

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOMETRIA E ESTATÍSTICA APLICADA**

*David Roberto Avellaneda Bernal*

**Análise Numérica e Estatística de Propriedades Físicas e Estruturais de  
Cadeias Lineares Poliméricas.**

Recife - PE

18 de fevereiro de 2020





**UFRPE**

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOMETRIA E ESTATÍSTICA APLICADA**

*David Roberto Avellaneda Bernal*

**Análise Numérica e Estatística de Propriedades Físicas e Estruturais de  
Cadeias Lineares Poliméricas.**

Tese julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Biometria e Estatística Aplicada, defendida e aprovada por unanimidade em 18/02/2020 pela Comissão Examinadora.

**Área de concentração: Biometria e Estatística Aplicada**

**Orientadora: Profa. Dra. Tatijana Stosic**

**Coorientador: Prof. Dr. Ramón Enrique Ramayo González**

Recife - PE

18 de fevereiro de 2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- D249a Bernal, David Roberto  
Análise Numérica e Estatística de Propriedades Físicas e Estruturais de Cadeias Lineares Poliméricas. / David Roberto Bernal. - 2020.  
166 f.
- Orientadora: Tatijana Stosic.  
Coorientador: Ramon Enrique Ramayo Gonzalez.  
Inclui referências e apêndice(s).
- Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Biometria e Estatística Aplicada, Recife, 2020.
1. Caminhadas auto-excludentes. 2. Cadeias poliméricas. 3. Expoentes críticos. 4. Dimensão Fractal. 5. Raio de giracão. I. Stosic, Tatijana, orient. II. Gonzalez, Ramon Enrique Ramayo, coorient. III. Título

CDD 519.5

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOMETRIA E ESTATÍSTICA APLICADA**

**Análise Numérica e Estatística de Propriedades Físicas e Estruturais de Cadeias Lineares  
Poliméricas.**

*David Roberto Avellaneda Bernal*

Tese julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Biometria e Estatística Aplicada, defendida e aprovada por unanimidade em 18/02/2020 pela Comissão Examinadora.

Orientadora:

---

Profa. Dra. Tatijana Stosic  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Coorientador:

---

Prof. Dr. Ramón Enrique Ramayo González  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Sérgio Galvão Coutinho  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Pedro Hugo de Figueirêdo  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Prof. Dr. Lucian Bogdan Bejan  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Prof. Dr. Antonio Samuel Alves da Silva  
Universidade Federal Rural de Pernambuco



*Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, a todos os meus familiares e amigos, que desde muito cedo vem me apoiando e dando força para que eu continue seguindo em frente.*



# Agradecimentos

Quero agradecer, em primeiro lugar, à energia que rege todo o universo e que alguns preferem chamar de deus. A mim mesmo pela força interior e coragem criada durante este longo caminho, fechando assim um importante ciclo. Aos meus pais e meu irmão por seu apoio incondicional, os quais sempre acreditaram em mim o que serviu como um motor para chegar a ser a pessoa que sou agora. À Saralu por..., bom acho que não tenho palavras para agradecer toda sua ajuda mas sempre foi minha companhia incondicional sob qualquer circunstância e quem sempre me ajudou a preencher essa força interior, à sua família pela torcida em tempos de tensão. Aos meus amigos principalmente a Nancy Ramirez R., Wilmer Córdoba C. e Alejo Fonseca P. por toda sua boa energia e conselhos. Agradeço também aos professores que me acompanharam durante este doutorado, pois me inspiram a ser um profissional do mesmo tipo. À minha orientadora Tatijana, à profa Viviane Oliveira e em especial ao professor Ramon Ramayo pelo conhecimento transmitido, sua paciência nas correções e a dedicação para me orientar no desenvolvimento e culminação deste trabalho. Ao DEINFO pela disponibilidade e pelo suporte dado, onde encontrei servidores que sempre brindaram sua ajuda quando foi necessária e colegas que viraram amigos, com os quais compartilamos ótimos momentos cheios de intelecto e risadas.

Agradeço à Agência de fomento para a formação pessoal de nível superior no Brasil, CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo auxílio de bolsa de estudo concedida, e com a qual consegui fechar esta pesquisa.



*“Você nunca deve ceder ao desespero. Se você permitir-se a ir por esse caminho, você vai render seus instintos mais básicos. Em tempos sombrios, a esperança é algo que você dá a si mesmo. Esse é o significado da verdadeira força interior”*

Iroh, Avatar: A lenda de Aang



# Resumo

Nesta tese, apresentamos um gerador simples mas poderoso e robusto, de cadeias lineares poliméricas, baseado no processo de caminhada aleatória auto-excludente (Self Avoiding Walk, SAW). As cadeias são geradas utilizando um processo discreto de crescimento, em diferentes redes bidimensionais e tridimensionais e em um tempo finito, sem limites de contorno e sem explorar todo o espaço das configurações. Mediante uma análise morfológica e explorando as estatísticas de distâncias características desse sistema, como a distância de extremo a extremo, o raio de giração, a dimensão fractal, os momentos de inércia, a esfericidade e a energia, foram estudadas, analisadas e comparadas com a realidade biológica as propriedades físicas e estruturais das cadeias homopoliméricas simuladas. Apesar da simplicidade deste procedimento, foram obtidos expoentes universais, os quais descrevem a dimensão das cadeias em função do tamanho  $R$  e que estão em boa concordância com valores relatados na literatura. Além disso, estudando os comportamentos da dimensão fractal, da inércia e da esfericidade, descobrimos a forma preferencial que adotam as cadeias, isto somado com a análise de diferentes modelos de energia como são a energia de interação e a energia de flexão, a qual propusemos, percebendo que, inicialmente, as cadeias se enrolam sobre si mesmas, formando aglomerados, os quais logo após de atingir em um determinado tamanho, se esticam e fogem desses clusters para novamente formar outro(s) aglomerado(s), o que resulta numa redução da energia total da cadeia. No entanto, o comportamento da energia de flexão proposta revela que as cadeias seguem um mesmo comportamento de dobramento nesses regimes.

**Palavras-chave:** Caminhada auto-excludente, cadeias poliméricas lineares, esfericidade, expoente de Flory, raio de giração.



# Abstract

In this thesis we present a simple but powerful and robust polymeric linear chain generator based on the Self-Avoiding Walk (SAW) process. Chains are generated using a discrete growth process, in different two-dimensional and three-dimensional lattices and at a finite time, without boundary boundaries and without exploring all the configurational space. Through a morphological analysis and exploring the statistics of characteristic distances of this system such as the end-to-end distance, the radius of gyration, the fractal dimension, the moment of inertia, the sphericity and the energy, the physical and structural properties of the simulated homopolymeric chains were studied and analyzed and finally compared to biological reality. Despite the simplicity of our procedure, universal exponents were obtained, which describe the size of the chains as a function of size  $R$  and which are in good agreement with values reported in the literature. In addition, by studying the behaviors of the fractal dimension, inertia, and sphericity, we discover the preferred form that chains adopt, this added to the analysis of different energy models such as interaction energy and flexion energy, which we have proposed, realizing that, initially, the chains coil about themselves, forming clusters, which, soon after reaching a certain size, stretch and escape these clusters to again form another(s) cluster(s), which results in a reduction of total chain energy. However, the proposed bending energy behavior reveals that the chains follow the same bending behavior in these regimes.

**Keywords:** Self-avoiding walk, linear polymer chains, asphericity, Flory exponent, radius of gyration.



# Lista de Figuras

Figura 1	Representação da rede quadrada bidimensional ( $d = 2$ , esquerda) e da rede cúbica tridimensional simples ( $d = 3$ , direita). . . . .	8
Figura 2	Caminhada aleatória de (a) 27 passos e (b) 92 passos numa rede quadrada. Em cada caso, o círculo preenchido mostra a origem da estrutura $w_0 = (0, 0)$ e o quadrado seu final $w_N = (i_N, j_N)$ . . . . .	8
Figura 3	Estrutura química do polietileno, uma molécula polimérica quimicamente simples a qual é representada por sua unidade repetitiva $\text{C H}_2 = \text{C H}_2$ . . .	11
Figura 4	Diferentes tipos de desenho da arquitetura de uma cadeia polimérica, onde cada ponto representa os monômeros. (Figura retirada e adaptada de [38]). . . . .	12
Figura 5	Figura ilustrativa da variação da configuração dependendo das alterações ambientais em que é exposto um polímero linear com $N \sim 10^2 - 10^{10}$ monômeros de tamanho $b \sim 0.1\text{nm}$ , adotando uma configuração de comprimento que varia entre $R \sim 100\text{nm}$ e $R \sim 1\text{m}$ . . . . .	14
Figura 6	Representação esquemática do potencial de Lennard-Jones $U(r)$ dado na Equação (2.3) e que retrata as interações entre dois monômeros (bolas verdes) numa solução (bolas azuis). . . . .	15
Figura 7	(a) Probabilidade de encontrar um segundo monômero a uma distância $r$ de um monômero de referencia dada pelo Fator de Boltzmann. (b) Função $f$ -Mayer que determina o volume excluído em uma cadeia aleatória. . .	16
Figura 8	Representação do modelo de Kuhn. A esquerda, se apresenta uma cadeia com monômeros simétricos e a direita a mesma cadeia composta pelos segmentos de Kuhn de diâmetro $d$ e comprimento $b$ . . . . .	17
Figura 9	Cadeia linear de $N$ passos de comprimento $b$ que não está restrita a uma rede. (a) Vetor extremo a extremo $\mathbf{R}_{ee}$ da cadeia. (b) Centro de massa $\mathbf{r}_G$ e raio de giração $\mathbf{R}_g$ . . . . .	20

Figura 10	Distribuição dos pesos moleculares de um polímero, onde se destaca a média em número $M_n$ e a média em peso $M_w$ . . . . .	24
Figura 11	Função de Distribuição teórica $P(x)$ da distância característica $R$ das cadeias em $3d$ , para o caso ideal (curva preta) com uma distribuição Gaussiana e para caso real com uma distribuição de Fisher (curva vermelha) e distribuição de Lhuillier (curva azul). . . . .	28
Figura 12	Caminhada aleatória auto-excludente de estrutura fractal com auto-afinidade. SAW de 33 554 431 passos gerada por Nathan Clisby via Pivot Algorithm. (Figura retirada e adaptada de [88]). . . . .	30
Figura 13	Cadeia de 14 passos em $2d$ que mostra os valores que toma a interação $\Delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ , onde é igual a 1, para os sítios adjuntos mas não adjacentes (cor azul) e 0 para o caso contrário, gerando assim uma energia total de interação de $E = -6$ . . . . .	38
Figura 14	Cadeia $2d$ de 4 passos que mostra o valor adotado pela função de peso $\varepsilon_i$ usado para computar a energia. Esquerda: cadeia linear sem desviação, cadeia altamente correlacionada. Direita: cadeia com desviações mistas, quando a direção muda $\varepsilon_i$ adota valores iguais a $-1$ , como é o caso dos passos 2 e 4. . . . .	40
Figura 15	Cadeia de 14 passos em $2d$ que mostra, em cada passo, os valores que adota a flexão $\varepsilon_i$ junto com a probabilidade de que cada passo encontre quaisquer de seus microestados acessíveis, gerando assim uma energia total de flexão de $H = -3.25$ . Note que, a configuração é a mesma da cadeia apresentada na Figura 13. . . . .	40
Figura 16	Modelagem das cadeias homopoliméricas isoladas em (a) dois e (b) três dimensões, representadas pelas esferas de cor verde, e envoltas pelas moléculas do solvente, representadas pelas esferas de cor cinza. . . . .	43
Figura 17	Fluxograma do algoritmo computacional usado para gerar uma cadeia homopolimérica isolada numa rede $d$ -dimensional. . . . .	44
Figura 18	Relação entre o número de passos $N$ e o número de tentativas $N'$ para uma amostragem de 10 mil simulações em $2d$ e $3d$ , onde cada ponto da Figura (a) representa o tamanho máximo $N_{\text{máx}}$ da série e (b) mostra o tempo de processamento, em segundos, que tardou em gerar as 10 mil simulações para cada $N'$ . . . . .	45
Figura 19	Cadeia homopolimérica linear bidimensional de $N = 27$ passos gerada a partir de $N' = 40$ . . . . .	47

Figura 20	Distribuição do número de passos $N$ (comprimentos de Khun) para as 50 mil cadeias bidimensionais geradas a partir de $N' = 1000$ . A linha vermelha representa o ajuste da distribuição dos dados tipo Fisher com seus respectivos parâmetros. . . . .	49
Figura 21	Distribuição do número de passos $N$ (comprimentos de Khun) para as 50 mil cadeias tridimensionais geradas a partir de $N' = 1500$ . Aqui se evidenciam dois regimes de comportamento, um regime uniforme para pequenos $N$ ( $N < 1000$ ) e um regime Normal para $N$ grande ( $N \approx [1000, 1240]$ ) e cuja linha vermelha representa o ajuste normal dos dados para esta região. . . . .	50
Figura 22	Distribuição da distância extremo a extremo $\mathbf{R}_{ee}$ (quadrados azuis) e do raio de giração $\mathbf{R}_g$ (círculos vermelhos) com seu correspondente ajuste tipo Fisher Mckenzie des-Cloizeaux e com seus respectivos parâmetros, para (a) $d = 2$ e (b) $d = 3$ . . . . .	51
Figura 23	Distribuição das distâncias características $\mathbf{R}_{ee}$ (quadrados azuis) e $\mathbf{R}_g$ (círculos vermelhos) com a normalização adaptada à variável $x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$ , tanto para (a) $d = 2$ e (b) $d = 3$ . Cada distribuição tem seu correspondente ajuste tipo Fisher Mckenzie des-Cloizeaux com seus respectivos parâmetros. . . . .	52
Figura 24	Distribuição das distâncias características $\mathbf{R}_{ee}$ (quadrados azuis) e $\mathbf{R}_g$ (círculos vermelhos) com a normalização adaptada à variável $x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$ , tanto para (a) $d = 2$ e (b) $d = 3$ . Cada distribuição tem seu correspondente ajuste tipo Lhuillier com seus respectivos parâmetros. . . . .	54
Figura 25	Representação em escala log-log da distância extremo a extremo ( $R_{ee}$ ) em função do número de passos ( $N$ ). O expoente de Flory é obtido nos dois regimes, para (a) as redes bidimensionais, no regime uniforme $\nu_1 = 0.972$ , no regime Normal $\nu_2 = 0.757$ e sem discriminar os regimes $\nu_{total} = 0.813$ . Para (b) as redes tridimensionais, no regime uniforme $\nu_1 = 0.694$ , no regime Normal $\nu_2 = 2.797$ e sem discriminar os regimes $\nu_{total} = 0.638$ . . . . .	57
Figura 26	Representação em escala log-log da raiz quadrática média da distância extremo a extremo ( $\sqrt{\langle R_{ee}^2 \rangle}$ ) em função do número de passos ( $N$ ). O expoente de Flory é obtido nos dois regimes, para (a) as redes bidimensionais, no regime uniforme $\nu_1 = 0.937$ , no regime Normal $\nu_2 = 0.754$ e sem discriminar os regimes $\nu_{total} = 0.803$ . Para (b) as redes tridimensionais, no regime uniforme $\nu_1 = 0.715$ , no regime Normal $\nu_2 = 2.885$ e sem discriminar os regimes $\nu_{total} = 0.637$ . . . . .	58

Figura 27	Representação em escala log-log do raio de giração ( $R_g$ ) em função do número de passos ( $N$ ). O expoente de Flory é obtido nos dois regimes, para (a) as redes bidimensionais, no regime uniforme $\nu_1 = 0.745$ , no regime Normal $\nu_2 = 0.743$ e sem discriminar os regimes $\nu_{total} = 0.714$ . Para (b) as redes tridimensionais, no regime uniforme $\nu_1 = 0.613$ , no regime Normal $\nu_2 = 3.206$ e sem discriminar os regimes $\nu_{total} = 0.582$ . . . . .	59
Figura 28	Representação em escala log-log da raiz quadrática média do raio de giração ( $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$ ) em função do número de passos ( $N$ ). O expoente de Flory é obtido nos dois regimes, para (a) as redes bidimensionais, no regime uniforme $\nu_1 = 0.759$ , no regime Normal $\nu_2 = 0.684$ e sem discriminar os regimes $\nu_{total} = 0.716$ . Para (b) as redes tridimensionais, no regime uniforme $\nu_1 = 0.635$ , no regime Normal $\nu_2 = 2.935$ e sem discriminar os regimes $\nu_{total} = 0.586$ . . . . .	60
Figura 29	Inchamento de um caminho gerado por um SAW de $N = 120$ que nasce na origem do sistema de coordenadas. Cada um dos monômeros preenche o espaço até ter contato com seus vizinhos, isto com o fim de calcular a dimensão fractal $d_{F_{Box}}$ . Ao longo das Figuras (a), (b), (c) e (d) se apresenta a evolução da caminhada até cumprir com as condições estabelecidas no modelo. . . . .	63
Figura 30	Distribuição de frequências da dimensão fractal $d_F$ obtida mediante os métodos de <i>box-counting</i> , $d_{F_{Box}}$ (pontos azuis), para (a) o caso bidimensional e mediante à dimensão de correlação, $d_{F_{Corr}}$ (pontos vermelhos), tanto para as cadeias (a) bidimensionais como (b) tridimensionais. As linhas tracejadas pretas indicam os máximos obtidos em cada uma das distribuições, no caso bidimensional corresponde aos valores médios das distribuições normais ( $\mu_{Box}$ e $\mu_{Corr}$ ). As linhas tracejadas azuis representam o valor teórico da $d_F$ que em, (a) caso bidimensional, é de $d_{F_{2d}} = 1.33$ e, (b) tridimensional, é de $d_{F_{3d}} = 1.7$ . . . . .	65
Figura 31	Dimensão fractal via <i>Box-Counting</i> ( $d_{F_{Box}}$ ) em função do número de passos ( $N$ ) para as cadeias bidimensionais. Logo de atingir um tamanho de $N \approx 200$ , a dimensão fractal se estabiliza oscilando ao redor do valor $d_F = 1.587$ . . . . .	66
Figura 32	Dimensão fractal via <i>correlation dimension</i> ( $d_{F_{Corr}}$ ) em função do número de passos ( $N$ ) para (a) as cadeias bidimensionais e (b) para as cadeias tridimensionais. Em (a) quando as cadeias atingem um tamanho de $N \approx 150$ a dimensão de correlação oscila ao redor de $d_F = 1.287$ . Em (b) a dimensão oscila ao redor de $d_F = 1.59$ quando as cadeias alcançam um tamanho $N \approx 500$ . . . . .	68

Figura 33	Comportamento dos momentos de inércia das cadeias aleatórias em função do número de passos $N$ para (a) as cadeias bidimensionais e (b) e as cadeias tridimensionais. Os pontos pretos, vermelhos e azuis representam os momentos de inércia principais na direção $x$ , $y$ e $z$ respectivamente. . . . .	71
Figura 34	Relação dos momentos de inércia principais bidimensionais. A forma adotada pelas cadeias bidimensionais não segue uma simetria circular. Se evidencia que, em aproximadamente igual proporção, cadeias estão esticadas ao longo do eixo $y$ (parte superior da linha tracejada vermelha) como esticadas ao longo do eixo $x$ (parte inferior da linha tracejada vermelha). . . . .	72
Figura 35	Relação dos momentos de inércia principais tridimensionais. (a) relaciona os momentos de inércia $I_x$ e $I_y$ , (b) relaciona os momentos de inércia $I_x$ e $I_z$ , (c) relaciona os momentos de inércia $I_y$ e $I_z$ . Em (d) se apresenta uma visão tridimensional dos três momentos principais, onde os pontos vermelhos mostram a projeção de $I_x$ vs $I_y$ , os pontos azuis mostram a projeção de $I_x$ vs $I_z$ e os pontos verdes mostram a projeção de $I_y$ vs $I_z$ , justamente nesta última se observa como, estruturalmente as cadeias tem uma preferência por adotar uma forma esticada ao longo do eixo $x$ . . . . .	73
Figura 36	Comportamento da relação dos momentos principais das inércias em função do número de passos $N$ para (a) as cadeias bidimensionais e (b) as cadeias tridimensionais. . . . .	74
Figura 37	A configuração de um polímero pode ser envolvida numa estrutura elíptica cuja simetria depende do valor que adotem os momentos de inércia principais. Na figura se distinguem três conformações que satisfazem diferentes condições nos momentos de inércia principais, (a) esféricas quando $I_x \simeq I_y \simeq I_z$ , (b) prolata quando $I_x \neq I_y \simeq I_z$ , e (c) oblatas quando $I_x \simeq I_y \neq I_z$ . . . . .	75
Figura 38	Comportamento da esfericidade ( $\Delta$ ) das cadeias bidimensionais. (a) $\Delta$ em função de $N$ , o qual revela toda uma diversidade estrutural, mas ao analisar o gráfico de frequências de $\Delta$ (b), revela uma preferência por uma disposição estrutural esticada. . . . .	76
Figura 39	Esfericidade ( $\Delta$ ), pontos vermelhos e natureza da esfericidade ( $\Sigma$ ), pontos azuis, das cadeias tridimensionais. O comportamento revela uma estrutura preferencial prolata, tal é como se destaca com a posição dos picos no gráfico de frequências (b). . . . .	76

Figura 40	<p>Forma da configuração adotada pelas cadeias poliméricas geradas da relação entre as variáveis <math>\rho</math> e <math>\theta</math>. O comportamento estrutural revela uma região preferencial e uma região de exclusão divididas pela linha vermelha cuja função é dada por <math>\rho(\theta) = 0.93 + 1.09e^{-\theta/0.25}</math>. A estrutura pode ser dividida em duas regiões dependendo do valor de <math>\theta</math>, para valores menores que <math>\pi/6</math> a configuração torna-se prolata e para maiores que <math>\pi/6</math> torna-se oblata. Os pontos de aglomeração, losango laranja, se localizam em <math>\theta = \pi/90</math> e <math>\rho = 1.78</math>, que representado no gráfico de densidade (figura incorporada), apresenta uma região de máxima densidade na cor amarela intensa. Esta região mostra a configuração prolata mais provável que é gerada por nosso modelo. A figura incorporada do meio, tomada e adaptada de [97], mostra o comportamento de anéis fechados como cadeias poliméricas lineares. Note que, de forma geral, a distribuição é similar aos resultados obtidos mediante nossa modelagem. A posição do losango preto (na figura incorporada) é a mesma do losango azul, este ponto mostra o valor mais provável obtido baixo outras simulações para polímeros abertos flexíveis. . . . .</p>	78
Figura 41	<p>Distribuição da energia de interação (<math>E</math>), pontos azuis e da energia de flexão (<math>H</math>), pontos vermelhos, para (a) as cadeias bidimensionais e (b) as cadeias tridimensionais. A energia de flexão para o caso bidimensional, possui uma pequena cauda direcionada à parte positiva da energia, o que indica como uma pequena porção das cadeias permanecem com um maior grau de comportamento esticado (tal e como se apresentou na Figura 14) mas que de forma geral, cadeias com maior grau de flexão são as que dominam. Isto é ainda mais forte no caso tridimensional, onde a energia apresentada pelas cadeias é maior (“altas energias”). . . . .</p>	80
Figura 42	<p>Distribuição da energia de interação (<math>E</math>) e da energia de Flexão (<math>H</math>) para as cadeias tridimensionais no regime de altas energias. As duas energias apresentaram um comportamento normal com <math>\mu = -432.67</math> e <math>\mu = -495.78</math> respectivamente. . . . .</p>	81
Figura 43	<p>Energia de interação em função do número de passos (<math>N</math>) para (a) cadeias bidimensionais e (b) cadeias tridimensionais. As duas seguem um ajuste lineal com uma taxa de variação de <math>-0.36</math> e <math>-0.42</math> respectivamente, isto para a região uniforme, e de <math>0.67</math> para a região gaussiana do sistema tridimensional. . . . .</p>	82
Figura 44	<p>Energia de flexão em função do número de passos (<math>N</math>) para (a) cadeias bidimensionais e (b) cadeias tridimensionais. As duas seguem um ajuste lineal com uma taxa de variação de <math>-0.18</math> e <math>-0.45</math> respectivamente. Neste caso não há diferença do comportamento no regime tridimensional. . . .</p>	82

Figura 45	Estrutura típica tridimensional gerada pela simulação que mostra a formação de dois clusters. As esferas representam os monômeros de uma cadeia homopolimérica. . . . .	83
Figura 46	(a) rede triangular bidimensional e (b) rede hexagonal bidimensional. . .	84
Figura 47	Caminhada bidimensional de 60 passos que nasce na origem de uma (a) rede triangular e (b) rede hexagonal. . . . .	85
Figura 48	Rede hexagonal tridimensional com 10 primeiros vizinhos onde a esfera de cor vermelha representa a origem da rede. . . . .	85
Figura 49	Relação entre o número de passos $N$ e o número de tentativas $N'$ para uma amostra de 10 mil simulações na rede triangular bidimensional, onde cada ponto da Figura (a) representa o tamanho máximo $N_{\text{máx}}$ da serie e (b) mostra o tempo de processamento, em segundos, que tardou em gerar-se as 10 mil simulações para cada $N'$ . . . . .	86
Figura 50	Relação entre o número de passos $N$ e o número de tentativas $N'$ para uma amostra de 10 mil simulações em $2d$ e $3d$ dentro da rede hexagonal, onde cada ponto da Figura (a) representa o tamanho máximo $N_{\text{máx}}$ da serie e (b) mostra o tempo de processamento, em segundos, que tardou em gerar-se as 10 mil simulações para cada $N'$ . . . . .	86
Figura 51	Distribuição do número de passos $N$ para as 10 mil cadeias geradas a partir de $N' = 1000$ para as redes (a) triangular bidimensional e (b) hexagonal bidimensional e $N' = 1500$ para (c) a rede hexagonal tridimensional. Para este último caso, na figura sobreposta se observa o comportamento normal, e seu respectivo ajuste, para $N$ grandes. . . . .	88
Figura 52	Distribuição das distâncias características $\mathbf{R}_{ee}$ e $\mathbf{R}_g$ com a normalização adaptada á variável $x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$ e com ajuste tipo Fisher Mckenzie des-Cloizeaux. Em cada uma das redes se encontra seu respectivo ajuste. . .	89
Figura 53	Distribuição das distâncias características $\mathbf{R}_{ee}$ e $\mathbf{R}_g$ com a normalização adaptada á variável $x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$ e com ajuste tipo Lhuillier. Em cada uma das redes se encontra seu respectivo ajuste. . . . .	90
Figura 54	Representação em escala log-log do raio de giração ( $R_g$ ) em função do número de passos ( $N$ ). O expoente de Flory é obtido nos dois regimes. Para (a) a rede triangular bidimensional, no regime uniforme $\nu_1 = 0.726$ , no regime Normal $\nu_2 = 0.754$ e sem discriminar os regimes $\nu_{\text{total}} = 0.727$ . Para (b) a rede hexagonal bidimensional, no regime uniforme $\nu_1 = 0.776$ , no regime Normal $\nu_2 = 0.748$ e sem discriminar os regimes $\nu_{\text{total}} = 0.747$ . Para (c) a rede hexagonal tridimensional, sem discriminar os regimes, $\nu_{\text{total}} = 0.589$ . . . . .	92

- Figura 55 Distribuição de frequências da dimensão fractal  $d_F$  para as redes triangular e hexagonais obtidas mediante os métodos de *box-counting*,  $d_{F_{\text{Box}}}$  (pontos azuis), para o caso bidimensional e mediante a dimensão de correlação,  $d_{F_{\text{Corr}}}$  (pontos vermelhos), tanto para as cadeias bidimensionais como tridimensionais. As linhas tracejadas pretas indicam os máximos obtidos em cada uma das distribuições, no caso bidimensional corresponde aos valores médios das distribuições normais ( $\mu_{\text{Box}}$  e  $\mu_{\text{Corr}}$ ). As linhas tracejadas azuis representam o valor teórico da  $d_F$  em cada uma das dimensões. . . . . 94
- Figura 56 Dimensão fractal ( $d_F$ ) em função do número de passos ( $N$ ) para as redes triangular e hexagonal. Os pontos azuis representam a dimensão fractal calculada pelo método de *Box-counting* e os pontos vermelhos representam a dimensão fractal calculada via dimensão de correlação. Em quanto as cadeias atingem um tamanho determinado, a dimensão oscila ao redor de um valor médio, que no caso de (a) é  $d_{F_{\text{Box}}} = 1.599$ , (b)  $d_{F_{\text{Box}}} = 1.57$ , (c)  $d_{F_{\text{Corr}}} = 1.28$ , (d)  $d_{F_{\text{Corr}}} = 1.47$  e (e) para o caso tridimensional hexagonal foi  $d_{F_{\text{Corr}}} = 1.709$ . . . . . 95
- Figura 57 Relação dos momentos de inércia principais bidimensionais. Para as cadeias bidimensionais na rede (a) triangular e (b) hexagonal não se destaca nenhum tipo de simetria, as poucas cadeias simétricas são aquelas que se posicionam ao longo da linha tracejada vermelha de cuja inclinação é igual a 1, a diferença das cadeias na rede (c) hexagonal tridimensional, que são preferencialmente esticadas ao longo do eixo  $x$  como indicam a projeção dos pontos representados pela cor verde. . . . . 97
- Figura 58 Forma da configuração adotada pelas cadeias poliméricas geradas da relação entre as variáveis  $\rho$  e  $\theta$ . O comportamento estrutural revela uma região preferencial e uma região de exclusão divididas pela linha vermelha cuja função é dada por  $\rho(\theta) = 0.98 + 1.02e^{-\theta/0.26}$ . A estrutura pode ser dividida em duas regiões dependendo do valor de  $\theta$ , para valores menores que  $\pi/6$  a configuração torna-se prolata e para maiores que  $\pi/6$  torna-se oblata. Os pontos de aglomeração, losango laranja, se localizam em  $\theta \approx \pi/90$  e  $\rho \approx 1.76$ , que representado no gráfico de densidade (figura incorporada da direita), apresenta uma região de máxima densidade na cor amarela intensa. Esta região mostra a configuração prolata mais provável que é gerada por nosso modelo para a rede hexagonal tridimensional. A figura incorporada do medio, tomada e adaptada de [97], mostra o comportamento de anéis fechados como cadeias poliméricas lineares. Note que, de forma geral, a distribuição é similar aos resultados obtidos mediante nossa modelagem e similar à rede cubica tridimensional apresentada na Figura 40. A posição do losango preto (na figura incorporada) é a mesma do losango azul, este ponto mostra o valor mais provável obtido baixo outras simulações para polímeros abertos flexíveis. . . . . 98

Figura 59	Figura ilustrativa da cadeia sendo dividida em blobs de tamanho $\xi$ . A cadeia é esticada até uma distância $R_f$ aplicando uma força $f$ em cada um de seus extremos. (Figura retirada e adaptada de [37]). . . . .	129
Figura 60	Representação da cadeia com a propriedade de flexibilidade. (a) Vetores de enlace $\mathbf{u}_i$ com um ângulo de enlace fixo entre dois monômeros consecutivos. (b) Conformação da cadeia especificando $\mathbf{r}(s)$ e o vetor unitário $\mathbf{u}(s)$ . . . . .	132
Figura 61	Correlação em função do comprimento da cadeia, onde a variação desta depende do comprimento de persistência $l_p$ . . . . .	133



# Lista de Tabelas

Tabela 1	Valores de $c_N$ para uma rede quadrada ( $2d$ ) e cúbica ( $3d$ ) cujo valor é conhecido para $N \leq 71$ [48] e para $N \leq 36$ [49,50] respectivamente. . . . .	9
Tabela 2	Representação de diferentes configurações poliméricas dependendo do tipo de monômero que a compõe. Em primeiro lugar, uma configuração homopolimérica, constituída de um único monômero $A$ seguida por uma configuração copolimérica dibloco, constituída pelos monômeros $A$ e $B$ e onde se observa a divisão da cadeia em dois segmentos, logo, um copolímero tribloco de monômeros $A$ , $B$ e $C$ , que dividem a cadeia em três partes. Finalmente um copolímero aleatório de monômeros $A$ , $B$ , $C$ e $D$ , unidos de forma aleatória. . . . .	13
Tabela 3	Expoente de Flory e dimensão fractal de cadeias poliméricas lineares. . . . .	32
Tabela 4	Resultados obtidos da simulação para a cadeia linear da Figura 19. . . . .	48
Tabela 5	Resultados dos parâmetros obtidos a partir da distribuição de Fisher aplicada aos histogramas normalizados das Figuras 22 e 23, correspondentes as variáveis distância de extremo a extremo e raio de giração. . . . .	53
Tabela 6	Resultados dos parâmetros obtidos a partir da distribuição de Lhuillier aplicada aos gráficos de frequência normalizados da Figura 24, correspondentes as variáveis distância de extremo a extremo e raio de giração em duas e três dimensões. . . . .	53
Tabela 7	Resultados teóricos dos parâmetros das distribuições tipo Fisher e tipo Lhuillier reportados na literatura. . . . .	55
Tabela 8	Resultados obtidos para o expoente de Flory correspondente as Figuras 25, 26, 27 e 28. . . . .	61
Tabela 9	Resultados dos parâmetros obtidos a partir das distribuições tipo Fisher e tipo Lhuillier aplicados aos gráficos de frequência normalizados das Figuras 52 e 53, correspondentes às variáveis distância de extremo a extremo e raio de giração nas redes triangular e hexagonal. . . . .	91

Tabela 10 Expoente de Flory para cadeias geradas nas redes triangular e hexagonal bidimensional e para a rede hexagonal tridimensional. . . . . 93

# Lista de Símbolos

Na seguinte lista estão incluídos os símbolos comuns que foram usados no texto.

SAW's	Self-avoiding Walk's
CAE	Caminhante auto-excludente
$L$	Tamanho da rede
$N$	Número de passos das caminhadas auto-excludentes
$\langle w_N \rangle$	Número médio de caminhadas de tamanho $N$
$\langle R_{ee}^2 \rangle$	Distância quadrática média de extremo a extremo
$\langle R_g^2 \rangle$	Distância quadrática média do raio de giração
$d$	Dimensão espacial
$c_N$	Número de possíveis configurações de um SAW de $N$ passos.
$\mu$	Constante de conectividade.
$\nu$	Expoente de Flory.
$\nu'$	Volume excluído.
$b$	Segmento de Kuhn.
$M_n$	Massa molar numérica média.
$M_w$	Massa molar ponderal média.
$\beta$	Coefficiente de $O(1)$ da distribuição de Fisher.
$\theta$	Expoente da distribuição de Fisher para o caso $R < \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}$ .
$\alpha$	Expoente da distribuição de Lhuillier para o caso $R < \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}$ .
$\delta$	Expoente da distribuição de Fisher e Lhuillier para o caso $R > \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}$ .
$d_F$	Dimensão fractal.
$d_{F_{Box}}$	Box-counting dimension.
$d_{F_{Corr}}$	Correlation dimension.
$\mathbf{I}$	Tensor de inércia.
$\mathbf{S}$	Tensor de giração.
$\Delta$	Esfericidade.
$\Sigma$	Natureza da esfericidade.

$E$	Energia de interação.
$n_c$	Número de contatos não contínuos de curto alcance.
$H$	Energia de flexão.
$N'$	Número de tentativas para gerar o caminhante aleatório de $N$ passos.
$R^2$ (COD)	Coeficiente de determinação.
Teste $KS$	Teste de Kolmogorov-Smirnov.
□	Se refere a uma rede quadrada.
△	Se refere a uma rede triangular.
○	Se refere a uma rede hexagonal.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos . . . . .	4
1.2	Estrutura da Tese . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Caminhadas auto-excludentes e polímeros, uma revisão teórica</b>	<b>7</b>
2.1	Caminhadas auto-excludentes . . . . .	7
2.2	Cadeias poliméricas . . . . .	11
2.2.1	Volume excluído e interação das cadeias poliméricas com seu entorno . . . . .	13
2.2.2	Conexão entre as cadeias poliméricas e o SAW . . . . .	16
2.3	Dimensões das cadeias aleatórias . . . . .	20
2.3.1	Distância extremo a extremo e raio de giração . . . . .	20
2.3.2	Expoente de Flory . . . . .	22
2.3.3	Distribuição da distância extremo a extremo e do raio de giração . . . . .	23
2.3.4	Dimensão fractal . . . . .	29
2.3.4.1	Dimensão de capacidade ( <i>box-counting dimension</i> ) . . . . .	32
2.3.4.2	Dimensão de correlação . . . . .	33
2.3.5	Inércia e anisotropia . . . . .	33
2.3.5.1	Tensor de inércia . . . . .	35
2.3.5.2	Esfericidade . . . . .	36
2.3.6	Compactação e energia das cadeias . . . . .	37
2.3.6.1	Energia de interação . . . . .	37
2.3.6.2	Energia de flexão . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Modelagem de cadeias poliméricas lineares num bom solvente</b>	<b>41</b>

3.1	Modelo . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>47</b>
4.1	Comprimento das cadeias, distância de extremo a extremo e raio de giração . .	48
4.2	Expoente de Flory . . . . .	56
4.3	Dimensão fractal . . . . .	62
4.4	Inércia e anisotropia . . . . .	69
4.5	Energia das cadeias homopoliméricas . . . . .	79
4.6	Robustez frente à mudança do tipo de rede . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>101</b>
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>105</b>
<b>A</b>	<b>Cadeias aleatórias.</b>	<b>117</b>
A.1	Caminhadas aleatórias e comportamento gaussiano. . . . .	117
A.2	Distribuição de probabilidade $P(\mathbf{N}, \mathbf{r})$ . . . . .	122
<b>B</b>	<b>Teoria de Flory para polímeros num bom solvente</b>	<b>125</b>
B.1	Expoente de Flory $\nu$ . . . . .	125
B.2	Deformação das cadeias. . . . .	128
<b>C</b>	<b>Flexibilidade das cadeias poliméricas</b>	<b>131</b>

# CAPÍTULO 1

## Introdução

O movimento aleatório auto-excludente, também denominado caminho auto-evitante (CAE) ou self-avoiding walk (SAW), foi proposto pela primeira vez por Orr [1] em 1947 como um modelo para cadeias poliméricas. É um modelo simples de definir mas consideravelmente útil para a compreensão de alguns fenômenos físicos. Por exemplo, sob certas condições, os SAW's podem modelar exatamente algumas propriedades de polímeros, cadeias longas de unidades fundamentais (monômeros) mantidas juntas por ligações químicas [2, 3]. Outra aplicação tem a ver quando o ponto final de um SAW é adjacente à sua origem, formando um circuito de auto-exclusão denominado polígono auto-excludente ou self-avoiding polygon (SAP), este pode ser usado para modelar uma série de fenômenos biológicos, como a inflação e o colapso celular[4] e o crescimento de cristais e polímeros [5]. Os SAW's também tiveram aplicação em redes de comunicação; por exemplo, uma empresa de telefonia tinha uma rede quadrada de nós conectados por fios, as chamadas telefônicas podiam ser roteadas do canto inferior esquerdo para o canto superior superior direito. Saber quantas rotas diferentes haviam, determinaria a capacidade de carga da rede. Visto de outra forma, seria responder quantos SAW's distintos existem em uma grade quadrada de comprimento  $L$ , cujo origem está em  $(0, 0)$  e finaliza em  $(L, L)$ . Esse problema foi inicialmente considerado por Knuth [6] em 1976, que deu uma estimativa através do método de Monte Carlo para o número de caminhos para  $L = 10$ . Posteriormente em 1995, Madras [7] apresentou um resultado exato e rigoroso.

A equivalência do SAW com o limite  $n \rightarrow 0$  do modelo  $n$ -vectorial forneceu uma conexão importante com a teoria de transições de fase e fenômenos críticos [8–11]. Esse

comportamento crítico dos SAW's também está intimamente relacionado ao comportamento do modelo de Ising e à percolação [12–18]. Por essa e outras razões, o SAW não é apenas uma ferramenta de modelagem útil; o campo avançou de maneira importante nos últimos 50 anos, seu estudo estimulou desenvolvimentos teóricos em áreas como matemática, física e ciência da computação e é amplamente aceito como o principal modelo para polímeros diluídos [2, 19–21]. Embora as propriedades conformacionais das cadeias poliméricas num bom solvente tenham sido objeto de intensivos estudos experimentais, teóricos e numéricos ao longo de décadas, sua total compreensão ainda representa um desafio aberto. Nesse aspecto se fundamenta esta Tese, cujo objetivo é estudar as propriedades físicas e estruturais de cadeias homopoliméricas lineares geradas a partir do modelo de caminhadas auto-excludentes.

Paralelamente aos desenvolvimentos teóricos, os métodos numéricos mostraram ser uma ferramenta fundamental no estabelecimento de propriedades dos SAW's [22]. Inicialmente algoritmos simples foram propostos para gerar SAW's de tamanho  $N$  com a finalidade de analisar suas configurações para serem utilizadas na investigação de cadeias poliméricas. O mais conhecido é o método de simulação Monte Carlo [23], o qual, com um algoritmo de amostragem simples cada cadeia é construída a partir de seu passo inicial, porém, toda vez que a caminhada for interrompida por auto-interseção em um passo  $n < N$  uma nova cadeia deve ser iniciada e todo o esforço para construir a cadeia anterior é perdido. Para  $N$  grande, a maioria das tentativas de crescimento de cadeias auto-excludente falha devido à probabilidade de que uma cadeia cresça sem auto-interseções diminui quando seu comprimento aumenta e, por isso, o método de amostragem simples é ineficiente para cadeias longas [24]. Para superar isto uma série de algoritmos mais refinados foram propostos, entre os quais destacam-se os algoritmos de Rosenbluth [24] e o PERM-B [25, 26]. Nesses algoritmos cada passo da caminhada é escolhido somente entre os sítios não ocupados eliminando muitas das auto-interseções, isto favorece a formação de cadeias compactas mas compromete o tempo de geração das caminhadas já que faz uma busca interativa dos sítios que podem ou que já foram ocupados. Existem métodos ainda mais sofisticados e eficientes, tais como, *Metropolis* [23, 27], *Glauber* [23, 27], *Pivot algorithm* [20] ou algoritmo *Slithering snake* [22]. Nesses algoritmos uma sequência de configurações

ou de conformações é gerada a partir de uma configuração inicial de  $N$  monômeros a qual é construída por algum método de geração de cadeias auto-excludentes.

Para cumprir com os propósitos desta tese, foi necessário a construção de um algoritmo computacional, baseado no método de simulação Monte Carlo e nos modelos de Rosenbluth e PERM-B para assim gerar um conjunto de caminhadas lineares em duas e três dimensões que consiga reproduzir o comportamento de polímeros lineares reais e sua universalidade, sem a necessidade de passar por todos os caminhos possíveis dentro da rede. Usando esse algoritmo, estimamos variáveis como número médio de caminhadas de comprimento  $N$  ( $\langle w_N \rangle$ ), a distância quadrática média de extremo a extremo ( $\langle R_{ee}^2 \rangle$ ) e a distância quadrática média do raio de giração ( $\langle R_g^2 \rangle$ ), entre outros. Em particular, para expandir a análise das cadeias poliméricas, também propomos e estudamos um novo modelo de energia conformacional baseado na flexibilidade das cadeias lineares que relata resultados realistas e permite diferenciar cadeias independentemente de sua estrutura.

Por outro lado, do ponto de vista geométrico, a conformação dos polímeros é dada em formas altamente irregulares e, portanto, nem a geometria euclidiana nem a geometria diferencial podem explicar completamente a estrutura. Assim, uma nova ferramenta geométrica que pode lidar com as formas altamente irregulares é necessária para a análise da conformação estrutural dos polímeros. A geometria fractal, termo proposto por Mandelbrot [28], fornece o mecanismo para extrair uma regra ou uma regularidade escondida nas formas irregulares [29]. Nos últimos anos, a pesquisa dos conceitos de geometria fractal para as ciências da vida levou a um progresso significativo na compreensão de características estruturais e funcionais complexas de tecidos, células e moléculas. Em particular, os conceitos de geometria fractal foram aplicados à descrição da estrutura e função de diferentes estruturas de polímeros [30–33].

De forma geral, um fractal pode ser considerado como uma forma geométrica aproximada que pode ser dividida em fragmentos, cada um representando uma cópia reduzida do todo. Nesse caso, os fractais poliméricos não refletem essa auto-semelhança de uma maneira total, devido ao

fato de não produzir a cadeia original, só em promédio, isto quer dizer que tem auto-semelhança finita bastante ampla ou auto-afinidade estatística [28, 34–36]. Essa propriedade faz com que os polímeros se comportem como fractais aleatórios, o que nos permite estudar a geometria fractal das cadeias lineares homopoliméricas geradas a partir de nossa simulação com o objetivo de analisar sua estabilidade e junto com um análise de parâmetros característicos da flexibilidade e estrutura das cadeias, tais como esfericidade e natureza da esfericidade, permitirá explorar as classes de simetria e grau de compactação das cadeias geradas pela simulação.

## 1.1 Objetivos

Com o interesse de poder simular num computador o “mundo” microscópico dos polímeros, para estudar e analisar suas propriedades físicas e estruturais com o fim de entendê-los e compará-los com a realidade biológica, o objetivo geral desta Tese é estudar os aspectos relacionados com a estrutura e estabilidade das cadeias homopoliméricas a partir do comportamento de propriedades físicas características desse tipo de sistema, tais como, a distância de extremo a extremo, o raio de giração, a dimensão fractal, os momentos de inércia, a esfericidade e a energia, tudo isso baseado no modelo do caminhante aleatório auto-excludente (Self-Avoiding Walk).

A fim de conseguir este objetivo geral, faz-se necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- ▶ Construir um modelo computacional que consiga capturar e reproduzir as propriedades físicas e estruturais das cadeias lineares homopoliméricas num bom solvente.
- ▶ Avaliar o modelo computacional mediante a comparação das diferentes variáveis que caracterizam o tamanho das cadeias com resultados teóricos e experimentais existentes na literatura.
- ▶ Analisar a estabilidade das cadeias lineares homopoliméricas a partir do estudo das diferentes classes de simetria e do grau de compactação.

- ▶ Estudar a geometria fractal das cadeias lineares homopoliméricas.
- ▶ Estudar as correlações de longo e curto alcance das cadeias homopoliméricas em duas e três dimensões.
- ▶ Analisar a robustez do modelo mediante o estudo das cadeias aleatórias auto-excludentes em redes triangular e hexagonal.

## 1.2 Estrutura da Tese

A estrutura desta Tese está dividida em 5 capítulos. O Capítulo 1 corresponde à parte introdutória do trabalho, onde também estão dispostos os objetivos do trabalho. No Capítulo 2, serão descritas em melhor detalhe os SAW's e sua conexão com os polímeros assim como serão expostas as variáveis características desse sistema. No Capítulo 3, é exposto em detalhe a modelagem das cadeias poliméricas lineares num bom solvente assim como o algoritmo computacional e os parâmetros escolhidos para gerar um conjunto de cadeias que produza uma amostra representativa desse sistema. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões que se originam desse modelo. No Capítulo 5, se apresentam as conclusões e perspectivas e no final desta Tese são expostos os apêndices.



## CAPÍTULO 2

# Caminhadas auto-excludentes e polímeros, uma revisão teórica

Neste capítulo são apresentados os principais conceitos que foram usados para alcançar os objetivos desta Tese. Na primeira seção, são descritas as caminhadas auto-excludentes assim como suas propriedades e medidas a serem computadas; na segunda seção, são expostas algumas propriedades físicas e químicas dos polímeros, nas seções seguintes se apresentarão investigações que foram feitas a respeito da estrutura, flexibilidade, estabilidade e energia das cadeias poliméricas, onde apareceram conceitos como os momentos de inércia das cadeias, esfericidade e dimensão fractal, entre outros.

### 2.1 Caminhadas auto-excludentes

A caminhada aleatória auto-excludente [11,21] (*Self Avoiding Walk* - SAW), é o modelo matemático mais elementar e realista de cadeias poliméricas em um bom solvente [2,37–39]. Descrever a caminhada aleatória em uma rede é uma maneira simples de introduzir o modelo SAW. A caminhada aleatória auto-excludente em uma rede consiste em estabelecer entre dois pontos, um passeio, caminho ou trajetória, aleatória que não se auto-intercepta, isto garante que cada sítio da rede pode ser visitado por um caminhante somente uma única vez. Desse modo, os SAW's ocorrem numa rede regular de dimensão  $d$  na qual os pontos são espaçados uniformemente de acordo com alguma regra. A Figura 1 mostra uma rede regular quadrada em duas ( $d = 2$ ) e três ( $d = 3$ ) dimensões. Outras redes regulares são compostas de formas repetidas,

como por exemplo triângulos ou hexágonos [40–45].

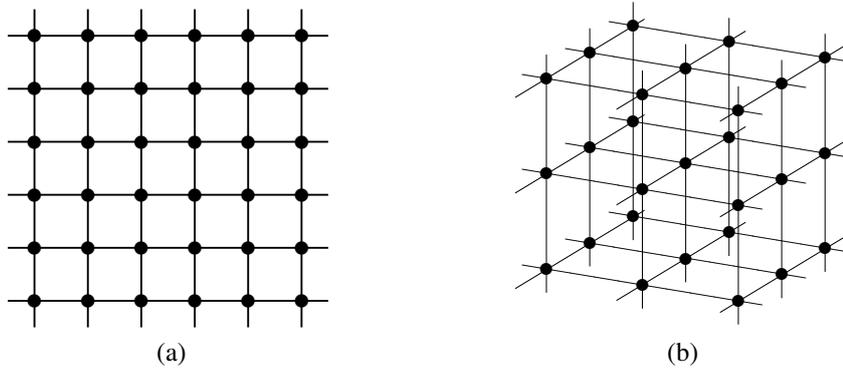


Figura 1: Representação da rede quadrada bidimensional ( $d = 2$ , esquerda) e da rede cúbica tridimensional simples ( $d = 3$ , direita).

Formalmente, um SAW de  $N$ -passos (onde  $N$  representa um inteiro positivo) é uma sequência de  $N + 1$  pontos na rede distintos,  $w_0, w_1, \dots, w_N$ . Esses pontos definem um caminho ou trajetória, cuja origem ( $w_0$ ), representado pelo passo “zero”, se encontra na origem da rede. Essencialmente, a caminhada não pode se interceptar, de tal modo, que cada passo ocupa um único ponto da rede, e como consequência, para cada passo, o vizinho mais próximo é dado pela vizinhança de von Neumann [46]. A Figura 2(a) apresenta um exemplo de caminhada auto-excludente em uma rede quadrada bidimensional.

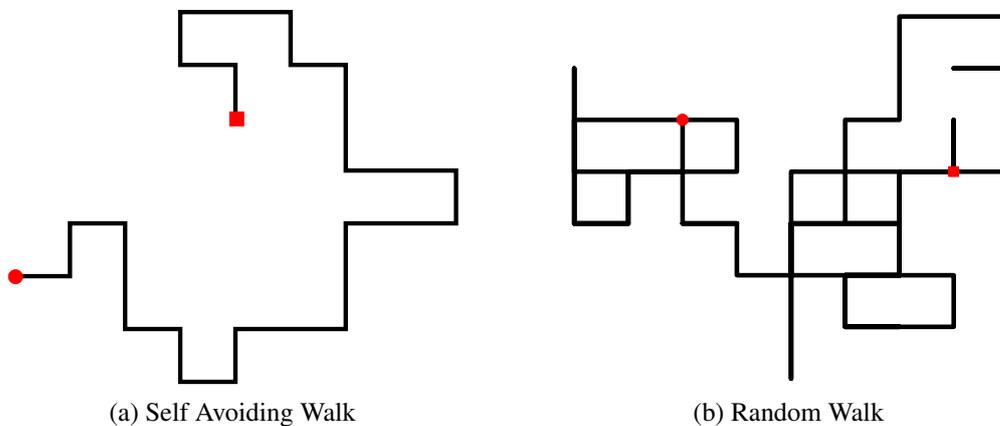


Figura 2: Caminhada aleatória de (a) 27 passos e (b) 92 passos numa rede quadrada. Em cada caso, o círculo preenchido mostra a origem da estrutura  $w_0 = (0, 0)$  e o quadrado seu final  $w_N = (i_N, j_N)$ .

Se a sequência de  $N + 1$  pontos da rede não precisarem ser distintos, ou seja, se visitar o mesmo sítio mais de uma vez é permitido, a sequência é definida por um simples Passeio Aleatório (*Random Walk*). Dessa forma, cada passo da sequência é decidida independentemente de seus movimentos anteriores, pode-se dizer que, a caminhada não tem memória. Essa última propriedade é chamada de *propriedade Markoviana* na teoria de processos estocásticos [47]. A Figura 2(b) apresenta um exemplo de uma caminhada aleatória simples<sup>1</sup>. Os SAW's não possuem a propriedade Markoviana devido à condição de auto-exclusão. Por outro lado, essa condição faz com que, a medida em que a caminhada prossegue a probabilidade de auto-interseção cresce e, com isso, a geração de caminhadas aleatórias muito longas é comprometida o que torna sua simulação mais complicada que as caminhadas aleatórias.

Outra complicação que aparece é a de conhecer quantas possíveis configurações podem adotar um SAW de  $N$  passos que parte da origem da rede, esta quantidade é representada por  $c_N$ . Atualmente esse número é conhecido para  $N \leq 71$  em  $d = 2$  [48] e para  $N \leq 36$  em  $d = 3$  [49, 50]. A Tabela 1 apresenta alguns valores de  $c_N$  para uma rede<sup>2</sup> quadrada e cúbica.

Tabela 1: Valores de  $c_N$  para uma rede quadrada ( $2d$ ) e cúbica ( $3d$ ) cujo valor é conhecido para  $N \leq 71$  [48] e para  $N \leq 36$  [49, 50] respectivamente.

<b>2d</b>		<b>3d</b>	
$N$	$c_N$	$N$	$c_N$
1	4	1	6
2	12	2	30
3	36	3	150
4	100	4	726
5	284	5	3 534
6	780	6	16 926
7	2 172	7	81 390
8	5 916	8	387 966
9	16 268	9	1 853 886
10	44 100	10	8 809 878
	⋮		⋮
70	1 580 784 678 250 571 882 017 480 243 636	35	625 248 129 452 557 974 777 990
71	4 190 893 020 903 935 054 619 120 005 916	36	2 941 370 856 334 701 726 560 670

<sup>1</sup>No Apêndice A se relata o comportamento e propriedades de um Random Walk.

<sup>2</sup>Para outros tipos de rede com a hexagonal e triangular bidimensional ver [45].

Para um SAW de comprimento  $N$ , existem  $2d$  opções para o primeiro passo da caminhada e, no máximo,  $2d - 1$  escolhas para o resto dos  $N - 1$  passos, portanto o valor de  $c_N$  está dado no intervalo [21]:

$$d^N \leq c_N \leq (2d)(2d - 1)^{N-1}. \quad (2.1)$$

Como pode-se observar dos valores registrados da Tabela 1, o  $c_N$  cresce com uma lei de potência (outra forma de apresentar  $c_N$  é da forma<sup>3</sup>  $c_N \sim \mu^N N^{\gamma-1}$ , onde  $\mu$  é conhecida como constante de conectividade<sup>4</sup> e  $\gamma$  um expoente crítico universal [11, 18, 51, 52], eses dois parâmetros dependem da dimensão e do tipo de rede). Métodos para calcular essas quantidades são bastante complicados, conseqüentemente, um enorme esforço foi gasto nas últimas seis décadas no desenvolvimento de métodos eficientes para a contagem dos SAW's mas conhecer os valores exatos de  $c_N$  e dos expoentes ainda representam um desafio aberto [52, 53]. Nesta Tese, essa grande quantidade de SAW's não será levada em conta, pelo contrário, mostraremos que tomando apenas um subconjunto de todas as possíveis configurações podemos obter expoentes comparáveis aos reportados na literatura.

Conhecendo as conformações dos SAW's de  $N$ -passos, podemos calcular algumas propriedades (“observáveis”) e assim definir quantidades que têm unidades de comprimento. Uma de essas métricas é o *tamanho médio quadrático* ou distância quadrática média de extremo a extremo, representada por  $\langle R_{ee}^2 \rangle$ , a qual é obtida pela determinação da distância do  $N$ -ésimo passo à sua origem, elevando ao quadrado este valor e calculando a média do conjunto de valores. Outra métrica é o *raio de giração* ou distância quadrática média do raio de giro representado por  $\langle R_g^2 \rangle$ . Considera-se que estas quantidades tem um comportamento assintótico da forma [37–39]:

$$\langle R^2 \rangle_d \sim N^{2\nu}, \quad (2.2)$$

onde  $d$  é a dimensão da rede,  $\nu$  é outro expoente crítico (universal) [18, 52] conhecido como expoente de Flory. Essas relações levaram muitas pesquisas destinadas a determinar os expoentes

<sup>3</sup>Onde  $\sim$  é uma abreviação de “escala como”.

<sup>4</sup>Para SAW's numa rede hexagonal bidimensional é bem conhecido que  $\mu = \sqrt{2 + \sqrt{2}}$  [44]

críticos. Na Secção 2.3 entraremos em detalhes sobre essas e outras métricas, por enquanto daremos uma visão geral dos polímeros, uma aplicação dos SAW's proposta por Flory em 1949 [2, 19, 37, 38] e na qual se fundamenta esta Tese.

## 2.2 Cadeias poliméricas

A palavra polímero, provém do grego *'poly-mero'* e se refere a *'muitas-partes'*. Um polímero é uma grande molécula formada por pequenas unidades simples e semelhantes, chamadas monômeros, unidas por uma ligação química. Na natureza existem numerosas substâncias poliméricas que intervêm em processos vitais, os organismos vivos são capazes de sintetizar estas a partir de pequenas moléculas, as quais estão unidas pela atividade celular, e converter em macromoléculas poliméricas. Essas macromoléculas são conhecidas como biopolímeros, tais como a celulose, proteínas, DNA e RNA. No entanto, faz mais de um século que, com o uso da tecnologia na Química, vem-se fabricando polímeros sintéticos simples mediante reações de polimerização de compostos químicos, que em sua maior parte, são de origem orgânica [54]. Devido ao grande aumento na produção e aplicações desses materiais, nos últimos anos têm-se substituído os polímeros naturais, inclusive, a outro tipo de materiais como os metais. Na Figura 3, apresentamos um exemplo de polietileno, um dos plásticos mais comuns devido ao seu baixo preço e simplicidade de fabricação, o que gera uma produção de aproximadamente 80 milhões de toneladas por ano em todo o mundo.

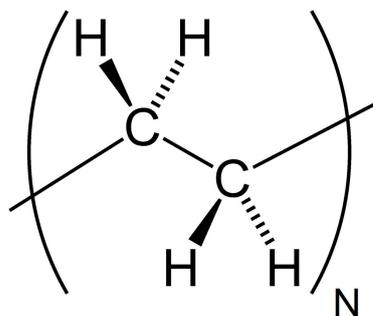


Figura 3: Estrutura química do polietileno, uma molécula polimérica quimicamente simples a qual é representada por sua unidade repetitiva  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .

As moléculas de polímeros podem adotar diferentes arquiteturas e formar-se, entre algumas outras [37, 38], como uma estrutura linear, de modo semelhante a como uma *cadeia* é formada por seus *elos*. Em outros casos, a cadeia pode ser ramificada e formar retículos tridimensionais, tal como se ilustra na Figura 4.

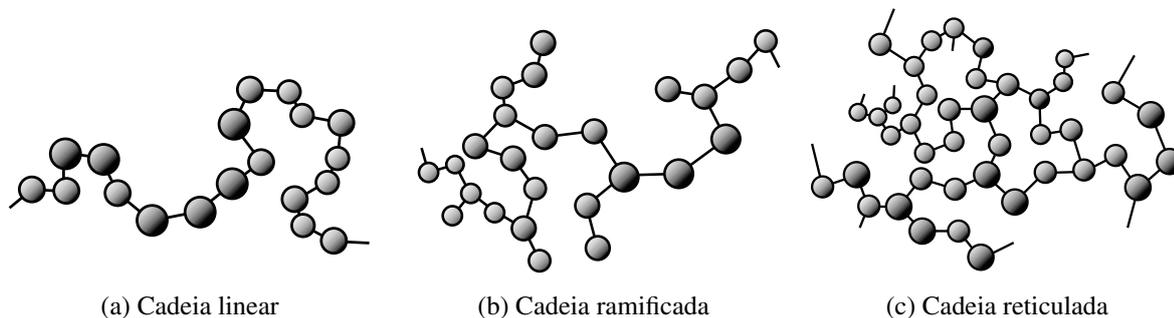


Figura 4: Diferentes tipos de desenho da arquitetura de uma cadeia polimérica, onde cada ponto representa os monômeros. (Figura retirada e adaptada de [38]).

Um polímero pode ser definido pelas seguintes características:

- ▶ A unidade básica da sequência que conforma o polímero é usualmente equivalente ou quase equivalente a um *monômero* ou *unidade estrutural*.
- ▶ O comprimento da cadeia do polímero é especificada pelo número  $N$  de unidades da sequência, o que recebe o nome de *grau de polimerização* (DP)<sup>5</sup> ou número de resíduos.
- ▶ O peso molecular [37] de um polímero é a multiplicação entre o peso molecular da unidade respectiva e o grau de polimerização, sendo que, por exemplo, os polímeros úteis para a fabricação de plásticos e borrachas tem pesos moleculares de ordem entre  $10^4 \text{ g/mol}$  e  $10^6 \text{ g/mol}$ [55].

Os monômeros podem ser distribuídos em uma cadeia polimérica de várias maneiras bem definidas. As moléculas de polímero que são constituídas de um único tipo de monômero são chamados de *homopolímeros*, e os que consistem em mais de um tipo de monômeros são denominados *copolímeros*. Dentro dessa última categoria, também existem os *copolímeros*

<sup>5</sup>Por seu acrônimo em inglês: Degree of Polymerization.

*aleatórios*, os quais estão formados por uma sequência de monômeros que se geram de forma aleatória, dado que, a probabilidade de união com algum tipo de monômero não depende de seu vizinho. Na Tabela 2 é apresentada uma esquematização da configuração dos polímeros lineares.

Tabela 2: Representação de diferentes configurações poliméricas dependendo do tipo de monômero que a compõe. Em primeiro lugar, uma configuração homopolimérica, constituída de um único monômero *A* seguida por uma configuração copolimérica dibloco, constituída pelos monômeros *A* e *B* e onde se observa a divisão da cadeia em dois segmentos, logo, um copolímero tribloco de monômeros *A*, *B* e *C*, que dividem a cadeia em três partes. Finalmente um copolímero aleatório de monômeros *A*, *B*, *C* e *D*, unidos de forma aleatória.

Tipo de Polímero	Configuração
Homopolímeros	$A - A - \dots - A - A$
Copolímero dibloco	$A - \dots - A - B - \dots - B$
Copolímero tribloco	$A - \dots - A - B - \dots - B - C - \dots - C$
Copolímero Aleatório	$D - C - \dots - B - C - \dots - A - D - \dots - C - B$

Sob essa ideia de configuração das cadeias poliméricas, temos que considerar que existem configurações nas quais os ‘elos’ (conexão monômero-monômero ou monômero-solvente) não podem ocupar ou cruzar-se com um lugar no espaço em que já foi ocupado por outro elo da mesma cadeia, quer dizer, existe um volume ocupado por cada segmento da cadeia polimérica, que por sua vez, possui interações intramoleculares de longo alcance e que estão excluídos de todos os outros segmentos (dita configuração gera um modelo de polímero real). Este fenômeno de exclusão é denominado como **volume excluído** [37,38,55–57].

### 2.2.1 Volume excluído e interação das cadeias poliméricas com seu entorno

No estado sólido, as moléculas de polímero se compactam no espaço deixando poucos vazios, bem seja num arranjo regular (cristalino) ou aleatoriamente (amorfo). As moléculas estão em contato próximo com outras moléculas de polímero. Nas soluções, em contraste, cada molécula de polímero é envolvida por moléculas de solvente. Na Figura 5 se observa uma

representação de como o tamanho dos polímeros depende do tipo de ambiente em que é colocado [37,38,57]. Por exemplo, ao considerar um polímero linear num solvente que apresenta **repulsão de longo alcance** (no limite de altas temperaturas), este possui uma forte repulsão entre os monômeros da cadeia o que faz que esta apresente um comportamento muito esticado (caso (a) da Figura 5). Se o polímero tem uma elevada afinidade com o solvente, o que é chamado como um **bom solvente**, este é facilmente dissolvido, e a configuração da cadeia se expande para maximizar o número de contatos de polímero-solvente. Do mesmo modo, um polímero num solvente que não dissolve, conhecido como **solvente pobre**, a configuração será pequena e compacta, o polímero simplesmente colapsa para formar uma esfera dura. Se a configuração da cadeia se mantém num ponto intermédio, o médio em que se encontra a cadeia é denominado de **solvente- $\theta$** .

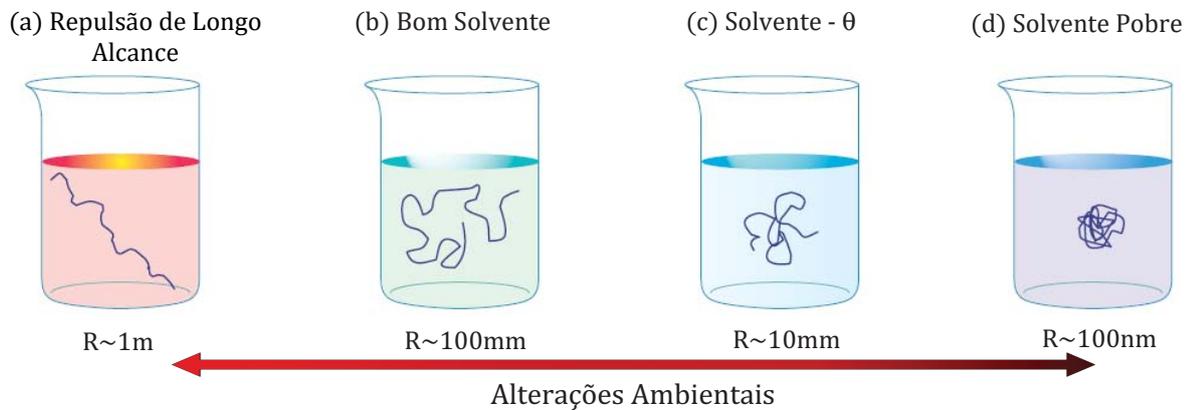


Figura 5: Figura ilustrativa da variação da configuração dependendo das alterações ambientais em que é exposto um polímero linear com  $N \sim 10^2-10^{10}$  monômeros de tamanho  $b \sim 0.1\text{nm}$ , adotando uma configuração de comprimento que varia entre  $R \sim 100\text{nm}$  e  $R \sim 1\text{m}$ .

As interações entre a cadeia de monômeros rodeadas por moléculas do entorno (solvente) podem ser descritas por um potencial efetivo  $U(r)$  que descreve o custo energético para trazer um monômero num solvente circundante do infinito até uma distância  $r$  com respeito a um monômero de referência. O potencial possui a forma de um *Potencial de Lennard-Jones* [37] dado na Equação (2.3), a qual contém uma parte repulsiva para pequenos  $r$  (que faz referência ao volume excluído) e uma parte atrativa para  $r$  maiores (ver Figura 6), onde  $\varepsilon$  é a profundidade

do poço de potencial e  $\sigma$  é a distância finita na qual o potencial inter-partícula é zero,

$$U(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right). \quad (2.3)$$

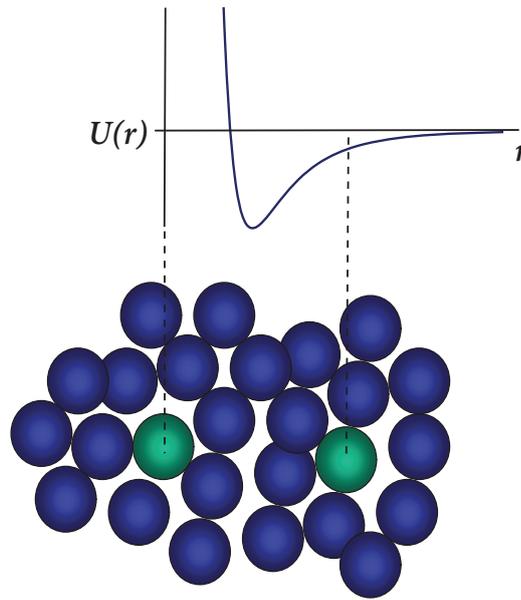


Figura 6: Representação esquemática do potencial de Lennard-Jones  $U(r)$  dado na Equação (2.3) e que retrata as interações entre dois monômeros (bolas verdes) numa solução (bolas azuis).

A probabilidade de encontrar dois monômeros com distância em equilíbrio  $r$  num solvente a temperatura  $T$ , é proporcional ao fator de Boltzmann  $\exp[-U(r)/k_B T]$  (Figura 7(a)), o qual é nulo para pequenos valores de  $r$  (mostra a impossibilidade de encontrar sobreposição de monômeros devido à forte repulsão entre eles) e cuja probabilidade é maior dentro do poço atrativo (é energeticamente mais favorável e, portanto, mais provável de encontrar os dois monômeros nessas distâncias), logo o fator será constante para grandes distâncias, isto, se não existirem interações de longo alcance.

A função  $f$ -Mayer, definida como a diferença entre o fator de Boltzmann para duas moléculas a distância  $r$  e para o caso de nenhuma interação (ou distância infinita), adota a forma:

$$f(r) = \exp[-U(r)/k_B T] - 1. \quad (2.4)$$

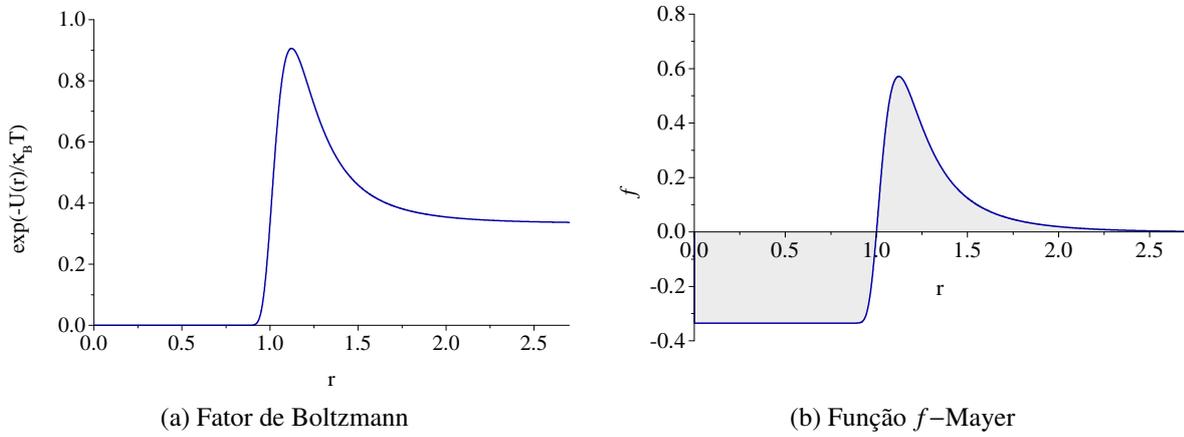


Figura 7: (a) Probabilidade de encontrar um segundo monômero a uma distância  $r$  de um monômero de referência dada pelo Fator de Boltzmann. (b) Função  $f$ -Mayer que determina o volume excluído em uma cadeia aleatória.

É usada para a determinação do volume excluído  $\nu$ , definido como menos a integral sobre todo o espaço da função  $f$ -Mayer:

$$\nu = - \int_0^{\infty} f(r) d^3 r = \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{k_B T}\right) \right] d^3 r. \quad (2.5)$$

O comportamento da função  $f$ -Mayer, bem como sua integração (região sombreada) é apresentado na Figura 7(b). A parte repulsiva da função ( $r < 1$ ) fornece uma contribuição negativa à integração da função  $f$ -Mayer e uma contribuição positiva ao volume excluído; a parte atrativa da função ( $r > 1$ ) leva a uma atração eficaz entre os monômeros que faz uma contribuição positiva à integração da função e uma contribuição negativa ao volume excluído. A atração e a repulsão se compensam mutuamente para este exemplo, fazendo com que o volume excluído total seja pequeno. Uma atração total tem um volume excluído negativo ( $\nu < 0$ ) e uma repulsão total tem um volume excluído positivo ( $\nu > 0$ ).

### 2.2.2 Conexão entre as cadeias poliméricas e o SAW

Os “polímeros isolados” são polímeros que se encontram num bom solvente, uma solução diluída que anula as forças de atração entre os monômeros não adjacentes. Como

resultado, os monômeros são impedidos de ocupar a mesma região do espaço. Isso cria um efeito de volume excluído, fazendo com que os polímeros se espalhem no volume do solvente e adotem diferentes configurações. Essas mesmas características podem ser modeladas pelas caminhadas aleatórias auto-excludentes [2, 21, 22, 37–39]. No contexto dos polímeros, cada passo da caminhada representa um monômero enquanto a trajetória completa representa a molécula isolada, esta ideia, junto com a restrição das auto-interseções que possui por natureza os SAW, evita que os monômeros se sobreponham, o que faz que se incorpore ao modelo o efeito de exclusão ou de volume excluído.

Adicionalmente à modelagem de uma configuração de um polímero isolado com um SAW, uma aproximação para a avaliação teórica das propriedades conformacionais espaciais dos polímeros foi desenvolvida por Kuhn [2, 37]. Ele relacionou as dimensões de uma cadeia molecular de  $N$  monômeros (segmentos) no “esqueleto” do polímero com as que se obteriam num passeio aleatório de  $N$  passos, cada um de comprimento  $b$ . Isto supõe que qualquer ângulo entre dois passos (enlaces) consecutivos possuam a mesma probabilidade, sendo que para uma cadeia com volume excluído, Kuhn considerou cada um dos monômeros como subunidades esféricas de diâmetro  $d$ . Desta forma, a Equação (2.5) pode ser escrita em termos do tamanho característico da molécula  $d$  [37], assim o volume excluído para um único monômero da cadeia será dado por  $\nu = - \int f(r) d\nu \approx d^3$  e gerará uma cadeia como a que se apresenta no lado esquerdo da Figura 8.

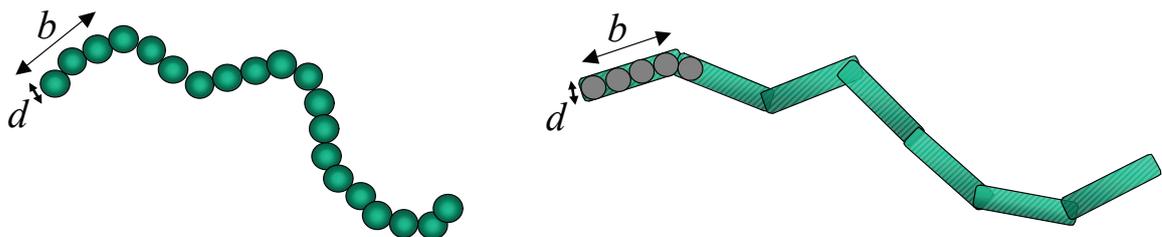


Figura 8: Representação do modelo de Kuhn. A esquerda, se apresenta uma cadeia com monômeros simétricos e a direita a mesma cadeia composta pelos segmentos de Kuhn de diâmetro  $d$  e comprimento  $b$ .

Kuhn considerou que uma cadeia polimérica real (com inclusão do volume excluído) conformada por um número grande de  $n$  enlaces cada um de longitude  $d$ , pode ser substituída por uma cadeia de  $N$  (sendo  $N < n$ ) enlaces de longitude  $b$  (com  $b > d$ ), unidos como se observa ao lado direito da Figura 8; este segmento  $b$  é conhecido como **segmento de Kuhn**. Uma cadeia real pode ser aproximada a um conjunto de  $N = nd/b$  segmentos cilíndricos de Kuhn cada um de diâmetro  $d$  e comprimento  $b$ .

Dessa forma, pode-se classificar a cadeia polimérica em função do volume excluído  $\nu$  e do expoente de Flory<sup>6</sup>  $\nu$  segundo o ambiente em que se encontre [37]:

► *Solvente Atérmico.*

Para esse caso,  $\nu$  é independente da temperatura e o sistema só apresenta interações repulsivas o que faz com que as interações monômero-monômero sejam indistinguíveis do contacto monômero-solvente, isto é, obtemos uma cadeia polimérica muito esticada como se apresentou na Figura 5. Em termos do volume excluído e do expoente de Flory temos que:

$$\nu \approx b^2 d \quad \text{e} \quad \nu = 1 \quad (2.6)$$

► *Bom Solvente.*

Para esse caso, os monômeros fazem uma distinção energética entre as moléculas do solvente e entre outros monômeros (as interações monômero-monômero e interações solvente-solvente são ligeiramente mais fracas que as interações monômeros-solvente) e a atração gera um pequeno poço atrativo, de forma que  $U(r) < 0$ , resultando em um aumento de volume da cadeia. O efeito dessa atração é maior à temperatura mais baixa (a função  $f$ -Mayer aumenta e, portanto, diminui  $\nu$ ). Em termos do volume excluído e do expoente de Flory temos que:

$$0 < \nu < (b^2 d \approx b^3) \quad \text{e} \quad \nu \approx 3/5 \quad (2.7)$$

<sup>6</sup>Expoente que define o tamanho das cadeias aleatórias em função de  $R$  e  $N$ . Será explicado com detalhe na secção 2.3.2.

► *Solvente- $\theta$ .*

Obtemos para esse caso um comportamento especial chamado de temperatura  $\theta$ , onde a contribuição da parte atrativa do potencial efetivo cancela exatamente a contribuição da parte repulsiva. Nessa configuração, a cadeia possui um comportamento ideal porque não há nenhuma restrição na rede para o contato monômero-monômero. Em termos do volume excluído e do expoente de Flory temos que:

$$\nu = 0 \quad \text{e} \quad \nu = 1/2 \quad (2.8)$$

► *Solvente Pobre.*

Aqui, as interações atrativas entre monômeros dominam sobre as interações monômero-solvente, como consequência, se tem que os monômeros estarão mais próximos do que em uma situação ideal, como a esfera polimérica apresentada na Figura 5. Em termos do volume excluído e do expoente de Flory temos que:

$$(-b^2d \approx -b^3) < \nu < 0 \quad \text{e} \quad \nu = 1/3 \quad (2.9)$$

► *Não Solvente.*

Esse caso é o limite de atração forte. A cadeia possui uma forte preferência por seus próprios monômeros o que leva a que o solvente seja completamente expelido da cadeia, nesse caso, o expoente de Flory não pode ser quantificado. Um exemplo cotidiano deste fenômeno se vê quando tomamos café num copo de isopor, a água é um não solvente para o poliestireno, razão pela qual estes copos são feitas deste material. Em termos do volume excluído temos que:

$$\nu \approx -b^2d \approx -b^3. \quad (2.10)$$

## 2.3 Dimensões das cadeias aleatórias

Independente da configuração que possa adotar as cadeias poliméricas existem algumas propriedades observáveis que podem ser quantificadas com o fim de caracterizar ou avaliar a dimensão ou o tamanho destas. A seguir serão apresentadas as métricas utilizadas no desenvolvimento desta Tese.

### 2.3.1 Distância extremo a extremo e raio de giração

Para poder estimar o tamanho do polímero com as cadeias aleatórias, consideremos o caso geral em que a cadeia é formada por  $N$  monômeros localizados nas posições  $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  no espaço de dimensão  $d$ . A distância de separação entre um monômero e seu vizinho mais próximo é  $b = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}|$ , para  $i = 1, 2, \dots, N$ , referida como segmento Kuhn.

Para dimensionar a cadeia, consideremos o vetor extremo a extremo (*end-to-end*)  $\mathbf{R}_{ee}$  (ver Figura 9(a)), dado por:

$$\mathbf{R}_{ee} \equiv \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i. \quad (2.11)$$

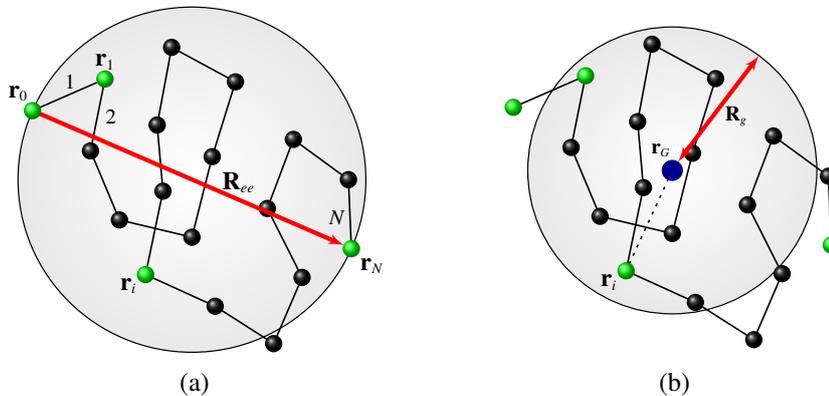


Figura 9: Cadeia linear de  $N$  passos de comprimento  $b$  que não está restrita a uma rede. (a) Vetor extremo a extremo  $\mathbf{R}_{ee}$  da cadeia. (b) Centro de massa  $\mathbf{r}_G$  e raio de giração  $\mathbf{R}_g$ .

$\mathbf{R}_{ee}$  é diferente para cada configuração da cadeia e em alguns casos, os extremos não estão necessariamente voltados para fora, o que implica que esta medida nem sempre abrange a maior dimensão da cadeia, devido a isso, o comprimento médio de todos os possíveis estados de um sistema (ou nosso caso, considerando muitas cadeias ou muitas configurações diferentes da mesma cadeia) de uma coleção isotrópica é uma boa medida para a dimensão global da cadeia. Essa medida é conhecida como raiz quadrática média da distância extremo a extremo,  $\mathbf{R}_{ee}^2$  ou simplesmente **distância extremo a extremo**:

$$\mathbf{R}_{ee}^2 = \langle \mathbf{R}_{ee}^2 \rangle \equiv \langle (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2 \rangle. \quad (2.12)$$

A Equação (2.12) pode ser escrita em termos do número de passos  $N$  e do comprimento  $b$ , adotando a forma [37–39],

$$\mathbf{R}_{ee}^2 = b^2 N. \quad (2.13)$$

Embora, o tamanho das cadeias lineares possa ser representado pela distância extremo a extremo, para polímeros com arquiteturas diferentes como os polímeros ramificados e reticulados esta quantidade não é bem definida, bem seja porque possui muitas extremidades ou não terminam como um todo, de modo que, existe uma segunda medida do tamanho da cadeia, chamada de raiz quadrática média do raio de giração  $\mathbf{R}_g$  ou **raio de giração**, cujo quadrado é o segundo momento em torno do centro de massa  $\mathbf{r}_G$  da cadeia (ver Figura 9(b)). Considerando que as uniões das cadeias possuem igual massa e estão ligadas por ligações sem massa, o centro de massa é dado por:

$$\mathbf{r}_G = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \mathbf{r}_i. \quad (2.14)$$

O raio de giração para polímeros lineares, ramificados e reticulados é dado por [37, 38]:

$$\mathbf{R}_g^2 = \left\langle \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2 \right\rangle = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2 \rangle \cong \frac{1}{6} N b^2. \quad (2.15)$$

A relação entre a distância extremo a extremo e o raio de giração para cadeias que apresentam volume excluído [37, 38] é dada por:

$$\frac{6\mathbf{R}_g^2}{\mathbf{R}_{ee}^2} = 0.952. \quad (2.16)$$

### 2.3.2 Expoente de Flory

Ao longo de várias décadas foram realizados diferentes estudos de polímeros isolados em solução, os quais forneceram uma justificativa experimental para a modelagem de suas propriedades com SAW's. Por exemplo, experimentos de espalhamento de luz estimaram o tamanho médio de polímeros (distância extremo a extremo) de um número conhecido de  $N$  monômeros. Para  $N$  grande, o tamanho médio quadrático cresce com um fator de  $N^{2\nu}$ , como foi proposto para o tamanho quadrático médio dos SAW's de  $N$ -passos dado na Equação (2.2). É importante destacar que tanto a distância extremo a extremo, Equação (2.13) como o raio de giração, Equação (2.15), se comportam desta forma [2, 37, 39, 52]:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{ee} \sim \mathbf{R}_g \sim bN^\nu, \quad (2.17)$$

onde  $\nu$  é o expoente de Flory, um expoente universal que quantifica o tamanho dos polímeros em função do tamanho  $\mathbf{R}$  e do número de monômeros  $N$ .

O expoente de Flory não depende do tipo de rede (quadrada, triangular, hexagonal, etc.) mas depende da dimensionalidade espacial  $d$  [18]. Geralmente o expoente de Flory é apresentado de forma simples<sup>7</sup> como [39, 58]:

$$\nu = \frac{3}{d+2}, \quad (2.18)$$

e cujo valor é válido para  $d \leq 4$ . Para  $d > 4$  o valor que adota a Equação (2.18) é inferior a  $1/2$ , o que não é possível para este modelo, devido a que, o sistema não podese compactar mais do que uma cadeia ideal sem restrição. Dessa forma,  $\nu = 1$  para  $d = 1$ ,  $\nu = 3/4 = 0.75$  para  $d = 2$  e  $\nu = 1/2 = 0.5$  para  $d = 4$ . No caso de  $d = 3$ ,  $\nu = 3/5 = 0.6$ , muito próximo da melhor estimativa

<sup>7</sup>Veja o Apêndice B onde é deduzido o valor de  $\nu$  usando a teoria de Flory [2, 37, 38].

fornecida pela teoria de Fenômenos Críticos e pela teoria de Grupo de Renormalização cujos valores são resumidos na seguinte equação:

$$\nu = \begin{cases} 3/4 = 0.75 & \text{para } d = 2 \quad [2, 37-39, 52, 59, 60]. \\ \approx 0.588 & \text{para } d = 3 \quad [37-39, 52, 61-66]. \end{cases} \quad (2.19)$$

A estimativa derivada experimentalmente de  $\nu$  é limitada a duas casas decimais. No entanto, está de acordo com a estimativa de  $\nu$  fornecida na Equação (2.19) e constatada com métodos numéricos para pequenos  $N$ . Esforços mais recentes usando métodos numéricos mais poderosos [67, 68] levaram a encontrar estimativas de mais de cinco casas decimais. Essa concordância entre valores experimentais e computacionalmente derivados é independente do tipo de rede usada desde que seja em três dimensões, e independentemente da composição do polímero isolado.

### 2.3.3 Distribuição da distância extremo a extremo e do raio de giração

Nos polímeros lineares, bem como nos polímeros ramificados, o comprimento destes é determinado por eventos puramente aleatórios. Por exemplo, nas reações por etapas, o comprimento da cadeia é determinado pela disponibilidade local de grupos reativos nas extremidades das cadeias em crescimento. Já na polimerização de radicais, o comprimento da cadeia é determinado pelo tempo durante o qual a cadeia cresce antes de se difundir para um segundo radical livre e que ambos reagem. Em qualquer caso, o produto polimérico contém moléculas que possuem comprimentos de cadeia muito diferentes [54, 55, 69, 70]. Para alguns tipos de polimerização, a distribuição do peso molecular resultante pode ser calculada estatisticamente, e sua forma pode ser apreciada na Figura 10, onde se observa a variação da quantidade de polímero em função do peso molecular.

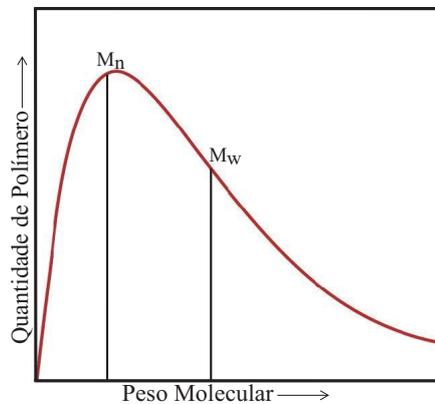


Figura 10: Distribuição dos pesos moleculares de um polímero, onde se destaca a média em número  $M_n$  e a média em peso  $M_w$ .

Dado que existe uma distribuição de pesos moleculares em qualquer amostra de polímero finito, a medição experimental do peso molecular fornece apenas um valor médio que depende do método que seja usado. Por exemplo, alguns métodos de medição do peso molecular contam o número de moléculas de uma massa conhecida de material. Conhecendo o número de Avogadro, esta informação leva ao peso molecular médio numérico  $M_n$  da amostra. Para polímeros típicos, o número médio é próximo ao máximo da curva de distribuição (ver Figura 10), ou peso molecular mais provável. Em outro tipo de experimento, como o de dispersão da luz, a contribuição de uma molécula para o efeito observado depende de sua massa. Moléculas pesadas favorecem em melhor medida ao processo de calcular a média, esta média  $M_w$  é conhecida como massa molar ponderal média. Note que  $M_w$  é igual ou maior que  $M_n$  mas as duas são igualmente importantes durante os processos de polimerização [37,54,55,69,70].

Dessa maneira, os polímeros podem ser descritos por sua massa molar média, tais como a massa molar numérica média  $M_n$  ou pela massa molar ponderada média  $M_w$  mas, muita mais informação está contida em toda a distribuição de massa molar do que em qualquer momento ou média. Da mesma forma, a conformação média do polímero pode ser descrita pela raiz quadrática média da distância extremo a extremo ou pela raiz quadrática média do raio de giração e conseqüentemente, muita mais informação deve estar contida na distribuição dessas grandezas do que na grandeza como tal. Conseqüentemente será estudada a distribuição da distância extremo a extremo e do raio de giração.

Como foi dito nas seções anteriores, uma cadeia aleatória que modela estruturalmente uma cadeia polimérica, pode ser definida como a trajetória que descreve uma caminhada aleatória definida por uma partícula sofrendo deslocamentos sucessivos em alguma direção. Sendo que, cada deslocamento pode ou não depender de seus deslocamentos anteriores e assim gerar uma *cadeia ideal* ou gerar uma *cadeia real*, na qual é levado em conta o volume excluído. As estatísticas de uma caminhada puramente aleatória (Random Walk) e as estatísticas das cadeias ideais são semelhantes; do mesmo modo, as estatísticas das caminhadas auto-excludentes (SAW's) e as estatísticas das cadeias reais são similares.

Ao considerar um caminhante aleatório unidimensional, a função de distribuição de probabilidade  $P(N, x)$  é definida como a probabilidade de que o caminhante seja encontrado no intervalo  $dx$  ao longo do eixo  $x$ , ou em outras palavras, a probabilidade de que a distância extremo a extremo da caminhada se encontre dentro de um intervalo  $dx$  é dada por<sup>8</sup>:

$$P(N, x) = (2\pi Nb^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2Nb^2}\right). \quad (2.20)$$

A forma dessa distribuição é conhecida como **Distribuição Normal** ou **Distribuição Gaussiana**. Generalizando ao caso tridimensional, a probabilidade de um caminhante, começando na origem do sistema de coordenadas, e terminando após  $N$  passos, cada um de tamanho  $b$ , seja encontrado dentro de um volume  $dR_x dR_y dR_z$  com vetor de deslocamento  $\mathbf{R}_{ee}$  é  $P(N, \mathbf{R}_{ee})dR_x dR_y dR_z$ . Como as três componentes de um passeio aleatório tridimensional ao longo das três coordenadas cartesianas são independentes uma da outra, a função de distribuição de probabilidades tridimensional é um produto das três funções de distribuição unidimensionais:

$$P(N, \mathbf{R}_{ee})dR_x dR_y dR_z = P(N, \mathbf{R}_x)dR_x \cdot P(N, \mathbf{R}_y)dR_y \cdot P(N, \mathbf{R}_z)dR_z.$$

O deslocamento quadrático médio de uma caminhada aleatória a partir da origem é igual ao deslocamento quadrático médio do vetor extremo a extremo de uma cadeia com  $N$  comprimentos de Kuhn,  $\langle \mathbf{R}_{ee}^2 \rangle = Nb^2$  (Equação (2.13)). Esse deslocamento quadrático médio é composto

<sup>8</sup>Para ver os detalhes da dedução de esta equação siga o Apêndice A.2.

por três deslocamentos quadráticos médios, equivalentes as três caminhadas unidimensionais independentes,

$$\langle \mathbf{R}_{ee}^2 \rangle = \langle \mathbf{R}_x^2 \rangle + \langle \mathbf{R}_y^2 \rangle + \langle \mathbf{R}_z^2 \rangle = Nb^2.$$

Como cada um dos três eixos cartesianos são equivalentes, o deslocamento quadrático médio de cada um deles deve ser um terço do total:

$$\langle \mathbf{R}_x^2 \rangle = \langle \mathbf{R}_y^2 \rangle = \langle \mathbf{R}_z^2 \rangle = \frac{Nb^2}{3}.$$

Desse modo, a função distribuição de probabilidade da distância extremo a extremo de uma cadeia ideal de  $N$  comprimentos de Kuhn é dada por:

$$P(N, \mathbf{R}_{ee}) = \left( \frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{3(\mathbf{R}_{ee} - \langle \mathbf{R}_{ee} \rangle)^2}{2Nb^2} \right), \quad (2.21)$$

destacando que  $\langle \mathbf{R}_{ee} \rangle = 0$  (ver Equação (A.11)).

Essa distribuição de probabilidade pode ser reescrita no sistema de coordenadas esféricas. Assim, a probabilidade de encontrar o último passo da cadeia numa casca esférica de raio entre  $R$  e  $R + dR$  é dado por  $P(N, \mathbf{R}) = 4\pi R^2 P(N, \mathbf{R}_{ee}) dR$ .

Para as cadeias onde o volume excluído é levado em conta, essa distribuição de probabilidade não pode ser aplicada. No momento de comparar a forma da distribuição ao incluir o volume excluído, deve existir uma assimetria positiva. Para determinar essa assimetria, deve ser levado em conta que, as probabilidades relativas de encontrar os extremos da cadeia em distâncias muito maiores que a distância extremo a extremo estão relacionadas com o “consumo” de energia livre devido ao alongamento da cadeia como é explicado no Anexo B.2, com a Equação (B.14):

$$F \approx k_B T \left( \frac{R}{\sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}} \right)^\delta, \quad (2.22)$$

onde  $\delta = (1 - \nu)^{-1}$ . A cauda da função de distribuição de probabilidade para a distância extremo

a extremo é determinada pelo fator de Boltzmann que surge desse consumo de energia livre:

$$P(N, \mathbf{R}) \sim \exp\left(-\frac{F}{k_B T}\right) \sim \exp\left[-\beta\left(\frac{R}{\sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}}\right)^\delta\right] \quad \text{para } R > \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}, \quad (2.23)$$

onde  $\beta$  é um coeficiente numérico de  $O(1)$ . Note que, para cadeias ideais,  $\delta = 2$  e se chega à distribuição gaussiana da Equação (2.21). Para as cadeias reais  $\delta \approx 2.43$  [37], portanto é esperado um decaimento mais rápido da função de distribuição, isto para  $R > \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}$ .

Por outro lado, a probabilidade que os dois extremos de uma cadeia real estejam próximos um do outro é muito baixa, devido à repulsão do volume excluído. Assim, essa probabilidade é reduzida por um fator  $\theta$ :

$$P(N, \mathbf{R}) \sim \left(\frac{R}{\sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}}\right)^\theta \quad \text{para } R < \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}. \quad (2.24)$$

O expoente adota o valor de  $\theta = 0$  para as cadeias ideais já que elas podem apresentar superposição.

Combinando as Equações (2.23) e (2.24) pode-se obter a distribuição de probabilidade  $P(x)$  da distância extremo a extremo, dada por:

$$P(x) \sim Ax^\theta \exp(-\beta x^\delta) \quad \text{com } x = \frac{R}{\sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}}, \quad (2.25)$$

onde  $A$  é a constante de normalização. O comportamento teórico das distribuições de probabilidade para cadeias ideais e reais em três dimensões se compara na Figura 11. Ela mostra que, a diferença das cadeias ideais, as cadeias reais num bom solvente raramente têm seus extremos próximos um do outro. Note que a forma do comportamento da distribuição das cadeias com volume excluído é similar à distribuição de pesos moleculares apresentada na Figura 10.

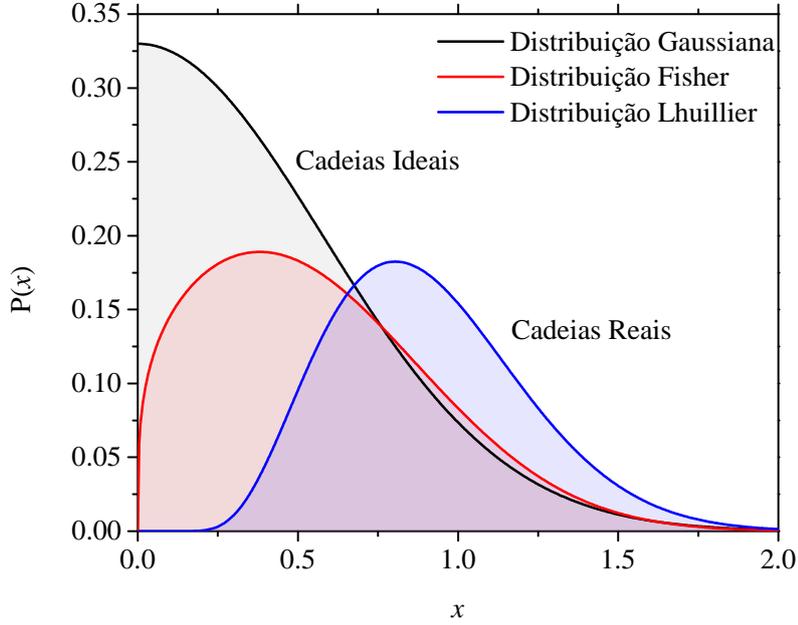


Figura 11: Função de Distribuição teórica  $P(x)$  da distância característica  $R$  das cadeias em  $3d$ , para o caso ideal (curva preta) com uma distribuição Gaussiana e para caso real com uma distribuição de Fisher (curva vermelha) e distribuição de Lhuillier (curva azul).

A distribuição da Equação (2.25) é conhecida como distribuição de *Fisher Mckenzie des-Cloizeaux*, [37, 71–74]. Durante os últimos 50 anos, muitos trabalhos foram dedicados ao estudo do comportamento dessa distribuição. Resultados exatos foram obtidos e muitos estudos numéricos verificaram os parâmetros das previsões teóricas e tentaram entender qual das várias expressões fenomenológicas proporcionou a melhor descrição dos dados numéricos, que às vezes, dependiam do modelo usado na geração das cadeias [62, 75–80]. Em particular, alguns trabalhos focalizaram não só na distribuição da distância extremo a extremo, como também na distribuição do raio de giração  $\mathbf{R}_g$  [79, 81–83] denominada como *distribuição de Lhuillier*. A forma dessa distribuição para  $\mathbf{R}_g$  é:

$$P(R_g) \sim \exp \left[ -A \left( \frac{R_g}{\sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}} \right)^{-\alpha d} - B \left( \frac{R_g}{\sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}} \right)^\delta \right],$$

ou, escrita de forma geral como:

$$P(x) \sim \exp \left[ -A (x)^{-\alpha d} - B (x)^\delta \right] \quad \text{com} \quad x = \frac{R}{\sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}}, \quad (2.26)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes de normalização,  $d$  é a dimensão espacial, e  $\alpha$  e  $\delta$  estão associados ao expoente de Flory como  $\alpha = (\nu d - 1)^{-1}$  e  $\delta = (1 - \nu)^{-1}$ . Note que o segundo termo do expoente da Equação (2.26) correspondente a grandes valores  $x$  ( $R > \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}$ ) é similar ao expoente de Fisher da Equação (2.25) que governa o comportamento assintótico decrescente. Isso é devido a que, para grandes valores de  $R_{ee}$ , a maioria das configurações também tem valores  $R_g$  grandes e comparáveis [81]. Caso contrário ao caso para pequenos valores de  $x$  ( $R < \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}$ ) onde um possui comportamento em lei de potência e o outro exponencial, como se observa na Figura 11.

### 2.3.4 Dimensão fractal

Um fractal, pode ser definido como uma entidade geométrica que possui padrões complexos que se repetem infinitamente, ainda limitados a uma área finita, uma característica especial denominada auto-semelhança. Esses padrões são caracterizados por uma dimensão própria, conhecida como dimensão fractal [84]. Mandelbrot denominou os fractais, baseado do latim, *fractus*, que significa quebrar ou fragmentar, mas quando se refere ao estudo deles, a geometria fractal aparece. Este termo foi proposto por Mandelbrot [28], e fornece o mecanismo para extrair uma regra ou uma regularidade escondida nas formas irregulares [29].

A geometria fractal estuda subconjuntos complexos de espaços métricos. Tal como diz Mandelbrot, “Alguns conjuntos fractais são curvas, outros são superfícies, ainda outros são nuvens de pontos incoerentes e outros são gerados de uma maneira tão esquisita, que para eles não há bons termos nas ciências ou nas artes”. Nesse contexto, existem categorias de fractais, como os fractais matemáticos, que são obtidos a partir de uma função que é iterada de forma recursiva; os fractais naturais, que são auto-semelhantes dentro de certo limite; e os estocásticos ou não-determinísticos, obtidos através de processos aleatórios e que não são auto-semelhantes, mas possuem auto-afinidade (propriedade segundo a qual, as coordenadas de um conjunto sob uma transformação afim de traslação ou rotação, permanecem invariantes à mudanças de escala) [28, 85, 86]. O caráter fractal de um sistema pode ser quantificado por um parâmetro conhecido como *dimensão fractal* [84] denotado por  $d_F$ . Esse parâmetro quantifica a relação entre a escala fractal usada e os modelos observados em diferentes escalas, existindo também a

possibilidade de ter situações em que se faz necessário determinar um conjunto de dimensões fractais, denominado multifractalidade [84, 86, 87].

Nas seções anteriores, vimos como a configuração das cadeias poliméricas depende de três características: a flexibilidade<sup>9</sup> da cadeia, as interações com outros monômeros da mesma cadeia e as interações com seu entorno, mas existe outra característica que envolve a configuração dessas cadeias, conhecida como auto-similaridade e auto-afinidade, a qual é bem comportada para uma variedade de escalas definida. Os polímeros como as caminhadas aleatórias podem comportar-se como fractais aleatórios [28, 32, 34–36], tal e como se representa na Figura 12, onde é ilustrada uma cadeia aleatória auto-excludente de 33 554 431 passos gerada por Nathan Clisby via Pivot Algorithm [88], a qual, no momento de fazer uma ampliação na imagem, vemos que esta se comporta da mesma maneira (com propriedade auto-afim e similaridade estatística) que a imagem original.

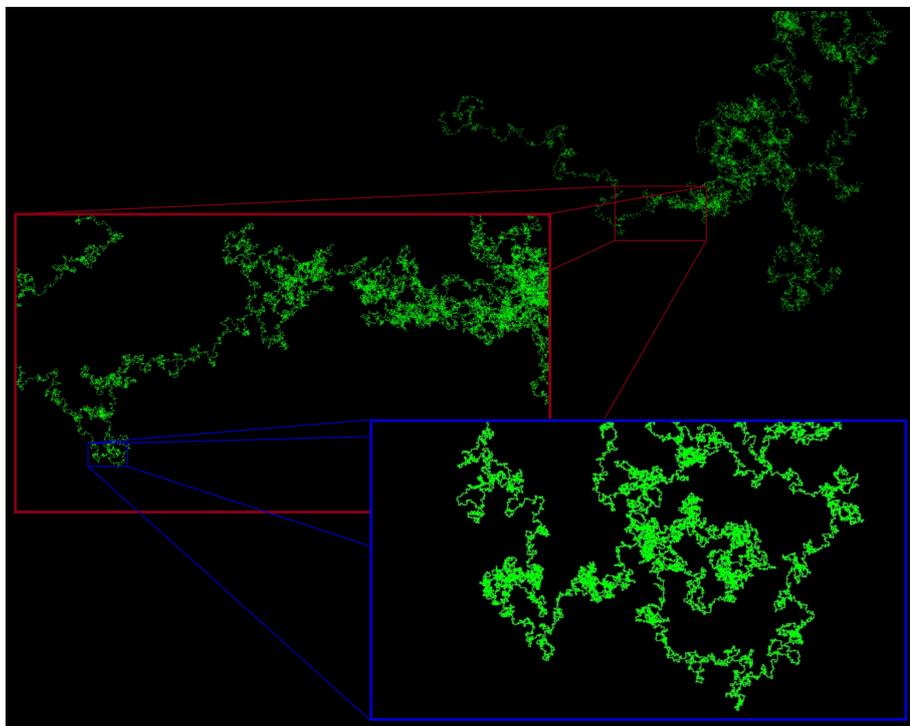


Figura 12: Caminhada aleatória auto-excludente de estrutura fractal com auto-afinidade. SAW de 33 554 431 passos gerada por Nathan Clisby via Pivot Algorithm. (Figura retirada e adaptada de [88]).

<sup>9</sup>Descrita em detalhe no Apêndice C.

A distância quadrática média do vetor extremo a extremo é proporcional ao número de monômeros da cadeia (ou de comprimentos de Khun), como se apresentou na Equação (2.2):

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{2\nu},$$

mas, de forma geral, pode-se escrever-la em termos do expoente de Flory ( $\nu$ ),  $R \sim bN^\nu$ . Uma relação similar à equação anterior, que é mantida para qualquer subseção da cadeia (por exemplo um lugar ampliado na Figura 12) onde se expõe uma cadeia de tamanho  $r$  com  $n$  monômeros, possuía um tamanho característico igual a:

$$\langle r^2 \rangle \sim n^{2\nu}, \quad (2.27)$$

ou  $r \sim bn^\nu$ . Devido ao grau de polimerização, ao mudar a escala, os fractais poliméricos não refletem auto-semelhança de uma maneira total apenas em promédio, o que leva a uma propriedade de auto-semelhança finita ou auto-afinidade que depende de uma escala de comprimento mínimo e máximo. O grau da auto-semelhança para pequenas escalas está limitado pelo comprimento do comprimento de Kuhn  $b$ , e o tamanho característico do polímero  $R$  para grandes escalas. Assim, a Equação (2.27) é válida para  $b < r < R$ .

A dimensão fractal sugere que o número de monômeros dentro de uma esfera de raio  $R$  é  $R^{d_F}$ , e dado que o comportamento de  $R$  é conhecido em função do expoente de Flory, é fácil definir o valor da dimensão fractal em função do expoente  $\nu$  dado por [30, 34, 36, 37, 39, 89]:

$$d_F = \nu^{-1}. \quad (2.28)$$

Comparando esse resultado com a Equação (2.18) podemos obter uma relação geral da dimensão fractal em função da dimensão do espaço  $d$ :

$$d_F = \frac{d+2}{3}. \quad (2.29)$$

Os resultados descritos anteriormente para o expoente de Flory e para a dimensão fractal e que serão utilizados nos resultados desta Tese se encontram resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Expoente de Flory e dimensão fractal de cadeias poliméricas lineares.

Volume Excluído $\nu$	Dimensão Espacial $d$	Expoente de Flory $\nu$	Dimensão Fractal $d_F$
Não	1	1.00	1.00
Não	2	$1/2 = 0.50$	2.00
Sim	2	$3/4 = 0.75$	$4/3 \approx 1.33$
Sim	3	0.588	$\approx 1.7$
—	$\geq 4$	$1/2 = 0.50$	2.00

Existem diferentes métodos e definições para calcular a dimensão fractal [90]. Devida à implementação e estrutura das cadeias poliméricas geradas com nosso algoritmo, no desenvolvimento desta Tese serão usados os métodos, *Capacity dimension* (Box-counting dimension) e *Correlation dimension*. Dado que a dimensão de um fractal pode ser representada pelo grau de ocupação de uma figura geométrica no espaço, ou de outro modo, a irregularidade das cadeias poliméricas geradas.

#### 2.3.4.1 Dimensão de capacidade (*box-counting dimension*)

Um método que calcula a dimensão fractal de uma imagem binarizada (duas cores, preto e branco) é a dimensão de capacidade (*capacity dimension*), também conhecida como *Box-counting dimension* [28, 34, 36, 86, 87, 90, 91], nessa definição, cobre-se a estrutura a ser analisada com  $N(\varepsilon)$  “quadrados” de lado  $\varepsilon$  obtendo-se uma relação do tipo:

$$N(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-d_F}, \quad (2.30)$$

na qual  $d_F$  corresponde à dimensão fractal da estrutura analisada, dada pela relação logarítmica entre o incremento de  $N(\varepsilon)$  quando  $\varepsilon \rightarrow 0$ :

$$d_{F_{Box}} \equiv - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left( \frac{\log N(\varepsilon)}{\log \varepsilon} \right) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left( \frac{\log N(\varepsilon)}{\log(1/\varepsilon)} \right). \quad (2.31)$$

### 2.3.4.2 Dimensão de correlação

A *correlation dimension* ou dimensão de correlação introduzida na teoria de caos [92,93], é uma medida da dimensionalidade do espaço ocupado por um jogo de pontos arbitrários. Em nosso caso serão dados pelas posições dos passos das caminhadas aleatórias que geram as cadeias poliméricas lineares. Para estimar a dimensão de correlação de um conjunto de pontos  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ , primeiro é calculada a distância euclideana de cada par de pontos  $\mathbf{x}_i$  e  $\mathbf{x}_j$ , dada por  $\zeta_{ij} = \|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i\|$ . Logo é definida a função de correlação  $C(N, \varepsilon)$  como [32,90,91]:

$$C(N, \varepsilon) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N(N-1)} [\text{número de pontos } (i, j) \text{ com distância } \zeta_{ij} < \varepsilon].$$

Pela natureza das posições das cadeias poliméricas essa função pode ser calculada construindo uma esfera de raio  $\varepsilon$  ao redor de cada ponto  $\mathbf{x}_i$  do espaço e contando os pontos dentro da esfera :

$$C(N, \varepsilon) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i \neq j}^N H(\varepsilon - \zeta_{ij}), \quad (2.32)$$

onde  $H$  é a função Heavside dada por:

$$H(u) = \begin{cases} 0 & \text{se } u < 0 \\ 1 & \text{se } u \geq 0 \end{cases} \quad (2.33)$$

De forma similar à Equação (2.30), a dimensão de correlação  $d_{FCorr}$  é definida como:

$$d_{FCorr} \equiv \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \varepsilon \rightarrow 0}} \left( \frac{\log C(N, \varepsilon)}{\log \varepsilon} \right). \quad (2.34)$$

### 2.3.5 Inércia e anisotropia

As propriedades físicas dos polímeros estão relacionadas com a força dos enlaces covalentes, com a rigidez dos segmentos da cadeia e com a magnitude das forças intermoleculares [54]. Justamente, nessa última característica encontra-se uma consequência do grande peso

molecular dos polímeros, a qual é evidenciada em algumas propriedades mecânicas, tais como, excelente resistência, estabilidade dimensional, entre outras; isso porque as forças de enlace entre as moléculas são forças de enlace secundárias de atração, que são fracas em relação com as forças de enlace primárias, mas pela grande quantidade de enlaces (devido ao elevado grau de polimerização), essas são as que dominam e outorgam as ditas propriedades [54]; contudo, as propriedades físicas e estruturais dos polímeros não só dependem dos detalhes químicos das cadeias, também da flexibilidade (ver anexo C) das cadeias poliméricas.

Uma única macromolécula flexível ou cadeia polimérica, pode adotar muitas conformações diferentes. As propriedades topológicas das macromoléculas, como a forma e tamanho de uma configuração típica de cadeia polimérica, são de interesse em vários aspectos, por exemplo, a forma das proteínas afeta sua dinâmica de dobramento e movimento numa célula e é relevante na compreensão de fenômenos celulares complexos, como a atividade catalítica [94,95]; a hidrodinâmica dos fluidos poliméricos é essencialmente afetada pelo tamanho e forma das macromoléculas individuais [96]; entre muitos outros [97,98]. É um fato bem conhecido desde 1934 que a forma de uma cadeia flexível é prolata<sup>10</sup> [99]. A partir da isotropia do espaço, a expectativa intuitiva para as cadeias poliméricas seria uma conformação esfericamente simétrica. No entanto, após de uma série de investigações teóricas [100–102] e de simulações [75, 103], e apenas com o surgimento de técnicas de molécula única, experimentos que poderiam provar que cadeias poliméricas flexíveis em bons solventes formam estruturas que são anisotrópicas [104, 105], mas que de maneira geral assumem a forma de um elipsoide prolato alongado [80, 97, 98, 106]. Com isso, nosso interesse se centra em estudar a forma anisotrópica das macromoléculas de polímero geradas por nosso algoritmo.

Para poder caracterizar a forma dos polímeros usaremos, além da dimensão Fractal, dois métodos diferentes, o primeiro baseado nos momentos de inércia das cadeias e o segundo no raio de giração.

---

<sup>10</sup>A forma prolata ou esferoide prolato é um esferoide cujo eixo polar é maior do que o eixo equatorial, sua forma lembra às bolas de futebol americano.

### 2.3.5.1 Tensor de inércia

Serão estudados os momentos principais do tensor de inércia da molécula, os quais dependem da estrutura da molécula e estão correlacionados com a estabilidade dos polímeros [106–110]. Para isso vamos começar por definir o tensor de inércia o qual é dado por uma matriz  $2 \times 2$  para o caso bidimensional e  $3 \times 3$  para o caso tridimensional:

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} \sum_{\alpha}^N m(\mathbf{r}_{\alpha}^2 - x_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha}^N m(x_{\alpha}y_{\alpha}) & -\sum_{\alpha}^N m(x_{\alpha}z_{\alpha}) \\ -\sum_{\alpha}^N m(y_{\alpha}x_{\alpha}) & \sum_{\alpha}^N m(\mathbf{r}_{\alpha}^2 - y_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha}^N m(y_{\alpha}z_{\alpha}) \\ -\sum_{\alpha}^N m(z_{\alpha}x_{\alpha}) & -\sum_{\alpha}^N m(z_{\alpha}y_{\alpha}) & \sum_{\alpha}^N m(\mathbf{r}_{\alpha}^2 - z_{\alpha}^2) \end{pmatrix}, \quad (2.35)$$

onde  $(x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha})$  são as coordenadas do  $\alpha$ -ésimo monômero da cadeia,  $m$  é a massa da cadeia homopolimérica e  $\mathbf{r}_{\alpha}^2 = x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2$ , dessa forma a Equação (2.35) pode ser expressa como:

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} \sum_{\alpha}^N m(y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha}^N m(x_{\alpha}y_{\alpha}) & -\sum_{\alpha}^N m(x_{\alpha}z_{\alpha}) \\ -\sum_{\alpha}^N m(y_{\alpha}x_{\alpha}) & \sum_{\alpha}^N m(x_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha}^N m(y_{\alpha}z_{\alpha}) \\ -\sum_{\alpha}^N m(z_{\alpha}x_{\alpha}) & -\sum_{\alpha}^N m(z_{\alpha}y_{\alpha}) & \sum_{\alpha}^N m(x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2) \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Apesar das matrizes e os tensores constituírem tipos diferentes de objetos matemáticos, a manipulação de tensores é, em muitos aspectos, igual à manipulação de matrizes. Desse modo, a o tensor de inércia da Equação (2.36) pode ser diagonalizado para assim obter seus momentos de inércia principais:

$$\widehat{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix}. \quad (2.37)$$

Cada um dos momentos de inércia principais ( $I_x, I_y, I_z$ ) corresponde a um momento de inércia em torno de um dos eixos principais, assim uma relação entre estes momentos permitirá conhecer a simetria ou assimetria de cada uma das cadeias poliméricas.

### 2.3.5.2 Esfericidade

Além do tensor de inércia, a forma dos polímeros pode ser caracterizada [100, 111] em termos do tensor de giração. O tensor de giração  $\mathbf{S}$  é construído [80] a partir da diádica da posição do vector coluna  $\mathbf{r}_\alpha = (x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)^T$  no centro de massa do sistema:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \mathbf{r}_\alpha \mathbf{r}_\alpha^T = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} \sum_{\alpha} x_\alpha^2 & \sum_{\alpha} x_\alpha y_\alpha & \sum_{\alpha} x_\alpha z_\alpha \\ \sum_{\alpha} y_\alpha x_\alpha & \sum_{\alpha} y_\alpha^2 & \sum_{\alpha} y_\alpha z_\alpha \\ \sum_{\alpha} z_\alpha x_\alpha & \sum_{\alpha} z_\alpha y_\alpha & \sum_{\alpha} z_\alpha^2 \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

O tensor de inércia  $\mathbf{I}$  está diretamente relacionado ao tensor de giração  $\mathbf{S}$  por  $\mathbf{I} = \text{Tr}(\mathbf{S})\mathbf{1} - \mathbf{S}$ , onde  $\mathbf{1}$  é o tensor unidade e  $\text{Tr}(\mathbf{S})$  é o traço do tensor [80]. A partir do tensor de giração pode-se definir a esfericidade ( $\Delta$ ) [101] e a natureza da esfericidade ( $\Sigma$ ) [103], dados por:

$$\Delta = \frac{3 \text{Tr}(\widehat{\mathbf{S}}^2)}{2 (\text{Tr}(\mathbf{S}))^2}, \quad (2.39)$$

e

$$\Sigma = \frac{4 \det(\widehat{\mathbf{S}})}{\left(\frac{2}{3} \text{Tr}(\widehat{\mathbf{S}}^2)\right)^{3/2}}, \quad (2.40)$$

onde  $\widehat{\mathbf{S}}$  é a transformação:

$$\widehat{\mathbf{S}} = \mathbf{S} - \frac{1}{3} (\mathbf{1} \text{Tr}(\mathbf{S})). \quad (2.41)$$

A esfericidade adota valores  $0 \leq \Delta \leq 1$ , onde  $\Delta = 0$  corresponde a um objeto completamente simétrico e  $\Delta = 1$ , corresponde a um polímero completamente esticado, de forma similar a uma haste rígida. A natureza da esfericidade é limitada entre  $-1 \leq \Sigma \leq 1$ , onde  $\Sigma = -1$  corresponde a um objeto oblato, como um disco e  $\Sigma = 1$  a um objeto prolato, como haste rígido [80, 97]. Como a esfericidade e a natureza da esfericidade são independentes, sua combinação permite identificar uma forma aproximada da configuração adotada pelo polímero linear tridimensional, já no caso bidimensional apenas a esfericidade pode caracterizar sua forma.

Para fins comparativos pode-se adotar uma transformação desses parâmetros [97, 103] como:

$$\rho = 2 \sqrt{\Delta} \in [0, 2], \quad (2.42)$$

e

$$\theta = \frac{1}{3} \arccos(\Sigma) \in [0, \pi/3]. \quad (2.43)$$

### 2.3.6 Compactação e energia das cadeias

Do ponto de vista estrutural, as cadeias poliméricas sofrem um processo de compactação (ou descompactação) que depende do meio em que sejam colocadas. O processo de alcançar o estado final das cadeias envolve muitas interações diferentes em diferentes escalas espaciais e de energia dentro da própria cadeia e com o ambiente. A compactação, pode ser definida como a razão entre a área da superfície acessível pelo polímero e a uma esfera ideal do mesmo volume [112–114]. Essa característica é vista como um dos fatores que determinam o mecanismo de flexão e taxas de flexão, a ela, pode-se associar uma energia potencial que permita compreender o grau de compactação e como consequência a configuração que adotem as cadeias poliméricas que se encontram num bom solvente e que foram geradas com nosso algoritmo com o fim de comparar estes comportamentos com a realidade biológica dos polímeros.

Em nossa análise, usamos uma definição da *energia de interação* ( $E$ ), que é baseada na compactação e no número de contato das cadeias. Complementarmente, também examinamos a *energia de flexão* ( $H$ ) das cadeias, que em nosso caso é uma variável discreta que caracteriza a flexibilidade das cadeias, bem como suas correlações tangenciais.

#### 2.3.6.1 Energia de interação

A energia de interação  $E$ , é responsável pela energia da cadeia devido à sua compactação, quantifica a energia das interações de curto alcance (vizinhança de Von Neumann) para

monômeros não contínuos [114–118]:

$$E = \sum_{i < j} e_{v_i v_j} n_c, \quad (2.44)$$

onde o número de contatos  $n_c$  é definido como  $n_c = \Delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ . Pode adotar os valores  $n_c = 1$  se  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{r}_j$  são sítios adjuntos na rede, mas não adjacentes ao longo da sequência da cadeia e  $n_c = 0$  para o caso contrário (ver Figura 13). O valor da energia de interação,  $e_{v_i v_j}$ , depende do tipo de contato entre monômero-monômero e representa a energia potencial de interação entre os monômeros localizados nas posições  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{r}_j$  respectivamente. Para nosso caso,  $e_{v_i v_j} = -1$  devido a que consideramos uma interação atrativa monômero-monômero numa cadeia homopolimérica.

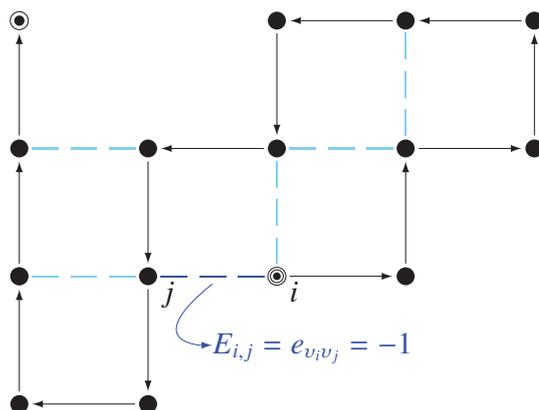


Figura 13: Cadeia de 14 passos em  $2d$  que mostra os valores que toma a interação  $\Delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ , onde é igual a 1, para os sítios adjuntos mas não adjacentes (cor azul) e 0 para o caso contrário, gerando assim uma energia total de interação de  $E = -6$ .

### 2.3.6.2 Energia de flexão

Para a energia de flexão propomos o seguinte: consideramos nossa cadeia polimérica levando em conta as interações com outros monômeros da mesma cadeia e as interações com seu ambiente. Essas interações são descritas por um potencial efetivo que representa o custo energético para sua formação e cuja estabilidade é determinada por duas forças, uma elástica com sinal negativo, que leva a cadeia à compactação, e outra repulsiva de sinal positivo, que tende ao comportamento esticado da cadeia. Esse custo energético é refletido na cadeia na forma

de energia livre, por exemplo, suponha uma cadeia de  $N$  passos, o número de conformações possíveis da cadeia diminui com o aumento do vetor extremo a extremo, mas a energia livre aumenta devido à alta correlação<sup>11</sup> que existe entre os monômeros da cadeia.

Cadeias com alta flexibilidade experimentam mudanças de direção a uma distância de poucas ligações, tendendo a se enrolarem sobre si mesmas, enquanto cadeias de baixa flexibilidade tendem a se tornar rígidas, porque a função de correlação de dois segmentos na cadeia diminui exponencialmente com a distância (ver Equação C.4). Esse comportamento correlacionado ocorre da mesma maneira num sistema de mecânica contínua, para o modelo de flexão devido a uma força atuando sobre uma haste fina com constante de rigidez  $k$  [119, 120]. A flexão gera uma curva diferenciável sobre a haste, onde, num ponto  $\mathbf{r}(s)$  da curva, há um vetor tangente  $\mathbf{u}(s)$  gerando um comportamento similar ao descrito na Figura 60(b) para os polímeros. O hamiltoniano que descreve a energia interna da haste de comprimento  $l_c$  é dado por,

$$\mathcal{H} = \frac{k}{2} \int_0^{l_c} \left( \frac{\partial \mathbf{u}(s)}{\partial s} \right)^2 ds. \quad (2.45)$$

Em virtude disso, propomos uma discretização da energia de flexão a fim de adaptar às nossas cadeias, dessa forma, parte da energia interna da cadeia que é descrita em termos de sua configuração e que é proporcional à Equação 2.45 é dada pela seguinte relação:

$$\mathcal{H} \simeq H = \frac{k}{b} \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} p_i, \quad (2.46)$$

onde a função de peso  $\varepsilon_{ij}$  adota os valores (1) ou (-1) dependendo se a direção do  $i$ -ésimo passo muda ou não em comparação com o passo anterior (ver Figura 14).  $p_i$  representa a probabilidade de que cada passo encontre quaisquer de seus microestados acessíveis, podendo assim adotar valores de  $p_i = [1/6, 1/3, 3/6, 2/3, 5/6, 1]$  para o caso  $3d$  e  $p_i = [1/4, 1/2, 3/4, 1]$  para o caso  $2d$ ;  $k$  é uma constante em unidades energia vezes distância e finalmente  $b = 1$  como o comprimento de Kuhn.

<sup>11</sup>No Anexo C se apresenta como à correlação e a flexibilidade estão relacionadas.

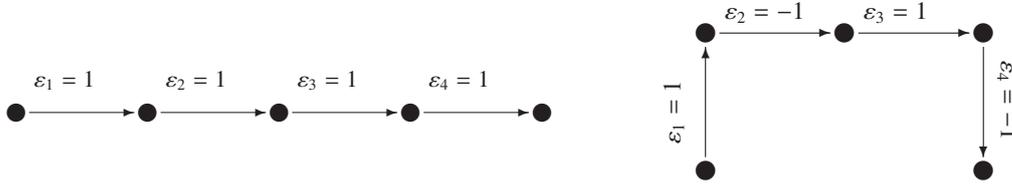


Figura 14: Cadeia  $2d$  de 4 passos que mostra o valor adotado pela função de peso  $\varepsilon_i$  usado para computar a energia. Esquerda: cadeia linear sem desviação, cadeia altamente correlacionada. Direita: cadeia com desviações mistas, quando a direção muda  $\varepsilon_i$  adota valores iguais a  $-1$ , como é o caso dos passos 2 e 4.

A energia de flexão, em sua versão discreta  $H$ , descreve o comportamento da cadeia polimérica a partir de suas correlações tangenciais, por exemplo, para uma cadeia polimérica altamente correlacionada (Figura 14, à esquerda) a energia desta será puramente positiva (alta energia livre). Como comparação com a energia de interação, é apresentada na Figura 15 a mesma configuração da Figura 13 mas em cada passo é exibido o valor que adota a flexão  $\varepsilon_i$  e a probabilidade  $p_i$ .

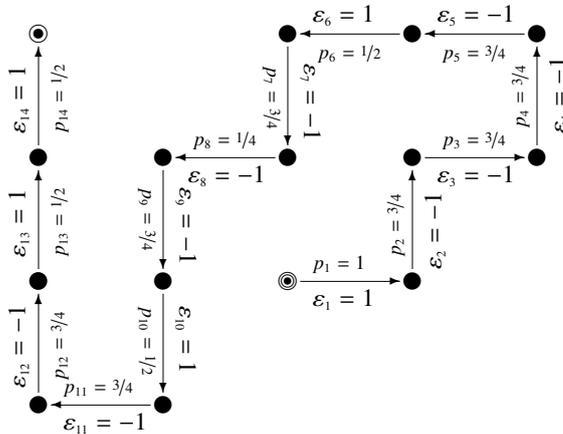


Figura 15: Cadeia de 14 passos em  $2d$  que mostra, em cada passo, os valores que adota a flexão  $\varepsilon_i$  junto com a probabilidade de que cada passo encontre quaisquer de seus microestados acessíveis, gerando assim uma energia total de flexão de  $H = -3.25$ . Note que, a configuração é a mesma da cadeia apresentada na Figura 13.

O cálculo da energia de flexão leva em conta o termo que chamamos de peso da função, bem como a probabilidade relativa em cada um dos passos da cadeia. Assim, essa energia pode ser positiva ou negativa dependendo do enrolamento da cadeia.

# CAPÍTULO 3

## Modelagem de cadeias poliméricas lineares num bom solvente

Embora as propriedades químicas dos polímeros possam ser descritas por fórmulas químicas, suas propriedades físicas estão fortemente relacionadas com a geometria da configuração do polímero. Com a finalidade de estudar e compreender as propriedades físicas e estruturais das cadeias lineares homopoliméricas modeladas a partir de caminhadas auto-excludentes, devemos ter em conta um grande conjunto estatístico de cadeias poliméricas. Cabe destacar que um único polímero é uma macromolécula composta por unidades estruturais que se repetem e que estão unidas por meio de ligações covalentes e cuja quantidade é grande suficiente para ter que utilizar a mecânica estatística junto com o modelo de Kuhn para poder calcular as ditas propriedades desse polímero isolado. Uma forma de investigar as propriedades de um único polímero, é colocá-los numa solução diluída (bom solvente) para que as interações monômero-solvente possam ser desprezadas e assim estudar sua estrutura individualmente.

Neste capítulo descreveremos o modelo proposto para simular as cadeias poliméricas num bom solvente, também será explicado o procedimento utilizado junto com o algoritmo computacional.

## 3.1 Modelo

Ao invés de tentar melhorar o desempenho da geração dos SAW mediante algoritmos computacionais como, Metropolis [23, 27], Glauber [23, 27] ou Pivot algorithm [20], nosso modelo consiste em gerar um conjunto de cadeias aleatórias, que simplifique e capture as propriedades essenciais dos polímeros lineares reais em duas e três dimensões num bom solvente onde as características especiais do passeio aleatório são então suprimidas e as estatísticas dos polímeros são estudadas.

Para cumprir com nossos objetivos, o código computacional foi escrito no editor de texto *gedit* [121], sob o sistema operacional *Ubuntu* [122], uma distribuição do núcleo *Linux* e executado em *Python* [123], uma linguagem de programação de alto nível. Toda a estatística e análise gráfica foi realizada com o auxílio de *Python* e de softwares como *Grace* do *Grace Development Team*©[124] e *R Core Team* no IDE *RStudio* [125]. As simulações foram executadas num computador com processador Intel Core i7-3770 com CPU de 4 núcleos e 8 *threads* a 3.40GHz e 8GB de memória RAM. Para simular computacionalmente essas caminhadas, usamos a ideia de um modelo conhecido como “true self-avoiding random walk” [15, 24] numa rede  $2d$  e  $3d$  o qual simularia as cadeias usando um processo discreto de crescimento sem explorar todo o espaço de estados. Neste ponto, cabe destacar que cada configuração gerada, corresponde a “um estado”. De maneira análoga, a coleção de todos os estados denomina-se “espaço de estados” (que depende de  $N$ , como foi apresentado na Secção 2.1, com o valor que adota  $c_N$ ), o que definimos como subconjunto de estados, se denomina como uma “amostra do espaço de estados”. Uma quantidade suficiente de estados gera um conjunto de estados ou “amostra representativa de estados”.

Cada cadeia é gerada mediante o caminho que segue uma partícula que se desloca aleatoriamente numa rede sem condições de contorno. A partícula não pode ocupar os locais que visitou anteriormente ao longo da caminhada (caminhada aleatória auto-excludente). Cada passo dado pelo caminhante é interpretado como um monômero ou um conjunto de monômeros do

mesmo tipo (segmentos de Kuhn), e os sítios não visitados por ele (locais vazios da rede) são considerados como moléculas do solvente, assim, a trajetória descrita por essa partícula define uma cadeia homopolimérica num bom solvente; isto se vê representado na Figura 16.

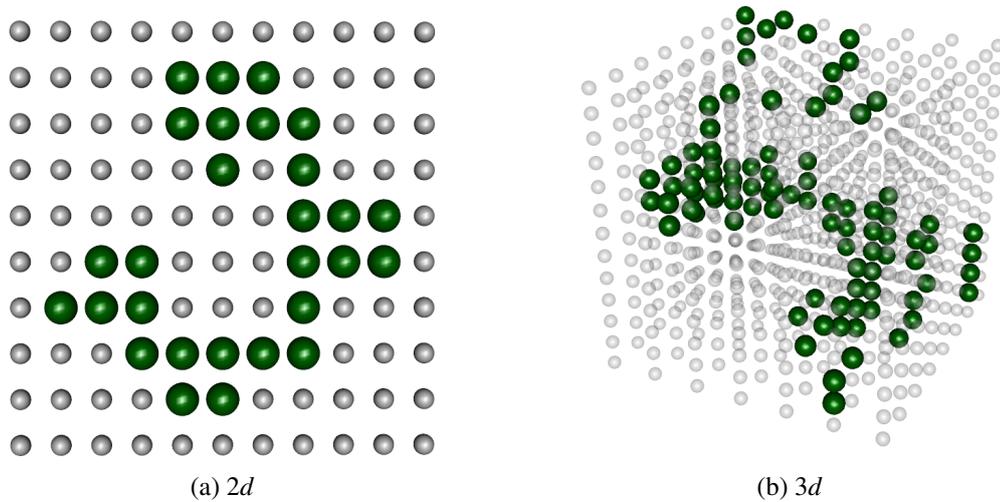


Figura 16: Modelagem das cadeias homopoliméricas isoladas em (a) dois e (b) três dimensões, representadas pelas esferas de cor verde, e envoltas pelas moléculas do solvente, representadas pelas esferas de cor cinza.

Segundo Amit [15], na estatística de uma cadeia auto-excludente, considera-se todas as configurações possíveis de uma cadeia de um dado comprimento, dando-lhes como peso um fator de Boltzmann com uma energia potencial proporcional ao número de auto-interseções. Isto faz com que a probabilidade do caminhante dar um passo na direção  $i$  dependa do número de vezes  $n_i$  que esse sítio já foi “visitado” e é dada por:

$$p_i = \frac{e^{-gn_i}}{\sum_{j=1}^{2d} e^{-gn_j}} = \left( \sum_{j=1}^{2d} e^{-g(n_j - n_i)} \right)^{-1}, \quad (3.1)$$

onde a soma percorre todos os  $2d$  caminhos possíveis em cada instante de tempo e  $g$  é um parâmetro positivo que mede a intensidade com a qual a caminhada evita a si mesma. Por questão de simplicidade, neste trabalho implementamos o caso limite  $g \rightarrow \infty$ , que corresponde, no caso  $3d$ , a um domínio discreto de probabilidades  $p_i(g = \infty) = [1/6, 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1]$ .

Para uma rede  $d$ -dimensional, o algoritmo computacional para gerar uma única cadeia é apresentado no Fluxograma da Figura 17. Cada cadeia é gerada a partir de um número inicial de tentativas ( $N'$ ), que permanece fixo durante a geração do conjunto. Cada tentativa é equivalente ao lançamento de um dado de  $2d$ -faces que fornece a probabilidade de dar cada passo ao longo da caminhada da partícula. Assim, a cadeia aleatória é formada por  $N$  passos gerados a partir das  $N'$  tentativas, sendo que, para o caso da rede quadrada bidimensional  $N' \gg N$ , e para o caso da rede cúbica tridimensional  $N' > N$ , isso ocorre porque as cadeias podem ficar presas antes de atingir o número total de tentativas dado que a probabilidade de que o caminhante fique preso é maior em  $2d$  já que possui menos graus de liberdade do que em  $3d$ .

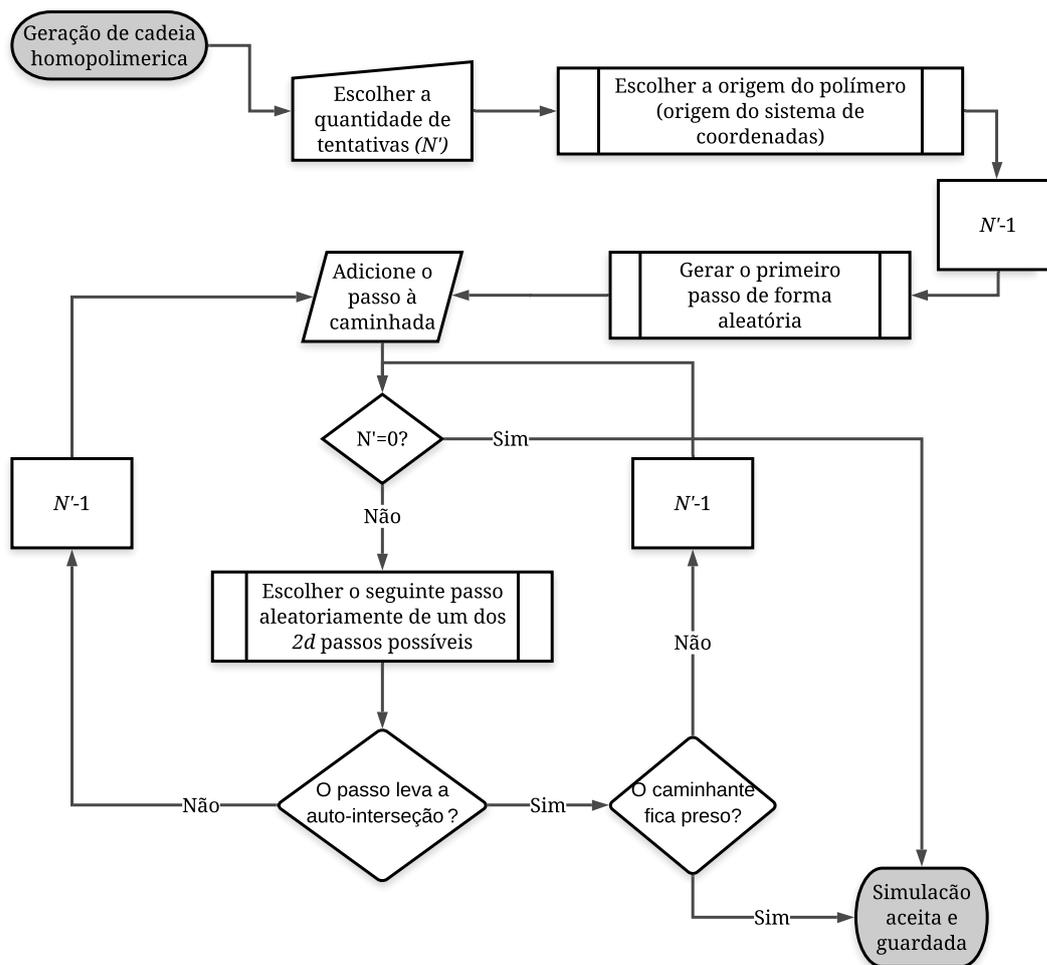


Figura 17: Fluxograma do algoritmo computacional usado para gerar uma cadeia homopolimérica isolada numa rede  $d$ -dimensional.

Depois de gerar a cadeia aleatória, armazenamos as posições de cada um dos monômeros que a constituem e procedemos com o cálculo das medidas características de sua configuração. Dado que não existe uma relação teórica entre o número de tentativas e o número de passos para um sistema como esse, foi necessário definir o número de tentativas adequado para construir uma amostra representativa de estados de cadeias aleatórias e manter uma otimização no tempo de execução do código computacional. Para isto foi realizada uma prova, na qual se escolheu um intervalo entre 2 e 2000 tentativas,  $N' = [2, 2000]$ , sendo que, no caso bidimensional foi definida a sequência  $A_{N'} = N' + 2 = [2, 4, 6, \dots, 2000]$  e para o caso tridimensional a sequência  $B_{N'} = N' + 5 = [2, 7, 12, \dots, 1997]$ . Dentro do respectivo intervalo foram realizadas 10 mil simulações para cada  $N'$  (gerando assim  $10 \times 10^6$  cadeias bidimensionais e  $4 \times 10^6$  cadeias tridimensionais), escolhendo em cada uma, o número máximo de passos  $N_{\text{máx}}$  de cada uma das séries geradas nessas condições. Os resultados obtidos para esse sistema são ilustrados na Figura 18 na qual se apresentam dois gráficos, um correspondente ao número de passos máximo em função das tentativas e o outro ao tempo de processamento em função das tentativas.

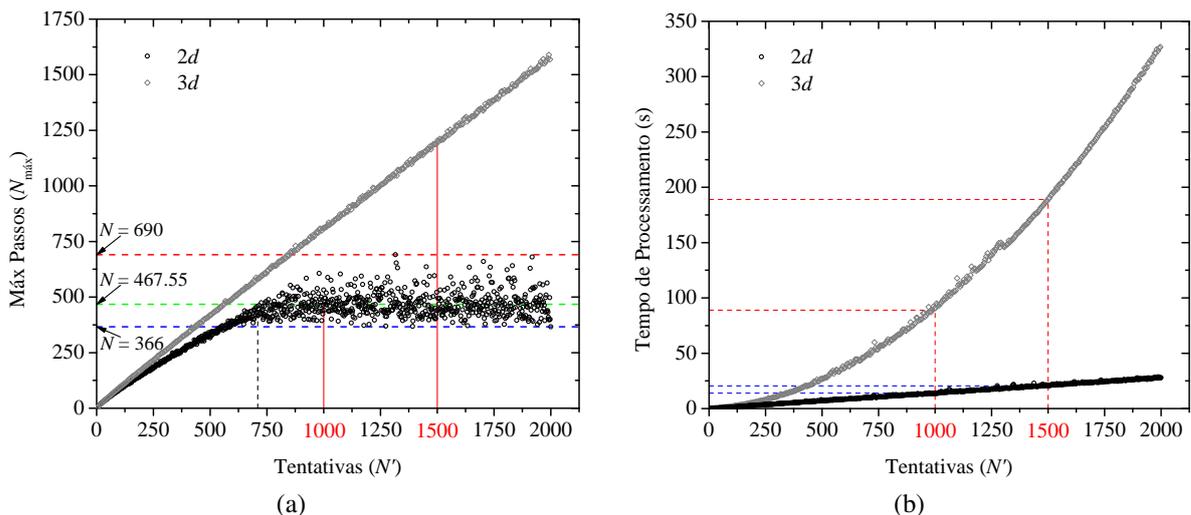


Figura 18: Relação entre o número de passos  $N$  e o número de tentativas  $N'$  para uma amostragem de 10 mil simulações em  $2d$  e  $3d$ , onde cada ponto da Figura (a) representa o tamanho máximo  $N_{\text{máx}}$  da série e (b) mostra o tempo de processamento, em segundos, que tardou em gerar as 10 mil simulações para cada  $N'$ .

Note que, para o caso bidimensional (pontos pretos), o crescimento do número de passos máximo (ver Figura 18(a)) é aproximadamente linear até chegar a  $N' = 710$  (linha tracejada preta) a partir de este ponto até  $N' = 2000$  o máximo de passos gerados se mantêm num intervalo entre  $N = 366$  e  $N = 690$  com um valor médio de  $N = 467.55$  passos (linha tracejada verde). Com respeito ao tempo de processamento computacional (ver Figura 18(b)), aumentou linearmente a uma taxa baixa (comparado ao tempo de processamento das cadeias tridimensionais). Para o caso tridimensional (losangos cinzas) o aumento do número máximo de passos (Figura 18(a)) se mantêm constante à medida que aumenta o número de tentativas mas o tempo de processamento computacional Figura (18(b)) aumentava com uma lei de potência, a uma taxa de aproximadamente 1.83. Ao analisar isso, optamos por escolher a quantidade de tentativas em  $N' = 1000$  para o caso bidimensional, já que aumentar o valor desse parâmetro não beneficiaria a geração de cadeias de tamanho maior. Para o caso tridimensional, um aumento em  $N'$  beneficiaria a geração de cadeias de maior tamanho, mas comprometeria seriamente o tempo de processamento, por essa razão decidimos optar por fixar o parâmetro de tentativas em  $N' = 1500$ . Dessa forma se procedeu a geração da amostra representativa de estados.

# CAPÍTULO 4

## Resultados e discussão

Para a obtenção dos resultados, analisamos, em primeiro lugar, a cadeia homopolimérica no bom solvente da Figura 16(a) usada para representar o modelo em  $2d$ . Essa cadeia de  $N = 27$  foi gerada a partir de  $N' = 40$ , as posições dos monômeros na rede bidimensional estão registradas num arquivo “.dat” e representadas na Figura 19.

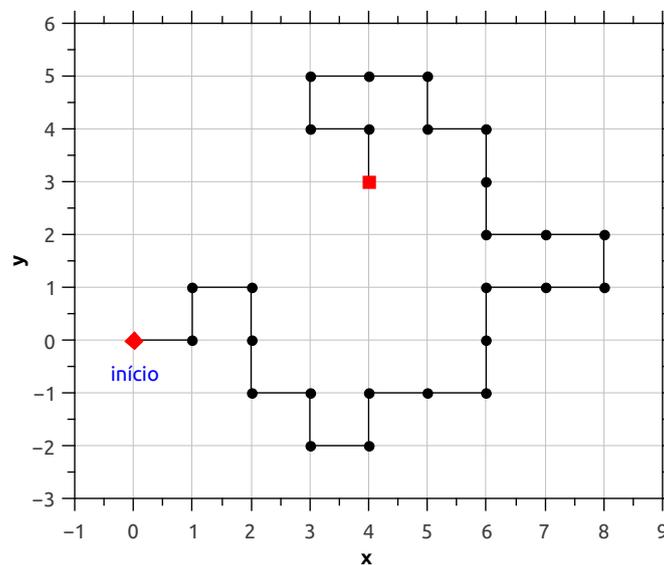


Figura 19: Cadeia homopolimérica linear bidimensional de  $N = 27$  passos gerada a partir de  $N' = 40$ .

Alguns dos resultados das medidas características para essa cadeia estão resumidos na Tabela 4. Nela se apresenta a distância extremo a extremo, a magnitude do centro de massa, o raio de giração, a energia de interação e a energia de flexão.

Tabela 4: Resultados obtidos da simulação para a cadeia linear da Figura 19.

Medida	Equação	Resultado da Simulação	Grandeza
Distância extremo a extremo	Eq. (2.12)	5.00	[Comprimento]
Centro de massa	Eq. (2.14)	4.99	[Comprimento]
Raio de giração	Eq. (2.15)	2.21	[Comprimento]
Energia de interação	Eq. (2.44)	-6.00	[Energia]
Energia de flexão	Eq. (2.46)	-6.75	[Energia]

Dessas, a distância extremo a extremo e a energia por interação são facilmente quantificáveis, por exemplo, note que 6 monômeros interagem com seus vizinhos sem ser contínuos, (interações nos passos  $N = 4, 9, 17, 18$  e duas interações no passo 26) gerando uma energia por interação de  $-6.00$  unidades de energia, correspondente ao reportado na Tabela 4.

Esse procedimento foi repetido com a finalidade de gerar uma amostra representativa de estados, desse modo, foram simuladas 50 mil cadeias bidimensionais e 50 mil cadeias tridimensionais as quais foram criadas a partir de  $N' = 1000$  e  $N' = 1500$ , respectivamente. Os resultados correspondentes em cada caso são apresentados a seguir; em outras ocasiões, eles serão apresentados de forma paralela ( $d = 2$  acima e continuando com  $d = 3$  embaixo), isso com o fim de comparar e analisar esses nas duas dimensões.

## 4.1 Comprimento das cadeias, distância de extremo a extremo e raio de giração

Para poder analisar a estrutura e estabilidade das cadeias homopoliméricas, primeiro é necessário compreender qual é o comportamento do conjunto de cadeias aleatórias geradas. Começaremos por examinar o comportamento da distribuição de frequências do número de passos, variável  $N$ , cujo gráfico de frequências normalizado é apresentado nas Figuras 20 e 21.

No caso bidimensional, Figura 20, a distribuição é assimétrica<sup>12</sup> positiva de valor  $b = 1.631$  e cujo máximo se encontra em  $N \approx 40$ . Dado que não encontramos na literatura registros de comportamento do número de passos, mediante um análise puramente intuitiva e observacional, decidimos fazer um ajuste do comportamento dos dados com a distribuição tipo Fisher, Equação (2.25). Mediante o uso de um software de análise estatística encontramos os parâmetros  $\theta = 1.299$ ,  $\beta = 0.035$  e  $\delta = 1.0$ , com coeficiente de determinação (COD)  $R^2 = 0.989$ . Por meio do teste de aderência de Kolmogorov-Smirnov (*KS*) [126, 127], comparamos a distribuição de frequência da variável  $Nb$  com a distribuição tipo Fisher gerada. Com  $p$ -valor= 0.432 e com um nível de significância de  $\alpha = 0.05$ , podemos confirmar que não se rejeita a hipótese nula, portanto, as distribuições não são estatisticamente significativas.

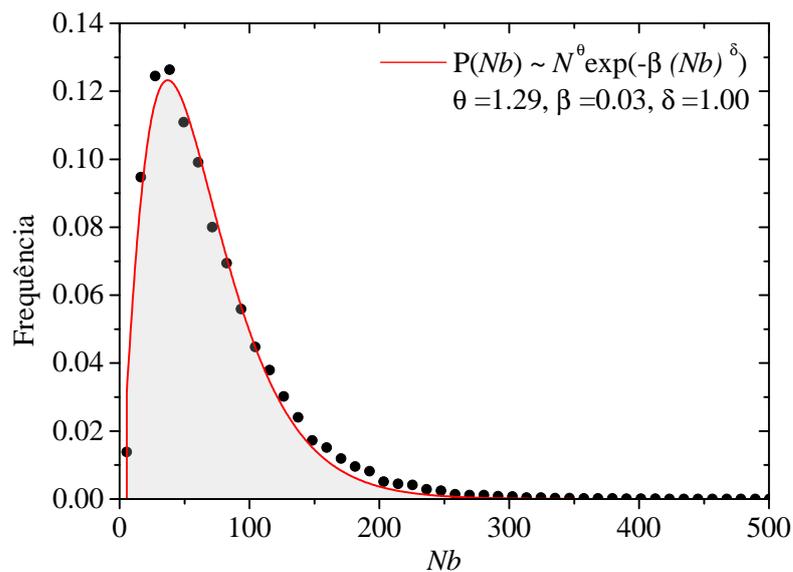


Figura 20: Distribuição do número de passos  $N$  (comprimentos de Khun) para as 50 mil cadeias bidimensionais geradas a partir de  $N' = 1000$ . A linha vermelha representa o ajuste da distribuição dos dados tipo Fisher com seus respectivos parâmetros.

No caso tridimensional, Figura 21, o comportamento é diferente. Pequenos valores de  $N$  possuem uma baixa frequência a qual se mantém uniforme para  $N < 1000$ . Já no intervalo de  $N \approx [1000, 1240]$  possui um comportamento normal (gaussiano), cujo valor médio se encontra em  $N \approx 1112$ , tal como se observa na figura para grandes  $N$  (Figura sobreposta). Isso segue um comportamento esperado já que, como foi dito, essa diferença se deve a que o caso  $2d$  possui

<sup>12</sup>O coeficiente de assimetria é dado pela letra  $b$ , não confundir com o tamanho do segmento de Kuhn  $b$ .

menos graus de liberdade<sup>13</sup> do que em  $3d$ , gerando assim com maior frequência cadeias com  $\ll N$  para  $d = 2$ , e cadeias com  $\gg N$  para  $d = 3$ . Isso mostra também a existência de dois regimes de comportamento, um para pequenos  $N$ , regime uniforme, e o outro para grandes  $N$ , regime normal.

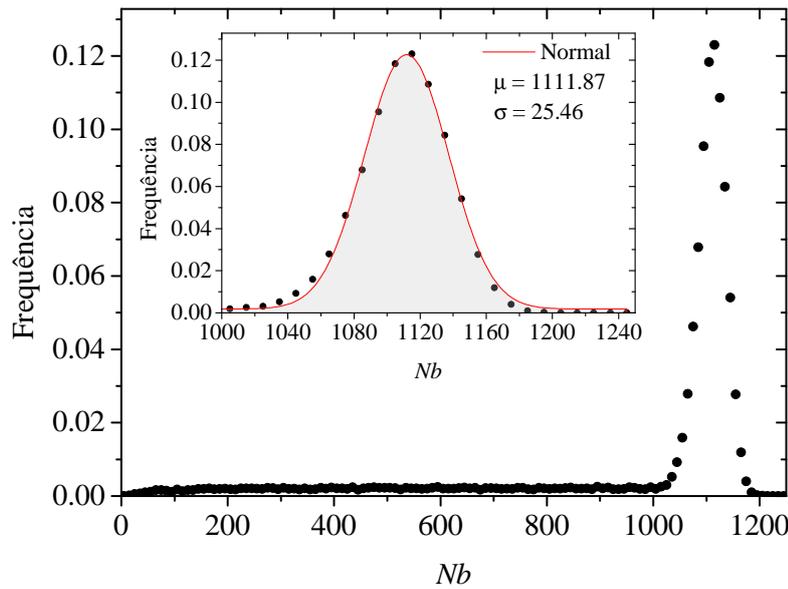


Figura 21: Distribuição do número de passos  $N$  (comprimentos de Khun) para as 50 mil cadeias tridimensionais geradas a partir de  $N' = 1500$ . Aqui se evidenciam dois regimes de comportamento, um regime uniforme para pequenos  $N$  ( $N < 1000$ ) e um regime Normal para  $N$  grande ( $N \approx [1000, 1240]$ ) e cuja linha vermelha representa o ajuste normal dos dados para esta região.

As Figuras 22 e 23 apresentam o comportamento obtido para a frequência normalizada da distância de extremo a extremo  $\mathbf{R}_{ee}$  e do raio de giração  $\mathbf{R}_g$ . Do lado esquerdo é apresentado o comportamento na rede bidimensional e do lado direito para a rede tridimensional. Para a construção da Figura 22 a variável não sofreu nenhuma alteração, cada gráfico de frequências foi construído a partir dos dados sem tratamento gerados a partir das 50 mil simulações. Já no caso da Figura 23, foi usada a normalização  $x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$ , como foi proposto nas distribuições teóricas (Subseção 2.3.3) com as Equações 2.25 e 2.26. Cada dado foi dividido pela raiz quadrática média de seu correspondente tamanho  $N$  e se prosseguiu com a construção das frequências. Nos dois casos, o comportamento dessas duas variáveis está ajustado a uma distribuição tipo Fisher Mckenzie des-Cloizeaux.

<sup>13</sup>Em mecânica clássica, é o número de coordenadas independentes para poder determinar a posição de uma partícula num sistema dinâmico.

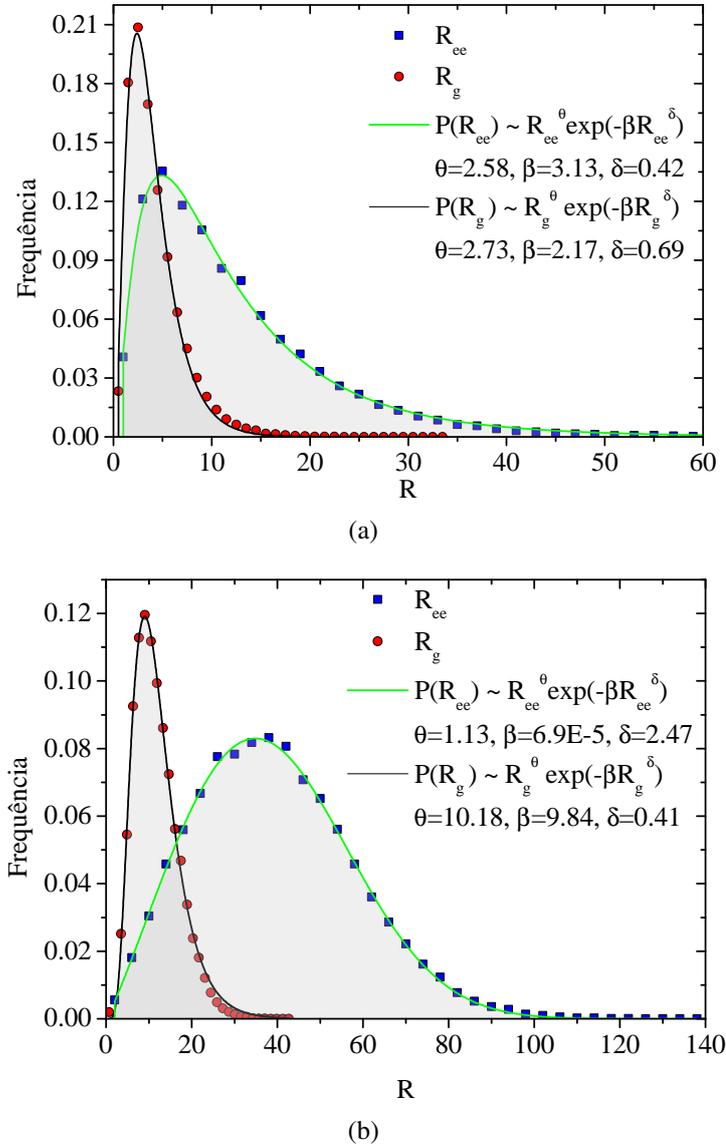


Figura 22: Distribuição da distância extremo a extremo  $\mathbf{R}_{ee}$  (quadrados azuis) e do raio de giração  $\mathbf{R}_g$  (círculos vermelhos) com seu correspondente ajuste tipo Fisher Mckenzie des-Cloizeaux e com seus respectivos parâmetros, para (a)  $d = 2$  e (b)  $d = 3$ .

É importante destacar que, teoricamente os parâmetros dessas distribuições são construídos fixando o número de passos das cadeias e estudando a distância de extremo a extremo e o raio de giração das diferentes configurações geradas, na nossa abordagem geramos um conjunto aleatório de cadeias sem fixar o número de passos. No entanto, como pode-se observar, as cadeias seguem a mesma forma da distribuição; isso foi constatado com um valor alto no coeficiente de determinação (COD) e por meio do teste  $KS$  com um nível de significância de  $\alpha = 0.05$ .

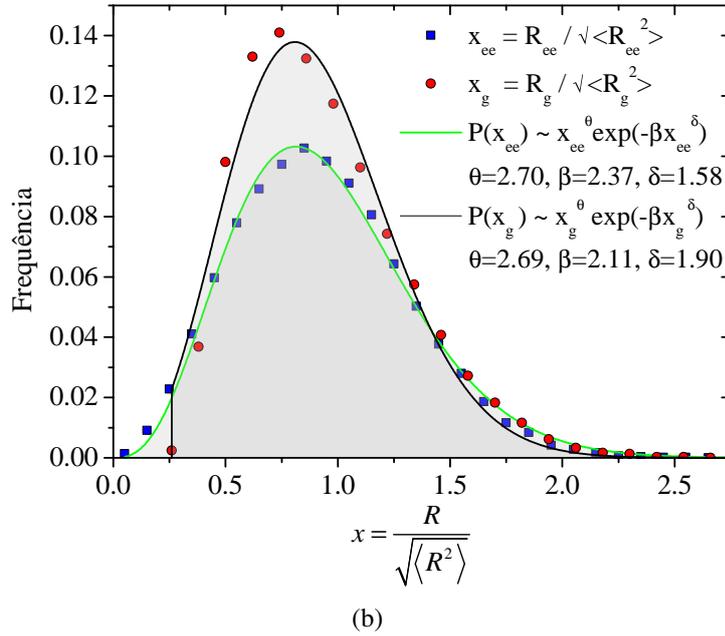
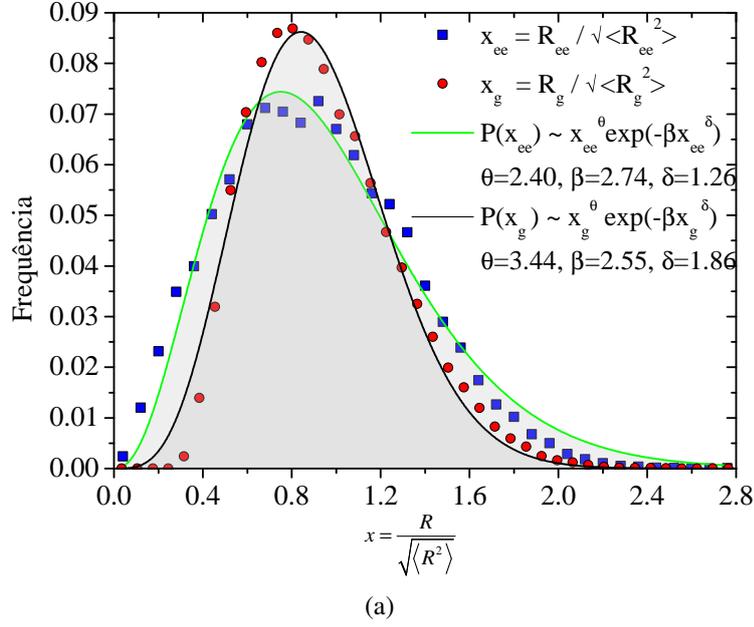


Figura 23: Distribuição das distâncias características  $\mathbf{R}_{ee}$  (quadrados azuis) e  $\mathbf{R}_g$  (círculos vermelhos) com a normalização adaptada à variável  $x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$ , tanto para (a)  $d = 2$  e (b)  $d = 3$ . Cada distribuição tem seu correspondente ajuste tipo Fisher Mckenzie des-Cloizeaux com seus respectivos parâmetros.

Todos os parâmetros dessa distribuição são valores reais positivos, onde  $\beta$  depende da normalização e tanto  $\theta$  como  $\delta$  dependem do sistema. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 5.

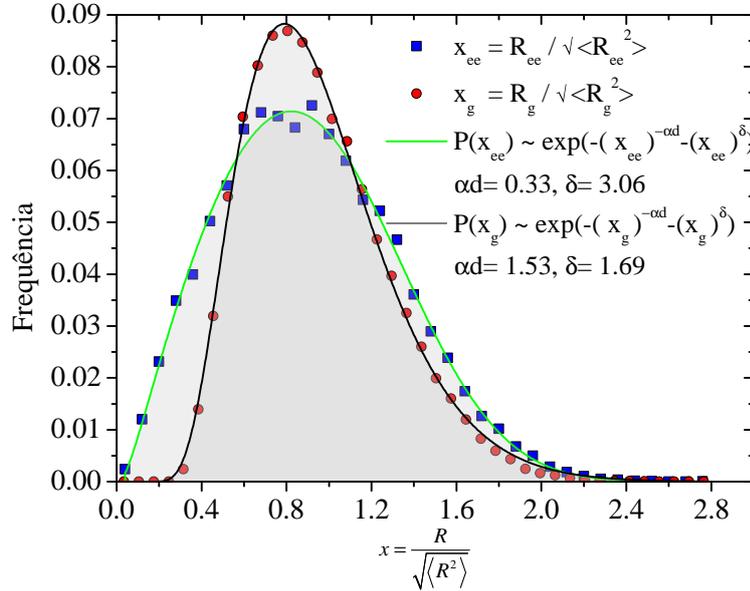
Tabela 5: Resultados dos parâmetros obtidos a partir da distribuição de Fisher aplicada aos histogramas normalizados das Figuras 22 e 23, correspondentes as variáveis distância de extremo a extremo e raio de giração.

Distância característica	$R$ (Figura 22)				$x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$ (Figura 23)			
	$\mathbf{R}_{ee}$	$\mathbf{R}_g$	$\mathbf{R}_{ee}$	$\mathbf{R}_g$	$\mathbf{R}_{ee}$	$\mathbf{R}_g$	$\mathbf{R}_{ee}$	$\mathbf{R}_g$
Dimensão espacial	$d = 2$		$d = 3$		$d = 2$		$d = 3$	
(COD) $R^2$	0.99	0.99	0.99	0.99	0.97	0.98	0.99	0.98
$p$ -valor	0.69	0.86	0.99	0.61	0.69	0.57	0.86	0.93
$\theta$	2.58	2.73	1.13	10.18	2.40	3.44	2.70	2.69
$\beta$	3.13	2.17	$6.9E - 5$	9.84	2.74	2.55	2.37	2.11
$\delta$	0.42	0.69	2.47	0.41	1.26	1.86	1.58	1.90

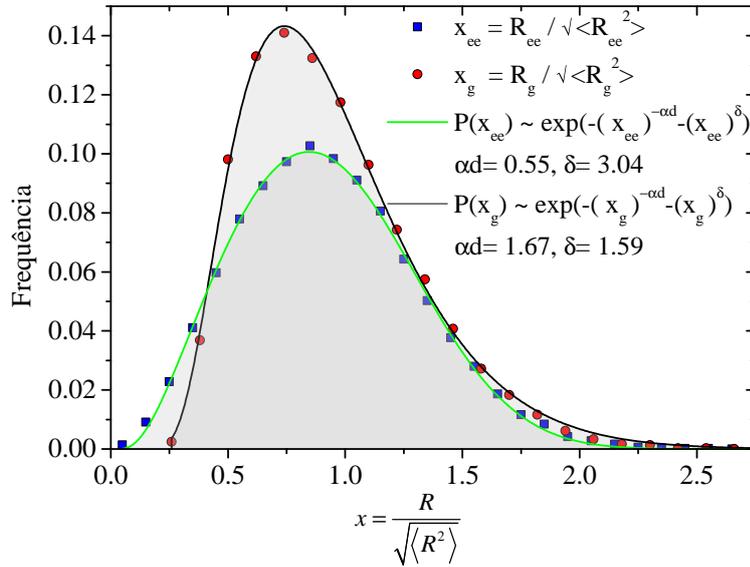
A Figura 24 apresenta o gráfico de frequências normalizadas obtido pelo o mesmo método apresentado na Figura 23, na qual foi usada a normalização  $x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$ . Para esse caso é usada a distribuição proposta por Lhuillier, Equação (2.26). Os resultados indicam que para  $\mathbf{R}_{ee}$  como  $\mathbf{R}_g$ , tanto em  $d = 2$  como  $d = 3$ , o coeficiente de determinação é superior a 0.97 e o  $p$ -valor obtido pelo teste KS, indicou um bom comportamento dos dados a esse tipo de ajuste. Os resultados obtidos se encontram resumidos na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados dos parâmetros obtidos a partir da distribuição de Lhuillier aplicada aos gráficos de frequência normalizados da Figura 24, correspondentes as variáveis distância de extremo a extremo e raio de giração em duas e três dimensões.

Distância característica	$x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$ (Figura 24)			
	$\mathbf{R}_{ee}$	$\mathbf{R}_g$	$\mathbf{R}_{ee}$	$\mathbf{R}_g$
Dimensão espacial	$d = 2$		$d = 3$	
(COD) $R^2$	0.99	0.99	0.99	0.99
$p$ -valor	0.99	0.57	0.86	0.75
$\alpha d$	0.33	1.53	0.55	1.67
$\alpha$	0.17	0.77	0.18	0.56
$\delta$	3.06	1.69	3.03	1.58



(a)



(b)

Figura 24: Distribuição das distâncias características  $R_{ee}$  (quadrados azuis) e  $R_g$  (círculos vermelhos) com a normalização adaptada à variável  $x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$ , tanto para (a)  $d = 2$  e (b)  $d = 3$ . Cada distribuição tem seu correspondente ajuste tipo Lhuillier com seus respectivos parâmetros.

Para poder obter um ponto de comparação, na Tabela 7 são apresentados alguns dos diferentes resultados tanto teóricos como obtidos mediante diferentes modelos computacionais que se encontram na literatura. A diferença de nosso modelo no qual se pretende modelar um

crescimento natural dos polímeros, nos modelos apresentados na Tabela 7, o número  $N$  é fixo. Isto faz com que os parâmetros  $\theta$ ,  $\delta$  e  $\alpha$ , apesar de estarem relacionados com um expoente universal de crescimento (expoente de Flory) dependam fortemente do sistema, em virtude disso, os expoentes obtidos diferem aos reportados.

Tabela 7: Resultados teóricos dos parâmetros das distribuições tipo Fisher e tipo Lhuillier reportados na literatura.

Referência bibliográfica	Rubinstein[37] Dayantis et al.[76]		Everaers et al.[77]		Caracciolo et al.[62]		Wittkop et al.[78]	
	$d = 2$	$d = 3$	$d = 2$	$d = 3$	$d = 2$	$d = 3$	$d = 2$	$d = 3$
$\theta$	$> 0$	0.275	0.458	0.279	0.458	0.268	0.44, 0.46	0.26, 0.28
$\beta$	$> 0$	1.27	$> 0$	$> 0$	0.025	0.144	0.115	0.325, 0.35
$\delta$	4.0	2.427	4.0	2.45	4.0	2.424	4.0, 3.82	2.5, 2.45
$\alpha d$	4.0	3.93	—	—	—	3.933	—	—
$\alpha$	2.0	1.31	—	—	—	1.311	—	—

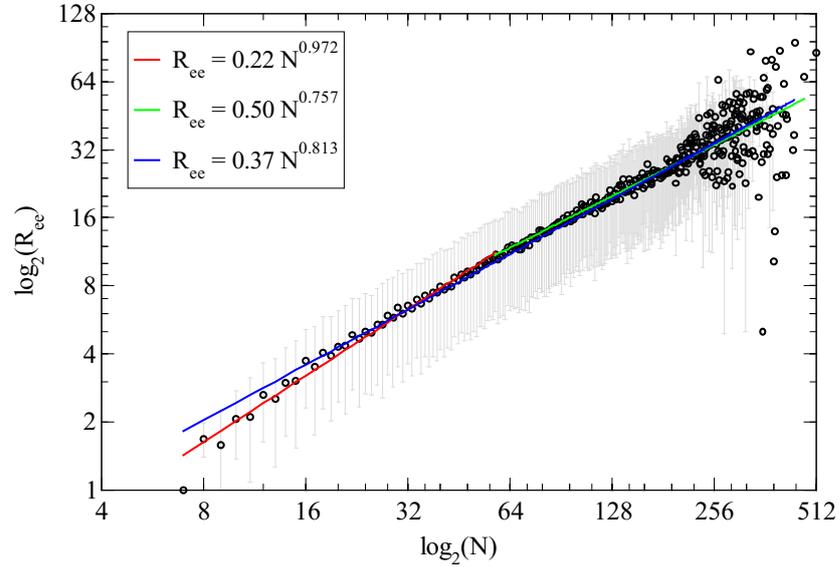
No entanto, o mais importante desse resultado é dado na forma que adotam as distribuições, já que, embora nós não estudamos a distribuição para um único número de passos, e sim para todo o conjunto obtido pelas 50 mil cadeias bidimensionais e tridimensionais, estas refletem a forma da distribuição, com um alto coeficiente de determinação, com aderência à distribuição, com seus próprios expoentes e com uma assimetria positiva. Essa assimetria é muito importante, como foi destacado na secção 2.3.3, para pequenos valores de  $\mathbf{R}$ , a probabilidade que os dois extremos das cadeias estejam próximos um do outro é baixa devido a repulsão do volume excluído e em consequência há uma assimetria cuja cauda positiva é devida ao consumo de energia livre dada pelo alongamento das cadeias. Note que isto não está em contradição com os rigorosos resultados teóricos, pois eles descrevem o comportamento das distribuições nos limites de  $\mathbf{R}$  grandes e pequenos, enquanto nós buscamos encontrar os parâmetros para um modelo próximo descrevendo a distribuição obtida sob um novo modelo que não tem registro na literatura.

Fisicamente, os gráficos das frequências dessas duas variáveis mostram como é o comportamento geral das cadeias. No caso bidimensional, aparentemente elas se enrolam o que produz com que as cadeias possuam um raio de giração pequeno, isto ocorre com maior frequência. No caso da distância de extremo a extremo a cauda é mais suave, os extremos das cadeias a distâncias curtas aparecem com maior frequência, mas também pode-se observar que cadeias mais esticadas nas pontas podem aparecer. O mesmo acontece no caso tridimensional só que com um comprimento maior.

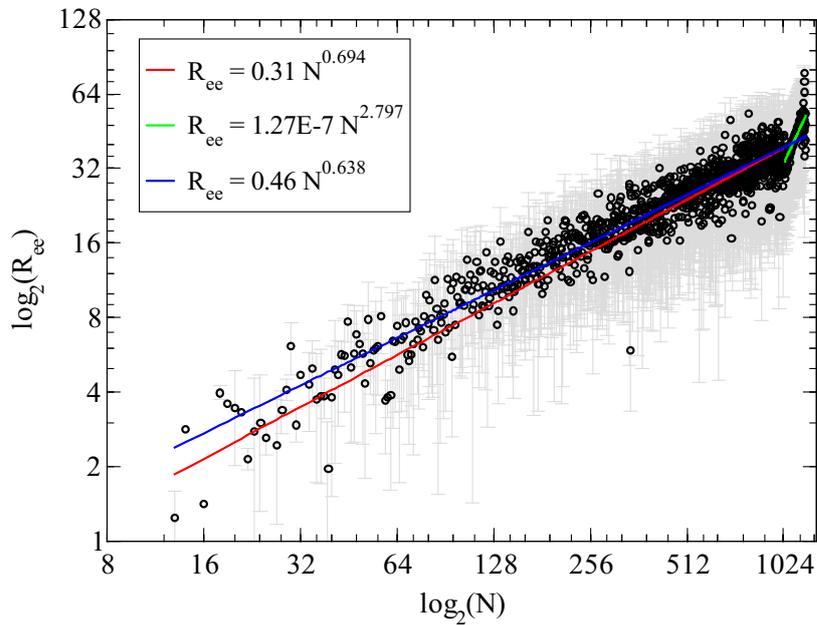
## 4.2 Expoente de Flory

Para explorar o expoente de Flory  $\nu$ , o qual descreve a dimensão da cadeia polimérica em função do tamanho  $\mathbf{R}$  e do número de monômeros da cadeia  $N$  (comprimentos de Khun), foram computados tanto os valores médios como a distância quadrática média com respeito ao número de passos das variáveis distância de extremo a extremo e do raio de giração, junto com a sua respectiva dispersão. Dito de outra forma, da amostra representativa conformada pelas 50 mil cadeias tanto bidimensionais como tridimensionais, foram gerados subconjuntos ordenados pelo tamanho  $N$  ( $\langle w_N \rangle$ ), posteriormente foi calculado o valor médio e a distância quadrática média (*rms*) para cada um desses subconjuntos. Baseados na Equação (2.17), geramos os gráficos de  $\mathbf{R}_{ee}$ ,  $\sqrt{\langle \mathbf{R}_{ee}^2 \rangle}$ ,  $\mathbf{R}_g$  e  $\sqrt{\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle}$  em função do número de passos  $N$  em escala log-log para posteriormente realizar uma regressão linear, tal e como se apresentam nas Figuras 25, 26, 27 e 28, respectivamente, onde de igual forma, as figuras do lado superior correspondem à rede quadrada bidimensional e as inferiores aos resultados da rede cúbica tridimensional.

Dado que na análise dos gráficos de frequências do número de comprimentos de Khun representado pela variável  $Nb$  apresentados anteriormente, foi percebido dois regimes de comportamento, um regime uniforme e outro Normal, divididos em pequenos e grandes  $N$  (os quais mostram uma evidencia visual maior no caso tridimensional), decidimos fazer um análises do expoente de Flory tanto de forma total como realizando a distinção em cada regime.

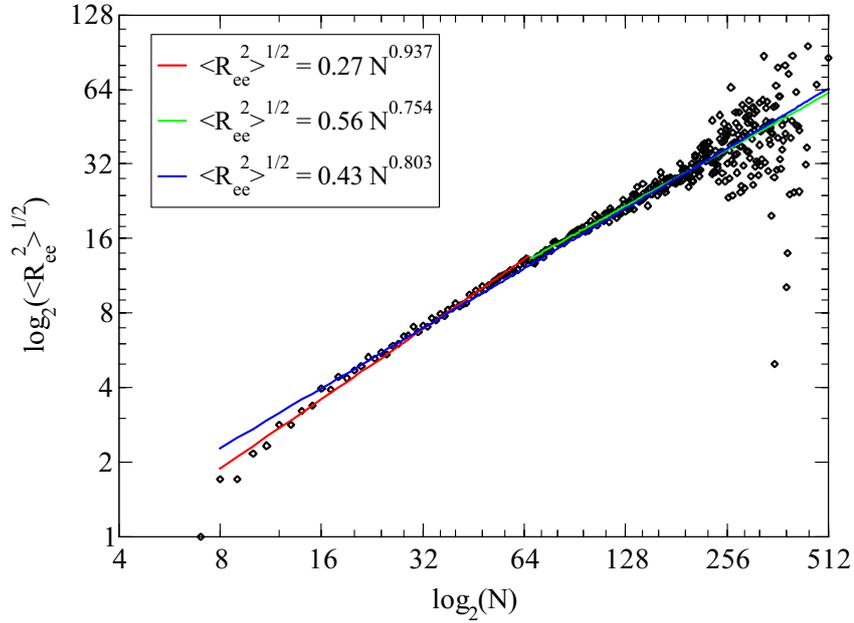


(a)

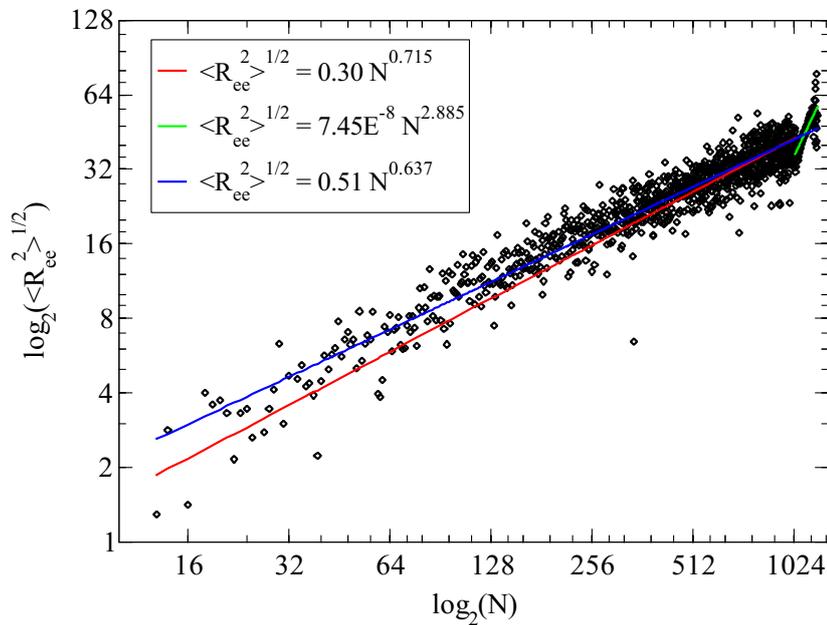


(b)

Figura 25: Representação em escala log-log da distância extremo a extremo ( $R_{ee}$ ) em função do número de passos ( $N$ ). O expoente de Flory é obtido nos dois regimes, para (a) as redes bidimensionais, no regime uniforme  $\nu_1 = 0.972$ , no regime Normal  $\nu_2 = 0.757$  e sem discriminar os regimes  $\nu_{total} = 0.813$ . Para (b) as redes tridimensionais, no regime uniforme  $\nu_1 = 0.694$ , no regime Normal  $\nu_2 = 2.797$  e sem discriminar os regimes  $\nu_{total} = 0.638$ .

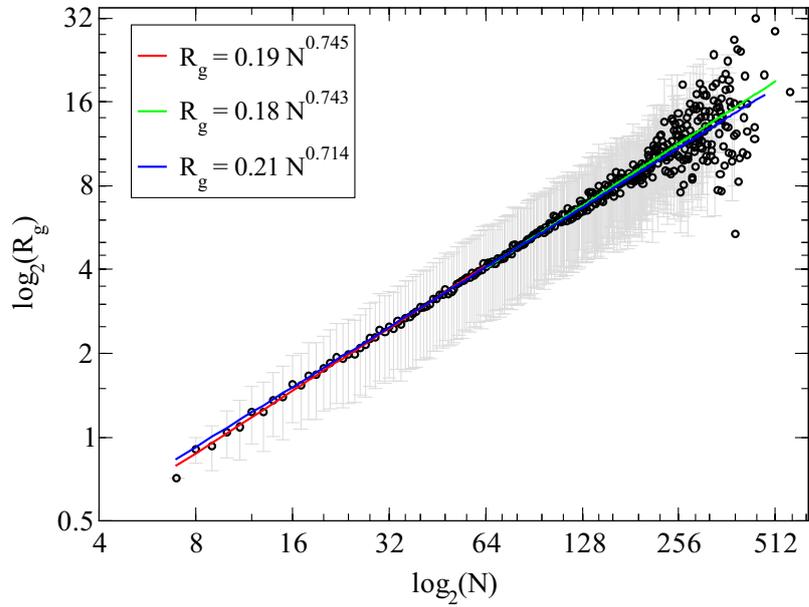


(a)

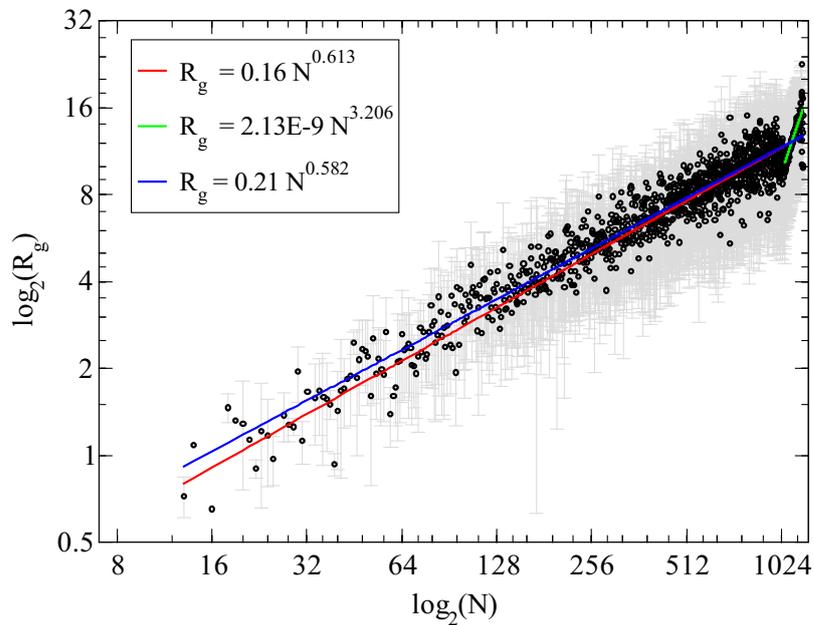


(b)

Figura 26: Representação em escala log-log da raiz quadrática média da distância extremo a extremo ( $\sqrt{\langle R_{ee}^2 \rangle}$ ) em função do número de passos ( $N$ ). O expoente de Flory é obtido nos dois regimes, para (a) as redes bidimensionais, no regime uniforme  $\nu_1 = 0.937$ , no regime Normal  $\nu_2 = 0.754$  e sem discriminar os regimes  $\nu_{total} = 0.803$ . Para (b) as redes tridimensionais, no regime uniforme  $\nu_1 = 0.715$ , no regime Normal  $\nu_2 = 2.885$  e sem discriminar os regimes  $\nu_{total} = 0.637$ .

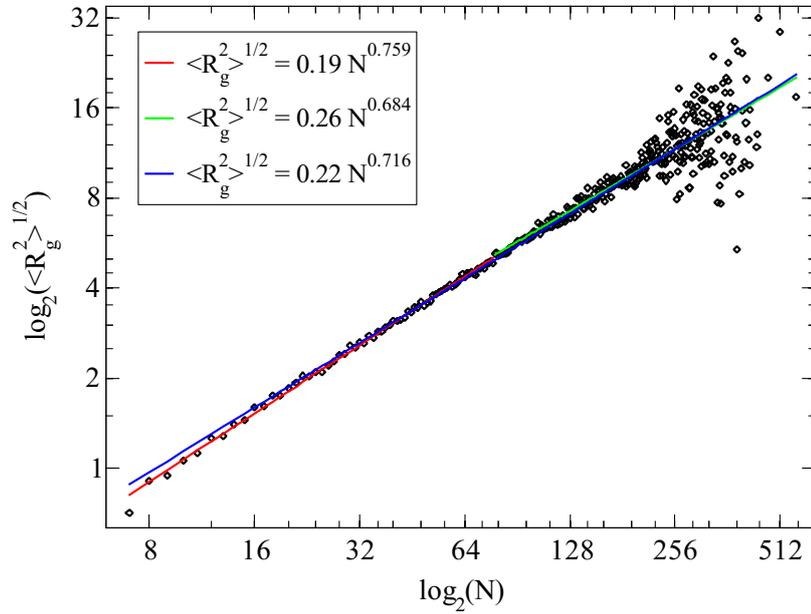


(a)

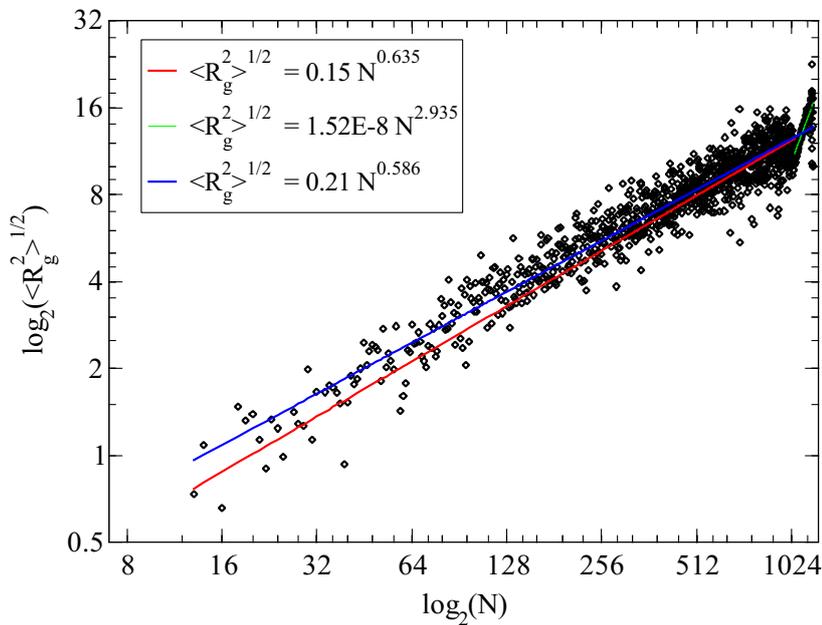


(b)

Figura 27: Representação em escala log-log do raio de giração ( $R_g$ ) em função do número de passos ( $N$ ). O expoente de Flory é obtido nos dois regimes, para (a) as redes bidimensionais, no regime uniforme  $\nu_1 = 0.745$ , no regime Normal  $\nu_2 = 0.743$  e sem discriminar os regimes  $\nu_{\text{total}} = 0.714$ . Para (b) as redes tridimensionais, no regime uniforme  $\nu_1 = 0.613$ , no regime Normal  $\nu_2 = 3.206$  e sem discriminar os regimes  $\nu_{\text{total}} = 0.582$ .



(a)



(b)

Figura 28: Representação em escala log-log da raiz quadrática média do raio de giração ( $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$ ) em função do número de passos ( $N$ ). O expoente de Flory é obtido nos dois regimes, para (a) as redes bidimensionais, no regime uniforme  $\nu_1 = 0.759$ , no regime Normal  $\nu_2 = 0.684$  e sem discriminar os regimes  $\nu_{\text{total}} = 0.716$ . Para (b) as redes tridimensionais, no regime uniforme  $\nu_1 = 0.635$ , no regime Normal  $\nu_2 = 2.935$  e sem discriminar os regimes  $\nu_{\text{total}} = 0.586$ .

Na Tabela 8 são apresentados de forma resumida os resultados obtidos para o expoente  $\nu$  nos diferentes casos. Nessa Tabela são destacados em vermelho os resultados mais próximos ao valor teórico desse expoente universal que une o modelo SAW com as cadeias homopoliméricas num bom solvente.

Tabela 8: Resultados obtidos para o expoente de Flory correspondente as Figuras 25, 26, 27 e 28.

Dimensão espacial	Valor teórico do expoente de Flory	Distância característica	$\mathbf{R}$		$\sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}$	
$d = 2$	$\nu = 0.75$	$R_{ee}$	$\nu_1 = 0.972$	$\nu_{\text{total}} = 0.813$	$\nu_1 = 0.937$	$\nu_{\text{total}} = 0.803$
			$\nu_2 = 0.757$		$\nu_2 = 0.754$	
		$R_g$	$\nu_1 = 0.745$	$\nu_{\text{total}} = 0.714$	$\nu_1 = 0.759$	$\nu_{\text{total}} = 0.716$
			$\nu_2 = 0.743$		$\nu_2 = 0.684$	
$d = 3$	$\nu = 0.588$	$R_{ee}$	$\nu_1 = 0.694$	$\nu_{\text{total}} = 0.638$	$\nu_1 = 0.715$	$\nu_{\text{total}} = 0.637$
			$\nu_2 = 2.797$		$\nu_2 = 2.885$	
		$R_g$	$\nu_1 = 0.613$	$\nu_{\text{total}} = 0.582$	$\nu_1 = 0.635$	$\nu_{\text{total}} = 0.586$
			$\nu_2 = 3.206$		$\nu_2 = 2.935$	

Esses resultados mostram um comportamento satisfatório do modelo com respeito ao expoente obtido. Na hora de comparar os expoentes gerados a partir da distância de extremo a extremo e do raio de giração, em forma geral,  $R_g$  reflete um expoente mais aproximado com as cadeias poliméricas reais. Estudos prévios [128], com condições iniciais diferentes mostraram ter um comportamento similar aos resultados apresentados. Não existe uma diferença significativa ao comparar a variável sem tratamento e a *rms* dos dados, estatisticamente, tanto a média como o raiz quadrática média de cada tamanho  $N$ , apresentam o mesmo comportamento no crescimento das cadeias e como consequência aproximadamente o mesmo expoente de Flory. Ao explorar os dois regimes, o caso bidimensional não evidencia uma mudança significativa, a diferença é de apenas uma casa decimal, já no caso das cadeias tridimensionais, a taxa de crescimento das variáveis  $\mathbf{R}$  respeito a  $N$  no regime Normal ( $N$  grandes) é grande, obtendo expoentes bem superiores aos estabelecidos na teoria. Isso mostra a formação de cadeias esticadas que apresentam um comportamento “fugitivo” do centro de massa ou desde outro ponto de vista, cadeias com extremos muito separados. Para conseguir compreender essas conformações aparentemente irregulares o melhor é estudar as cadeias através de sua estrutura geométrica começando por analisar sua dimensão fractal.

## 4.3 Dimensão fractal

As cadeias poliméricas e as caminhadas aleatórias auto-excludentes se comportam, numa escala bem definida, como fractais aleatórios com propriedade auto-afim e similaridade estatística. Essas propriedades permitem que possa ser calculada a dimensão fractal  $d_F$ . Como pretendemos estudar estruturalmente as cadeias, a dimensão fractal deve nos fornecer informação sobre termos como compactação e correlação das cadeias.

Para calcular  $d_F$  foram empregados dois métodos diferentes: dimensão de capacidade, mais conhecido como *box-counting dimension*  $d_{F_{\text{Box}}}$  [28, 34, 36, 86, 87, 90, 91], que por tratar-se de um método puramente geométrico foi usado apenas para as cadeias bidimensionais. Já o segundo método, dimensão de correlação  $d_{F_{\text{Corr}}}$  [32, 90, 91], foi usado para calcular a dimensão fractal tanto no caso bidimensional como tridimensional.

As imagens usadas para calcular a  $d_{F_{\text{Box}}}$  foram geradas por meio do seguinte princípio. A caminhada aleatória é desenhada no plano cartesiano mas para evitar que as imagens só fossem reconhecidas como buracos brancos, consideramos que cada um dos monômeros preencheria um espaço até entrar em contato com o vizinho ou vizinhos mais próximos, tal e como apresenta a Figura 29. Uma vez a figura esteja completada seria a entrada de um código computacional que calcularia a dimensão fractal via *Box-counting*.

Como o processo devia ser iterativo, foi escrito um código em Python que começava por gerar cada imagem a partir das posições das cadeias. Cada posição dada pelo SAW era interpretada como a posição de um pixel numa imagem de tamanho  $(x_{\text{máx}} - x_{\text{min}}) \times (y_{\text{máx}} - y_{\text{min}})$ . Devido a que não se podia calcular a  $d_{F_{\text{Box}}}$  de uma figura tão pequena, essa devia ser transformada fazendo um *zoom* da imagem, gerando uma nova de  $960 \times 960$  pixels em preto e branco, e que por sua vez era centrada no centro de massa da cadeia. Em seguida essa nova imagem era convertida em informação, gerando uma “matriz de pixels”, composta por uns (1) e zeros (0) onde os zeros correspondem aos pixels pretos acessados pelo caminhante.

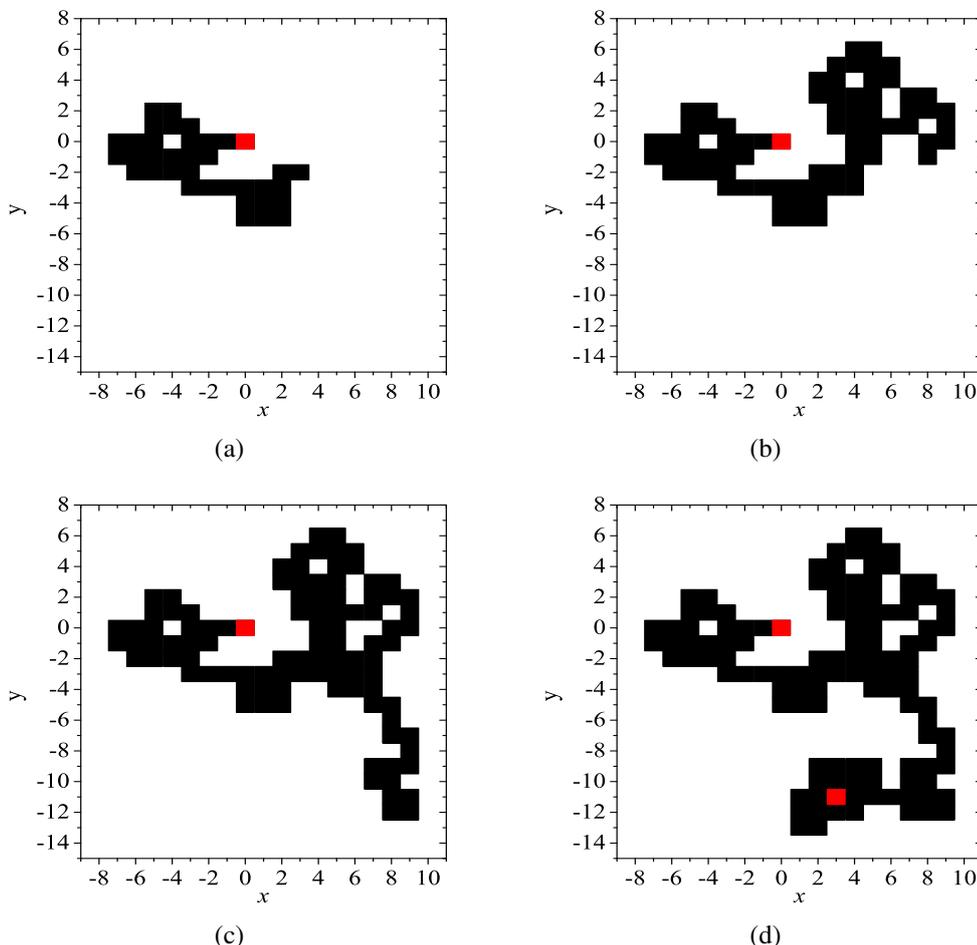
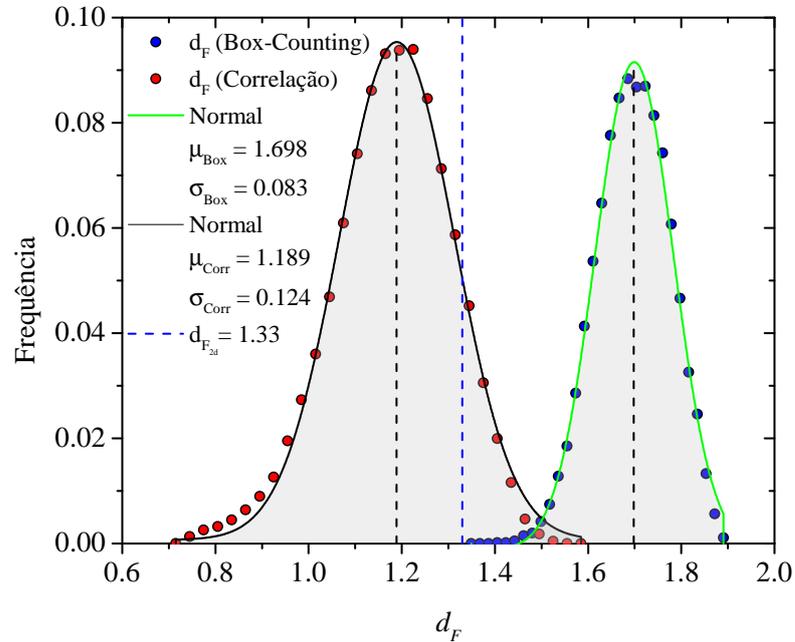


Figura 29: Inchamento de um caminho gerado por um SAW de  $N = 120$  que nasce na origem do sistema de coordenadas. Cada um dos monômeros preenche o espaço até ter contato com seus vizinhos, isto com o fim de calcular a dimensão fractal  $d_{F_{\text{Box}}}$ . Ao longo das Figuras (a), (b), (c) e (d) se apresenta a evolução da caminhada até cumprir com as condições estabelecidas no modelo.

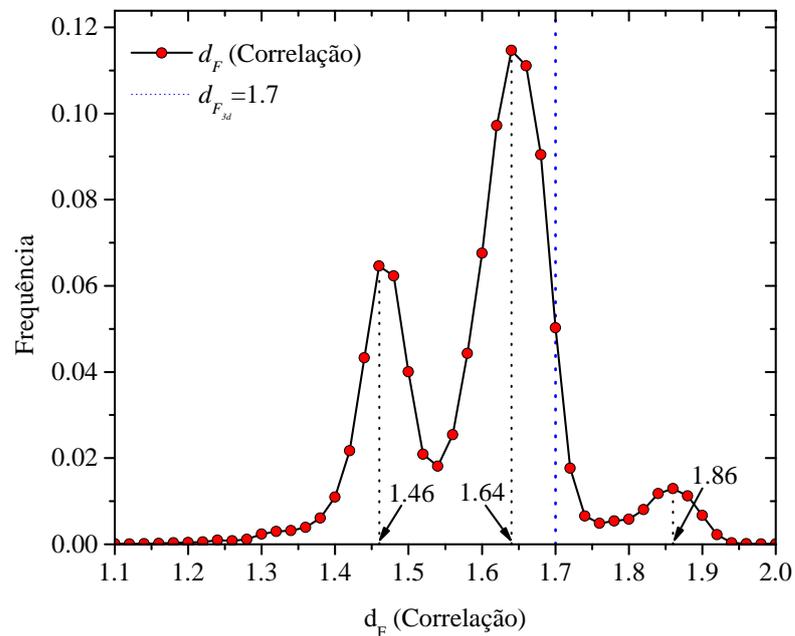
Logo se continuava com o método *box-counting* que consiste basicamente em se colocar uma estrutura sobre uma grade com malha de tamanho  $\varepsilon$  e então conta-se o número de caixas da grade que contém parte da estrutura, isso dá um certo número  $N$  que depende do tamanho  $\varepsilon$ , isso é,  $N(\varepsilon)$ . Em seguida diminui-se o tamanho de  $\varepsilon$ , o que conseqüentemente aumenta-se  $N(\varepsilon)$ , e tende-se, novamente, essa malha a tamanhos cada vez menores de forma a se obter estruturas com tamanhos cada vez menores e conta-se novamente o número de estruturas  $N(\varepsilon)$  da grade. Posteriormente, para cada iterada  $n$ , constrói-se o gráfico  $\log N(\varepsilon) \times \log 1/\varepsilon$ , com  $n = 1, 2, \dots, 8$ , cuja inclinação corresponde ao  $d_{F_{\text{Box}}}$  (ver Equação (2.31)) dessa cadeia homopolimérica. Esse processo se repetiu para as 50 mil simulações bidimensionais.

Dado que o segundo método, dimensão de correlação  $d_{F_{\text{Corr}}}$ , não depende de uma figura como entrada, apenas de uma serie temporal dada pela distância euclideana que separa os passos dados pelas caminhadas, foi empregado tanto para as cadeias bidimensionais como para as cadeias tridimensionais. Assim, foi escrito um código em Python que calcula essa distância e logo computa-se a função de correlação dada na Equação (2.32) para assim calcular a *correlation dimension*  $d_{F_{\text{Corr}}}$  dada pela Equação (2.34). Cabe ressaltar que a invariância de escala dos fractais garante que não é possível encontrar uma escala onde as funções que descrevem estes, se tornam suaves o suficiente para linearizar. Embora a definição estrita da  $d_F$  exija uma “redução infinita de escala”, isso não pode ser esperado em cálculos com sistemas reais como os polímeros e mesmo até nossas cadeias poliméricas, porque o tamanho destes é restrito, ou seja, não pode se estender até o infinito. Assim, o  $d_F$  e especificamente o  $d_{F_{\text{Corr}}}$  só pode ser medida dentro de um intervalo de escala (que de por si já dá a própria definição de auto-similaridade finita) o que limita o tamanho das cadeias. No entanto, a experiência sugere que, para um sistema com um número estatisticamente significativo de monômeros (comprimentos de Khun), esses problemas desaparecem, pelo menos ao calcular o  $d_F$  dentro de um determinado intervalo de escala e não em todo o intervalo de escala possível. Assim por nossa consideração, toda cadeia de tamanho menor a  $N = 10$  passos não foi levada em conta para calcular a  $d_{F_{\text{Corr}}}$ , apenas 469 cadeias bidimensionais não cumpriram com esta condição.

Os resultados obtidos se expõem a seguir, começando pela frequência normalizada da  $d_F$  apresentado na Figura 30.



(a) 2d



(b) 3d

Figura 30: Distribuição de frequências da dimensão fractal  $d_F$  obtida mediante os métodos de *box-counting*,  $d_{F_{\text{Box}}}$  (pontos azuis), para (a) o caso bidimensional e mediante à dimensão de correlação,  $d_{F_{\text{Corr}}}$  (pontos vermelhos), tanto para as cadeias (a) bidimensionais como (b) tridimensionais. As linhas tracejadas pretas indicam os máximos obtidos em cada uma das distribuições, no caso bidimensional corresponde aos valores médios das distribuições normais ( $\mu_{\text{Box}}$  e  $\mu_{\text{Corr}}$ ). As linhas tracejadas azuis representam o valor teórico da  $d_F$  que em, (a) caso bidimensional, é de  $d_{F_{2d}} = 1.33$  e, (b) tridimensional, é de  $d_{F_{3d}} = 1.7$ .

Os histogramas revelam que para as cadeias bidimensionais (Figura 30(a)), a dimensão fractal possui um comportamento normal (gaussiano), com um coeficiente de determinação de  $R^2 = 0.995$  para o caso da dimensão via *box-counting* e de  $R^2 = 0.996$  para a dimensão de correlação, com um  $p$ -valor de 0.549 e de 0.503 respectivamente no teste *KS*. Usando o método de contagem de caixas (pontos azuis) a dimensão fractal resultou ser menor que a dimensão espacial  $d$  e maior que a dimensão de correlação (pontos vermelhos) cujas médias foram registradas em  $\mu_{\text{Box}} = 1.698$  e  $\mu_{\text{Corr}} = 1.189$ . Dessa forma a desigualdade  $d > d_{F_{\text{Box}}} > d_{F_{\text{Corr}}}$  é mantida, tal e como sugere a teoria fractal [86, 129]. No caso tridimensional (Figura 30(b)), o comportamento de  $d_{F_{\text{Corr}}}$  se destaca por apresentar 3 picos na sua distribuição dados nos valores  $d_{F_{1\text{Corr}}} \approx 1.45$ ,  $d_{F_{2\text{Corr}}} \approx 1.64$  e  $d_{F_{3\text{Corr}}} \approx 1.86$ , sendo  $d_{F_{2\text{Corr}}}$  o valor que aparece com maior frequência. Ao comparar com os valores teóricos (ver Tabela 3), para as cadeias bidimensionais, a  $d_{F_{\text{Corr}}}$  tem um valor mais próximo ao valor teórico de  $d_{F_{2d}} = 1.33$ . Para o caso tridimensional, o pico mais alto da distribuição se aproxima ao valor teórico de  $d_{F_{3d}} = 1.7$ . Independente dos resultados quantitativos, os resultados qualitativos revelam mais informação sobre as cadeias. Nas Figuras 31 e 32 é apresentado o comportamento da  $d_F$  em função do número de passos.

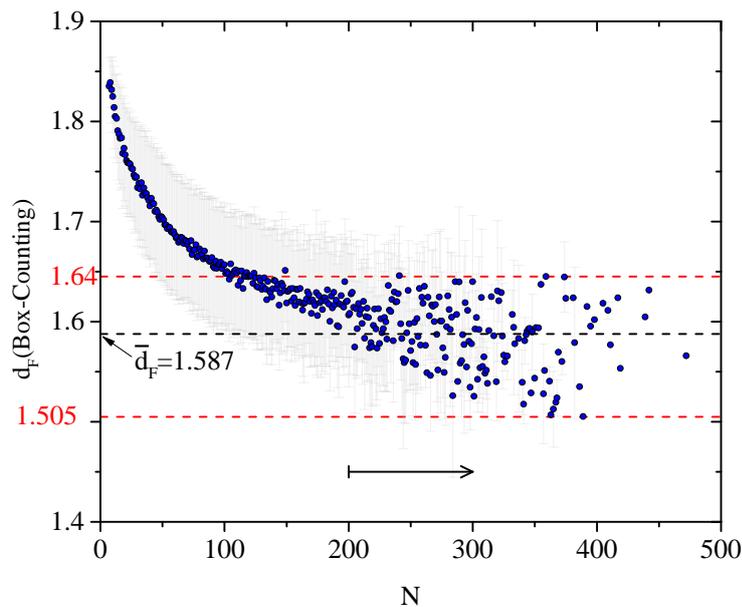


Figura 31: Dimensão fractal via *Box-Counting* ( $d_{F_{\text{Box}}}$ ) em função do número de passos ( $N$ ) para as cadeias bidimensionais. Logo de atingir um tamanho de  $N \approx 200$ , a dimensão fractal se estabiliza oscilando ao redor do valor  $d_F = 1.587$ .

Cadeias bidimensionais pequenas apresentam uma dimensão  $d_{F_{\text{Box}}}$  alta (Figura 31), isso se deve a que cadeias com poucos passos preenchem grande parte do espaço, o que pode ser interpretado como cadeias bem compactadas. À medida que aumenta  $N$  se observa como a dimensão  $d_{F_{\text{Box}}}$  decresce, sendo que, para cadeias maiores que  $N = 200$ , esta se mantém dentro de uma região (linhas tracejadas da Fig. 31) oscilando ao redor de  $d_{F_{\text{Box}}} = 1.587$ . Do ponto de vista da dimensão de capacidade, as cadeias grandes possuem uma compactação média de  $d_F = 1.587$ .

A seguir será analisada a dimensão de correlação ( $d_{F_{\text{Corr}}}$ ), tenha presente que esta abordagem desconsidera a conectividade dos monômeros da cadeia homopolimérica. A  $d_{F_{\text{Corr}}}$  concentra-se na distribuição dos monômeros dentro das estruturas poliméricas. Esse procedimento (comumente chamado de cálculo massa fractal [32]) estuda as distribuições de massa dentro de esferas concêntricas, especificamente,  $d_{F_{\text{Corr}}}$  é uma medida da dimensionalidade do espaço ocupado por um conjunto de pontos aleatórios mediante a relação espacial de um ponto com todos os outros pontos, ou em termos de nossas cadeias, a relação espacial de um monômero com todos os outros monômeros que conformam a cadeia. Segundo A. Banerji e I. Ghosh [32], a massa fractal calculada mediante a  $d_{F_{\text{Corr}}}$  para as cadeias, quantifica a simetria da invariância de escala associada a qualquer propriedade do polímero que é dependente do empacotamento dos monômeros. Nesse caso, a  $d_{F_{\text{Corr}}}$  examina as características auto-similares de correlações entre as propriedades que são devidas a qualquer distribuição de monômeros. Banerji apresentou como a auto-similaridade tem uma vantagem única sobre muitos outros possíveis construtos, porque uma avaliação objetiva da auto-similaridade permitirá decifrar a simetria oculta que conecta padrões globais de propriedades macroscópicas em polímeros (como distribuição de hidrofobicidade, interação eletrostática, distribuição de polarização, etc.) com a interações locais (atômicas) que as produzem.

A Figura 32 correspondente a  $d_{F_{\text{Corr}}}$  (Fig. 32(a) para  $2d$  e Fig. 32(b) para  $3d$ ), mostra como à medida que  $N$  cresce, a correlação das cadeias aumenta, mas ao atingir um certo tamanho, ( $N > 150$  para o caso bidimensional e  $N > 500$  para o caso tridimensional) a dimensão

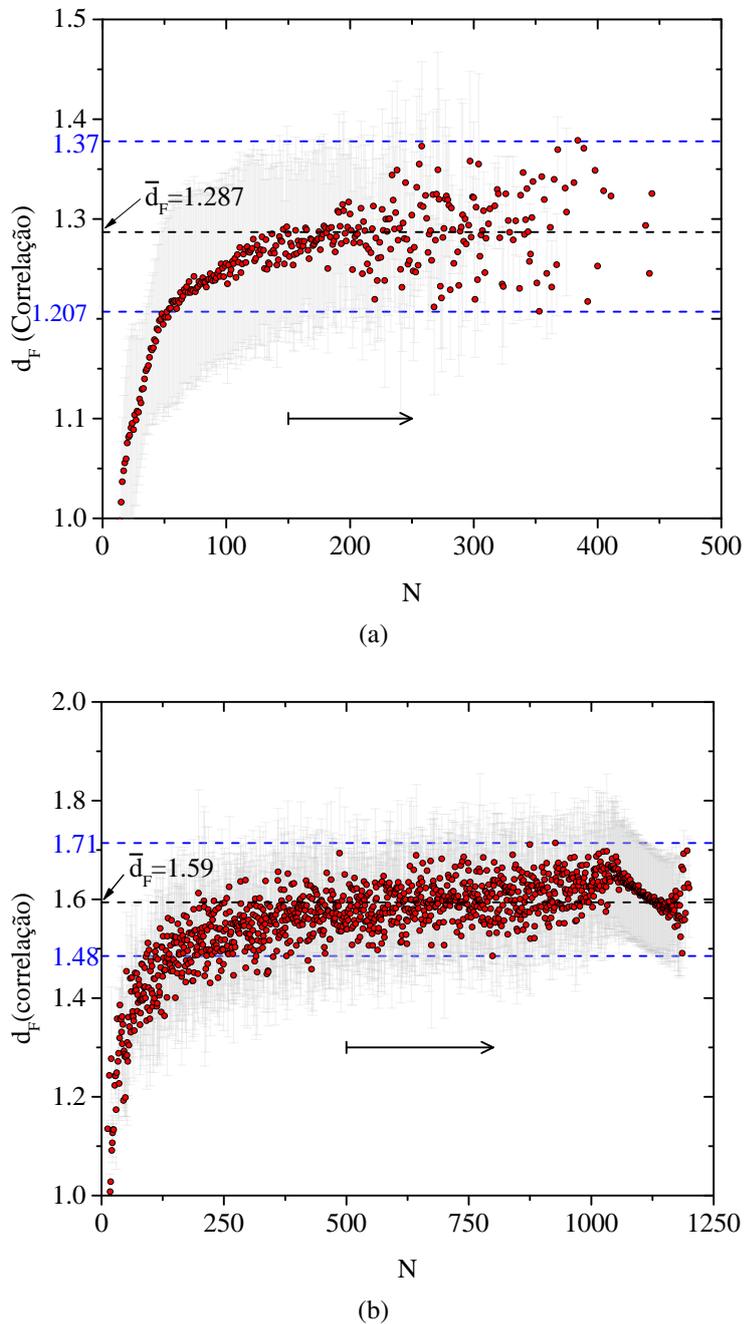


Figura 32: Dimensão fractal via *correlation dimention* ( $d_{F_{\text{Corr}}}$ ) em função do número de passos ( $N$ ) para (a) as cadeias bidimensionais e (b) para as cadeias tridimensionais. Em (a) quando as cadeias atingem um tamanho de  $N \approx 150$  a dimensão de correlação oscila ao redor de  $d_F = 1.287$ . Em (b) a dimensão oscila ao redor de  $d_F = 1.59$  quando as cadeias alcançam um tamanho  $N \approx 500$ .

de correlação oscila ao redor de um valor médio de  $d_{F_{\text{Corr}}} = 1.287$ , para o caso bidimensional (próximo ao valor teórico de  $d_{F_{2d}} = 1.33$ ) e de  $d_{F_{\text{Corr}}} = 1.59$  para o caso tridimensional. Na

região de  $N$  “muito” grandes (Fig. 32(b)), a correlação entre os monômeros da cadeia diminui de forma uniforme. Por alguma razão, a correlação entre os monômeros que compõem cada uma das cadeias está decrescendo, isso pode ser devido a que cadeias de grande tamanho estão apresentando um comportamento muito esticado em comparação com cadeias menores. Essa hipótese será complementada com o análise da energia das cadeias apresentada na secção 4.5.

## 4.4 Inércia e anisotropia

Uma única macromolécula flexível ou cadeia polimérica pode adotar muitas conformações diferentes, como vimos, nosso algoritmo gera uma grande diversidade de cadeias. Para o caso bidimensional, se centram em cadeias de poucos passos, com raio de giração e com distância entre seus extremos de apenas poucas unidades de comprimento. Já as cadeias tridimensionais geradas apresentam uma grande variedade de tamanhos que preferencialmente, são cadeias longas com raio de giração curto e com maior distância entre seus extremos. Para poder complementar este estudo e analisar qual é a forma adotada durante o crescimento natural dos polímeros, será investigada a inércia das cadeias homopoliméricas, com ênfase nos momentos de inércia principais, para explorar as classes de simetria e o grau de compactação, assim como a forma anisotrópica das mesmas.

Para compreender como a inércia fornecerá informação da forma das cadeias consideremos o seguinte. Os momentos de inércia, de uma forma geral, refletem a distribuição de massa de um corpo ou um sistema de partículas (ou de monômeros, por exemplo), em relação a um eixo de rotação. O momento de inércia depende apenas da geometria do corpo e da posição do eixo de rotação mas não depende das forças envolvidas no movimento. Esses momentos de inércia são construídos a partir da origem do sistema coordenadas e representados num tensor de inércia que, por sua vez, se representa por uma matriz simétrica não diagonal, como foi apresentado na Equação (2.36).

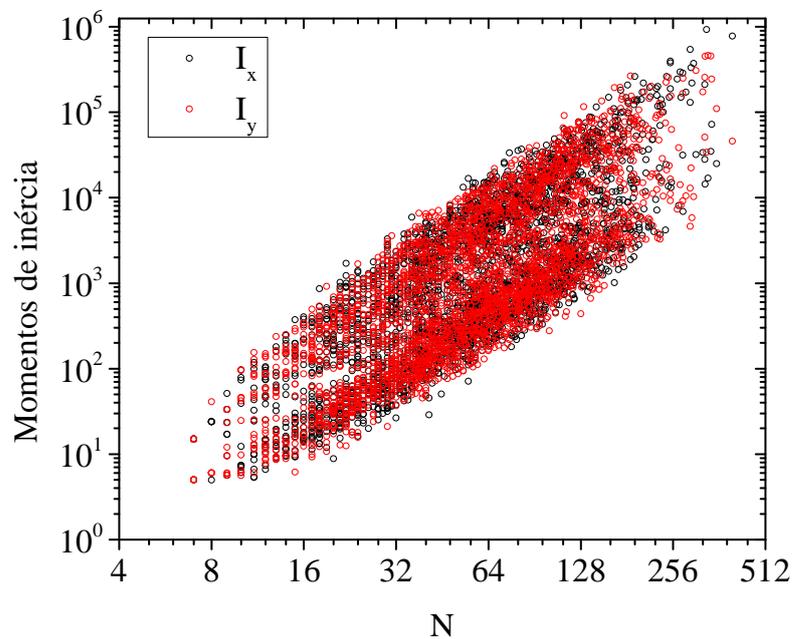
Agora, considere que as cadeias são rígidas e giram em relação ao seu centro de massa, o tensor de inércia anteriormente dito, se converte numa matriz diagonalizada cujos eixos principais correspondem aos momentos de inércia principais, como foi apresentado na Equação (2.37). Todo corpo rígido tem pelo menos um sistema de três eixos de inércia principais, esses eixos principais são precisamente as linhas retas ou eixos formados pelos vetores próprios do tensor de inércia (o tensor de inércia, pelas suas características<sup>14</sup>, sempre pode ser diagonalizado). Se as cadeias possuem algum tipo de simetria os momentos de inércia relativos a cada eixo terão o mesmo valor, (por exemplo, em caso de simetria esférica, todos serão iguais). Dessa forma, poderemos analisar a forma das cadeias poliméricas.

Para proceder com o estudo e obter os momentos principais do tensor de inércia primeiro foi gerado o tensor de inércia dado na Equação (2.36) a partir das posições dos sítios em cada cadeia, para as 50 mil cadeias bidimensionais e as 50 mil cadeias tridimensionais. Uma vez gerado o tensor, cada matriz é diagonalizada (Equação (2.37)) e os momentos principais são registrados.

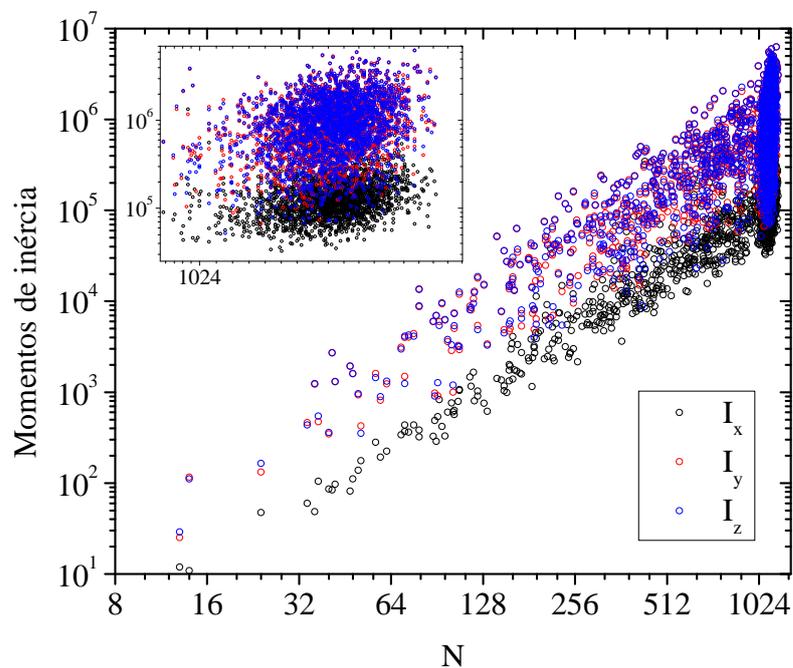
A Figura 33 mostra o comportamento do log da inércia em função do log comprimento da cadeia  $N$ . Note como tanto para  $d = 2$  como  $d = 3$ , o crescimento da inércia com respeito ao seu tamanho  $N$ , nesta escala, é linear.

---

<sup>14</sup>Toda matriz simétrica com coeficientes reais é diagonalizável e seus valores próprios serão reais.



(a)



(b)

Figura 33: Comportamento dos momentos de inércia das cadeias aleatórias em função do número de passos  $N$  para (a) as cadeias bidimensionais e (b) e as cadeias tridimensionais. Os pontos pretos, vermelhos e azuis representam os momentos de inércia principais na direção  $x$ ,  $y$  e  $z$  respectivamente.

Ao tentar estabelecer a existência de uma simetria, realizamos um gráfico das inércias principais, uma em função da outra, onde a Figura 34 representa o caso bidimensional e a 35, o caso tridimensional.

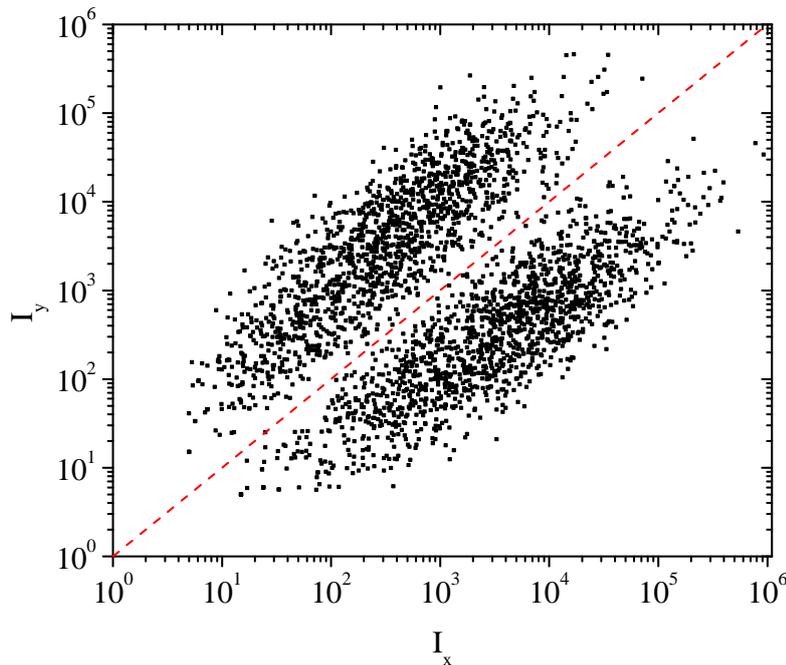


Figura 34: Relação dos momentos de inércia principais bidimensionais. A forma adotada pelas cadeias bidimensionais não segue uma simetria circular. Se evidencia que, em aproximadamente igual proporção, cadeias estão esticadas ao longo do eixo  $y$  (parte superior da linha tracejada vermelha) como esticadas ao longo do eixo  $x$  (parte inferior da linha tracejada vermelha).

De forma geral, vemos que o crescimento da inércia é notório, mas para  $d = 2$  não se evidencia nenhuma simetria predileta, indicando que aparentemente as cadeias podem adotar qualquer forma sem existir alguma simetria e sem direção preferencial. Já no caso tridimensional, a única relação que apresentou simetria foi entre os momentos de inércia principais  $I_z$  e  $I_y$ , destacados na Figura 35(c), a qual apresentou um crescimento linear de inclinação aproximadamente 1. Estruturalmente, as cadeias tem uma preferência por adotar uma forma simétrica ao longo do eixo  $x$  (destacando que a diagonalização do tensor é construída em torno ao centro de massa da cadeia). A Figura 35(d) dá uma visão tridimensional dos momentos principais  $I_x$ ,  $I_y$  e  $I_z$ , e, em cada plano, se observa a projeção dos seus pontos.

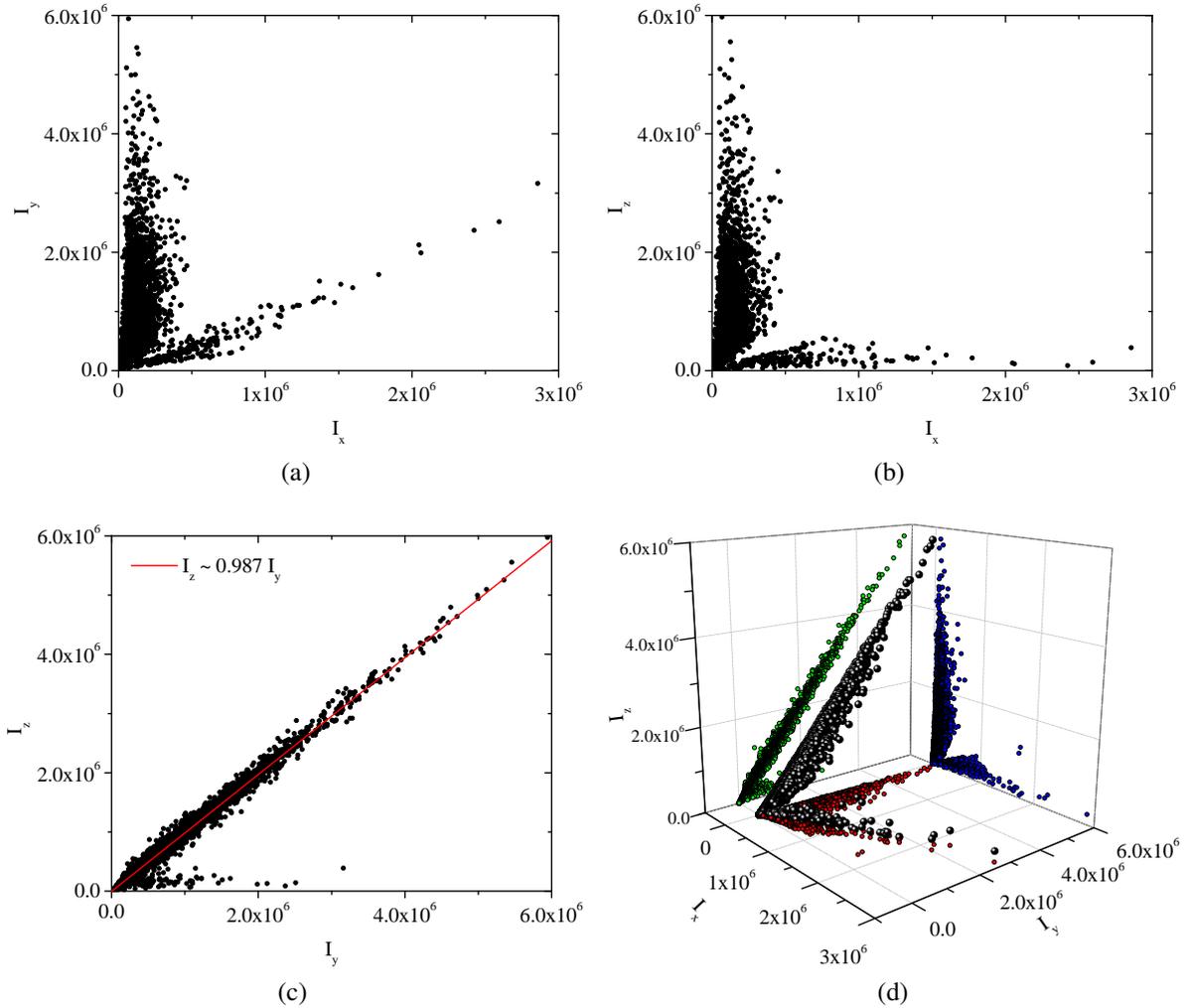
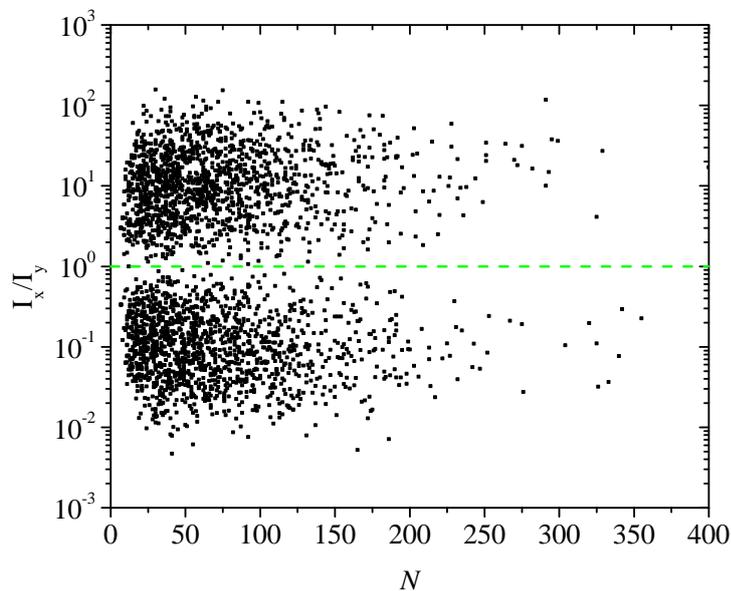
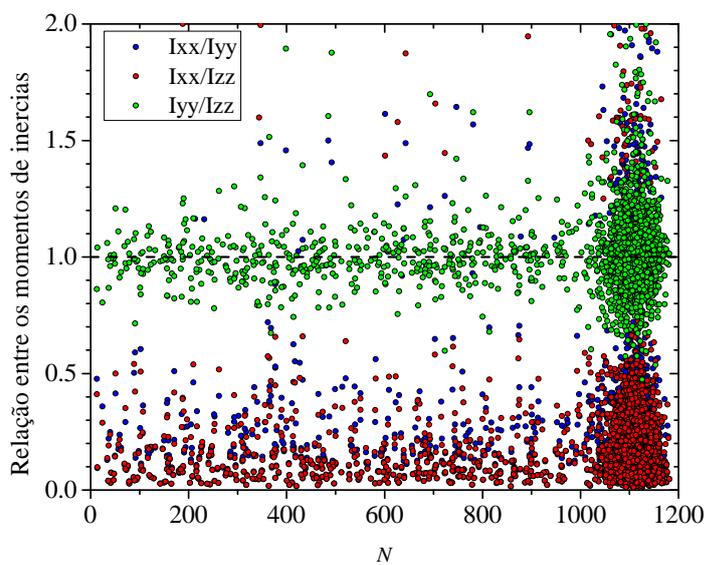


Figura 35: Relação dos momentos de inércia principais tridimensionais. (a) relaciona os momentos de inércia  $I_x$  e  $I_y$ , (b) relaciona os momentos de inércia  $I_x$  e  $I_z$ , (c) relaciona os momentos de inércia  $I_y$  e  $I_z$ . Em (d) se apresenta uma visão tridimensional dos três momentos principais, onde os pontos vermelhos mostram a projeção de  $I_x$  vs  $I_y$ , os pontos azuis mostram a projeção de  $I_x$  vs  $I_z$  e os pontos verdes mostram a projeção de  $I_y$  vs  $I_z$ , justamente nesta última se observa como, estruturalmente as cadeias tem uma preferência por adotar uma forma esticada ao longo do eixo  $x$ .

Para ressaltar o comportamento simétrico das cadeias, foi feito um gráfico entre as relações dos momentos de inércia principais em função do número de passos  $N$ , tanto para o caso bidimensional, Figura 36(a), como para o caso tridimensional, Figura 36(b). Note como os pontos se organizam em torno ao valor 1 para o caso tridimensional, enfatizando o anteriormente explicado.



(a)



(b)

Figura 36: Comportamento da relação dos momentos principais das inércias em função do número de passos  $N$  para (a) as cadeias bidimensionais e (b) as cadeias tridimensionais.

Como foi indicado anteriormente na seção 2.3.5, as cadeias poliméricas assumem uma forma preferencialmente elipsoide prolata [80, 97, 98, 106]. Ao comparar nossos resultados com os eixos principais correspondentes a um elipsoide (Figura 37), se observa como as cadeias tridimensionais aparentemente apresentam um comportamento elipsoide prolata.

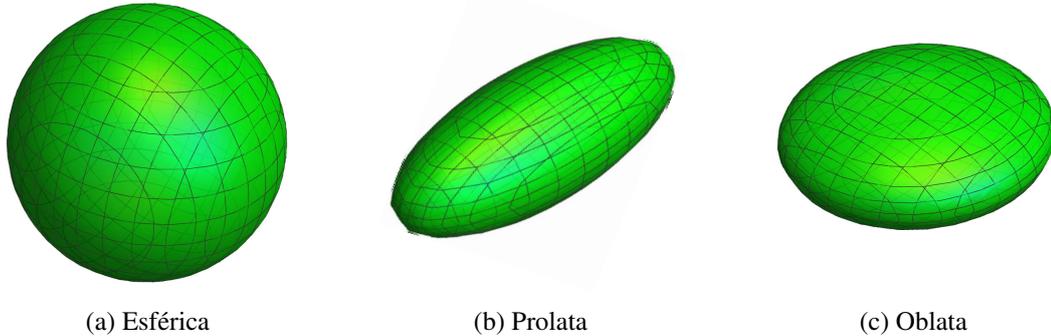


Figura 37: A configuração de um polímero pode ser envolvida numa estrutura elíptica cuja simetria depende do valor que adotem os momentos de inércia principais. Na figura se distinguem três conformações que satisfazem diferentes condições nos momentos de inércia principais, (a) esféricas quando  $I_x \simeq I_y \simeq I_z$ , (b) prolata quando  $I_x \neq I_y \simeq I_z$ , e (c) oblatas quando  $I_x \simeq I_y \neq I_z$ .

Além de usar o tensor de inércia, o tensor de giração permite obter ainda mais informação sobre a forma dos polímeros, já que com ela é possível quantificar a forma mediante dois parâmetros conhecidos como “esfericidade” ( $\Delta$ ) e a “natureza da esfericidade” ( $\Sigma$ ). Com eles é possível classificar as cadeias de acordo com a sua flexibilidade e forma e verificar se a forma corresponde a um prolata.

De forma similar como foi calculado o tensor de inércia, o cálculo do tensor de giração é processado, a matriz da Equação (2.38) é gerada e a esfericidade (2.39) e a natureza da esfericidade (2.40) são computadas. A esfericidade adota valores  $0 \leq \Delta \leq 1$ , onde  $\Delta = 0$  corresponde a um objeto completamente simétrico circular e  $\Delta = 1$ , corresponde a um polímero completamente esticado, de forma similar a uma haste rígida. A natureza da esfericidade é limitada entre  $-1 \leq \Sigma \leq 1$ , onde  $\Sigma = -1$  corresponde a um objeto oblato, como um disco e  $\Sigma = 1$  a um objeto prolato, como uma haste rígido. Uma vez calculada a esfericidade  $\Delta$  para  $d = 2$  e  $d = 3$ , e a natureza da esfericidade  $\Sigma$  para  $d = 3$ , estão reportados os seguintes resultados. Nas Figuras 38 (para  $d = 2$ ) e 39 (para  $d = 3$ ) são apresentados os comportamento dessas duas variáveis.

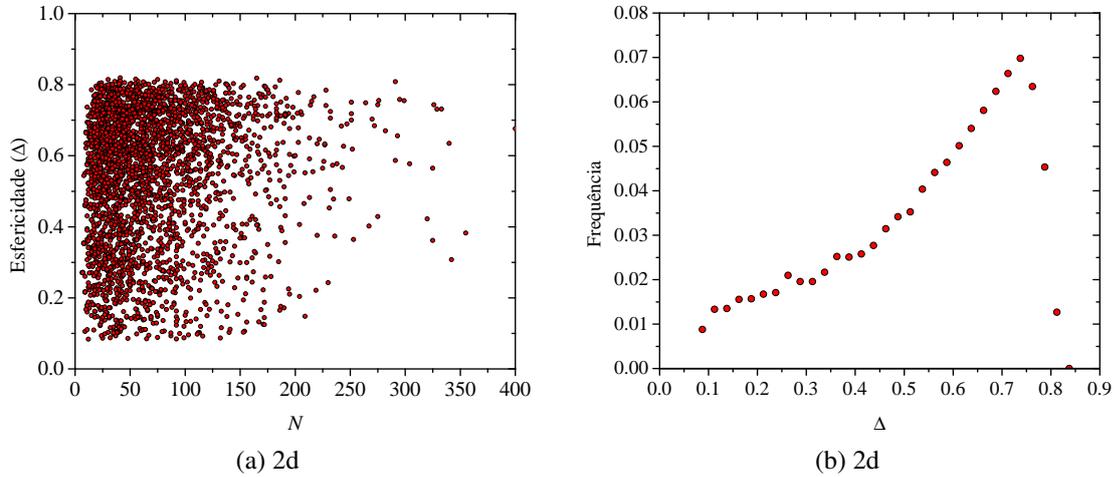


Figura 38: Comportamento da esfericidade ( $\Delta$ ) das cadeias bidimensionais. (a)  $\Delta$  em função de  $N$ , o qual revela toda uma diversidade estrutural, mas ao analisar o gráfico de frequências de  $\Delta$  (b), revela uma preferência por uma disposição estrutural esticada.

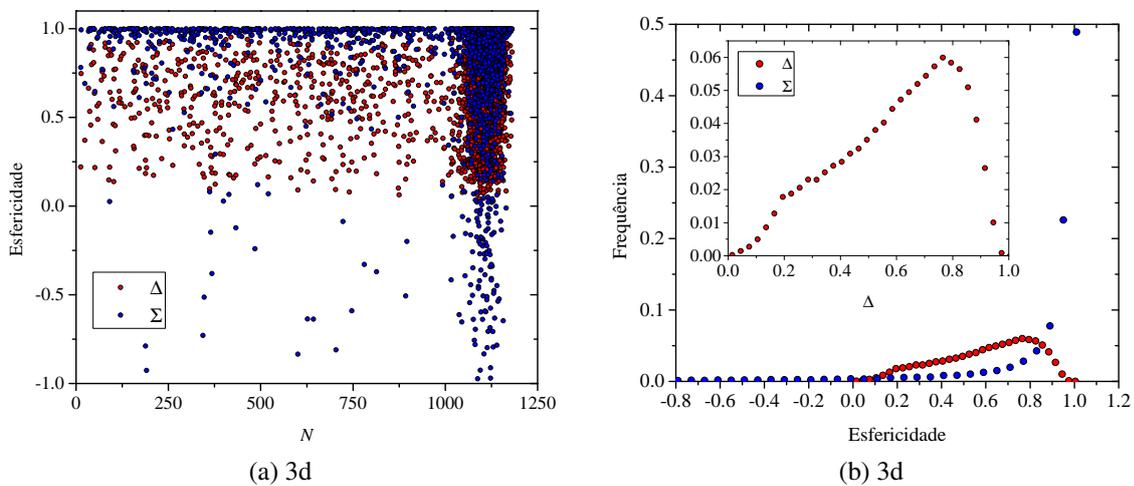


Figura 39: Esfericidade ( $\Delta$ ), pontos vermelhos e natureza da esfericidade ( $\Sigma$ ), pontos azuis, das cadeias tridimensionais. O comportamento revela uma estrutura preferencial prolata, tal é como se destaca com a posição dos picos no gráfico de frequências (b).

As figuras do lado esquerdo representam o comportamento da variável sem tratamento em função de  $N$  e a figura da direita o gráfico de frequências da variável correspondente. O caso bidimensional exhibe toda uma diversidade de cadeias. Combinando o resultado da Figura 38(b) que apresenta um máximo em  $\Delta_{\text{máx}} \approx 0.74$  com a análise da inércia anteriormente apresentada, observa-se que é mais frequente encontrar cadeias bidimensionais esticadas em alguma direção

sem preferência. No caso tridimensional, os máximos se encontram situados em  $\Delta_{\text{máx}} \approx 0.76$  e  $\Sigma_{\text{máx}} \approx 0.99$ , isso mostra que efetivamente as cadeias possuem uma configuração predileta de forma prolata, tal como evidenciam os polímeros reais.

Usando as Equações (2.42) e (2.43) podemos adotar, por razões de comparação, uma transformação para  $\Delta$  e  $\Sigma$ . Estas novas variáveis,  $\rho$  e  $\theta$ , estão ligadas ao tensor de giração [97, 103] e permitem ter uma perspectiva diferente e geral da forma adotada pelas cadeias homopoliméricas lineares. Usando essas relações, foi construído um gráfico de  $\rho$  em função de  $\theta$  para as cadeias tridimensionais, o qual é apresentado na Figura 40.

A zona de grandes  $\rho$  e grandes  $\theta$  pertence a uma região excluída já que, matematicamente os autovalores do tensor do raio de giração se tornam negativos, o que para as cadeias reais isso não pode acontecer. A partir do comportamento dos dados, foi gerada a função  $\rho(\theta) = 0.93 + 1.09e^{-\theta/0.25}$ , a qual separa as conformações excluídas das possíveis. Assim, a área abaixo da linha sólida representa todas as conformações que vão desde uma geometria totalmente prolata em  $\theta = 0$  como a de uma haste rígida até uma estrutura totalmente oblata de um anel rígido em  $\theta = \pi/3$ . A partir de  $\pi/6$ , a forma que adotam as cadeias é bastante notória. Para  $\theta > \pi/6$  a forma é oblata e comparativamente prolata para  $\theta < \pi/6$ . Com respeito a  $\rho$ , em quanto menor seja este valor, a estrutura torna-se cada vez mais esférica, resultando em uma conformação esfericamente simétrica para em  $(\pi/6, 0)$ . Teoricamente, para polímeros abertos flexíveis, sabe-se que a forma adotada é quase exclusivamente prolata e raramente esférica, o que indica um pico em torno de  $\theta = \pi/40$  e  $\rho = 1.55$  [103], conforme indicado pelos losangos azul e preto da Figura 40. Como é destacado no gráfico de densidade incorporado, nossos resultados mostram justamente uma alta densidade de pontos nessa região, a qual tem como máximo em  $\theta \approx \pi/90$  e  $\rho \approx 1.78$  (posição do losango laranja), o que reflete na compreensão do comportamento preferencial prolata das cadeias homopoliméricas geradas por nosso algoritmo.

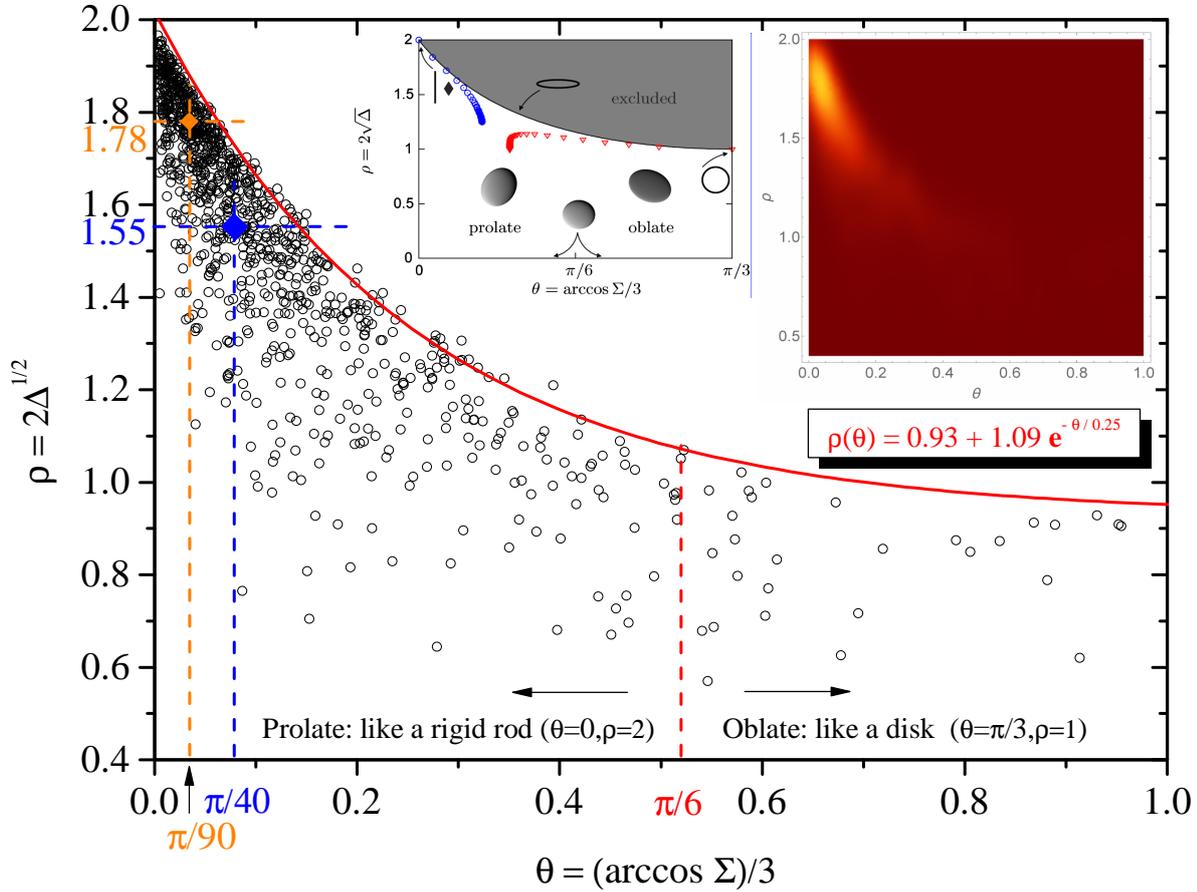


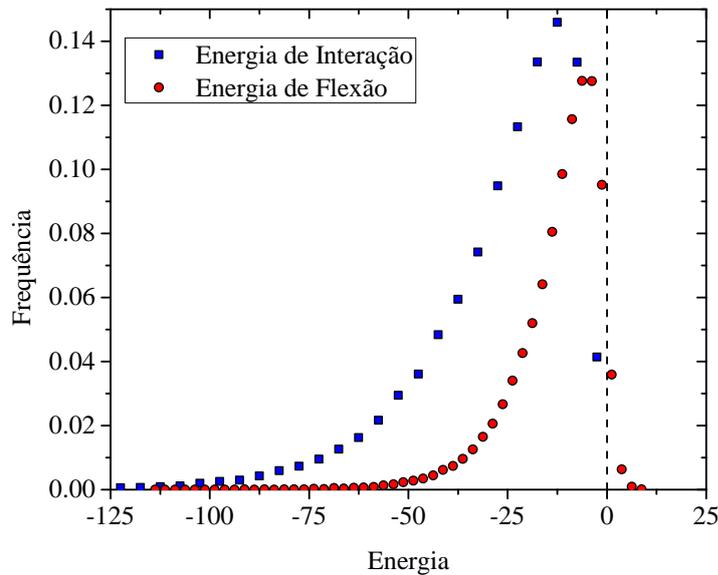
Figura 40: Forma da configuração adotada pelas cadeias poliméricas geradas da relação entre as variáveis  $\rho$  e  $\theta$ . O comportamento estrutural revela uma região preferencial e uma região de exclusão divididas pela linha vermelha cuja função é dada por  $\rho(\theta) = 0.93 + 1.09e^{-\theta/0.25}$ . A estrutura pode ser dividida em duas regiões dependendo do valor de  $\theta$ , para valores menores que  $\pi/6$  a configuração torna-se prolata e para maiores que  $\pi/6$  torna-se oblata. Os pontos de aglomeração, losango laranja, se localizam em  $\theta = \pi/90$  e  $\rho = 1.78$ , que representado no gráfico de densidade (figura incorporada), apresenta uma região de máxima densidade na cor amarela intensa. Esta região mostra a configuração prolata mais provável que é gerada por nosso modelo. A figura incorporada do meio, tomada e adaptada de [97], mostra o comportamento de anéis fechados como cadeias poliméricas lineares. Note que, de forma geral, a distribuição é similar aos resultados obtidos mediante nossa modelagem. A posição do losango preto (na figura incorporada) é a mesma do losango azul, este ponto mostra o valor mais provável obtido baixo outras simulações para polímeros abertos flexíveis.

## 4.5 Energia das cadeias homopoliméricas

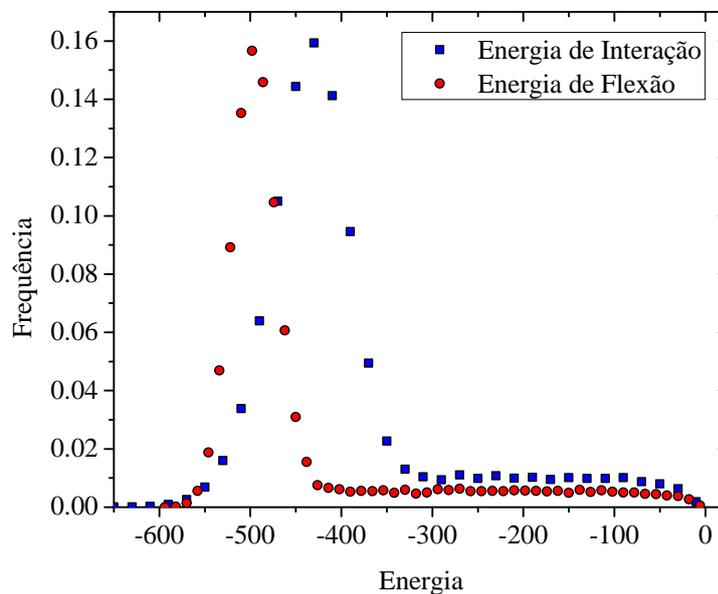
Para estudar a energia das cadeias poliméricas aleatórias geradas por nossa simulação, analisamos a energia dada pelas interações monoméricas que cada cadeia possui bem como a energia associada à flexão da cadeia, isto tanto para as simulações feitas na rede quadrada bidimensional como na rede cúbica tridimensional. Dado que as cadeias geradas são homopoliméricas, espera-se que elas passem por um único estado fundamental de energia, mostrando assim que as cadeias apresentam um comportamento uniforme ou que tenham uma baixa quantidade de estados metaestáveis [117, 118].

Na energia de interação descrita na Equação (2.44), o valor da constante  $e_{v_i v_j}$  tem a informação sobre a energia potencial de interação entre os monômeros não contínuos mas que sejam adjacentes. Essa constante adota o valor de  $-1$ , para cada contato, gerando assim uma força de “dobramento” na cadeia, conhecida em proteínas como uma força hidrofóbica [115]. A soma de todas as interações na cadeia define a energia do sistema, que denominamos energia de interação ( $E$ ). Para levar em conta a flexibilidade da cadeia e, conseqüentemente, suas correlações tangenciais, propusemos a energia de flexão ( $H$ ) em sua versão discreta, proposta na Equação (2.46), onde a função peso  $\varepsilon_{ij}$  adota os valores (1) ou  $(-1)$  dependendo se a direção do  $i$ -ésimo passo muda ou não em comparação com o passo anterior o que descreve, em melhor medida, o dobramento das cadeias aleatórias geradas, e que de igual forma, a soma das interações forneceria a energia do sistema.

Como resultado da análise da energia do conjunto de cadeias, na Figura 41 é apresentado a distribuição de frequências características de cada energia para cadeias bidimensionais 41(a) e para as cadeias tridimensionais 41(b) geradas usando nosso algoritmo. A forma da distribuição é semelhante aos resultados obtidos anteriormente para a distribuição do número de passos  $N$  (ver Figuras 20 e 21) só que apresentando uma reflexão em torno do eixo das Frequências, o que desde já indica uma diferenciação no comportamento da energia em dois regimes, um regime uniforme e o outro um regime normal ou gaussiano.



(a)



(b)

Figura 41: Distribuição da energia de interação ( $E$ ), pontos azuis e da energia de flexão ( $H$ ), pontos vermelhos, para (a) as cadeias bidimensionais e (b) as cadeias tridimensionais. A energia de flexão para o caso bidimensional, possui uma pequena cauda direcionada à parte positiva da energia, o que indica que uma pequena porção das cadeias permanecem com um maior grau de comportamento esticado (tal e como se apresentou na Figura 14) mas que de forma geral, cadeias com maior grau de flexão são as que dominam. Isto é ainda mais forte no caso tridimensional, onde a energia apresentada pelas cadeias é maior (“altas energias”).

Um dos resultados mais importantes obtidos aqui é que, mesmo considerando tanto o comportamento atrativo como repulsivo das cadeias, as cadeias resultantes possuem energia negativa, pois nos modelos SAW para polímeros num bom solvente, as atrações prevalecem sobre as repulsões [37, 38]. Quantitativamente as duas energias apresentam um comportamento similar, no caso das cadeias tridimensionais longas (com altas energias), a energia apresentou um comportamento aproximadamente gaussiano. Esse regime de altas energias é exposto em melhor detalhe na Figura 42.

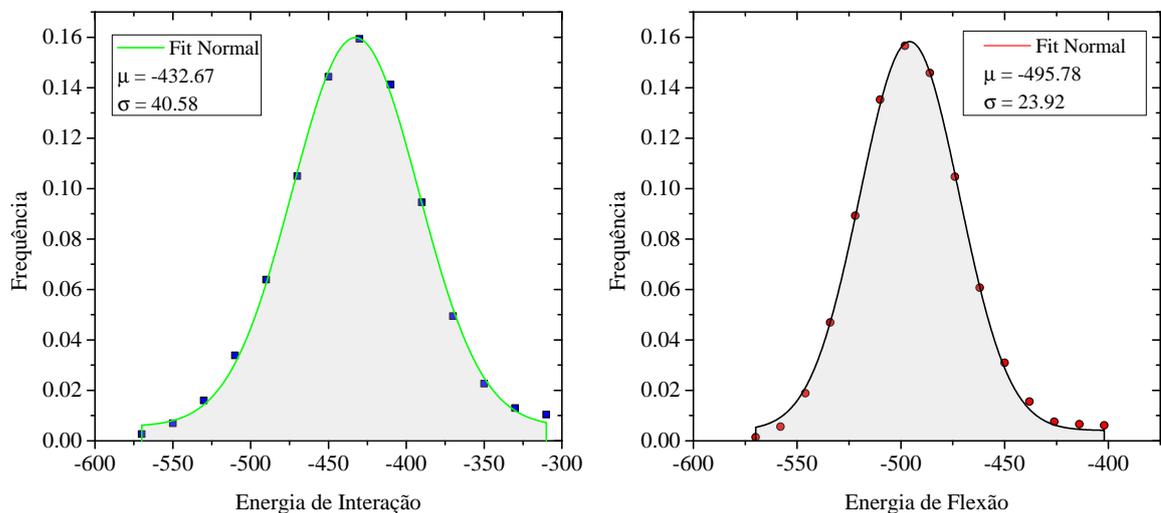


Figura 42: Distribuição da energia de interação ( $E$ ) e da energia de Flexão ( $H$ ) para as cadeias tridimensionais no regime de altas energias. As duas energias apresentaram um comportamento normal com  $\mu = -432.67$  e  $\mu = -495.78$  respectivamente.

A diferença do caso em  $2d$  onde cadeias enroladas e com poucos contatos, são as que aparecem com maior probabilidade, a grande maioria das cadeias tridimensionais geradas é grande ( $N > 1000$ ), correspondentes a cadeias longas. Essas cadeias, com energias entre  $-600$  e  $-300$  unidades de energia, pertencem ao segundo regime do gráfico de energias e seguem uma distribuição gaussiana, de media  $\mu = -432.67$  e  $\sigma = 40.58$  para a energia de interação  $\mu = -495.78$  e  $\sigma = 23.92$  para a energia de flexão. Isto pode ser interpretado como cadeias com maior grau de enrolamento (consequentemente isso faz com que diminua a correlação e como consequência a energia livre das cadeias seja mais negativa) e com uma maior quantidade de contatos. O restante das cadeias, com energia entre  $0$  e  $-300$ , pertencem ao primeiro regime do gráfico de energia e seguem uma distribuição uniforme.

Seguindo o mesmo procedimento usado para estudar o expoente de Flory, os valores médios de energia de interação e energia de flexão foram computados para as 100 mil cadeias. A energia média foi plotada em função de  $N$  nas Figuras 43 e 44, respectivamente.

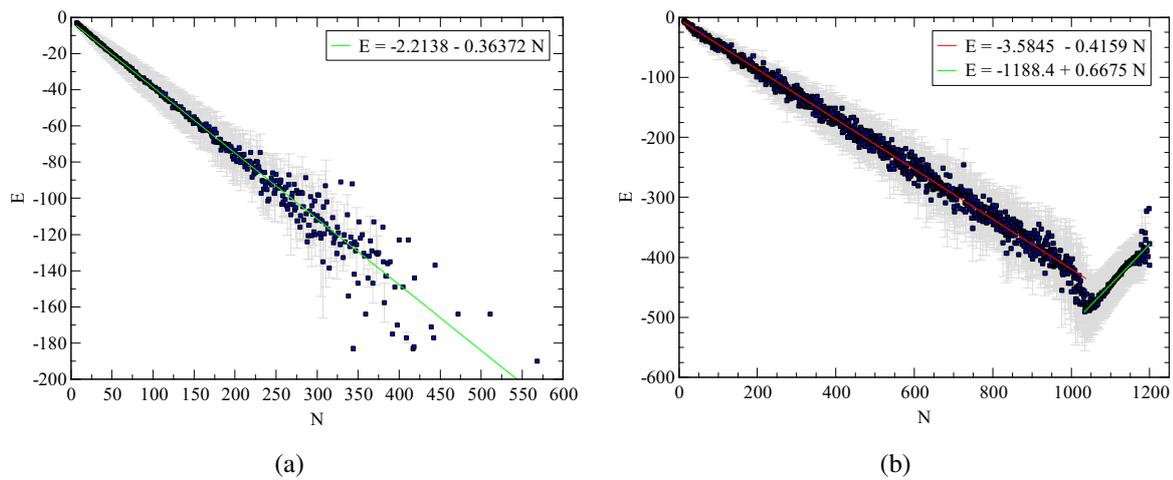


Figura 43: Energia de interação em função do número de passos ( $N$ ) para (a) cadeias bidimensionais e (b) cadeias tridimensionais. As duas seguem um ajuste lineal com uma taxa de variação de  $-0.36$  e  $-0.42$  respectivamente, isto para a região uniforme, e de  $0.67$  para a região gaussiana do sistema tridimensional.

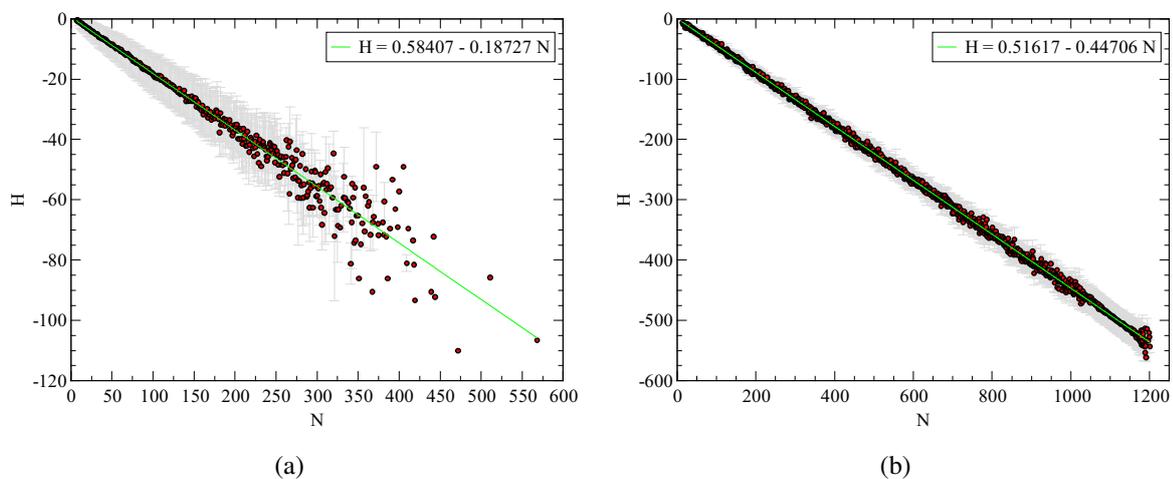


Figura 44: Energia de flexão em função do número de passos ( $N$ ) para (a) cadeias bidimensionais e (b) cadeias tridimensionais. As duas seguem um ajuste lineal com uma taxa de variação de  $-0.18$  e  $-0.45$  respectivamente. Neste caso não há diferença do comportamento no regime tridimensional.

Para pequenos valores de  $N$ , os gráficos apresentam um comportamento linear e uniforme para as duas energias tanto em  $2d$  (Figura 43(a) e Figura 44(a)) como em  $3d$  (Figura 43(b) e Figura 44(b)). Quanto para  $N$  grande, para o caso bidimensional, apresenta o mesmo comportamento dispersivo, já no caso tridimensional, o comportamento da energia de interação muda de decrescente para crescente, tendo menos valores negativos, o que pode ser interpretado como cadeias mais alongadas, com menos contatos, mas com pequenos comprimentos de persistência ainda prevalecendo.

No caso da energia de flexão, o segundo regime não aparece. Esse termo tem o mesmo comportamento linear, independente da presença de vizinhos interagindo com outros monômeros. O dobramento das cadeias no regime de  $N$  grande adiciona energia negativa ao sistema. A taxa de variação da energia com respeito a  $N$  (a inclinação) permanece constante e quase com o mesmo valor comparado ao da energia de interação (0.41 vs 0.44). A Figura 45 mostra uma cadeia polimérica linear típica de  $N$  grande, gerada pela simulação. A cadeia forma dois clusters separados por um “link”. A energia de interação diminui porque a cadeia “escapa” e não tem vizinhos que contribuem para essa energia. Por outro lado, a energia de flexão permanece constante, uma vez que a flexibilidade da cadeia é mantida e faz com que esta continue dobrando-se, mesmo no “link” que separa os aglomerados.

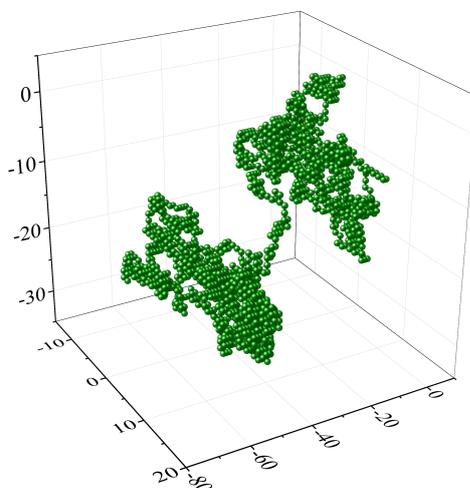


Figura 45: Estrutura típica tridimensional gerada pela simulação que mostra a formação de dois clusters. As esferas representam os monômeros de uma cadeia homopolimérica.

## 4.6 Robustez frente à mudança do tipo de rede

As caminhadas aleatórias auto-excludentes que modelam as cadeias poliméricas lineares num bom solvente, consistem basicamente, em conectar dois pontos de tal forma que ao longo da trajetória o caminho não seja interceptado o que garante que cada ponto seja visitado uma única vez. Cada um desses pontos que compõem a rede está disposto uniformemente de acordo com alguma regra. Nos resultados obtidos até agora só foi considerada uma rede quadrada bidimensional e uma rede cúbica tridimensional, mas para garantir que o modelo é robusto frente à mudança das redes, esse foi implementado em outro tipo de rede tanto bidimensional como tridimensional, nas quais o comprimento de Kuhn se mantêm como  $b = 1$ .

Para o caso bidimensional, foram geradas cadeias lineares homopoliméricas numa rede triangular bidimensional [40, 41, 45] e numa rede hexagonal bidimensional também conhecida como *honeycomb* [42–45]. Na Figura 46 é apresentada uma rede regular triangular e uma rede hexagonal em  $d = 2$ . A diferença da rede quadrada que possui uma vizinhança de von Neumann com 4 primeiros vizinhos, a rede triangular possui 6 primeiros vizinhos e conseqüentemente, a rede hexagonal que provém da rede triangular, possui apenas 3 primeiros vizinhos, gerando assim cadeias bidimensionais como as representadas na Figura 47.

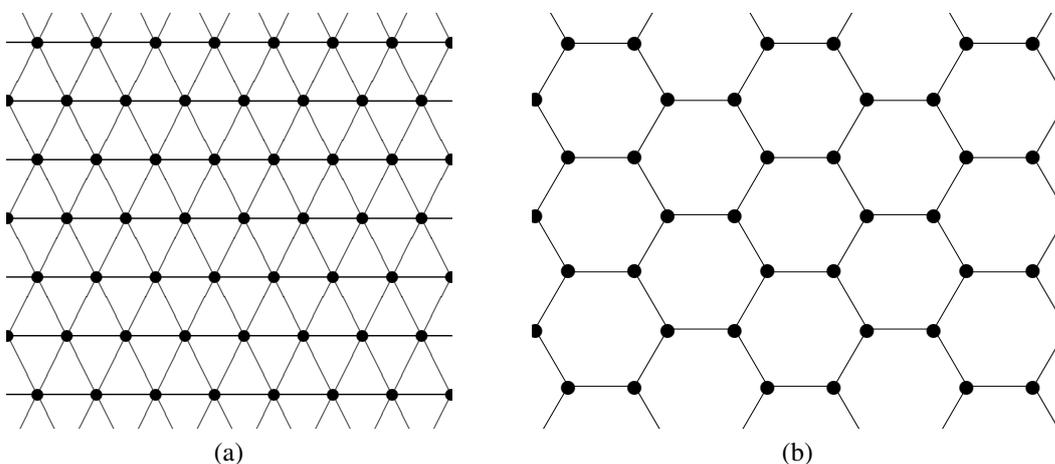


Figura 46: (a) rede triangular bidimensional e (b) rede hexagonal bidimensional.

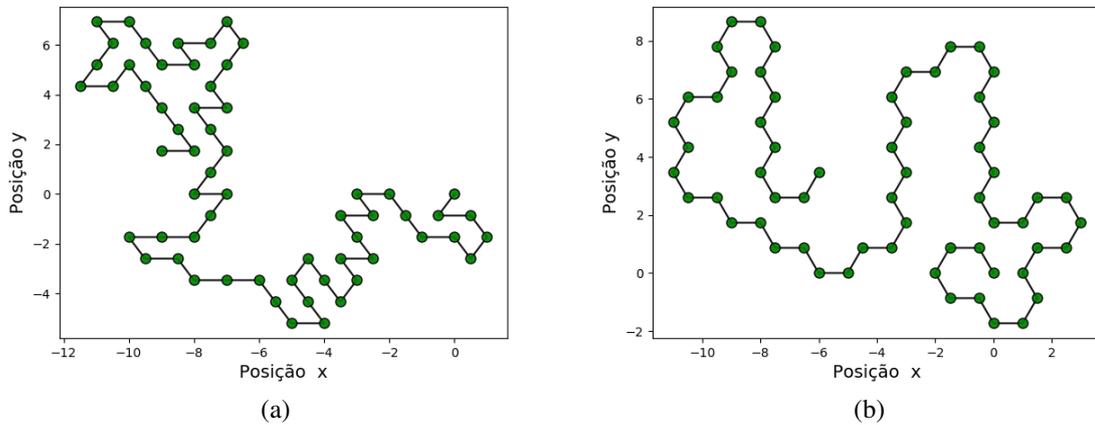


Figura 47: Caminhada bidimensional de 60 passos que nasce na origem de uma (a) rede triangular e (b) rede hexagonal.

Para o caso tridimensional, foi implementado o modelo em uma rede hexagonal tridimensional como a representada na Figura 48(a) na qual cada monômero possui 10 primeiros vizinhos como se observa na Figura 48(b).

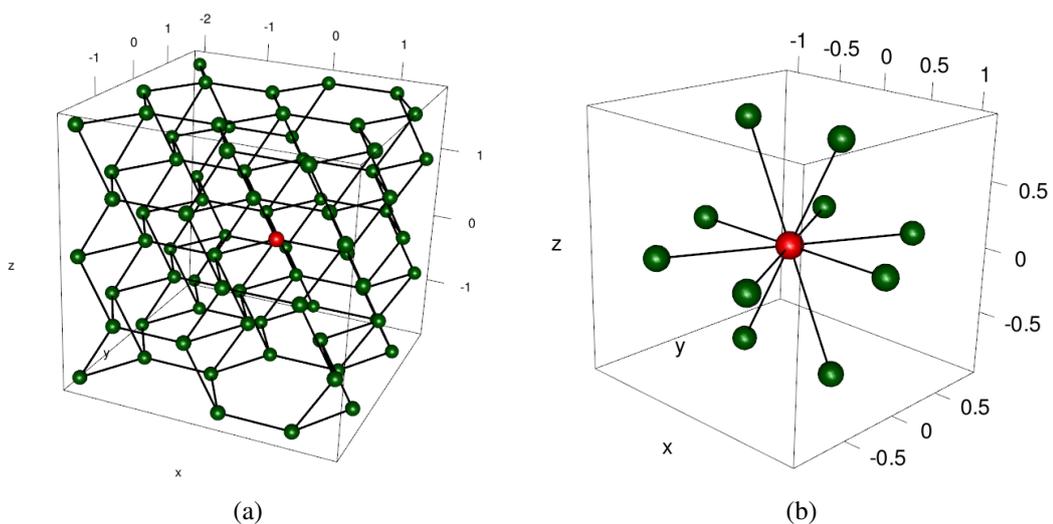


Figura 48: Rede hexagonal tridimensional com 10 primeiros vizinhos onde a esfera de cor vermelha representa a origem da rede.

Utilizando o modelo apresentado no fluxograma da Figura 17, e com a finalidade de definir o número de tentativas adequado para construir a amostra representativa de estados e manter uma otimização no tempo de execução do código computacional para essas 3 novas

redes, foram geradas, 10 mil simulações para cada  $N'$ , isso tanto para a sequência  $A_{N'} = N' + 2 = [2, 4, 6, \dots, 2000]$  usada nas redes bidimensionais como para a sequência  $B_{N'} = N' + 5 = [2, 7, 12, \dots, 1997]$  na rede hexagonal tridimensional. Implementando as mesmas condições e o procedimento usado na construção da Figura 18, obtivemos os seguintes resultados para a rede triangular (Figura 49) e para as redes Hexagonais (Figura 50).

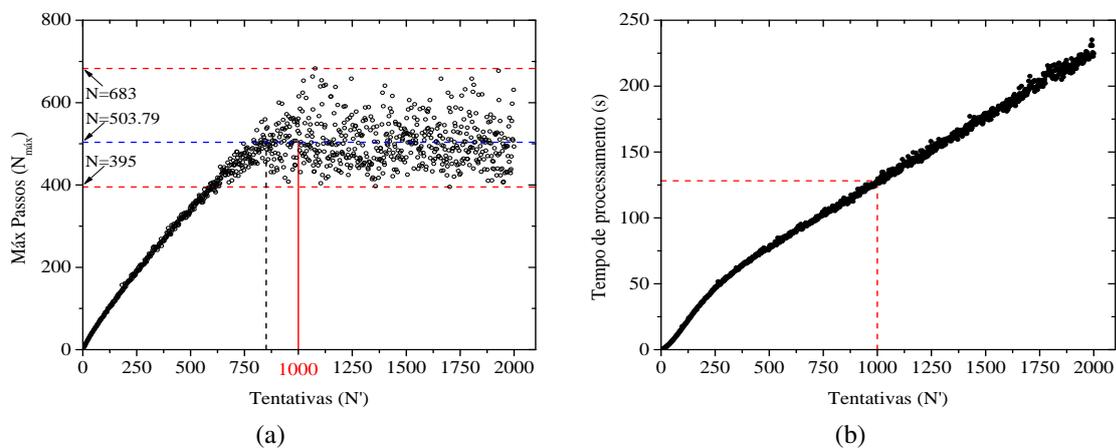


Figura 49: Relação entre o número de passos  $N$  e o número de tentativas  $N'$  para uma amostra de 10 mil simulações na rede triangular bidimensional, onde cada ponto da Figura (a) representa o tamanho máximo  $N_{\text{máx}}$  da serie e (b) mostra o tempo de processamento, em segundos, que tardou em gerar-se as 10 mil simulações para cada  $N'$ .

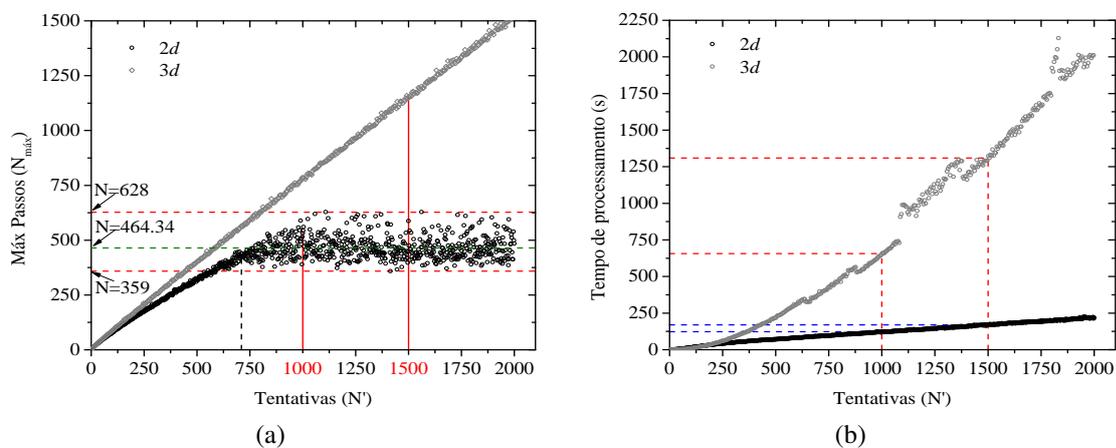


Figura 50: Relação entre o número de passos  $N$  e o número de tentativas  $N'$  para uma amostra de 10 mil simulações em  $2d$  e  $3d$  dentro da rede hexagonal, onde cada ponto da Figura (a) representa o tamanho máximo  $N_{\text{máx}}$  da serie e (b) mostra o tempo de processamento, em segundos, que tardou em gerar-se as 10 mil simulações para cada  $N'$ .

De forma similar ao obtido para a rede quadrada bidimensional (Figura 18(a)), a rede triangular e hexagonal crescem de forma aproximadamente linear para cadeias pequenas; uma vez que é atingido um certo valor de  $N'$  ( $N'_{\square} = 700 < N'_{\triangle} = 710 < N'_{\Delta} = 850$ ) o máximo de passos gerados se mantêm dentro de um intervalo determinado. O número máximo de passos na rede hexagonal tridimensional possui um crescimento constante, de forma similar ao comportamento apresentado na rede cúbica. Note que a rede com maior tempo de processamento é a hexagonal tridimensional, por outro lado as redes triangular e hexagonal em duas dimensões são comparáveis com o tempo de processamento da rede cúbica tridimensional, desta forma,  $\square_{2d} \ll \diamond_{2d} \approx \Delta_{2d} < \square_{3d} \ll \diamond_{3d}$ . A partir disso, e para manter o equilíbrio entre o tamanho das cadeias geradas e o tempo de processamento, a amostra representativa de estados está composta por 10 mil cadeias para cada uma dessas novas redes, onde se manteve o parâmetro quantidade de tentativas  $N' = 1000$  e  $N' = 1500$  correspondente a  $d = 2$  e  $d = 3$ .

A distribuição de frequências do número de passos ( $N$ ) para o conjunto de cadeias aleatórias geradas em cada uma das redes é apresentado na Figura 51. Similarmente ao reportado para a rede quadrada, as distribuições da rede triangular e hexagonal são assimétricas positivas e seguem um ajuste tipo Fisher. Para a rede hexagonal tridimensional, a distribuição de frequências segue dois regimes de comportamento, um regime uniforme para  $N$  pequenos ( $N < 1000$ ) e um regime com distribuição normal (gaussiana) para  $N$  grande ( $N \geq 1000$ ), tal e como se observa na figura sobreposta da Figura 51(c) e cujos parâmetros são similares aos reportados para a rede cúbica ( $(N_{\square_{2d}} = 1112) \simeq (N_{\square_{3d}} = 1076)$ ).

A frequência das variáveis distância de extremo a extremo  $\mathbf{R}_{ee}$  e do raio de giração  $\mathbf{R}_g$  usando a normalização  $x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$  são apresentadas nas Figuras 52 e Figuras 53, onde foi usado o ajuste tipo Fisher Mckenzie des-Cloizeaux e ajuste tipo Lhuillier respectivamente.

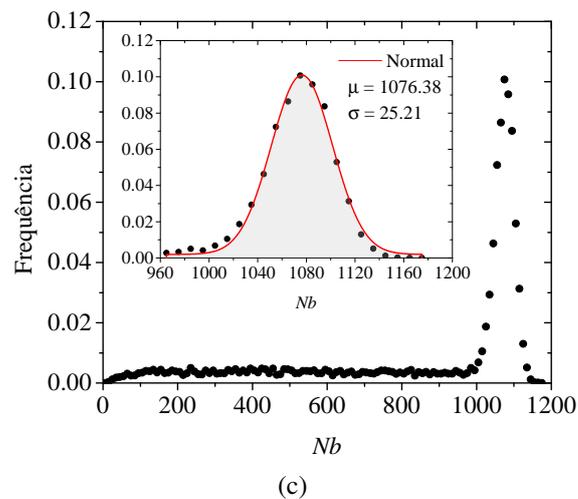
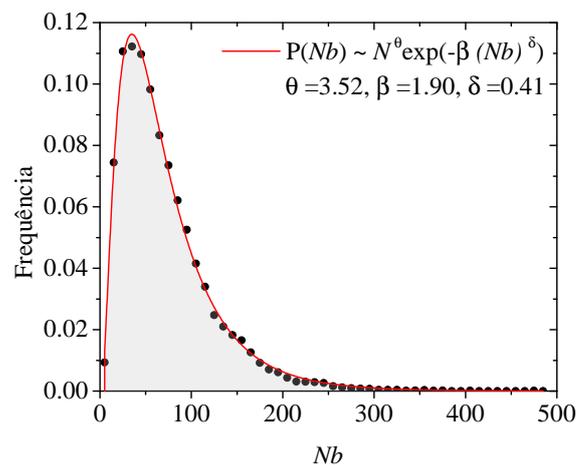
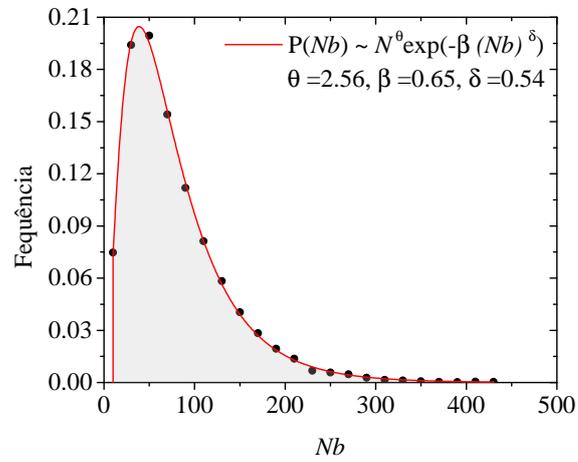
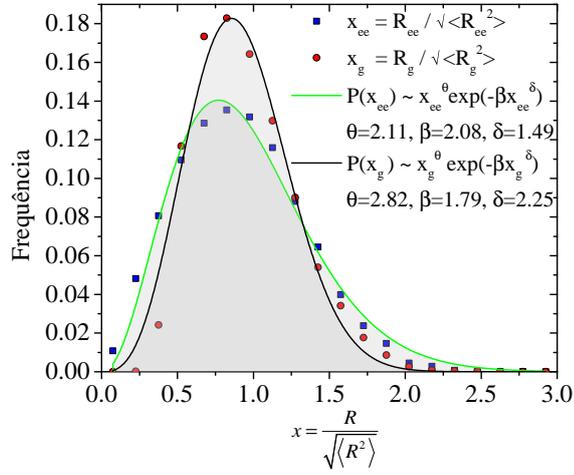
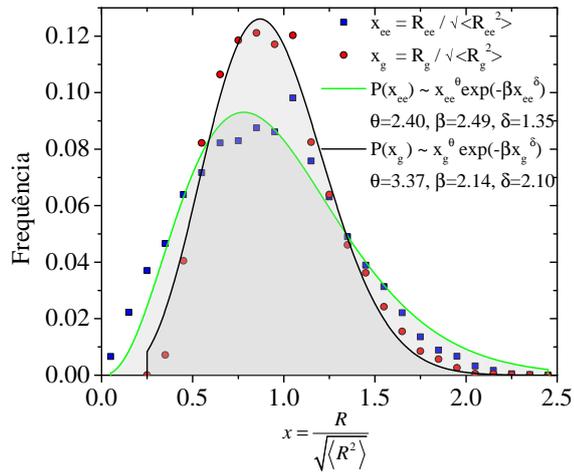


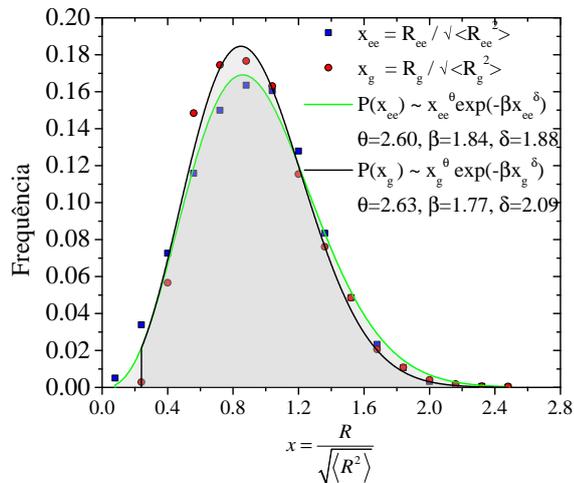
Figura 51: Distribuição do número de passos  $N$  para as 10 mil cadeias geradas a partir de  $N' = 1000$  para as redes (a) triangular bidimensional e (b) hexagonal bidimensional e  $N' = 1500$  para (c) a rede hexagonal tridimensional. Para este último caso, na figura sobreposta se observa o comportamento normal, e seu respectivo ajuste, para  $N$  grandes.



(a) Triangular-2d

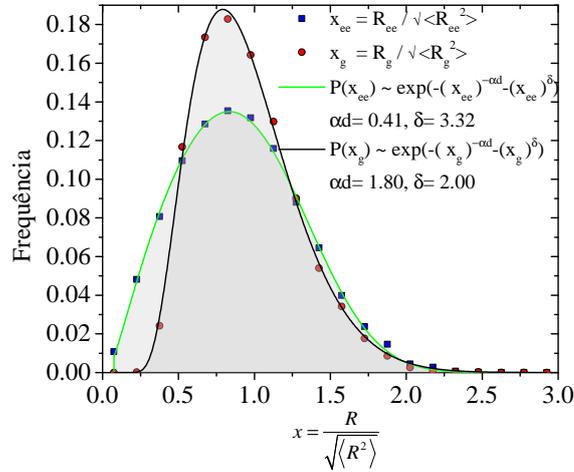


(b) Hexagonal-2d

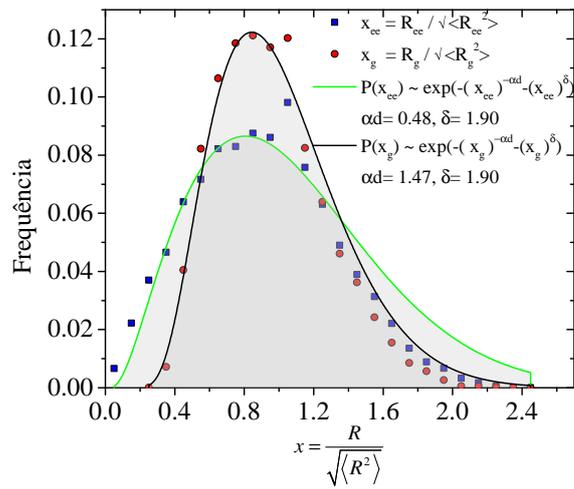


(c) Hexagonal-3d

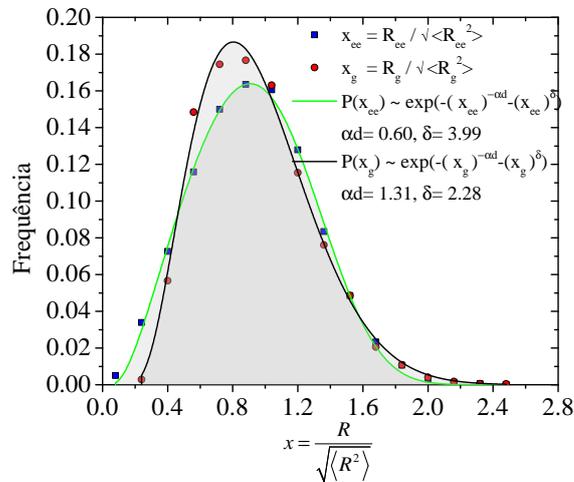
Figura 52: Distribuição das distâncias características  $R_{ee}$  e  $R_g$  com a normalização adaptada á variável  $x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$  e com ajuste tipo Fisher Mckenzie des-Cloizeaux. Em cada uma das redes se encontra seu respectivo ajuste.



(a) Triangular-2d



(b) Hexagonal-2d



(c) Hexagonal-3d

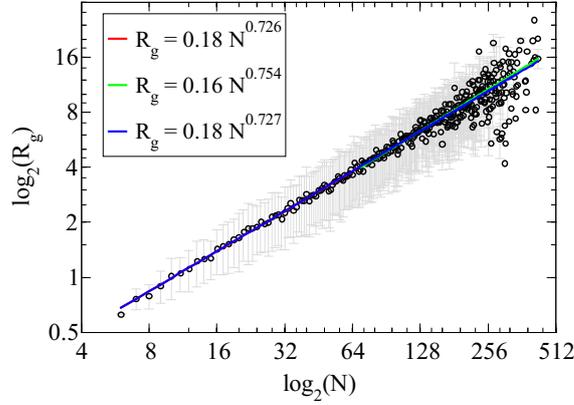
Figura 53: Distribuição das distâncias características  $R_{ee}$  e  $R_g$  com a normalização adaptada á variável  $x = \frac{R}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}$  e com ajuste tipo Lhuillier. Em cada uma das redes se encontra seu respectivo ajuste.

Todos os parâmetros das distribuições são valores reais positivos e próximos aos reportados para as redes quadrada e cúbica. Esses se encontram resumidos na tabela 9.

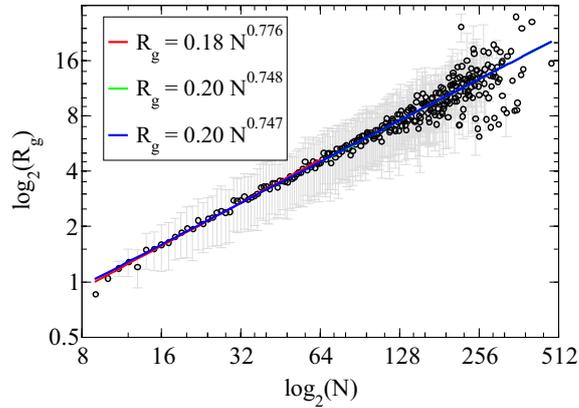
Tabela 9: Resultados dos parâmetros obtidos a partir das distribuições tipo Fisher e tipo Lhuillier aplicados aos gráficos de frequência normalizados das Figuras 52 e 53, correspondentes às variáveis distância de extremo a extremo e raio de giração nas redes triangular e hexagonal.

Tipo de rede	Triangular-2d		Hexagonal-2d		Hexagonal-3d	
	$R_{ee}$	$R_g$	$R_{ee}$	$R_g$	$R_{ee}$	$R_g$
(COD) $R^2$ Fisher	0.99	0.98	0.96	0.98	0.99	0.98
(COD) $R^2$ Lhuillier	0.99	0.99	0.90	0.97	0.99	0.99
$\theta$ (Fisher)	2.11	2.81	2.40	3.37	2.60	2.63
$\beta$ (Fisher)	2.08	1.79	2.49	2.14	1.84	1.77
$\delta$ (Fisher)	1.49	2.25	1.35	2.10	1.88	2.09
$\alpha d$ (Lhuillier)	0.41	1.80	0.48	1.47	0.60	1.31
$\alpha$ (Lhuillier)	0.21	0.90	0.16	0.74	0.30	0.44
$\delta$ (Lhuillier)	3.32	2.00	1.90	1.90	3.99	2.28

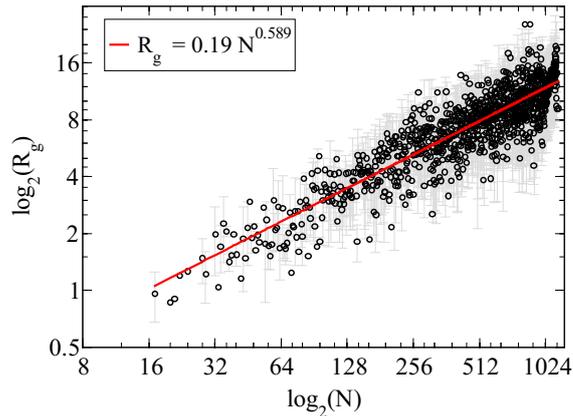
A forma da distribuição, sua assimetria positiva e os coeficientes mantêm um comportamento similar ao reportado anteriormente para as outras dimensões. O tamanho das cadeias poliméricas geradas em função do comprimento  $R$  e do número de monômeros, descrito pelo expoente de Flory ( $\nu$ ), indica que é independente do tipo de rede em que está implementada as cadeias [18]. Isso foi corroborado para esses novos tipos de rede e apresentado na Figura 54 para o comportamento do raio de giração. Os expoentes de Flory obtidos para as variáveis  $R_{ee}$  e  $R_g$  médias como quadrática médias se encontram resumidas na Tabela 10.



(a) Triangular-2d



(b) Hexagonal-2d



(c) Hexagonal-3d

Figura 54: Representação em escala log-log do raio de giração ( $R_g$ ) em função do número de passos ( $N$ ). O expoente de Flory é obtido nos dois regimes. Para (a) a rede triangular bidimensional, no regime uniforme  $\nu_1 = 0.726$ , no regime Normal  $\nu_2 = 0.754$  e sem discriminar os regimes  $\nu_{\text{total}} = 0.727$ . Para (b) a rede hexagonal bidimensional, no regime uniforme  $\nu_1 = 0.776$ , no regime Normal  $\nu_2 = 0.748$  e sem discriminar os regimes  $\nu_{\text{total}} = 0.747$ . Para (c) a rede hexagonal tridimensional, sem discriminar os regimes,  $\nu_{\text{total}} = 0.589$ .

Tabela 10: Expoente de Flory para cadeias geradas nas redes triangular e hexagonal bidimensional e para a rede hexagonal tridimensional.

Tipo de rede	Valor teórico do expoente de Flory	Distância característica	<b>R</b>		$\sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}$	
Triangular-2d	$\nu = 0.75$	<b>R<sub>ee</sub></b>	$\nu_1 = 0.939$	$\nu_{\text{total}} = 0.807$	$\nu_1 = 0.923$	$\nu_{\text{total}} = 0.777$
			$\nu_2 = 0.756$		$\nu_2 = 0.750$	
		<b>R<sub>g</sub></b>	$\nu_1 = 0.726$	$\nu_{\text{total}} = 0.727$	$\nu_1 = 0.748$	$\nu_{\text{total}} = 0.727$
			$\nu_2 = 0.754$		$\nu_2 = 0.713$	
Hexagonal-2d	$\nu = 0.75$	<b>R<sub>ee</sub></b>	$\nu_1 = 0.956$	$\nu_{\text{total}} = 0.814$	$\nu_1 = 0.989$	$\nu_{\text{total}} = 0.804$
			$\nu_2 = 0.727$		$\nu_2 = 0.728$	
		<b>R<sub>g</sub></b>	$\nu_1 = 0.776$	$\nu_{\text{total}} = 0.748$	$\nu_1 = 0.801$	$\nu_{\text{total}} = 0.740$
			$\nu_2 = 0.748$		$\nu_2 = 0.714$	
Hexagonal-3d	$\nu = 0.588$	<b>R<sub>ee</sub></b>	$\nu_{\text{total}} = 0.654$		$\nu_{\text{total}} = 0.658$	
		<b>R<sub>g</sub></b>	$\nu_{\text{total}} = 0.589$		$\nu_{\text{total}} = 0.594$	

A Tabela distingue em vermelho os resultados mais próximos ao valor teórico do expoente universal de Flory. De forma similar ao obtido para a rede quadrada e cúbica, o raio de giração é a variável que representa melhor o expoente  $\nu$ . Para analisar as cadeias através de sua estrutura, foi inicialmente calculada a dimensão fractal. Implementando o mesmo algoritmo usado para as cadeias na rede quadrada e cúbica, foi computada a dimensão de capacidade ou *box-counting dimension*  $d_{F_{\text{Box}}}$  e a dimensão de correlação  $d_{F_{\text{Corr}}}$ .

A distribuição de frequências normalizada da dimensão fractal se apresenta na Figura 55. Note como, de forma geral, o comportamento é similar ao obtido para as redes quadrada e cúbica, apresentando uma distribuição normal para o caso bidimensional e três picos para o caso tridimensional. Os picos obtidos para as novas redes se deslocam para a direita gerando cadeias com maior dimensão fractal. Comparativamente se obtêm que a dimensão fractal segue a seguinte relação  $\square_{2d} < \triangle_{2d} < \diamond_{2d} < \square_{3d} < \diamond_{3d}$ , onde para o caso da rede hexagonal tridimensional a dimensão supera o valor de dois,  $d_{F_{\text{Corr}}} > 2.0$ , valor que para a rede cúbica não se manifestou.

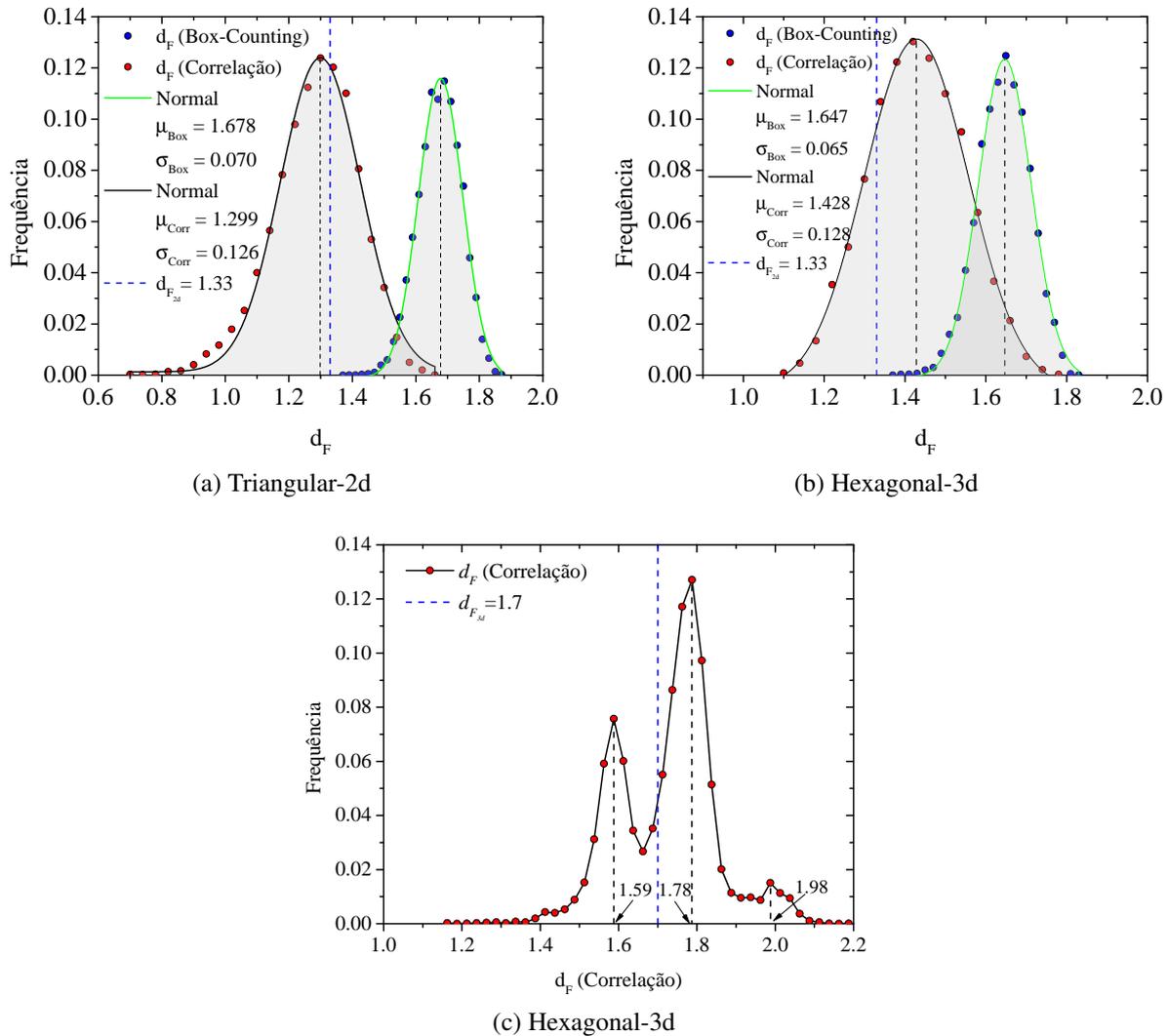


Figura 55: Distribuição de frequências da dimensão fractal  $d_F$  para as redes triangular e hexagonais obtidas mediante os métodos de *box-counting*,  $d_{F_{\text{Box}}}$  (pontos azuis), para o caso bidimensional e mediante à dimensão de correlação,  $d_{F_{\text{Corr}}}$  (pontos vermelhos), tanto para as cadeias bidimensionais como tridimensionais. As linhas tracejadas pretas indicam os máximos obtidos em cada uma das distribuições, no caso bidimensional corresponde aos valores médios das distribuições normais ( $\mu_{\text{Box}}$  e  $\mu_{\text{Corr}}$ ). As linhas tracejadas azuis representam o valor teórico da  $d_F$  em cada uma das dimensões.

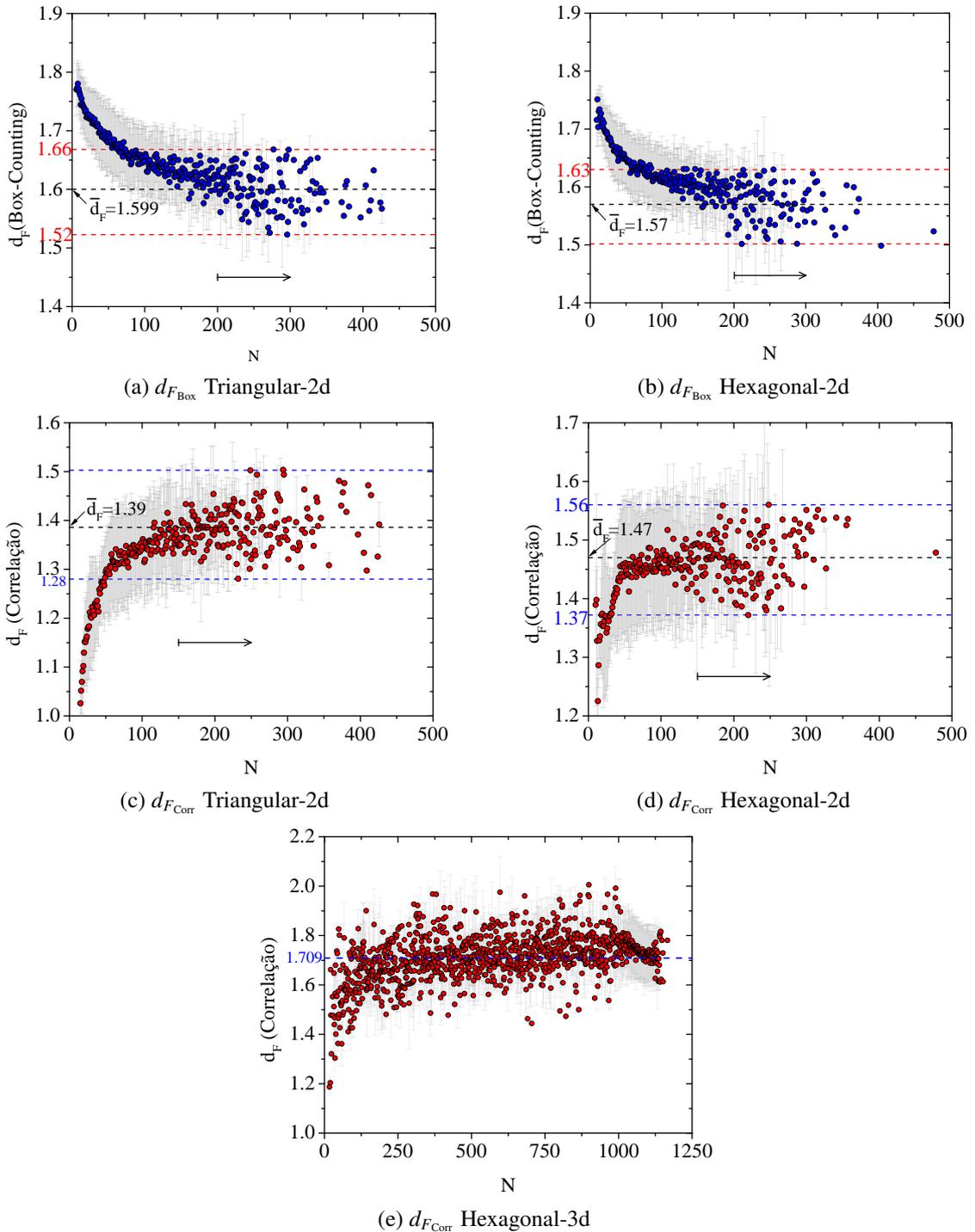


Figura 56: Dimensão fractal ( $d_F$ ) em função do número de passos ( $N$ ) para as redes triangular e hexagonal. Os pontos azuis representam a dimensão fractal calculada pelo método de *Box-counting* e os pontos vermelhos representam a dimensão fractal calculada via dimensão de correlação. Em quanto as cadeias atingem um tamanho determinado, a dimensão oscila ao redor de um valor médio, que no caso de (a) é  $d_{F_{\text{Box}}} = 1.599$ , (b)  $d_{F_{\text{Box}}} = 1.57$ , (c)  $d_{F_{\text{Corr}}} = 1.28$ , (d)  $d_{F_{\text{Corr}}} = 1.47$  e (e) para o caso tridimensional hexagonal foi  $d_{F_{\text{Corr}}} = 1.709$ .

O comportamento da dimensão fractal  $d_F$  em função do número de passos  $N$  se apresenta na Figura 56, nela se observa uma similitude no apresentado anteriormente para as cadeias na rede quadrada e cúbica. A compactação de cadeias pequenas se evidencia com a dimensão de capacidade, a qual decresce e se estabiliza oscilando ao redor do um intervalo para cadeias grandes ( $N \geq 200$ ) tanto para a rede triangular como para a rede hexagonal bidimensional. A dimensão de correlação que quantifica a relação espacial de um monômero com todos os outros monômeros que compõem a cadeia polimérica se estabiliza para cadeias grandes. No caso da rede hexagonal tridimensional, o valor de  $d_{F_{\text{Corr}}}$  se aproxima ao valor teórico de  $d_F = 1.70$  reportado pela teoria de Flory.

Com respeito à forma adotada pelas cadeias homopoliméricas, as classes de simetria, o grau de compactação assim como a forma anisotrópica das cadeias nessas novas redes, foram analisados os momentos de inércia principais, calculados a partir da diagonalização do tensor de inércia, isso para cada uma das 10 mil cadeias simuladas em cada tipo de rede. A Figura 57 apresenta o comportamento das inercias principais, uma em função da outra. É claro, que em caso de existir uma simetria, os pontos deste gráfico se distribuiriam sobre a linha tracejada vermelha (Figuras 57(a) e 57(b)), mas claramente se destaca toda uma diversidade de formas para as cadeias bidimensionais, isso sem existir alguma simetria ou direção preferencial. Já as cadeias na rede hexagonal tridimensional, se formam e se esticam ao longo do eixo  $x$  tal e como se observa na projeção dos pontos no plano composto pelas inercias  $I_z$  e  $I_y$ , pontos verdes da Figura 57(c), cujo valor da inclinação se aproxima a 1.

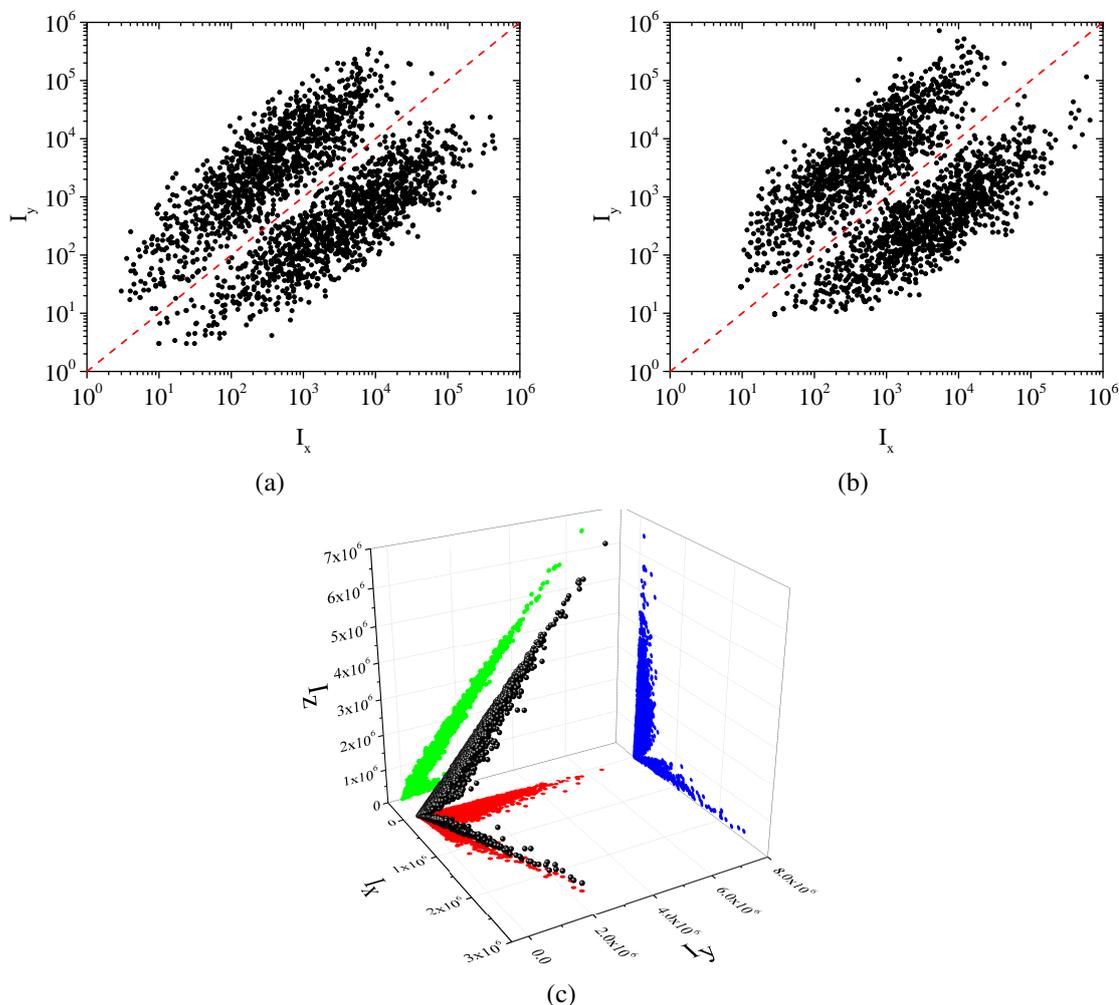


Figura 57: Relação dos momentos de inércia principais bidimensionais. Para as cadeias bidimensionais na rede (a) triangular e (b) hexagonal não se destaca nenhum tipo de simetria, as poucas cadeias simétricas são aquelas que se posicionam ao longo da linha tracejada vermelha de cuja inclinação é igual a 1, a diferença das cadeias na rede (c) hexagonal tridimensional, que são preferencialmente esticadas ao longo do eixo  $x$  como indicam a projeção dos pontos representados pela cor verde.

O cálculo da esfericidade  $\Delta$  e da natureza da esfericidade  $\Sigma$  aplicado as cadeias da rede hexagonal tridimensional revela um comportamento similar ao apresentado para as cadeias na rede cúbica. O gráfico das variáveis transformadas,  $\rho$  em função  $\theta$  que permitem ter uma perspectiva da forma adotada pelas cadeias homopoliméricas lineares apresentado na Figura 58, revelou que as cadeias estão separadas por uma região de exclusão dada pela função  $\rho(\theta) = 0.98 + 1.02e^{-\theta/0.26}$ , próxima à obtida para a rede cúbica; a região de alta densidade

(losango laranja), cujo máximo se encontra em  $\theta \approx \pi/90$  e  $\rho \approx 1.76$  mostra a forma prolata predileta das cadeias homopoliméricas geradas por nosso algoritmo e que difere sutilmente das cadeias geradas na rede cúbica já que possuem uma forma prolata um pouco mais esférica.

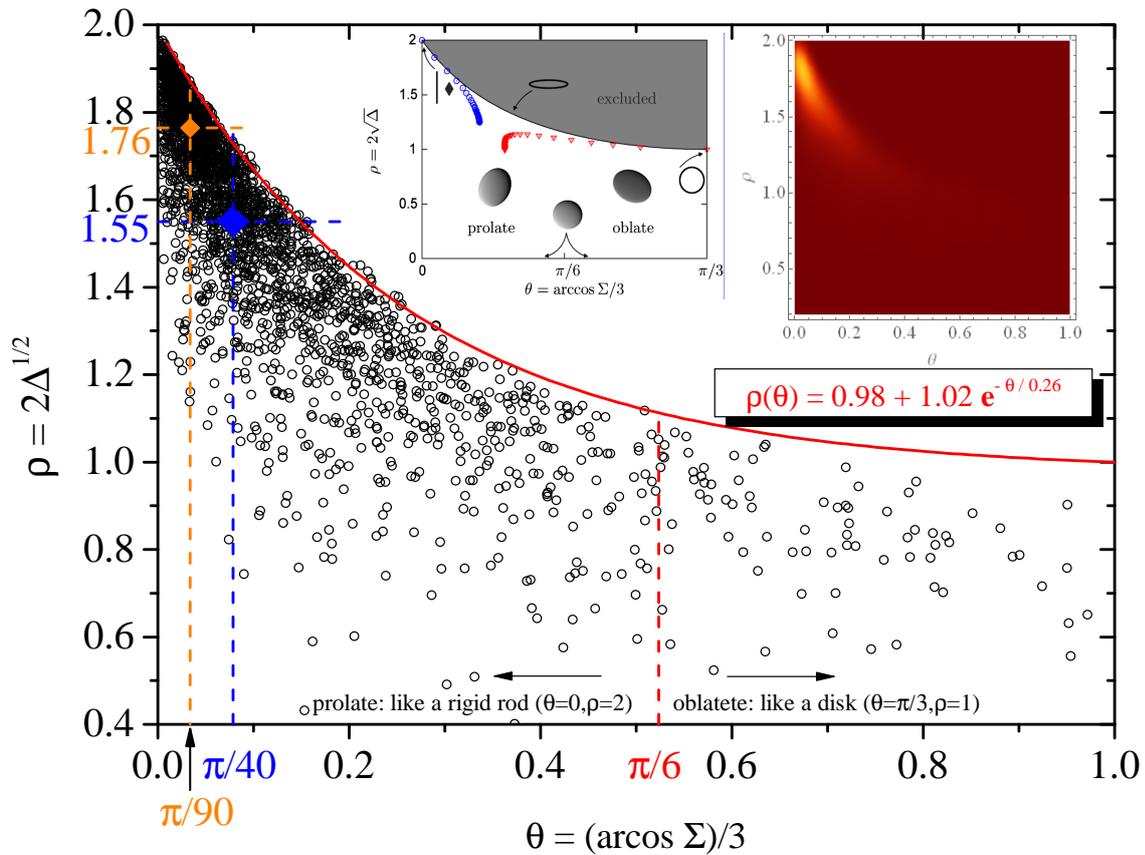


Figura 58: Forma da configuração adotada pelas cadeias poliméricas geradas da relação entre as variáveis  $\rho$  e  $\theta$ . O comportamento estrutural revela uma região preferencial e uma região de exclusão divididas pela linha vermelha cuja função é dada por  $\rho(\theta) = 0.98 + 1.02e^{-\theta/0.26}$ . A estrutura pode ser dividida em duas regiões dependendo do valor de  $\theta$ , para valores menores que  $\pi/6$  a configuração torna-se prolata e para maiores que  $\pi/6$  torna-se oblata. Os pontos de aglomeração, losango laranja, se localizam em  $\theta \approx \pi/90$  e  $\rho \approx 1.76$ , que representado no gráfico de densidade (figura incorporada da direita), apresenta uma região de máxima densidade na cor amarela intensa. Esta região mostra a configuração prolata mais provável que é gerada por nosso modelo para a rede hexagonal tridimensional. A figura incorporada do meio, tomada e adaptada de [97], mostra o comportamento de anéis fechados como cadeias poliméricas lineares. Note que, de forma geral, a distribuição é similar aos resultados obtidos mediante nossa modelagem e similar à rede cubica tridimensional apresentada na Figura 40. A posição do losango preto (na figura incorporada) é a mesma do losango azul, este ponto mostra o valor mais provável obtido baixo outras simulações para polímeros abertos flexíveis.

De forma geral, todos os resultados estabelecidos até este ponto para as redes triangular e hexagonais se comportam de forma similar ao obtido na rede quadrada e cúbica, respectivamente. A forma da distribuição das variáveis distância de extremo a extremo e do raio de giração seguem a mesma forma e distribuição que as descritas por Fisher e por Lhuillier, isto com seus próprios expoentes e que são similares entre si (mantendo a dimensão) para cada tipo de rede. O expoente universal de Flory é bem comportado em cada dimensão, os expoentes obtidos são próximos entre si e próximos ao descritos na literatura, indicando que o crescimento das cadeias homopoliméricas modeladas crescem de forma similar, independentemente da compactação e do número de primeiros vizinhos que a rede possua. Esta compactação se evidencia nas diferenças obtidas ao estudar a dimensão fractal das cadeias, destacando que, bidimensionalmente a rede mais compacta (triangular) é a que possui uma dimensão maior (calculada usando o método de *box-counting*) e que cadeias hexagonais tridimensionais são as mais próximas a uma realidade biológica. De fato, estruturalmente essas possuem uma forma prolata mais próxima aos polímeros abertos flexíveis. Contudo, independente das diferenças no tempo de processamento para cada uma das redes, as características físicas e estruturais das cadeias homopoliméricas se mantêm, e cujo comportamento é estatisticamente indistinguíveis independentemente do tipo de rede em que está sendo gerada, garantindo invariância das propriedades descritas nesta Tese e gerando um modelo robusto frente a mudança do tipo de rede.



# CAPÍTULO 5

## Conclusões e perspectivas

Utilizando um algoritmo de caminhada auto-excludente, simples, poderoso e robusto, em diferentes redes bidimensionais e tridimensionais sem qualquer tipo de limitação nas fronteiras, conseguimos simular e capturar o comportamento dos polímeros reais num bom solvente. Os resultados alcançados estão bem próximos aos descritos na teoria e aos comportamentos obtidos em diferentes experimentos com os biopolímeros, como os expoentes característicos do tamanho e as formas das distribuições descritas por Fisher Mckenzie des-Cloizeaux na polimerização e por Lhuillier para  $\mathbf{R}$ . O comportamento da distância de extremo a extremo e do raio de giração em função de  $N$ , sofre uma mudança para as cadeias grandes, muito mais evidente no caso tridimensional. Esta mudança de comportamento não prejudica o resultado do expoente de Flory obtido, que é próximo ao valor teórico para polímeros reais em um bom solvente,  $\nu \approx 0.588$  para o caso  $3d$  e  $\nu \approx 0.75$  para  $2d$  [37] e que permanece universal e invariante ao tipo de rede em que sejam simuladas as cadeias [18, 39, 58].

Os expoentes descritos pelas leis de potência que governam esses sistemas forneceram uma base sólida para o estudo e comparação da construção das cadeias homopoliméricas em cada tipo de rede e em cada dimensão. Mostrou-se que os aspectos relacionados à estrutura e estabilidade das cadeias homopoliméricas são invariantes diante de mudanças de escala, uma vez que nosso modelo não distingue entre cadeias de diferentes tamanhos ( $N$  separadamente), ao contrário do descrito na literatura [2, 37, 39, 62], onde seguem o estudo para um número determinado de passos das cadeias e analisando suas diferentes dimensões.

Nosso estudo revelou comportamentos interessantes relacionados à flexibilidade e compactação das cadeias. Cadeias pequenas são mais correlacionadas e, conseqüentemente, menos flexíveis. Cadeias de tamanho médio com valores de  $N$  baixo comportam-se uniformemente, sendo mais flexíveis à medida que  $N$  aumenta. Comparando isso com os resultados da dimensão fractal, mostrou-se que estruturalmente, as cadeias bidimensionais são mais compactas, enrolando-se numa distância de poucos comprimentos e que por sua vez não apresentavam alguma simetria definida. Isso se evidencia a partir dos resultados aportados pelo estudo com os momentos de inércia principais e pela esfericidade apresentada. As cadeias na rede triangular mostraram ter maior compactação. Cadeias tridimensionais são mais correlacionadas, tanto energeticamente como da  $d_{F_{\text{corr}}}$ . Estruturalmente, as cadeias podem ser envolvidas numa estrutura prolata, como se evidencia nos polímeros reais [80, 97, 98, 106], sendo que, as cadeias geradas na rede hexagonal proposta são as que se comportam mais proximamente a estas. As cadeias tridimensionais, na rede cúbica, pertencentes ao regime normal de energia, apresentam uma mudança de comportamento tanto no tamanho das cadeias, como em sua dimensão fractal e ainda nos momentos de inércia e sua energia. Essa mudança de comportamento pode ser uma consequência à falta de imposição nas condições de contorno do algoritmo e da relação direta entre o número de tentativas e o número de passos gerados. Essa relação ficou claramente estabelecida e reportada neste trabalho, já que, ao longo dos diferentes estudos realizados não existem investigações que aludem a este fato.

Comparando o modelo energético já proposto ( $E$ ) com nosso modelo baseado nas interações e flexibilidade das cadeias ( $H$ ), encontramos resultados que descrevem dois diferentes pontos de vista para as cadeias. As cadeias geram clusters ou aglomerações com distâncias de poucos  $\mathbf{R}$  mas que aumentam sua energia. Quando atingem um grande número de passos a energia de interação revelou que a cadeia se estende e foge do cluster, o que resulta em uma perda de energia de interação. Nosso modelo energético de correlação revela que nesse regime de escape, as cadeias têm o mesmo dobramento que no primeiro regime, contribuindo em igual medida para a energia do sistema, como mostra a Figura 44 para o caso tridimensional. Através da energia de correlação podemos diferenciar as cadeias que possuem a mesma energia de

interação mas que são diferentes estruturalmente.

Finalmente, o modelo é robusto ante a mudança do tipo de rede imposta como regra para a simulação das cadeias homopoliméricas. Nosso algoritmo garante o comportamento universal descrito para o expoente de Flory já que os resultados mostraram ser estatisticamente não distinguíveis para este. Em cada rede conseguimos capturar as propriedades essenciais dos polímeros lineares reais num bom solvente onde as características especiais do passeio foram suprimidas e as estatísticas dos polímeros foram similares à realidade biológica.

Como perspectivas para trabalhos futuros serão analisadas as cadeias homopoliméricas geradas nas redes triangular e hexagonal bidimensional como na rede hexagonal tridimensional, tanto desde o ponto de vista da energia de interação como da energia de flexão. Finalmente serão colocadas condições de contorno e se estudarão todas as propriedades físicas e estruturais descritas nesta Tese.



---

## Referências Bibliográficas

- [1] ORR, W. J. C. Statistical treatment of polymer solutions at infinite dilution. **Trans. Faraday Society**, The Royal Society of Chemistry, v. 43, p. 12–27, 1947. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9474300012>.
- [2] FLORY, P. J. **Principles Of Polymer Chemistry**. Ithaca, United States: Cornell University Press, 1953. ISBN 0-8014-0134-8.
- [3] GENNES, P. G. **Scaling concepts in polymer physics**. Ithaca, United States: Cornell University Press, 1979. ISBN 0-8014-1203-x.
- [4] FISHER, M. E.; GUTTMANN, A. J.; WHITTINGTON, S. G. Two-dimensional lattice vesicles and polygons. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 24, n. 13, p. 3095, 1991. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0305-4470/24/i=13/a=023>.
- [5] BOUSQUET-MELOU, M. Convex polyominoes and heaps of segments. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 25, n. 7, p. 1925, 1992. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0305-4470/25/i=7/a=031>.
- [6] KNUTH, D. E. Mathematics and computer science: Coping with finiteness. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 194, n. 4271, p. 1235–1242, 1976. ISSN 0036-8075. Disponível em: <http://science.sciencemag.org/content/194/4271/1235>.
- [7] MADRAS, N. Critical behaviour of self-avoiding walks: that cross a square. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 28, n. 6, p. 1535, 1995. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0305-4470/28/i=6/a=010>.
- [8] CLOIZEAUX, J. des. The lagrangian theory of polymer solutions at intermediate concentrations. **J. Phys. France**, v. 36, n. 4, p. 281–291, 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/jphys:01975003604028100>.
- [9] CARVALHO, C. de; CARACCILO, S.; FRÖHLICH, J. Polymers and  $g|\varphi|^4$  theory in four dimensions. **Nuclear Physics B**, v. 215, n. 2, p. 209 – 248, 1983. ISSN 0550-3213. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0550321383902134>.
- [10] FERNANDEZ, R.; FRÖHLICH, J.; SOKAL, A. D. **Random Walks, Critical Phenomena, and Triviality in Quantum Field Theory**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [11] MADRAS, N.; SLADE, G. **The Self-Avoiding Walk**. Birkhauser Boston: Birkhäuser Basel, 1996. ISBN 978-0-8176-3891-7.

- [12] FISHER, M. E.; SYKES, M. F. Excluded-volume problem and the ising model of ferromagnetism. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 114, p. 45–58, 1959. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.114.45>.
- [13] STANLEY, H. E. Dependence of critical properties on dimensionality of spins. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 20, p. 589–592, 1968. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.20.589>.
- [14] BRYDGES, D.; FRÖHLICH, J.; SPENCER, T. The random walk representation of classical spin systems and correlation inequalities. **Communications in Mathematical Physics**, v. 83, n. 1, p. 123–150, 1982. ISSN 1432-0916. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01947075>.
- [15] AMIT, D. J.; PARISI, G.; PELITI, L. Asymptotic behavior of the “true” self-avoiding walk. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 27, p. 1635–1645, 1983. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.1635>.
- [16] STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to Percolation Theory**. London UK: CRC Press Taylor & Francis, 2003. Disponível em: <https://www.crcpress.com/Introduction-To-Percolation-Theory-Second-Edition/Stauffer-Aharony/p/book/9780748402533>.
- [17] ALVAREZ, J. et al. Self-avoiding polygons and walks in slits. **Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical**, IOP Publishing, v. 41, n. 18, p. 185004, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1751-8113/41/18/185004>.
- [18] SLADE, G. Self-avoiding walk, spin systems and renormalization. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, The Royal Society, v. 475, n. 2221, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rspa.2018.0549>.
- [19] FLORY, P. J. The configuration of real polymer chains. **The Journal of Chemical Physics**, v. 17, n. 3, p. 303–310, 1949. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1747243>.
- [20] MADRAS, N.; SOKAL, A. The pivot algorithm: A highly efficient monte carlo method for the self-avoiding walk. **Journal of Statistical Physics**, v. 50, n. 1-2, p. 109–186, 1988.
- [21] SLADE, G. Self-avoiding walks. **The Mathematical Intelligencer**, v. 16, n. 1, p. 29–35, 1994. ISSN 0343-6993. Disponível em: [https://www.imsc.res.in/~sitabhra/teaching/asm17/Slade\\_MathIntelligencer\\_1994\\_Self\\_avoiding\\_walks.pdf](https://www.imsc.res.in/~sitabhra/teaching/asm17/Slade_MathIntelligencer_1994_Self_avoiding_walks.pdf).
- [22] BINDER, K. **Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science**. New York, United States: Oxford University Press, 1995. ISBN 0-19-509438-7.
- [23] LANDAU, D. P.; BINDER, K. **A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics**. 2. ed. New York, United States: Cambridge University Press, 2005.
- [24] ROSENBLUTH, M. N.; ROSENBLUTH, A. W. Monte carlo calculation of the average extension of molecular chains. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 2, p. 356–359, 1955. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1741967>.

- [25] BASTOLLA, U.; GRASSBERGER, P. Phase transitions of single semistiff polymer chains. **Journal of Statistical Physics**, v. 89, n. 5, p. 1061–1078, 1997. ISSN 1572-9613. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02764222>.
- [26] GRASSBERGER, P. Pruned-enriched rosenbluth method: Simulations of  $\theta$  polymers of chain length up to 1000000. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 56, p. 3682–3693, 1997. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.56.3682>.
- [27] BINDER, K.; HEERMANN, D. **Monte Carlo Simulation in Statistical Physics**. 5. ed. Germany, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. ISSN 1868-4513. ISBN 978-3-642-26446-7.
- [28] MANDELBROT, B. **The Fractal Geometry of Nature**. New York: W. H. Freeman and company, 1982. ISBN 0-7167-1186-9.
- [29] LICHTENBERG, A. J.; LIBERMAN, M. A. **Regular and Chaotic Dynamics**. New York: Springer-Verlag, 1992. ISBN 978-1-4419-3100-9.
- [30] HAVLIN, S.; BEN-AVRAHAM, D. Fractal dimensionality of polymer chains. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 15, n. 6, p. L311, 1982. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0305-4470/15/i=6/a=011>.
- [31] STAPLETON, H. J. et al. Fractal form of proteins. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 45, p. 1456–1459, 1980. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.1456>.
- [32] BANERJI, A.; GHOSH, I. Fractal symmetry of protein interior: what have we learned. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 68, n. 16, p. 2711–2737, 2011. ISSN 1420-9071. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00018-011-0722-6>.
- [33] DANIEL, M.; BASKAR, S.; LATHA, M. M. Fractal dimension and tertiary structure of proteins. **Physica Scripta**, v. 60, n. 3, p. 270, 1999. Disponível em: <http://stacks.iop.org/1402-4896/60/i=3/a=017>.
- [34] DEWEY, T. G. **Fractals in Molecular Biophysics**. New York: Oxford University Press, 1997. ISBN 9780195084474.
- [35] MARITAN, A. Random walk and the ideal chain problem on self-similar structures. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 62, p. 2845–2848, Jun 1989. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.62.2845>.
- [36] KAWAKATSU, T. **Statistical Physics of Polymers, An Introduction**. New York: Springer-Verlag Heidelberg, 2004. ISBN 978-3-642-07786-9.
- [37] RUBINSTEIN, M.; COLBY, R. H. **Polymer Physics**. New York: Oxford University Press, 2003. ISBN 978019852059-7.
- [38] TERAOKA, I. **Polymer Solutions, An Introduction to Physical Properties**. New York: Wiley-Interscience, 2002. ISBN 978-0-471-38929-3.

- [39] BHATTACHARJEE, S. M.; GIACOMETTI, A.; MARITAN, A. Flory theory for polymers. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 25, n. 50, p. 503101, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/50/503101>.
- [40] JENSEN, I. Self-avoiding walks and polygons on the triangular lattice. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, v. 2004, n. 10, p. P10008, 2004. Disponível em: <http://stacks.iop.org/1742-5468/2004/i=10/a=P10008>.
- [41] DUMINIL-COPIN, H.; SKUPPIN, L.; JAHNS, S. Counting self-avoiding walks on the hexagonal lattice. **Snapshots of modern mathematics from Oberwolfach**, Mathematisches Forschungsinstitut Oberwolfach, n. 6, 2019. Disponível em: <https://publications.mfo.de/handle/mfo/1424>.
- [42] ADLER, J. The self-avoiding walk on the honeycomb lattice. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 16, n. 14, p. L515, 1983. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0305-4470/16/i=14/a=005>.
- [43] FORCRAND, P. de; KOUKIOU, F.; PETRITIS, D. Self-avoiding random walks on the hexagonal lattice. **Journal of Statistical Physics**, v. 45, n. 3, p. 459–470, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01021082>.
- [44] DUMINIL-COPIN, H.; SMIRNOV, S. The connective constant of the honeycomb lattice equals  $\sqrt{2 + \sqrt{2}}$ . **Annals of Mathematics**, Annals of Mathematics, Princeton U, v. 175, n. 3, p. 1653–1665, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.4007/annals.2012.175.3.14>.
- [45] CLISBY, N. Endless self-avoiding walks. **Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical**, IOP Publishing, v. 46, n. 6, p. 1751–8113, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/1751-8113/46/23/235001>.
- [46] WEISSTEIN, E. W. **Von Neumann Neighborhood**: From MathWorld, A Wolfram Web Resource. Visited on 21/03/19. Disponível em: <http://mathworld.wolfram.com/vonNeumannNeighborhood.html>.
- [47] SERFOZO, R. **Basics of Applied Stochastic Processes**. New York: Springer-Verlag Heidelberg, 2009. ISBN 978-3-540-89331-8.
- [48] JENSEN, I. Enumeration of self-avoiding walks on the square lattice. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 37, n. 21, p. 5503–5524, may 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0305-4470/37/21/002>.
- [49] CLISBY, N.; LIANG, R.; SLADE, G. Self-avoiding walk enumeration via the lace expansion. **Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical**, IOP Publishing, v. 40, n. 36, p. 10973–11017, aug 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1751-8113/40/36/003>.
- [50] SCHRAM, R. D.; BARKEMA, G. T.; BISSELING, R. H. Exact enumeration of self-avoiding walks. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, IOP Publishing, v. 2011, n. 06, p. P06019, jun 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1742-5468/2011/06/p06019>.

- [51] HARA, T.; SLADE, G.; SOKAL, A. D. New lower bounds on the self-avoiding-walk connective constant. **Journal of Statistical Physics**, v. 72, n. 3, p. 479–517, 1993. ISSN 1572-9613. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01048021>.
- [52] LI, B.; MADRAS, N.; SOKAL, A. D. Critical exponents, hyperscaling, and universal amplitude ratios for two- and three-dimensional self-avoiding walks. **Journal of Statistical Physics**, v. 80, n. 3, p. 661–754, 1995. ISSN 1572-9613. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02178552>.
- [53] GUTTMANN, A. J. Self-avoiding walks and polygons – an overview. **Asia Pacific Mathematics Newsletter**, v. 2, n. 4, p. 1–10, 2012. Disponível em: [http://www.asiapacific-mathnews.com/02/0204/0001\\_0010.pdf](http://www.asiapacific-mathnews.com/02/0204/0001_0010.pdf).
- [54] BILLMEYER, J.; FRED, W. **Ciencia de los polímeros**. Barcelona: Editorial Reverté, S.A., 1978. (2. ed.).
- [55] DOI, M. **Introduction to Polymer Physics**. New York: Clarendon press Oxford, 1996. ISBN 0-19-851772-6.
- [56] PAINTER, P.; COLEMAN, M. **Fundamental of Polymer Science**: An introductory text. New York: Technomic, 1997. (2. ed.). ISBN 1-56676-559-5.
- [57] KHOKHLOV, A. R.; GROSBERG, A. Y.; PANDE, V. S. **Statistical Physics of Macromolecules**. New York: AIP Press, 1994. ISBN 978-1-56396-071-0.
- [58] ISAACSON, J.; LUBENSKY, T. Flory exponents for generalized polymer problems. **Journal de Physique Lettres**, v. 41, n. 19, p. 469–471, 1980. Disponível em: <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00231823>.
- [59] NIENHUIS, B. Exact critical point and critical exponents of  $O(n)$  models in two dimensions. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 49, p. 1062–1065, 1982. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.1062>.
- [60] NIENHUIS, B. Critical behavior of two-dimensional spin models and charge asymmetry in the coulomb gas. **Journal of Statistical Physics**, v. 34, n. 5, p. 731–761, 1984. ISSN 1572-9613. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01009437>.
- [61] VETTOREL, T.; BESOLD, G.; KREMER, K. Fluctuating soft-sphere approach to coarse-graining of polymer models. **Soft Matter**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 2282–2292, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/B921159D>.
- [62] CARACCILO, S.; CAUSO, M. S.; PELISSETTO, A. End-to-end distribution function for dilute polymers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 17, p. 7693–7710, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.481362>.
- [63] GUILLOU, J. C. L.; ZINN-JUSTIN, J. Critical exponents from field theory. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 21, p. 3976–3998, 1980. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.3976>.

- [64] GUILLOU, J. C. L.; ZINN-JUSTIN, J. Accurate critical exponents from the  $\epsilon$ -expansion. **J. Physique Lett.**, American Physical Society, v. 46, p. 137–141, 1985.
- [65] MUTHUKUMAR, M.; NICKEL, B. G. Expansion of a polymer chain with excluded volume interaction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 86, n. 1, p. 460–476, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.452586>.
- [66] GUILLOU, J. L.; ZINN-JUSTIN, J. Accurate critical exponents from field theory. **J. de Physique**, v. 50, n. 12, p. 1365–1370, 1989. Disponível em: <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00211001>.
- [67] CLISBY, N. Accurate estimate of the critical exponent  $\nu$  for self-avoiding walks via a fast implementation of the pivot algorithm. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 104, p. 055702, 2010. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.055702>.
- [68] CLISBY, N. Efficient implementation of the pivot algorithm for self-avoiding walks. **Journal of Statistical Physics**, v. 140, n. 2, p. 349–392, 2010. ISSN 1572-9613. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10955-010-9994-8>.
- [69] KREVELEN, D. V.; NIJENHUIS, K. T. Chapter 2 - typology of polymers. In: **Properties of Polymers**. 4th edition. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. p. 7 – 47. ISBN 978-0-08-054819-7. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080548197000029>.
- [70] SU, W.-F. Polymer size and polymer solutions. In: **Principles of Polymer Design and Synthesis**. First edition. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 9–26. ISBN 978-3-642-38730-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38730-2>.
- [71] FISHER, M. E. Shape of a self-avoiding walk or polymer chain. **The Journal of Chemical Physics**, v. 44, n. 2, p. 616–622, 1966. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1726734>.
- [72] FISHER, M. E.; BURFORD, R. J. Theory of critical-point scattering and correlations. i. the ising model. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 156, p. 583–622, 1967. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.156.583>.
- [73] CLOIZEAUX, J. des. Lagrangian theory for a self-avoiding random chain. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 10, p. 1665–1669, 1974. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.10.1665>.
- [74] MCKENZIE, D. Polymers and scaling. **Physics Reports**, v. 27, n. 2, p. 35 – 88, 1976. ISSN 0370-1573. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157376900284>.
- [75] BISHOP, M.; CLARKE, J. H. R. Investigation of the end-to-end distance distribution function for random and self-avoiding walks in two and three dimensions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 94, n. 5, p. 3936–3942, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.460670>.

- [76] DAYANTIS, J.; PALIERNE, J. F. Monte Carlo precise determination of the end-to-end distribution function of self-avoiding walks on the simple cubic lattice. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 8, p. 6088–6099, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.461578>.
- [77] EVERAERS, R.; GRAHAM, I. S.; ZUCKERMANN, M. J. End-to-end distance distributions and asymptotic behaviour of self-avoiding walks in two and three dimensions. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 28, n. 5, p. 1271–1288, mar 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0305-4470/28/5/015>.
- [78] WITTKOP, M.; KREITMEIER, S.; GÖRITZ, D. The distribution function of internal distances of a single polymer chain with excluded volume in two and three dimensions: A monte carlo study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 1, p. 351–358, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.470834>.
- [79] VETTOREL, T.; BESOLD, G.; KREMER, K. Fluctuating soft-sphere approach to coarse-graining of polymer models. **Soft Matter**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 2282–2292, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/B921159D>.
- [80] HADIZADEH, S.; LINHANANTA, A.; PLOTKIN, S. S. Improved measures for the shape of a disordered polymer to test a mean-field theory of collapse. **Macromolecules**, v. 44, n. 15, p. 6182–6197, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma200454e>.
- [81] LHUILLIER, D. A simple model for polymeric fractals in a good solvent and an improved version of the flory approximation. **J. Phys. France**, v. 49, n. 5, p. 705–710, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/jphys:01988004905070500>.
- [82] VICTOR, J. M.; LHUILLIER, D. The gyration radius distribution of two-dimensional polymer chains in a good solvent. **The Journal of Chemical Physics**, v. 92, n. 2, p. 1362–1364, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.458147>.
- [83] BISHOP, M.; SALTIEL, C. J. The distribution function of the radius of gyration of linear polymers in two and three dimensions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 1, p. 606–607, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.461462>.
- [84] FALCONER, K. **Fractal Geometry of Nature: Mathematical foundations and applications**. England: Wiley, 2003. ISBN 0-470-84862-6.
- [85] BARABÁSI, A.-L.; STANLEY, H. E. **Fractal Concepts in Surface Growth**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- [86] TAKAYASU, H. **Fractals in the Physical Sciences**. New York: Manchester University Press, 1990. (Nonlinear science : theory and applications). ISBN 9780719034343.
- [87] FEDER, J. **Fractals**. New York: Springer-US, 1988. (Physics of Solids and Liquids). ISBN 10.1007/978-1-4899-2124-6.
- [88] CLISBY, N. **Self-avoiding walk of 33.554.431 steps on the simple cubic lattice by Nathan Clisby**: From GigaPan. Visited on 03/06/19. Disponível em: <http://gigapan.com/galleries/9173/gigapans/106611>.

- [89] RAMMAL, R.; TOULOUSE, G.; VANNIMENUS, J. Self-avoiding walks on fractal spaces : exact results and flory approximation. **Journal De Physique**, v. 45, p. 389–394, 1984.
- [90] THEILER, J. Estimating fractal dimension. **J. Opt. Soc. Am. A**, OSA, v. 7, n. 6, p. 1055–1073, 1990. Disponível em: <http://josaa.osa.org/abstract.cfm?URI=josaa-7-6-1055>.
- [91] NAYFEH, A.; BALACHANDRAN, B. **Applied Nonlinear Dynamics: Analytical, Computational, and Experimental Methods**. Germany: Wiley Series in Nonlinear Science, 2008.
- [92] GRASSBERGER, P.; PROCACCIA, I. Characterization of strange attractors. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 50, p. 346–349, 1983. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.346>.
- [93] GRASSBERGER, P.; PROCACCIA, I. Measuring the strangeness of strange attractors. **Physica D: Nonlinear Phenomena**, v. 9, n. 1, p. 189–208, 1983. ISSN 0167-2789. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167278983902981>.
- [94] PLAXCO, K. W.; SIMONS, K. T.; BAKER, D. Contact order, transition state placement and the refolding rates of single domain proteins11edited by p. e. wright. **Journal of Molecular Biology**, v. 277, n. 4, p. 985–994, 1998. ISSN 0022-2836. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002228369891645X>.
- [95] OUYANG, Z.; LIANG, J. Predicting protein folding rates from geometric contact and amino acid sequence. **Protein science**, v. 17, p. 1256–1263, 2008. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2441995/>.
- [96] TORRE, J. García de la et al. Hydromic: prediction of hydrodynamic properties of rigid macromolecular structures obtained from electron microscopy images. **European Biophysics Journal**, v. 30, n. 6, p. 457–462, 2001. ISSN 1432-1017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s002490100176>.
- [97] ALIM, K.; FREY, E. Shapes of semiflexible polymer rings. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 99, p. 198102, 2007. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.198102>.
- [98] BLAVATSKA, V.; JANKE, W. Shape anisotropy of polymers in disordered environment. **The Journal of Chemical Physics**, v. 133, n. 18, p. 184903, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3501368>.
- [99] KUHN, W. über die gestalt fadenförmiger moleküle in lösungen. **Kolloid-Zeitschrift**, v. 68, n. 1, p. 2–15, 1934. ISSN 1435-1536. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01451681>.
- [100] SOLC, K. Shape of a random-flight chain. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, n. 1, p. 335–344, 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1675527>.
- [101] ARONOVITZ, J.; NELSON, D. Universal features of polymer shapes. **Journal de Physique**, v. 47, n. 9, p. 1445–1456, 1986. Disponível em: <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00210339>.

- [102] DIEHL, H. W.; EISENRIEGLER, E. Universal shape ratios for open and closed random walks: exact results for all  $d$ . **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 22, n. 3, p. L87–L91, feb 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0305-4470/22/3/005>.
- [103] CANNON, J. W.; ARONOVITZ, J. A.; GOLDBART, P. Equilibrium distribution of shapes for linear and star macromolecules. **J. Phys. I France**, v. 1, n. 5, p. 629–645, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/jp1:1991159>.
- [104] HABER, C.; RUIZ, S. A.; WIRTZ, D. Shape anisotropy of a single random-walk polymer. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Academy of Sciences, v. 97, n. 20, p. 10792–10795, 2000. ISSN 0027-8424. Disponível em: <https://www.pnas.org/content/97/20/10792>.
- [105] MAIER, B.; RÄDLER, J. O. Shape of self-avoiding walks in two dimensions. **Macromolecules**, v. 34, n. 16, p. 5723–5724, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma002005m>.
- [106] RAWDON, E. J. et al. Effect of knotting on the shape of polymers. **Macromolecules**, v. 41, n. 21, p. 8281–8287, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma801389c>.
- [107] GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. **Classical Mechanics**. New York: Addison Wesley, 2002. (3. ed.). ISBN 9780201657029.
- [108] THORNTON, S.; MARION, J. **Classical Dynamics of Particles and Systems**. Belmont, CA: Brooks/Cole, 2004. (5. ed.). ISBN 9780534408961.
- [109] MOLISANA, M. Inertia tensor and size of a polymer chain. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 30, n. 11, p. 3867–3882, jun 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0305-4470/30/11/016>.
- [110] YU, Y. B.; WANG, W. Determinant of the inertial tensor and rotational entropy of random polymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 36, p. 7676–7680, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp984711j>.
- [111] RUDNICK, J.; GASPARI, G. The asphericity of random walks. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 19, n. 4, p. L191–L193, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0305-4470/19/4/004>.
- [112] PACI, E. et al. Transition state contact orders correlate with protein folding rates. **Journal of Molecular Biology**, v. 352, n. 3, p. 495–500, 2005. ISSN 0022-2836. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022283605008065>.
- [113] GALZITSKAYA, O. V. et al. More compact protein globules exhibit slower folding rates. **Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics**, v. 70, n. 2, p. 329–332, 2008. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/prot.21619>.
- [114] FIGUEIRÊDO, P. H. et al. The role of stochasticity on compactness of the native state of protein peptide backbone. **The Journal of Chemical Physics**, v. 133, n. 8, p. 085102, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3481485>.

- [115]TANG, C. Simple models of the protein folding problem. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 288, n. 1, p. 31–48, 2000. ISSN 0378-4371. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437100004131>.
- [116]ZHANG, J. et al. Origin of scaling behavior of protein packing density: A sequential monte carlo study of compact long chain polymers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 13, p. 6102–6109, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1554395>.
- [117]BROGLIA, R. A.; TIANA, G.; PROVASI, D. Simple models of protein folding and of non-conventional drug design. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 16, n. 6, p. R111–R144, jan 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/6/r02>.
- [118]DOKHOLYAN, N. V. et al. Discrete molecular dynamics studies of the folding of a protein-like model. **Folding and Design**, v. 3, n. 6, p. 577 – 587, 1998. ISSN 1359-0278. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359027898000728>.
- [119]LANDAU, L. et al. **Theory of Elasticity**. Reprint 2012. New York: Elsevier Science, 1986. (Course of theoretical physics). ISBN 978-0-7506-2633-0.
- [120]SCHÖBL, S. et al. Persistence-length renormalization of polymers in a crowded environment of hard disks. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 113, p. 238302, 2014. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.238302>.
- [121]GNOME. **Gedit**. Disponível em: <https://wiki.gnome.org/Apps/Gedit>.
- [122]CANONICAL. **Ubuntu**. Disponível em: <https://ubuntu.com/>.
- [123]PYTHON. Disponível em: <https://www.python.org/>.
- [124]Grace Development Team. **Grace**. Disponível em: <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>.
- [125]RStudio, Inc. **RStudio**. Disponível em: <https://www.rstudio.com/>.
- [126]MASSEY, F. J. The kolmogorov-smirnov test for goodness of fit. **Journal of the American Statistical Association**, American Statistical Association, Taylor & Francis, Ltd., v. 46, n. 253, p. 68–78, 1951. ISSN 01621459. Disponível em: <http://www.jstor.org/stable/2280095>.
- [127]CONOVER, W. J. **Practical nonparametric statistics**. Third edition. New York: Wiley & Sons, 1971. ISBN 978-0471160687.
- [128]Avellaneda B. David R. **Estudo de propriedades físicas e estruturais de cadeias lineares poliméricas a partir do modelo de caminhadas auto-excludentes em duas e três dimensões**. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) — Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2016.
- [129]BAKER, G.; GOLLUB, J. **Chaotic Dynamics: An Introduction**. New York: Cambridge University Press, 1996. (2. ed.). ISBN 9780521476850.

[130] REIF, F. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**. Reprint. Illinois: Waveland Press, 2009. ISBN 1-57766-612-7.

[131] REICHL, L. E. **A Modern Course in Statistical Physics, 4th revised and updated edition**. 4 ed.. ed. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. ISBN 9783527690497.

[132] PINCUS, P. Excluded volume effects and stretched polymer chains. **Macromolecules**, v. 9, n. 3, p. 386–388, 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma60051a002>.

[133] HSU, H.-P.; PAUL, W.; BINDER, K. Standard definitions of persistence length do not describe the local “intrinsic” stiffness of real polymer chains. **Macromolecules**, v. 43, n. 6, p. 3094–3102, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma902715e>.



# APÊNDICE A

## Cadeias aleatórias.

Como foi dito durante a revisão teórica desta tese, uma cadeia aleatória pode ser definida como a trajetória que descreve uma caminhada aleatória que por sua vez é dada por uma partícula sofrendo deslocamentos sucessivos em alguma direção ao azar. Sendo que, cada deslocamento pode ou não depender de seus deslocamentos anteriores e assim gerar uma *cadeia ideal* e conseqüentemente um comportamento Gaussiano ou gerar uma *cadeia real* com um comportamento não Gaussiano na qual é levada em conta o volume excluído.

Neste capítulo consideramos as cadeias ideais, nas quais, as interações entre monômeros não são levadas em conta, mesmo que elas se aproximem umas das outras no espaço. É claro que esta situação não é completamente cumprida para cadeias reais, mas existem vários tipos de sistemas poliméricos com cadeias quase ideais, além de levar à construção do modelo para polímeros reais e dos expoentes de Flory correspondentes.

### A.1 Caminhadas aleatórias e comportamento gaussiano.

Consideremos um caminhante aleatório unidimensional de  $N$  passos de tamanho  $b$  iniciando em  $x = 0$  [38, 130]. Dos  $N$  passos,  $n$  podem ser dados a direita, e conseqüentemente  $N - n$  serão a esquerda. A posição final do caminhante  $x$  sera então:

$$x = bn - b(N - n) = b(2n - N). \quad (\text{A.1})$$

Se  $p$  é a probabilidade do passo ser a direita, a probabilidade de que seja a esquerda será  $q = 1 - p$ . A probabilidade de uma sequência de  $n$  passos a direita e  $N - n$  passos a esquerda será a multiplicação da probabilidade em cada passo da sequência, por exemplo:

$$\underbrace{p \cdot p \cdots p}_{\text{fator } n} \cdot \underbrace{q \cdot q \cdots q}_{\text{fator } N-n} = p^n q^{N-n}, \quad (\text{A.2})$$

onde se à ordenado a sequência. Mas há maneiras diferentes de se tomar  $N$  passos de modo que  $n$  sejam a direita e  $N - n$  à esquerda. De fato, o número de possibilidades distintas é dada pela combinatória

$$C_N^n = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (\text{A.3})$$

A probabilidade  $P_n$  de obter  $n$  passos (de um total de  $N$  passos) a direita (ou esquerda) em qualquer ordem, é obtido pela multiplicação da probabilidade desta sequência dada na Equação (A.2) e o número de possíveis sequências dada na Equação (A.3), tornando-se:

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (\text{A.4})$$

A função de probabilidade da Equação (A.4) é conhecida como distribuição binomial, dado que a Equação (A.2) representa um termo típico encontrado na expansão de  $(p + q)^N$  pelo teorema binomial, dado por

$$(p + q)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (\text{A.5})$$

Para verificar que a Equação A.4 satisfaz a definição de função de probabilidade,

$$\sum_{n=0}^N P_n = 1,$$

tomamos o teorema binomial da Equação (A.5) junto com  $q = 1 - p$ , mostrando que

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} &= (p+q)^N \\ &= 1^N = 1. \end{aligned}$$

Para obter o primeiro momento da distribuição de  $n$  ou média esperada de  $n$ , que responde a pergunta de quantos passos em promédio o caminhante da a direita (ou esquerda), tomemos

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_n = \sum_{n=0}^N n \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}, \quad (\text{A.6})$$

note que,

$$np^n = p \frac{\partial}{\partial p} (p^n),$$

desta maneira a Equação (A.6) pode ser rescrita como

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N n \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} &= \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \left( p \frac{\partial}{\partial p} (p^n) \right) q^{N-n} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} \left( \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \right) \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \\ &= pN (p+q)^{N-1}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

No caso geral em que  $p + q = 1$  e usando a Equação (A.7), o primeiro momento é simplesmente

$$\langle n \rangle = Np. \quad (\text{A.8})$$

Dado que  $p$  é a probabilidade de dar um passo a direita, o número médio de passos a direita depois de uma caminhada de  $N$  passos é simplesmente  $Np$ . De forma análoga, o número médio de passos a esquerda será então

$$\langle (N-n) \rangle = Nq. \quad (\text{A.9})$$

Note que se adiciona corretamente o número total de passos:

$$\langle n \rangle + \langle (N - n) \rangle = N(p + q) = N.$$

consequentemente a posição média final  $\langle x \rangle$ ; a Equação (A.1) pode-se reescrever em função das médias como

$$\langle x \rangle = \langle (nb - (N - n)b) \rangle = b(\langle n \rangle - \langle (N - n) \rangle) = Nb(p - q). \quad (\text{A.10})$$

Se  $p = q$  a posição média final será

$$\langle x \rangle = 0, \quad (\text{A.11})$$

e de fato, pois há uma simetria completa entre as direções direita e esquerda.

O segundo momento da distribuição de  $n$  ou variância quadrática média,  $\langle (\Delta n)^2 \rangle$  é obtida usando:

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle \equiv \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2, \quad (\text{A.12})$$

onde  $\langle n \rangle$  é dado pela Equação (A.8). Para computar  $\langle n^2 \rangle$  usamos

$$\langle n^2 \rangle = \sum_{n=0}^N n^2 P_n = \sum_{n=0}^N n^2 \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}, \quad (\text{A.13})$$

do mesmo modo na obtenção do primeiro momento temos que,

$$n^2 p^n = n \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right) (p^n) = \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p^n),$$

desta maneira a Equação (A.13) pode ser rescrita como

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=0}^N n^2 \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} &= \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 p^n q^{N-n} \\
 &= \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \\
 &= \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p+q)^N \\
 &= \left( p \frac{\partial}{\partial p} \right) [pN(p+q)^{N-1}] \\
 &= p [N(p+q)^{N-1} + pN(N-1)(p+q)^{N-2}].
 \end{aligned} \tag{A.14}$$

Tomando  $p+q=1$ , a Equação (A.14) se simplifica a

$$\begin{aligned}
 \langle n^2 \rangle &= p [N + pN(N-1)] \\
 &= Np [1 + pN - p] \\
 &= (Np)^2 + Npq \\
 &= \langle n \rangle^2 + Npq.
 \end{aligned} \tag{A.15}$$

A variância quadrática média, Equação (A.12), dada pela diferencia entre as Equações (A.15) e (A.8) ao quadrado resulta

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = Npq. \tag{A.16}$$

O desvio padrão, dado por  $\sqrt{\langle \Delta n^2 \rangle}$ , é uma medida da amplitude da distribuição de  $n$ . Note-se que ambos,  $\langle n \rangle$  e  $\langle \Delta n^2 \rangle$  aumentam linearmente com  $N$ . Portanto, a amplitude relativa,  $\sqrt{\langle \Delta n^2 \rangle} / \langle n \rangle$ , diminui com o aumento  $N$  como  $\sqrt{N}$ .

Transladando as médias estatísticas do número de passos  $n$  para a posição final  $x$ , a partir

da Equação (A.1), pode-se calcular a dispersão de  $x$ , ou a dispersão do deslocamento:

$$\begin{aligned}\Delta x &= x - \langle x \rangle = b(2n - N) - b(2\langle n \rangle - N) \\ &= 2b(n - \langle n \rangle) \\ &= 2b(\Delta n),\end{aligned}$$

consequentemente:

$$(\Delta x)^2 = 4b^2(\Delta n)^2.$$

Tomando os valores médios junto com o resultado da equação (A.16),

$$\begin{aligned}\langle (\Delta x)^2 \rangle &= 4b^2 \langle (\Delta n)^2 \rangle \\ &= 4b^2 N p q\end{aligned}$$

Se  $p = q = 1/2$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = N b^2. \quad (\text{A.17})$$

De forma análoga ao apresentado na Equação (2.17) para ser expressado em função do expoente de Flory  $\nu$ :

$$x = bN^\nu \quad \text{com} \quad \nu = 1/2. \quad (\text{A.18})$$

## A.2 Distribuição de probabilidade $\mathbf{P}(\mathbf{N}, \mathbf{r})$ .

Para obter a distribuição de probabilidade da posição da partícula exploramos a probabilidade  $P_n = 2^{-N} C_N^n$  de ter  $n$  passos a direita [38]. Para prever o comportamento para grandes valores de  $N$  (quando  $N \gg n$ ) usamos a aproximação de Stirling:  $\ln x! \cong x \ln(x) - x$ :

$$\begin{aligned}\ln P_n &= -N \ln 2 + N \ln(N) - N - n \ln(n) - n - (N - n) \ln(N - n) - (N - n) \\ &= -N \ln 2 + N \ln(N) - n \ln(n) - (N - n) \ln(N - n)\end{aligned}$$

com  $n = (N + (x/b))/2$  da Equação (A.1):

$$\begin{aligned}\ln P(N, x) &= -N \ln 2 + N \ln(N) - \frac{1}{2} \left(N + \frac{x}{b}\right) \ln \left(\frac{1}{2} \left(N + \frac{x}{b}\right)\right) - \frac{1}{2} \left(N - \frac{x}{b}\right) \ln \left(\frac{1}{2} \left(N - \frac{x}{b}\right)\right) \\ &= \ln N - \frac{1}{2} \left(N + \frac{x}{b}\right) \ln \left(N + \frac{x}{b}\right) - \frac{1}{2} \left(N - \frac{x}{b}\right) \ln \left(N - \frac{x}{b}\right) \\ &= -\frac{N}{2} \left[ \left(1 + \frac{x}{Nb}\right) \ln \left(1 + \frac{x}{Nb}\right) + \left(1 - \frac{x}{Nb}\right) \ln \left(1 - \frac{x}{Nb}\right) \right]\end{aligned}$$

usando a expansão de Taylor até a segunda ordem em  $x/(Nb)$ , isto porque  $P(N, x)$  é quase zero para  $N \gg$ , temos

$$\ln P(N, x) \cong -\frac{N}{2} \left(\frac{x}{nb}\right)^2 = -\frac{x^2}{2Nb^2}.$$

Por fim, usando condições de normalização (para mais detalhe ver [130]) obtemos a probabilidade de encontrar o caminhante entre  $x$  e  $x + dx$  em função de  $N$ , cujo comportamento é dado por uma **Distribuição Normal** ou **Distribuição Gaussiana**,

$$P(N, x) = (2\pi Nb^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2Nb^2}\right), \quad (\text{A.19})$$

cujo primeiro e segundo momentos foram dados nas Equações (A.11) e (A.17).

Ao mudar de dimensão e considerar um caminhante numa rede bidimensional quadrada que se estende em direções  $x$  e  $y$ , o caminhante pode escolher cada passo de forma aleatória com igual probabilidade ( $p = 1/4$ ). Como o volume excluído não é levado em conta, o caminhante pode visitar um sitio na rede que já foi visitado e gerar cadeias como a apresentada na Figura 2(b) (sistema com propriedades Markovianas).

De igual forma ao caso unidimensional, o deslocamento do caminhante é dado por:

$$\Delta \mathbf{r}_i = [\Delta x_i, \Delta y_i],$$

cuja média depois de completar  $N$  passos [38, 130], com  $N \gg$ , é

$$\langle \mathbf{r} \rangle = 0,$$

consequentemente

$$\begin{aligned}\langle(\Delta x)^2\rangle &= \frac{Nb^2}{2} \\ \langle(\Delta y)^2\rangle &= \frac{Nb^2}{2},\end{aligned}$$

por tanto,

$$\langle(\Delta \mathbf{r})^2\rangle = Nb^2.$$

De novo temos uma equação da forma:

$$\langle\Delta \mathbf{r}\rangle = \mathbf{r} = bN^\nu \quad \text{com} \quad \nu = 1/2 \quad (\text{A.20})$$

A distribuição de probabilidade da posição da partícula,  $P(\mathbf{r}) = P(\mathbf{x}) \cdot P(\mathbf{y})$  para uma rede quadrada de média zero e variância  $Nb^2/2$  é dada por:

$$P(N, \mathbf{r}) = (\pi Nb^2)^{-1} \exp\left(-\frac{(\mathbf{r} - \langle\mathbf{r}\rangle)^2}{Nb^2}\right). \quad (\text{A.21})$$

Da mesma maneira, para um caminhante sujeito a uma rede tridimensional cúbica que se difunde em direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , a distribuição de probabilidade  $P(\mathbf{r}) = P(\mathbf{x})P(\mathbf{y})P(\mathbf{z})$  com média zero e variância  $Nb^2/3$  é dada por:

$$P(N, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\pi Nb^2}{3}\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3(\mathbf{r} - \langle\mathbf{r}\rangle)^2}{2Nb^2}\right). \quad (\text{A.22})$$

# APÊNDICE B

## Teoria de Flory para polímeros num bom solvente

### B.1 Expoente de Flory $\nu$ .

O volume excluído desempenha um papel muito importante na hora de definir a distribuição dos tamanhos da cadeia aleatória e conseqüentemente as dimensões da mesma, tais como a distância extremo a extremo e o raio de giração [37]. Para observar isto, em primeiro lugar, usemos uma distribuição de probabilidade para o caso tridimensional dado na Equação (A.22) onde não existe o volume excluído e calculemos a entropia do sistema, dada pela multiplicação entre a constante de Boltzmann  $k_B$  e o logaritmo natural da distribuição de probabilidade  $P(N, \mathbf{R})$ :

$$S(N, \mathbf{R}) = k_B \ln P(N, \mathbf{R}) = k_B \ln \left[ \left( \frac{2\pi N b^2}{3} \right)^{-3/2} \exp \left( -\frac{3\mathbf{R}^2}{2N b^2} \right) \right] \quad (\text{B.1})$$

$$S(N, \mathbf{R}) = \text{cte} - \frac{3k_B \mathbf{R}^2}{2N b^2}.$$

A partir daí podemos obter a energia livre de Helmholtz  $F(N, \mathbf{R})$  [37, 131], dado pela contribuição da energia interna menos a multiplicação entre a temperatura absoluta do sistema,  $T$ , e sua entropia. Note-se que a contribuição de energia interna  $U(N, \mathbf{R})$  não depende da configuração da cadeia (além de que a cadeia não apresenta interações de longo alcance), daí que seja independente do vetor  $\mathbf{R}$  (os monômeros da cadeia ideal não têm energia de interação), assim a

energia livre de Helmholtz torna-se:

$$F(N, \mathbf{R}) = U(N, \mathbf{R}) - TS(N, \mathbf{R}) = -TS(N, \mathbf{R})$$

$$F(N, \mathbf{R}) = \frac{3k_B T \mathbf{R}^2}{2Nb^2} + F(N, 0)$$

ou:

$$F(N, \mathbf{R}) \approx \frac{3k_B T \mathbf{R}^2}{2Nb^2} + cte. \quad (\text{B.2})$$

O número de conformações diminui com o aumento do vetor extremo a extremo, o que leva a uma diminuição na entropia da cadeia ideal e o incremento de sua energia livre, a qual, aumenta quadraticamente com a magnitude do vector  $\mathbf{R}$ .

Ao considerar a interação entre cada um dos elos da cadeia, de modo que o volume excluído ( $\nu$ ) atue, portanto, a conformação da cadeia é determinada por um balanço efetivo da energia de repulsão e atração entre os monômeros que preenchem a cadeia. Isto foi modelado na teoria de Flory [2, 37], a qual faz estimativas entre a energia interna e contribuições entrópicas para a energia livre do sistema.

Tomemos um polímero “inchado” com  $N$  monômeros e cujo tamanho do vetor extremo a extremo é  $\mathbf{R} > \mathbf{R}_{ee} = bN^{1/2}$ . A teoria de Flory pressupõe que os monômeros não correlacionados são uniformemente distribuídos dentro do volume  $\mathbf{R}^3$ . A probabilidade de que um segundo monômero apareça dentro do volume excluído de um determinado monômero, será o produto do volume excluído e a densidade de monômeros no volume preenchido da cadeia,  $N/\mathbf{R}^3$ . O custo energético de serem excluídos deste volume (a energia de interação com volume excluído) é  $k_B T$  por exclusão, quer dizer,  $k_B T \nu N/\mathbf{R}^3$  por monômero. Para todos os monômeros da cadeia, esta energia é  $N$  vezes maior[37], escrito matematicamente:

$$F(N, \mathbf{R}) \approx k_B T \nu \frac{N^2}{\mathbf{R}^3}. \quad (\text{B.3})$$

De modo que, o sistema tem uma energia livre total igual a soma da energia livre da cadeia real

da Equação (B.2) com a energia da cadeia com volume excluído da Equação (B.3):

$$F(N, \mathbf{R}) = F_{\text{real}} + F_{\text{ideal}} \approx k_B T \left( \nu \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right). \quad (\text{B.4})$$

Minimizando a energia livre da cadeia,  $\partial F / \partial R = 0$ , para otimizar o tamanho da cadeia real

$$\frac{\partial F}{\partial R} = k_B T \left( -3 \nu \frac{N^2}{R^4} + 2 \frac{R}{Nb^2} \right) = 0, \quad (\text{B.5})$$

onde obtemos duas forças opostas: uma elástica que tende ao colapso e outra de exclusão que tende a uma configuração em que a cadeia fica esticada. Usando a aproximação de monômeros esféricos de Kuhn,  $\nu \approx b^3$  temos:

$$R \approx bN^{3/5}. \quad (\text{B.6})$$

Desta forma, para cadeias reais, pode-se escrever em forma do expoente de Flory ( $\nu$ ), o qual descreve a dimensão das cadeias aleatórias.

$$R = bN^\nu \quad \nu = 3/5 = 0,60. \quad (\text{B.7})$$

O expoente  $\nu = 3/5$  para o caso real é maior que  $\nu = 1/2$  para o caso ideal, isto quer dizer que a repulsão entre monômeros tende a produzir cadeias aleatórias (configurações de polímeros) menos compactos do que o previsto pela aproximação Gaussiana.

O modelo de Flory pode ser estendido para uma dimensão geral  $d$  [39, 58]. Onde, a entropia dada pela Equação (B.1) é independente de  $d$ , mas a Equação (B.3) que envolve o termo de volume excluído e que é proporcional à energia de repulsão entre os monômeros  $\nu(N^2/R^3)$ , pode-se substituir por  $\nu(N^2/R^d)$ , onde  $R^d$  é o volume ocupado pela cadeia. De novo, por minimização da energia, o expoente  $\nu$  é dado por:

$$\nu = \frac{3}{d+2} \quad \text{para } d \leq 4. \quad (\text{B.8})$$

## B.2 Deformação das cadeias.

Um conceito importante no tratamento de perturbações na estrutura da cadeia polimérica é o de um *blob* (bolhas) [37, 132]. Ele descreve uma escala de comprimento abaixo da qual a cadeia polimérica pode ser considerada não perturbada por outras forças ou efeitos, sejam eles efeitos de volume excluídos, interações de superfície ou forças externas de tensão ou compressão. Como toda a cadeia está em um banho termal, em alguma escala de comprimento, a energia térmica se torna a influência primordial e, portanto, em escalas de comprimento abaixo disso, o polímero exibe um comportamento ideal.

Considere uma cadeia polimérica de  $N$  passos de comprimento  $b$ , a distância característica da cadeia num estado não perturbado (sem força externa aplicada) é dada por:

$$R = bN^\nu.$$

Dado que os polímeros podem comportar-se como fractais aleatórios, ou seja, com propriedades auto-afins e similaridade estatística, subseções das cadeias de tamanho  $r$  contendo  $n$  monômeros possuíram um tamanho característico igual a

$$r = bn^\nu.$$

Se uma força externa de magnitude  $f$  é aplicada em ambos extremos da cadeia, esta será esticada como é ilustrado na Figura 59. À cadeia polimérica pode-se dividir em blobs de tamanho  $\xi$ , cada uma com  $g$  monômeros. O tamanho do blob é dado por [37]:

$$\xi = bg^\nu. \tag{B.9}$$

Dado que cada cadeia é um arranjo de blobs baixo tensão, a distância característica  $R_f$  num estado estendido é o produto do tamanho do blob baixo tensão  $\xi$  e o número desses blobs  $N/g$

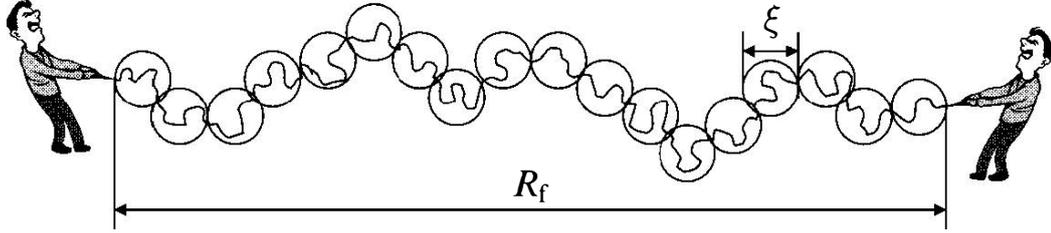


Figura 59: Figura ilustrativa da cadeia sendo dividida em blobs de tamanho  $\xi$ . A cadeia é esticada até uma distância  $R_f$  aplicando uma força  $f$  em cada um de seus extremos. (Figura retirada e adaptada de [37]).

por cadeia:

$$R_f = \xi \frac{N}{g} \approx \frac{Nb^{1/\nu}}{\xi^{1-\nu}} \approx \left( \frac{R}{\xi^{1-\nu}} \right)^{\frac{1}{\nu}}. \quad (\text{B.10})$$

Estas equações podem ser resolvidas para o tamanho dos blobs baixo tensão em termos do tamanho normal ( $R$ ) e tamanho esticado ( $R_f$ ) das cadeias:

$$\xi \approx \left( \frac{R}{R_f^\nu} \right)^{\frac{1}{(1-\nu)}}. \quad (\text{B.11})$$

O custo de energia livre para esticar as cadeias é da ordem de  $k_B T$  por blob (isto como uma consequência do teorema da equipartição [37, 130].), assim, de forma análoga à Equação (B.3) temos:

$$F(N, R_f) \approx k_B T \frac{N}{g} \approx k_B T \frac{R_f}{\xi} \approx k_B T \left( \frac{R_f}{R} \right)^{\frac{1}{(1-\nu)}}. \quad (\text{B.12})$$

Se considerarmos a força necessária para esticar a cadeia polimérica até uma distância característica  $R$ , será:

$$f = \frac{\partial F(N, R_f)}{\partial R_f} = \frac{k_B T}{\xi}, \quad (\text{B.13})$$

vemos que o blob define uma escala de comprimento sobre a qual a energia elástica é  $\approx k_B T$ . Isto é, sob uma força externa, o polímero não será perturbado em escalas de comprimento menores do que aquelas para as quais as forças térmicas correspondentes são  $k_B T$  ou maiores.

A Equação (B.12) pode ser reescrita de forma geral, com  $\delta = (1 - \nu)^{-1}$ , para expressar o custo de energia livre do alongamento de uma cadeia de seu tamanho original  $bN^\nu$  até uma

distância característica  $R$ :

$$F \approx k_B T \left( \frac{R}{bN\nu} \right)^\delta. \quad (\text{B.14})$$

## APÊNDICE C

### Flexibilidade das cadeias poliméricas

Uma das características mais básicas de todas as macromoléculas incluídas as cadeias poliméricas é sua flexibilidade [57], as quais, dependendo desta, podem adotar diferentes conformações, bem estejam em estado puro ou numa dissolução; se a flexibilidade é alta, a cadeia poderá ter grandes mudanças de direção numa *distância de poucos enlaces*. Pelo contrário, se a flexibilidade é baixa, a cadeia será mais rígida e tenderá, no limite, a comporta-se como uma vara dura ou como uma cadeia semi-rígida se a flexibilidade é média.

Uma quantidade relacionada com o grau de flexibilidade é o comprimento de persistência  $l_p$ , o qual pode-se definir, aproximadamente, como o comprimento máximo médio em que a cadeia permanece reta (também está relacionado com o segmento de Kuhn como  $b = 2l_p$ , [37]), a distâncias maiores, as “flutuações” da cadeia com ela mesma ou com o entorno, destroem a memória das direções nesta. Assim, os polímeros não são completamente flexíveis, a fim de dobrá-os se requiere uma energia, e que como máximo, o polímero pode ser dobrado até um comprimento igual ao de persistência.

Para analisar a correlação entre os monômeros da cadeia, a qual está relacionada com sua flexibilidade, consideremos uma cadeia semi-rígida a qual pode ser modelada com a rotação livre da mesma tomando em conta algumas restrições como fixar o ângulo de ligação entre dois elos consecutivos,  $\theta_b$  (ver Figura 60a) e considerar o ângulo entre os vetores de ligação adjacentes com um valor perto de zero. Desta forma, a correlação de orientação de uma ligação  $i$  com uma

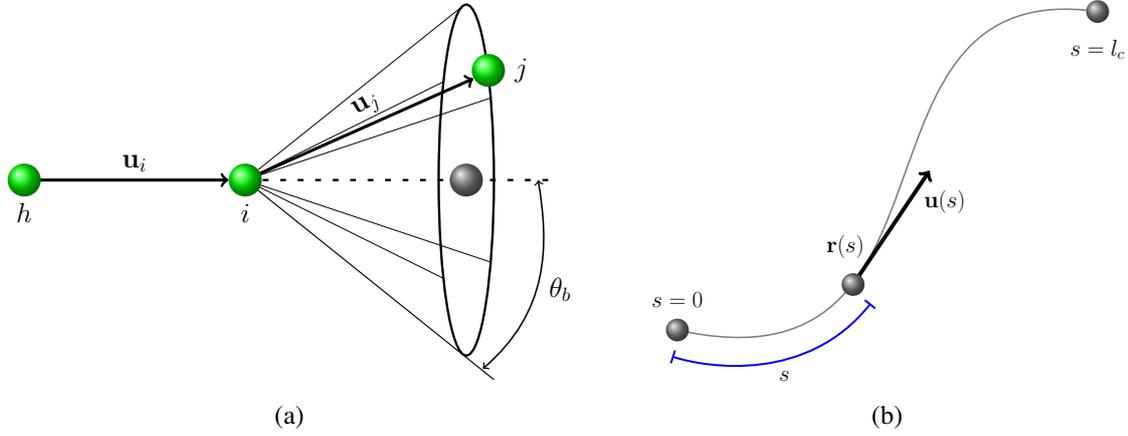


Figura 60: Representação da cadeia com a propriedade de flexibilidade. (a) Vetores de enlace  $\mathbf{u}_i$  com um ângulo de enlace fixo entre dois monômeros consecutivos. (b) Conformação da cadeia especificando  $\mathbf{r}(s)$  e o vetor unitário  $\mathbf{u}(s)$ .

ligação  $j$  da cadeia é dado por [38]:

$$\langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j \rangle = \cos^{|i-j|} \theta_b, \quad (\text{C.1})$$

com  $\mathbf{u}_i$  como o vetor paralelo à  $i$ -ésima ligação da cadeia. Agora, tomando o limite quando  $\theta_b \ll 1$ , a correlação entre  $\mathbf{u}$  e  $\mathbf{u}'$  para dois pontos separados uma distância  $l = b|i - j|$  ao longo do contorno da cadeia é dado por:

$$\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}' \rangle = \left( 1 - \frac{\theta_b^2}{2} \right)^{l/b}, \quad (\text{C.2})$$

se tomamos  $l_p = 2b/\theta_b^2$  junto com  $(1 + bx)^{1/b} \rightarrow e^x$  quando o limite de  $(b \rightarrow 0)$  e usando  $x = -1/l_p$  temos que:

$$\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}' \rangle = [(1 - (b/l_p))^{1/b}]^l = \exp(-l/l_p). \quad (\text{C.3})$$

No limite do contorno da cadeia, sua conformação não é um zig-zag, é uma curva suave como a descrita na Figura 60b. A variável contínua  $\mathbf{r}(s)$  descreve a conformação, onde  $s$  é medida ao longo do contorno da cadeia ( $0 < s < l_c$ ). O vetor tangencial  $\mathbf{u}(s)$  em unidades de comprimento  $s$ , é dado por:

$$\mathbf{u}(s) = \frac{\partial \mathbf{r}(s)}{\partial s}$$

e representa a orientação local do segmento da cadeia semi-rígida, assim usando a Equação (C.3) podemos obter a função de correlação entre  $\mathbf{u}(s)$  e  $\mathbf{u}(s')$  de dois segmentos,  $s$  e  $s'$  em função do comprimento de persistência,

$$c(s, s') = \langle \mathbf{u}(s) \cdot \mathbf{u}(s') \rangle = \exp(-|s - s'|/l_p). \quad (\text{C.4})$$

A correlação direcional de dois segmentos de uma macromolécula, diminui exponencialmente com o crescimento do comprimento da cadeia, [57, 133], tal e como evidencia a Figura 61.

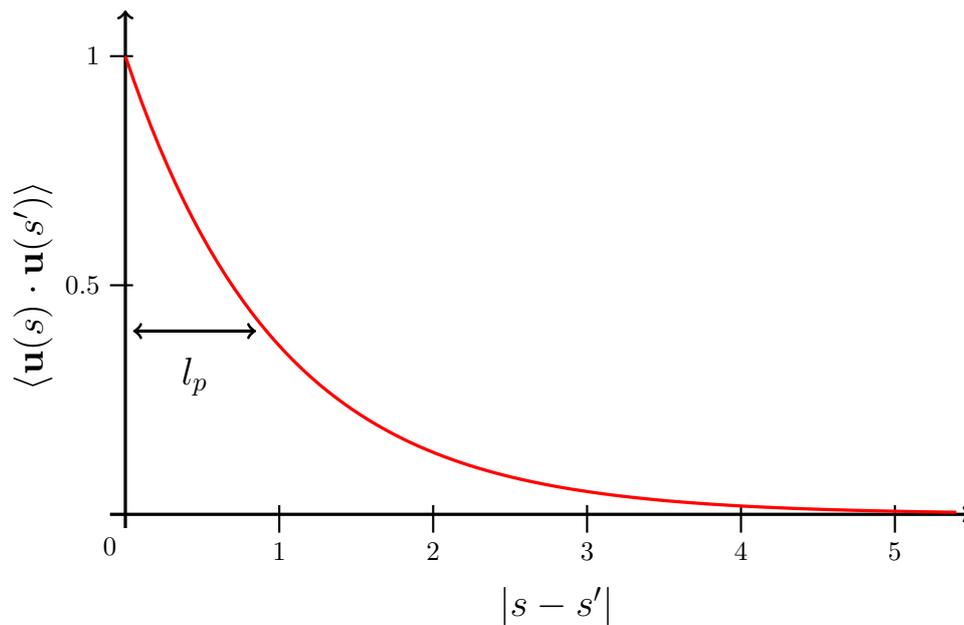


Figura 61: Correlação em função do comprimento da cadeia, onde a variação desta depende do comprimento de persistência  $l_p$ .

As características dos polímeros que forem descritas ao longo da Tese, como grau de polimerização, estrutura e arquitetura, estão todas fixadas durante a polimerização ou durante a criação da cadeia polimérica e não podem ser alteradas sem quebrar as ligações químicas covalentes. No entanto, após da polimerização, uma única macromolécula flexível ou cadeia polimérica, pode adotar muitas conformações diferentes, como já foi explicado com a dimensão e tamanho das cadeias. A configuração da estrutura espacial dos polímeros é determinada pelas localizações relativas de seus monômeros. Assim, uma conformação pode ser definida por um

conjunto de vectores de ligação entre átomos estruturais vizinhos e simulados por médio de caminhadas auto-excludentes. Desta forma, a conformação que adota um polímero depende de três características: flexibilidade da cadeia, interações entre os monômeros da cadeia e interações com seu entorno [37]. O fato de ajustar estas características faz com que as conformações estruturais das cadeias se alterem drasticamente, como foi observado anteriormente com as distâncias características e com o expoente de Flory.