de um árvore de Cayley com $z = 3$.

geração. O processo é iterado indefinidamente formando-se uma árvore de Cayley infinita em que de cada sítio nascem z ramos.

Ao contrário do que acontece nas redes quadradas, na árvore de Cayley existe apenas uma relação unívoca entre s e t . Um sítio tem um perímetro de z sítios e um agregado de dois sítios tem um perímetro de $z + (z - 2)$ sítios. Assim, genericamente, um agregado de tamanho s tem mais $z - 2$ sítios no perímetro que um agregado de $s - 1$ sítios. Representando o número de sítios do perímetro de um agregado de tamanho s por $t(s)$, tem-se,

$$t(s) = z + (s - 1)(z - 2) \quad (2.15)$$

Por conseguinte, para a árvore de Cayley a equação (2.14) reduz-se a:

$$n_s = g_s q^s (1 - q)^{2+(z-2)s} \quad (2.16)$$

onde g_s representa o número de configurações para um agregado com s sítios.

O valor de q^* para a árvore de Cayley pode ser obtido considerando o número médio de sítios ocupados na geração l que se encontram ligados a um sítio ocupado na origem, $g(l)$ [39]. Esta quantidade é dada por $g(l) = z(z - 1)^{l-1} q^l$ onde q^l é a probabilidade de a origem estar ligada a um dos sítios da geração l e $z(z - 1)^{l-1}$ representa o número de sítios na geração l . O valor do parâmetro crítico é determinado pelo valor de q para o qual $g(l)$ diverge quando l vai para infinito, isto é, $q^* = \frac{1}{z-1}$. A quantidade $g(l)$ permite também obter imediatamente a susceptibilidade χ , para $q < q^*$, a partir de,

$$\chi = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} g(l) \sim (q^* - q)^{-1}, \quad (2.17)$$

a que corresponde um expoente $\gamma = 1$ para a árvore de Cayley.

Calcula-se agora a razão $\frac{n_s(q)}{n_s(q^*)}$,

$$\frac{n_s(q)}{n_s(q^*)} = \left(\frac{1-q}{1-q^*} \right)^2 \left[\frac{q}{q^*} \left(\frac{1-q}{1-q^*} \right)^{z-2} \right]^s \quad (2.18)$$

Assim, expandindo em série de Taylor $\left(\frac{1-q}{1-q^*} \right)^{z-2}$ em torno de q^* até termos de primeira ordem em $\Delta = q - q^*$ tem-se [39, 8],

$$\frac{q}{q^*} \left(\frac{1-q}{1-q^*} \right)^{z-2} \simeq 1 - (z-1)^2 \Delta^2 \approx \exp(-c). \quad (2.19)$$

com $c \sim \Delta^2$. Deste modo,

$$n_s(q) = n_s(q^*) F_s(q) \quad (2.20)$$

onde $F_s(q) = \left(1 - \frac{\Delta}{1-q^*}\right)^2 \exp(-cs)$. Esta função decai para agregados de grande tamanho como $F_s(q) = \exp(-cs)$. Desta forma, junto de q^* ou do valor crítico da variável x da qual q^* é função, $F_s(x)$ depende de s e de x na forma, $(x - x^*)^2 s$ ou $(x - x^*) s^{1/2}$. No caso geral, para percolação numa rede a d dimensões, $F_s(x)$ é uma função de $(x - x^*) s^\sigma$. Portanto para a árvore de Cayley o expoente σ vale $1/2$. Exactamente na criticalidade $n_s(x^*)$ decai com s como uma lei de potência [46],

$$n_s(x^*) \sim s^{-\tau}. \quad (2.21)$$

Pode verificar-se que esta expressão é válida para qualquer dimensão e tipo de rede [8].

A forma como varia n_s será finalmente dada por,

$$n_s(x) = s^{-\tau} f_s((x - x^*) s^\sigma) \quad (2.22)$$

2.3.2 Relações entre P_∞ , ξ , χ e n_s

Como foi dito, na pág. 15, para $x < x^*$ apenas existem agregados finitos o que implica $P_\infty = 0$ e conseqüentemente,

$$\sum_s s.n_s = q(x). \quad (2.23)$$

Acima de x^* existe sempre um agregado percolativo transformando-se a expressão anterior em,

$$P_\infty + \sum_s s.n_s = q(x) \quad (2.24)$$

que traduz o facto de um sítio ocupado ou pertencer a um dos agregados finitos ou pertencer ao agregado infinito. Anteriormente (sec. 2.1, pág. 15), definiu-se a quantidade χ como o tamanho médio dos agregados finitos. Esta quantidade pode ser calculada através da expressão:

$$\chi = \sum_s s.w_s \quad (2.25)$$

onde w_s representa a probabilidade condicional de um sítio pertencer a um agregado finito de tamanho s dado pertencer a um qualquer agregado finito. Uma vez que a probabilidade de um sítio pertencer a um agregado de tamanho s , é $s.n_s$ a fórmula de Bayes para as probabilidades condicionadas fornece,

$$w_s = \frac{s.n_s}{\sum_s s.n_s} \quad (2.26)$$

onde $\sum_s s.n_s$ é a probabilidade de pertencer a um agregado finito. Substituindo w_s na equação (2.25) tem-se,

$$\chi = \sum_s s \cdot \frac{s.n_s}{\sum_s s.n_s} \quad (2.27)$$

Para uma rede de dimensão d arbitrária a quantidade correspondente à quantidade $g(l)$ anteriormente definida para a árvore de Cayley é a *função de correlação* ou *função de conectividade de pares*, $g(r)$. Esta quantidade representa o número médio de sítios a uma distância r de um dado sítio que pertence ao mesmo agregado. Se $n(r)$ fôr o numero de sítios da rede à distância r de um sítio, $g'(r) = g(r)/n(r)$ é a probabilidade de se encontrar um sítio ocupado a uma distância r de um sítio ocupado na origem e de ambos pertencerem ao mesmo agregado. A quantidade $g'(r) - P_\infty^2$ diminui exponencialmente à medida que r tende para infinito, abaixo e acima da criticalidade, com um comprimento característico igual a ξ [8],

$$g'(r) - P_\infty^2 \sim \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right), \quad r \rightarrow \infty. \quad (2.28)$$

Note-se que para distâncias grandes dois sítios estão ligados se ambos pertencerem ao agregado infinito. Para uma rede unidimensional tem-se, $g(r) = 2q^r$ e $g'(r) = q^r$. Neste caso $P_\infty = 0$ para qualquer $q < 1$. Se impusermos, na definição de $g(r)$ e de $g'(r)$, a restrição de o sítio na origem pertencer à um agregado finito então não é necessário incluir a subtração de P_∞ na equação (2.28). Adota-se esta definição no resto da tese.

A partir de $g(r)$ pode calcular-se o número médio de sítios aos quais se encontra ligado um sítio pertencente a um agregado finito. Este valor é dado por $\sum_r g(r)$ em que o valor de r percorre todos os valores entre $1 \leq r \leq \infty$. Assim a susceptibilidade, para além de ser obtida pela equação (2.27), pode ser calculada por $\chi = 1 + \sum_r g(r)$, verificando-se a igualdade $\sum_s s n_s \sum_r g(r) = \sum_s s^2 \cdot n_s$.

Usando a definição do comprimento de correlação ξ (sec.2.1 pág. 15) este pode ser escrito à custa de $g(r)$ como,

$$\xi^2 = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r^2 g(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} g(r)}. \quad (2.29)$$

Neste momento é útil definir o *raio de giração*, R_s^2 , cujo quadrado representa a média do quadrado da distância média entre todos os pares de um agregado de tamanho s e que é calculado pela seguinte expressão,

$$R_s^2 = \frac{2}{s(s-1)} \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^i (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \quad (2.30)$$

$$R_s^2 \sim \frac{2}{s^2} \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^i (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 = \frac{1}{s^2} \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2. \quad (2.31)$$

Na equação (2.30) $\frac{s(s-1)}{2}$ representa o número de pares de sítios no agregado. Sob o ponto de vista de aplicação esta expressão pode transformar-se numa outra, tendo em atenção que $\vec{r}_{cm} = \sum_{i=1}^s \frac{\vec{r}_i}{s}$ e que $s = \sum_{i=1}^s 1$,

$$R_s^2 = \frac{1}{s^2} \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s (\vec{r}_i^2 - 2\vec{r}_i \vec{r}_j + \vec{r}_j^2) = \frac{2}{s} \sum_{i=1}^s (\vec{r}_i^2 - \vec{r}_i \vec{r}_{cm}) = \quad (2.32)$$

$$= \frac{2}{s} \sum_{i=1}^s (\vec{r}_i^2 - 2\vec{r}_i \vec{r}_{cm} + \vec{r}_i \vec{r}_{cm}) = \quad (2.33)$$

$$= \frac{2}{s} \left(\sum_{i=1}^s \vec{r}_i^2 - 2 \sum_{i=1}^s \vec{r}_i \vec{r}_{cm} + \sum_{i=1}^s \vec{r}_i \vec{r}_{cm} \right) = \frac{2}{s} \sum_{i=1}^s (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm})^2 \quad (2.34)$$

Devido à diferente forma temos agregados com um mesmo tamanho, s , e diferentes valores de R_s . Assim toma-se R_s como a média sobre os vários

agregados de tamanho s . Calcula-se o quadrado do comprimento de correlação a partir de,

$$\xi^2 = \frac{\sum_s R_s^2 s^2 n_s}{\sum_s s^2 n_s}. \quad (2.35)$$

Nesta expressão, o factor s^2 é proporcional ao número de pares de sítios num agregado de tamanho s e $L^d n_s$ representa o número médio de agregados de tamanho s . Portanto, $\frac{s^2 n_s}{\sum_s s^2 n_s}$ representa a fracção do número total de pares de sítios pertencentes a um mesmo agregado que se encontram em agregados de tamanho s . Assim, no cálculo do comprimento de correlação dá-se igual peso estatístico a todos os pares de sítios pertencentes a um mesmo agregado.

2.4 Relações entre expoentes e relação de hiperescala

Tal como foi indicado na secção 2.3.1, $n_s(x)$ tem, para valores de variável x próximas de x^* e para agregados grandes, um comportamento do tipo:

$$n_s(x) \sim n_s(x^*) f_s \left(|x - x^*|^{1/\sigma} s \right), \quad (2.36)$$

com $f_s(y) = \exp(-y)$.

Perto da criticalidade a maior contribuição para o cálculo do comprimento de correlação será dos agregados de grandes dimensões (porém finitos) que apresentam um comportamento fractal, i.e., $R_s \sim s^{1/d_f}$. Substituindo R_s tem-se:

$$\xi^2 \sim \frac{\sum_s s^{2/d_f + 2 - \tau} f_s \left(|x - x^*|^{1/\sigma} s \right)}{\sum_s s^{2 - \tau} f_s \left(|x - x^*|^{1/\sigma} s \right)}. \quad (2.37)$$

Fazendo a mudança de variável $y = |x - x^*|^{1/\sigma} s$ e garantindo que $2 - \tau > -1$ de modo a que as integrações não sejam feitas sobre integrandos singulares tem-se no limite $x \rightarrow x^*$ ([8], pág. 38).

$$\xi^2 \sim |x - x^*|^{-2/(\sigma d_f)} \frac{\int_0^\infty y^{2/d_f + 2 - \tau} f_s(y) dy}{\int_0^\infty y^{2 - \tau} f_s(y) dy} \sim |x - x^*|^{-2/(\sigma d_f)} \quad (2.38)$$

obtendo-se a relação:

$$\nu = \frac{1}{d_f \sigma} \quad (2.39)$$

O argumento y na função (de escala) $f_s(y)$ pode ser escrito como $y = s/\xi^{d_f}$ e a expressão (2.36) transforma-se em,

$$n_s(x) \sim s^{-\tau} f_s(s/\xi^{d_f}). \quad (2.40)$$

Relações entre os vários expoentes podem ser obtidos a partir dos momentos de ordem k , definidos como:

$$M_k = \sum_s s^k n_s(x) \sim \sum_s s^{k-\tau} f_s(s/\xi^{d_f}), \quad (2.41)$$

em que o primeiro momento corresponde a P_∞ (equação (2.24)) e o segundo momento à susceptibilidade χ (equação (2.27)). Esta soma pode ser transformada num integral desde que $k - \tau > -1$, garantindo assim que o integral é feito sobre integrandos não singulares. Extendendo o limite inferior de integração a zero obtém-se com a mudança de variável, $z = \frac{s}{\xi^{d_f}}$,

$$M_k = \int_1^\infty s^{k-\tau} f_s(s/\xi^{d_f}) ds \sim \xi^{d_f(k-\tau+1)} \int_{\xi^{-d_f}}^\infty z^{k-\tau} f(z) dz \approx \xi^{d_f(k-\tau+1)} \int_0^\infty z^{k-\tau} f(z) dz.$$

Utilizando as equações (2.38) e (2.2) obtém-se,

$$M_k \sim \xi^{d_f(k-\tau+1)} \sim |x - x^*|^{(\tau-1-k)/\sigma} \quad (2.42)$$

que é um resultado válido para qualquer $k \geq 0$ ¹.

A equação (2.42) permite identificar os expoentes,

$$\beta = \frac{\tau - 2}{\sigma} \quad (2.43)$$

$$\gamma = \frac{3 - \tau}{\sigma}. \quad (2.44)$$

Usando a equação (2.43) na equação (2.8) verifica-se,

$$d\nu = 2\beta + \gamma \quad (2.45)$$

conhecida por *relação de hiperescala*. Esta relação deixa de ser válida para dimensões do espaço superiores à dimensão crítica superior, d_c , (dimensão a

¹Para os casos em que $k - \tau \leq -1$ recorre-se a derivação de ordem n do momento de ordem k em relação a ξ^{-d_f} , onde n é o primeiro inteiro maior que $\tau - k - 1$. Desta forma o integrando da expressão torna-se não singular. Fazendo a integração da derivada obtém-se a equação (2.42) (ver [39], pág. 85) para o termo dominante na criticalidade.

partir da qual são válidas as teorias de campo médio e os expoentes críticos se tornam independentes da dimensão euclidiana do espaço). Os resultados para a árvore de Cayley anteriormente obtidos, $\sigma = 1/2$ e $\gamma = 1$, são expoentes de campo médio. A partir destes dois expoentes e das relações anteriores podem-se obter, $\beta = 1/2$, $\tau = 5/2$. O expoente ν de campo médio não é obtido directamente de $\xi_l^2 = \sum_l l^2 g(l) / \sum_l g(l) \sim (q^* - q)^{-2}$ uma vez que na árvore de Cayley a variável l não é uma distância Euclidiana, mas sim uma distância química. O argumento para relacionar a distância química com a distância Euclidiana[39] em sistemas de dimensão superior à dimensão crítica consiste em considerar que os agregados correspondem a trajectórias de "Random Walks simples", para os quais $r^2 \sim l$, onde r é a distância Euclidiana entre o ponto inicial e final da trajectória e l o número de passos. Temos então, $\xi = \xi_l^{1/2}$ e $\nu = \frac{1}{2}$. Portanto, a relação de hiper-escala deixa de ser válida para redes de dimensão superior a $d_c = 6$.

Substituindo d através da relação de hiperescala na equação (2.8) tem-se uma fórmula simples para a obtenção da dimensão fractal a partir de medições de $\frac{\beta}{\nu}$ e $\frac{\gamma}{\nu}$:

$$d_f = \frac{\beta + \gamma}{\nu}. \quad (2.46)$$

2.5 Leis de escala para sistemas finitos

Até agora, todos os resultados apresentados assumem que o sistema em estudo é infinito. Porém, nos cálculos numéricos consideram-se sistemas finitos. A forma como o comportamento crítico das quantidades observáveis depende do tamanho da rede é dada pela teoria de escalonamento em sistemas finitos (*finite-size scaling, FSS*)[8].

O único comprimento característico no sistema infinito é o comprimento de correlação. Num sistema finito, o tamanho linear do sistema, L , introduz uma outra escala de comprimento. São de esperar dois comportamentos diferentes para comprimentos do sistema superiores e comprimentos do sistema inferiores ao comprimento de correlação observando-se *fenómenos de crossover* entre estes dois comportamentos.

Considerando P_∞ se L for superior a ξ o sistema comporta-se como se fosse infinito verificando-se a lei de potência (2.1); se o sistema apresentar um tamanho inferior ao comprimento de correlação, o número de sítios ocupados pertencentes ao agregado percolativo é da ordem de L^{d_f} e P_∞ será da ordem de L^{d_f-d} . A razão entre o tamanho do sistema e o comprimento de correlação é a variável que determina o regime em que o sistema se encontra. Assim,

pode construir-se a seguinte função:

$$P_\infty \sim (x - x^*)^\beta F(L/\xi) = \xi^{-\beta/\nu} F(L/\xi), \quad (2.47)$$

com

$$F(x) \sim \begin{cases} x^{d_f-d}, & x < 1 \\ \text{const.}, & x > 1 \end{cases} \quad (2.48)$$

Esta expressão pode escrever-se de outra forma dividindo e multiplicando por $L^{-\beta/\nu}$,

$$P_\infty \sim L^{-\beta/\nu} J(L/\xi) \quad (2.49)$$

com $J(x) = x^{\beta/\nu} F(x)$. A equação (2.49) pode ainda ser reescrita na forma,

$$P_\infty \sim L^{-\beta/\nu} \Pi((x - x^*)L^{1/\nu}). \quad (2.50)$$

Da mesma forma para χ , pode propôr-se a seguinte lei de escala:

$$\chi \sim L^{\gamma/\nu} \Xi(|x - x^*|L^{1/\nu}). \quad (2.51)$$

Se fôr feita uma representação $\log - \log$ de $\chi L^{-\gamma/\nu}$ em função de $|x - x^*|L^{1/\nu}$ obter-se-ão duas curvas, uma abaixo e uma acima de x^* . Estas curvas tornam-se rectas paralelas com declive $-\gamma$ para $|x - x^*|L^{1/\nu}$ grande e a distância entre as rectas medida na direcção $\chi L^{-\gamma/\nu}$ é o logaritmo da razão \mathcal{R} entre as constantes de proporcionalidade de χ .

Destas leis de escala resulta um método numérico para determinar os expoentes críticos. Considere-se uma quantidade Y que apresenta o comportamento $Y \sim (x - x^*)^{-y}$ num sistema infinito. Se calcularmos o valor de Y para $x = x^*$, na criticalidade, temos o comportamento $Y \sim L^{y/\nu}$. Considerando sistemas de diferentes tamanhos obtemos a razão entre expoentes, y/ν .

Para efectuar esse cálculo existe ainda um problema a resolver: a determinação de x^* para um sistema infinito bem como a determinação do expoente ν .

Determinação de x^* e ν .

Defina-se $R(x, L)$ como a probabilidade de um sistema de lado L conter um agregado infinito (percolar) quando o parâmetro do modelo apresenta um valor x . Esta função comporta-se para um sistema infinito como:

$$R = \begin{cases} 1 & \Leftarrow x \geq x^* \\ 0 & \Leftarrow x < x^* \end{cases} \quad (2.52)$$

Este comportamento corresponde a um expoente crítico nulo[8]. A correspondente lei de escala em sistema finito tem a forma,

$$R \sim \Phi((x - x^*)L^{1/\nu}) \quad (2.53)$$

em que os valores de Φ variam entre 0 (antes da criticalidade) e 1 (após da criticalidade).

Calcule-se a derivada da função R relativamente a x , $\frac{dR(x,L)}{dx}$. Usando a equação anterior esta quantidade vem dada por,

$$\frac{dR(x,L)}{dx} \sim L^{1/\nu} \Phi'((x - x^*)L^{1/\nu}) \quad (2.54)$$

que se aproxima da função δ -Dirac centrada em x^* para sistemas infinitos. Pode-se agora calcular o valor médio de x a partir do qual se obtém um agregado percolativo para uma rede de comprimento L ,

$$\tilde{x} = \int_{x_-}^{x_+} x \frac{dR(x,L)}{dx} dx. \quad (2.55)$$

Fazendo a mudança de variável $z = (x - x^*)L^{1/\nu}$ e extendendo os limites de integração a toda a recta real chega-se a

$$\tilde{x} - x^* \propto L^{-1/\nu} \quad (2.56)$$

com a constante de proporcionalidade a valer $\int_{-\infty}^{+\infty} z \Phi'(z) dz$.

Tem-se assim uma maneira de calcular x^* e ν . Faz-se uma representação de \tilde{x} em função de $L^{-1/\nu}$ para vários valores de ν escolhendo aquele que permite a obtenção da melhor linha recta para grandes comprimentos. O valor de x^* é, obviamente, a ordenada na origem.

A equação (2.56) não é apenas válida para a quantidade \tilde{x} . Os valores de x que correspondem aos máximos de χ , ξ , $\frac{dP_\infty}{dx}$ e $\frac{dR(x,L)}{dx}$ em tamanho finito verificam também a equação (2.56) bem como os valores de x para os quais $R(x,L) = \frac{1}{2}$.

Capítulo 3

Resultados: Expoentes e parâmetros críticos

3.1 Caso Modelo I-A

Para o estudo designado por modelo I-A determinaram-se a susceptibilidade χ , o comprimento de correlação ξ , a fracção de sítios pertencentes ao agregado percolativo P_∞ , a probabilidade de percolação $R(C_I, L)$ bem como a sua derivada, $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I}$, em função da concentração de agentes iniciadores para sistemas de diferentes tamanhos, L . Os valores obtidos encontram-se representados nas figuras A.1, A.2, A.3, A.4 e A.5 (Apêndice A.1). O número de amostras considerado no cálculo dos valores médios foi superior ou igual a 2000 para sistemas de comprimento inferior a $L = 2048$ e de apenas 1000 para um sistema deste comprimento. Com estes dados efectuou-se a determinação dos expoentes críticos β, γ, ν e τ , e ainda da concentração crítica C_I^* . Resultados para a dimensão fractal do agregado percolativo e do backbone foram também obtidos e serão apresentados no capítulo seguinte.

3.1.1 Determinação de ν e C_I^*

A determinação de um valor preciso para ν e para C_I^* é da máxima importância uma vez que a determinação de outros expoentes depende dos valores destas quantidades (equações (2.50), (2.51), (2.21) e (2.4)). Infelizmente, a determinação das duas quantidades não é independente. Os valores de C_I^* e ν foram encontrados de uma forma auto-consistente pelo seguinte método:

Determinação de ν

Para se obter o valor de ν recorreu-se à teoria de escalonamento em sistemas finitos que prevê um comportamento da derivada $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I}$ segundo a equação (2.54). Ou seja, quando a concentração de agentes iniciadores é igual à concentração inicial crítica do sistema infinito temos, $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I}|_{C_I=C_I^*} \sim L^{1/\nu}$.

Determinação de C_I^*

Para sistemas de tamanho L e L' determinou-se o valor da concentração $C_I(L, L')$, de intersecção das curvas $R(C_I, L)$ e $R(C_I, L')$. Obtiveram-se também pontos de intersecção análogos para as curvas $P_\infty(C_I, L)$ [47]. Recordando as equações (2.53) e (2.50),

$$R(C_I, L) = \Phi(|C_I - C_I^*|L^{1/\nu}) \quad (3.1)$$

e

$$P_\infty(C_I, L) = L^{-\beta/\nu} \Pi(|C_I - C_I^*|L^{1/\nu}) \quad (3.2)$$

verificam-se as seguintes igualdades para os pontos de intersecção,

$$R(C_I, L') = R(C_I, L) \quad (3.3)$$

$$P_\infty(C_I, L') = P_\infty(C_I, L). \quad (3.4)$$

Expandindo ambos os membros da equação (3.3) em série de Taylor em torno de C_I^* , até segunda ordem¹, obtém-se:

$$\Phi'(0)L^{1/\nu} \Delta C_I + \frac{1}{2}\Phi''(0)L^{2/\nu}(\Delta C_I)^2 = \Phi'(0)(L')^{1/\nu}(\Delta C_I)^2 + \frac{1}{2}\Phi''(0)(L')^{2/\nu}(\Delta C_I)^2$$

$$\Delta C_I = 2 \frac{\Phi'(0) L^{1/\nu} - (L')^{1/\nu}}{\Phi''(0) (L')^{2/\nu} - L^{2/\nu}} \quad (3.5)$$

¹Utilizando uma aproximação de primeira ordem obtém-se $\Delta C_I = 0$, daí a necessidade de expansão em segunda ordem de modo a que se possa obter a dependência do ponto de intersecção com o tamanho do sistema como se comprova pelos resultados das simulações.

L	$C_I^{*\chi}(L)$	$C_I^{*\xi}(L)$	$C_I^{*R'}(L)$
128	0.09072	0.08861	0.09244
256	0.09383	0.09224	0.09513
512	0.09551	0.09473	0.09707
1024	0.09707	0.09644	0.09750
1365	0.09710	0.09665	0.09755
1706	0.09731	0.09680	0.09774
2048	0.09752	0.09725	0.09782

Tabela 3.1: Valores de $C_I^*(L)$ para os quais os valores de χ , ξ e $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I}$ atingem o máximo.

onde $\Delta C_I = C_I(L, L') - C_I^*$. Simplificando a anterior expressão obtém-se,

$$\Delta C_I \sim \frac{1}{L^{1/\nu} + (L')^{1/\nu}}. \quad (3.6)$$

Para a equação (3.4) faz-se uma expansão em primeira ordem obtendo-se:

$$\Pi(0)L^{-\beta/\nu} + \Pi'(0)L^{1/\nu-\beta/\nu}\Delta C_I = \Pi(0)(L')^{-\beta/\nu} + \Pi'(0)(L')^{1/\nu-\beta/\nu}\Delta C_I,$$

o que conduz a,

$$\Delta C_I \sim \frac{L^{-\beta/\nu} - (L')^{-\beta/\nu}}{(L')^{1/\nu-\beta/\nu} - L^{1/\nu-\beta/\nu}}. \quad (3.7)$$

A equação (3.6) mostra que ΔC_I tende para 0 quando L e L' tendem para o infinito, verificando o resultado esperado pela análise da equação (3.3). A representação gráfica dos pontos de intercepção $C_I(L, L')$, em função de $\frac{1}{L^{1/\nu} + L'^{1/\nu}}$ é uma recta cuja ordenada na origem é C_I^* .

Usou-se também um outro método para determinar C_I^* - mediram-se as posições dos máximos, $C_I^{*\chi}(L)$, $C_I^{*\xi}(L)$ e $C_I^{*R'}(L)$, para cada uma das quantidades χ , ξ e $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I}$. Os seus valores apresentam-se na tabela 3.1.

A teoria de FSS prevê para $C_I^*(L)$ um comportamento dado pela equação (2.56), ou seja, $C_I^*(L) - C_I^* \sim L^{-1/\nu}$. Fixando o valor $\nu = \frac{4}{3} = 1.3(3)$ (valor exacto da percolação 2D) obteve-se $C_I^* = 0.09851 \pm 0.00011$. Com este valor

de C_I^* , determinou-se o expoente ν através da equação $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I} |_{C_I=C_I^*} \sim L^{1/\nu}$ tendo sido obtido o valor 1.20. Este valor de ν foi então usado na equação (3.6) para obter uma nova estimativa de C_I^* que, por sua vez, foi usada para determinar um novo valor de ν a partir da variável $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I} |_{C_I=C_I^*}$. Este processo foi repetido tendo-se encontrado os valores autoconsistentes $C_I^* = 0.09828 \pm 0.00002$ e $\nu = 1.42 \pm 0.01$ (figuras 3.1 e 3.2).

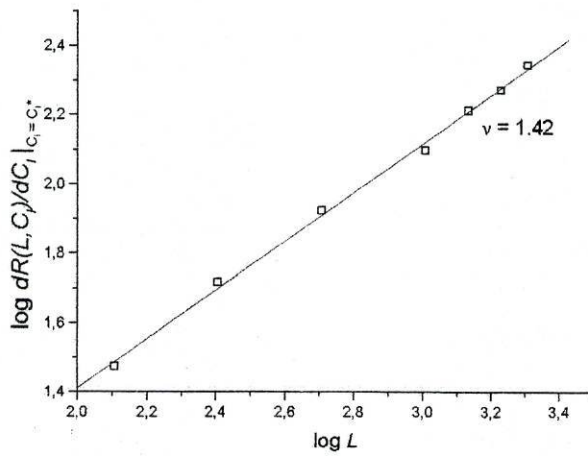


Figura 3.1: Representação log – log de $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I} |_{C_I=C_I^*}$ em função de L .

Com o valor $\nu = 1.42$ fez-se a representação gráfica (ver figura 3.3) de $C_I^*(L)$, valor de localização dos máximos (ver tabela 3.1), em função de $L^{-1/\nu}$ tendo sido obtidas as seguintes estimativas de C_I^* : de $C_I^{*X} = 0.09865 \pm 0.00009$, $C_I^{*\xi} = 0.0986 \pm 0.0001$, $C_I^{*R'} = 0.0989 \pm 0.0002$.

Com os valores de $\nu = 1.42$ e $C_I^* = 0.09828$ fez-se a representação gráfica das curvas ξL^{-1} vs. $|C_I - C_I^*| L^{1/\nu}$ (ver figura 3.4) tendo sido observado um bom colapso das curvas para diferentes tamanhos do sistema. Verificou-se ainda que, na criticalidade, o comprimento de correlação cresce linearmente com o tamanho dos sistemas (ver figura 3.5).

3.1.2 Determinação de β e γ

A determinação dos expoentes do parâmetro de ordem, β , e da susceptibilidade, γ , foi feita respectivamente a partir dos valores de $P_\infty(C_I^*, L)$ e de

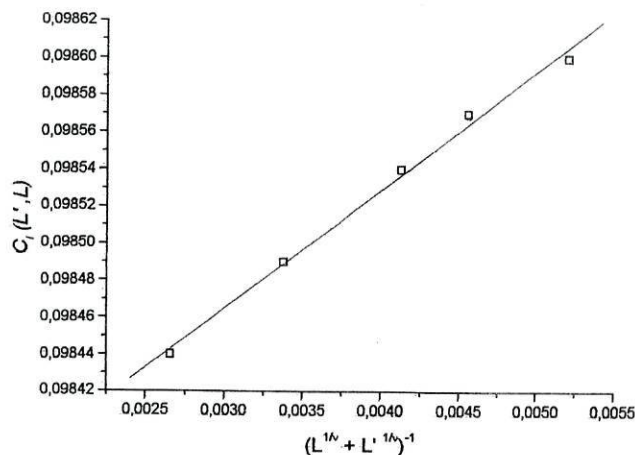


Figura 3.2: Representação de $C_I(L, L')$ vs. $\frac{1}{L^{1/\nu} + L'^{1/\nu}}$ com $\nu = 1.42$. Pares utilizados: (2048, 1365), (2048, 512), (1706, 128), (1365, 512) e (1365, 128).

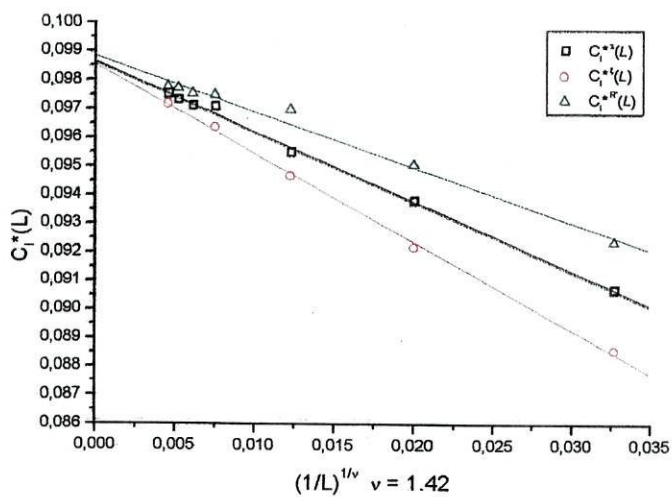


Figura 3.3: Representação de $C_I^*(L) = C_I^* - aL^{-1/\nu}$ para as quantidades χ, ξ e $\frac{dR(C_I, L)}{dC_I}$ com $\nu = 1.42$.

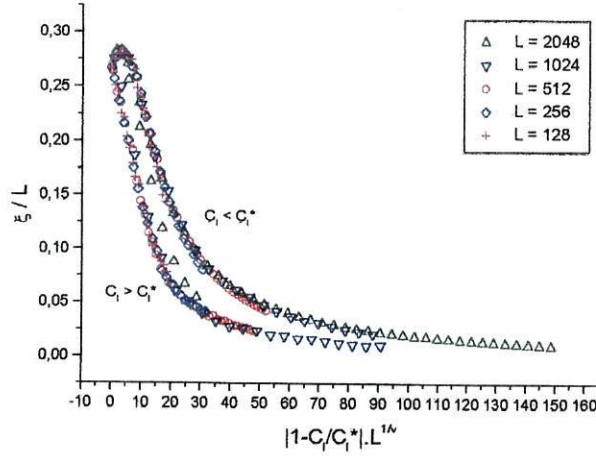


Figura 3.4: Representação de ξL^{-1} em função de $|C_I - C_I^*| L^{1/\nu}$ para vários comprimentos. Nesta figura pode verificar-se facilmente o colapso das diferentes curvas.

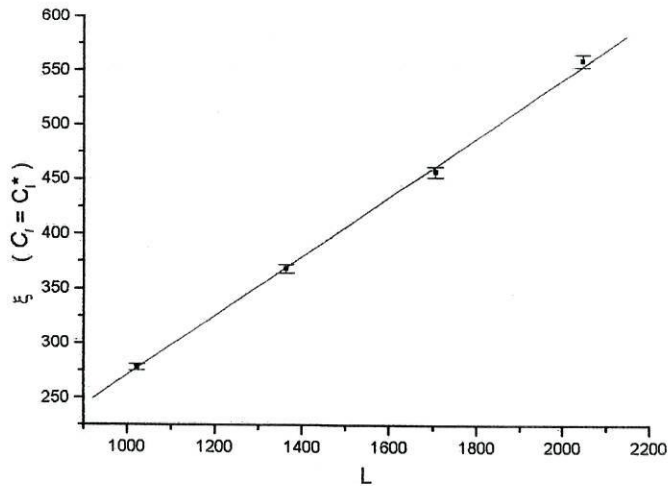


Figura 3.5: Representação de ξ vs. L para uma concentração de agentes iniciadores crítica.

$\chi(C_I^*, L)$. As equações (2.50) e (2.51), prevêm que estas quantidades, em função do tamanho dos sistemas e em escala log - log, sejam rectas,

$$\log P_\infty = -\frac{\beta}{\nu} \log L + b \quad (3.8)$$

e

$$\log \chi = \frac{\gamma}{\nu} \log L + b' \quad (3.9)$$

cujos declives são iguais a $-\frac{\beta}{\nu}$ e $\frac{\gamma}{\nu}$, respectivamente. A representação gráfica correspondente é apresentada nas figuras 3.6 e 3.7. Os declives das melhores rectas obtidas permitem encontrar os valores, $\beta = 0.150 \pm 0.003$ e $\gamma = 2.56 \pm 0.02$ (tomando $\nu = 1.42$). Com este valor de β e com o valor $\nu = 1.42$ representaram-se graficamente, na figura 3.8, os valores de intersecção, $C_I(L, L')$, das curvas $P_\infty(C_I, L)$ de acordo com a equação (3.7). Na mesma figura mostra-se a melhor recta cuja ordenada na origem é igual ao valor $C_I^* = 0.0983 \pm 0.0002$ em concordância com o valor anteriormente encontrado (sec. 3.1.1).

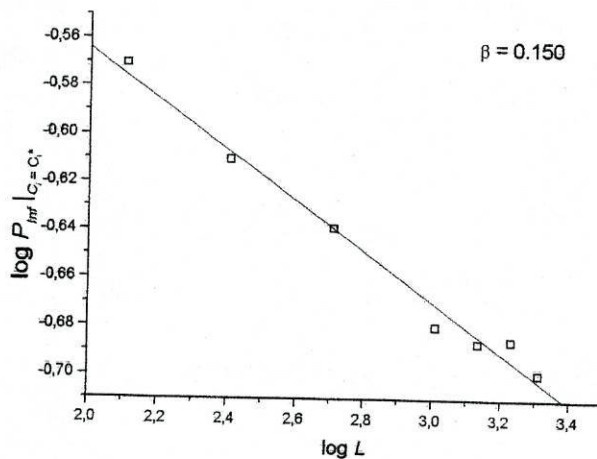


Figura 3.6: Representação log - log de P_∞ em função de L com $\nu = 1.42$. $C_I = C_I^*$

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: EXPOENTES E PARÂMETROS CRÍTICOS 37

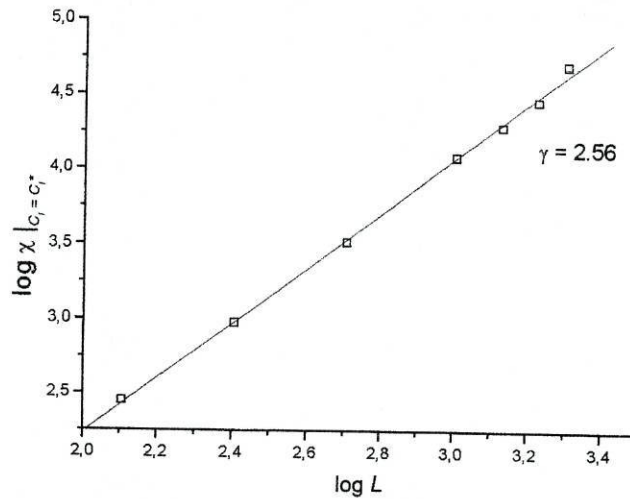


Figura 3.7: Representação log - log de χ em função de L para uma concentração de agentes iniciadores C_I^* com $\nu = 1.42$.

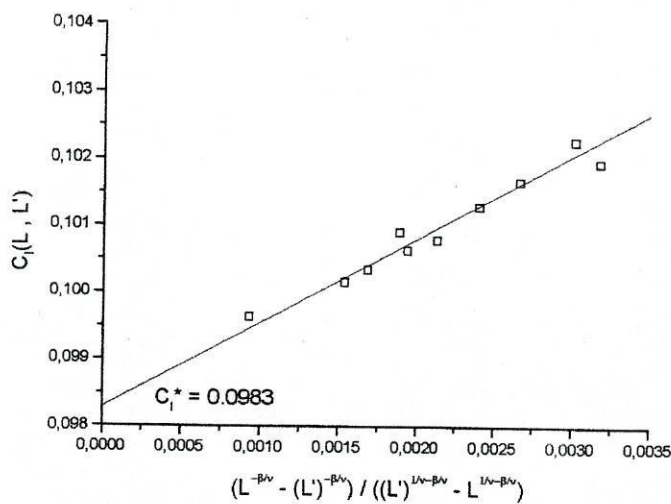


Figura 3.8: Representação de C_I obtido a partir da intercepção das curvas de $P_\infty(L)$ em função de $\frac{L^{-\beta/\nu} - (L')^{-\beta/\nu}}{(L')^{1/\nu - \beta/\nu} - L^{1/\nu - \beta/\nu}}$. Pares utilizados: (2048, 1765), (2048, 512), (1706, 1365), (1706, 128), (1365, 1024), (1365, 512), (1024, 512), (512, 256), (512, 128), (256, 128).

3.1.3 Determinação de τ

A determinação do expoente τ é feita através de uma representação $\log - \log$ de n_s vs. s para $C_I = C_I^*$ (figura 3.9).

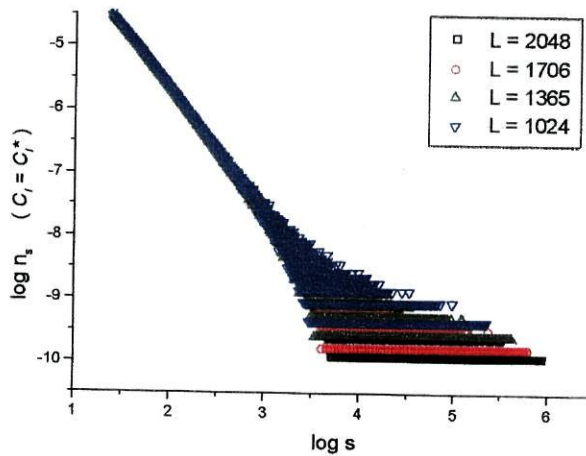


Figura 3.9: Representação $\log - \log$ do número médio de agregados de tamanho s em função do tamanho s dos agregados com $C_I = C_I^*$.

Como se pode verificar pela figura 3.9, o gráfico de n_s apresenta flutuações estatísticas grandes (devidas a insuficiente amostragem) para valores grandes de s . Esta é precisamente a região de valores para a qual é esperado o comportamento assintótico $s^{-\tau}$. Este problema é conhecido, neste tipo de estudos, podendo ser atenuado recorrendo ao seguinte método numérico[48].

Define-se a quantidade G_s dada por,

$$G_s = \sum_{s'=2^{k-1}}^{2^k-1} n_{s'}, \quad (3.10)$$

com $s = 2^k$. Transformando o somatório na equação anterior num integral e tendo em conta que, na criticalidade, $n_s \sim s^{-\tau}$, obtem-se,

$$G_s \sim s_{av}^{1-\tau} \quad (3.11)$$

com $s_{av} = [2^{k-1}(2^k - 1)]^{1/2}$. Fazendo uma representação $\log - \log$ de G_s em função de s_{av} o declive da melhor recta vale $1 - \tau$. A representação dos

resultados obtidos é feita na figura 3.10 que conduz a um valor efectivo de $\tau = 1.97 \pm 0.01$. Este valor de τ , inferior a 2, será comentado mais adiante.

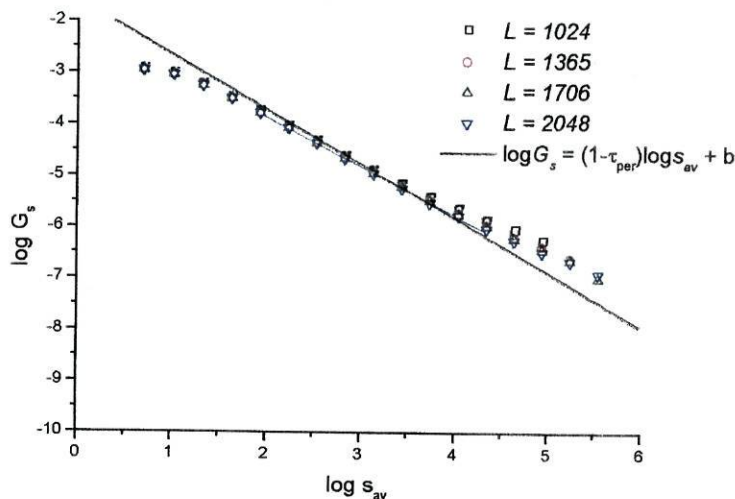


Figura 3.10: Representação $\log - \log$ de G_s vs. s_{av} . A linha a negro representa o comportamento esperado com $\tau_{per} = 2.0549 \dots$

3.1.4 Determinação de \mathcal{R}

Para determinar a razão entre as constantes de proporcionalidade de χ , abaixo e acima de C_I^* , C_- e C_+ , procedeu-se tal como foi referido na pág. 28. Representando em escala $\log - \log$, $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $|C_I - C_I^*| L^{1/\nu}$ (figura 3.11) obtêm-se um bom colapso das curvas. Todavia, não se observa o esperado comportamento das curvas para $|C_I - C_I^*| L^{1/\nu}$ grande - duas rectas paralelas de declive $-\gamma$. Por esse motivo não é possível calcular um valor de \mathcal{R} que se possa comparar com o valor de percolação. Fazendo um ajuste a duas rectas de declive diferente obtêm-se os valores -2.46 para $C_I < C_I^*$ e -3.58 para $C_I > C_I^*$. O valor para $C_I < C_I^*$ corresponde a um valor de γ , próximo do obtido a partir da dependência em L de $\chi(C_I^*)$.

3.2 Caso Modelo I-B com $C_I = C_I^*$

Para o caso modelo I-B estudaram-se as mesmas quantidades que anteriormente, a susceptibilidade χ , o comprimento de correlação ξ , a fracção de

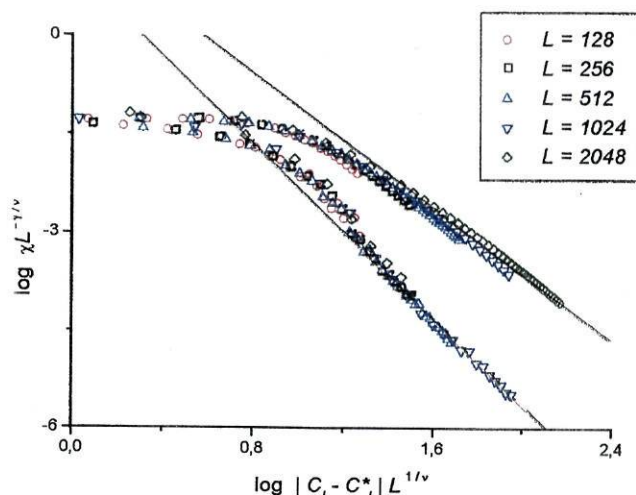


Figura 3.11: Representação log – log de $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $|C_I - C_I^*| L^{1/\nu}$.

sítios pertencentes ao agregado percolativo P_∞ , a fracção de amostras percolativas $R(q, L)$, para sistemas de diferentes comprimentos, em função da fracção de sítios ocupados q . Os valores obtidos encontram-se representados nas figuras A.6, A.7, A.8 e A.9 (ver Apêndice A.2). Estudaram-se sistemas de comprimento, $L = 64, 128, 512, 1024, 1536, 1765$ e 2048 . Para os dois sistemas de maior tamanho fizeram-se médias com 500 amostras e para os restantes um número de amostras superior a 1000 foi considerado. Determinaram-se os expoentes críticos ν, β, γ assim como a fracção crítica de sítios ocupados para um sistema infinito, q^* .

3.2.1 Determinação de ν e q^*

A determinação de ν e q^* foi feita de uma forma auto-consistente, como se descreve seguidamente: consideraram-se os valores de q correspondentes ao valor do máximo da susceptibilidade, $q^{*\chi}(L)$, ao valor máximo do comprimento de correlação, $q^{*\xi}(L)$ e ao valor do máximo de $\frac{dR(q,L)}{dq}$, $q^{*R'}(L)$. Fixando o valor de ν obtem-se q^* a partir do comportamento,

$$q^*(L) - q^* \sim L^{-1/\nu}, \quad (3.12)$$

previsto pela teoria de FSS (equação (2.56)). Conhecendo uma estimativa q^* obtem-se uma estimativa para ν a partir do comportamento esperado para

$\frac{dR(q,L)}{dq}$ em $q = q^*$,

$$\log \frac{dR(q,L)}{dq} \Big|_{q=q^*} = \frac{1}{\nu} \log L + b. \quad (3.13)$$

Os resultados obtidos foram $\nu = 1.42 \pm 0.02$ e $q^* = 0.4683 \pm 0.0002$. Nas figuras 3.12 e 3.13 representam-se graficamente as quantidades $q^*(L)$ e $\frac{dR(q,L)}{dq} \Big|_{q=q^*}$.

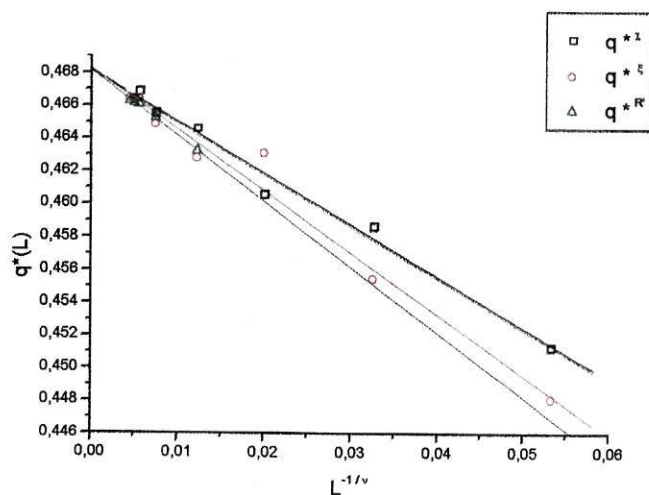


Figura 3.12: Representação de $q^*(L)$ vs. $L^{-\frac{1}{\nu}}$ com $\nu = 1.42$. $C_I = C_I^*$

Foi ainda verificado que o comprimento de correlação apresenta na criticidade o comportamento esperado (ver figura 3.14), $\xi \sim L$.

Com os valores obtidos de ν e q^* determinaram-se os expoentes β e γ .

3.2.2 Determinação de β e γ

Mais uma vez, recorrendo às equações (2.50) e (2.51), verifica-se que a representação $\log - \log$ de $P_\infty(q^*)$ e $\chi(q^*)$ em função do tamanho dos sistemas origina as rectas,

$$\log P_\infty(q^*) = -\frac{\beta}{\nu} \log L + b \quad (3.14)$$

e

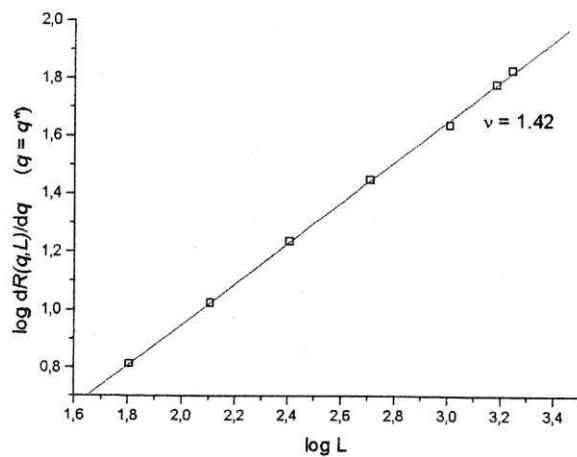


Figura 3.13: Representação log - log de $\frac{dR(p,L)}{dq}|_{q=q^*}$ vs. L .

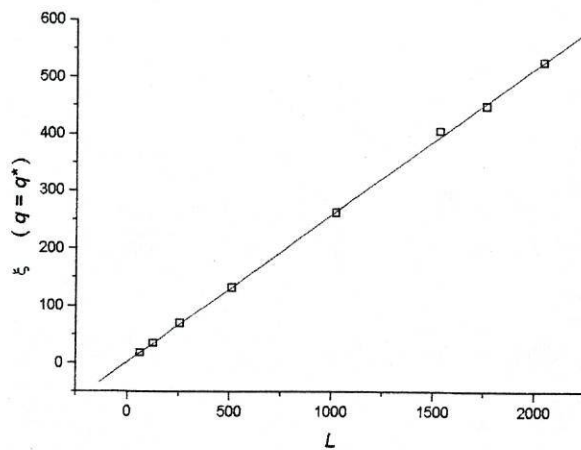


Figura 3.14: Representação de ξ vs. L com $q = q^*(C_I^*)$

$$\log \chi(q^*) = \frac{\gamma}{\nu} \log L + b' \quad (3.15)$$

em que os declives são iguais a $-\frac{\beta}{\nu}$ e $\frac{\gamma}{\nu}$, respectivamente. Nas figuras 3.15 e 3.16 apresentam-se os gráficos correspondentes. Os declives das melhores rectas obtidas fornecem os valores: $\beta = 0.161 \pm 0.005$ e $\gamma = 2.55 \pm 0.03$.

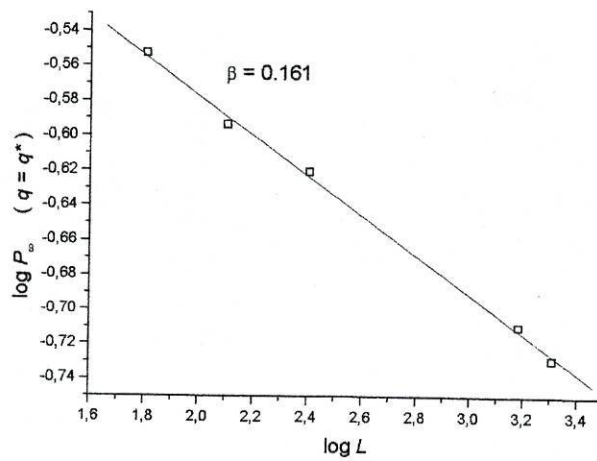


Figura 3.15: Representação $\log - \log$ de $P_\infty(q^*)$ vs. L com $\nu = 1.42$. $q^* = q^*(C_I^*)$

3.2.3 Determinação de \mathcal{R}

Para determinar a razão entre as constantes de proporcionalidade de χ , abaixo e acima de q^* , C_- e C_+ , procedeu-se tal como foi referido na pág. 28. Representando em escala $\log - \log$, $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $|q - q^*| L^{1/\nu}$ (figura 3.17) obtém-se um bom colapso das curvas. A curva para $q > q^*$ não se encontra acessível uma vez que como $C_I = C_I^*$ o valor de q^* é igual ao valor máximo possível de q , isto é, a fracção de sítios ocupados que se consegue atingir antes da aniquilação de todos os agentes iniciadores. Por conseguinte o ramo $q > q^*$ não existe neste caso. Abaixo da criticalidade, obteve-se para a recta na figura 3.17 o declive -2.55 ± 0.02 .

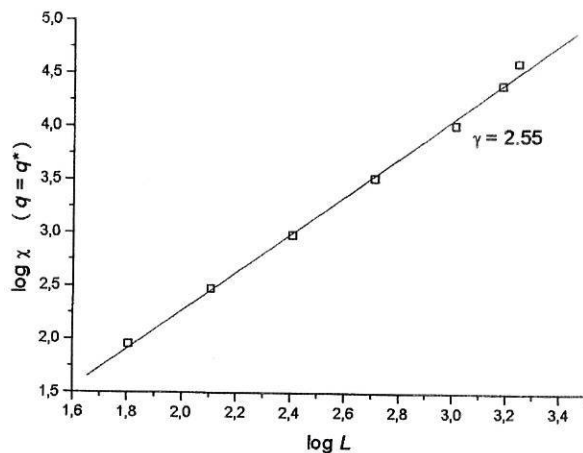


Figura 3.16: Representação log – log de $\chi(q^*)$ vs. L com $\nu = 1.42$. $q^* = q^*(C_I^*)$

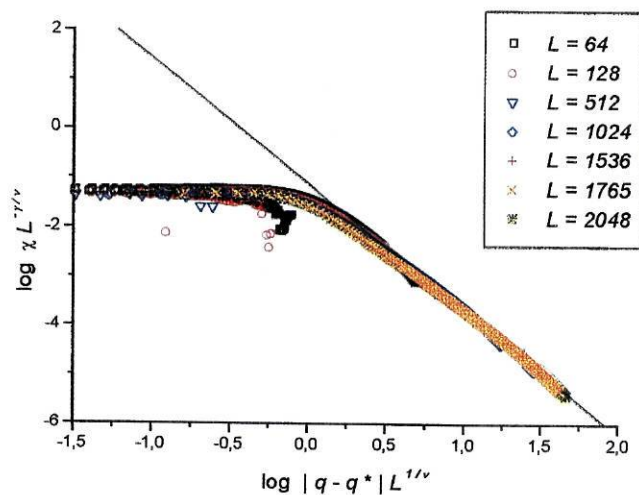


Figura 3.17: Representação log – log de $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $|q - q^*| L^{1/\nu}$. $q^* = q^*(C_I^*)$

3.3 Caso Modelo I-B com $C_I = 0.2$

Nas figuras A.11, A.12, A.13 e A.10 (ver Apêndice) apresentam-se os valores obtidos para as quantidades $R(q, L)$, χ , ξ , P_∞ como função da fracção de sítios ocupados. Estudaram-se sistemas de comprimento, $L = 128, 256, 512, 1024, 1536$ e 2048. O número de amostras foi de 2000, 950, 200 para os três maiores sistemas estudados e superior a 2000 para os restantes.

3.3.1 Determinação de q^* e ν

Para determinar os valores de q^* e ν usou-se um método idêntico ao utilizado para o caso $C_I = C_I^*$. Os valores obtidos foram, $\nu = 1.42 \pm 0.02$ e $q^* = 0.5179 \pm 0.0001$. A representação gráfica correspondente às equações (3.13) e (3.12) incluindo as melhores rectas de ajuste linear encontra-se nas figuras 3.18 e 3.19.

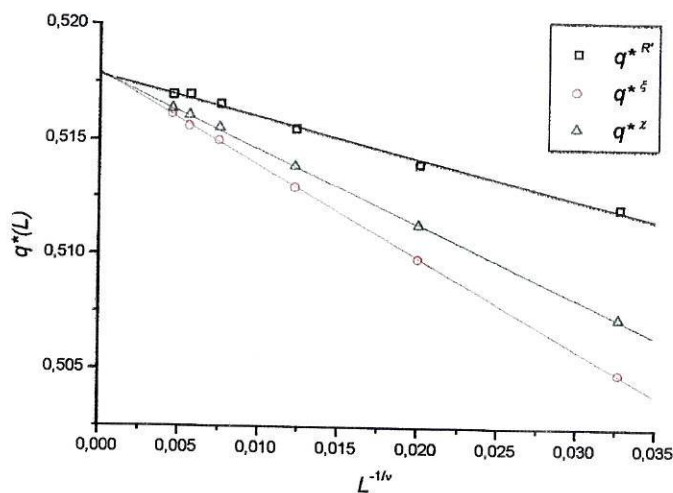


Figura 3.18: Representação de $q^*(L)$ vs. $L^{-\frac{1}{\nu}}$ com $\nu = 1.42$. $C_I = 0.2$

Seguidamente passou-se à determinação dos expoentes β e γ .

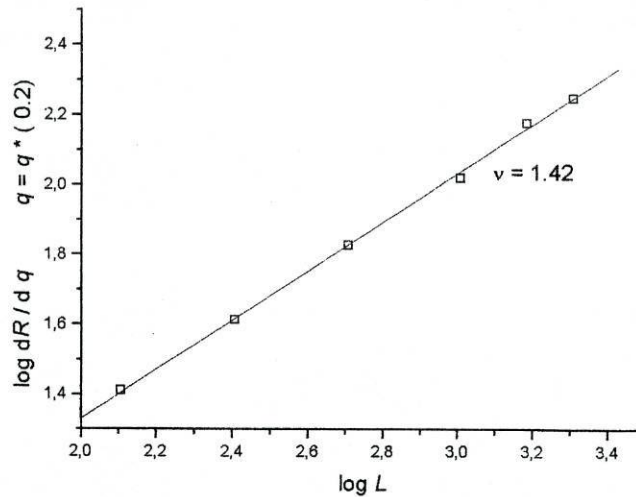


Figura 3.19: Representação $\log - \log$ de $\frac{dR(q,L)}{dq}|_{q=q^*}$ vs. L com $C_I = 0.2$.

3.3.2 Determinação de β e γ

A teoria de FSS prevê para $P_\infty(q^*)$ e $\chi(q^*)$ o comportamento apresentado nas equações (3.14) e (3.15). A partir dos declives das melhores rectas (figuras 3.20 e 3.21) e usando $\nu = 1.42$, obtiveram-se os valores $\beta = 0.127 \pm 0.006$ e $\gamma = 2.50 \pm 0.03$.

3.3.3 Determinação de \mathcal{R}

Para determinar a razão entre as constantes de proporcionalidade de χ , abaixo e acima de q^* , C_- e C_+ , procedeu-se como anteriormente. Representando em escala $\log - \log$, $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $|q - q^*|L^{1/\nu}$ (figura 3.22) obtém-se um bom colapso das curvas. Mais uma vez não se observam duas rectas paralelas para valores $|q - q^*|L^{1/\nu}$ grande. A recta para $q < q^*$ tem declive -2.48 ± 0.02 e a recta para $q > q^*$ tem declive -3.30 ± 0.02 .

3.4 Linha de transições de fase $C_I - q$

Uma vez que no instante inicial temos uma fracção de sítios ocupados igual a C_I verifica-se necessariamente $q > C_I$. Por outro lado pode definir-se um

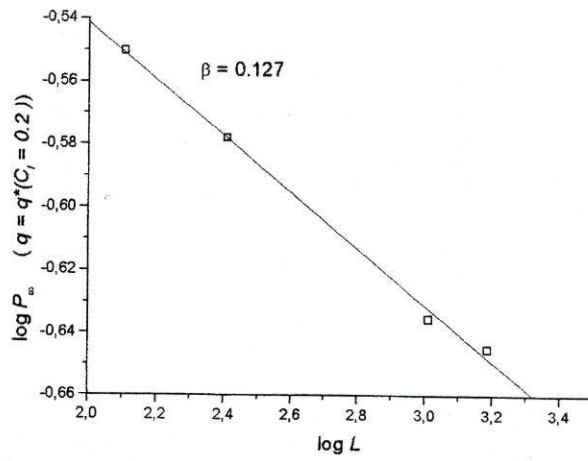


Figura 3.20: Representação log – log de P_∞ vs. L com $\nu = 1.42$. $q = q^*(0.2)$.

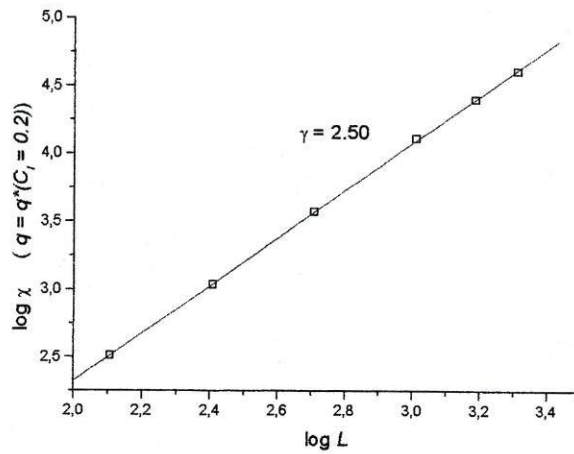


Figura 3.21: Representação log – log de χ vs. L com $\nu = 1.42$. $q = q^*(0.2)$.

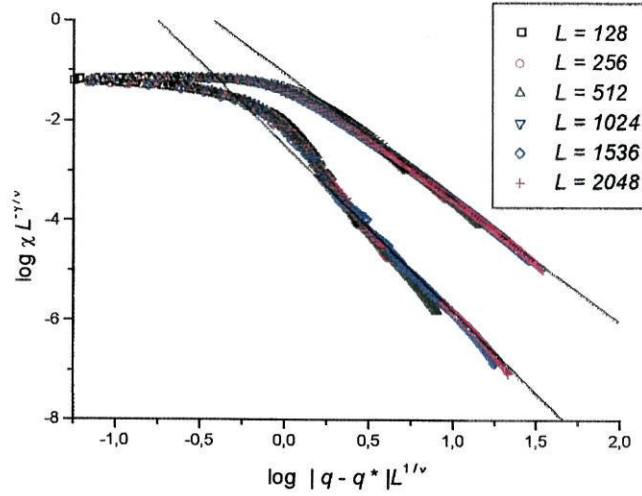


Figura 3.22: Representação $\log - \log$ de $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $|q - q^*| L^{1/\nu}$. $q^* = q^*(0.2)$

valor máximo de q para cada C_I , $q_{\max}(C_I)$ que representa o número de sítios ocupados para tempo infinito, i.e., após todos os agentes iniciadores terem sido eliminados. Portanto, no plano $C_I - q$ pode definir-se uma região acessível e uma região inacessível. Na figura 3.23 representa-se a região acessível delimitada pela recta $q = C_I$ e pela curva $q = q_{\max}(C_I)$ obtida a partir das simulações numéricas. A região acessível divide-se em duas regiões, uma onde existe agregado percolativo e outra onde esse agregado percolativo não existe. Estas duas regiões são delimitadas por uma linha de pontos críticos que vai de $q^*(C_I^*)$ até ao valor $q^*(q_{per}^*) = q_{per}^*$, onde $q_{per}^* = 0.5927 \dots$ [49] representa a fracção crítica de sítios ocupados em percolação por sítios na rede quadrada. De facto, quando C_I é maior que q_{per}^* temos logo no instante inicial um agregado percolativo e a ocupação subsequente dos sítios conduz a um maior afastamento da criticalidade.

Pode-se fornecer um argumento para a dependência funcional de $q^*(C_I)$ [12]: A transição de fase geométrica para um valor de C_I dá-se a um valor de q^* tal que o raio médio dos agregados com origem num dado iniciador se torna da mesma ordem da distância média entre os iniciadores. O número médio de sítios visitados por um agente iniciador é da ordem de $\frac{q}{C_I}$. Se os agregados formados pelo movimento de cada agente iniciador forem fractais de dimensão fractal, d'_f então o comprimento médio destes agregados vem da ordem de $\left(\frac{q}{C_I}\right)^{1/d'_f}$. Como a distância média entre os iniciadores é igual a

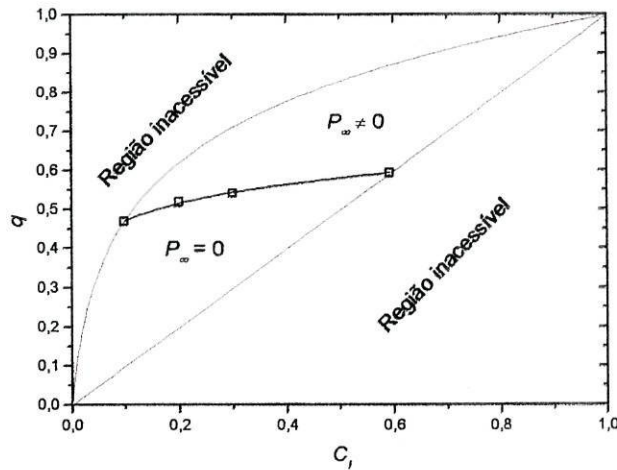


Figura 3.23: Diagrama de fases no plano $C_I - q$ onde se apresenta uma estimativa para $q^*(0.3) \simeq 0.54$.

$(C_I)^{-1/d}$, q^* é atingido quando $\left(\frac{q}{C_I}\right)^{1/d'_f} = (C_I)^{-1/d}$, ou seja

$$q^* \sim (C_I)^{1-d'_f/d}. \quad (3.16)$$

Com os valores determinados para $q^*(C_I)$ e o valor limite correspondente a percolação determinou-se o valor de d'_f a partir de um ajuste numérico à anterior expressão tendo sido obtido o valor 1.74. Na figura 3.23 representa-se a curva correspondente assim como os pontos determinados numericamente.

3.5 Discussão dos resultados para o Modelo I

Os resultados obtidos para os expoentes críticos do Modelo I-A são próximos, mas sistematicamente superiores aos conhecidos para percolação num sistema a duas dimensões, como se pode verificar consultando a tabela 3.2. Refira-se que os valores medidos verificam em boa aproximação a relação de hiper-escala $2\nu = 2\beta + \gamma$.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: EXPOENTES E PARÂMETROS CRÍTICOS 50

Expoente	Mod. I-A	Mod. I-B ($C_I = C_I^*$)	Mod I-B ($C_I = 0.2$)	Percolação 2D
ν	1.42 ± 0.01	1.42 ± 0.02	1.42 ± 0.02	$\frac{4}{3} = 1.33\dots$
β	0.150 ± 0.003	0.161 ± 0.005	0.127 ± 0.006	$\frac{5}{36} \approx 0.138\dots$
γ	2.56 ± 0.02	2.55 ± 0.03	2.50 ± 0.03	$\frac{43}{18} \approx 2.38\dots$
τ	1.97 ± 0.01			$\frac{187}{91} \approx 2.0549$

Tabela 3.2: Comparação entre os valores obtidos e dos valores para percolação a 2D.

Para todos os casos estudados obteve-se um valor $\nu = 1.42$, superior ao valor de percolação. Uma vez que os erros estatísticos estimados subestimam os verdadeiros erros não é claro se este comportamento é significativo. Os valores estimados para os expoentes β e γ são em todos os casos superiores aos correspondentes valores de percolação. Os resultados para o Modelo I-B com $C_I = 0.2$ são mais próximos dos valores de percolação que os outros casos estudados.

O valor medido $\tau = 1.97$ para o caso Modelo I-A, merece um comentário especial. Exprimindo τ em termos de β e γ e usando os valores medidos para estes expoentes obtem-se,

$$\tau = \frac{3\beta + 2\gamma}{\beta + \gamma} \approx 2.06, \quad (3.17)$$

um valor próximo do valor de percolação. Assim deve entender-se o valor obtido de $\tau = 1.97$ como um valor efectivo para sistemas de tamanho finito e distante do valor assintótico que se espera obter a partir do estudo de n_s na criticalidade para valores de s grandes e de L grandes. Na figura 3.10 a recta a negro tem o declive correspondente a um valor de τ igual ao da percolação a duas dimensões. Uma melhor estatística para valores grandes de s assim como o estudo de sistemas maiores pode alterar significativamente a estimativa de τ obtida aproximando-a do valor de percolação.

Em qualquer dos casos estudados não foi possível fazer uma estimativa de \mathcal{R} uma vez que nas figuras $\chi L^{-\gamma/\nu}$ vs. $|x - x^*| L^{1/\nu}$ não se observaram rectas paralelas (com $x = q$ ou $x = C_I$ conforme os casos). As rectas para $x < x^*$ têm um declive próximo do valor $-\gamma$ determinado a partir da dependência de $\chi(x^*)$ em L enquanto para $x > x^*$ (no modelo I-A e modelo I-B com $C_I = 0.2$) mediu-se um declive com um valor absoluto significativamente maior. As figuras 3.11, 3.17 e 3.22 mostram um razoável colapso das curvas correspondentes a diferentes valores de L . Este comportamento pode ser interpretado como a existência de correcções mais importantes à teoria de escalonamento em sistemas finitos (FSS) para $x > x^*$ que para $x < x^*$.

No estudo de modelos de gelificação[12] foram reportados valores de \mathcal{R} que dependem da concentração de agentes iniciadores, mas que são muito inferiores aos valores de percolação, $\mathcal{R} \approx 200$. Recentemente Lee e Jeon[50] estudaram modelos de gelificação com apenas monómeros tetra-funcionais a duas dimensões e encontraram valores dos expoentes críticos e de \mathcal{R} independentes da concentração de iniciadores e compatíveis com os valores de percolação. Em particular, atribuíram os diferentes valores referidos na literatura ao método usado para calcular χ : outros autores calculam χ (que é obtido através de uma soma para agregados de tamanho finito) eliminando do cálculo o maior agregado obtido para cada configuração de um sistema finito independentemente se se trata ou não de um agregado percolativo. Lee e Jeon calculam χ de duas formas: com a inclusão do maior agregado e sem a sua inclusão usando a primeira estimativa para $p < p^*$ e a segunda para $p > p^*$, onde p é a fracção crítica de ligações ocupadas no sistema infinito e estimada numericamente. O método de cálculo usado para obter os resultados desta tese foi o de determinar sempre se existe ou não um agregado percolativo, ou seja, um agregado infinito que ligue duas extremidades opostas da amostra. Este cálculo é apenas um pouco mais pesado computacionalmente que a determinação do maior agregado presente no sistema, mas permite afirmar que os resultados obtidos não são afectados pelo tipo de erro apontado por Lee e Jeon.

Foi sugerido o comportamento $q^* \sim (C_I)^{1-d'_f/d}$ para a linha de pontos críticos entre $q^*(C_I^*)$ e $q^*(q_{per}^*) = q_{per}^*$. O valor obtido $d'_f = 1.74$ é inferior ao valor esperado para a dimensão fractal dos agregados estimada através de $d_f = d - \beta/\nu \sim 1.89$ de acordo com os valores de β e ν obtidos. No próximo capítulo apresentam-se resultados de medidas directas de d_f que fornecem um valor também superior a 1.74 e próximo de 1.85.

3.6 Modelo II

No modelo II efectuou-se o estudo de $R(C_I, L)$, χ , ξ e P_∞ para uma rede de comprimento $L = 100$ para fracções de agentes iniciadores iguais a 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90. Para cada uma destas fracções variou-se o parâmetro de anisotropia entre 0.01 e 1. O número de amostras foi de 500 em qualquer dos casos. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 3.24, 3.25, 3.26 e 3.27.

As figuras sugerem a existência de um parâmetro de anisotropia crítico, η^* , entre o valor 0.3 e 0.4 acima do qual se verifica a formação de um agregado percolativo. A fracção de amostras percolativas, R , tem um comportamento surpreendentemente independente do valor da concentração de agentes ini-

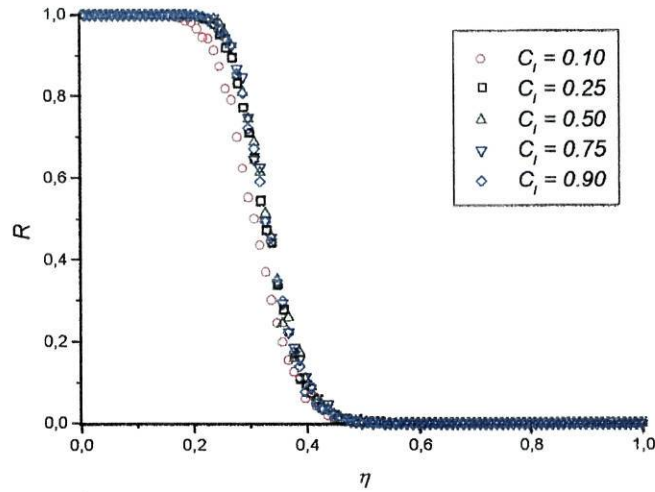


Figura 3.24: Representação de R vs. η para concentrações de agentes iniciadores de 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 e 0.90. $L = 100$.

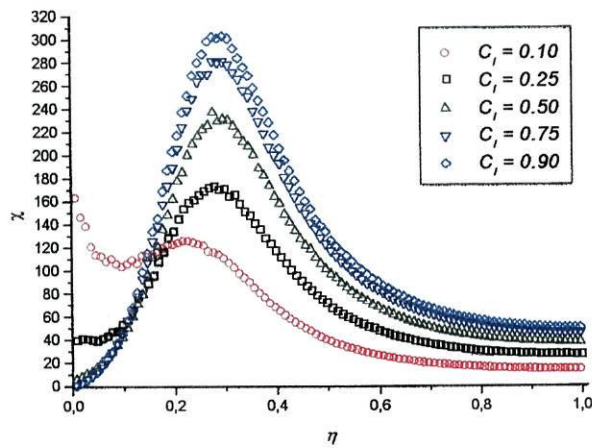


Figura 3.25: Representação de χ vs. η para concentrações de agentes iniciadores de 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 e 0.90. $L = 100$.

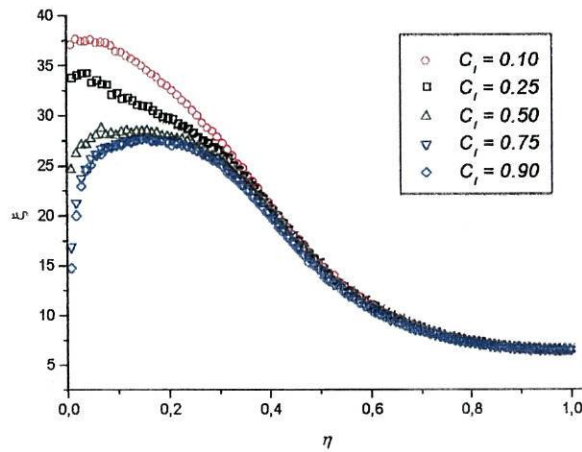


Figura 3.26: Representação de ξ vs. η para concentrações de agentes iniciadores de 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 e 0.90. $L = 100$.

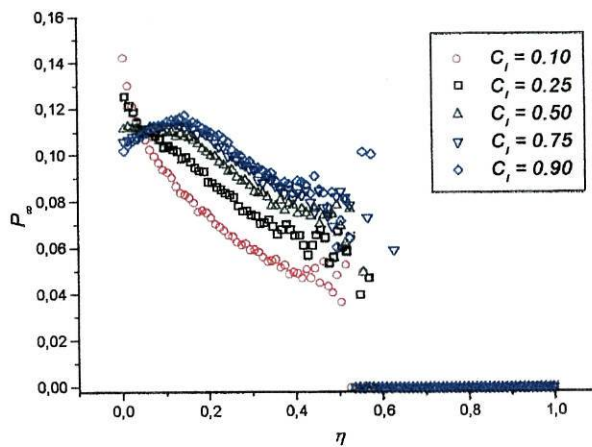


Figura 3.27: Representação de P_∞ vs. η para concentrações de agentes iniciadores de 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 e 0.90. $L = 100$.

ciadores, C_I . O tamanho médio dos agregados finitos, χ , tem um máximo para um valor de η que quase não depende C_I . O comprimento de correlação (distância média entre pares de sítios pertencentes ao mesmo agregado finito), ξ , é independente de C_I na região de baixa anisotropia (η grande). Na região de grande anisotropia (η pequeno) quer χ quer ξ são maiores quanto mais baixo o valor de C_I . Este comportamento pode ser compreendido se atendermos a que os maiores agregados finitos têm um comprimento máximo limitado superiormente por $C_I^{-1/d}$, isto é, pela distância média entre agentes iniciadores na configuração inicial que aumenta quando C_I diminui.

Para verificar a existência de efeitos de tamanho finito simularam-se sistemas de comprimento $L = 200$ e $L = 400$ para $C_I = 0.5$. Observaram-se efeitos de tamanho finito indicativos de um comportamento crítico na região de grande anisotropia. Em particular, o valor máximo de χ cresce com L (ver figura 3.28), e a posição do máximo $\eta^{*\chi}(L)$ desloca-se para menores valores de η à medida que L aumenta. O mesmo comportamento pode ser visto na variável R (ver figura 3.29). O comprimento de correlação (ver figura 3.30) apresenta também efeitos de tamanho finito na região de grande anisotropia. Este comportamento sugere que seria interessante um estudo detalhado dos efeitos de tamanho finito para este modelo que conduzisse ao esclarecimento das suas propriedades críticas. Em particular importaria saber se existe um valor crítico, η^* (para o sistema infinito), diferente de zero, isto é, um valor do parâmetro crítico correspondente a uma anisotropia finita.

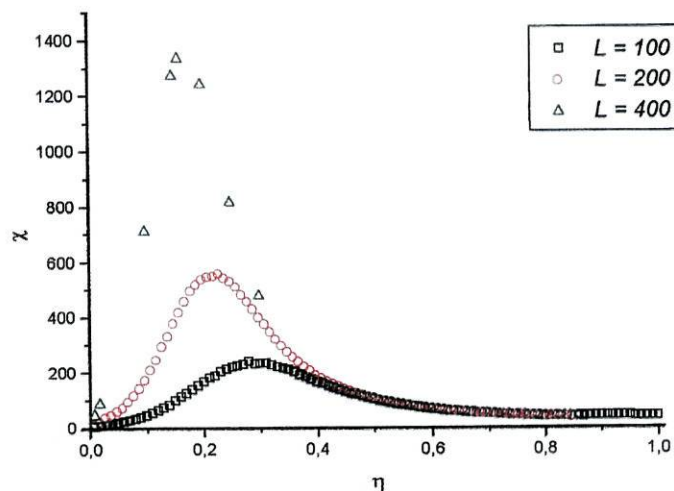


Figura 3.28: Representação de χ vs. η . $L = 100, 200, 400$. $C_I = 0.5$

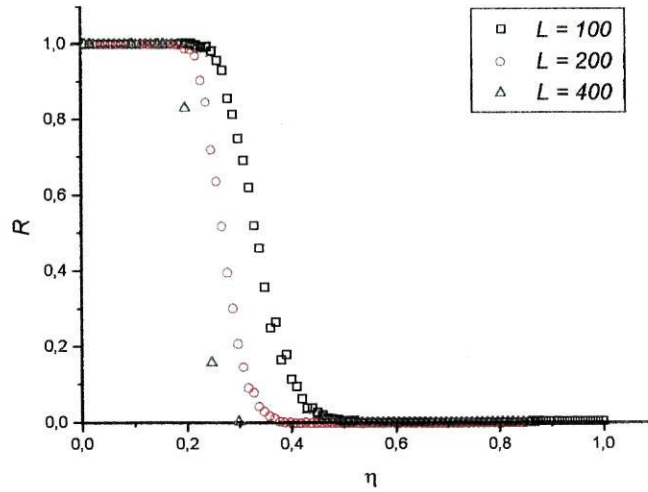


Figura 3.29: Representação de R vs. η . $L = 100, 200, 400$. $C_I = 0.5$

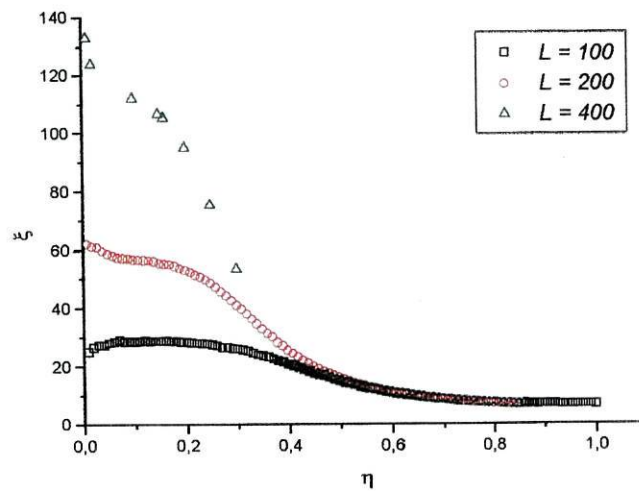


Figura 3.30: Representação de ξ vs. η . $L = 100, 200, 400$. $C_I = 0.5$

Capítulo 4

Resultados: Dimensões fractais

Como foi referido na secção 2.2.1, pág. 16, as transições de fase em sistemas percolativos são transições de fase geométricas caracterizadas pela formação de um agregado “infinito” para valores da variável x , que controla o comportamento do sistema, superiores ou iguais a um valor crítico, x^* . Na criticalidade, o agregado percolativo apresenta comportamento fractal caracterizado por uma dimensão fractal, $d_f < d$, tal que o número de sítios pertencentes ao agregado escala com o comprimento do sistema como,

$$N \sim L^{d_f}. \quad (4.1)$$

A dimensão fractal do agregado percolativo, d_f , está directamente relacionada com os expoentes críticos do sistema. Outras sub-estruturas fractais do agregado percolativo (secção 2.2.2) apresentam também comportamento fractal: o backbone- dimensão d_f^B , a distância química- dimensão d_ℓ e o elasticbackbone- dimensão d_f^E . Não é conhecida uma relação entre estes expoentes e os expoentes críticos pelo que existe a possibilidade de sistemas com diferentes valores de d_f^B , d_ℓ e d_f^E apresentarem um mesmo comportamento crítico e portanto um mesmo d_f . Neste capítulo apresentam-se resultados de medições destes expoentes fractais para o modelo I-A. Para isso foi necessário implementar um algoritmo de identificação do “backbone” num agregado percolativo. Foram consideradas várias possibilidades tendo sido adoptado o algoritmo de “burning” [51] que se discute na secção seguinte. Refira-se que outros algoritmos para a identificação do “backbone” foram propostos recentemente [52], [53] e [54]. Estes algoritmos, mais difíceis de programar, são mais rápidos e exigem menos memória que o algoritmo de “burning” podendo ser usados para redes de grandes tamanhos.

4.1 O algoritmo de "burning"

Escolhem-se dois sítios P_1 e P_2 , ocupados, em extremidades opostas da rede e o mais distantes possíveis, isto é, o mais perto possível dos vértices opostos da diagonal da rede quadrada. O primeiro passo consiste em "incendiar" o agregado a partir de P_1 . No instante t_1 o sítio P_1 arde e assume o valor de 1. No instante seguinte, t_2 , todos os sítios ocupados vizinhos de P_1 ardem e assumem o valor 2. O procedimento é repetido e desta forma no instante t_{i+1} todos os sítios que sejam vizinhos de sítios queimados no instante t_i que não tenham ainda ardido assumem o valor $i + 1$. Esta primeira "queimada" permite ordenar os sítios no agregado, sendo esta ordem utilizada daqui para diante. Retirando uma unidade ao valor atribuído a um sítio na primeira queimada obtém-se a distância química do sítio ao sítio P_1 . Para além do ordenamento esta "queimada" permite identificar "ciclos fechados" ("loops") - sempre que se tenta incendiar um sítio P_i que já tenha ardido na mesma unidade de tempo um "ciclo" fecha-se em P_i . O segundo passo é incendiar o agregado percolativo a partir de P_2 , impondo a condição de que na unidade de tempo t_{i+1} apenas os sítios que apresentem um valor para o primeiro passo inferior aos sítios queimados no instante t_i sejam incendiados. Esta condição faz com que apenas os sítios pertencentes ao "elasticbackbone" sejam queimados, permitindo assim a identificação dos sítios pertencentes a esta sub-estrutura fractal. O "backbone" é obtido a partir do "elasticbackbone" através de um processo de crescimento. Este crescimento consiste em iniciar incêndios partindo dos sítios P_i onde os "loops" se fecham no primeiro passo. Neste terceiro passo, mais uma vez, os sítios que irão arder no instante t_{i+1} serão apenas os que (na ordenação da primeira queimada) apresentam um valor inferior aos sítios queimados em t_i e ainda aqueles que não pertencem já ao "backbone" em crescimento. Se o incêndio originado em P_i atingir o "elasticbackbone" em vários sítios e não apenas num sítio todos os sítios queimados a partir de P_i são adicionados ao "backbone" em crescimento. Este procedimento é repetido para todos os pontos P_i até que não seja possível adicionar mais sítios ao "backbone". Desta forma o backbone fica identificado.

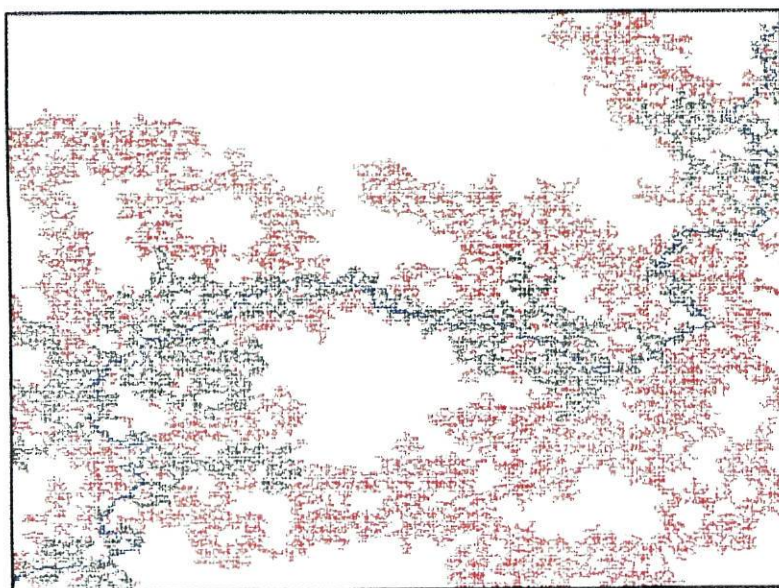


Figura 4.1: Representação de um agregado percolativo para um sistema de tamanho $L = 512$ para uma concentração de agentes iniciadores C_I^* . A vermelho encontra-se representado o agregado percolativo (70189 sítios), a verde o backbone (18651 sítios) e a azul o elasticbackbone (2619 sítios).

4.2 Resultados

4.2.1 Dimensões fractais do agregado percolativo, do backbone e do elasticbackbone

O método de burning foi aplicado a agregados percolativos obtidos através do modelo I-A para sistemas de tamanho igual a 32, 64, 96, 128, 256, 360 tendo-se uma dimensão fractal, d_f , para o agregado percolativo de 1.86 ± 0.01 , para o backbone uma dimensão fractal d_f^B igual a 1.65 ± 0.01 e para o "elasticbackbone" uma dimensão fractal d_f^E igual a 1.136 ± 0.004 . A representação log – log do número de sítios do agregado percolativo, N_∞ , do número de sítios do "backbone", N_B , e do número de sítios pertencentes ao "elasticbackbone", N_E , em função do tamanho dos sistemas é apresentada na figura 4.2.

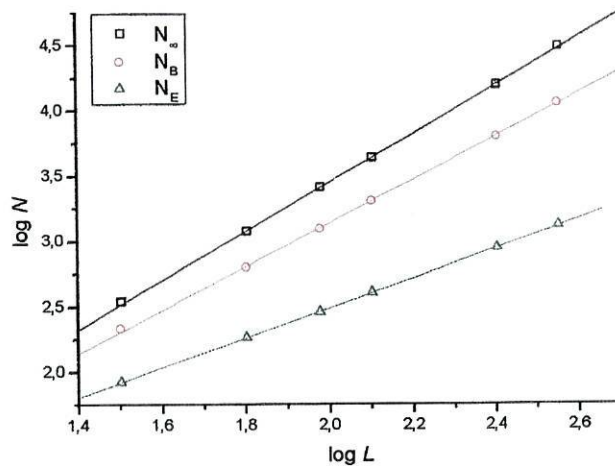


Figura 4.2: Representação log – log de N_∞ vs. L , N_B vs. L , N_E vs. L .

4.2.2 Dimensão química

A determinação da dimensão química d_ℓ , foi feita a partir da representação log – log da distância química ℓ entre sítios do agregado percolativo em função da distância aérea r (definições na secção 2.2.1). A representação gráfica correspondente é apresentada na figura 4.3.

Segundo a equação 2.11 o declive da melhor recta da figura 4.3 representará o valor de d_{\min} . Como $d_{\min} = \frac{d_f}{d_\ell}$ (equação (2.12)) a dimensão química é

dada por,

$$d_\ell = \frac{d_f}{d_{\min}}. \quad (4.2)$$

O valor de d_{\min} obtido foi de 1.144 ± 0.003 e assim, usando a equação (4.2), tem-se $d_\ell = 1.63 \pm 0.01$.

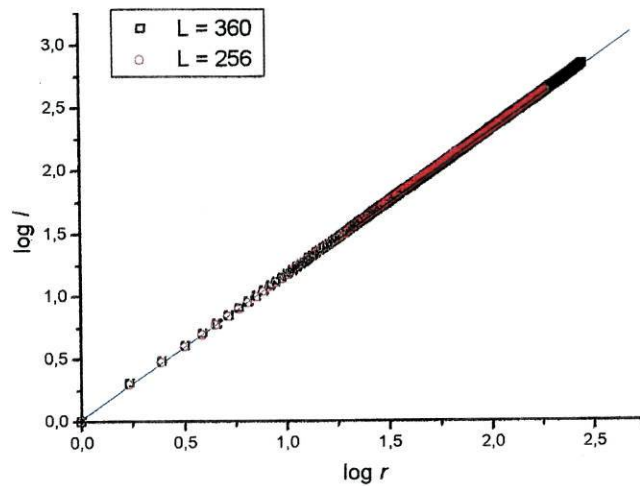


Figura 4.3: Representação log – log de ℓ vs. r .

4.3 Discussão dos resultados

Comparando a dimensão fractal obtida, 1.86 ± 0.01 , directamente com a dimensão fractal obtida pela equação (2.8) usando os valores de β e ν para o modelo I-A (tabela 3.2), 1.89 ± 0.05 , verifica-se que existe uma diferença pouco significativa que se encontra dentro das margens de erro. Este valor é também muito próximo do valor conhecido para percolação a duas dimensões, $d_f = \frac{91}{48} \simeq 1.896$.

A dimensão fractal do backbone, $d_f^B = 1.65 \pm 0.01$, apresenta um valor próximo (dentro da margem de erro) do valor obtido por Herrmann *et al.*[51] para a percolação a duas dimensões e que é igual a 1.60 ± 0.05 e ainda mais próximo do valor de Moukarzel [52] 1.65 ± 0.005 .

O valor medido da dimensão fractal do "elasticbackbone", $d_f^E = 1.136 \pm 0.004$, pode ser comparado com o obtido por Herrmann *et al.*[51] para percolação a duas dimensões, $d_f^E = 1.10 \pm 0.05$.

O valor obtido para $d_{\min} = 1.144 \pm 0.003$ está também próximo do valor obtido numericamente para percolação a duas dimensões, $d_{\min} = 1.13 \pm 0.004$ (ver [39]).

Capítulo 5

Conclusões

Nesta tese estudaram-se numericamente modelos de crescimento de estruturas geométricas com origem no movimento aleatório de partículas. Os modelos foram definidos em redes quadradas bidimensionais sendo o processo de crescimento determinado por mecanismos cinéticos estocásticos. No instante inicial é introduzida uma concentração C_I de agentes iniciadores em sítios da rede escolhidos aleatoriamente. Estes agentes iniciadores deslocam-se com um movimento aleatório simétrico (sem retorno imediato) sendo aniquilados sempre que visitam um sítio anteriormente visitado. Estudaram-se dois modelos: No modelo I considerou-se que dois sítios ocupados vizinhos pertencem a uma mesmo agregado independentemente da ligação existente entre eles estar ou não ocupada. No Modelo II usou-se um diferente critério de conectividade considerando que dois sítios ocupados pertencem a um mesmo agregado se existir uma trajectória de ligações (e sítios) ocupadas que os unem. Neste modelo foi introduzido um parâmetro adicional, η , que controla o grau de anisotropia no movimento dos agentes iniciadores. No caso isotrópico o modelo II tem exactamente a mesma dinâmica que o modelo I, mas um diferente critério de conectividade.

Para o Modelo I-A, estudaram-se as propriedades das configurações atingidas após todos os agentes iniciadores terem sido eliminados em função da concentração de agentes iniciadores. Verificou-se a existência de comportamento crítico, caracterizado pela formação de um agregado percolativo, para uma fracção de agentes iniciadores C_I^* igual a 0.09828 ± 0.00002 para um sistema infinito. Próximo de C_I^* , a probabilidade de um sítio pertencer ao agregado percolativo, P_∞ , o tamanho médio dos agregados finitos, χ , e o comprimento de correlação, ξ , apresentam um comportamento segundo leis de potência com expoentes $\beta = 0.150 \pm 0.003$, $\gamma = 2.56 \pm 0.02$ e $\nu = 1.42 \pm 0.01$.

Estes valores dos expoentes são sistematicamente superiores, mas próximos, dos valores de percolação (ver tabela 3.2) e verificam em boa aproximação

imação a relação de hiper-escala, (2.45). Não foi possível medir a razão \mathcal{R} entre as constantes de proporcionalidade de χ , abaixo e acima da criticalidade uma vez que embora a lei de escalonamento em sistemas finitos prevista para χ (equação (2.51)) fosse seguida pelos resultados obtidos observaram-se declives diferentes para valores grandes da variável de escalonamento $|C_I - C_I^*|L^{1/\nu}$ acima e abaixo de C_I^* . Em particular a curva para $C_I > C_I^*$ apresentou um declive significativamente superior ao da curva para $C_I < C_I^*$. O valor deste último declive era o esperado com base no valor do expoente $\gamma = 2.56 \pm 0.02$ a partir do comportamento de χ na criticalidade. Este comportamento foi interpretado como a existência de fortes correcções à teoria de escalonamento em sistemas finitos para $C_I > C_I^*$ que exigiriam o estudo de sistemas de maior tamanho. Estudou-se também a estatística de agregados, n_s , na criticalidade procurando medir o expoente crítico, τ . Obteve-se um valor inferior ao esperado com base na relação (3.17) o que foi atribuído a deficiente estatística e a tamanhos de sistema insuficientes. Foram estudadas as propriedades fractais do agregado percolativo na criticalidade e das suas sub-estruturas que foram identificadas recorrendo ao algoritmo de "burning". Os resultados foram apresentados no capítulo 4: Para o agregado percolativo obteve-se uma dimensão fractal $d_f = 1.86 \pm 0.01$; para o backbone obteve-se uma dimensão fractal, $d_f^B = 1.65 \pm 0.0$; para o elasticbackbone uma dimensão fractal $d_f^E = 1.136 \pm 0.004$. Para a dimensão química, o valor obtido para $d_\ell = 1.63 \pm 0.01$. Estes valores são muito próximos dos valores conhecidos na literatura para percolação.

O modelo I foi também estudado do ponto de vista cinético - estudo designado por Modelo I-B. Neste caso considera-se o comportamento do sistema em função da fracção de sítios ocupados, q . Estudaram-se duas concentrações de agentes iniciadores, $C_I = C_I^*$ e $C_I = 0.2$. No primeiro caso obteve-se um comportamento crítico para $q^* = 0.4683 \pm 0.0002$ enquanto no segundo obteve-se $q^* = 0.5179 \pm 0.0001$. O expoente ν obtido foi idêntico ao obtido no modelo I-A, $\nu = 1.42 \pm 0.02$ e superior ao esperado para percolação, 1.33.... Para $C_I = 0.2$ os expoentes medidos β e γ são um pouco inferiores aos obtidos no Modelo I-A e no caso $C_I = C_I^*$ e mais próximos dos valores de percolação. Também no estudo modelo I-B não foi possível fazer estimativas de \mathcal{R} . Estes resultados são globalmente compatíveis com um comportamento da classe de universalidade de percolação bidimensional.

Forneceu-se um argumento para a variação da fracção crítica de sítios ocupados com a concentração de iniciadores, C_I , segundo a expressão, $q^* \sim (C_I)^{1-d'_f/d}$. Esta linha deve unir o ponto no plano $C_I - q$, $C_I^* = 0.09828 \pm 0.00002$, $q^* = 0.4683 \pm 0.0002$ ao ponto $C_I^* = q_{per}^* = 0.5927 \dots$. A estimativa $d'_f = 1.74$ é inferior ao valor medido da dimensão fractal dos agregados percolativos críticos, um valor próximo de 1.85.

Para o modelo II não foi possível, por limitações de tempo, efectuar um estudo do comportamento crítico e dos efeitos de tamanho finito como para o modelo I. Foram estudados sistemas com diversas concentrações de agentes iniciadores e um comprimento $L = 100$. Os resultados obtidos sugerem a existência de parâmetro crítico de anisotropia, η^* com um valor entre 0.3 e 0.4, que quase não depende da concentração de agentes iniciadores, C_I . A quantidade χ apresenta um máximo como função de η nesta região. Na região de grande anisotropia (η pequeno) quer χ quer ξ são maiores quanto mais baixo o valor de C_I . Este comportamento foi interpretado como consequência do limite superior do tamanho dos agregados finitos imposto pela distância entre agentes iniciadores na configuração inicial. Para uma concentração de agentes iniciadores $C_I = 0.5$ estudaram-se sistemas de comprimento, $L = 100, 200$ e 400 , tendo sido observados efeitos de tamanho finito na região de grande anisotropia. Este comportamento sugere que seria interessante um estudo detalhado das propriedades críticas do modelo.

Bibliografia

- [1] P. Bak: *How Nature Works: The Science of Self-Organized Criticality* (Oxford University Press, 1997)
- [2] H.E. Stanley: *Introduction to phase transitions and critical phenomena* (Oxford University Press, 1977)
- [3] K. Wilson, Phys. Rev B **4**, 3174 e 3184 (1971)
- [4] S.K. Ma: *Modern Theory of Critical Phenomena* (Benjamin, Reading 1976)
- [5] L. Pietronero, A. Erzan, and C. Evertz: Phys. Rev. Lett. **61**, 861 (1988)
- [6] E. V. Ivashkevich, A. M. Povolotsky, A. Vespignani, S. Zapperi: *Dynamically Driven Renormalization Group Applied to Sandpile Models*: cond-mat/9802205
- [7] M. Newman, G.T. Barkema: *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Clarendon Press, 1999)
- [8] D. Stauffer: *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, London 1985)
- [9] B.B. Mandelbrot: *Fractals: Form, Change and Dimension* (Freeman, San Francisco 1977)
B.B. Mandelbrot: *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, San Francisco 1982)
- [10] H.E. Stanley em: *Fractals and Disordered Systems*, A. Bunde, S. Havlin (editores) (Springer-Verlag, Berlin 1991)
- [11] H Jensen: *Self-organized criticality : emergent complex behavior in physical and biological systems* (Cambridge University Press, 1998)
- [12] H.J. Herrmann: Phys. Rep. **136**, 153 (1986)

- [13] T.A. Witten, L.M. Sander: *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400 (1981)
- [14] J. Nittmann, H.E. Stanley: *J. Phys. A* **20**, L1185 (1987)
- [15] C. J. Evertsz: Tese de Doutorado (Universidade de Groningen, 1989)
- [16] R.M. Brady, R.C. Ball: *Nature* **309**, 225 (1984)
- [17] E. Ben-Jacob, R. Godbey, N.D. Goldenfeld, J. Hoplik, H. Levine, T. Mueller, L.M. Sander: *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1315 (1985)
E. Ben-Jacob, P. Garik: *Nature* **343**, 523 (1990)
- [18] G. Daccord: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 479 (1987)
G. Daccord, R. Lenormand: *Nature* **325**, 41 (1987)
- [19] L. Niemeyer, L. Pietronero, H.J. Weismann: *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1033 (1984)
- [20] M. Eden: *Proc. 4th Berkeley Symp. on Math. Stat. and Prob.* **4**, 223 (1961)
- [21] P. Meakin: *Fractals, Scaling and growth far from equilibrium* (Cambridge University Press, 1998)
- [22] J. K. Kjems em: *Fractals and Disordered Systems*, A. Bubde and S. Havlin (editores) (Springer-Verlag, Berlin, 1991)
- [23] M. v. Smoluchovski: *Z. Chem. Phys.* **17**, 557 e 585 (1916);
M. v. Smoluchovski: *Z. Chem. Phys.* **92**, 129 (1917)
- [24] M.Y. Lin, H.M. Lindsay, D.A. Weitz, R.C. Ball, R. Klein, P. Meakin: *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **423**, 71 (1989)
- [25] D.A. Weitz, J.S. Huang em: *Kinetics of Aggregation and Gelation*, P. Family, D.P. Landau (editores) (Elsevier, New York, 1987)
- [26] J. Krug, P. Meakin: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 703 (1991)
- [27] Z. Toroczkai, G. Korniss, B. Schimtmann, R.K.P. Zia: *Europhys. Lett.* **40**, 281 (1997)
- [28] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, New York 1979)

- [29] P.J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, New York 1971)
- [30] P. Manneville, L. de Seze em: *Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena*, I. Della Dora, J. Demongeot, B. Lacolle (editores) (Springer, Berlin 1981)
- [31] H. J. Herrmann and S. Roux em: *Statistical Models for the fracture of disordered media*, H. J. Herrmann and S. Roux (editores), (North-Holland, Amsterdam, 1990)
- [32] S. Roux em: *Statistical Models for the fracture of disordered media*, H. J. Herrmann and S. Roux (editores), (North-Holland, Amsterdam, 1990)
- [33] S. Nishiuma, S. Miyazima: *Fractals* **3**, 79 (1995);
S. Nishiuma, Y. Hasegawa, S. Miyazima: *Fractals* **4**, 377 (1996)
- [34] P.J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3083, 3091, 3096 (1941)
- [35] W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **11**, 45 (1943)
- [36] S.R. Broadbent, J.M. Hammersley: *Proc. Cam. Phil. Soc.* **53**, 629 (1957)
- [37] G. Deutscher, R. Zallen, J. Adler (editores): *Percolation Structures and Processes* (Adam Hilger, Bristol 1983)
- [38] C. Domb, E. Stoll, T. Schneider: *Contemp. Phys.* **21**, 577 (1980)
- [39] A. Bunde, S. Havlin em: *Fractals and Disordered Systems*, A. Bunde, S. Havlin (editores) (Springer-Verlag, Berlin 1991)
- [40] S.R.A. Salinas: *Introdução à Física Estatística* (edusp, São Paulo 1997)
- [41] H.E. Stanley: *J. Phys. A* **10**, L211 (1977)
- [42] J. Feder: *Fractals (Physics of Solids and Liquids)* (Plenum Press, New York 1988)
- [43] A. Bunde, S. Havlin em: *Fractals in science*, A. Bunde, S. Havlin (editores) (Springer-Verlag, Berlin 1991)
- [44] S. Havlin, J.E. Kiefer, F. Leyvraz, G.H. Weiss: *J. Stat. Phys.* **47**, 173 (1987)
- [45] J.W. Essam: *Rep. Prog. Phys.* **43**, 843 (1980)

- [46] M.E. Fisher: *Physics* **3**, 255 (1967)
- [47] S. Hayward, D.W. Heermann, K.Binder: *J. Stat. Phys.* **49**, 1053 (1987)
- [48] D.C. Rapaport: *J.Stat. Phys* **66**, 679 (1992)
- [49] R.M. Ziff, B. Sapoval: *J. Phys. A* **19**, L1169 (1987)
- [50] S.B. Lee, H.J. Jeon: *Phys. Rev. E* **56**, 3274 (1997)
- [51] H.J. Herrmann, D.C. Hong, H.E. Stanley, *J. Phys. A* **17**, L261 (1984)
- [52] C. Mourkazel: cond-mat/9801102
- [53] W.-G. Yin, R. Tao: cond-mat/0012169
- [54] P. Grassberger: *Physica A* **262**, 251 (1999)

Apêndice A

Resultados brutos

A.1 Caso Modelo I-A

Os gráficos apresentados nas figuras A.1, A.2, A.3 , A.4 e A.5 foram obtidos a partir do cálculo dos valores médios em que foi considerado um número de amostras igual ou superior a 2000 para sistemas de comprimento inferior a $L = 2048$ e de 1000 para o sistema com este comprimento.

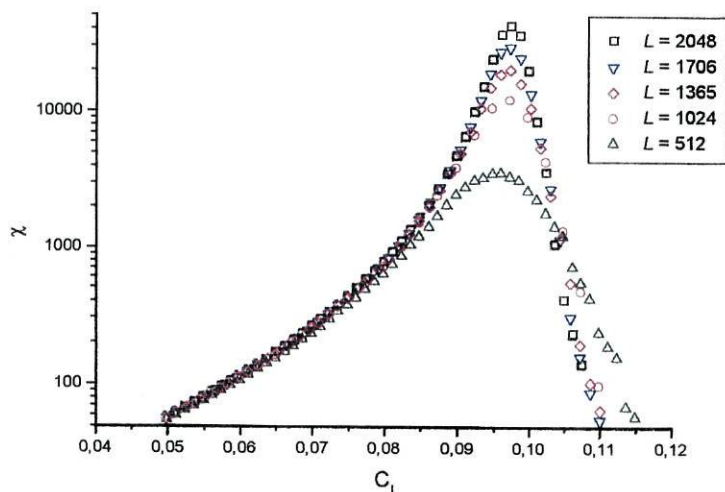


Figura A.1: Representação da susceptibilidade em função da concentração de agentes iniciadores (escala semi-logarítmica) para redes de comprimento $L = 512, 1024, 1365, 1706$ e 2048 .

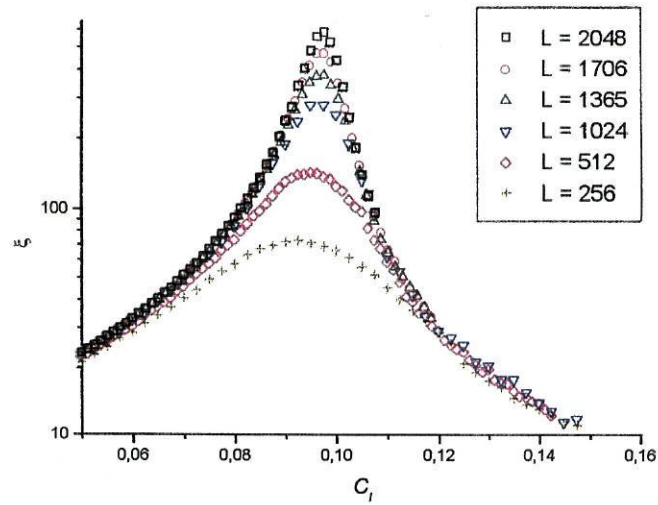


Figura A.2: Representação do comprimento de correlação em função da concentração de agentes iniciadores (escala semi-logarítmica) para redes de comprimento $L = 256, 512, 1024, 1365, 1706$ e 2048 .

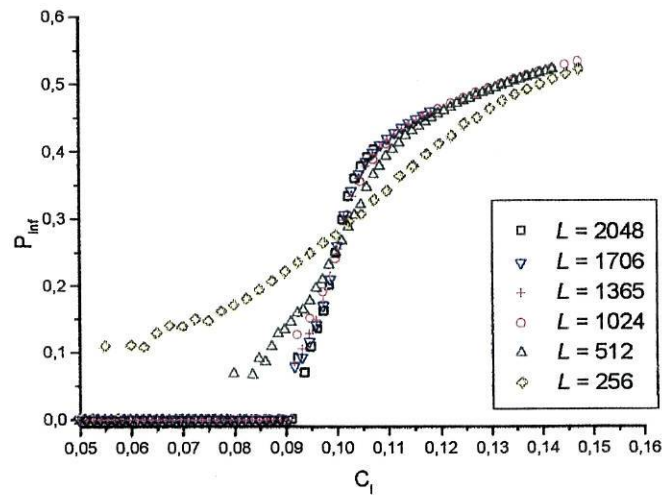


Figura A.3: Representação da fração de sítios pertencentes ao agregado em função da concentração de agentes iniciadores para redes de comprimento $L = 256, 512, 1024, 1365, 1706$ e 2048 .

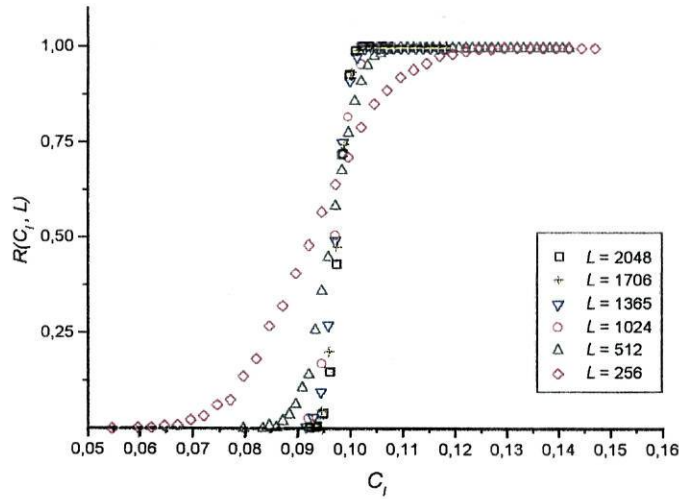


Figura A.4: Representação da probabilidade de percolação em função da concentração de agentes iniciadores para redes de comprimento $L = 256, 512, 1024, 1365, 1706$ e 2048 .

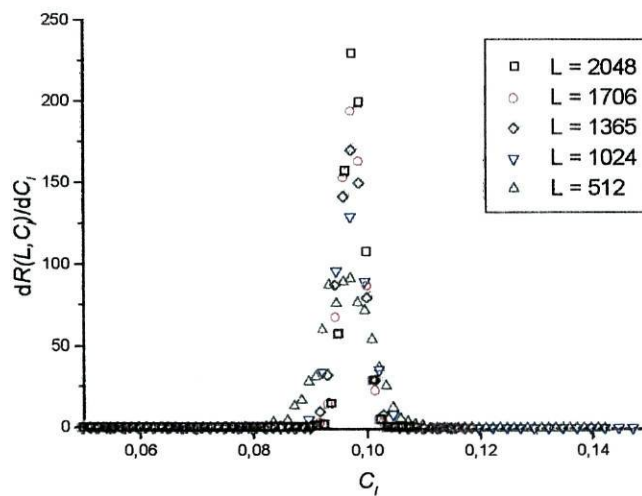


Figura A.5: Representação da derivada $\frac{dR(C_i, L)}{dC_i}$ em função da concentração de agentes iniciadores para redes de comprimento $L = 512, 1024, 1365, 1706$ e 2048 .

A.2 Caso Modelo I-B com $C_I = C_I^*$

Os gráficos apresentados nas figuras A.6, A.7, A.8 e A.9 foram obtidos a partir do cálculo dos valores médios em que foi considerado um número de amostras igual a 500 para os agregados de maior tamanho e 1000 para os sistemas de comprimento menor.

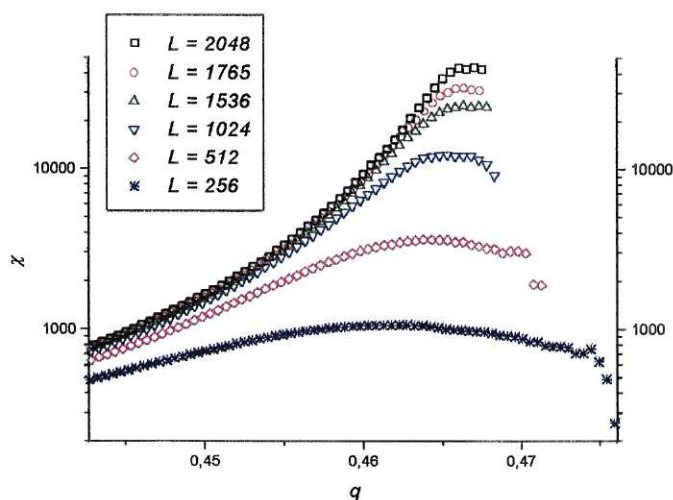


Figura A.6: Representação de χ vs. q (escala semi-logarítmica) para $L = 256, 512, 1024, 1356, 1765, 2048$. $C_I = C_I^*$

A.3 Caso Modelo I-B com $C_I = 0.2$

Os gráficos apresentados nas figuras A.11, A.12, A.13 e A.10 foram obtidos a partir do cálculo dos valores médios em que foi considerado um número de amostras igual a 2000 ($L = 1024$), 950 ($L = 1536$), 200 ($L = 2048$) e superior a 2000 para os restantes sistemas.

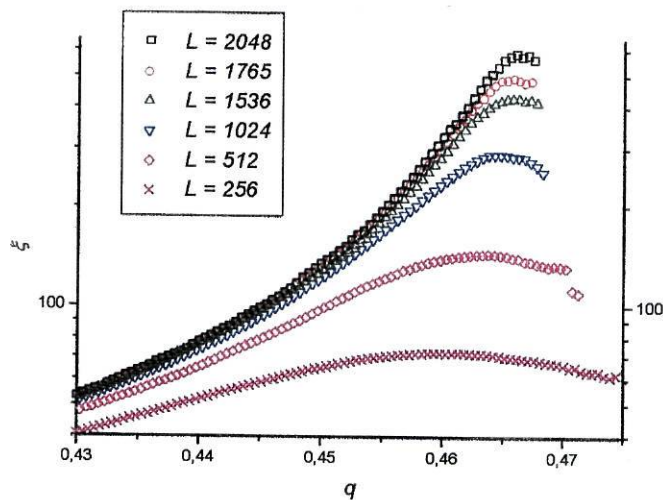


Figura A.7: Representação de ξ vs. q (escala semi-logarítmica) para $L = 256, 512, 1024, 1356, 1765, 2048$. $C_I = C_I^*$

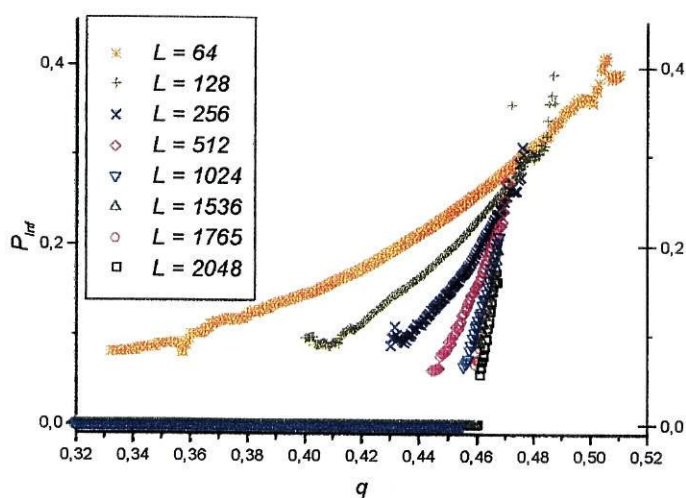


Figura A.8: Representação de P_∞ vs. q para $L = 64, 128, 256, 512, 1024, 1356, 1765, 2048$. $C_I = C_I^*$

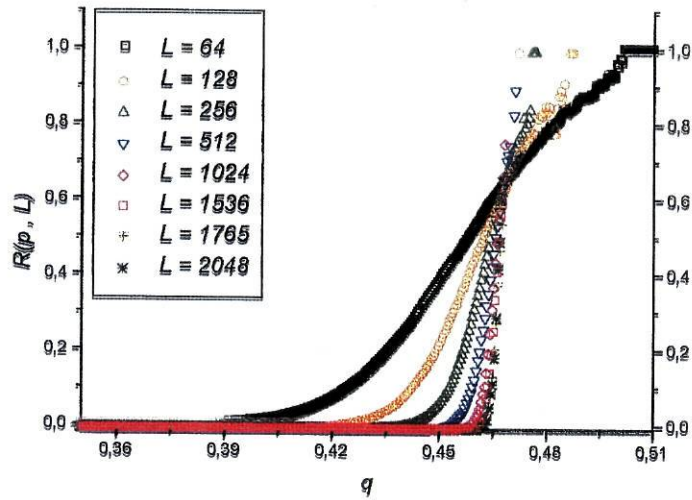


Figura A.9: Representação de $R(p, L)$ vs. q para $L = 64, 128, 256, 512, 1024, 1536, 1765, 2048$. $C_I = C_I^*$

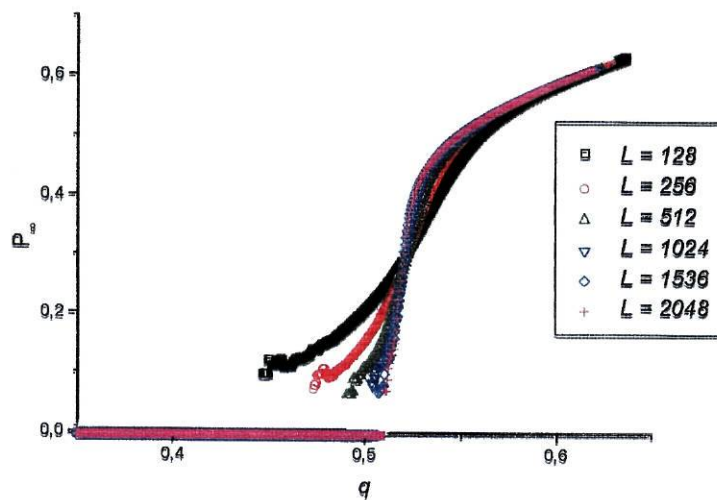


Figura A.10: Representação de P_∞ vs. q para $L = 64, 128, 256, 512, 1024, 1356, 1765, 2048$. $C_I = 0.2$

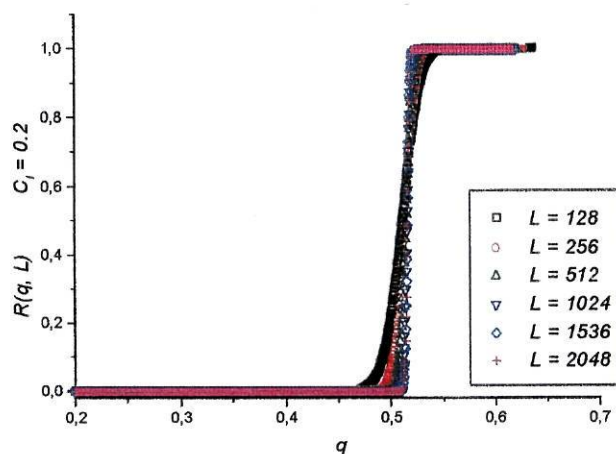


Figura A.11: Representação de $R(q, L)$ vs. q para $L = 128, 256, 512, 1024, 1536, 2048$. $C_I = 0.2$

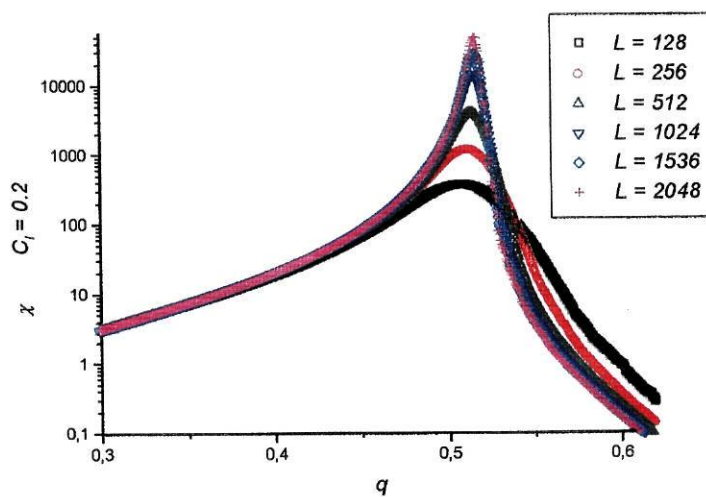


Figura A.12: Representação de χ vs. q (escala semi-logarítmica) para $L = 128, 256, 512, 1024, 1536, 2048$. $C_I^* = 0.2$

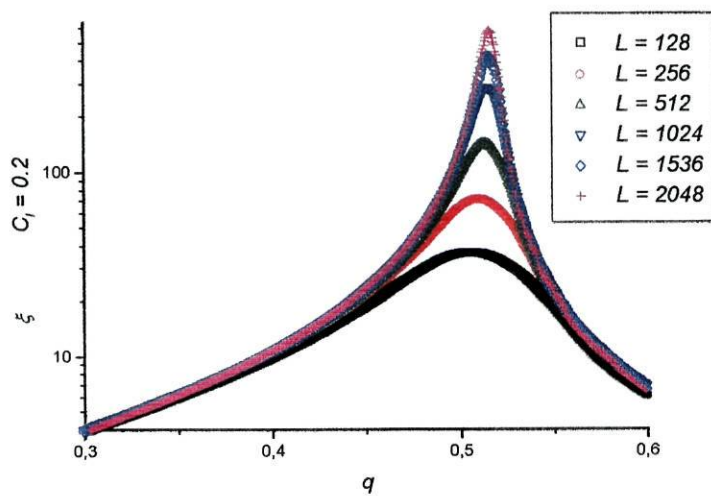


Figura A.13: Representação de ξ vs. q para $L = 128, 256, 512, 1024, 1536, 2048$. $C_I = 0.2$