



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

Pós-Graduação em Física Aplicada

**ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTRUTURAIS DE CADEIAS
LINEARES POLIMÉRICAS A PARTIR DO MODELO DE
CAMINHADAS AUTO-EXCLUDENTES EM DUAS E TRÊS DIMENSÕES**

David Roberto Avellaneda Bernal

Dissertação de Mestrado

Recife - PE

24 de fevereiro de 2016

Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

David Roberto Avellaneda Bernal

**ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTRUTURAIS DE CADEIAS
LINEARES POLIMÉRICAS A PARTIR DO MODELO DE
CAMINHADAS AUTO-EXCLUDENTES EM DUAS E TRÊS DIMENSÕES**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Enrique Ramayo González

**Recife - PE
24 de fevereiro de 2016**

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

**Estudo de propriedades físicas e estruturais de cadeias lineares poliméricas a partir do
modelo de caminhadas auto-excludentes em duas e três dimensões**

David Roberto Avellaneda Bernal

Dissertação julgada adequada para obtenção
do título de mestre em Física, defendida e
aprovada por unanimidade em 18/12/2015
pela Comissão Examinadora.

Orientador:

Prof. Dr. Ramón Enrique Ramayo González

Universidade Federal Rural de Pernambuco

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Pedro Hugo de Figueirêdo

Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Edvaldo Nogueira Junior

Universidade Federal da Paraíba

Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, a todos os meus amigos e familiares, 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, que alguns preferem chamar de Deus, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada, fechando um importante ciclo. À meus pais e meu irmão por seu apoio moral e que sempre acreditavam em mim o que serviu como um motor para chegar a ser a pessoa que sou agora. À Saralu por seu apoio incondicional e cheio de amor, que foi e será, sob qualquer circunstância, a sua família pela torcida em tempos de tensão. Agradeço também a todos os professores que me acompanharam durante minha pós-graduação na UFRPE, pois me inspiram a ser um profissional do mesmo tipo. À meu Orientador o professor Ramon Ramayo por me aceitar como seu orientando, pelo conhecimento transmitido e sua paciência nas correções e a dedicação para me orientar no desenvolvimento e culminação deste trabalho. Ao departamento de Física pela disponibilidade e pelo suporte dado, onde encontrei servidores que sempre brindaram sua ajuda quando foi necessário e colegas que viraram amigos, com os quais comparti ótimos momentos cheios de intelecto e risadas. A Iury Adones por sua amizade e bons conselhos além de seu gosto imemorial pela física e a programação que me ajudou na construção deste trabalho.

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.

“Os sábios são os que mais buscam a sabedoria. Os tolos pensam tê-la encontrado.”

Napoleão Bonaparte.

Resumo

Neste trabalho apresentamos um modelo de caminhada auto-excludente em duas e três dimensões com o propósito de simular cadeias poliméricas lineares que mergulham num bom solvente, a fim de investigar, de forma geral, as propriedades estruturais e termodinâmicas das cadeias, como o raio de giração, a dimensão fractal, a entropia e a energia livre das cadeias. Para isto teremos em conta certas considerações, como por exemplo que o raio de giração é um indicador da compacticidade da estrutura dos polímeros. Esta propriedade escala de acordo com uma lei de potência em relação a sua massa, assim foi encontrada a lei de potência que descreve o comportamento do raio de giração e a distância de extremo a extremo com o número de passos no processo de simulação. Além disso, propriedades mecânicas tais como a flexibilidade da cadeia estão relacionados com o raio de giração e a entropia. Dita entropia determina as propriedades elásticas de cadeias poliméricas, de modo que foram usados os conceitos de entropia do desordem e entropia da informação para fazer uma descrição termodinâmica do sistema.

As simulações foram feitas em duas e três dimensões com o fim de comparar os dados de estabilidade e flexibilidade das cadeias junto com a energia livre das mesmas, usando um modelo energético de interação já proposto na literatura e um novo modelo que nós propusemos que leva em conta apenas a flexibilidade da cadeia e conseqüentemente sua correlação, comparamos os resultados obtidos a partir do nosso modelo com resultados já existentes baseados no modelo de interação e com propriedades de polímeros reais, mostrando que o modelo tridimensional possui resultados mais eficientes e mais próximos da realidade biológica.

Palavras-chave: Caminhada auto-excludente, cadeias poliméricas lineares, distância extremo a extremo, expoente de Flory, radio de giração.

Abstract

This work presents a model of self-exclusive walk in two and three dimensions for the purpose of simulating linear polymer chains dipped in a good solvent, in order to investigate, in general, structural and thermodynamic properties of the chains, such as radius of gyration the fractal dimension, entropy and free energy of the chains. For this we will consider certain considerations, such as the radius of gyration is an indicator of the compactness of the polymer structure. This property range according to a power law with respect to their mass and was found to power law that describes the behavior of the radius of gyration and the extreme end away with the number of steps in the simulation process. In addition, mechanical properties such as flexibility of the chain are related to the radius of gyration and entropy. Said entropy determines the elastic properties of polymer chains, so we used the disorder entropy concepts and entropy information to make a thermodynamic description of the system.

The simulations were made at two and three dimensions in order to compare the stability data and flexibility of the chains with the energy thereof, using an energetic interaction model already proposed in the literature and a new model we proposed that takes into account only the flexibility of the chain, and consequently the correlation, comparing the results obtained from our model existing results already based on interaction model and actual properties of polymers, showing that the three-dimensional model has more effective results and closer to the biological reality.

Keywords: End-to-end distance, Flory exponent, linear polymer chains, radio of gyration, self-avoiding.

Sumário

1	Introdução	1
2	Marco Teórico	3
2.1	Polímeros	3
2.2	Leis de Potências	7
2.3	Cadeias Aleatórias	8
2.3.1	Caminhadas Aleatórias e Comportamento Gaussiano	8
2.3.2	Volume Excluído e Interação das Cadeias com seu Entorno	11
2.3.3	Caminhadas Auto-excludentes e Comportamento Não Gaussiano	15
2.3.4	Distância Extremo a Extremo e Raio de Giração	18
2.3.5	Dimensão da Cadeia Aleatória e Expoente de Flory	20
2.3.6	Flexibilidade das Cadeias Poliméricas	23
2.4	Dimensão Fractal	26
3	Modelagem das Cadeias Poliméricas Lineares num Bom Solvente	30
3.1	Modelo	31
3.1.1	Entropia Própria da Trajetória da Caminhada (S).	33
3.1.2	Entropia do Enrolamento da Caminhada (\mathcal{H}).	33
3.1.3	Energia de Interação com a Vizinhança (E).	34
3.1.4	Energia de Correlação (\mathcal{H}).	35
3.2	Resultados	37

3.3	Histogramas do Número de Passos, Distância Extremo a Extremo e Raio de Giração	38
3.4	Expoente de Flory e Dimensão Fractal	45
3.5	Elasticidade das Cadeias	50
3.6	Energia das Cadeias Poliméricas	52
4	Conclusões e Perspectivas	57
	Referências Bibliográficas	63

Lista de Figuras

2.1	Diferentes tipos de desenho da arquitetura de uma cadeia polimérica, onde cada bolinha representa os monômeros. (Figura retirada de [1]).	4
2.2	Figura ilustrativa da variação da configuração dependendo das alterações ambientais em que é exposto um polímero linear de comprimento $L \sim 10nm - 1m$ com $10^2 - 10^{10}$ monômeros de tamanho $b \sim 0.1nm$, R representa a distância medida desde os extremos da cadeia.	6
2.3	Caminhada aleatória bidimensional. (a) Possibilidade de movimentar-se um caminhante aleatório bidimensional numa rede quadrada. (b) Cadeia aleatória desenhada pela trajetora descrita por um CA de 92 passos numa rede quadrada bidimensional.	10
2.4	Representação esquemática do potencial de Lennard-Jones $U(r)$ dado na Equação (2.14) e que retrata as interações entre dois monômeros em uma solução (bolinhas azuis).	12
2.5	(a) Probabilidade relativa de encontrar um segundo monômero a uma distância r dado pelo fator de Boltzmann. (b) Função f -Mayer que determina o volume excluído em uma cadeia aleatória.	13
2.6	Representação do modelo de kuhn onde do lado esquerdo se apresenta uma cadeia com monômeros simétricos e do lado direito uma cadeia cilíndrica composta pelos segmentos de Kuhn de diâmetro d e comprimento b	14
2.7	Cadeia aleatória desenhada por um CAE de 92 passos numa rede quadrada bidimensional.	16

2.8	Caminhada auto-excludente tridimensional. (a) Passo de movimento de um passeio aleatório tridimensional numa rede cúbica. (b) Cadeia aleatória desenhada por um CAE de 50 passos numa rede tridimensional.	17
2.9	Trajetória de um caminhante bidimensional de N passos com comprimento de deslocamento b . (Figura retirada de [1]).	18
2.10	Cadeia linear de N passos de comprimento b . (a) Vetor extremo a extremo \mathbf{R} da cadeia. (b) Centro de massa \mathbf{r}_G e raio de giração \mathbf{R}_g . (Figura adaptada de [1]) . . .	19
2.11	Representação da cadeia com a propriedade de flexibilidade. (a) Vetores de enlace \mathbf{u}_i com um angulo de enlace fixo entre dois monômeros consecutivos. (b) Conformação da cadeia especificando $\mathbf{r}(s)$ e o vetor unitário $\mathbf{u}(s)$	24
2.12	Correlação em função do comprimento da cadeia, onde a variação desta depende do comprimento de persistência l_p	25
2.13	Cadeia aleatória com estrutura fractal de dimensão $\mathcal{D} = 2$. (Figura retirada de [2]) .	28
3.1	Modelo de rede para uma cadeia polimérica de 27 passos com volume excluído. As esferas de cor verde representam os monômeros do polímero e as esferas de cor azul representam as moléculas do solvente com que mantêm contato.	31
3.2	Cadeia ideal de 27 passos que mostra os os valores que toma a interação $\Delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, onde adota os valores: 1, para os sítios adjuntos mas não adjacentes (cor azul) e 0 para o caso contrario.	35
3.3	Cadeia de 4 passos que mostra a obtenção do valor da função peso ε_i usado para computar a energia de correlação. (a) Cadeia linear sem desviação com seu respectivo peso por passo igual a (1). (b) cadeia com desviações mistas, onde mostra que, quando a direção muda e adquire um peso igual a (-1) , como é o caso dos passos 2 e 4.	36
3.4	Trajetória de uma cadeia polimérica lineal de 27 passos gerada pela simulação feita em Python.	37
3.5	Histogramas normalizados do número de Passos N com seu correspondente ajuste. Comportamento obtido para (a) 50 mil cadeias aleatórias em $2D$ e (b) 25 mil cadeias aleatórias em $3D$	39

3.6	Representação da distribuição do peso molecular para um polímero típico. (Figura modificada de [3].)	39
3.7	Histogramas normalizados da distância extremo a extremo \mathbf{R}_F com seu correspondente ajuste. Comportamento obtido para (a) 50 mil cadeias aleatórias em $2D$ e (b) 25 mil cadeias aleatórias em $3D$. Na parte superior direita se mostra a forma da distribuição descrita por Cloizeaux para as cadeias poliméricas.	42
3.8	Histogramas normalizados do raio de giração \mathbf{R}_g com seu correspondente ajuste. Comportamento obtido para (a) 50 mil cadeias aleatórias em $2D$ e (b) 25 mil cadeias aleatórias em $3D$	42
3.9	Cadeias poliméricas lineares reais de Poly(2-vinylpyridine) num meio líquido, imagem capturada usando uma microscopia de força atômica. (Figura retirada de [4]).	45
3.10	Representação em escala log-log da distância extremo a extremo (\mathbf{R}_F) em função do Número de passos (N) geradas para (a) o caso bidimensional e (b) o caso tridimensional.	46
3.11	Representação em escala log-log do raio de giração (\mathbf{R}_g) em função do Número de passos (N) geradas para (a) o caso bidimensional e (b) o caso tridimensional.	46
3.12	Amoldamento do caminho gerado por um CAE considerando que cada um dos monômeros preenche o espaço até ter contato com seus vizinhos, isto com o fim de calcular a dimensão fractal \mathcal{D} onde (a) apresenta o caminho sem modificação alguma, em (b) o monômero cresce o triplo do tamanho inicial para finalmente mostrar em (c) um monômero preenchendo o maior tamanho possível.	48
3.13	Gráfico em escala logarítmica da Dimensão Fractal \mathcal{D} fornecido pelo programa Fractalyse 2.4 para a cadeia gerada por $N = 120$ da Figura 3.12.	49
3.14	Dimensão Fractal \mathcal{D} em função do Número de passos N onde se mostra o valor teórico esperado junto com a dimensão fractal média.	49
3.15	Entropia própria da trajetória da caminhada e entropia do enrolamento da caminhada em função de (a) a distância extremo a extremo e (b) do raio de giração para as cadeias na rede quadrada bidimensional.	50

3.16	Entropia própria da trajetória da caminhada e entropia do enrolamento da caminhada em função de (a) a distância extremo a extremo e (b) do raio de giração para as cadeias na rede cubica tridimensional.	51
3.17	Histogramas da energia de interação E obtidos para (a) as 50 mil cadeias bidimensionais, (b) as 25 mil cadeias tridimensionais e histogramas da energia de correlação \mathcal{H} obtidos para (c) as 50 mil cadeias bidimensionais e (d) as 25 mil cadeias tridimensionais.	53
3.18	Energia de Interação (E) em função do número de passos (N) para (a) as cadeias bidimensionais e (b) cadeias tridimensionais.	54
3.19	Energia de Correlação (\mathcal{H}) em função do número de passos (N) para (a) as cadeias bidimensionais e (b) cadeias tridimensionais.	55

Lista de Tabelas

2.1	Apresentação 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.	5
2.2	Expoente de Flory e dimensão fractal das cadeias poliméricas lineares [2].	29
3.1	Resultados obtidos da simulação para a cadeia linear da Figura 3.4.	38
3.2	Resultados da distribuição dos histogramas para o número de passos N	40
3.3	Valores de c_n para uma rede bidimensional quadrada e uma rede tridimensional cubica.	41
3.4	Resultados da distribuição dos histogramas para a distância extremo a extremo \mathbf{R}_F	43
3.5	Resultados da distribuição dos histogramas para a distância extremo a extremo \mathbf{R}_g	44
3.6	Valores do expoente de Flory ν obtidos do comportamento como um todo (ν_{Total}), para cadeias com pouco número de passos (ν_1) e para cadeias longas (ν_2).	47
3.7	Valores do expoente β obtidos a partir do comportamento da entropia em função de \mathbf{R}	51
3.8	Resultados dos ajustes lineares para (a) energia de interação e (b) a energia de correlação.	55

CAPÍTULO 1

Introdução

A maior parte dos polímeros aparecem na natureza como componentes de sistemas biológicos, tal como proteínas, ácidos nucleicos (DNA e RNA), polissacaridos, entre outros, e como materiais sintéticos tais como plásticos, fibras, resinas, e borrachas. Os polímeros são sequências de certas unidades chamados monômeros, unidas mediante enlaces. Estes monômeros, que podem vir em quantidade de milhares (cujo contagem de monômeros é chamado de polimerização), podem ser idênticos ou distintos, criando homopolímeros ou copolímeros que a sua vez se podem organizar em diferentes tipos de arquitetura como linear, ramificada ou reticulada. Uma característica muito importante dos polímeros é que propriedades tais como o raio de giração e a distância extremo a extremo, não dependem dos detalhes químicos das cadeias, só de sua flexibilidade. Este fato faz que apareçam propriedades universais de escala, que dão lugar a propriedades físicas universais.

Dependendo da flexibilidade das cadeias, os polímeros podem escolher diferentes configurações quando se encontram em contato com algum tipo de solvente; se a flexibilidade é alta, a cadeia possuirá grandes mudanças de direção numa distância de uns poucos enlaces e tenderá a enrolar-se sobre ela mesma. Pelo contrario, se a flexibilidade é pequena, a cadeia será rígida e tenderá, no limite, a comportar-se como uma vara rígida. Desta forma, dependendo do tipo de ambiente em que se encontre, o polímero adotará uma ou outra configuração característica que pode ser quantificável e conseqüentemente mensurável.

O objetivo principal de nosso trabalho é estudar aspectos relacionados com a estrutura e estabilidade das cadeias homopoliméricas a partir do comportamento de propriedades físicas características deste tipo de sistema, tais como o raio de giração, a distância extremo a extremo, a entropia própria da trajetória da caminhada a qual é baseada da entropia de Boltzmann e entropia do enrolamento da caminhada baseada na entropia de Shannon (que ao mesmo tempo se relacionam com a flexibilidade da cadeia), a dimensão fractal, entre outros; todo isto baseado na simulação computacional do modelo de caminhada aleatória auto-excludente, a qual consegue simular e capturar as propriedades de polímeros lineares reais em contato com um bom solvente. Da mesma forma, se pretende realizar uma comparação de um modelo de energia livre das cadeias que leva em conta as interações presentes nesta e que está proposto na literatura e um novo modelo que nós propusemos que considera a flexibilidade da cadeia e conseqüentemente sua correlação, o qual é baseado na flexão de uma vara rígida.

A organização de nosso trabalho se encontra da seguinte forma: no capítulo 2 apresentamos uma revisão da literatura, onde abordamos os principais temas em que se fundamenta nosso modelo. No capítulo 3 se descreve em detalhe a construção de nosso modelo de caminhadas aleatórias auto-excludentes ou “cadeias homopoliméricas lineares”, já no capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos a partir das simulações e no capítulo 5 se encontram as conclusões e perspectivas de nosso trabalho.

CAPÍTULO 2

Marco Teórico

Neste capítulo são apresentados os principais conceitos técnicos que ajudarão na compreensão do trabalho. Expõem-se de maneira objetiva, conceitos como as propriedades físicas e químicas dos polímeros, leis de escala, caminhadas auto-excludentes (CAE's), geometria fractal e dimensão fractal, entre outros.

2.1 Polímeros

Na natureza existe um número finito de átomos os quais podem formar uma quantidade imensa de moléculas, mas apenas um minúsculo subconjunto destas moléculas é usada pelos organismos vivos [5], de igual forma, um aglomerado destas moléculas pode formar um sistema ainda mais complexo chamado polímero.

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 e que os organismos vivos são capazes de sintetizar a partir de pequenas moléculas unidas pela atividade celular em macromoléculas poliméricas, são

os denominados biopolímeros, como a celulose, proteínas, DNA e RNA. 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 em sua maior parte de origem orgânico [3]. 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.

Às vezes estas unidades podem formar, entre algumas outras [2, 6], uma estrutura linear, de maneira semelhante a uma *cadeia* é formada por seus *elos*, em outros casos, a cadeia pode ser ramificada e formar retículos tridimensionais, como é mostrado na Figura 2.1.

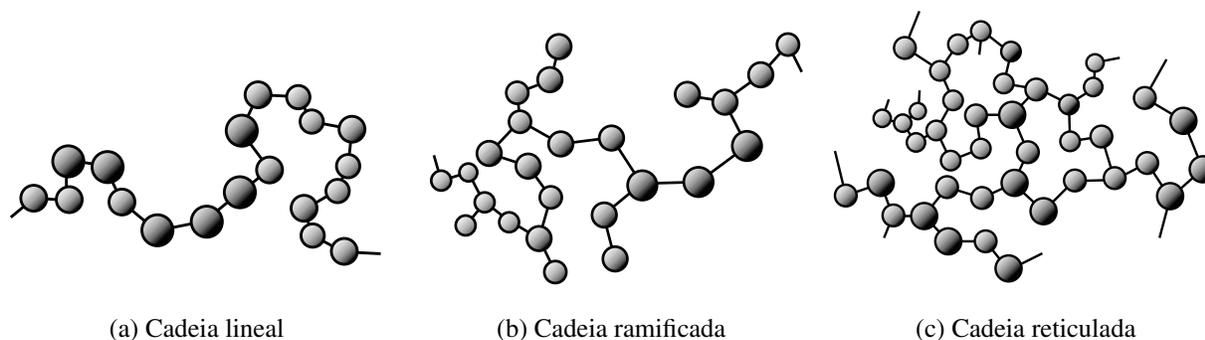


Figura 2.1: Diferentes tipos de desenho da arquitetura de uma cadeia polimérica, onde cada bolinha representa os monômeros. (Figura retirada de [1]).

Sob esta ideia de configuração das cadeias poliméricas, temos que considerar que existem configurações nas quais os ‘elos’ (conexão monômero-monômero) não podem ocupar ou cruzar-se com um lugar no espaço em que já foi ocupado por outro elo da mesma cadeia (dita configuração gera um modelo de polímero real), este fenômeno de exclusão é denominado como uma cadeia com **volume excluído** [1, 2, 7–9]. Formalmente o volume excluído ν é definido como a integral ao longo de todo o espaço da função f -Mayer¹ com sinal negativo, e indica o volume ocupado por cada segmento da cadeia polimérica com interações intramoleculares de longo alcance e que estão excluídos de todos os outros segmentos. Um polímero pode-se definir pelas seguintes características:

¹A função f -Mayer [2] é definida como a diferença entre o fator de Boltzmann para dois monômeros à distância r : $f(r) = \exp[-U(r)/(k_B T)] - 1$. Isto será explicado em detalhe na secção 2.3.2.

- ▶ 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* $(DP)^2$; no entanto uma molécula é chamada de polímero se o grau de polimerização é maior do que $100n$.
- ▶ O peso molecular [2] 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 pra a fabricação de plásticos e borrachas tem pesos moleculares de ordem entre $10^4 g/mol$ e $10^6 g/mol$ [8].

Por outro lado, os polímeros que são constituídos de um único tipo de monômero são chamados de *homopolímeros*, os que consistem em mais de um tipo de monômeros são denominados *copolímeros*, mesmo assim, quando uma sequência de monômeros é aleatória, em outras palavras, quando a probabilidade de união com algum tipo de monômero não depende de seu vizinho, chama-se de *copolímero aleatório*, alguns exemplos da configuração dos polímeros são apresentados na Tabela (2.1).

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	$D - C - \dots - B - C - \dots - A - D - \dots - C - B$

Tabela 2.1: Apresentação 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.

²Por seu acrônimo em inglês: Degree of Polymerization.

Agora bem, se observamos a Figura 2.2, vemos que o tamanho dos polímeros depende do tipo de ambiente em que é colocado [2, 9], por exemplo, um polímero linear num **solvente atérmico**, quer dizer, no limite de altas temperaturas, possui uma forte repulsão entre os monômeros da cadeia o que faz que esta apresente um comportamento muito esticado (Figura 2.2a), por outro lado, 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-fluido (Figura 2.2b). Do mesmo modo, um polímero num solvente que não dissolve, que é chamado como **solvente pobre**, a configuração será pequena e compacta, o polímero simplesmente colapsa para formar uma esfera dura (Figura 2.2d). Além disso, se a configuração da cadeia se mantém em um ponto intermédio, o solvente é chamado de **solvente- θ** (Figura 2.2c).

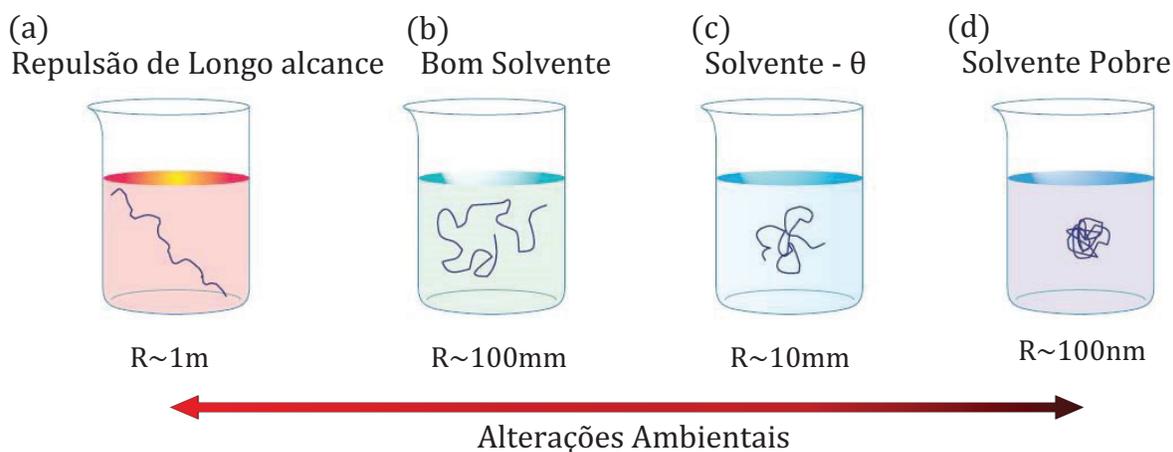


Figura 2.2: Figura ilustrativa da variação da configuração dependendo das alterações ambientais em que é exposto um polímero linear de comprimento $L \sim 10nm - 1m$ com $10^2 - 10^{10}$ monômeros de tamanho $b \sim 0.1nm$, R representa a distância medida desde os extremos da cadeia.

Por outro lado, 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. Justamente, nesta 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 pelo elevado grau de polimerização),

estas são as que dominam e outorgam ditas propriedades [3]; contudo, as propriedades físicas dos polímeros não só dependem dos detalhes químicos das cadeias, também da flexibilidade da cadeia, isso faz com que apareçam comportamentos baseados em leis de potências.

2.2 Leis de Potências

As leis de potência possuem a forma: $Y = cX^b$, na qual X e Y são duas variáveis, c é uma constante e b é o expoente de escala. Uma expressão desse tipo possui duas propriedades fundamentais:

- ▶ Sob transformação logarítmica, torna-se uma reta do tipo: $\log(Y) = \log(c) + b \log(X)$
- ▶ É invariante a mudanças de escala.

A invariância de escala na lei de potência permite a realização de estatísticas sobre as diferentes escalas de observação para assim estimar o expoente característico de um determinado sistema ou fenômeno. Dentre os sistemas e fenômenos em que essas leis de escala podem ter aplicação, podemos citar sistemas biológicos como leis alométricas e aplicações em polímeros [10], em problemas de percolação e fragmentação [11], extinção de espécies e crashes de bolsas de valores [12], fenômenos geofísicos como a atividade vulcânica e distribuição de terremotos [13], em teoria de redes [14], fractais (para a determinação da dimensão fractal e outros índices críticos) [11], distribuições de probabilidade com comportamentos livres de escala, entre muitos outros.

Como interesse especial deste trabalho, enfocaremos nossa atenção na lei de escala que possui uma aplicação com polímeros lineares e seus expoentes característicos correspondente à dimensão dos mesmos quando se encontram em contato com um bom solvente. Para conseguir um entendimento destes expoentes característicos, começemos por compreender o que é uma cadeia aleatória.

2.3 Cadeias Aleatórias

Desde o descobrimento do movimento Browniano [15, 16] em 1827 feito pelo Botânico escocês Robbert Brown com as partículas de pólen movendo-se sobre água, se tem levado a cabo investigações mais árduas dos processos físicos que podem ser interpretadas a partir deste fenômeno, particularmente, para nosso interesse com as cadeias aleatórias e sua relação com os polímeros.

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.

2.3.1 Caminhadas Aleatórias e Comportamento Gaussiano

Em primeiro lugar, consideremos um caminhante aleatório (CA) unidimensional de N passos de tamanho b iniciando em $x = 0$ e que atinge uma posição final $x = nb + (N - n)(-b) = b(2n - N)$. A probabilidade de obter n passos a direita (p) (ou esquerda q) é dada por [1, 16]:

$$P_n = p^n q^{N-n} C_n = 2^{-N} \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad \text{com} \quad C_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (2.1)$$

e cuja distribuição de probabilidade de n com $p = q = 1/2$ é chamada de expansão binomial, dada por:

$$(p + q)^N = \sum_{n=0}^N p^n q^{N-n} C_n. \quad (2.2)$$

Agora, tomando $p = q = 1/2$ na Equação (2.2) temos a seguinte identidade:

$$1^N = 1 = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (2.3)$$

com a qual podemos 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):

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_n = \frac{N}{2}, \quad (2.4)$$

e seguidamente, a média de n^2 :

$$\langle n^2 \rangle = \sum_{n=0}^N n^2 P_n = \frac{N(N+1)}{4}, \quad (2.5)$$

para finalmente obter o segundo momento da distribuição de n ou variância quadrática média de $\Delta n \equiv n - \langle n \rangle$:

$$\langle \Delta n^2 \rangle = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \frac{N}{4}. \quad (2.6)$$

Sendo que, a raiz quadrada, $\sqrt{\langle \Delta n^2 \rangle}$, é chamada de desviação padrão, a qual 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 .

Transladando as médias estatísticas do número de passos n para a posição final x [1], isto porque $x = b(2n - N)$, obtemos a média do deslocamento e do deslocamento quadrático médio dados por:

$$\langle x \rangle = 0, \quad \text{e} \quad \langle \Delta x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle = Nb^2, \quad (2.7)$$

onde a posição é proporcional a $N^{1/2}$, porque:

$$\langle \Delta x \rangle = x = bN^\nu \quad \nu = 1/2. \quad (2.8)$$

Por outro lado, para obter a distribuição de probabilidade da posição da partícula, exploramos o resultado da probabilidade dada na Equação (2.1) para uma quantidade de passos muito grande e usamos a aproximação de Stirling: $\ln N! \cong N(\ln N - 1)$ junto com $n = (N + x/b)/2$ temos:

$$\ln P \cong -\frac{x^2}{2Nb^2}. \quad (2.9)$$

Finalmente, expandindo em Séries de Taylor até segundo ordem e usando condições de normalização, obtemos a probabilidade de encontrar o caminhante entre x e $x + dx$, conhecida

como **Distribuição Normal** ou **Distribuição Gaussiana**,

$$P(N, x) = (2\pi Nb^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2Nb^2}\right), \quad (2.10)$$

cujo primeiro e segundo momentos são dados pela Equação (2.7).

Agora consideremos um caminhante numa rede bidimensional quadrada que se estende em direções x e y , como é mostrado na Figura 2.3a. O caminhante pode escolher cada passo de forma aleatória com uma probabilidade igual em todas as direções a $1/4$, além disso, ele pode visitar o mesmo lugar da rede quantas vezes quiser. A cadeia aleatória é desenhada pela trajetória que descreve, tal e como mostra a Figura 2.3b, na qual um caminho de 92 passos de tamanho $b = 1$ produz a cadeia de tamanho³ $d = 5,099$ unidades de passo.

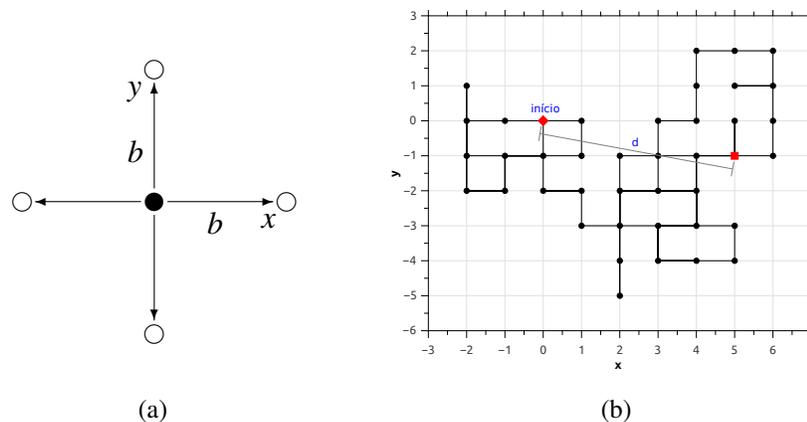


Figura 2.3: Caminhada aleatória bidimensional. (a) Possibilidade de movimentar-se um caminhante aleatório bidimensional numa rede quadrada. (b) Cadeia aleatória desenhada pela trajetora descrita por um CA de 92 passos numa rede quadrada bidimensional.

De igual forma ao caso unidimensional, podemos expressar cada passo do caminhante pelo deslocamento:

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

cuja média depois de dar N passos é

$$\langle x \rangle = 0$$

$$\langle y \rangle = 0,$$

³A definição formal do tamanho da cadeia é dada na seção (2.3.4)

e conseqüentemente:

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

daí que,

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

por tanto,

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = \langle \mathbf{r}^2 \rangle = Nb^2;$$

de novo temos uma equação da forma:

$$\langle \Delta \mathbf{r} \rangle = \mathbf{r} = bN^\nu \quad \nu = 1/2 \quad (2.11)$$

Onde a densidade de probabilidade $P(\mathbf{r}) = P(\mathbf{x})P(\mathbf{y})$ para uma rede quadrada de média zero e variância $Nb^2/2$ é dada por:

$$P(N, \mathbf{r}) = (\pi Nb^2)^{-1} \exp\left(-\frac{(\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)^2}{Nb^2}\right). \quad (2.12)$$

Da mesma maneira, para um caminhante sujeito a uma rede tridimensional cúbica que se estica em direções x , y e z , a densidade 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:

$$P(N, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\pi Nb^2}{3}\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3(\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)^2}{2Nb^2}\right). \quad (2.13)$$

2.3.2 Volume Excluído e Interação das Cadeias com seu Entorno

Consideremos novamente uma cadeia aleatória, onde cada um dos passos dados pela caminhada pode-se interpretar como um monômero, sendo que, os passos possíveis e onde não foi ocupada a cadeia (sítios vazios) podem ser considerados como uma molécula do solvente. 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* [17] dado na Equação (2.14), a qual contém uma parte repulsiva para pequenos r (que faz referencia ao volume excluído) e uma parte atrativa para r maiores, (ver Figura 2.4), onde ϵ é a profundidade do poço de potencial e σ é a distância não infinita na qual o potencial inter-partícula é zero,

$$U(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right). \quad (2.14)$$

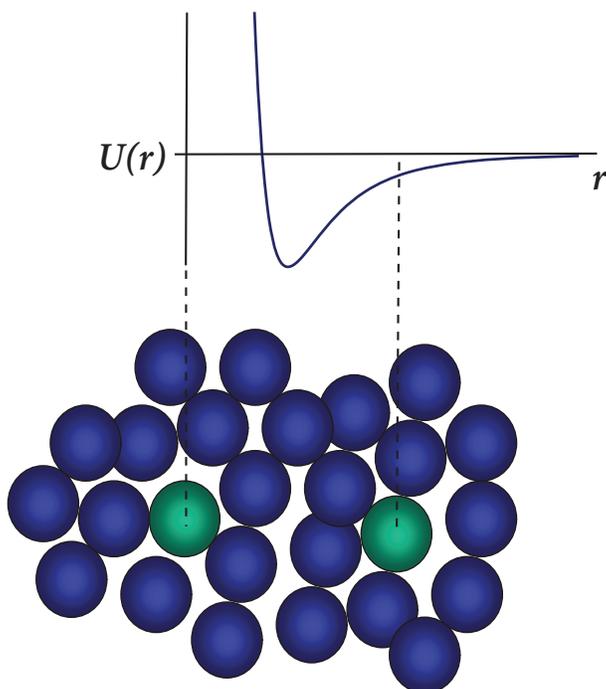


Figura 2.4: Representação esquemática do potencial de Lennard-Jones $U(r)$ dado na Equação (2.14) e que retrata as interações entre dois monômeros em uma solução (bolinhas azuis).

A probabilidade de encontrar dois monômeros com distância em equilíbrio r num solvente a temperatura T , é proporcional ao fator de Boltzmann $\exp[-U(r)/k_B T]$, ver Figura 2.5a, 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, logo será igual a 1 para grandes distâncias, isto, se não existem interações de longo alcance.

O volume excluído ν é definido como a área baixo a curva da função f -Mayer, definida como $f(r) = \exp[-U(r)/k_B T] - 1$ e cujo comportamento é apresentado na Figura 2.5b, desta forma ν toma a forma:

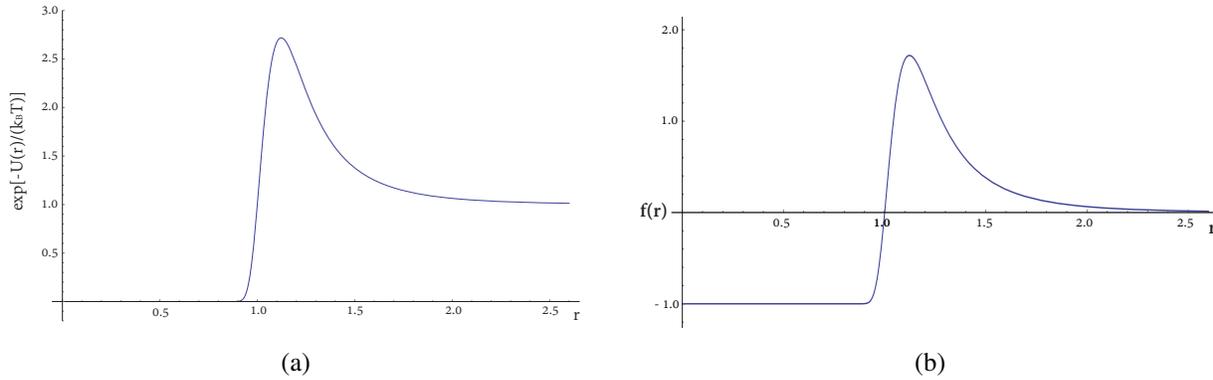


Figura 2.5: (a) Probabilidade relativa de encontrar um segundo monômero a uma distância r dado pelo fator de Boltzmann. (b) Função f -Mayer que determina o volume excluído em uma cadeia aleatória.

$$\nu = - \int_0^{\infty} f(r) d^3 r = \int_0^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{k_B T}\right) \right] d^3 r, \quad (2.15)$$

a parte repulsiva da função ($r < 1$) fornece uma contribuição negativa à integração da função f -Mayer e uma contribuição positiva ao volume excluído; mas também possui uma atração eficaz entre os monômeros ($r > 1$) que faz uma contribuição positiva à integração da função e uma contribuição negativa ao volume excluído. A atração e repulsão se compensam um ao outro, fazendo com que o volume excluído total seja muito pequeno, mesmo assim, uma atração total tem um volume excluído negativo ($\nu < 0$) e uma repulsão total tem um volume excluído positivo ($\nu > 0$).

Uma aproximação para a avaliação teórica das propriedades conformacionais espaciais dos polímeros foi desenvolvida por Kuhn [2, 18]. 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 considero cada um dos monômeros como subunidades esféricas de diâmetro d . Desta forma, a Equação (2.15) pode ser escrita em termos do tamanho característico da molécula d [2], 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 2.6.

De igual forma Kuhn considero que uma cadeia polimérica real conformada por um número grande de n enlaces cada um de longitude d , pode ser substituída por outra cadeia de $N < n$ enlaces de longitude $b > d$, unidos como se observa ao lado direito da Figura 2.6, e onde este novo segmento b é conhecido como segmento de Kuhn. Assim uma cadeia real pode ser aproximada a um conjunto de N segmentos cilíndricos de Kuhn cada um de diâmetro d e comprimento b , onde para este caso, o volume excluído é dado por $v = b^2 d$ [2].

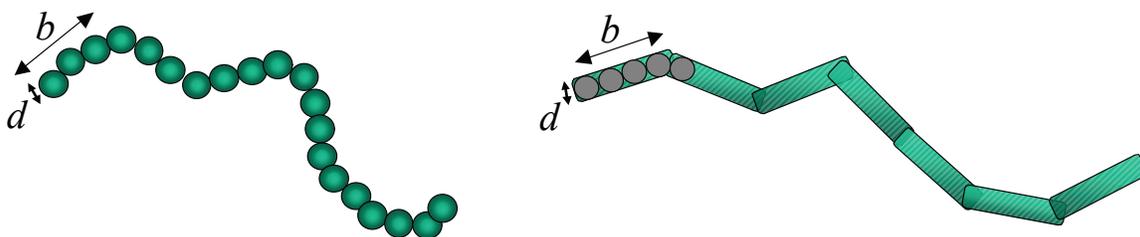


Figura 2.6: Representação do modelo de kuhn onde do lado esquerdo se apresenta uma cadeia com monômeros simétricos e do lado direito uma cadeia cilíndrica composta pelos segmentos de Kuhn de diâmetro d e comprimento b .

Em função do volume excluído para diferentes condições de solventes definidas em [2] temos:

- *Solvente Atérmico*: Para este caso, v é independente da temperatura e o sistema só apresenta interações repulsivas o que faz que as interações de monômero-monômero sejam indistinguíveis do contacto monômero-solvente, isto é, obtemos uma cadeia polimérica muito esticada como se apresento na Figura 2.2. Em termos do volume excluído e do expoente de Flory⁴ temos que:

$$v \approx b^2 d \quad \text{e} \quad \nu = 1 \quad (2.16)$$

- *Bom Solvente*: Para este 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 desta atração é maior a temperatura mais

⁴Expoente que define o tamanho das cadeias aleatórias. Será explicado com detalhe na secção 2.3.5

baixa (a função f -Mayer aumenta e, portanto, diminui ν). Em termos do volume excluído e do expoente de Flory temos que:

$$0 < \nu < (b^2 d \approx b^3) \quad \text{e} \quad \nu \approx 3/5 \quad (2.17)$$

- ▶ *Solvente- θ* : Obtemos para este caso um comportamento especial chamado de temperatura θ , onde a contribuição da parte atraente do potencial efetivo cancela exatamente a contribuição da parte repulsiva. Nesta 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:

$$\nu = 0 \quad \text{e} \quad \nu = 1/2 \quad (2.18)$$

- ▶ *Solvente Pobre*: Aqui, as interações atrativas entre monômeros dominam sobre as interações monômero-solvente, como consequência, temos que os monômeros estarão mais juntos do que em uma situação ideal, como a esfera polimérica apresentada na Figura 2.2. Em termos do volume excluído e do expoente de Flory temos que:

$$(-b^2 d \approx -b^3) < \nu < 0 \quad \text{e} \quad \nu = 1/3 \quad (2.19)$$

- ▶ *Não Solvente*: Este 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. 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:

$$\nu \approx -b^2 d \approx -b^3 \quad (2.20)$$

2.3.3 Caminhadas Auto-excludentes e Comportamento Não Gaussiano

Um importante modelo derivado de um caminhante aleatório é chamado de caminhante auto-excludente (CAE) o qual tem sido motivo de estudo por mais de meio século [18–20] e que foi desenvolvido na área da físico-química com a intenção de estudar o modelo para polímeros num

bom solvente. Atualmente, o modelo de caminhada auto-excludente é amplamente utilizado em simulações computacionais para estudar as propriedades das cadeias de polímeros que resultam difíceis experimentalmente.

Um caminhante auto-excludente consiste em uma partícula que se move aleatoriamente numa rede de tamanho fixo e na qual não é permitido visitar os sítios que já visitou (*possui volume excluído*).

Consideremos um caminhante numa rede bidimensional quadrada que decorre as direções x e y como mostra a Figura 2.3a, e cujo passo possui um tamanho b . O caminhante pode escolher no primeiro passo, um ponto da rede de forma aleatória com uma probabilidade de $1/4$, no segundo passo, a probabilidade muda a $1/3$ assim sucessivamente até completar um número de passos fixos ou ficar preso numa posição onde a probabilidade de mover-se é zero, tal como se apresenta na Figura 2.7, na qual uma partícula parte no origem da rede $(0,0)$ e depois de dar 92 passos de tamanho $b = 1$ fica presa na posição $(-10,0)$ e forma uma cadeia de tamanho $10,0$ unidades de passo.

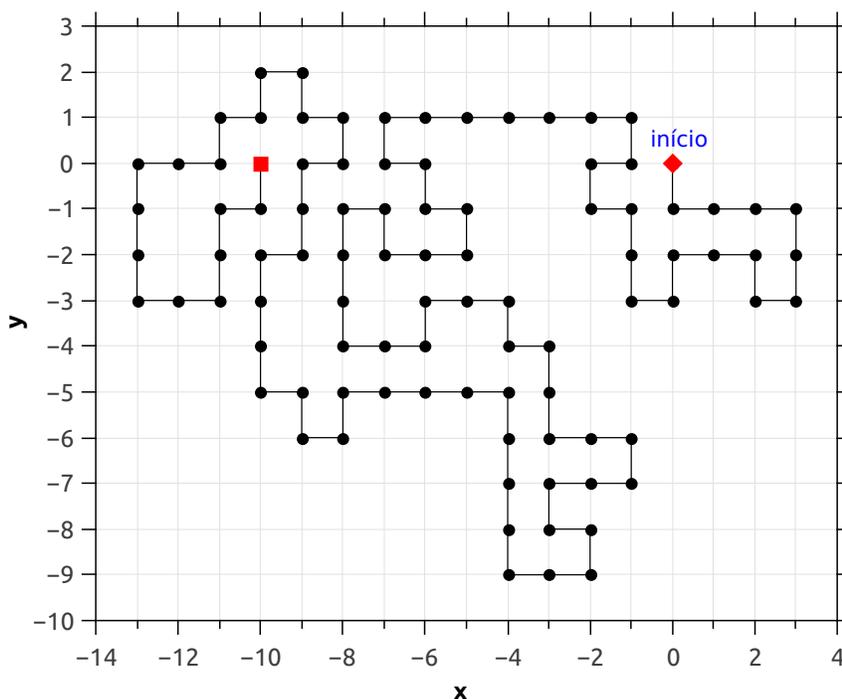


Figura 2.7: Cadeia aleatória desenhada por um CAE de 92 passos numa rede quadrada bidimensional.

Do mesmo modo, para uma rede tridimensional, temos um CAE numa rede cúbica de tamanho b que se estende em x , y e z como mostra a Figura 2.8a. No primeiro passo, o caminhante pode escolher uma das seis possibilidades com probabilidade igual a $1/6$, no segundo passo, a probabilidade muda a $1/5$, assim sucessivamente até completar um número de passos fixos, que é o caso da Figura 2.8b, na qual mostra um passeio aleatório auto-excludente de 50 passos numa rede cúbica; a caminhada também pode finalizar quando o caminhante tenha uma probabilidade nula de dar o seguinte passo.

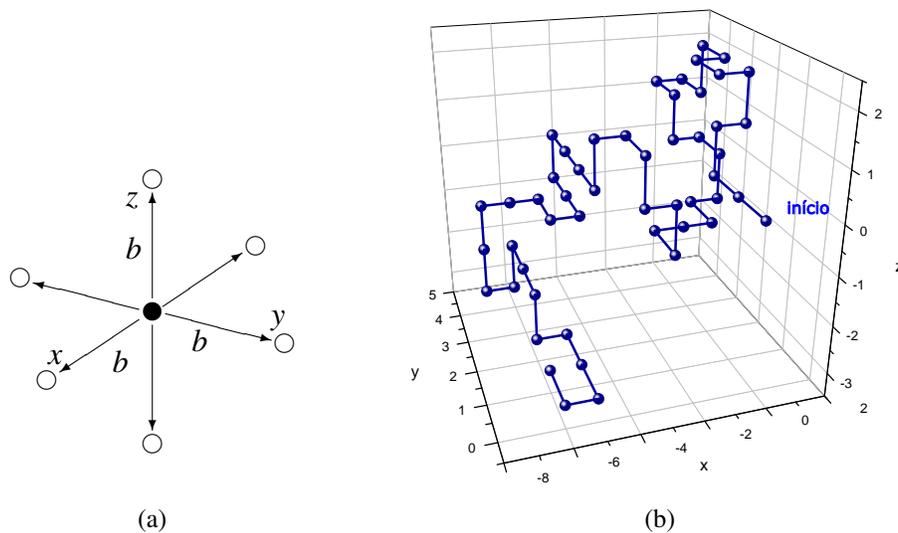


Figura 2.8: Caminhada auto-excludente tridimensional. (a) Passo de movimento de um passeio aleatório tridimensional numa rede cúbica. (b) Cadeia aleatória desenhada por um CAE de 50 passos numa rede tridimensional.

Note-se que, o tamanho de uma cadeia com volume excluído (Figura 2.7) é maior que o tamanho de uma cadeia ideal (Figura 2.3b), isto é devido ao mesmo volume excluído. Assim, quando se adiciona o fato de que a sobreposição não seja permitida, devemos esperar que a média da distribuição de distâncias seja deslocado para valores maiores. Além disso, o fato de considerar o volume excluído na cadeia linear, produz caminhadas auto-excludentes com uma distribuição de distâncias não Gaussiana⁵, isto tem uma influência na variação da entropia do sistema e consequentemente uma variação de energia livre interna [1, 2, 8, 21].

⁵Isto será explicado com mas detalhe na secção 2.3.5

2.3.4 Distância Extremo a Extremo e Raio de Giração

Para poder estimar o tamanho do polímero com as cadeias aleatórias, temos em conta o fato de que: o caminhante aleatório tem como restrição o comprimento de cada passo, b , mas não é restrito a um tipo de rede e ele pode escolher uma direção de movimento de forma aleatória, com uma densidade de probabilidade $P(N, \mathbf{R})$, dada por:

$$P(N, \mathbf{R}) = (2\pi Nb^2/3)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2}{2Nb^2}\right). \quad (2.21)$$

Seguindo esta ideia, o movimento em cada passo pode ser expressado por um deslocamento $\Delta \mathbf{r}_i = [\Delta x_i, \Delta y_i]$, para o caso bidimensional e $\Delta \mathbf{r}_i = [\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i]$ para três dimensões, começando por \mathbf{r}_0 e caminhando $\Delta \mathbf{r}_1, \Delta \mathbf{r}_2, \Delta \mathbf{r}_3, \dots, \Delta \mathbf{r}_N$ até chegar a \mathbf{r}_N , quer dizer, uma cadeia aleatória de N passos, tal e como apresenta a Figura 2.9.

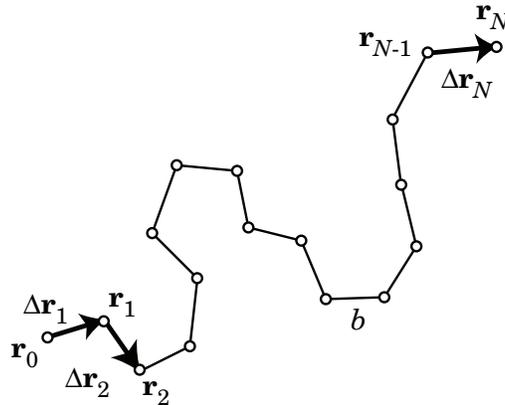


Figura 2.9: Trajetória de um caminhante bidimensional de N passos com comprimento de deslocamento b . (Figura retirada de [1]).

Consideremos uma cadeia aleatória de N passos de comprimento b e definamos o **vetor extremo a extremo** (ver Figura 2.10a) como \mathbf{R} :

$$\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i, \quad (2.22)$$

onde \mathbf{R} é diferente para cada configuração da cadeia, isto implica que \mathbf{R} nem sempre abrange a maior dimensão da cadeia, sendo que, a média de \mathbf{R} de todos os possíveis estados de um sistema

(considerando muitas cadeias ou muitas configurações diferentes da mesma cadeia) de uma coleção isotrópica de N ligações é zero: $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$. Devido a isso, o comprimento médio é uma boa medida para a dimensão global da cadeia, denominada **variança quadrática média do deslocamento**, \mathbf{R}_F^2 ou **distância extremo a extremo**:

$$\mathbf{R}_F^2 = \langle \mathbf{R}^2 \rangle \equiv \langle (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2 \rangle. \quad (2.23)$$

Na hora de comparar esta equação com a Equação (2.7), ou levando a ideia do *segmento de Kuhn* para cadeias aleatórias, vemos que:

$$\mathbf{R}_F^2 = \langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nb^2, \quad (2.24)$$

onde esta equação preserva as características de uma cadeia aleatória com distribuição de distâncias gaussianas.

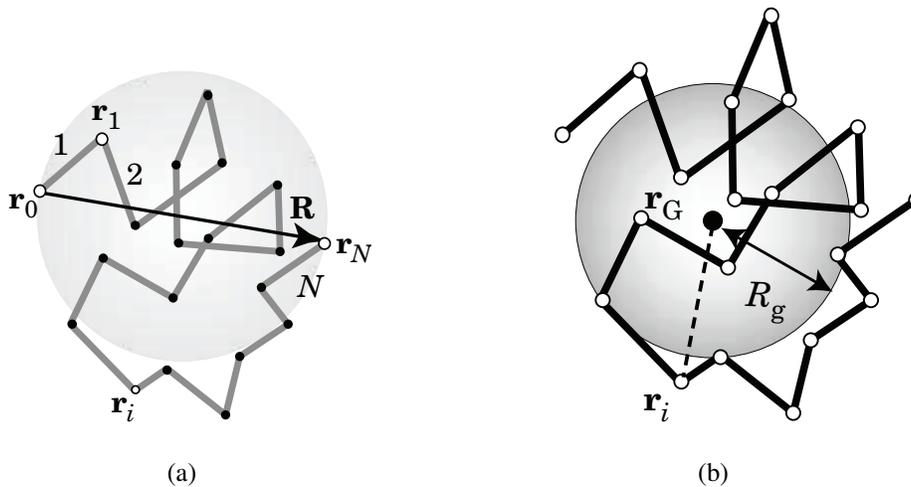


Figura 2.10: Cadeia linear de N passos de comprimento b . (a) Vetor extremo a extremo \mathbf{R} da cadeia. (b) Centro de massa \mathbf{r}_G e raio de giração \mathbf{R}_g . (Figura adaptada de [1])

Embora, o tamanho das cadeias lineares possa ser representado pela variança quadrática média de \mathbf{R} , 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 tudo, 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 2.10b). Considerando que as uniões das

cadeias possuem igual massa e estão ligadas por ligações sem massa, o centro de massa é dado por:

$$\mathbf{r}_G = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \mathbf{r}_i. \quad (2.25)$$

De modo que, o raio de giração para polímeros lineares, ramificados e reticulados é dado por [1, 2]:

$$\mathbf{R}_g^2 = \left\langle \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2 \right\rangle = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_G)^2 \rangle \cong \frac{1}{6} N b^2. \quad (2.26)$$

Na hora de comparar a distância extremo a extremo e o raio de giração [1, 2] temos que, para o caso Gaussiano:

$$\frac{6\mathbf{R}_g^2}{\mathbf{R}_F^2} = 1 \quad (2.27)$$

e para o caso não Gaussiano, ou seja, cadeias que apresentam volume excluído:

$$\frac{6\mathbf{R}_g^2}{\mathbf{R}_F^2} = 0.952 \quad (2.28)$$

2.3.5 Dimensão da Cadeia Aleatória e Expoente de Flory

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 [2]. Para observar isto, em primeiro lugar, usemos uma distribuição de probabilidade para o caso tridimensional dado na Equação (2.21) 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 $P(N, \mathbf{R})$:

$$S(N, \mathbf{R}) = k_B \ln P(N, \mathbf{R}) = k_B \ln \left[\left(\frac{2\pi N b^2}{3} \right)^{-3/2} \exp \left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2N b^2} \right) \right] \quad (2.29)$$

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

A partir daí podemos obter a energia livre de Helmholtz $F(N, \mathbf{R})$ [2, 22], dado pela contribuição da energia interna menos a multiplicação entre a temperatura absoluta do sistema, T , e a 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:

$$F(N, \mathbf{R}) \approx \frac{3k_B T \mathbf{R}^2}{2Nb^2} + cte. \quad (2.30)$$

Podemos ver que 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} .

Em seguida, vamos a considerar a interação entre cada um dos elos da cadeia, de modo que o volume excluído (ν) 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 pode ser modelado pela teoria de Flory [18], 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 $\mathbf{R} > \mathbf{R}_F = bN^{1/2}$. 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 [2], escrito matematicamente:

$$F(N, \mathbf{R}) \approx k_B T \nu \frac{N^2}{\mathbf{R}^3}. \quad (2.31)$$

De modo que, o sistema tem uma energia livre total igual a soma da energia livre da cadeia real (2.30) com a energia da cadeia com volume excluído (2.31):

$$F(N, \mathbf{R}) = F_{\text{real}} + F_{\text{ideal}} \approx k_B T \left(\nu \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right). \quad (2.32)$$

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

$$\frac{\partial F}{\partial R} = k_B T \left(-3\nu \frac{N^2}{R^4} + 2 \frac{R}{Nb^2} \right) = 0, \quad (2.33)$$

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:

$$R \approx bN^{3/5}. \quad (2.34)$$

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

$$R = bN^\nu \quad \nu = 3/5 = 0,60. \quad (2.35)$$

Note-se que 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 (polímeros) menos compactos do que o previsto pela aproximação Gaussiana.

O modelo de Flory pode ser estendido para uma dimensão geral d [10, 21]. Onde, a entropia dada pela Equação (2.29) é independente de d , mas a Equação (2.31) 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 ν é dado por:

$$\nu = \frac{3}{d+2}, \quad (2.36)$$

o qual ν é válido para $d \leq 4$, já que, para $d > 4$ dá um expoente com valor inferior a $1/2$, o que não é possível, porque o sistema não pode ser mais compacta do que uma cadeia ideal sem restrição alguma.

Resumindo os resultados para o expoente de Flory temos que, quando $d = 1$ o expoente toma o valor de $\nu = 1$, para $d = 2$ possui um valor $\nu = 3/4 = 0.75$. Para $d = 3$ o expoente é $\nu = 3/5 = 0.6$ sendo que, numa melhor estimativa, $\nu \approx 0.588$, a qual pode ser obtida da teoria de renormalização [8, 10, 21, 23] e por fim, para $d > 4$ o expoente é $\nu = 1/2$.

2.3.6 Flexibilidade das Cadeias Poliméricas

Uma das características mais básicas de todas as macromoléculas incluídas as cadeias poliméricas é sua flexibilidade [9], 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 $b = 2l_p$, [2]), 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 [1] como fixar o ângulo de ligação entre dois elos consecutivos, θ_b (ver Figura 2.11a) e considerar o ângulo entre os vetores de ligação adjacentes com um valor perto de 0. Desta forma, a correlação de orientação de uma ligação i com uma ligação j da cadeia é dado por [1]:

$$\langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j \rangle = \cos^{|i-j|} \theta_b, \quad (2.37)$$

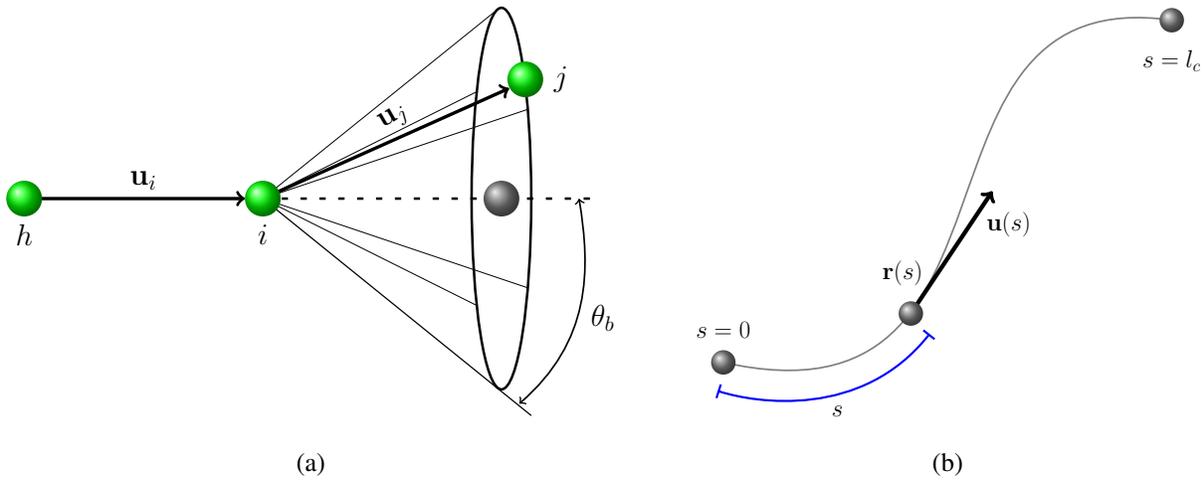


Figura 2.11: Representação da cadeia com a propriedade de flexibilidade. (a) Vetores de enlace \mathbf{u}_i com um ângulo de enlace fixo entre dois monômeros consecutivos. (b) Conformação da cadeia especificando $\mathbf{r}(s)$ e o vetor unitário $\mathbf{u}(s)$.

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:

$$\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}' \rangle = \left(1 - \frac{\theta_b^2}{2} \right)^{l/b}, \quad (2.38)$$

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:

$$\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}' \rangle = [(1 - (b/l_p))^{1/b}]^l = \exp(-l/l_p). \quad (2.39)$$

No limite do contorno da cadeia, sua conformação não é um zig-zag, é uma curva suave como a descrita na Figura 2.11b. 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 (2.39) 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,

$$c(s, s') = \langle \mathbf{u}(s) \cdot \mathbf{u}(s') \rangle = \exp(-|s - s'|/l_p). \quad (2.40)$$

A correlação direcional de dois segmentos de uma macromolécula, diminui exponencialmente com o crescimento do comprimento da cadeia, [9, 24], tal e como evidencia a Figura 2.12.

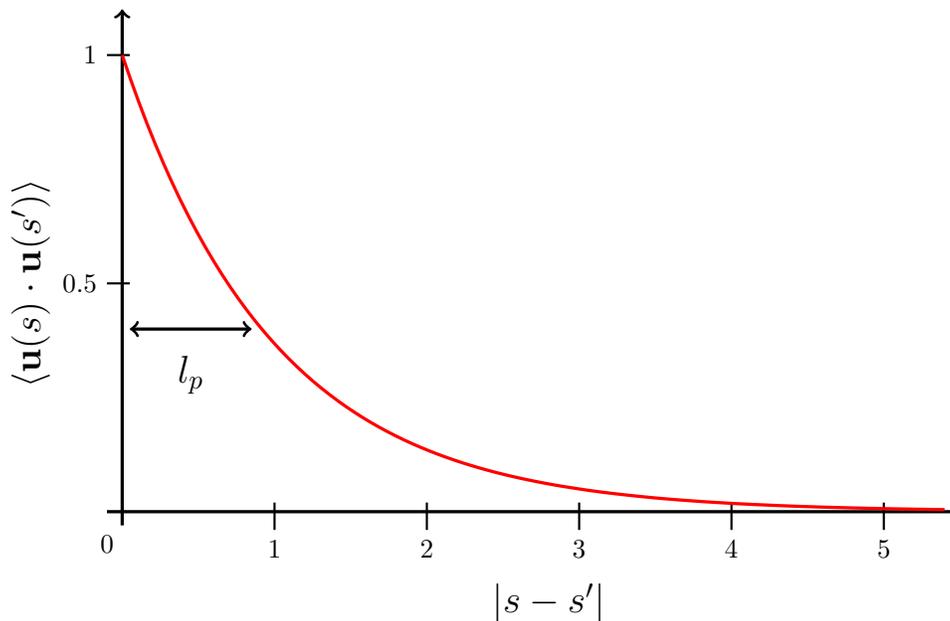


Figura 2.12: Correlação em função do comprimento da cadeia, onde a variação desta depende do comprimento de persistência l_p .

As características dos polímeros que forem descritas anteriormente, 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 [2].

O fato de ajustar estas características faz com que as conformações estruturais das cadeias se alterem drasticamente, como foi observado anteriormente com a distância extremo a extremo e o expoente de Flory .

Outra característica especial das conformações dos polímeros é que a maioria deles são auto-semelhantes ao longo de uma ampla gama de escalas de comprimento, quer dizer, que possuem propriedades fractais. Para explicar este conceito importante, começamos por explicar que é um fractal.

2.4 Dimensão Fractal

Um fractal, pode-se definir como uma entidade geométrica que possui, além de complexidade infinita, irregularidade e dimensão própria (conhecida como dimensão fractal), uma característica especial, chamada auto-semelhança. Assim, um fractal é um objeto que não perde a sua definição formal à medida que é ampliado, mantendo sua estrutura idêntica à original. Daqui que, o matemático francês, nascido na Polônia, *Benoit Mandelbrot*, diz, “os fractais são formas igualmente complexas no detalhe e na forma global” [11]. Mandelbrot denominou os fractais, baseado do latim, *fractus*, que significa quebrar ou fragmentar, mais quando se refere ao estudo deles, a geometria fractal aparece, a qual, esta intimamente relacionada ao *caos*. As estruturas fragmentadas, extremamente belas e complexas desta geometria, formam um certo ordem ao caos, razão de ser e as vezes considerada como sua linguagem, que busca padrões dentro de um sistema aparentemente aleatório.

A geometria fractal estuda subconjuntos complexos de espaços métricos. Tal e 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”. Neste contexto, existem categorias de fractais, como os fractais matemáticos, que são obtidos a partir de uma função que é iterada de forma recursiva infinitamente; os fractais naturais, que são auto-semelhantes dentro de certo limite; e os estocásticos ou não-determinísticos, obtidos através de processos aleatórios [11, 25–28] e que não são auto-

semelhantes, (propriedade a qual indica que um objeto reconhecido como um fractal apresenta as mesmas relações geométricas (padrão espacial) ao mudar de escala), mas possuem auto-afinidade (propriedade segundo a qual, as coordenadas de um conjunto baixo uma transformação afim de traslação ou rotação, permanecem invariantes à mudança de escala, ou com um diferente fator de escalado).

Ainda de acordo com Mandelbrot, uma estrutura fractal pode ser definida como um conjunto no qual a dimensão de Hausdorff-Besicovitch, \mathcal{D}_{HB} (que coincide, na maior parte dos casos, com a dimensão de contagem de caixas), é maior que a dimensão topológica do sistema, d_T , e menor que a dimensão topológica do espaço onde o sistema está mergulhado, d (a qual é número inteiro que caracteriza a geometria de um objeto euclidiano, por exemplo: zero para um ponto, um para uma linha, três para um cubo, etc.) [11, 29], em outras palavras, $d_T \leq \mathcal{D}_{HB} \leq d$.

O caráter fractal de um sistema pode ser quantificado por um parâmetro conhecido como dimensão fractal \mathcal{D} , este parâmetro quantifica a relação entre a escala fractal usada e os modelos observados em diferentes escalas de aumentos, quer dizer, de sua complexidade. Uma maneira de calcular a dimensão fractal é o conhecido como *método de contagem de caixas* [26], no qual, cobre-se a estrutura a ser analisada com $N(\varepsilon)$ “quadrados” de lado ε obtendo-se uma relação do tipo

$$N(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-\mathcal{D}}, \quad (2.41)$$

na qual \mathcal{D} corresponde à dimensão fractal da estrutura analisada, dada pela relação logarítmica entre o incremento de $N(\varepsilon)$ quando $\varepsilon \rightarrow 0$.

Nas secções anteriores, vimos como a configuração das cadeias poliméricas depende de três características: a flexibilidade da cadeia, as interações com outros monômeros da mesma cadeia e as interações com seu entorno, mas existe outra característica que envolve a configuração destas cadeias, conhecida como auto-similaridade e auto-afinidade, a qual é bem comportada para uma variedade de escalas definida.

Os polímeros podem comportar-se como fractais aleatórios [11, 30–32], como se apresenta na Figura 2.13, onde se ilustra uma cadeia aleatória com comportamento gaussiano que no momento de fazer uma ampliação na imagem, vemos que esta se comporta da mesma maneira (com propri-

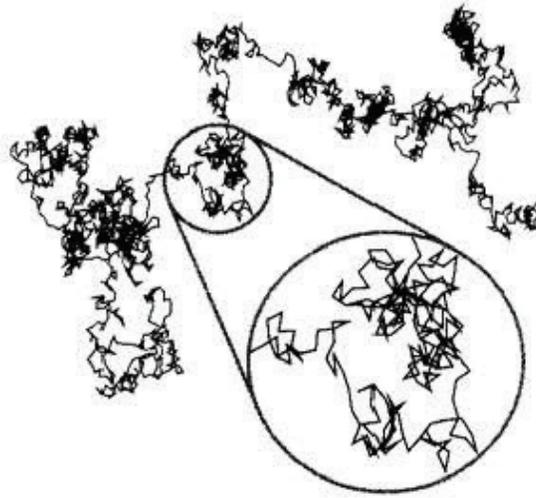


Figura 2.13: Cadeia aleatória com estrutura fractal de dimensão $\mathcal{D} = 2$. (Figura retirada de [2])

idade auto-afim e similaridade estatística) que a imagem original. Já vimos que para este caso, a distância quadrática média do vetor extremo a extremo é proporcional ao grau de polimerização:

$$\langle R^2 \rangle \sim N, \quad (2.42)$$

mas de forma geral pode-se escrever em termos do expoente de Flory (ν), $R \sim N^\nu$. Uma relação similar à equação anterior, que é mantida para qualquer subsecção da cadeia (por exemplo o lugar ampliado na Figura) onde se expõe uma cadeia de tamanho r com g monômeros, de modo que temos:

$$\langle r^2 \rangle \sim g. \quad (2.43)$$

Os fractais poliméricos não refletem a auto-semelhança de uma maneira total, devido a que eles não reproduzem de igual forma a cadeia original, só em promédio, isto quer dizer que tem auto-semelhança finita bastante ampla ou auto-afinidade, devida ao elevado grau de polimerização, isto ocorre pois existe uma escala de comprimento mínimo e máximo. O grau da auto-semelhança para pequenas escalas esta dado pelo comprimento do elo b e o tamanho do polímero R para grandes escalas. Assim, a Equação (2.43) é valida para $b < r < R$, em conclusão, a dimensão fractal para este caso é $\mathcal{D} = 2$ e de forma geral em termo do expoente de Flory:

$$\mathcal{D} = \frac{1}{\nu}, \quad (2.44)$$

comparando este resultado com a Equação (2.36) podemos obter uma equação geral da dimensão fractal para qualquer dimensão topológica do espaço d :

$$\mathcal{D} = \frac{d + 2}{3}. \quad (2.45)$$

Pode-se resumir os resultados descritos anteriormente para o expoente de Flory e para a dimensão fractal [2] na seguinte tabela.

Volume Excluído	Espaço Topológico	Expoente de Flory	Dimensão Fractal
ν	d	ν	\mathcal{D}
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	$3/5 = 0.60$	$5/3 \approx 1.66$
—	≥ 4	$1/2 = 0.50$	2.00

Tabela 2.2: Expoente de Flory e dimensão fractal das cadeias poliméricas lineares [2].

CAPÍTULO 3

Modelagem das Cadeias Poliméricas

Lineares num Bom Solvente

Com a finalidade de compreender as propriedades estruturais e termodinâmicas dos materiais poliméricos tais como o raio de giração, a dimensão fractal, a entropia e a energia livre das cadeias, devemos ter em conta um grande ensemble de moléculas. Lembremos que um polímero é uma macromolécula composta por unidades estruturais que se repetem e que estão unidas por meio de ligações covalentes e cuja quantidade de moléculas é muito grande (existem polímeros com um grau de polimerização do ordem de $10^3 - 10^5$ monômeros) [3, 8]. Por esta razão temos que utilizar a mecânica estatística junto com o modelo de Kuhn para calcular inclusive as características de um polímero isolado. 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 [1–3, 8, 21]. Uma forma de investigar as propriedades de um único polímero, é colocá-lo numa solução bem diluída, para que as interações possam ser desprezadas e assim estudar sua estrutura.

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, e por fim, serão apresentados os resultados obtidos com seus respectivos análises.

3.1 Modelo

Nosso modelo consiste em gerar uma cadeia aleatória por médio do movimento aleatório autoexcludente (CAE), que simplifique e capture as propriedades essenciais dos polímeros lineares reais em duas e três dimensões num bom solvente. Mesmo sendo, o modelo CAE, aleatório, este não pode ser descrito em termos da probabilidade, já que, a diferença de um processo Markoviano [33] ele tem que lembrar de toda sua historia.

Consideramos uma cadeia aleatória que leva em conta a interação presente de um polímero num bom solvente, ou seja, interação monômero-monômero a qual é descrita por um potencial tipo Lennard-Jones, onde a parte repulsiva domina.

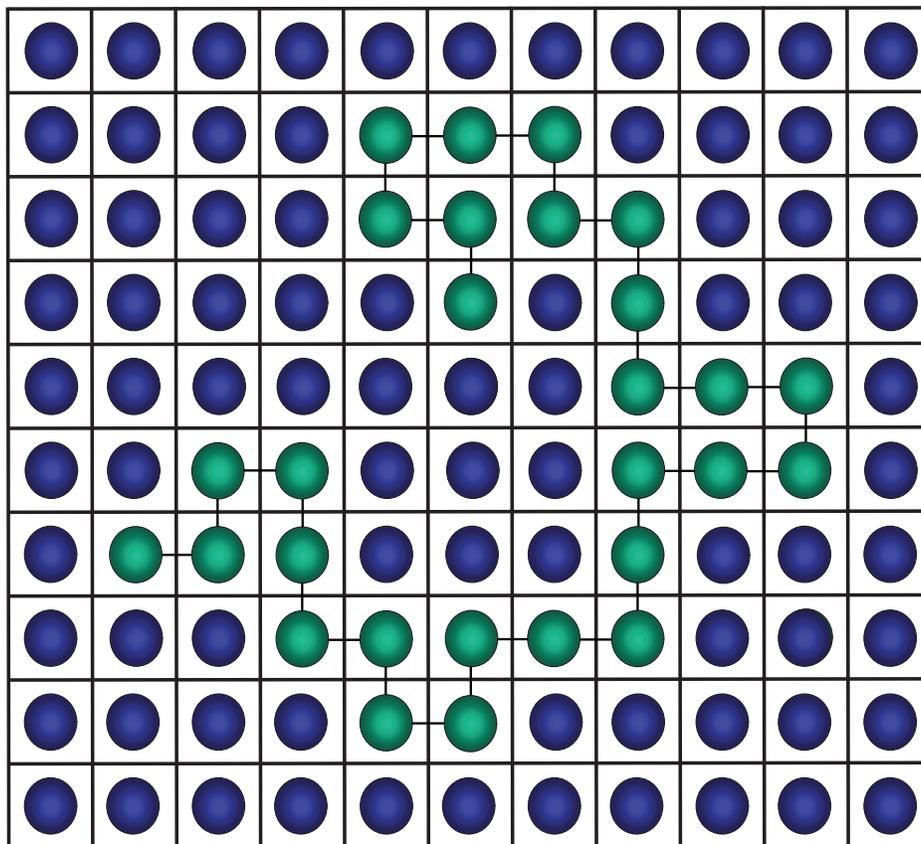


Figura 3.1: Modelo de rede para uma cadeia polimérica de 27 passos com volume excluído. As esferas de cor verde representam os monômeros do polímero e as esferas de cor azul representam as moléculas do solvente com que mantêm contato.

Por simplicidade no modelo, usamos à aproximação de que as moléculas do solvente são consideradas do mesmo tamanho que os monômeros, como se mostra na Figura 3.1, assim, modelamos uma cadeia auto-excludente cujos passos são gerados aleatoriamente, com a restrição de que cada passo não pode sobrescrever o passo que já foi feito, pois a cadeia lembra do passo anterior de forma geral, de modo que não é permitido ir para atrás ou cruzar a cadeia. Para uma rede d -dimensional o algoritmo para gerar uma cadeia é o seguinte:

- i.** Escolher a quantidade de tentativas N' .
- ii.** Escolher a origem do polímero, que em nosso caso é a origem do sistema de coordenadas.
- iii.** Gerar o primeiro passo de forma aleatória ou escolhê-lo arbitrariamente de um ponto na rede quadrada (Figura 2.3a) ou cubica (Figura 2.8a).
- iv.** Escolher o seguinte passo aleatoriamente de um dos $2d$ passos possíveis.
- v.** Se o passo dado leva a auto-intersecção, ir ao item **iv.** e tentar de novo com outro passo. Este passo é o mais importante para garantir o CAE.
- vi.** Se o passo leva a um local disponível, adicione o passo à caminhada.
- vii.** Se o número de tentativas é alcançado ou se o número de possíveis passos for zero (o caminhante fica preso), a simulação é aceita e guardada.

Assim, a cadeia aleatória é formada por N passos gerados a partir de N' tentativas, sendo que, para o caso bidimensional $N' \gg N$ e para o caso tridimensional $N' > N$, isto porque a probabilidade de que o caminhante fique preso é maior em duas dimensões devido ao fato de possuir menos graus de liberdade do que em três dimensões.

Após ser gerada a cadeia aleatória guardamos as posições de cada um dos monômeros que a constitui e procedemos a computar as medidas características de sua configuração. Começando pelo cálculo do deslocamento \mathbf{r}_i de cada monômero para poder obter o centro de massas \mathbf{r}_G dado na Equação (2.25) e com o qual calculamos o raio de giração, \mathbf{R}_g , dado na Equação (2.26). Seguidamente, computamos o módulo do vetor extremo a extremo, \mathbf{R}_F , que pode ser facilmente obtido da distância do N -ésimo monômero até o origem da cadeia como foi descrito na Equação (2.23).

O seguinte passo é realizar o cálculo da entropia da cadeia, a qual foi obtida de duas maneiras equivalentes, a primeira entropia está baseada na entropia de Boltzmann [16, 22, 33, 34] e denominada *entropia própria da trajetória da caminhada*. A segunda entropia foi baseada na entropia de informação de Shannon [35, 36], denominada *entropia do enrolamento da caminhada*.

3.1.1 Entropia Própria da Trajetória da Caminhada (S).

A entropia própria da trajetória da caminhada é calculada usando a relação 3.1 a qual possui a mesma forma da entropia de Boltzmann, sendo que à diferencia entre está, não se relaciona com todos os estados acessíveis ao sistema, apenas com os microestados acessíveis específicos dos passos gerados em cada caminhada.

$$S(N) = k \ln(\Omega(N)) = k \ln\left(\frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdots n_i!}\right), \quad (3.1)$$

onde k é uma constante positiva cuja função e fixar uma escala, assim em nosso caso $k = 1$, ômega ($\Omega(N)$) faz referencia ao número de microestados acessíveis ao sistema por caminhada, por conseguinte, N é o número total de passos que a cadeia aleatória dá em cada caminhada e n_i é o número de passos que a cadeia efetua na direção i . De forma geral temos que $\sum_{i=1}^{2d} n_i = N$, por conseguinte, a entropia é uma quantidade positiva ou igual a zero, sendo que, entre maior desordem tenha a cadeia maior será sua entropia. Nosso programa contabiliza a quantidade de passos que forem realizados na i -ésima direção durante a caminhada (que depende da dimensão d e do número de tentativas N') e faz o cálculo da entropia própria da trajetória da caminhada.

3.1.2 Entropia do Enrolamento da Caminhada (H).

A entropia do enrolamento da caminhada está associada a uma distribuição de probabilidade discreta, dada como:

$$\mathcal{H}(p) = -k \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i, \quad (3.2)$$

de igual forma, k é uma constante positiva cuja função é fixar uma escala, assim tomamos $k = 1$, por outro lado, p_i representa a probabilidade de que cada passo encontre quaisquer de seus microestados acessíveis em cada passo da caminhada (a diferença da entropia de informação de Shannon da qual é baseada, a entropia do enrolamento da caminhada leva em conta apenas os microestados acessíveis específicos em cada um dos passos gerados pela caminhada). Assim, em conformidade com o teorema de Shannon [35, 36], a entropia do enrolamento da caminhada constitui uma única medida quantitativa da incerteza (ou falta de informação) associada a um processo aleatório regido por uma determinada distribuição de probabilidade, ou seja que, a baixas probabilidades a incerteza aumenta, quer dizer que, a entropia do enrolamento da caminhada para uma cadeia bem enrolada é maior do que para uma cadeia desenrolada. Nosso programa verifica a probabilidade p_i que cada passo possui na construção da caminhada antes de dar o seguinte passo, isto sem existir auto-intersecção e é armazenada para logo computar a entropia do enrolamento da caminhada.

O seguinte passo de nosso algoritmo consiste em calcular a energia do sistema, a qual foi obtida de duas maneiras diferentes, chamadas de energia de interação com a vizinhança e energia de correlação.

3.1.3 Energia de Interação com a Vizinhança (E).

A energia de interação é dada pela influência a curto alcance (vizinhança de von Neumann) dos monômeros não contínuos [35, 37–39]:

$$E = \sum_{i < j} e_{v_i v_j} \Delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (3.3)$$

onde $\Delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = 1$ se \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j são sítios adjuntos na rede, mas i e j não são posições adjacentes ao longo da sequência da cadeia e $\Delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = 0$ para o caso contrário (ver Figura 3.2). 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 em posição \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j respectivamente, para nosso caso é $e_{v_i v_j} = -1$, já que, consideramos uma cadeia homopolimérica.

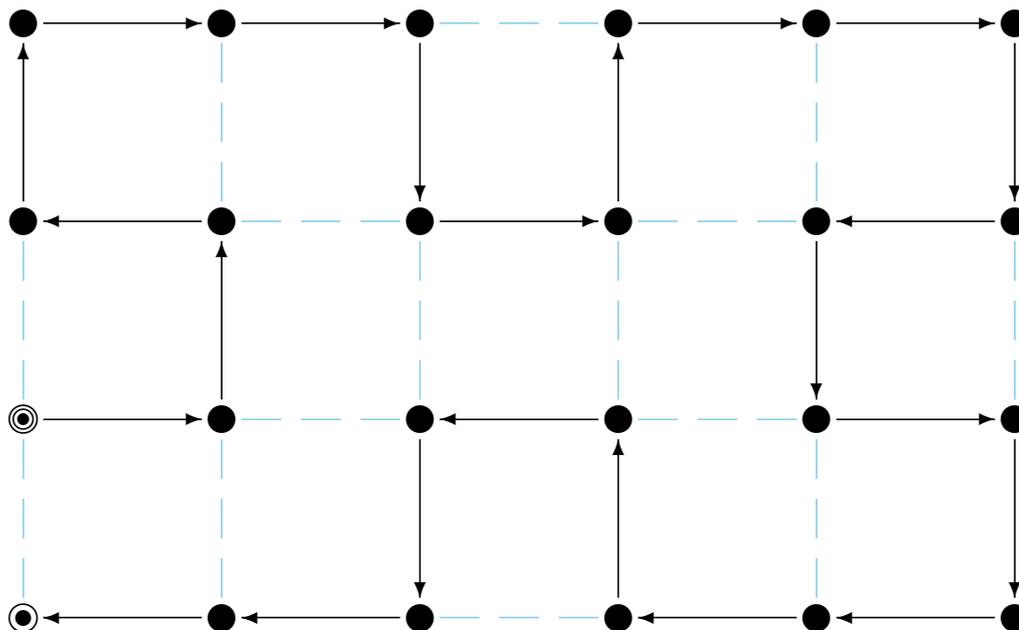


Figura 3.2: Cadeia ideal de 27 passos que mostra os valores que toma a interação $\Delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, onde adota os valores: 1, para os sítios adjuntos mas não adjacentes (cor azul) e 0 para o caso contrario.

3.1.4 Energia de Correlação (\mathcal{H}).

A energia de correlação foi proposta da seguinte forma: se consideramos nossa cadeia polimérica tomando em conta as interações com outros monômeros da mesma cadeia e as interações com seu entorno, as quais forem descritas por um potencial efetivo que descreve o custo energético para sua formação e cuja estabilidade foi descrita por duas forças (Eq. 2.33), uma elástica de sinal negativo, que leva a cadeia a um colapso, e outra repulsiva de sinal positivo, que faz que a cadeia fique esticada. Este custo energético se reflete na cadeia em forma de energia livre, por exemplo, o número de conformações diminui com o aumento do vetor extremo a extremo mas incrementa a energia livre da mesma devido à alta correlação que existe na cadeia.

Outra característica das cadeias levada em consideração foi a flexibilidade, dado que, cadeias com alta flexibilidade experimentam mudanças de direção a uma distância de poucas ligações tendendo a voltar-se para si mesma, enquanto que cadeias de baixa flexibilidade tendem a ficar rígidas, como foi apresentado na Seção 2.3.6, onde foi mostrado que a função de correlação de dois segmentos na cadeia diminui exponencialmente com a distância entre eles (Eq. 2.40). Este

comportamento correlacionado ocorre de igual maneira num sistema da mecânica continua, para o modelo da flexão devida a uma força que atua sobre uma vara delgada com constante de rigidez k [40, 41]. A flexão gera uma curva diferenciável sobre a vara, onde, num ponto $\mathbf{r}(s)$ da curva existe um vetor tangente $\mathbf{u}(s)$ gerando um comportamento similar ao descrito na Figura 2.11b para os polímeros. O hamiltoniano que descreve a energia interna da vara de comprimento l_c é dado por,

$$H = \frac{k}{2} \int_0^{l_c} \left(\frac{\partial \mathbf{u}(s)}{\partial s} \right)^2 ds. \quad (3.4)$$

Em virtude de isto, podemos discretizar esta energia com o fim de ser adaptada a nossas cadeias (passar do contínuo para o discreto), desta forma, a energia interna da cadeia polimérica que é descrita em termos de sua configuração e que é proporcional à Equação (3.4) é dada pela seguinte relação:

$$H \simeq \mathcal{H} = \frac{k}{b} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} p_i, \quad (3.5)$$

onde a função peso ε_i pode tomar valores de (1) ou (-1) dependendo se a direção do i -ésimo passo muda ou não em comparação com o passo anterior (ver Figura 3.3) e p_i representa a probabilidade de que cada passo encontre quaisquer de seus microestados acessíveis, k é uma constante de unidades energia vezes a distância e finalmente, b é o comprimento de Kuhn.

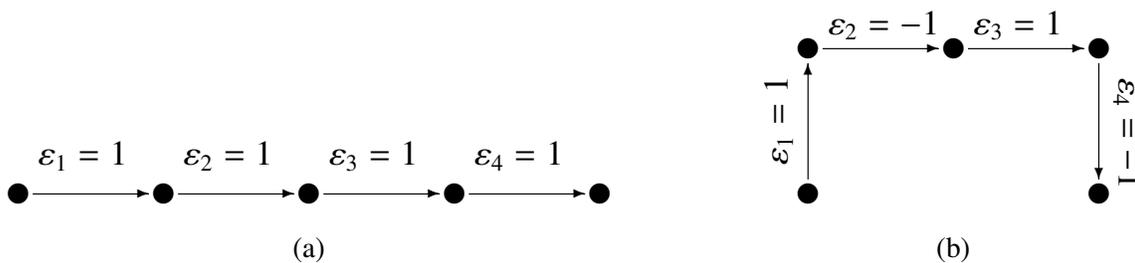


Figura 3.3: Cadeia de 4 passos que mostra a obtenção do valor da função peso ε_i usado para computar a energia de correlação. (a) Cadeia linear sem desviação com seu respectivo peso por passo igual a (1). (b) cadeia com desviações mistas, onde mostra que, quando a direção muda e adquire um peso igual a (-1), como é o caso dos passos 2 e 4.

Note-se que, a energia de correlação \mathcal{H} descreve o comportamento da cadeia polimérica, por exemplo, para uma cadeia polimérica altamente correlacionada (Figura 3.3a) a energia desta será

Medida	Equação	Resultado da Simulação	Grandeza
Centro de Massa	Eq. (2.25)	4,99	[Comprimento]
Raio de Giração	Eq. (2.26)	2,21	[Comprimento]
Distância extremo a extremo	Eq. (2.23)	5,00	[Comprimento]
Entropia própria da trajetória	Eq. (3.1)	31,21	[Energia/Temperatura]
Entropia do enrolamento	Eq. (3.2)	6,48	[Energia/Temperatura]
Energia de Interação	Eq. (3.3)	-6,00	[Energia]
Energia de Correlação	Eq. (3.5)	-6,75	[Energia]

Tabela 3.1: Resultados obtidos da simulação para a cadeia linear da Figura 3.4.

É importante notar que, para cadeias com comportamento não gaussiano o raio de giração está relacionado por aproximadamente, $1/\sqrt{6} \approx 0,40$, da distância extremo a extremo (equação 2.28), que é justamente o achado para esta cadeia. Outra relação fácil de quantificar é a energia de interação com a vizinhança, a qual, só com apreciar a Figura 3.4, nota-se que 6 monômeros interagem com seus vizinhos anteriores sem contato direto (interações nos passos $N = 9, 17, 18$ e dois interações no passo 26) gerando uma energia de interação de $-6,00$ correspondente ao reportado na Tabela 3.1.

Este procedimento foi repetido até gerar 50 mil cadeias bidimensionais aleatórias e 25 mil cadeias tridimensionais aleatórias. Para o primeiro caso, cada cadeia foi obtida a partir de quinhentas tentativas ($N' = 500$) e para o segundo caso, foram geradas a partir de 750 tentativas ($N' = 750$), os resultados correspondentes em cada caso são apresentados a seguir.

3.3 Histogramas do Número de Passos, Distância Extremo a Extremo e Raio de Giração

Inicialmente, analisamos a distribuição do número de passos (N) para cada dimensão, cujo comportamento é exposto na Figura 3.5. Note que, para o caso bidimensional (Figura 3.5a), o valor

mais provável de N é dado para cadeias com pouco número de passos, ou seja, pequenas cadeias¹. O máximo, está situado em $N = 31$ passos, onde o histograma mostra que em torno de 11.5% das cadeias geradas pela simulação possuem, com a maior probabilidade, uma quantidade de cadeias com 30 a 40 passos. Se comparamos o comportamento desta distribuição com a distribuição de pesos moleculares para polímeros típicos, dada na Figura 3.6, estes possuem um comportamento similar, sendo que esta última distribuição é gerada a partir da pesquisa da polimerização, estudando o peso de um polímero de um tamanho dado frente ao comprimento da cadeia ou do peso molecular [3].

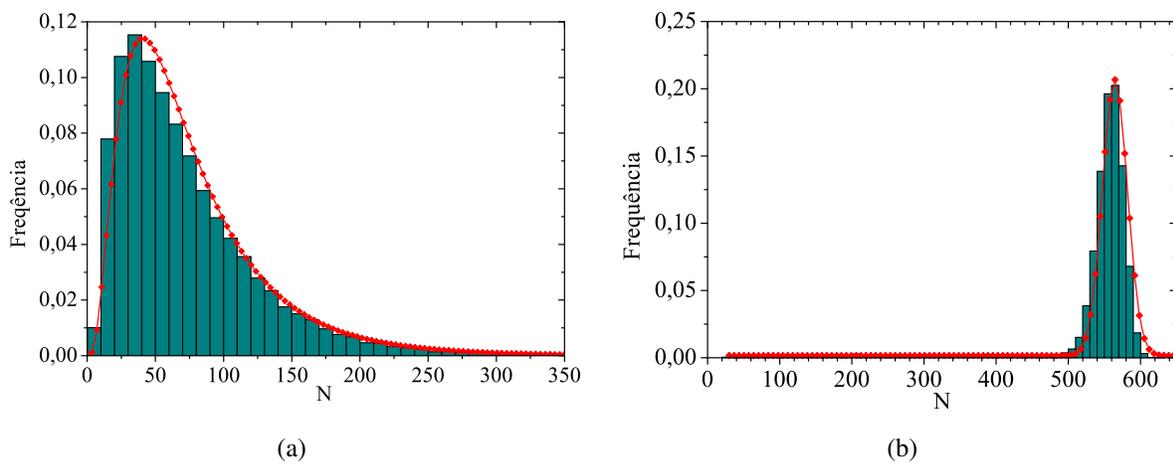


Figura 3.5: Histogramas normalizados do número de Passos N com seu correspondente ajuste. Comportamento obtido para (a) 50 mil cadeias aleatórias em $2D$ e (b) 25 mil cadeias aleatórias em $3D$.

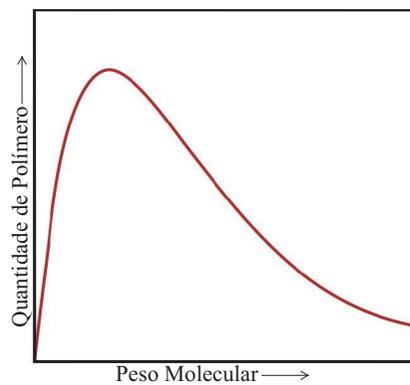


Figura 3.6: Representação da distribuição do peso molecular para um polímero típico. (Figura modificada de [3].)

¹A denominação de pequenas é adotada do fato de comparar com o número de tentativas, sendo $N' \gg N$.

40 3.3. Histogramas do Número de Passos, Distância Extremo a Extremo e Raio de Giração

O caso contrário ocorre para as cadeias tridimensionais (Figura 3.5b), onde o máximo da distribuição é obtido para grandes cadeias², desta vez, o máximo se encontra em $N = 560$ passos. O histograma também mostra que, cadeias com 560 a 570 passos apareceram com maior probabilidade sob as condições estabelecidas na simulação.

Para o sistema bidimensional, o histograma apresentam uma distribuição não gaussiana, típica em comportamentos poliméricos, conhecida como distribuição de **Fisher-McKenzie-Moore-des Cloizeaux** [2, 42–45] a qual é representada pela seguinte equação:

$$P(s) = As^\theta \exp(-Bs^\delta), \tag{3.6}$$

todos os parâmetros são valores reais positivos, onde A e B dependem da normalização da distribuição, θ e δ dependem do sistema. A distribuição satisfaz os parâmetros da tabela 3.2a.

As cadeias aleatórias da rede tridimensional, apresentam uma distribuição Gaussiana com parâmetros dados na tabela 3.2b.

Distribuição tipo Cloizeaux:	Distribuição tipo Gauss:
$P(N) = AN^\theta \exp(-BN^\delta)$	$P(N) = \frac{A}{\omega\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\left(\frac{N-N_c}{\omega}\right)^2\right)$
$A = 0,03 \quad \theta = 6,72$	$A = 8,88 \quad N_c = 564,56 \quad \omega = 34,56$
$B = 8,15 \quad \delta = 0,28$	$\sigma = 17,28 \quad \text{Largura média} = 40,69 \quad \text{Altura} = 0,21$
Coef. Correlação: $R^2 = 0,99$	Coef. Correlação: $R^2 = 0,99$
(a) Caso Bidimensional	(b) Caso tridimensional

Tabela 3.2: Resultados da distribuição dos histogramas para o número de passos N .

A diferença entre o sistema bidimensional e o tridimensional reside, principalmente, no seguinte fato: a probabilidade de que o caminhante fique preso é maior em duas dimensões do que em três dimensões como consequência dos graus de liberdade que possui cada dimensão. De modo que, fazer uma comparação entre a distribuição em três dimensões e algum sistema polimérico não fará sentido, isto porque em dimensões maiores que dois ($d > 2$) a probabilidade de terminação ou

²De forma semelhante ao caso bidimensional, a denominação de grande é feita em comparação com o número de tentativas, $N' > N$.

de cruzamento cai rapidamente à medida que mais sítios possíveis tornam-se disponíveis por cada passo que aumenta, e ao mesmo tempo, aumenta rapidamente o comprimento da cadeia [45], e, portanto, o tempo de processamento da máquina para efetuar a simulação.

Para entender melhor os limites das probabilidades para cada dimensão, é importante fazer a seguinte pergunta: *quantas possíveis configurações de CAE pode gerar-se para um polímero de $n + 1$ monômeros?*. A resposta é dada pela constante de conectividade c_n , a qual quantifica dito valor. De forma geral, é conhecido que o número de possíveis CAE com n passos está dado por $d^n \leq c_n \leq (2d)(2d - 1)^{n-1}$, onde d é a dimensão na que mergulha a cadeia. Os valores de c_n para duas dimensões obtidos em [20] e para três dimensões obtidos em [46], se encontram resumidos na seguinte Tabela 3.3. Desta forma, devido à grande quantidade de possíveis cadeias junto com as condições de contorno ilimitadas impostas no programa, a distribuição do sistema tridimensional possui aquela forma Gaussiana, já que precisamos dados suficientes para a construção de uma distribuição adequada e a sua vez inacessível.

2d				3d			
n	c_n	n	c_n	n	c_n	n	c_n
1	4	11	120.292	1	6	11	41.934.150
2	12	12	324.932	2	30	12	198.842.742
3	36	13	881.500	3	150	13	943.974.510
4	100	14	2.374.444	4	726	14	4.468.911.678
5	284	15	6.416.596	5	3.534	15	21.175.146.054
6	780	16	17.245.332	6	16.926	16	100.121.875.974
7	2.172	17	46.466.676	7	81.390	17	473.730.252.102
8	5.916	18	124.658.732	8	387.966	18	2.237.723.684.094
9	16.268	19	335.116.620	9	1.853.886	19	10.576.033.219.614
10	44.100	20	897.697.164	10	8.809.878	20	49.917.327.838.734

Tabela 3.3: Valores de c_n para uma rede bidimensional quadrada e uma rede tridimensional cubica.

Os histogramas da distância extremo a extremo e do raio de giração são apresentadas nas Figuras 3.7 e 3.8, respetivamente. As figuras do lado esquerdo, representam o sistema bidimensional

42 3.3. Histogramas do Número de Passos, Distância Extremo a Extremo e Raio de Giração

(Figuras 3.7a e 3.8a) e ao lado direito, o sistema tridimensional (Figuras 3.7b e 3.8b). Ambos conjuntos respondem de forma similar, aos comportamentos esperados para polímeros descritos por Cloizeaux e cuja forma da função distribuição para \mathbf{R}_F [2] se encontra incorporada nos histogramas da Figura 3.7.

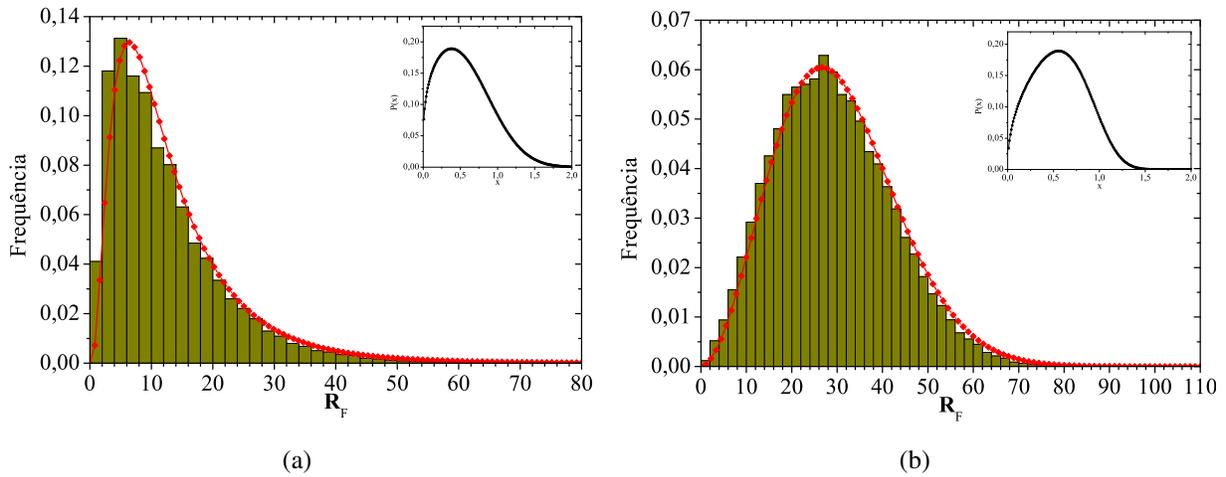


Figura 3.7: Histogramas normalizados da distância extremo a extremo \mathbf{R}_F com seu correspondente ajuste. Comportamento obtido para (a) 50 mil cadeias aleatórias em $2D$ e (b) 25 mil cadeias aleatórias em $3D$. Na parte superior direita se mostra a forma da distribuição descrita por Cloizeaux para as cadeias poliméricas.

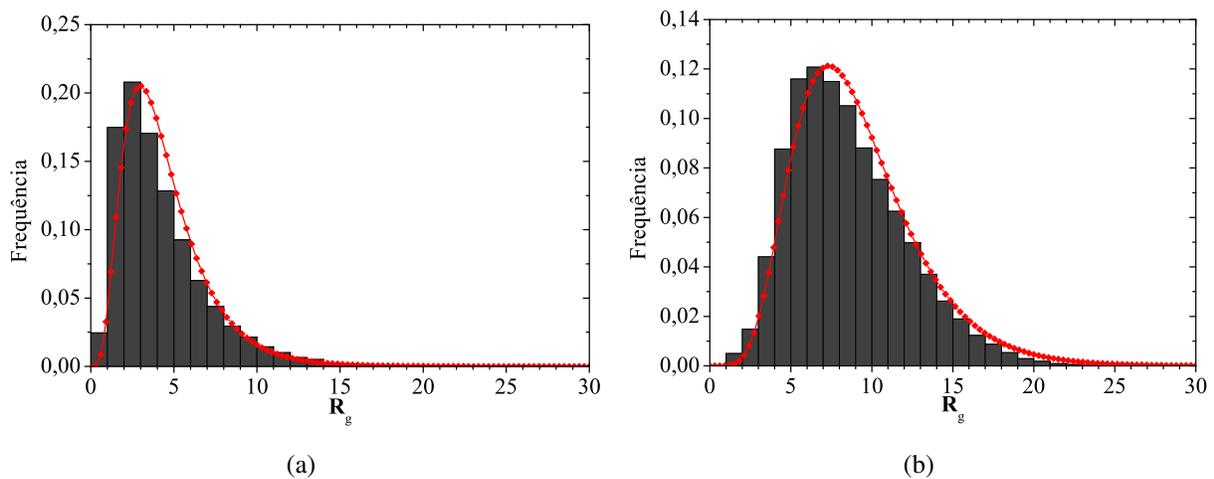


Figura 3.8: Histogramas normalizados do raio de giração \mathbf{R}_g com seu correspondente ajuste. Comportamento obtido para (a) 50 mil cadeias aleatórias em $2D$ e (b) 25 mil cadeias aleatórias em $3D$.

É importante destacar que os parâmetros da distribuição teórica de Fisher-McKenzie-Moore-des Cloizeaux são construídos de forma diferente a como nós realizamos a estatística do ensemble de cadeias aleatórias, já que eles fixam o número de passos da cadeia e estudam a distância extremo a extremo das diferentes configurações que geram [2]. Desta forma e com uma normalização apropriada o expoente θ da Equação (3.6) toma o valor de 0,458 para o caso bidimensional e 0,275 para o caso tridimensional. Por outro lado, o expoente δ rege a seguinte relação, $\delta = 1/(1 - \nu)$, assim, para $2d$ será $\delta = 4,00$ e para $3d$ será $\delta = 2,50$.

O mais importante deste resultado é dado na forma de nossa distribuição, 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 25 mil cadeias tridimensionais, estas refletem a forma da distribuição com seus próprios expoentes e mostram também que o valor mais provável nas distribuições se encontra localizado, aproximadamente, na mesma posição com respeito ao eixo x da distribuição teórica (\mathbf{R}_F).

Assim, os comportamentos tanto da distância extremo a extremo, como do raio de giração, apresentam uma distribuição não Gaussiana com a forma da Equação (3.6) cujos parâmetros são resumidos nas Tabelas 3.4 e 3.5 respectivamente. É interessante notar que para o caso tridimensional de \mathbf{R}_F o ajuste feito apresenta uma correlação quadrática de 0,999, e embora pode-se pensar num ajuste gaussiano como opção, a correlação quadrática para esta eleição diminuirão a 0,987, isto é devido principalmente, a sua carência de simetria.

Distribuição tipo Cloizeaux:	Distribuição tipo Cloizeaux:
$P(\mathbf{R}_F) = A\mathbf{R}_F^\theta \exp(-B\mathbf{R}_F^\delta)$	$P(\mathbf{R}_F) = A\mathbf{R}_F^\theta \exp(-B\mathbf{R}_F^\delta)$
$A = 11342,97 \quad \theta = 6,05$	$A = 0,00 \quad \theta = 1,82$
$B = 13,75 \quad \delta = 0,27$	$B = 0,01 \quad \delta = 2,03$
Coef. Correlação $R^2 = 0,99$	Coef. Correlação $R^2 = 0,99$
(a) Caso Bidimensional	(b) Caso tridimensional

Tabela 3.4: Resultados da distribuição dos histogramas para a distância extremo a extremo \mathbf{R}_F .

Distribuição tipo Cloizeaux:	Distribuição tipo Cloizeaux:
$P(\mathbf{R}_g) = A\mathbf{R}_g^\theta \exp(-B\mathbf{R}_g^\delta)$	$P(\mathbf{R}_g) = A\mathbf{R}_g^\theta \exp(-B\mathbf{R}_g^\delta)$
$A = 160769,95 \quad \theta = 8,23$	$A = 0,03 \quad \theta = 9,88$
$B = 15,14 \quad \delta = 0,36$	$B = 6,16 \quad \delta = 0,54$
Coef. Correlação $R^2 = 0,99$	Coef. Correlação $R^2 = 0,99$
(a) Caso Bidimensional	(b) Caso tridimensional

Tabela 3.5: Resultados da distribuição dos histogramas para a distância extremo a extremo \mathbf{R}_g .

Analisando as distribuições de \mathbf{R} , percebemos que das 50 mil cadeias aleatórias geradas e confinadas numa rede quadrática bidimensional de comprimento $b = 1$, 13% apresentaram, como a maior probabilidade, uma distância extremo a extremo compreendida entre 4 – 6 comprimentos de distância. Conseqüentemente, o raio de giração mais provável, foi de 2 – 3 comprimentos de distância, com uma ocorrência aproximada do 20%. Da mesma forma, das distribuições para as 25 mil cadeias aleatórias geradas e confinadas numa rede tridimensional cubica, 6,4% apresentaram, como a maior probabilidade, uma distância extremo a extremo compreendida entre 26 – 28 comprimentos distância. Conseqüentemente, o raio de giração mais provável, foi de 6 – 7 comprimentos de distância, com uma ocorrência de aproximadamente o 12%. Dito de outro modo, em torno de 10 mil cadeias, para $2d$, e 6 mil para $3d$, estão bastante enroladas numa distância de uns poucos comprimentos de distância, e um pouco mais da metade destas, estão esticadas em seus extremos. O resto das cadeias apresenta um comportamento aparentemente mais esticado. Este resultado é o esperado para efeitos de comparação com as cadeias poliméricas, já que, a maior parte das cadeias geradas apresentam o comportamento esticado para polímeros num bom solvente (ver Figura 2.2).

Por conseguinte comparando este fenômeno com polímeros lineares reais num solvente, como por exemplo, o poly(2-vinylpyridine) (P2VP) [4], apresentado na Figura 3.9, uma quinta parte das cadeias simuladas, se comporta como o P2VP da parte inferior direita da mesma. O resto de configurações apresentam uma forma mais esticada e aleatória, como as outras três cadeias da Figura 3.9.

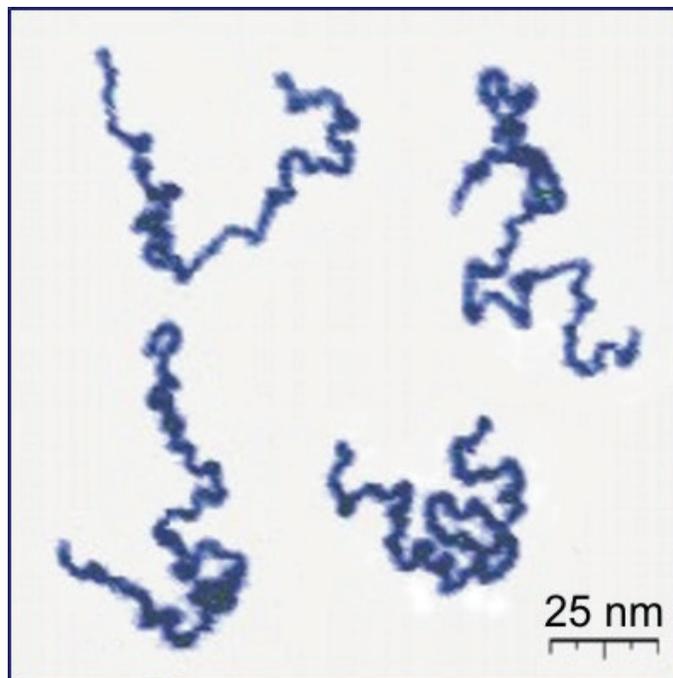


Figura 3.9: Cadeias poliméricas lineares reais de Poly(2-vinylpyridine) num meio líquido, imagem capturada usando uma microscopia de força atômica. (Figura retirada de [4]).

3.4 Expoente de Flory e Dimensão Fractal

Para poder estudar o valor do expoente de Flory ν (ver Equação 2.36), que descreve a dimensão da cadeia polimérica, foram computados os valores médios da distância extremo a extremo e do raio de giração, junto com a sua respectiva dispersão para as 50 mil cadeias bidimensionais e as 25 mil cadeias tridimensionais. Posteriormente, baseados na Equação 2.35, geramos os gráficos de \mathbf{R}_F e \mathbf{R}_g em função do número de passos N em escala log-log, tal e como se apresenta nas Figuras 3.10 e 3.11 respectivamente.

Dos resultados obtidos, realizamos um análise simples e intuitivo dos gráficos, encontrando um comportamento com dois regimes, os quais mostram uma evidencia visual maior no caso tridimensional que no caso bidimensional. Ditos regimes foram escolhidos para estudar dois intervalos, para $N < \langle N \rangle$ e para $N > \langle N \rangle$, de modo que a divisão sera o número de passos mais provável obtido dos histogramas de N , ou seja, ao redor de 35 passos para duas dimensões e de 560 passos para três dimensões.

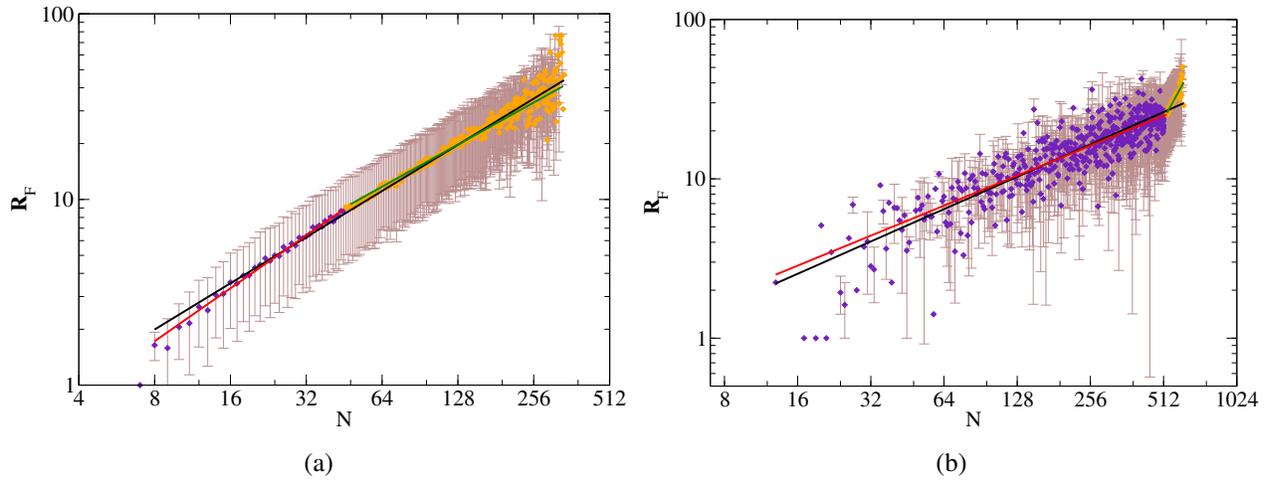


Figura 3.10: Representação em escala log-log da distância extremo a extremo (R_F) em função do Número de passos (N) geradas para (a) o caso bidimensional e (b) o caso tridimensional.

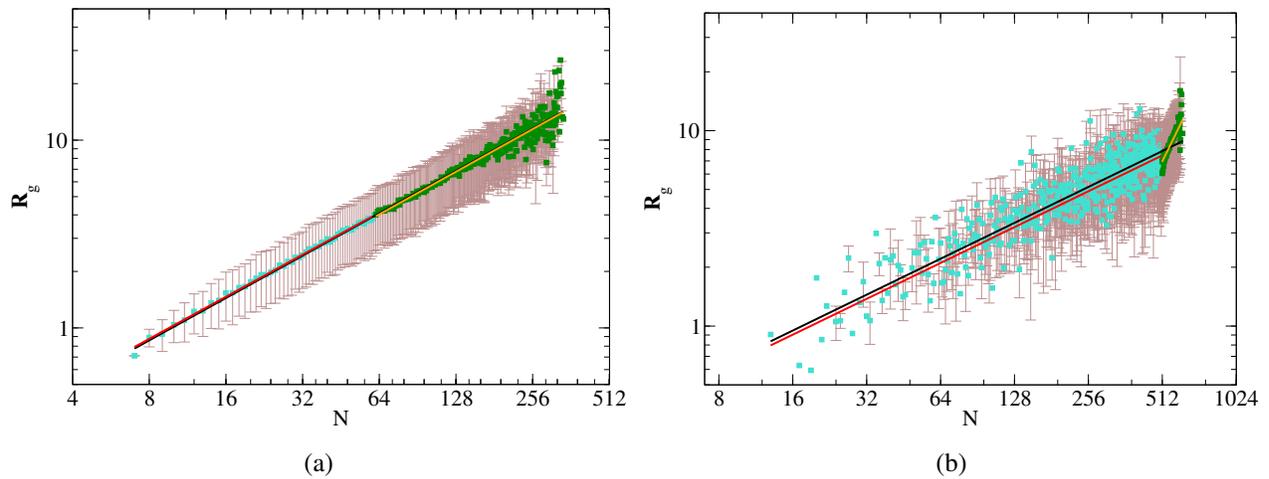


Figura 3.11: Representação em escala log-log do raio de giração (R_g) em função do Número de passos (N) geradas para (a) o caso bidimensional e (b) o caso tridimensional.

Os valores de ν obtidos das simulações estão reportados na Tabela 3.6. Estes resultados se aproximam bastante, a alguns dos regimes, aos valores teóricos esperados para o expoente de Flory, ou seja, $\nu = 0,75$ para o caso bidimensional e $\nu = 0,60$ para o caso tridimensional, exceto para as cadeias tridimensionais longas, onde estes valores são muito diferentes.

Na hora de comparar os expoentes obtidos a partir de R_F e de R_g , em forma geral, R_g reflete um comportamento mais aproximado com as cadeias poliméricas reais, isto é um resultado im-

Expoente de Flory		Expoente de Flory	
$2d$	$3d$	$2d$	$3d$
$\nu_{\text{Total}} = 0,83 \pm 0,01$	$\nu_{\text{Total}} = 0,67 \pm 0,01$	$\nu_{\text{Total}} = 0,75 \pm 0,01$	$\nu_{\text{Total}} = 0,61 \pm 0,01$
$\nu_1 = 0,95 \pm 0,01$	$\nu_1 = 0,63 \pm 0,01$	$\nu_1 = 0,74 \pm 0,01$	$\nu_1 = 0,61 \pm 0,01$
$\nu_2 = 0,75 \pm 0,01$	$\nu_2 = 2,78 \pm 0,20$	$\nu_2 = 0,75 \pm 0,01$	$\nu_2 = 2,57 \pm 0,12$

(a) Expoente obtido de \mathbf{R}_F em função de N (b) Expoente obtido de \mathbf{R}_g em função de N

Tabela 3.6: Valores do expoente de Flory ν obtidos do comportamento como um todo (ν_{Total}), para cadeias com pouco número de passos (ν_1) e para cadeias longas (ν_2).

portante, embora, \mathbf{R}_F é definido apenas para cadeias lineares, \mathbf{R}_g pode ser definida para qualquer arquitetura de cadeia, tais como cadeias ramificadas ou cadeias reticuladas. Além disso, \mathbf{R}_g possui mais informação sobre a configuração das cadeias, nestes sentidos, \mathbf{R}_g dá uma medida muito mais universal e aproximada para à dimensão dos polímeros.

É importante ressaltar que no caso bidimensional, o regime de poucos passos (cadeias curtas), refletem um comportamento similar as cadeias rígidas, ou seja, cadeias fortemente correlacionadas, tal e como foi descrito na Equação (2.40) para o comprimento de persistência, porém, o expoente de Flory pode não ser bem comportado nestes casos. Por outro lado, o expoente de Flory se aproxima melhor ao valor teórico em cadeias longas onde a rigidez é menor, tal e como foi obtido em nossos resultados ($\nu_2 = 0,75$) e que possuem de alguma maneira, um comportamento similar ao estudado em [47], onde analisaram os resultados experimentais do expoente de Flory para moléculas de DNA num solvente, obtidos a partir do gráfico da medida da distância de \mathbf{R}_F usando AFM³, em função do comprimento do DNA.

Por outro lado, o primeiro regime do caso tridimensional possui um expoente de Flory esperado e melhor comportado, a partir da medida do raio de giração ($\nu_1 = 0,60$) que com a medida da distância extremo a extremo ($\nu_1 = 0,62$). Acontecimento contrário ao que acontece para o segundo regime onde o expoente é muito grande ($\nu_2 = 2,77$ e $\nu_2 = 2,57$), gerando cadeias “enormes” que aparentemente perdem a correlação (com respeito ao raio de giração) e não se comportam como as

³Por sua sigla em inglês: Atomic Force Microscopy

cadeias poliméricas num bom solvente. Isto pode ser devido aos poucos dados obtidos comparados com a constante de conectividade descrita acima, outra razão pode ser a liberdade que possui a simulação com respeito ao contorno ilimitado na hora de gerar as cadeias, gerando nestas um comportamento fugitivo, é dizer que cadeias com um número de passos grande apresentem um comportamento esticado de mais.

Dado que as cadeias poliméricas são objetos com dimensão fractal, nossas CAE deverão refletir dito comportamento, tal e como foi descrito na Equação 2.45, desta forma, para o caso bidimensional ($d = 2$) o valor teórico esperado da dimensão fractal é $\mathcal{D} = 1,33$. Para obter a dimensão fractal de nossas cadeias, foi usado o método de contagem de caixas usando o software *Fractalyse* 2.4 [48]. O software reconhece as imagens geradas a partir do desenho da caminhada das cadeias, mas para evitar que este reconhecesse só buracos brancos, consideramos que cada um dos monômeros preenche todo o espaço possível até entrar em contato com o vizinho ou vizinhos mais próximos, tal é como mostra a Figura 3.12 e cujos resultados de \mathcal{D} que fornece o *Fractalyse* se mostram na Figura 3.13.

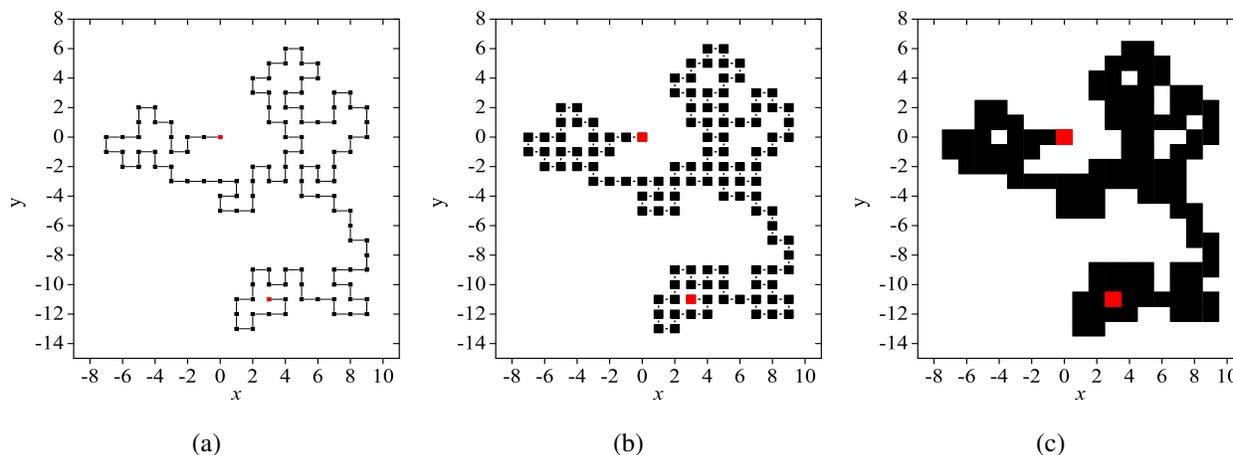


Figura 3.12: Amoldamento do caminho gerado por um CAE considerando que cada um dos monômeros preenche o espaço até ter contato com seus vizinhos, isto com o fim de calcular a dimensão fractal \mathcal{D} onde (a) apresenta o caminho sem modificação alguma, em (b) o monômero cresce o triplo do tamanho inicial para finalmente mostrar em (c) um monômero preenchendo o maior tamanho possível.

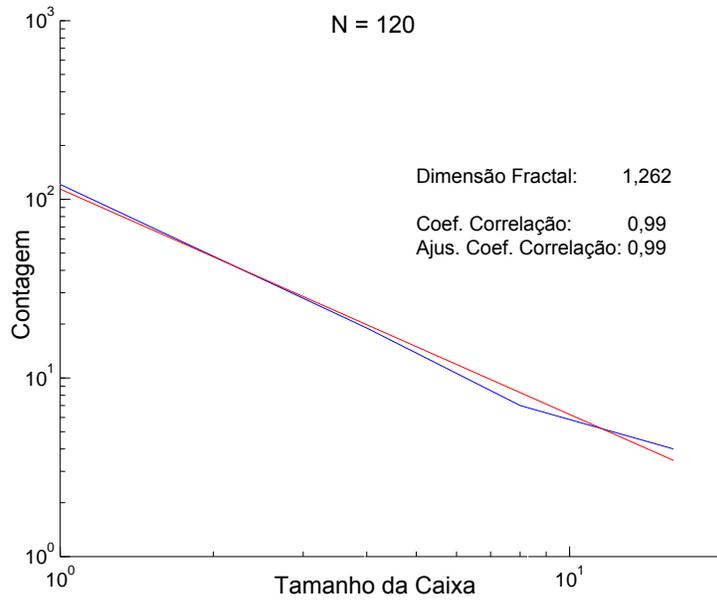


Figura 3.13: Gráfico em escala logarítmica da Dimensão Fractal \mathcal{D} fornecido pelo programa Fractalyse 2.4 para a cadeia gerada por $N = 120$ da Figura 3.12.

Depois repetimos o mesmo procedimento para 33 cadeias com diferente número de passos e geramos um gráfico de Dimensão Fractal em função do número de passo, que é apresentado na Figura 3.14.

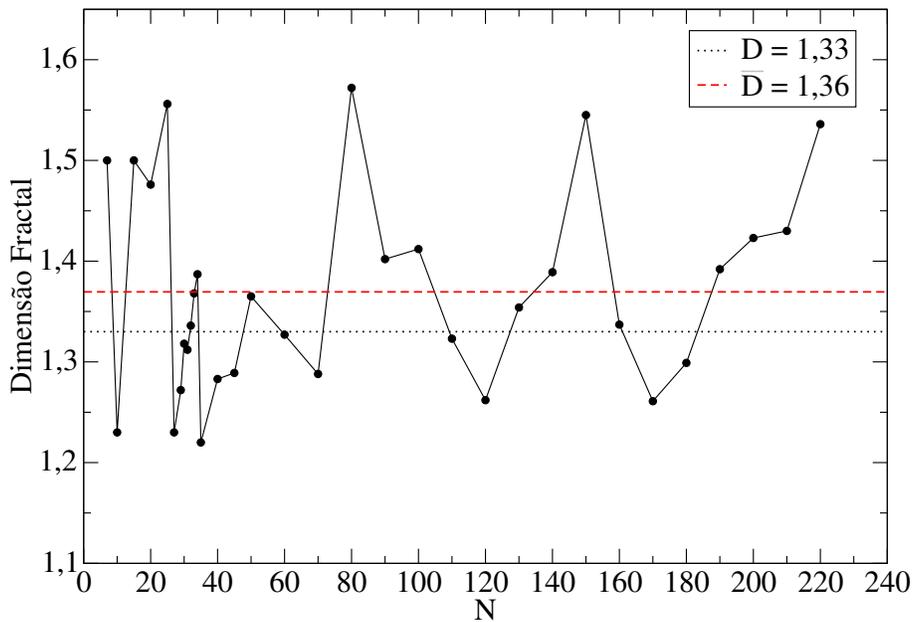


Figura 3.14: Dimensão Fractal \mathcal{D} em função do Número de passos N onde se mostra o valor teórico esperado junto com a dimensão fractal média.

Os resultados obtidos, mostram que os dados flutuam ao redor de um valor médio da dimensão fractal ($\mathcal{D} = 1,36$) é que se aproxima ao valor teórico ($\mathcal{D} = 1,33$). Isto a pesar de ter uma medida feita com apenas 30 cadeias das 50 mil possíveis.

3.5 Elasticidade das Cadeias

Na hora de estudar a dimensão das cadeias aleatórias para obter o expoente de Flory, vimos que a entropia das cadeias está relacionada com a força das mesmas, já que, a força entrópica tem como consequência a elasticidade nas cadeias, e desta forma, cumprem uma relação que foi explicada na Secção 2.3.5. Agora, tomando o fato que $\mathbf{R} \propto N^\nu$ se pode definir uma relação como segue:

$$S'(\mathbf{R}) = \alpha \mathbf{R}^\beta, \quad (3.7)$$

onde $\beta = 2 - \nu$. Desta forma, na hora de fazer um gráfico log-log de entropia em função de \mathbf{R} podemos obter um expoente esperado com base nesta equação e à teoria de Flory. Assim para o caso bidimensional o expoente será $\beta = 1,25$ e para o sistema tridimensional $\beta = 1,40$.

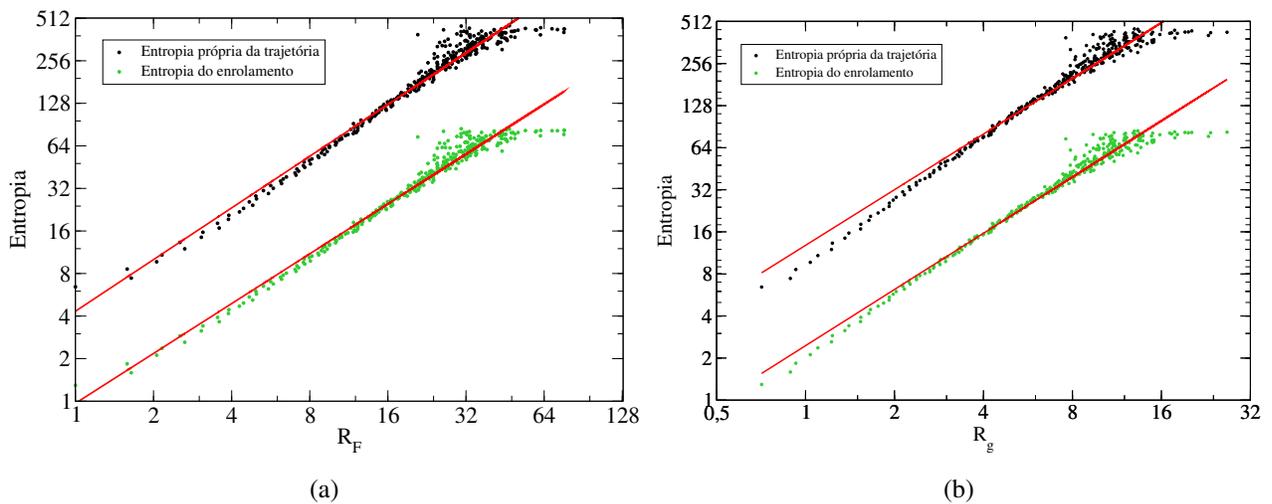


Figura 3.15: Entropia própria da trajetória da caminhada e entropia do enrolamento da caminhada em função de (a) a distância extremo a extremo e (b) do raio de giração para as cadeias na rede quadrada bidimensional.

Efetivamente, isto foi verificado nas Figuras 3.15 e 3.16, onde apresentaremos o comportamento da entropia própria da trajetória da caminhada e a entropia do enrolamento da caminhada em função da distância extremo a extremo e em função do raio de giração.

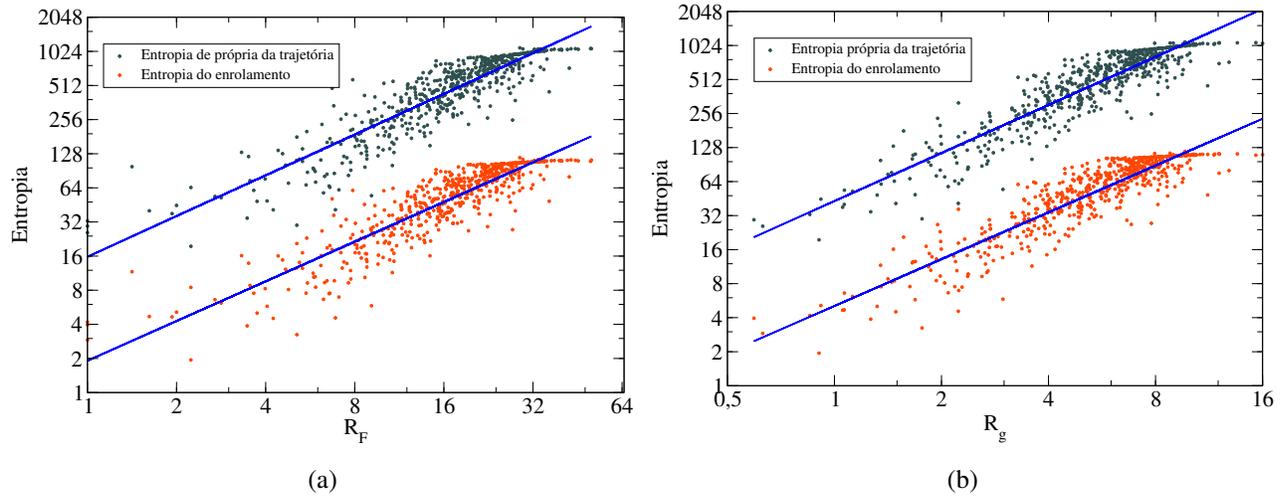


Figura 3.16: Entropia própria da trajetória da caminhada e entropia do enrolamento da caminhada em função de (a) a distância extremo a extremo e (b) do raio de giração para as cadeias na rede cubica tridimensional.

Os gráficos em duas dimensões refletem um melhor comportamento tanto da entropia própria da trajetória da caminhada como do enrolamento da caminhada, caso contrário ao sistema tridimensional onde a dispersão é maior mas seguem uma trajetória definida. Os valores de β se encontram resumidos na Tabela 3.7.

Expoente β		Expoente de β	
R_F	R_g	R_F	R_g
$\beta_{Própria} = 1,22 \pm 0,01$	$\beta_{Própria} = 1,39 \pm 0,01$	$\beta_{Própria} = 1,19 \pm 0,02$	$\beta_{Própria} = 1,41 \pm 0,02$
$\beta_{Enrolamento} = 1,17 \pm 0,01$	$\beta_{Enrolamento} = 1,34 \pm 0,01$	$\beta_{Enrolamento} = 1,16 \pm 0,02$	$\beta_{Enrolamento} = 1,38 \pm 0,02$

(a) Caso Bidimensional

(b) Caso tridimensional

Tabela 3.7: Valores do expoente β obtidos a partir do comportamento da entropia em função de R .

Todos os valores obtidos possuem um valor próximo aquele valor esperado da teoria em sua correspondente dimensão, sendo que, o correto para este caso, é comparar estes resultados com os obtidos para o expoente de Flory (ν_{Total}) da Tabela 3.6 usando o fato que $2 \approx \beta + \nu$. Assim, os

valores esperados são $\beta \approx 1,18$ para \mathbf{R}_F e $\beta \approx 1,25$ para \mathbf{R}_g , isto em $2d$. Agora para $3d$, se espera obter $\beta \approx 1,32$ para \mathbf{R}_F e $\beta \approx 1,39$ para \mathbf{R}_g . Desta forma, analisando ditos resultados, podemos dizer que apesar que a entropias própria da trajetória da caminhada e entropia do enrolamento da caminhada serem obtidas usando caminhos diferentes, juntas refletem em comportamento e valor, resultados esperados para as cadeias poliméricas.

Veja também que no caso tridimensional, para N grandes ($N > 500$), \mathbf{R}_F e \mathbf{R}_g apresentou uma variação no comportamento (Figuras 3.10b e 3.11b), dita variação ocorre a uma entropia quase constante (ver Figura 3.16). Isto será explicado na seguinte subsecção.

3.6 Energia das Cadeias Poliméricas

Para estudar a energia das cadeias poliméricas aleatórias geradas por nossa simulação, analisamos o conteúdo energético da função de energia livre dado pelas interações monoméricas que cada cadeia possui, lembremos que as cadeias geradas são homopoliméricas. Desta forma se espera que as cadeias experimentem um estado fundamental único de energia (possuam um comportamento uniforme) ou que apresentem uma quantidade baixa de estados metastáveis [35, 49]. Para comprovar este comportamento nas simulações, estudamos os resultados obtidos da função potencial, tomando em primeiro lugar, o potencial de contato descrito na Equação (3.3), onde escolhemos que a constante $e_{v_i v_j}$, que possui a informação da medida da força da energia dos contatos entre os monômeros não contínuos e adjacentes fosse -1 , por cada contato, gerando assim uma força de “dobramento” na cadeia, conhecida nas proteínas como força hidrofóbica [39], cuja soma das interações define a energia do sistema, denominada *energia de interação com a vizinhança* (E).

Nós propusemos um modelo de energia que leva em conta, além da interação monômero-monômero e monômero-solvente, a flexibilidade e conseqüentemente a correlação das cadeias, exposto na Equação (3.5), onde a função peso ε_i , descreve em melhor medida o dobramento das cadeias aleatórias geradas, e que de igual forma, a soma das interações dá a energia do sistema, chamada *energia de correlação* (\mathcal{H}). O nosso objetivo com a proposta do modelo, foi realizar uma comparação entre os resultados obtidos a partir dos dois modelos de energia.

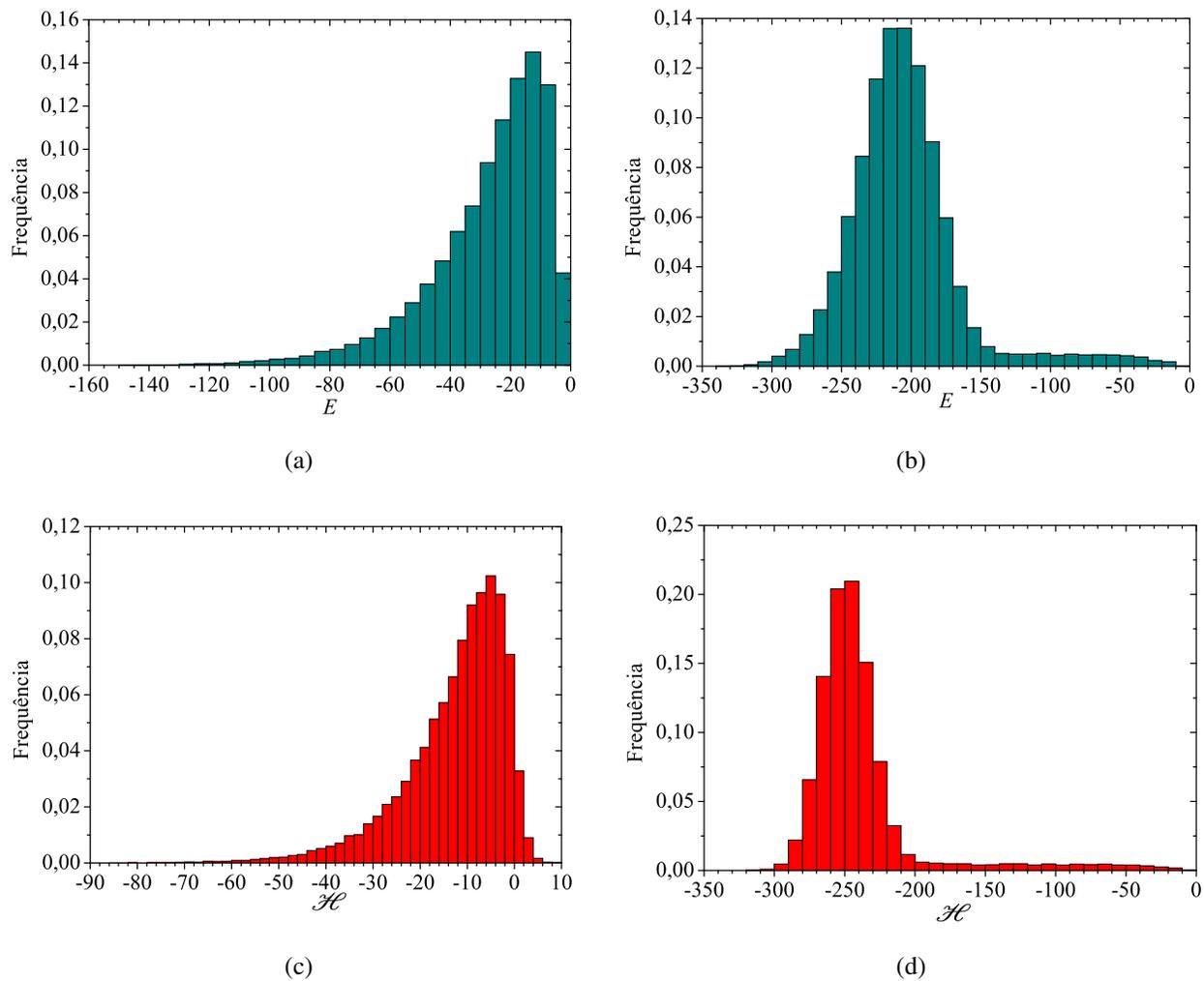


Figura 3.17: Histogramas da energia de interação E obtidos para (a) as 50 mil cadeias bidimensionais, (b) as 25 mil cadeias tridimensionais e histogramas da energia de correlação \mathcal{H} obtidos para (c) as 50 mil cadeias bidimensionais e (d) as 25 mil cadeias tridimensionais.

Em primeiro lugar foram gerados os histogramas apresentados nas Figuras 3.17a e 3.17b para a energia de vizinhança e as Figuras 3.17c e 3.17d para a energia de correlação, tanto para o caso bidimensional (lado esquerdo das figuras), como para o caso tridimensional (lado direito das figuras). Note que a forma da distribuição é similar aos resultados obtidos anteriormente para as outras distribuições, sendo que, neste caso a distribuição é conduzido ao lado negativo das energias com um único pico, cuja localização é dada para poucas energias em cadeias bidimensionais e altas energias para cadeias tridimensionais.

Isto reflete que cadeias bidimensionais enroladas e com poucos contatos, sejam as que aparecem com maior probabilidade, a diferença do caso tridimensional, onde aparecem cadeias com maior grau de enrolamento (menor correlação) e com uma maior quantidade de contatos, como é de esperar-se, já que CAEs bidimensionais ficam presas bem mais rápido do que as tridimensionais como foi observado e discutido nos histogramas de N o que faz que diminua a correlação e como consequência a energia livre das cadeias seja mais negativa.

Um dos resultados mais importantes obtidos aparece no momento de comparar os histogramas das configurações bidimensionais, dado que, à diferença da energia de vizinhança nosso modelo mostra o comportamento tanto atrativo como repulsivo das cadeias, apresentado uma pequena calda correspondente a valores positivos da energia (ver Figura 3.17c), a qual não é significativa em quantidade, isto porque o CAE modela aos polímeros num bom solvente onde as atrações dominam sobre as repulsões e o modelo da energia de correlação evidencia este resultado.

Seguindo o mesmo procedimento usado para estudar o expoente de Flory, computamos os valores médios da energia de interação e da energia de correlação, junto com a sua respectiva dispersão para as 50 mil cadeias bidimensionais e as 25 mil cadeias tridimensionais, para logo construir o gráfico de ditas energias em função de N , obtendo os seguintes resultados.

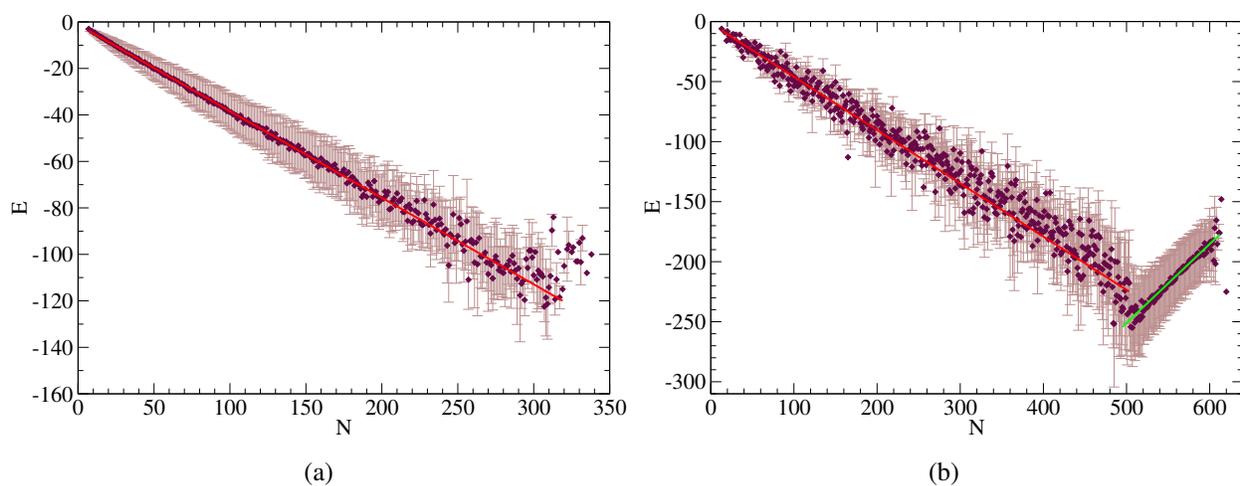


Figura 3.18: Energia de Interação (E) em função do número de passos (N) para (a) as cadeias bidimensionais e (b) cadeias tridimensionais.

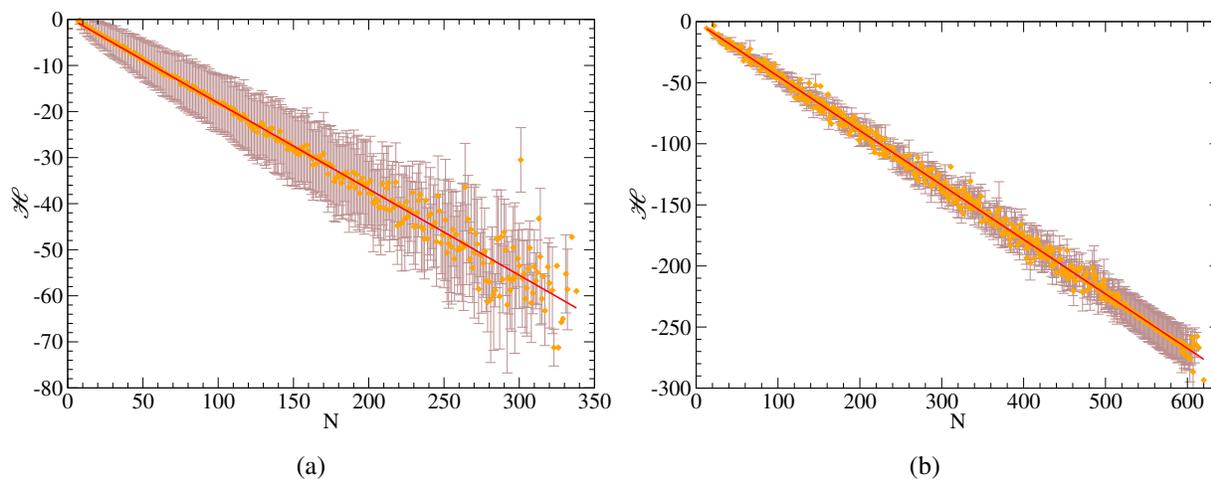


Figura 3.19: Energia de Correlação (\mathcal{H}) em função do número de passos (N) para (a) as cadeias bidimensionais e (b) cadeias tridimensionais.

Os gráficos apresentam um comportamento linear e uniforme para os dois modelos de energia (que é o esperado [35,49]), sendo que para o caso tridimensional a energia de vizinhança apresenta dois regimes. Os valores dos ajustes lineares para cada um dos gráficos se encontram registrados na seguinte tabela:

Energia de Vizinhança		Energia de Correlação	
$2d$	$3d$	$2d$	$3d$
$E = -1.1598 + 0.3724(N)$	$E = -1.6537 - 0.4437(N)$ $E = -579.4300 + 0.6569(N)$	$\mathcal{H} = 0.5328 - 0.1869(N)$	$\mathcal{H} = -0.08580 - 0.4457(N)$

Tabela 3.8: Resultados dos ajustes lineares para (a) energia de interação e (b) a energia de correlação.

Da Figura 3.18b, quando N é grande, as configurações sofrem uma “transição”, passando a energias de interação menos negativas, o que pode ser interpretado como cadeias mais esticadas e com menor quantidade de contatos mas prevalecendo pequenos comprimentos de persistência e \mathbf{R}_F e \mathbf{R}_g aumentam segundo um regime mais acentuado, tal e como se apresento nas Figuras 3.10b e 3.11b. A ideia de que os pequenos comprimentos de persistência prevaleçam é corroborado com nosso modelo, onde este regime não aparece (Figura 3.19b) e a energia possui o mesmo comportamento linear e sem variação, dado que, o dobramento das cadeias para este regime aporta energia

à ela, mesmo se possui ou não interações vizinhas. Isto é constatado com o valor da inclinação no primeiro regime da energia de vizinhança e no nosso modelo de energia de correlação, sendo que este valor praticamente o mesmo.

Nos resultados podemos ver que o segundo regime do comportamento de \mathbf{R} em função de N acontece com pouca variação da entropia (como é observado nos gráficos de entropia em função de \mathbf{R}). A energia e entropia estão estreitamente relacionadas, de modo que, o comportamento da energia em função de N em nosso modelo mostra que para N grande ($N > 500$), não existe flutuação na energia e cada um dos pontos segue um comportamento linear muito bem comportado.

CAPÍTULO 4

Conclusões e Perspectivas

Usando um algoritmo simples de caminhada autoexcludente que mergulha numa rede quadrada e cúbica sem nenhum tipo de limitação em relação as fronteiras, conseguimos simular e capturar o comportamento dos polímeros reais num bom solvente, obtendo resultados bastante próximos aos descritos na teoria e aos comportamentos obtidos em diferentes experimentos com os biopolímeros, tais como, os expoentes característicos da dimensão e as distribuições descritas por Cloizeaux na polimerização, sendo que alguns casos se apresentaram dois regime de comportamento.

Estes regimes revelaram comportamentos relacionados com a flexibilidade das cadeias, como foi no caso bidimensional, onde para pequenas cadeias (primeiro regime) se apresentou uma alta correlação entre os comprimentos de Kuhn de modo que a flexibilidade foi baixa, por tal razão obtivemos valores nos expoentes de Flory que diferem levemente da teoria. O segundo regime, embora, seu comportamento foi melhor em dois dimensões, no caso tridimensional mostrou uma grande variação, tanto nos raios de giração das cadeias e distância extremo a extremo como na entropia e conseqüentemente na energia.

As leis de escala descritas pelas leis de potências que regem estes sistemas desempenharam uma forte base para a realização do estudo e comparação satisfatória do ensemble das 50 mil cadeias bidimensionais e do ensemble das 25 mil tridimensionais, onde se comprovou que os aspectos relacionados com a estrutura e estabilidade das cadeias homopoliméricas são invariantes

ante as mudanças de escala, já que, a literatura segue um estudo fixando o número de passos das cadeias e analisando as dimensões das mesmas. Durante o estudo chegamos a observar que alguns parâmetros demonstraram ter, em melhor medida, um comportamento mais próximo aos valores já reportados na teoria, como foi o caso do raio de giração e sua contraparte a distancia extremo a extremo. Em outros casos nenhum dos parâmetros fez a diferença como foi o caso da entropia própria da trajetória da caminhada e a entropia do enrolamento da caminhada, já que, os dois chegaram a resultados bastante similares em relação a seu comportamento e a flexibilidade das cadeias.

Finalmente, comparando o modelo energético já proposto com o nosso modelo baseado nas interações e flexibilidade das cadeias, encontramos resultados similares, isto para o caso bidimensional, onde a única diferença importante apareceu nos histogramas de energia com a pequena calda em direção positiva, onde mostraram a parte repulsiva e atrativa característica dos polímeros num bom solvente. Por outro lado para o caso tridimensional, os resultados descreveram dois pontos de vista diferentes para as cadeias, já que as cadeias começam com aglomerado e dobrando em uns poucas distancias de R , isto aumentando sua entropia e consequentemente sua energia, logo quando atingem um número de passos grande a energia de interação revelou que a cadeia se estica e foge do aglomerado, o que tem como consequência uma perda de energia de interação a qual ocorre a uma entropia quase constante, no entanto nosso modelo de energia de correlação revela que neste regime de fuga, a cadeias apresentam o mesmo dobramento que no primeiro regime, aportando em igual medida energia ao sistema.

Como perspectivas para trabalhos futuros se obterão os momentos de inercia das cadeias poliméricas com o fim de fazer um estudo da estabilidade das mesmas e a partir de estes resultados será feita uma comparação com os resultados já obtidos por nós a partir do comportamento da energia das cadeias. Adicionalmente, se pretende estudar o comportamento fractal ou multifractal em duas e três dimensões gerando um código computacional para logo relacionar estes resultados com a estabilidade das cadeias.

Referências Bibliográficas

- [1] TERAOKA, I. *Polymer Solutions, An Introduction to Physical Properties*. New York: Wiley-Interscience, 2002.
- [2] RUBINSTEIN, M.; COLBY, R. H. *Polymer Physics*. New York: Oxford University Press, 2003.
- [3] BILLMEYER, JR.; FRED, W. *Ciencia De Los Polímeros*. 2. ed. Barcelona: Editorial Reverté, S.A., 1978.
- [4] ROITER, Y.; MINKO, S. Afm single molecule experiments at the solid-liquid interface: In situ conformation of adsorbed flexible polyelectrolyte chains. *Journal of American Chemical Society*, 127: p. 15688 – 15689, 2005.
- [5] PHILIP, N. *Física Biológica, Energia, Informação, Vida*. 1. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 2006.
- [6] MESA, J. L. *Curso: Materiales Inorgánicos Avanzados - Materiales Poliméricos*. Universidad del País Vasco/EHU, http://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA_9_001.pdf, acessado 1 - Julio de 2015.
- [7] IRUIN, J. J.; FERNANDEZ-BERRIDI, M. J. *Fundamentos de Ciencia de Polímeros: Un Texto Introductorio*. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc., 1996.
- [8] DOI, M. *Introduction to Polymer Physics*. New York: Clarendon press Oxford, 1996.
- [9] GROSBERG, A. Y.; KHOKHLOV, A. R. *Statistical Physics of Macromolecules*. New York: AIP Press, 1994.

- [10] ISAACSON, J.; LUBENSKY, T.C. Flory exponents for generalized polymer problems. *Journal de Physique Lettres*, Vol. 41(19): p. 469–471, 1980.
- [11] MANDELBROT, B. B. *The Fractal Geometry of Nature*. New York: W. H. Freedman and Company, 1982.
- [12] IRAM, G.; RAUL, M.; SERGIO, S. Complex systems, criticality, and power laws. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 26 (2): p. 99–108, 2004.
- [13] BAK, P.; TANG, C.; WIESENFELD, K. Self-organized criticality: An explanation of the $1/f$ noise. *Phys. Rev. Lett.*, 59: p. 381–384, 1987.
- [14] BOCCALETTI, S.; LATORA, V.; MORENO Y; CHAVEZ, M.; HWANG, D. U. Complex networks: Structure and dynamics. *Phys. Reports*, 424: p. 175–308, 2006.
- [15] FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. *The Feynman Lectures on Physics, Mainly Mechanics, Radiations and Heat, Volume I*. California: Addison-Wesley Publishir Company, INC, 1964.
- [16] REIF, F. *Fundamentals of and statistical thermal physics*. New York: McGraw-Hill Book Company LTD., 1965.
- [17] LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, Vol. 43, Number 5: p. 461, 1931.
- [18] FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press, 1953.
- [19] MADRAS, N.; SOKAL, A. D. The pivot algorithm: A highly efficient monte carlo method for the self-avoiding walk. *Journal of Statistical Physics*, 50: p. 109–186, 1988.
- [20] GORDON, S. Self-avoiding walks. *The Mathematical Intelliger*, 16 N°1: p. 29 – 35, 1994.
- [21] SOMENDRA, M. B.; GIACOMETTI, A.; MARTIAN, A. Flory theory for polymers. *J. Phys.:Condens. MatterJournal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 25: p. 1–31, 2013.
- [22] REICHL, L. E. *A Modern Course in Statistical Physics*. New York: Wiley-Interscience, 1998.

- [23] ZINN-JUSTIN, J. *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*. New York: Oxford University Press, 1996.
- [24] HSIAO-PING, H.; WOLFGANG, P.; KURT B. Standard definitions of persistence length do not describe the local "intrinsic" stiffness of real polymer chains. *Macromolecules*, 43: p. 3094–3102, 2010.
- [25] BARABÁSI, A.; STANLEY, H. E. *Fractal Concepts In Surface Growth*. United Kingdom: Cambridge University Press, 1995.
- [26] TAKAYASU, H. *Fractals In The Physical Sciences*. New York: Manchester University Press, 1990.
- [27] ALBUQUERQUE, T.; et al. Geometria fractal: Propriedades e características de fractais ideais. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Vol. 30, Number 2: p. 2304–1–2304–10, 2008.
- [28] NÁPOLES, V. J. E.; LEONEL, L. P. Fractales a nuestro alrededor. *VIDYA*, Vol. 32, Number 1: p. 97–112, 2012.
- [29] HUREWICZ, W.; WALLMAN, H. *Dimension Theory*. California: Chapel Hill, 1941.
- [30] DEWEY, T. G. *Fractals in Molecular Biophysics*. New York: Oxford University Press, 1997.
- [31] MARTIAN, A. Random walk and the ideal chain problem on self-similar structures. *Physical Review Letters*, Vol. 62, Number 24: p. 2845–2848, 1989.
- [32] KAWAKATSU, T. *Statistical Physics of Polymers, An Introduction*. New York: Springer-Verlag Heidelberg, 2004.
- [33] TODA, M.; KUBO, R.; SAITÔ, N. *Statistical Physics I*. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- [34] STEFAN, H.; PETER, H.; JÖRN, D. Thermodynamic laws in isolated systems. *Condensed Matter, Statistical Mechanics*, arXiv:1408.5382V3: p. 1–24, 22 de Nov. 2014.

- [35] Broglia, R. A.; TIANA, G.; PROVASI, D. Simple models of the protein folding and of non-conventional drug design. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol 16: p. 111–144, 2004.
- [36] GRAY, M. R. *Entropy and Information Theory*. New York: Springer-Verlag, 1990.
- [37] FIGUEIRÊDO, P. H.; MORET, M. A.; COUTINHO, S.; NOGUEIRA, Jr. The role of stochasticity on compactness of the native state of protein peptide backbone. *The Journal of chemical physics*, 133: p. 1, 2010.
- [38] VIJAY, S. P.; ALEXANDER, Y. G.; TOYOICHI, T. Statistical mechanics of simple models of protein folding and design. *Biophysical Journal*, 73: p. 3192–3210, 1997.
- [39] TANG, C. Simple models of the protein folding problem. *Condensed Matter, Statistical Mechanics*, arXiv:9912450V: p. 1–21, 29 de Dic. 1999.
- [40] LANDAU L. L. E. *Theory of Elasticity*. Oxford Press: Pergaman, 1986.
- [41] SCHÖBL, S.; STURM, S.; JANKE, W.; KROY, K. Persistence-length renormalization of polymers in a crowded environment of hard disks. *Physical Review Letters*, 113: p. 238302–1 – 238302–5, 2014.
- [42] SERGIO, C.; MARIA, S. C.; ANDREA, P. End-to-end distribution function for dilute polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 112: p. 7693 – 7710, 2000.
- [43] SHIRIN, H.; APICHAART, L.; STEVEN, S. P. Improved measure for the shape of a disordered polymer to test a mean-field theory of collapse. *The Journal of Chemical Physics*, 112: p. 7693 – 7710, 2000.
- [44] JEAN, D.; JEAN, F. P. 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*, 95: p. 6088 – 6099, 1991.
- [45] CLOIZEAUX, J.; GÉRARD, J. *Polymer in Solution Their Modelling and Structure*. Clarendon Oxford Press, 1990.

- [46] SCHRAM, R. D.; BARKEMA, G. T.; BISSELING, R. H. Exact enumeration of self-avoiding walks. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 11 - 6019: p. 1 – 8, 2011.
- [47] FRANCESCO, V.; MÉLANIE, F.; PAOLO, R.; ANGELO, R.; GIOVANNI, D. Scaling exponents and probability distributions of dna end-to-end distance. *Physical Review Letters*, 95: p. 158105, 2005.
- [48] Research centre ThéMA (CNRS-Université de Franche-Comté). Pierre Frankhauser; Cécile Tannier and Gilles Vuidel. *fractalyse 2.4*. <http://www.fractalyse.org>, 2005.
- [49] NIKOLAY, V. D.; SERGEY, V. B.; EUGENE, H. S.; EUGENE, I. S. Discrete molecular dynamics studies of the folding of a protein-like model. *Folding and Design*, 3, No 6: p. 577–587, 1998.