



Universidade Federal do Ceará  
Centro de Ciências  
Departamento de Física

## **RELAÇÕES DE ESCALA PARA O PROBLEMA DE CONFINAMENTO DE MACROMOLÉCULAS**

*Adriano de Oliveira Sousa*

**Orientador: Dr. Antonio Fernandes Siqueira**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal do Ceará, como  
parte dos requisitos para a obtenção do título de  
Mestre em Ciências.

**Fortaleza, 30 de abril de 1997**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S696r    Sousa, Adriano de Oliveira.

Relações de escala para o problema de confinamento de macromoléculas / Adriano de Oliveira Sousa. – 1997.

113 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1997.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Fernandes Siqueira.

1. Macromoléculas. 2. Solventes. I. Título.

CDD 530

---

**Universidade Federal do Ceará  
Centro de Ciências  
Departamento de Física**

**RELAÇÕES DE ESCALA PARA O PROBLEMA DE  
CONFINAMENTO DE MACROMOLÉCULAS**

*Adriano de Oliveira Sousa*

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física  
da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

**BANCA EXAMINADORA:**

**Dr. Antonio Fernandes Siqueira (Orientador, UFC)**

**Dr. José Soares de Andrade Júnior (UFC)**

**Dr. Daniel Pereira (IFGW - UNICAMP)**

**Aprovada em 30 de maio de 1997**

***Dedico,***  
*aos meus pais: Antonio e Lúcia,*  
*as minhas irmãs Adriana e Luciana,*  
*ao meu bisavô Zé Caetano(em memória),*  
*as minhas avós Dona Chaga, Paula, Hilda.*



# AGRADECIMENTOS

À Deus-Pai, Deus-Filho, Deus-Espírito Santo.

Ao Prof. Doutor Antonio Fernandes Siqueira por sua orientação e pelos diversos conhecimentos transmitidos ao longo destes anos, o qual com certeza contribuiu de maneira bastante significativa na minha formação profissional.

Ao Professor Doutor José Francisco Julião, meu primeiro orientador no campo científico, por sua orientação, como também por seus ensinamentos.

Ao Professor Doutor Josué Mendes Filho pelo apoio, enquanto Chefe do Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará.

Ao Prof. Dr. Valder Nogueira Freire pelo entusiasmo, motivação, computador e conhecimentos a mim concedidos quando na apresentação de trabalhos em congressos.

Aos amigos: Raimundo Nogueira da Costa Filho, Marcelo Henrique, Wandemberg Ferreira, Márcio Argolo(Universidade Federal Fluminense) pelas diversas discussões e pelo companheirismo na realização de alguns trabalhos.

À minha amiga e companheira de sala, Prof.a. Dra. Maria Consuelo Alves Lima(UFMA), pelos maravilhosos momentos de conversa e por ser minha amiga.

Aos meus amigos, que diariamente proporcionaram os melhores almoços e divertimentos: Carlos Alberto Feitosa, Sales, Deusdedit, Milton Jr., Emerson, Wellington, Claudia, Edina, Deda, Gerson Paiva, Humberto.

Ao grande amigo Paulo Câmara Jatahy pelo seu companheirismo e amizade fiel ao longo destes muitos anos de um convívio contínuo e alegre.

À amiga Rita de Almeida Assis pelo carinho maternal e o constante sorriso expressados incondicionalmente, como também pelo incentivo ao trabalho pastoral.

Ao Dedé, pela rapidez e paciência na confecção das figuras.

À Ana Cleide, Rejane, Vera, como também a todos os funcionários do Departamento de Física da UFCe pelo convívio diário e por tornarem-o agradável.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará por oferecer condições adequadas para a realização desta pesquisa.

Ao CNPq, pela bolsa concedida e pelos auxílios financeiros recebidos.

## RESUMO

Neste trabalho, estudamos o confinamento de estruturas poliméricas restritas a uma região limitada por duas superfícies planas, propondo, assim, um modelo para simulá-lo computacionalmente. Desta forma, fazemos uma aproximação estatística para o problema fundamentada na simulação destas macromoléculas por uma classe de caminhada auto-excludente (SAW), denominada caminhada de crescimento indefinidamente auto-excludente (IGSAW). Os resultados obtidos por simulação computacional do confinamento de cadeias poliméricas entre duas superfícies planas, ao considerá-las como caminhadas *IGSAW*, mostram que as dimensões fractais obtidas por leis de escalas da função de correlação  $c(\bar{r})$  com a distância  $\bar{r}$  entre os extremos, e da distância  $\bar{r}$  entre os extremos com o número  $N$  de monômeros estão em concordância com os valores obtidos na literatura. Como também, apresentamos uma lei de escala que relaciona a separação  $h$  entre as paredes de confinamento com o tamanho da macromolécula para o fenômeno da formação de pontes poliméricas entre as superfícies planas, mostrando-se ser um resultado mais consistente do que o obtido analiticamente por *Hong Ji et al.*<sup>(50)</sup>.

## ABSTRACT

In this work we studied the confinement of polymeric structures restrict in a region limited by two plane surfaces, proposing a model to simulate this problem in a computer. Hence we suppose that the statistical approach to the problem is based in a computer simulation of these macromolecules by a kind of self-avoiding walk(SAW), called indefinitely growing sel-avoiding walk(IGSAW). The results from the computer simulation of the confinement of polymeric chains between two plane surfaces considering like a indefinitely growing SAW show us that the fractal dimension from the scaling law between the density-density correlation function  $c(\vec{r})$  and the distance end-to-end  $\vec{r}$  and from the scaling law between the distance end-to-end  $\vec{r}$  and the number of monomers  $N$  are in a good agreement with the literature. Furtermore we establish a scaling law relationship between the separation  $h$  of the two plates and the number of monomers  $N$  for the problem of the polymer brigdging between two plane surfaces, our results give evidence of that they are better than the numeric results obtained by *Hong Ji et al*<sup>(50)</sup>.

# ÍNDICE

Introdução Geral.....	i
-----------------------	---

## **CAPÍTULO 1- Considerações Gerais sobre a Conformação de uma Macromolécula**

1.1 Introdução .....	1
1.2 Polímeros Lineares.....	5
1.2.1 Poli-dispersividade.....	5
1.2.2 Ramificação.....	5
1.3 Solventes .....	6
1.4 Flexibilidade.....	9
1.5 Cadeia Ideal.....	13
1.5.1 Distribuição de Segmentos da Cadeia.....	19
1.5.1.1 Função de Correlação.....	19
1.5.1.2 Raio de Giração.....	20
1.6 Cadeias Não-Ideias .....	23
1.6.1 Cálculo de Flory para o expoente $V$ .....	26
1.7 Metodologias de Cálculo.....	28
1.7.2 Grupo de Renormalização.....	28
1.7.3 Campo Auto-Consistente.....	33

## **Capítulo 2 - O Confinamento de Macromoléculas**

2.1 Introdução .....	39
2.2 O Problema da Formação de Pontes Poliméricas .....	41
2.2.1 Formulação Matemática.....	43

## **Capítulo 3 - Solução do Problema da Formação de Pontes por Simulação**

3.1 Introdução .....	55
3.2 Método Monte carlo .....	57
3.2.1 Método Monte Carlo Canônico.....	57
3.2.2 Método Monte Carlo Micro-Canônico.....	60
3.2.3 Método Monte Carlo Grand-Canônico.....	63
3.3 Caminhadas Aleatórias.....	68
3.3.1 Caminhada Auto-Excludente(SAW).....	68
3.3.2 Caminhada Veradeiramente Auto-Excludente(TSAW) .....	70
3.3.3 Caminhada de Crescimento Auto-Excludente(GSAW) .....	71
3.3.4 Caminhada de Crescimento Indefinidamente Auto-Excludente(IGSAW) .....	73
3.3.4.1 Modelo.....	74
3.4 Geometria Fractal e suas Leis de Escala .....	78
3.4.1 Auto-Similaridade.....	78
3.4.2 Auto-Afinidade.....	79
3.4.4 Dimensão Fractal .....	81

## **Capítulo 4 - Resultados e Discussões**

4.1 Introdução .....	90
4.2 Modelo .....	91
4.3 Resultados .....	92
4.1 Discussões .....	97

## **Capítulo 5 - Conclusões**

5.1 Introdução .....	102
5.2 Perspectivas.....	103

<b>Referências</b> .....	<b>105</b>
--------------------------	------------

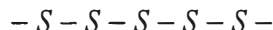
<b>Apêndice A</b> .....	<b>109</b>
-------------------------	------------

## Capítulo 1

# Considerações Gerais sobre a Conformação de uma Macromolécula

### 1.1 Introdução

Polímero, palavra que literalmente significa **muitas partes**, é oriunda do grego “*polus*”, que quer dizer **muitas**, e “*meros*”, **partes ou segmentos**. É a denominação utilizada para representar todos os materiais cujas moléculas são constituídas de muitas unidades, tais unidades, que na maioria das vezes, apresentam-se constituídas por pequenos grupos de átomos, podendo também serem constituídas por um único átomo, que é o caso do polímero denominado *enxofre-plástico*, o qual é obtido quando o enxofre líquido (em uma razoável temperatura) é entornado de água gelada. Sua estrutura pode ser representada por uma cadeia simples de átomos conectados por ligações químicas, podendo ser representada da seguinte forma:

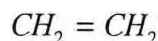


Neste estado, o enxofre possui propriedades físicas inteiramente diferentes do cristal usual de enxofre, agora, apresentando-se de forma maleável, altamente elástico e translúcido, não possuindo um ponto de fusão definido, como outrora na forma cristalina possuía, de tal modo que ao elevarmos sua temperatura, ele entra em um processo de derretimento, escoando como se fosse um líquido, porém com alta viscosidade. Entretanto, devemos ressaltar que após alguns dias em temperatura ambiente, tal cadeia polimérica apresentar-se-á com a usual e familiar forma cristalina, em vista da sua alta instabilidade.

Em muitos polímeros a unidade repetida na estrutura é um pequeno grupo de átomos combinados de um modo particular. Um dos mais simples polímeros, do ponto de vista da estrutura química, é o polietileno, no qual a unidade repetida é o grupo  $CH_2$  (um átomo de carbono ligado a dois átomos de hidrogênio). Estas unidades uma vez conectadas umas as outras formam uma longa cadeia, como se segue:

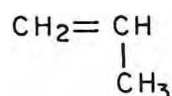


como seu próprio nome implica, polietileno, nota-se que é constituído por várias moléculas de etileno

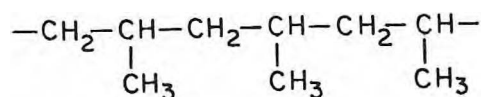


que através de um ativador ou catalisador químico, tem a ligação dupla entre os dois átomos de carbono quebrada, transformando-a em uma ligação simples, tornando cada átomo de carbono disponível para fazer uma outra ligação simples com uma outra molécula de etileno. A molécula original da qual o polímero é formado é chamada de monômero(do grego “*monos*”, que quer dizer **uma** ou **única**). Como este exemplo nos mostra, o monômero não necessariamente é a mesma unidade que se repete ao longo da cadeia, no caso presente a unidade original da cadeia polimérica de polietileno é o etileno, que é constituído por duas unidades repetidas de  $CH_2$ , mostrando-nos que as unidades que se repetem no polietileno como no etileno são diferenciadas.

Um outro polímero de estrutura similar ao polietileno é o polipropileno, o qual é constituído pela ligação de várias moléculas de propileno:



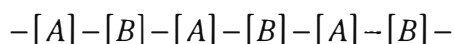
para formar a seguinte cadeia polimérica



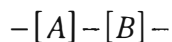
Esta estrutura difere do polietileno por possuir o grupo metil ( $CH_3$ ) no lugar de um dos átomos de hidrogênio nos alternados átomos de carbono da cadeia. Entretanto, no polipropileno, a unidade que se repete na cadeia corresponde a original molécula monomérica, ou seja, no polipropileno a unidade que se repete é a própria molécula de propileno.

Os exemplos acima mencionados, polietileno e polipropileno, são suficientes para ilustrar a característica que distingue as diversas cadeias poliméricas, que é a estrutura conformacional da cadeia, a qual é constituída pela adição repetida de sucessivas unidades

monoméricas(*end-to-end*). Nos exemplos citados, cada uma destas unidades repetidas é de idêntica composição e estrutura. Entretanto, muitos polímeros, dos quais uma das principais formas é o *nylon*, são formados por reações químicas que envolvem dois diferentes tipos de monômeros ou compostos químicos. Isto resulta em uma estrutura a qual pode ser representada da seguinte forma:



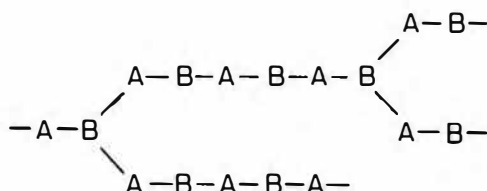
tal que a estrutura final pode ser considerada como tendo a seguinte unidade repetida:



Em outros polímeros, chamados co-polímeros, as proporções das duas diferentes unidades  $[A]$  e  $[B]$  podem variar arbitrariamente, e a sucessão destas unidades ao longo da cadeia apresentarem de forma aleatória, tal que:



que constituem a estrutura básica de vários tipos de borrachas sintéticas. Uma outra variação da mesma forma padrão é obtida se uma das unidades, digamos  $[B]$ , puder ser combinada com um grupo  $[A]$ , não somente em cada extremidade, mas também em um terceiro ponto, originando a possibilidade de ramificação da cadeia, como pode ser representada abaixo:

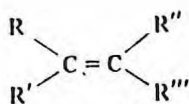


de tal modo que o polímero pode continuar a crescer à partir de cada um dos pontos de ramificação, fornecendo-nos estruturas bastantes complicadas em alguns casos, como por exemplo as cadeias ramificadas de estruturas tridimensional.

No que se refere a quantidade de monômeros necessários para formarmos um polímero, é estabelecido que à partir de duas unidades já se tem um polímero. Entretanto, polímeros contendo pequenas quantidades de monômeros são normalmente chamadas por dímeros, trímeros, tetrameros, etc., os quais recebem estas denominações de acordo com o número de monômeros envolvidos, sendo o termo polímero reservado para casos nos



quais o número de unidades é muito grande. Abaixo relacionamos alguns polímeros que se destacam por sua importância e aplicabilidade no mercado tecnológico:



- R	- R'	- R''	- R'''	Monômero
- H	H	H	H	Etileno
- CH <sub>3</sub>	H	H	H	Propileno
- C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	Estireno
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad / \\ - \text{C} = \text{C} \\ \backslash \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	H	H	H	Butadieno
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\   \quad / \\ - \text{C} = \text{C} \\ \backslash \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	H	H	H	Isopreno
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\   \quad / \\ - \text{C} = \text{C} \\ \backslash \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	H	H	H	Cloro de vinila
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\   \quad / \\ - \text{C} = \text{C} \\ \backslash \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	H	H	H	Cloropreno
- CN	H	H	H	Acrílonitrila
- COOH	H	H	H	Ácido acrílico
- COOMe	H	H	H	Acrilato de metila
- OCOMe	H	H	H	Acetato de vinila
- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>3</sub>	H	H	Isobutileno
- COOMe	- CH <sub>3</sub>	H	H	Metacrilato de metila
- Cl	- Cl	H	H	Cloro de vinilideno
- F	- F	- F	- F	Tetrafluoro-etileno

De um modo geral, faz-se necessário apresentarmos algumas características e definições importantes da Ciência de Polímeros, a fim de que uma vez embasados possamos adentrar de forma segura no objetivo deste trabalho, que é a análise do confinamento de macromoléculas, que tem como pilar mestre o estudo da conformação de cadeias poliméricas. No entanto, antecipadamente, saliento que a conformação de uma macromolécula está diretamente relacionada com o tipo de polímero e solução o qual está inserido, pois à partir do conhecimento destes dois aspectos é que podemos inferir e entender a distribuição dos segmentos constituintes da cadeia, os denominados monômeros.

Imbuídos deste objetivo é que dividimos este Capítulo 1 da seguinte forma: Na seção 1.2 faz-se uma apresentação geral das propriedades de um polímero. Nas seções subsequentes, 1.3 e 1.4, voltamos nossa atenção aos tipos de soluções as quais estão sendo sintetizadas as cadeias poliméricas, e conseqüentemente, sua geometria resultante. Conhecidas as propriedades provenientes das interações das soluções com os polímeros, seções 1.3 e 1.4, faz-se necessário, agora, conhecer os diversos aspectos de uma macromolécula no que se refere as suas interações internas, ou melhor, as interações

monômero-monômero, e é com este intuito que surgem as seções 1.5 e 1.6, que discorrem sobre cadeias poliméricas consideradas ideais e não-ideais. Na seção 1.7, apresenta-se algumas metodologias de cálculo das propriedades e interações das diversas interações existentes em uma solução polimérica.

## 1.2 Polímeros Lineares

O número de unidades repetidas  $N$ , em uma dada cadeia polimérica é comumente denominada de grau de polimerização e pode ser surpreendentemente grande. Como exemplo temos o poliestireno, onde  $N > 10^5$ .

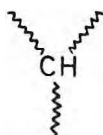
Entretanto, cadeias com  $10^5$  operações sem erros de sequência, enfrentam certas dificuldades em sua construção, nas quais duas são de grande importância para estudos físicos: a **poli-dispersividade** e a **ramificação**.

### 1.2.1 Poli-dispersividade

Informa-nos a dispersão das cadeias em uma estrutura polimérica, ou seja, nos diz como estão distribuídas as cadeias em termos de seus diferentes graus de polimerização. Muitos métodos de preparação nos fornecem cadeias com larga distribuição de valores para  $N$ , porém, é possível obtermos, relativamente, distribuições pequenas ou por métodos físicos, tais como: precipitação, cromatografia, etc.<sup>(1)</sup>, ou através de métodos especiais de síntese, como a polimerização aniônica<sup>(2)</sup>.

### 1.2.2 Ramificação

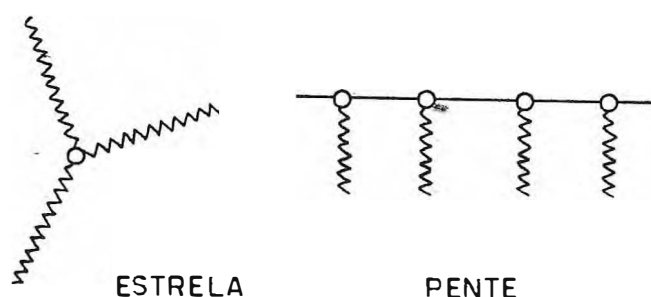
Refere-se a quanto e como a cadeia polimérica subdividiu-se durante todo o seu processo de formação, ou melhor, nos fornece informações acerca das diversas direções tomadas pelos monômeros durante a síntese da cadeia polimérica. Muitas reações que ocorrem durante a síntese do polímero podem nos conduzir a cadeias que não são perfeitamente lineares, mas que contêm pontos de ramificação. Por exemplo, o polietileno industrial possui três pontos de ramificações do tipo:



onde as linhas em zig-zag representam diferentes porções da cadeia.

Entretanto, quando a fração de pontos de ramificação na estrutura não é muito pequena, estes pontos podem ser detectados por vários métodos físicos, tal como a espectroscopia infra-vermelha. Por outro lado, se a longa cadeia possui um ou dois pontos de ramificação é extremamente difícil provar a sua existência ou ausência.

Em alguns casos um número controlado de ramificações são inseridos propositadamente ao longo do processo de sintetização da cadeia, originando dois tipos de geometria possíveis, estrela ou pente, como podemos observar logo abaixo:



### 1.3 Solventes

Nos modelos desenvolvidos para o estudo dos polímeros, observa-se que um dos fatores determinantes ao tamanho do polímero é o tipo de líquido o qual ele está colocado, ou melhor, dissolvido. Se existe uma grande afinidade com o solvente, então o polímero é facilmente dissolvido, promovendo um espichamento da cadeia, ou seja, uma melhor distribuição espacial da macromolécula, neste caso o chamamos de bom solvente. Por outro lado, quando não existe uma boa afinidade, o polímero apresentar-se-á de forma compacta, ou melhor, encaracolada, de tal modo que nesta situação temos um solvente ruim. Para explicarmos esta dependência do tamanho do polímero com o tipo de solvente consideraremos interações do tipo: monômero-monômero, monômero-solvente e solvente-solvente. Por questões práticas diremos que a molécula do solvente possui o mesmo tamanho de um monômero, ocupando um único sítio na rede. Como também, consideraremos que a rede está inteiramente ocupadas por moléculas, tal que se tivermos uma concentração de monômeros  $C$  (monômeros por unidade de volume), teremos uma concentração de moléculas de solvente  $C_s$ , tal que:

$$C_2 = (1 - C) \quad (1.1)$$

Considerando que estas interações sejam do tipo van der Waals e que os segmentos estejam uniformemente distribuídos na rede, então temos que a energia por unidade de volume, relacionada com os diversos tipos de interações, será da seguinte forma<sup>(3)</sup>:

$$\begin{aligned} E_{mm} &= \frac{T}{2} \chi_{mm} C^2 \\ E_{ms} &= \frac{T}{2} \chi_{ms} C(1 - C) \\ E_{ss} &= \frac{T}{2} \chi_{ss} (1 - C)^2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

onde  $\chi$  é denominado de parâmetro de interação de *Flory*<sup>(2)</sup>, sendo adimensional e com dependência com a temperatura  $T$  e a pressão do sistema considerado.

A energia livre possui duas componentes: um termo de entropia que descreve quantos conjuntos de cadeias podem existir na rede, para uma dada concentração de monômeros  $C$ , e um outro termo que descreve as interações entre as moléculas adjacentes. Em relação ao termo da entropia, considerando que os sítios vizinhos não estejam correlacionados, teremos:

$$S = -C \ln C - (1 - C) \ln(1 - C) \quad (1.3)$$

onde o primeiro termo está relacionado com a entropia translacional da cadeia, enquanto que o segundo com a entropia translacional das moléculas do solvente.

A energia da solução polimérica (solvente + polímero), por unidade de volume, será dada por<sup>(3)</sup>:

$$E_{sol} = E_{mm} + E_{ms} + E_{ss} \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} E_{sol} &= \frac{T}{2} \chi_{mm} C^2 + T \chi_{ms} C(1 - C) + \frac{T}{2} \chi_{ss} (1 - C)^2 \\ \frac{E_{sol}}{T} &= \frac{1}{2} \chi_{mm} (C^2 + C - C) + \chi_{ms} C(1 - C) + \frac{1}{2} \chi_{ss} (1 - C)^2 \\ \frac{E_{sol}}{T} &= \chi_{ms} C(1 - C) - \frac{1}{2} \chi_{mm} C(1 - C) - \frac{1}{2} \chi_{ss} C(1 - C) + \frac{1}{2} \chi_{ss} (1 - C) + \frac{1}{2} \chi_{mm} C \\ \frac{E_{sol}}{T} &= C(1 - C) \left[ \chi_{ms} - \frac{1}{2} (\chi_{mm} + \chi_{ss}) \right] + C \left[ \frac{1}{2} (\chi_{mm} - \chi_{ss}) \right] + \frac{1}{2} \chi_{ss} \end{aligned} \quad (1.5)$$

fazendo a seguinte substituição:

$$\chi = \left[ \chi_{ms} - \frac{1}{2}(\chi_{mm} + \chi_{ss}) \right] \quad (1.6)$$

onde  $\chi$  é o parâmetro de *Flory* para a solução polimérica, então a eq.(1.5) fica da forma:

$$\frac{E_{sol}}{T} = \chi C(1 - C) + \text{termos lineares em } C + \text{const.} \quad (1.7)$$

onde os termos quadrados nos informam o tipo de interação efetiva que a solução polimérica(mais especificamente cada monômero) está submetida, desta forma podemos sem prejuízo algum desprezar os termos lineares e as constantes que estão contidas no cálculo da energia da solução, expressa pela eq.(1.8).

Uma vez que a energia livre  $F$  de um sistema é expressa da seguinte forma<sup>(3)</sup>:

$$F = E_{sol} + TS \quad (1.8)$$

então, substituindo as equações (1.3), com as devidas considerações com relação a contribuição de seus termos, e (1.7) na eq.(1.8), obtemos:

$$\frac{F}{T} = C \ln C + (1 - C) \ln(1 - C) + \chi C(1 - C) \quad (1.9)$$

considerando a concentração  $C$  muito pequena, então ao expandirmos a eq.(1.9), teremos:

$$\begin{aligned} \frac{F}{T} &= C \ln C + (1 - C) \left( -C - \frac{C^2}{2} - \frac{C^3}{3} - \dots \right) + \chi(C - C^2) \\ \frac{F}{T} &= C \ln C + \left( -C - \frac{C^2}{2} - \frac{C^3}{3} \right) - \left( C^2 + \frac{C^3}{2} + \frac{C^4}{3} \right) + \chi(C - C^2) + \dots \\ \frac{F}{T} &= C \ln C + C^2 \left( 1 - \frac{1}{2} - \chi \right) + C^3 \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{3} \right) + \dots \\ \frac{F}{T} &= C \ln C + \frac{1}{2} C^2 (1 - 2\chi) + \frac{1}{6} C^3 + \dots \end{aligned} \quad (1.10)$$

Através da expressão dada pela eq.(1.10), observamos que o coeficiente do termo  $C^2$ ,  $(1 - 2\chi)$ , representa o que denominamos interação efetiva, uma vez que este coeficiente é composto por duas contribuições: a parte  $(-2\chi)$  relacionada com as interações atrativas do tipo van der Waals entre os sítios vizinhos, e uma outra parte (1) que expressa a existência de interações repulsivas, oriundas do efeito estérico. Sendo assim, quando

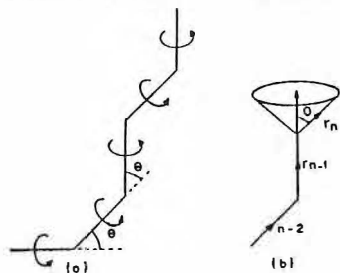
tivermos  $\chi < \frac{1}{2}$  o efeito estérico será dominante, de tal forma que teremos que o efeito de exclusão de volume estará mais evidente, provocando um espichamento do polímero, neste caso temos um bom solvente; enquanto que  $\chi > \frac{1}{2}$  as interações atrativas entre os sítios adjacentes terão maior predominância, tal que teremos uma tendência maior para formações um pouco mais próximas, ou seja, a cadeia apresentar-se-á mais compacta, nesta situação estaremos tratando de um solvente ruim; porém, quando  $\chi = \frac{1}{2}$  teremos entre os monômeros, uma anulação das atrações do tipo van de Waals com as repulsões decorrentes do efeito estérico, e neste caso estaremos tratando do  $\theta$ -solvente, bastante conhecido por suas aplicações tecnológicas.

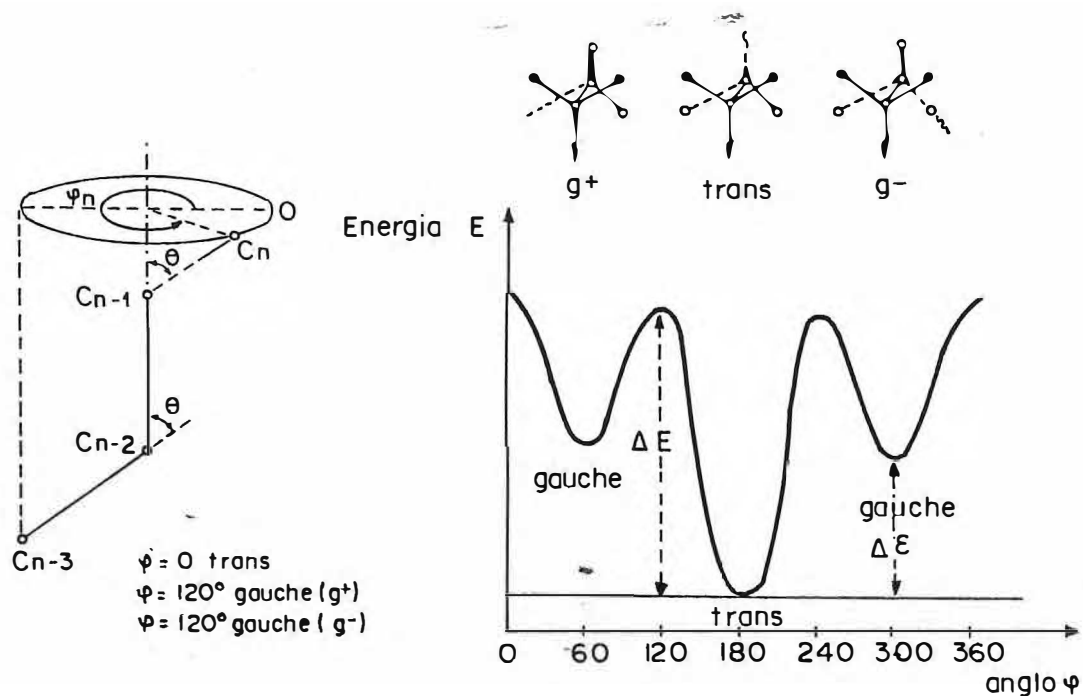
## 1.4 Flexibilidade

Está relacionada com a forma física, ou seja, a geometria que a cadeia polimérica toma após o seu processo de síntese. Pode ser entendida tanto pelo aspecto estático, como dinâmico. Para entendermos melhor, consideraremos uma cadeia do tipo carbono-carbono, como o polietileno.



O ângulo  $\theta$  nas ligações entre os carbonos  $C-C$  é considerado fixo, porém quando conectamos a outras unidades sucessivas de átomos de carbono ( $C_{n-3}, C_{n-2}, C_{n-1}$ ) fixos e ligamos a um outro átomo de carbono  $C_n$ , o qual pode rotacionar com um ângulo  $\varphi_n$ , em torno de um dado eixo, no entanto que sua ligação com o carbono  $C_{n-1}$ , com ângulo  $\theta$  permaneça fixa, pode-se obter três pontos de mínimo em sua energia  $E$ , correspondentes aos três tipos de conformação da macromolécula, as quais são chamadas de “*trans*” e “*gauche*”, como podemos observar na Fig. 1.1.





**Fig. 1.1** - Representação esquemática da dependência da Energia  $E$  das ligações C-C com o ângulo  $\theta$  entre as ligações sucessivas de carbono.

É importante notarmos dois parâmetros de energia importantes: 1) a diferença de energia  $\Delta\epsilon$  entre estes pontos de mínimo e 2) a barreira de energia  $\Delta E$  separando o mínimo.

Considerando que a energia térmica do sistema seja dada por  $KT$ , onde  $T$  é a temperatura do sistema, e que possamos escrevê-la em unidades de  $K$ , tal que tomemos  $K$  como unitário, então, podemos observar quando  $\Delta\epsilon$  é menor que a energia térmica  $T$ , teremos concentrações quase equivalentes de conformações do tipo “*gauche*” ou “*trans*”, conseqüentemente a cadeia apresentar-se-á como um espiral. Porém, a forma de como vemos a cadeia polimérica está intrinsicamente relacionada com um comprimento característico, denominado de comprimento de persistência<sup>(4,5)</sup>  $l_p$ , que é calculado das energias microscópicas da cadeia. Para o caso do polietileno,  $l_p$  é uma função crescente da diferença de energia  $\Delta\epsilon$  entre os pontos de mínimo, sendo dado por:

$$l_p = l_0 \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{T}\right) \quad \text{com} \quad (\Delta\epsilon) > 0 \quad (1.11)$$

onde  $l_0$  é da ordem de alguns angstroms. Quando  $\Delta\epsilon < T$  teremos o caso de extrema flexibilidade, pois com  $l_p$  pequeno, ou seja, menor que o comprimento da cadeia  $L$ ,

podemos escolher uma escala tal que as porções rígidas ( $l \cong l_p$ ) tornam-se pequenas para serem vistas, no entanto devemos salientar que quando  $\Delta E \ll T$ , tal que  $\text{Exp}\left(\frac{\Delta E}{T}\right) \rightarrow 0$ ,  $l_p$  torna-se igual a  $l_0$ , nos garantindo um limite mínimo para o comprimento de persistência, tal que a cadeia não é reduzida a um ponto. Por outro lado, quando  $\Delta E > T$  teremos uma conformação preferencial, tipo “*trans*”, conseqüentemente a cadeia se apresentará localmente rígida, pois a escala, que antes vínhamos observando toda a seqüência da cadeia, agora se torna grande para a análise destes pontos, uma vez que o comprimento  $l_p$  tem aumentado; como também em alguns destes pontos teremos  $l_p$  grande, ou seja, maior que o comprimento  $L$  da cadeia, de tal modo que estas partes geométricas da conformação da macromolécula se tornam grandes para serem vistas se  $l_p$  é maior que o comprimento da cadeia  $L$ , então teremos cadeias rígidas em todas as escalas.

Uma outra questão importante, no que se diz respeito aos tipos de conformação, é o tempo  $\tau_p$  requerido pela macromolécula para a transição entre os dois estados “*trans*” e “*gauche*”, parâmetro este que possui dependência com a barreira de energia  $\Delta E$  que separa estas configurações. Quando  $\Delta E$  não é muito maior do que a energia térmica  $T$ , a barreira se torna irrelevante, tal que a isomerização “*trans-gauche*” toma tempos bastante pequenos ( $\tau \sim 10^{-11}$ s para o polietileno)<sup>(3-5)</sup>, sendo assim, a cadeia é dita ser dinamicamente flexível. Por outro lado, se a barreira  $\Delta E$  for grande, o tempo torna-se exponencialmente longo, pois para o polietileno temos que:

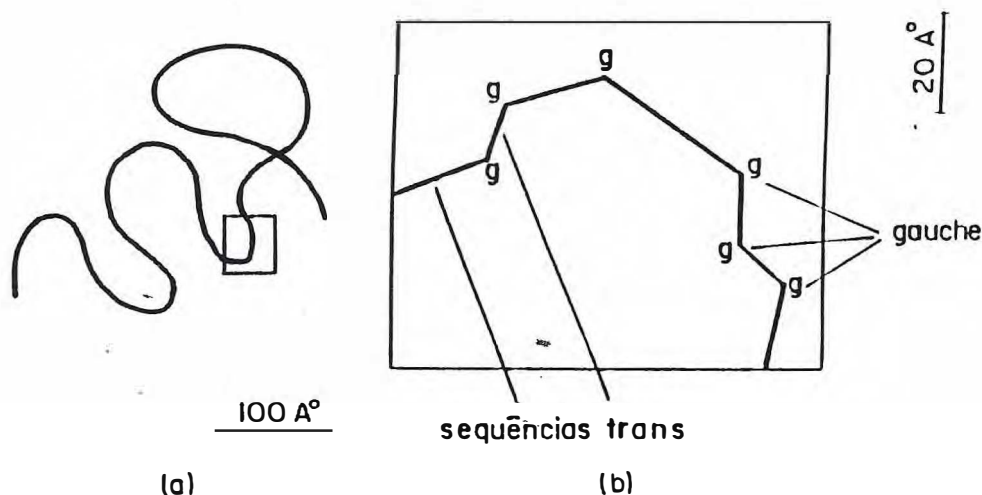
$$\tau_p = \tau_0 \text{Exp}\left(\frac{\Delta E}{T}\right) \quad (1.12)$$

onde  $\tau_p$  é denominado tempo de persistência<sup>(4,5)</sup>.

Deste modo, vimos que ao trabalharmos com escalas pequenas, detinhamos nossa atenção nas propriedades locais, observando as conformações e os movimentos dos monômeros dentro da cadeia. Este tipo de informação se faz necessário quando precisamos fabricar um tipo específico de polímero, onde é preciso entender a influência



dos vínculos entre os monômeros vizinhos, os movimentos locais(monômeros) e a sua dependência com a temperatura  $T$ .



**Fig. 1.2** - (a) Visualização de uma cadeia polimérica com uma escala grande. (b) Visualização de uma cadeia polimérica com uma escala pequena, fornece uma maior riqueza de detalhes com relação a configuração da macromolécula.

No caso da análise com escalas grandes extraímos as propriedades globais da macromolécula, investigando a dependência das propriedades físicas observáveis em relação ao tamanho e a concentração da cadeia, das quais nos fornecem aspectos universais, que se tornam verdadeiros para uma determinada classe de cadeias poliméricas.

Notamos assim, a importância da investigação tanto das propriedades globais como as locais para uma melhor e mais completa informação acerca do polímero, isto evidencia-se quando tentamos estabelecer alguma lei de escala, tal como a estabelecida por Flory<sup>(5)</sup> para o caso de uma solução polimérica em um bom solvente, que é dada por:

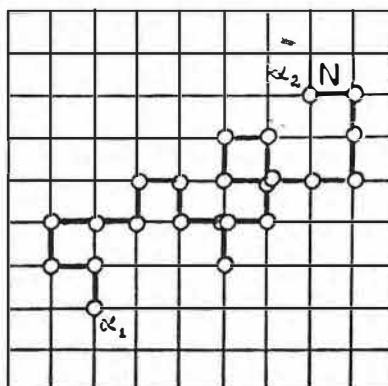
$$R_g = aN^\nu \quad \text{com} \quad \nu = \frac{3}{5} \quad (1.13)$$

onde  $R_g$  é denominado raio de giração da cadeia, enquanto que  $N$  é o grau de polimerização. No entanto, se quisermos entender as propriedades de um polímero em um bom solvente, o primeiro passo é explicar a existência e o valor do expoente  $\nu$ , ou seja, devemos possuir um conhecimento das propriedades globais da cadeia, uma vez que o expoente  $\nu$  é universal para todas as cadeias dissolutas em um bom solvente; o segundo

passo é determinar o valor da constante, a qual não é universal, pois depende da escolha do solvente, como também da estrutura dos monômeros, ou seja, agora necessitamos conhecer as propriedades locais da cadeia.

## 1.5 Cadeias Ideais

Uma das mais simples idealizações de uma cadeia polimérica flexível consiste em ser representada por uma caminhada aleatória (*Random Walk*) em uma rede periódica<sup>(6)</sup>, como pode ser mostrado na Fig. 1.3.



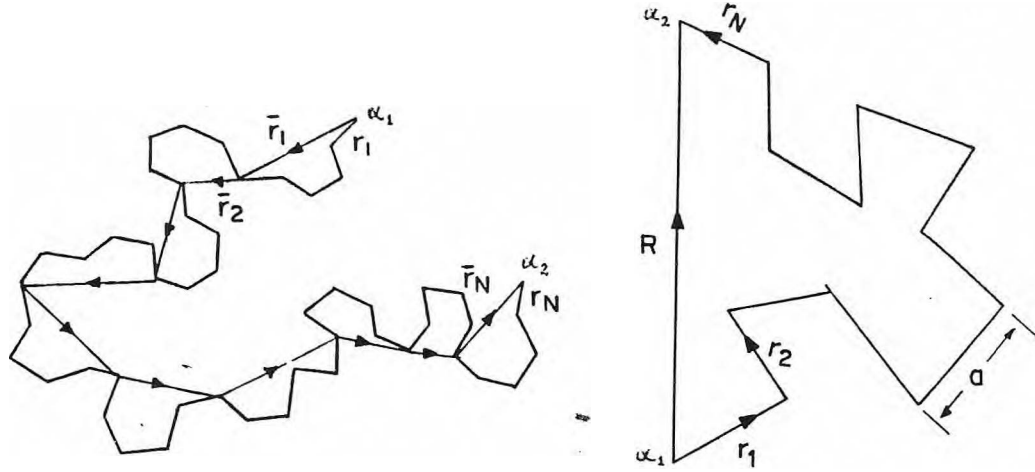
**Fig. 1.3** - Representação gráfica de uma caminhada aleatória em uma rede quadrada.

onde os monômeros são os sítios ocupados da rede e o conjunto destes sítios visitados constituem a cadeia polimérica. A caminhada inicia-se em um dado ponto  $\alpha_1$  e após uma sucessão de  $N$  passos, alcança-se um ponto final  $\alpha_2$  (ver Fig. 1.2). No entanto, em cada passo, pode-se saltar para um dos sítios vizinhos mais próximos com igual probabilidade para qualquer das direções escolhidas.

Considere um vetor  $\vec{R}$  que una as duas pontas do polímero, chamado vetor *end-to-end*, onde seu comprimento médio nos possibilite ter uma informação acerca da extensão da cadeia. Se a cadeia é constituída de  $N$  ligações, com  $\vec{r}_n$  sendo o vetor posição da  $n$ -ésima ligação, teremos que:

$$\vec{R} = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_n = \sum_{n=1}^N \vec{r}_n \quad (1.14)$$

onde cada um dos termos  $\vec{r}_n$  é um vetor de comprimento  $a$  com  $z$  possíveis orientações, tal que diferentes vetores  $\vec{r}_n$  possuem orientações completamente independentes.



**Fig. 1.4** - Macromolécula dividida em  $N$  sub-unidades(monômeros), onde o vetor  $r_i$  representa a distância entre duas sub-unidades sucessivas e  $\vec{R}$  a distância entre os pontos extremos da cadeia.

Evidentemente, o valor médio  $\langle \vec{R} \rangle$  é zero, pois foi suposto uma equiprobabilidade para as possíveis direções em cada passo, tal que a possibilidade do vetor *end-to-end* ser  $(\vec{R})$  é a mesma para ele ser  $(-\vec{R})$ , portanto estas duas contribuições se cancelariam. Deste modo, calcularemos  $\langle \vec{R}^2 \rangle$ , a média do quadrado de  $\vec{R}$ , e expressaremos o tamanho do polímero tomando a raiz quadrada desta quantidade. Sendo assim, temos que:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle \quad (1.15)$$

como não há correlação entre as direções, então para  $n \neq m$  temos que

$$\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = \langle \vec{r}_n \rangle \cdot \langle \vec{r}_m \rangle = 0 \quad (1.16)$$

e para  $n = m$

$$\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = \langle \vec{r}_n \rangle \cdot \langle \vec{r}_n \rangle = (\langle \vec{r}_n \rangle)^2 = \langle \vec{r}_n^2 \rangle \quad (1.17)$$

então, obtêm-se que

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \langle \vec{r}_n^2 \rangle = Na^2 \quad (1.18)$$

vemos assim, que o tamanho do polímero é proporcional a  $N^{1/2}$ .

Para calcularmos a função distribuição de probabilidade de  $R$ , assumiremos, por questão de simplificação, que o polímero de  $N$  ligações, possua uma de suas pontas fixa na origem. Então,  $P(\vec{R}, N)$  representará a probabilidade de que a outra extremidade do polímero esteja na posição  $\vec{R}$  <sup>(7-9)</sup>,

$$P(\vec{R}, N) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \delta\left(\vec{R} - \sum_{n=1}^N \vec{r}_n\right) \psi(\{\vec{r}_n\}) \quad (1.19)$$

a qual é reescrita usando a identidade

$$\delta(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.20)$$

como sendo

$$P(\vec{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \text{Exp}\left[i\vec{k} \cdot \left(\vec{R} - \sum_{n=1}^N \vec{r}_n\right)\right] \psi(\{\vec{r}_n\}) \quad (1.21)$$

sabendo que  $\psi(\{\vec{r}_n\})$  representa a função distribuição para a conformação polimérica e que é dada por

$$\psi(\{\vec{r}_n\}) = \prod_{n=1} \psi(\vec{r}_n) \quad (1.22)$$

onde  $\psi(\vec{r}_n)$  denota a distribuição aleatória do vetor  $\vec{r}_n$  de comprimento constante  $a$ :

$$\psi(\vec{r}_n) = \frac{1}{4\pi a^2} \delta(|\vec{r}| - a) \quad (1.23)$$

então, obtemos que

$$P(\vec{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \prod_{n=1}^N \text{Exp}(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_n) \psi(\vec{r}_n) \quad (1.24)$$

porém, a integral em  $\vec{r}$  é calculada pela introdução das coordenadas polares  $(\vec{r}, \theta, \phi)$ , onde o eixo de referência de  $\theta$  é tomado ao longo do vetor  $k$

$$\int d\vec{r} \text{Exp}(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_n) \psi(\vec{r}_n) = \frac{1}{4\pi a^2} \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi (\sin \theta) \text{Exp}(-ikr \cos \theta) \delta(r - a) d\theta$$

$$\int d\vec{r} \text{Exp}(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_n) \psi(\vec{r}_n) = \frac{\text{sen } ka}{ka} \quad (1.25)$$

substituindo a eq.(1.25) na eq.(1.24), obtemos

$$P(\vec{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \left[ \text{Exp}(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \right] \left( \frac{\text{sen } ka}{ka} \right)^N \quad (1.26)$$

se considerarmos  $N$  muito grande, podemos fazer a seguinte aproximação:

$$\left( \frac{\text{sen } ka}{ka} \right)^N \cong \left( 1 - \frac{k^2 a^2}{6} \right)^N \cong \text{Exp} \left( -\frac{Nk^2 a^2}{6} \right)$$

substituindo-a na eq.(1.26) obteremos

$$P(\vec{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \text{Exp}(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \text{Exp} \left( -\frac{Nk^2 a^2}{6} \right) \quad (1.27)$$

Esta equação assemelha-se a uma integral Gaussiana, que é bem conhecida sua solução, onde é dada por(ver Apêndice 1):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \text{Exp}(-ax^2 + bx) dx = \left( \frac{\pi}{a} \right)^{1/2} \text{Exp} \left( \frac{b^2}{4a} \right) \quad (1.28)$$

onde  $a$  é uma constante positiva e  $b$  é uma variável complexa. Porém, se  $k_\alpha$  e  $R_\alpha$  representam as componentes dos vetores  $\vec{k}$  e  $\vec{R}$ , então obtemos:

$$\begin{aligned} P(\vec{R}, N) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int dk_\alpha \text{Exp} \left( ik_\alpha R_\alpha - \frac{Nk_\alpha^2 a^2}{6} \right) \\ P(\vec{R}, N) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \prod_{\alpha=x,y,z} \left( \frac{6\pi}{Na^2} \right)^{1/2} \text{Exp} \left( -\frac{6R_\alpha^2}{4Na^2} \right) \\ P(\vec{R}, N) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left[ \left( \frac{6\pi}{Na^2} \right)^{1/2} \right]^3 \text{Exp} \left( -\frac{3(R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)}{2Na^2} \right) \\ P(\vec{R}, N) &= \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} \text{Exp} \left( -\frac{3\vec{R}^2}{2Na^2} \right) \end{aligned} \quad (1.29)$$

vemos assim que a função distribuição do vetor *end-to-end* é Gaussiana.

Enfim, vimos que foi assumido que as orientações de cada ligação era aleatória e independente da orientação das ligações anteriores, isto significou que o polímero era capaz de dobrar-se, cruzando em si mesmo em certas posições, o qual é fisicamente

impossível, pois duas porções da macromolécula não podem ocupar a mesma região no espaço. Agora, a fim de remediar este fato, consideraremos um modelo modificado para o polímero, o qual não permitirá tal situação, onde o vetor de ligação monômero-monômero  $\vec{r}_{n+1}$  não é permitido voltar para o passo anterior, isto é, não pode tomar a direção do vetor  $-\vec{r}_n$ , devendo tomar uma das  $(z-1)$  direções remanescentes de modo aleatório. Sendo assim, o valor médio de  $\vec{r}_{n+1}$  não será zero para um dado  $\vec{r}_n$ . Denotando a média de  $\vec{r}_{n+1}$ , em relação a  $\vec{r}_n$ , por  $\langle \vec{r}_{n+1} \rangle_{\vec{r}_n}$ , teremos<sup>(7-9)</sup>:

$$(z-1)\langle \vec{r}_{n+1} \rangle_{\vec{r}_n} - \vec{r}_n = 0 \quad \therefore \quad \langle \vec{r}_{n+1} \rangle_{\vec{r}_n} = \left( \frac{1}{z-1} \right) \vec{r}_n \quad (1.30)$$

analogamente obtêm-se que:

$$\langle \vec{r}_{n+2} \rangle_{\vec{r}_{n+1}} = \left( \frac{1}{z-1} \right) \vec{r}_{n+1} \quad (1.31)$$

então, desenvolvendo a média do produto escalar de  $\vec{r}_{n+1}$  e  $\vec{r}_n$  obteremos

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}_{n+2} \cdot \vec{r}_n \rangle &= \left\langle \langle \vec{r}_{n+2} \rangle_{\vec{r}_{n+1}} \cdot \vec{r}_n \right\rangle = \left( \frac{1}{z-1} \right) \langle \vec{r}_{n+1} \cdot \vec{r}_n \rangle = \left( \frac{1}{z-1} \right) \left\langle \langle \vec{r}_{n+1} \rangle_{\vec{r}_n} \cdot \vec{r}_n \right\rangle \\ \langle \vec{r}_{n+2} \cdot \vec{r}_n \rangle &= \left( \frac{1}{z-1} \right)^2 \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_n \rangle = \left( \frac{1}{z-1} \right)^2 \langle \vec{r}_n^2 \rangle = \left( \frac{1}{z-1} \right)^2 a^2 \\ \langle \vec{r}_{n+2} \cdot \vec{r}_n \rangle &= \left( \frac{1}{z-1} \right)^2 a^2 \end{aligned} \quad (1.32)$$

repetindo este processo obtemos um resultado geral da seguinte forma

$$\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = \frac{a^2}{(z-1)^{|n-m|}} \quad (1.33)$$

sendo assim, a média do quadrado de  $R$  será dada por

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \frac{a^2}{(z-1)^{|n-m|}} \quad (1.34)$$

fazendo algumas substituições, teremos

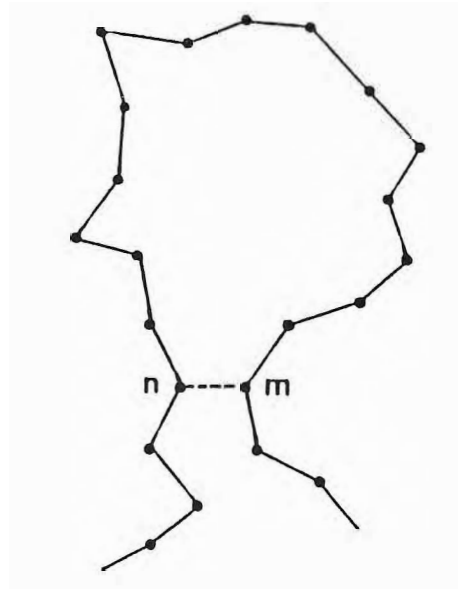
$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{k=-n+1}^{N-n} \frac{a^2}{(z-1)^{|k|}} \quad (1.35)$$

considerando  $N$  muito grande, então podemos refazer os índices do somatório, tal que:

$$\langle \bar{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{a^2}{(z-1)^{|\vec{k}|}}$$

$$\langle \bar{R}^2 \rangle = Na^2 \frac{z}{z-2} \quad (1.36)$$

No entanto, vemos que o nosso modelo modificado não nos fornece nenhuma mudança no resultado final, ou seja,  $\langle \bar{R}^2 \rangle$  continua proporcional a  $N$ , para o caso de  $N$  muito grande. Assim, devemos ressaltar que as interações que ocorrem somente entre segmentos próximos ao longo da cadeia, são chamadas de curto alcance, referindo-se, somente, às distâncias ao longo da cadeia e não as distâncias no espaço. Na realidade, dois monômeros só irão interagir se estiverem próximos geometricamente, mesmo que pertençam às porções distintas da cadeia.



**Fig. 1.5** - Representação esquemática do tipo de interação desprezada para o caso de uma cadeia ideal. Os monômeros  $n$  e  $m$  estão próximos geometricamente, no entanto estão distantes na sequência da cadeia.

Enquanto que as interações das quais dependem, somente, da separação espacial e não das distâncias ao longo da cadeia são chamadas de longo alcance, porém é necessário lembrar que estas interações também se referem às distâncias ao longo do polímero. Um exemplo de interação de longo alcance é a interação de volume excluído, a qual previne que dois segmentos ocupem o mesmo ponto na rede, simultaneamente.

Podemos verificar que na distribuição estatística dos vetores *end-to-end*, eq.(1.29), a estrutura local da cadeia aparece somente através da ligação entre monômero-monômero, de comprimento  $|\vec{r}_n| = a$ , não afetando de nenhum modo o todo do problema. Notamos assim que o ponto fraco, porém importante nesta aproximação, é o desprezo das interações entre monômeros  $n$  e  $m$ , quando  $|n - m|$  é grande (ver Fig. 1.5). Quando este tipo de interação é incluído, a cadeia deixa de ser *Gaussiana*.

Pode-se, então, concluir que o modelo Gaussiano não descreve completamente a estrutura local do polímero, entretanto isto é feito quando se refere as propriedades extraídas com longos comprimentos de escala, onde algumas informações locais se tornam inatingíveis. Porém, o fácil manuseio matemático é a grande vantagem deste modelo.

### 1.5.1 Distribuição dos Segmentos da Cadeia

#### 1.5.1.1 Função de Correlação

Vimos acima que a cadeia polimérica ocupa, aproximadamente, uma região esférica, com diâmetro  $\langle \vec{R}^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{N}a$ . Até agora, temos voltado nossa atenção ao tamanho do polímero, mas é necessário obtermos informações da distribuição espacial destes segmentos na cadeia, a qual a função de correlação  $g(\vec{r})$  nos fornece. Focalizando atenção em um segmento, seja um segmento  $n$ , diremos que  $g_n(\vec{r})$  representa a densidade média de segmentos em uma posição  $\vec{r}$  do segmento  $n$ . Se  $\vec{R}_n (1, 2, \dots, N)$  representa os vetores posições dos segmentos, então podemos escrever<sup>(3,7-9)</sup>

$$g_n(\vec{r}) = \sum_{m=1}^N \left\langle \delta[\vec{r} - (\vec{R}_m - \vec{R}_n)] \right\rangle \quad (1.37)$$

onde a função de correlação  $g(\vec{r})$  é a média de  $g_n(\vec{r})$  sobre todos os valores de  $n$

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N g_n(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left\langle \delta[\vec{r} - (\vec{R}_m - \vec{R}_n)] \right\rangle \quad (1.38)$$

sendo  $\vec{k}$  o vetor espalhamento de onda, então a transformada de *Fourier* de  $g(\vec{r})$ ,  $g(\vec{k})$ , a qual pode ser medida experimentalmente através de espalhamento de luz, raio X, espalhamento de nêutrons, é expressa da seguinte forma:



$$g(\vec{k}) = \int g(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \frac{1}{N} \int \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left\langle \delta[\vec{r} - (\vec{R}_m - \vec{R}_n)] \right\rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (1.39)$$

$$g(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left\langle \text{Exp} \left[ i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n) \right] \right\rangle \quad (1.40)$$

### 1.5.1.2 Raio de Giração

Ao trabalharmos na região de  $k$  muito pequeno, obtemos um certo comprimento característico  $R_g$ , denominado raio de giração. Sendo assim, assumindo  $k$  pequeno na eq.(1.40), podemos obter uma expansão em relação a  $k$ , tal que

$$\begin{aligned} g(\vec{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left\langle 1 - \frac{1}{3!} \vec{k}^2 (\vec{R}_n - \vec{R}_m)^2 + \dots \right\rangle \\ g(\vec{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left[ 1 - \frac{1}{6} \vec{k}^2 \left\langle (\vec{R}_n - \vec{R}_m)^2 \right\rangle + \dots \right] \end{aligned} \quad (1.41)$$

definindo o parâmetro  $R_g$  por

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left\langle (\vec{R}_n - \vec{R}_m)^2 \right\rangle \quad (1.42)$$

então, obtemos uma expressão da função de correlação em termos do raio de giração da seguinte forma<sup>(7-9)</sup>:

$$g(\vec{k}) = N \left( 1 - \frac{1}{3} \vec{k}^2 R_g^2 + \dots \right) \quad (1.43)$$

A vantagem do raio de giração  $R_g$  sobre a distância entre os extremos  $\langle \vec{R}^2 \rangle$  é que o primeiro pode ser medido experimentalmente e abrange não só cadeias lineares, mas também cadeias ramificadas. Agora, se definirmos o centro de massa da cadeia  $\vec{R}_G$ , como sendo

$$\vec{R}_G = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \vec{R}_n \quad (1.44)$$

tendo como  $\vec{R}_n$  a posição do segmento  $n$ , podemos obter uma nova formulação para o raio de giração  $R_g$ , tal que

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\langle \left( \vec{R}_n - \vec{R}_G \right)^2 \right\rangle \quad (1.45)$$

onde nos é possível facilmente verificar o retorno fornecida pela eq.(1.45) para a formulação dada pela eq.(1.42)

$$\begin{aligned} R_g^2 &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\langle \left( \vec{R}_n^2 - 2\vec{R}_n \cdot \vec{R}_G + \vec{R}_G^2 \right) \right\rangle \\ R_g^2 &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\langle \left( \vec{R}_n^2 - 2\vec{R}_n \cdot \left( \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \vec{R}_m \right) + \left( \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \vec{R}_m \right) \cdot \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{R}_i \right) \right) \right\rangle \\ R_g^2 &= \left\langle \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \vec{R}_n^2 - \frac{2}{N^2} \sum_{n=1}^N \vec{R}_n \cdot \left( \sum_{m=1}^N \vec{R}_m \right) + \frac{1}{N^3} \sum_{n=1}^N \left( \sum_{m,i=1}^N \vec{R}_m \cdot \vec{R}_i \right) \right\rangle \\ R_g^2 &= \left\langle \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \vec{R}_n^2 - \frac{1}{N^2} \sum_{n,m=1}^N \vec{R}_n \cdot \vec{R}_m \right\rangle \\ R_g^2 &= \frac{1}{2N^2} \sum_{n,m=1}^N \left\langle \left( \vec{R}_n - \vec{R}_m \right)^2 \right\rangle \end{aligned}$$

Entretanto, de modo análogo a distância entre os extremos, dada pela eq.(1.18), podemos inferir que:

$$\left\langle \left( \vec{R}_n - \vec{R}_m \right)^2 \right\rangle = |n - m| a^2 \quad (1.46)$$

sendo  $R_n$  e  $R_m$  os vetores posições dos segmentos  $n$  e  $m$ , respectivamente. Deste modo teremos

$$R_g^2 = \frac{a^2}{2N^2} \sum_{n,m=1}^N |n - m| a^2 \quad (1.47)$$

para grandes valores de  $N$  o somatório pode ser substituído por uma integral

$$R_g^2 = \frac{a^2}{2N^2} \int_0^N dn \int_0^N |n - m| dm = \frac{a^2}{N^2} \int_0^N dn \int_0^n (n - m) dm \quad (1.48)$$

$$R_g^2 = \frac{a^2}{N^2} \int_0^N \left( \frac{n^2}{2} \right) dn$$

$$R_g^2 = \frac{1}{6} N a^2 \quad (1.49)$$

utilizando a expressão para  $\langle \vec{R}^2 \rangle$ , dada pela eq.(1.18), obtemos

$$R_g^2 = \frac{1}{6} \langle \vec{R}^2 \rangle \quad \therefore \quad \frac{R_g^2}{\langle \vec{R}^2 \rangle} = \frac{1}{6} \quad (1.50)$$

De modo similar, podemos calcular  $g(\vec{k})$ . Uma vez que a função distribuição de  $(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$  é *Gaussiana*, o termo em exponencial na eq.(1.40) pode ser expresso da seguinte forma:

$$\langle \text{Exp}[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \rangle = \left\langle \text{Exp} \left[ \sum_{\alpha=x,y,z} i\vec{k}_\alpha \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)_\alpha \right] \right\rangle \quad (1.51)$$

$$\langle \text{Exp}[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \rangle = \text{Exp} \left[ \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} (i\vec{k}_\alpha) \cdot (i\vec{k}_\alpha) \langle (\vec{R}_n - \vec{R}_m)_\alpha \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)_\alpha \rangle \right]$$

$$\langle \text{Exp}[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \rangle = \text{Exp} \left[ \left( -\frac{1}{2} \right) \sum_{\alpha=x,y,z} \vec{k}_\alpha^2 \langle (\vec{R}_n - \vec{R}_m)_\alpha^2 \rangle \right] \quad (1.52)$$

através da eq.(1.18), podemos obter

$$\langle (\vec{R}_n - \vec{R}_m)_\alpha^2 \rangle = \frac{|n-m| a^2}{3} \quad (1.53)$$

então, substituindo a eq.(1.53) na eq.(1.52), tem-se que

$$\langle \text{Exp}[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \rangle = \text{Exp} \left[ \left( -\frac{1}{2} \right) \sum_{\alpha=x,y,z} \vec{k}_\alpha^2 \left( \frac{|n-m| a^2}{3} \right) \right]$$

$$\langle \text{Exp}[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \rangle = \text{Exp} \left[ \left( -\frac{a^2}{6} |n-m| \right) \sum_{\alpha=x,y,z} \vec{k}_\alpha^2 \right]$$

$$\langle \text{Exp}[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \rangle = \text{Exp} \left( -\frac{a^2 \vec{k}^2}{6} |n-m| \right) \quad (1.54)$$

colocando a eq.(1.54) na eq.(1.40), teremos

$$g(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \text{Exp} \left[ \frac{-a^2 \vec{k}^2}{6} |n-m| \right] \quad (1.55)$$

fazendo  $N$  muito grande, podemos transformar os somatórios em integrais, tal que:

$$g(\vec{k}) = \frac{1}{N} \int_0^N dn \int_0^N dm \exp\left[\frac{-a^2 \vec{k}^2}{6} |n - m|\right] \quad (1.56)$$

resolvendo-a, obtemos a seguinte solução:

$$g(\vec{k}) = \frac{2N}{\vec{k}^4 R_g^4} \left[ \left( \vec{k}^2 R_g^2 - 1 \right) + \exp\left(-\vec{k}^2 R_g^2\right) \right] \quad (1.57)$$

agora fazendo  $x = kR_g$  teremos

$$g(\vec{k}) = \frac{2N}{x^4} \left[ \exp(-x^2) - 1 + x^2 \right] \quad (1.58)$$

$$g(\vec{k}) = Nf(x) \quad (1.59)$$

onde  $f(x)$  é dada por

$$f(x) = \frac{2}{x^4} \left[ \exp(-x^2) - 1 + x^2 \right] \quad (1.60)$$

portanto, podemos extrair a seguinte forma assintótica para  $g(\vec{k})$ :

$$g(\vec{k}) = \begin{cases} N \left( 1 - \frac{\vec{k}^2 R_g^2}{3} \right) & \text{para } |k|R_g \ll 1 \\ \frac{2N}{\vec{k}^2 R_g^2} & \text{para } |k|R_g \gg 1 \end{cases} \quad (1.61)$$

porém, por conveniência de cálculo e através de uma interpolação entre estas duas formas apresentadas acima, a função  $g(\vec{k})$ , também chamada de função de Debye, é aproximada para<sup>(9,10)</sup>:

$$g(\vec{k}) = \frac{N}{\left( 1 + \frac{\vec{k}^2 R_g^2}{2} \right)} \quad (1.62)$$

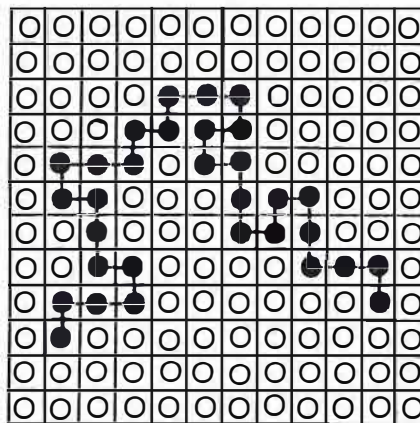
## 1.6 Cadeias Não Ideais

No modelo tratado na seção anterior, apenas as interações entre monômeros próximos na sequência da cadeia foram levadas em consideração. Deste modo, este modelo permitia que a cadeia dobrasse em si mesmo, tal que segmentos distantes ao longo da cadeia ocupasse a mesma região no espaço, sendo fisicamente impossível uma vez que

cada monômero possui seu próprio volume finito. No entanto, em cadeias reais, elementos distantes na sequência podem se aproximar o suficiente a ponto de começarem interagir[fig.(1.18)]. Esta espécie de interação produz um rearranjo espacial entre os monômeros(efeito estérico) fazendo com que haja um aumento de volume em relação ao que seria obtido no modelo da cadeia ideal, o qual não possui este tipo interação.

No caso da modelagem, este efeito é representado pela imposição da condição de que dois segmentos não ocupem o mesmo sítio na rede. Este tipo de condição é chamado de Efeito de Volume Excluído<sup>(2,13,14)</sup>, tal que modelando o polímero como sendo uma caminhada em uma rede, este efeito nos garante que sítios ocupados não sejam, de nenhum modo, novamente visitados, gerando assim uma caminhada a qual denominamos de Caminhada Auto-excludente(*Self-Avoiding Walk* - SAW)<sup>(11,12)</sup>, que pode ser observada na fig.(1.19). Desta forma, vemos que uma cadeia ideal é uma caminhada aleatória(*Random Walk*), sem o efeito de volume excluído. O polímero assim representado(SAW) é chamado de Cadeia de Volume Excluído.

Para uma cadeia ideal, devido a existência da possibilidade dos segmentos se justaporem gera-se um polímero comprimido, ou melhor, um polímero bastante encaracolado; entretanto, se acrescentarmos a restrição de que nenhuma sobreposição dos segmentos é permitida, esperamos que a distribuição de tamanho seja alterada para valores maiores, tal que a cadeia de volume excluído apresenta-se maior do que uma cadeia ideal com a mesma quantidade  $N$  de monômeros.



**Fig. 1.6** - Representação gráfica de uma caminhada auto-excludente(SAW) em uma rede quadrada.

Na verdade, em polímeros reais, a natureza das interações de longo alcance incluem interações do tipo *van der Waals*, volume excluído e aquelas com as moléculas do solvente. Mas essencialmente o que conta é a interação entre as partes da cadeia que mesmo estando distanciadas na seqüência, se aproximam o suficiente para que uma interação de curto alcance tenha lugar, como podemos verificar na Fig. 1.6. Nesta figura, observa-se que os elos  $n$  e  $m$  são separados por uma grande distância na seqüência dos elos, porém estão muito próximos geometricamente, de modo que podemos descrever a interação entre eles por uma expressão do tipo<sup>(9,10)</sup>:

$$u(\vec{r}) = \nu kT \delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \quad (1.63)$$

onde  $\nu$  é o volume excluído (dimensão de volume). A energia total de interação é escrita como:

$$U = \frac{1}{2} \nu kT \int_0^N dn \int_0^N dm \delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \quad (1.64)$$

se considerarmos uma concentração local de segmentos dada por:

$$c(\vec{r}) = \sum_m \delta(\vec{r} - \vec{R}_m) = \int_0^N dm \delta(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

podemos rescrever a eq.(1.64) de uma forma mais elucidativa como:

$$U = \frac{1}{2} \nu kT \int_0^N [c(\vec{r})]^2 dn \quad (1.66)$$

O que é importante se tirar como conclusão da eq.(1.66) é que a interação de volume excluído possui uma dependência da concentração de monômeros  $c(\vec{r})$  na solução.

Cadeias poliméricas reais em bons solventes possuem as mesmas características de uma caminhada auto-excludente(SAW) em uma rede. Os aspectos referentes ao tamanho da cadeia são representados pelo expoente  $\nu$  pela seguinte lei de escala:

$$\langle R^2 \rangle \equiv N^{2\nu} \quad (1.67)$$

que ainda hoje não se tem uma metodologia de cálculo que nos leve ao resultado exato, obtido por simulações, sendo o melhor valor obtido para  $\nu$  aquele dado por Grupo de Renormalização<sup>(12,15-17)</sup>. Nesta metodologia de cálculo<sup>(12,15)</sup> tem-se que  $\nu = 0.588$ .

Descreveremos a título de ilustração o cálculo do expoente  $\nu$  obtido por *Flory*<sup>(1.4)</sup>, uma vez que se trata de um método bastante fácil de se entender.

### 1.6.1 Cálculo de Flory para o expoente $\nu$

*P. Flory*<sup>(2.5,14)</sup> formulou um simples e brilhante método para o cálculo do expoente  $\nu$ , fornecendo excelentes valores para todas as dimensões espaciais. Seu método baseia-se essencialmente em considerar o balanço de dois efeitos: a interação repulsiva de volume excluído, a qual tende a alongar o polímero, e a energia elástica, originária da conectividade da cadeia, a qual tende a encolher o polímero. Aqui nesta seção, descreveremos resumidamente este método e as aproximações envolvidas.

Inicialmente, consideraremos uma cadeia polimérica com certo raio  $R$ , constituída de  $N$  monômeros, tal que possamos estabelecer que sua concentração interna de monômeros  $c_{\text{int}}$  é dada por:

$$c_{\text{int}} = \frac{N}{|\vec{R}|^d} \quad (1.68)$$

que nos dá a informação da quantidade de monômeros contidos dentro do volume da cadeia  $\vec{R}^d$ . As interações entre os monômeros são descritas pelo parâmetro de exclusão de volume  $\nu(T)$ , que é uma função do volume de cada monômero  $a^d$  e do parâmetro de interação de *Flory*  $\chi$ . Segundo *Flory*<sup>(2.5,14)</sup>  $\nu(T)$  é dado por:

$$\nu(T) = (1 - 2\chi) a^d \quad (1.69)$$

que no caso de estarmos trabalhando com bons solventes  $\nu(T) > 0$ .

Uma importante aproximação é feita quando desprezamos todas as correlações entre os monômeros (Teoria de Campo Médio)<sup>(2.5,14,18)</sup>, tal que a média do quadrado da concentração é substituída pelo quadrado da média da concentração, ou seja,

$$\langle c^2 \rangle = \langle c \rangle^2 \quad (1.70)$$

Agora, considerando que as interações entre os monômeros sejam do tipo *van der Waals*, então podemos estabelecer que a energia por unidade de volume  $E_1$ , para um dado par de monômeros é descrita como função da concentração de monômeros  $c_{\text{int}}^2$ , tal que:

$$E_1 = \frac{1}{2} T v(T) c^2 \quad (1.71)$$

de tal modo que ao integrarmos a expressão acima, eq.(1.71), sobre todo o volume da cadeia de raio  $R$ , obteremos que a energia total entre os monômeros da macromolécula será dada por:

$$\begin{aligned} E_1 &\cong T v(T) c^2 R^d \\ E_1 &\cong T v(T) \left( \frac{N}{R^d} \right)^2 R^d \\ E_1 &\cong T v(T) \frac{N^2}{R^d} \end{aligned} \quad (1.72)$$

acrescentando ao cálculo da energia total da cadeia, *Flory*<sup>(2.5.14)</sup> supôs a existência de uma interação do tipo elástica, da seguinte forma:

$$E_2 = \frac{TR^2}{Na^2} \quad (1.73)$$

Portanto, a energia total da cadeia será a soma das energias tipo *van der Waals*  $E_1$  e a energia elástica  $E_2$ , tal que:

$$E_t = \frac{T v(T) N^2}{R^d} + \frac{TR^2}{Na^2} \quad (1.74)$$

possuindo um mínimo quando  $R = R_f$ , onde teremos

$$\left. \frac{\partial E_t}{\partial T} \right|_{R=R_f} = 0 \quad (1.75)$$

$$\frac{\partial E_t}{\partial T} = \frac{R^{2+d} + v(T) N^3 a^2}{na^2 R^d} = 0$$

$$R_f^{2+d} \cong v(T) N^3 a^2$$

$$R_f \cong [v(T) N^3 a^2]^{\frac{1}{2+d}}$$

$$R_f \cong [v(T) a^2]^{\frac{1}{2+d}} N^{\frac{3}{2+d}} \quad (1.76)$$

$$R_f \cong N^v \quad (1.77)$$

onde o expoente<sup>(2.5.14)</sup>  $v$  será dado por:



$$v = \frac{3}{2+d} \quad (1.78)$$

que nos casos uni-dimensional<sup>(2,5,14)</sup> e tri-dimensional<sup>(2,5,14)</sup> teremos  $v = 1$  e  $v = \frac{3}{5}$ , respectivamente. Valores estes que estão em boa concordância com os obtidos numericamente<sup>(11,12,15)</sup>.

## 1.7 Metodologias de Cálculo

### 1.7.1 Grupo de Renormalização<sup>(3,15-17)</sup>

A idéia básica deste método consiste em transformar um sistema de muitos graus de liberdade, em um outro equivalente de poucos graus de liberdade, sem que haja qualquer mudança qualitativa em suas propriedades. Isto requer que devemos ter um sistema mínimo que represente o todo, isto é, deve existir um comprimento mínimo que contenha todas as informações do todo, denominado de comprimento de correlação  $\xi$ . No entanto, para se estabelecer que uma parte do sistema possua o mesmo comportamento que o todo é estritamente necessário que este se encontre “infinitamente” correlacionado.

Um polímero é um sistema com peculiaridades que o classificam como um bom candidato à aplicação da técnica do Grupo de Renormalização. O fato de se poder mapeá-lo por uma caminhada auto-excludente(SAW), significa que ele exhibe auto-similaridade, ou seja, pode-se obter uma fração do sistema que nos forneça qualitativamente todas as propriedades do sistema, como um todo.

Consideremos, assim, uma cadeia polimérica linear dissolvida em um bom solvente, possuindo  $N$  monômeros, cada um de tamanho  $a$ , em um espaço de dimensão  $d$ , onde o raio de cada monômero é definido em termos do raio da cadeia ideal  $R_o$ , tal que:

$$a = \frac{R_o}{N^{-1/2}} \quad (1.79)$$

As interações entre cada monômero são descritas pelo parâmetro de exclusão de volume  $v(T)$ :

$$v(T) = (1 - 2\chi) a^d \quad (1.80)$$

onde  $\chi$  é o parâmetro de interação de *Flory*<sup>(2,5,14)</sup>.

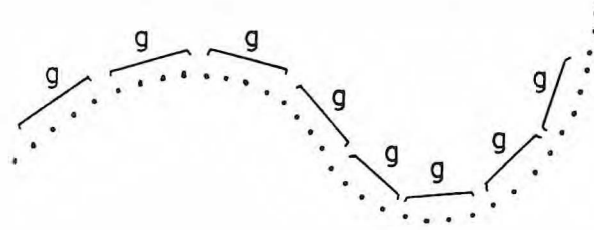
Como estamos trabalhando com um bom solvente  $v(T) > 0$ , devido ao fato de que as interações entre monômero-monômero, monômero-solvente, solvente-solvente são atrações do tipo *van der Waals*.

Por questões essencialmente práticas no formalismo matemático introduziremos uma constante de acoplamento adimensional  $u(T)$

$$u(T) = \frac{v(T)}{a^d} = 1 - 2\chi \quad (1.81)$$

onde  $u(T)$  nos informa que tipo de interações a cadeia polimérica possui.

Dividiremos a nossa macromolécula em  $N/g$  sub-unidades, agrupando  $g$  consecutivos monômeros de cada uma destas sub-unidades, podendo ser visto na Fig. 1.7.



**Fig. 1.7** - Divisão de uma macromolécula de  $N$  monômeros em  $g$  grupos de  $N/g$  monômeros.

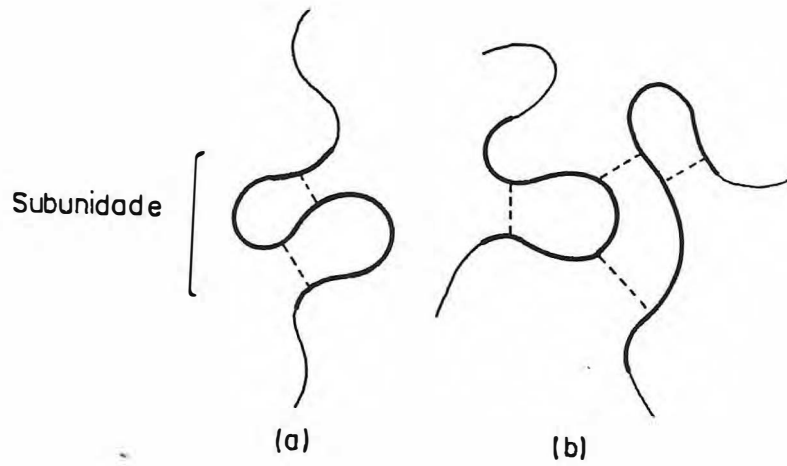
Isto significa que a distância entre as novas unidades passarão a ter um novo valor, sendo assim, a interação entre os monômeros será renormalizada, tal que:

$$a_0 \rightarrow a_1$$

$$v_0 \rightarrow v_1$$

onde  $a_1$  é o raio e  $v_1$  é o parâmetro de exclusão de volume para o conjunto de monômeros dentro deste sub-grupo.

No entanto, devemos observar que todas as interações, ou seja, as interações dos monômeros dentro e entre os sub-grupos, (ver Fig. 1.8), devem ser levadas em conta no cálculo dos novos raio  $a_1$  e parâmetro de exclusão de volume  $v_1$ .



**Fig. 1.8 - (a)** Representação esquemática das interações entre monômeros de um mesmo sub-grupo  $g$ .  
**(b)** Representação esquemática das interações entre monômeros de diferentes sub-grupos  $g$ .

No que se refere aos tipos de interações, se estivéssemos tratando com cadeias ideais, teríamos somente o termo:

$$g^{1/2} a_0 \quad (1.82)$$

que corresponde as interações dentro da sub-unidade( ver Fig. 1.8a). Porém, como todas as interações serão consideradas, devemos inserir algum termo que represente as interações entre as sub-unidades( ver Fig. 1.8b), tal termo seria composto pela interação dentro da sub-unidade multiplicado por uma função  $h$  que dependesse do número de monômeros dentro da sub-unidade  $g$  e do tipo de interação entre estes monômeros, que é fornecido pela constante de acoplamento  $u(T)$ . Portanto, este tipo de interação seria fornecida pelo fator

$$a_0 g^{1/2} h(g, u_0) \quad (1.83)$$

onde a interação total da sub-unidade seria dada por:

$$a_1 = a_0 g^{1/2} [1 + h(g, u_0)] \quad (1.84)$$

Se considerarmos que as sub-unidades estejam bastante próximas, ou seja, o caso da cadeia ideal, teríamos  $g^2$  interações monômero-monômero, entre os dois conjuntos de  $g$  monômeros. Deste modo, as interações (sub-unidade)-(sub-unidade) seriam a quantidade total de interação monômero-monômero vezes o tipo de interação entre eles, sendo assim, obteríamos que:

$$u_1 = g^2 u_0 \quad (1.85)$$

Porém, devemos garantir que as sub-unidades não se interpenetram, como também devemos nos lembrar que as interações são do tipo *van der Waals*, onde temos que o potencial cai com a distância da forma  $a^{-d}$ , portanto o número de pares de interações seria menor do que  $g^2$  por um fator  $l(g, u)$ , que nos garantiria tal estado físico.

$$v_1 = g^2 v_0 [1 - l(g, u_0)] \quad (1.86)$$

De modo análogo a eq.(1.81), podemos obter uma nova constante de acoplamento  $u_1$ :

$$u_1(T) = \frac{v_1(T)}{a_1^d} \quad (1.87)$$

substituindo a eq.(1.87) na eq.(1.86), teremos

$$u_1 = a_1^{-d} g^2 u_0 [1 - l(g, u_0)] \quad (1.88)$$

substituindo a eq.(1.84) na eq.(1.88), obtemos

$$\begin{aligned} u_1 &= \left\{ a_0 g^{\frac{1}{2}} [1 + h(g, u_0)] \right\}^{-d} \left\{ g^2 u_0 [1 - l(g, u_0)] \right\} \\ u_1 &= \left( a_0^{-d} u_0 \right) g^{2-\frac{d}{2}} \frac{[1 - l(g, u_0)]}{[1 + h(g, u_0)]^d} \\ u_1 &= u_0 g^{2-\frac{d}{2}} \left\{ 1 - \frac{[1 - l(g, u_0)]}{[1 + h(g, u_0)]^d} \right\} \end{aligned} \quad (1.89)$$

introduzindo um parâmetro  $K$ , tal que

$$k(g, u_0) = 1 - \left\{ \frac{[1 - l(g, u_0)]}{[1 + h(g, u_0)]^d} \right\} \quad (1.90)$$

e substituindo este termo na eq.(1.89), teremos

$$u_1 = u_0 g^{2-\frac{d}{2}} [1 - k(g, u_0)] \quad (1.91)$$

A idéia essencial do grupo de renormalização é repetir este tipo de operação, tal que na próxima interação teremos sub-unidades de  $g^2$  monômeros, com raio  $a_2$  e constante de acoplamento  $v_2$ . Deste modo, podemos gerar uma sequência do tipo:

$$a_0 \rightarrow a_1 \rightarrow a_2 \rightarrow \dots \rightarrow a_n$$

$$u_0 \rightarrow u_1 \rightarrow u_2 \rightarrow \dots \rightarrow u_n$$

onde as operações sucessivas podem ser representadas pelas equações<sup>(3)</sup>:

$$a_m = a_{m-1} g^{1/2} [1 + h(g, u_{m-1})] \quad (1.92)$$

$$u_m = u_{m-1} g^{2-1/2} [1 - k(g, u_{m-1})] \quad (1.93)$$

Como foi admitido interações de longo alcance, então podemos subdividir a nossa macromolécula diversas vezes, tal que o número de sub-unidades será grande, valendo salientar a condição de que estas não se interpenetrarão, desta forma para o caso tri-dimensional teremos que estas sub-unidades se comportarão como se fossem esferas, onde a constante de acoplamento deverá escalar com o volume da sub-unidade  $a_m^d$ , de modo análogo a eq.(1.81)

$$u_m = \frac{v_m}{a_m^d} \quad (1.94)$$

porém ao aproximarmos de  $m \rightarrow \infty$ , a constante de acoplamento, como também o raio do monômero chegarão a um valor limite

$$u_m \rightarrow u^*$$

$$a_m \rightarrow a^*$$

que na linguagem de grupo de renormalização é denominado de ponto fixo, ou seja, à partir deste ponto todas as transformações permanecerão constantes, ou melhor inalteradas, tal que das equações (1.92) e (1.93), respectivamente, obteríamos:

$$g^{1/2} [1 + h(g, u_{m-1})] = 1 \quad (1.95)$$

$$g^{2-1/2} [1 - k(g, u_{m-1})] = 1 \quad (1.96)$$

No entanto, para cada iteração, podemos escrever o raio  $R$  do polímero como função da quantidade  $N$  de elos(monômeros) e da constante de acoplamento  $u$ , tal que:

$$R = af(N, u) \quad (1.97)$$

de modo semelhante escreve-se

$$R = a_m f\left(\frac{N}{g^m}, u_m\right) \quad (1.98)$$

$$R = a_{m-1} f\left(\frac{N}{g^{m-1}}, u_{m-1}\right) \quad (1.99)$$

onde podemos obter que

$$a_m f\left(\frac{N}{g^m}, u_m\right) = a_{m-1} f\left(\frac{N}{g^{m-1}}, u_{m-1}\right) \quad (1.100)$$

supondo que a cadeia atinja o ponto fixo na  $m$ -ésima transformação, podemos, então retirar a constante de acoplamento  $u$  do argumento da função  $f$  e chegarmos a expressão:

$$\frac{f\left(\frac{N}{g^{m-1}}\right)}{f\left(\frac{N}{g^m}\right)} = \frac{a_m}{a_{m-1}} \quad (1.101)$$

onde uma vez que a cadeia é considerada ideal, a função  $f$  deve reproduzir os mesmos resultados obtidos para uma caminhada auto-excludente (SAW), método Monte Carlo que simula o crescimento do polímero ideal. Sendo assim, tem-se que:

$$a_m \approx g^v a_{m-1} \quad (1.102)$$

comparando com a eq.(1.92), podemos tirar que:

$$g^v = g^{1/2} [1 + h(g, u_{m-1})] \quad (1.103)$$

aplicando o logaritmo natural em ambos os lados, obtemos:

$$\begin{aligned} v &= \frac{\ln\left\{g^{1/2} [1 + h(u_m^*)]\right\}}{\ln g} \\ v &= \frac{\ln g^{1/2}}{\ln g} + \frac{\ln[1 + h(u_m^*)]}{\ln g} \\ v &= \frac{(1/2)\ln g}{\ln g} + \frac{\ln[1 + h(u_m^*)]}{\ln g} \\ v &= \frac{1}{2} + \frac{\ln[1 + h(u_m^*)]}{\ln g} \end{aligned} \quad (1.104)$$

restando-nos, apenas, obter as funções  $h(u)$  e  $k(u)$  de modo que possamos, de forma unívoca, obter o valor de  $v$ , na eq.(1.104). Portanto, vemos a enorme vantagem de trabalharmos com o grupo de renormalização em vez dos métodos clássicos, tal como teoria de perturbação, onde nos é necessário um ferramental de informações muito maior e uma matemática um pouco mais complexa.

### 1.7.2 Campo Auto-Consistente<sup>(18,19)</sup>

Consideremos uma cadeia ideal constituída por uma coleção de  $N$  “contas” (como se fosse um colar), localizadas nos pontos  $\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ . Seja  $a = |\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}|$  o comprimento de cada ligação entre duas contas adjacentes na cadeia, cujas extremidades estão localizadas nos pontos  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ . Supondo que cada monômero esteja submetido a um potencial  $\phi(\vec{r})$ , então podemos definir o parâmetro  $w_{ij}$  como sendo o peso estatístico para uma dada sequência em que a  $i$ -ésima conta esteja na posição  $\vec{r}_i$  e a  $j$ -ésima na posição  $\vec{r}_j$ , tal que seja dado por:

$$w_{ij} = f(\vec{r}_i - \vec{r}_j) e^{-\beta\phi(\vec{r}_i)}$$

$$w_{ij} = f(\vec{r}_{ij}) e^{-\beta\phi(\vec{r}_i)} \quad (1.105)$$

onde  $f(\vec{r}_{ij})$  é um fator normalizado fornecido pela seguinte expressão:

$$f(\vec{r}_{ij}) = \frac{1}{4\pi a^2} \delta(r_{ij} - a) \quad (1.106)$$

que nos assegura  $r_{ij} = a$  e que todas as direções dos elos sejam igualmente prováveis, definindo, assim, a aleatoriedade das ligações.

Deste modo, podemos definir o peso estatístico  $G_N(r, r')$  para esta cadeia de  $N$  ligações, como sendo dado por:

$$G_N(\vec{r}, \vec{r}') = \prod_{i=1}^N w_{ij} \quad \text{com} \quad j = i + 1$$

$$G_N(\vec{r}, \vec{r}') = f(r_{12}) f(r_{23}) \dots f(r_{n-1,n}) \text{Exp} \left\{ -\beta [\phi(r_1) + \dots + \phi(r_N)] \right\} \quad (1.107)$$

Como a macromolécula cresce de  $\vec{r}$  até  $\vec{r}'$ , então podemos analisa a cadeia em duas partes: o crescimento de  $\vec{r}$  até  $\vec{s}$  em um passo e o restante do crescimento que vai de  $\vec{s}$  até  $\vec{r}'$  em  $N - 1$  passos, ou seja,

$$G_N(\vec{r}, \vec{r}') = \int f(\vec{r} - \vec{s}) \text{Exp}[-\beta\phi(\vec{r})] G_{N-1}(\vec{s}, \vec{r}') d\vec{s} \quad (1.108)$$

Se considerarmos um número muito pequeno de moléculas presentes, que é o que ocorre em soluções diluídas, o potencial  $\phi(\vec{r})$  será também pequeno, o que nos permite fazer:

$$\text{Exp}[-\beta\phi(\vec{r})] = 1 - \beta\phi(\vec{r}) \quad (1.109)$$

substituindo este resultado, como também a eq.(1.106), na eq.(1.108) obtemos:

$$G_N(\vec{r}, \vec{r}') = \int \left( \frac{1}{4\pi a^2} \right) \delta(\vec{r} - \vec{s}) G_{N-1}(\vec{s}, \vec{r}') d\vec{s} + \\ - \int \left( \frac{1}{4\pi a^2} \right) \delta(\vec{r} - \vec{s}) (\beta\phi(\vec{r})) G_{N-1}(\vec{s}, \vec{r}') d\vec{s} \quad (1.110)$$

Por outro lado se  $\vec{s}$  é suficientemente próximo de  $\vec{r}$ , podemos fazer a seguinte expansão:

$$G_{N-1}(\vec{s}, \vec{r}') = G_{N-1}(\vec{r}, \vec{r}') + (\vec{r}' - \vec{s}) \frac{\partial G_{N-1}}{\partial \vec{s}} \Big|_{\vec{s}=\vec{r}} \\ + \frac{1}{2} (\vec{r}' - \vec{s})_{\alpha} (\vec{r}' - \vec{s})_{\beta} \frac{\partial^2 G_{N-1}}{\partial s_{\alpha} \partial s_{\beta}} + \dots \quad (1.111)$$

substituindo a eq.(1.111) na eq.(1.110) e após realizadas as integrações para :

$$G_N(\vec{r}, \vec{r}') - G_{N-1}(\vec{r}, \vec{r}') = -\beta\phi(\vec{r}) G_{N-1}(\vec{r}, \vec{r}') + \frac{a^2}{6} \nabla^2 G_{N-1}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (1.112)$$

ou ainda, se considerarmos que em uma escala macroscópica

$$G_N(\vec{r}, \vec{r}') - G_{N-1}(\vec{r}, \vec{r}') \approx \frac{\partial G_{N-1}(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial N} = \\ = \lim_{\Delta N \rightarrow 0} \frac{G_N(\vec{r}, \vec{r}') - G_{N-1}(\vec{r}, \vec{r}')}{\Delta N} \quad (1.113)$$

o que fornece:

$$-\frac{\partial G_{N-1}(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial N} = -\frac{a^2}{6} \nabla^2 G_N(\vec{r}, \vec{r}') + \beta\phi(\vec{r}) G_{N-1}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (1.114)$$

Portanto, observa-se a semelhança entre esta última equação e a seguinte:

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}) \psi \quad (1.115)$$



que é a equação de Schrödinger para uma partícula não relativística<sup>(20,21)</sup>, de função de onda  $\psi(\vec{r}, t)$ , onde  $\hbar$  é a constante de Planck e  $m$  a massa da partícula. Deste modo, podemos obter as seguintes relações:

$$t = iN\hbar \quad (1.116)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{a^2}{6} \quad (1.117)$$

$$V(\vec{r}) = \frac{\phi(\vec{r})}{T} \quad (1.118)$$

onde observa-se que  $N$  desempenha o mesmo papel de um tempo imaginário.

Portanto, podemos concluir que a conformação de uma determinada cadeia polimérica corresponde a um caminho particular de uma dada partícula. Esta analogia entre a estatística de uma cadeia ideal submetida a um potencial externo e o problema de mecânica quântica é decorrente do fato de termos mais de 50 anos de manipulação das equações de *Schrödinger*, fornecendo-nos uma larga gama de métodos de soluções<sup>(20,21)</sup>.

Definindo um operador linear  $\zeta$ , tal que seja dado pela seguinte forma:

$$\zeta = -\frac{a^2}{6} \nabla^2 + \frac{\phi(\vec{r})}{T} \quad (1.119)$$

como também, introduzindo um conjunto de auto-funções, dado por:

$$u_1(\vec{r}), u_2(\vec{r}), \dots, u_k(\vec{r}), u_1^*(\vec{r}), u_2^*(\vec{r}), \dots, u_k^*(\vec{r}) \quad (1.120)$$

podemos estabelecer  $\zeta u_k(\vec{r})$  é proporcional a  $u_k(\vec{r})$ , tal que

$$\zeta u_k(\vec{r}) = \varepsilon_k u_k(\vec{r}) \quad (1.121)$$

onde  $\varepsilon_0$  representa o estado fundamental. Então, pode-se mostrar que  $u_k(\vec{r})$  satisfaz as seguintes relações:

$$\int u_k^*(\vec{r}) u_m(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{km} \quad (1.122)$$

$$\sum_k u_k^*(\vec{r}') u_k(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.123)$$

sendo assim, podemos fazer uma expansão em auto-funções para a função  $G_N(\vec{r}, \vec{r}')$ , que satisfaça as equações (1.114), (1.122) e (1.123), que se apresente da seguinte forma:

$$G_N(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_k u_k^*(\vec{r}') u_k(\vec{r}) \text{Exp}(-N\varepsilon_k) \quad (1.124)$$

a substituição desta última equação na eq.(1.114), nos fornece:

$$\sum_k \varepsilon_k u_k^*(\vec{r}') u_k(\vec{r}) \text{Exp}(-N\varepsilon_k) = -\frac{a^2}{6} \sum_k \nabla^2 [u_k^*(\vec{r}') u_k(\vec{r}) \text{Exp}(-N\varepsilon_k)] + \beta \phi(\vec{r}) \sum_k u_k^*(\vec{r}') u_k(\vec{r}) \text{Exp}(-N\varepsilon_k) \quad (1.125)$$

que dá finalmente

$$-\frac{a^2}{6} \nabla^2 u_k(\vec{r}) + \beta \phi(\vec{r}) u_k(\vec{r}) = \varepsilon_k u_k(\vec{r}) \quad (1.126)$$

Se  $\phi(\vec{r})$  representà o potencial que cada conta da cadeia está submetido, então se  $\phi(\vec{r})$  é nulo o que temos é um problema semelhante ao de uma partícula quântica livre, o que não representa um caso de interesse. No entanto, se  $\phi(\vec{r})$  é atrativo, os autovalores  $\varepsilon_k$  serão todos negativos e teremos, assim, estados ligados, onde o mais baixo estado ligado corresponde a:

$$\varepsilon_0 = -k^2 \frac{a^2}{6} \quad (1.127)$$

Porém, se  $\phi(\vec{r})$  é repulsivo, os autovalores  $\varepsilon_k$  serão todos positivos e veremos que existirá uma boa diferença entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, em consequência do estado fundamental possuir bastante peso na expansão de  $G_N(\vec{r}, \vec{r}')$ .

Utilizando a eq.(1.29), que é a função distribuição de monômeros para uma cadeia ideal de  $N$  ligações, então, quando fizéssemos  $N = 1$ , obteríamos o caso de um sistema constituído por uma única ligação. Sendo assim, podíamos representar a variação da entropia para este sistema obtido da seguinte forma:

$$\Delta S = k \ln \left[ \text{Exp} \left( -\frac{3\vec{r}^2}{2a^2} \right) \right] \quad \text{com} \quad \vec{r} = \vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N \quad (1.128)$$

como também utilizando a expressão da energia livre  $F$ , dada pela eq.(1.8), podemos obter:

$$\begin{aligned} \Delta F &= -T\Delta S \\ \Delta F &= \frac{3T}{2a^2} r^2 \end{aligned} \quad (1.129)$$

tal que utilizando a eq.(1.129) e fazendo uma analogia com a equação da trajetória de uma partícula de massa  $m = 3T/a^2$  submetida a um campo de força  $F_e$ , podemos então inferir que:

$$\vec{F}_e = -\frac{3T}{a^2} \left( \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial N^2} \right) \quad (1.130)$$

onde  $N$  desempenha o papel de um tempo imaginário, equivalente aquele obtido pela eq.(1.116). Agora, supondo que  $\vec{F}_e$  derive de um potencial  $\phi(\vec{r})$ , então temos:

$$\vec{F}_e = -\nabla \phi(\vec{r}) \quad (1.131)$$

podemos, assim, obter que:

$$\phi(\vec{r}) - \frac{3T}{2a^2} \left( \frac{\partial \vec{r}}{\partial N} \right)^2 = \text{constante} \quad (1.132)$$

considerando que a força  $\vec{F}$  seja do tipo elástica, portanto quando tivermos uma cadeia bastante longa, tal que  $\vec{r} \rightarrow \infty$ , veremos que a elongação será nula, conseqüentemente a força, deste modo vemos que a constante de integração na eq.(1.132) será zero, e que

$$\begin{aligned} \phi(\vec{r}) &= \frac{3T}{2a^2} \left( \frac{d\vec{r}}{dN} \right)^2 \\ \left( \frac{d\vec{r}}{dN} \right) &= \left( \frac{2a^2}{3T} \phi(\vec{r}) \right)^{1/2} \\ \left( \frac{dN}{d\vec{r}} \right) &= \left( \frac{2a^2}{3T} \phi(\vec{r}) \right)^{-1/2} \end{aligned} \quad (1.133)$$

como o potencial  $\phi(\vec{r})$  descreve a repulsão média que um determinado segmento localizado no ponto  $\vec{r}$  sofre devido a presença dos outros segmentos, então podemos defini-lo da seguinte maneira:

$$\phi(\vec{r}) = T v \tilde{p}(\vec{r}) \quad (1.134)$$

onde  $v$  representa o volume excluído por monômero e  $\tilde{p}(\vec{r})$  a densidade total de monômeros no ponto  $\vec{r}$ . Portanto, podemos rescrever a eq.(1.133), tal que:

$$\left( \frac{dN}{d\vec{r}} \right) = a \left( \frac{2}{3} v \tilde{p}(\vec{r}) \right)^{-1/2} \quad (1.135)$$

como também, é fácil visualizar que uma pequena variação da quantidade de monômeros  $dN$  pode ser representada do seguinte modo:

$$dN = \tilde{p}(\vec{r})(A)d\vec{r} \quad (1.136)$$

onde  $A$  é a área ocupada por esta pequena quantidade, que pode ser dada por:

$$A = 4\pi\vec{r}^2 \quad \text{com} \quad \vec{r} = \vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i \quad (1.137)$$

então, através da eq.(1.136) podemos ter que;

$$\frac{dN}{d\vec{r}} = 4\pi|\vec{r}|^2 [\tilde{p}(\vec{r})] \quad (1.138)$$

substituindo esta última equação na eq.(1.135), têm-se que:

$$\begin{aligned} \tilde{p}(\vec{r}) &= \left( \frac{1}{4\pi a |\vec{r}|^2} \right) \left( \frac{2}{3} v \tilde{p}(\vec{r}) \right)^{-1/2} \\ (\tilde{p}(\vec{r}))^{3/2} &\approx \vec{r}^{-2} \quad \therefore \quad \tilde{p}(\vec{r}) \approx \vec{r}^{-4/3} \end{aligned} \quad (1.139)$$

colocando a eq.(1.139) na eq.(1.135), teremos:

$$\begin{aligned} \left( \frac{dN}{d\vec{r}} \right) &= \text{const.} \left( \vec{r}^{-4/3} \right)^{-1/2} \\ \left( \frac{dN}{d\vec{r}} \right) &= \text{const.} \left( \vec{r}^{2/3} \right) \end{aligned} \quad (1.140)$$

integrando esta última equação, obtemos:

$$r(N) = \text{const.} N^{3/5} \quad (1.141)$$

que é o resultado obtido por *Flory*<sup>(14)</sup>, que foi comentado na seção 1.6.1, sendo que *Flory* utilizou um poço quadrado, onde o potencial  $\phi(\vec{r})$  que cada monômero estava submetido era constante.

## Capítulo 2

### Confinamento de Macromoléculas

#### 2.1 Introdução

O conhecimento das propriedades de conformação de uma macromolécula, mais especificamente de polímeros adsorvidos é de considerável importância tanto para a ciência dos colóides como tecnologicamente. No que se refere ao lado experimental, grandes avanços foram feitos, podendo ressaltar-se de modo singular os resultados obtidos por *Vincent*<sup>(22)</sup>. No entanto, para este fenômeno dois casos são bastantes distintos: (i) os polímeros adsorvidos podem estar ancorados tanto por uma como ambas as partes terminais da cadeia (ii) os polímeros podem ser homogêneos, de tal modo que todos os segmentos da cadeia possuem igual energia livre de adsorção.

Discussões acerca da distribuição de monômeros destes polímeros adsorvidos, cujas terminações ancoram-se em superfícies, foram, inicialmente, realizadas por *Hesselink*<sup>(23)</sup>, que considerou estas cadeias como ideais e as modelou através de uma simples caminhada aleatória, sendo somente por volta de 1975, que os efeitos de exclusão de volume foram incorporados a estes problemas de formação de pontes entre as superfícies por macromoléculas<sup>(24-26)</sup>.

Dentre as diversas áreas de aplicabilidade do entendimento do comportamento de macromoléculas entre duas superfícies, podemos ressaltar no mínimo cinco áreas da ciência de polímeros que tal conhecimento é de fundamental importância. A primeira trata do estudo dos efeitos das soluções poliméricas na estabilidade de colóides<sup>(33)</sup>, onde neste caso observa-se que a presença das cadeias poliméricas pode influenciar nas intensidades das forças entre as partículas coloidais. Se a interação entre a macromolécula e as partículas coloidais é atrativa, então as cadeias poliméricas são adsorvidas nas superfícies das partículas coloidais, de tal modo que a interação efetiva entre estas partículas passa a ser repulsiva<sup>(34-37)</sup>. Entretanto, quando a interação colóide-polímero é repulsiva ou nula, não há adsorção das cadeias poliméricas nas superfícies, tal que a concentração dos

monômeros cresce com a distância entre estas superfícies, contribuindo, desta forma, com uma energia interfacial positiva e conseqüentemente resultando uma interação efetiva do tipo atrativa. Este efeito tem sido bastante discutido em diversos trabalhos no campo científico, nos quais parâmetros como a solubilidade da solução e o tipo de polímero envolvido no problema são variados, a fim de que se obtenha uma maior e completa informação acerca deste efeito dos polímeros na estabilidade de colóides<sup>(27-31)</sup>. A segunda, têm-se observado que no crescimento de cristais poliméricos lamelares, fios de polímeros conectam, ou melhor, interligam lâminas cujas separações são muito maiores do que a raiz quadrada do valor médio da distância entre os extremos do polímero<sup>(38)</sup>. Sendo bastante necessário conhecermos para este problema a fração de monômeros que interligam as superfícies, como função da separação existente entre as mesmas, como também devemos saber o peso molecular da cadeia e a intensidade da atração das placas pelos monômeros. A terceira, a possibilidade de usarmos longas cadeias poliméricas para formarmos uma ligação mais adesiva entre as placas faz a necessidade de conhecermos a natureza da força efetiva entre as placas, como também a forma e a extensão da ponte construída<sup>(39-41)</sup>. A quarta, em virtude de não se conhecer experimentalmente o que vem a ser a separação entre as camadas de bilipídios, *in vivo*, especula-se que exista uma separação causada pelas moléculas entre as camadas dos lipídios, decorrência da competição clássica da energia com a entropia. De tal modo que a energia aumenta com o decréscimo da separação das placas, em virtude do número de interações com a superfícies ter aumentado, porém observa-se concomitantemente um decréscimo na entropia configuracional do sistema. Entretanto, ignorando os efeitos de exclusão de volume, a teoria não prediz a existência de alguma separação intermediária, de tal modo que as separações preferidas e igualmente prováveis são zero ou infinita. A quinta, devido à existência de evidências de que polímeros podem obstruir poros capilares, cujas dimensões são muito maiores do que as moléculas dos polímeros, nota-se, novamente, que se faz necessário determos um certo conhecimento no que se diz respeito ao comportamento destas macromoléculas entre superfícies, mais especificamente no que se refere a probabilidade de formação de pontes poliméricas.

Portanto, vê-se também que o problema de confinamento de um polímero entre duas placas constitui, não somente, um problema de interesse tecnológico, mas também biológico. Podemos citar como exemplos: a aderência de lipídios nas paredes dos vasos sanguíneos, a ação das células T<sup>(42)</sup> na membrana de células defeituosas, as enzimas no sistema imunológico dos mamíferos<sup>(43)</sup>, a constituição de membranas<sup>(44)</sup>, etc. Como também devemos ressaltar que o emprego de diversas metodologias de análise para o estudo do fenômeno, tais como: escalonamento de sistemas finitos<sup>(3)</sup>, agregação com difusão limitada(DLA)<sup>(46)</sup>, simulações *Monte Carlo*<sup>(47-49)</sup>, campo auto-consistente<sup>(18)</sup>, tem, não somente, ampliado o campo da aplicabilidade, mas também explicado diversas propriedades deste importante processo, que é o confinamento de macromoléculas entre superfícies.

Portanto, motivados pela gama de processos físicos, químicos e biológicos nos quais o conhecimento do problema do confinamento de estruturas poliméricas ou similares, se faz necessário para entendermos e explicarmos as diversas propriedades de comportamento destes sistemas, é que neste Capítulo 2 dedicamos toda atenção à este problema, mais especificamente quando acontece entre duas superfícies planas. Desta forma, na seção 2.2 descreve-se um fenômeno característico que ocorre nos processos de confinamento de macromoléculas, que é a formação de pontes entre as superfícies de confinamento, formulando-o matematicamente na seção 2.3.

## 2.2 O Problema da Formação de Pontes

De modo geral, quando duas superfícies sólidas suficientemente próximas são imersas em uma solução polimérica, devido à adsorção de polímeros nas placas, algumas cadeias poliméricas conectarão estas duas superfícies, formando, assim, uma “ponte” entre estas placas. Este efeito tem sido verificado experimentalmente e utilizado para justificar alguns fenômenos observados em medidas de força entre as superfícies<sup>(39-41)</sup>. Por exemplo, quando duas superfícies são lentamente aproximadas nesta solução polimérica, observa-se que a força medida cresce monotonicamente com o tamanho da separação: enquanto ao aproximá-las rapidamente a curva da força versus a separação das superfícies possuirá um comportamento diferente do obtido para a situação inicial. No primeiro caso,

no qual a aproximação é realizada em equilíbrio à cada instante, o tempo para a aproximação é longo o bastante para que os segmentos da ponte estejam relaxados em cada passo do processo. No segundo caso, o tempo é curto comparado com o tempo de relaxação dos segmentos e em consequência a repulsão existente entre os monômeros será maior do que para a situação quasi-estática. De tal modo, não somente, este efeito de histerese que tem sido observado nestes experimentos acima mencionados, mas também outros problemas como a atração<sup>(45)</sup> e a presença única de interações repulsivas(para a situação de equilíbrio)<sup>(41)</sup> entre duas superfícies parcialmente submersas em uma solução polimérica, têm sido justificadas pela presença, ou melhor, pela formação de pontes que interligam estas superfícies.

Portanto, vê-se que dois fatores são de grande relevância para um melhor entendimento dos efeitos decorrentes da presença de pontes poliméricas no cálculo entre superfícies: 1<sup>o</sup>) Qual o número médio de monômeros necessários para construir uma ponte entre duas superfícies, se estas estão separadas por uma certa distância  $d$ ? 2<sup>o</sup>) Qual a escala de tempo que se deve utilizar a fim de que haja a criação e a relaxação de pontes formadas entre as duas superfícies?

Estaremos aqui interessados apenas na primeira das questões formuladas acima.

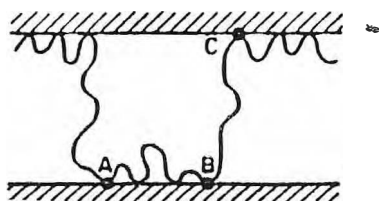
Na seção 2, introduziremos dois parâmetros fundamentais para o estudo deste problema:  $N$  que fornece o comprimento médio da ponte e  $\tilde{N}$  que representa o comprimento médio da cadeia polimérica entre as duas superfícies. Trataremos para o cálculo destes parâmetros,  $N$  e  $\tilde{N}$ , o caso do confinamento de uma cadeia ideal sujeita a um potencial, tal que toda a metodologia empregada nestes cálculos está baseada no método desenvolvido por *Edwards*<sup>(18)</sup>, que utiliza uma versão de campo auto-consistente, onde a equação resultante, equação do propagador, é uma semelhante à de Schrödinger, na qual o tempo  $t$  é mapeado pelo número  $N$  de monômeros que constituem a macromolécula. Sendo a formulação bastante semelhante a do propagador em Mecânica Quântica, e o problema de formação de pontes entre duas superfícies análogo ao do tunelamento quântico. Na seção 3, aplicaremos este método para o caso de estarmos tratando de uma longa cadeia ideal e ao final da seção faremos algumas especulações para o caso de uma longa cadeia real, na qual devido a inclusão do efeito de exclusão de



volume pressentimos uma alteração nos expoentes das relações obtidas quando o caso de uma cadeia ideal, como também faremos uma análise de todo o problema pelo ponto de vista de “blobs pictures”, introduzido por *de Gennes*<sup>(3)</sup>.

### 2.2.1 Formulação Matemática

Consideremos uma solução polimérica na qual uma cadeia polimérica está localizada entre duas superfícies planas. Supondo que cada monômero esteja submetido a um potencial  $V(z)$ , onde  $z$  é a coordenada perpendicular as superfícies.



**Fig. 2.1** - Configuração típica do processo de formação de pontes poliméricas entre duas superfícies planas. O segmento  $BC$  representa a ponte polimérica (ligação entre dois pontos de diferentes superfícies), enquanto que  $AB$  o trem de polímero (ligação entre dois pontos distintos de uma mesma superfície).

Se prestarmos bem atenção nas configurações que são formadas entre estas duas placas, encontraremos certas cadeias conectando estas duas superfícies, formando “pontes” entre elas, tal como o segmento  $BC$  na Fig. 2.1. O número médio  $N$  de monômeros que constituem a ponte é essencial na determinação da elasticidade da ponte, e como podemos observar na Fig. 2.1 corresponde ao segmento  $BC$ . Devemos, também, definir o comprimento  $\tilde{N}$ , que nos informa a quantidade de monômeros entre duas pontes sucessivas, o qual pode ser representado pelo segmento  $AC$  na Fig. 2.1. Tal comprimento  $\tilde{N}$  é constituído pelo comprimento da ponte  $N$  acrescentado do comprimento do “trem” formado entre as pontes sucessivas. Definimos como “trem” um segmento da cadeia que liga dois pontos distintos da mesma superfície plana.

Considerando que as configurações destas cadeias poliméricas formadas possam ser modeladas por caminhadas em uma rede, com parâmetro de rede igual ao tamanho do monômero  $a$  e número de coordenação  $\xi$ , ou seja, número de primeiros vizinhos iguais a  $\xi$ . Pode-se, então, estabelecer que o peso estatístico associado a todas as configurações

com  $N$  monômeros, que interligam as duas placas, localizadas nos planos  $z$  e  $z'$ , respectivamente, é proporcional a<sup>(50)</sup>:

$$G_N(z, z') = \xi^{-N} \sum \text{Exp} \left\{ -\beta [V(z_1) + V(z_2) + V(z_3) + \dots + V(z_{N-1}) + V(z')] \right\} \quad (2.1)$$

onde a soma é feita sobre todos os caminhos possíveis que ligam os planos  $z$  e  $z'$ . Entre o conjunto completo destas caminhadas, existem algumas que passam por  $z'$  pela primeira vez ao final da caminhada. De tal modo que o peso estatístico associado as caminhadas que ligam os planos  $z$  e  $z'$  em  $N$  passos não existindo a presença de “trens” na configuração é dado por:

$$f_N(z, z') = \xi^{-N} \sum \text{Exp} \left\{ -\beta [V(z_1) + V(z_2) + V(z_3) + \dots + V(z_{N-1}) + V(z')] \right\} \quad (2.2)$$

onde a linha no somatório indica-nos que este é realizado sobre todos os caminhos, os quais não alcançam  $z'$  antes do final da caminhada. No entanto, podemos estabelecer a seguinte relação entre  $G_N$  e  $f_N$ :

$$G_N(z, z') = \sum_{N'=0}^N f_{N'}(z, z') G_{N-N'}(z, z') \quad \text{com } G_0(z, z) \equiv 1 \quad (2.3)$$

O comprimento entre as pontes sucessivas,  $\tilde{N}$ , está associado com estas configurações nas quais as caminhadas que se iniciam numa superfícies são permitidas voltarem para a superfícies qualquer número de vezes, antes de alcançar a outra superfícies pela primeira vez ao final de  $N$  passos. Deste modo, a probabilidade de termos uma primeira passagem no plano  $z'$ , oriunda do plano  $z$  com  $N'$  passos de um total de passos  $N^*$  é proporcional a:

$$P_{N'}(z, z') = \frac{f_{N'}(z, z') \int dz_0 G_{N^*-N'}(z', z_0)}{\int dz_0 G_{N^*}(z, z_0)} \quad (2.4)$$

na qual a integral em  $z_0$  é feita sobre todo o intervalo de  $z$  permitido no problema. Como também, podemos definir:

$$P_{N^*}(z, z') = \sum_{N'=0}^{N^*} P_{N'}(z, z') \quad (2.5)$$

como sendo a probabilidade total de existir uma ponte entre os planos  $z$  e  $z'$  com  $N^*$  passos, iniciando-se no plano  $z$ , tal que  $N^* \rightarrow \infty$ , o caso de uma cadeia infinitamente

longa, esta probabilidade, eq.(2.4), se aproxima para o valor de um, quando a separação entre as duas placas é considerada finita. De tal modo que  $P_{N'}$  na eq.(2.4) representa uma probabilidade normalizada, possibilitando-nos dizer que a média estatística de  $N'$ , que representa o comprimento médio entre as pontes seja dado por:

$$\tilde{N} = \sum_{N'=0} P_{N'}(z, z') \quad (2.6)$$

Em princípio, uma vez que  $G_N$  seja conhecido, podemos encontrar o valor de  $\tilde{N}$  através das eqs.(II.3) à (II.6). Tratando a situação usual, quando todas as quantidades físicas envolvidas variam suavemente do comprimento do monômero  $a$ , pode-se afirmar que  $G_N(z, z')$ , o peso estatístico para o polímero deslocar-se de um ponto em  $z$  para outro em  $z'$ , em  $N$  passos, é dado por uma expressão que é solução de uma equação do tipo *Schrödinger*<sup>(20,21)</sup>

$$-\frac{\partial G}{\partial N} = -\frac{a^2}{6} \nabla^2 G + \frac{V}{T} G \equiv H G \quad (2.7)$$

onde  $V$  é um potencial externo que atua em cada monômero.

As condições de contorno em  $N$  é que  $G_N(\vec{r}, \vec{r}') \rightarrow \delta(\vec{r} - \vec{r}')$  no limite  $N \rightarrow 0$ , enquanto que as condições de contorno espaciais em  $z_a$  e  $z_b$  são formadas pelas interações do polímero com as superfícies planas, no entanto, supondo que a simetria deste problema seja cilíndrica, pode-se separar a dependência planar  $(x, y)$  da dependência  $z$  em  $G_N(\vec{r}, \vec{r}')$ , tal que o fator de dependência em  $z$  da função  $G_N(\vec{r}, \vec{r}')$  pode ser expresso por:

$$(2.8)$$

onde  $\phi_m$  são autofunções normalizadas (independentes de  $xy$ ) do operador Hermitiano  $H$ , com autovalores  $w_m$ :

$$w_m = H \phi_m ; \int dz |\phi_m(z)|^2 = 1 \quad (2.9)$$

De tal modo quando  $N \rightarrow \infty$ , na eq.(2.8), devido a dependência exponencial em  $N$ , a função  $G_N$  é dominada pelo primeiro termo na soma, que corresponde ao estado fundamental de  $H$ . Sendo assim, usando este resultado, pode-se obter da eq.(2.4) que:

$$P_{N'}(z, z') \equiv f_{N'}(z, z') \text{Exp}(N'w_0) \quad (2.10)$$

onde  $w_0$  é a energia do estado fundamental de H.

Agora, definiremos duas funções geratrizes,  $F_\alpha(z, z')$  e  $Q_\alpha(z, z')$ , que são fornecidas pelas expressões:

$$\begin{aligned} F_\alpha(z, z') &= \sum_{N=0}^{\infty} f_N(z, z') \alpha^N \\ Q_\alpha(z, z') &= \sum_{N=0}^{\infty} G_N(z, z') \alpha^N \end{aligned} \quad (2.11)$$

tal que utilizando-as na eq.(2.3) pode-se obter a seguinte relação:

$$F_\alpha(z, z') = \frac{Q_\alpha(z, z')}{Q_\alpha(z', z)} \quad (2.12)$$

mostrando-nos que a função geratriz de  $f_N(z, z')$  pode ser obtida à partir de  $G_N(z, z')$ .

Como também, utilizando a eq.(2.11) na eq.(2.10), obteremos da eq.(2.6) que:

$$\tilde{N} = \sum_{N'=0}^{\infty} N' f_{N'}(z, z') \text{Exp}(N'w_0) = \alpha \left. \frac{dF_\alpha(z, z')}{d\alpha} \right|_{\alpha=\text{Exp}(w_0)} \quad (2.13)$$

Escolhendo, por conveniência, a origem do sistema localizada no centro da separação das placas, as quais estão localizadas em  $z = \pm h$ , respectivamente; pode-se, então, utilizar o resultado usual para as autofunções  $\phi_m$ , que estabelece paridade par para  $\phi_{2m}(z)$  e paridade ímpar para  $\phi_{2m+1}(z)$ , em  $z$ . Deste modo, utilizando as eqs.(2.8), (2.11) e (2.12) obtemos que:

$$F_\alpha(-h, h) = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} \left\{ [(-1)^m \phi_m(h)] / [1 - \alpha \text{Exp}(-w_m)] \right\}}{\sum_{m=0}^{\infty} \left\{ [\phi_m^2(h)] / [1 - \alpha \text{Exp}(-w_m)] \right\}} \quad (2.14)$$

Ainda que  $F_\alpha(-h, h)$ , fornecido pela eq.(2.14), mostrando-se ser uma função bem comportada, ao fazermos  $m = 0$ , que corresponde  $w_m = w_0$ , vê-se que tanto o numerador como o denominador divergem. Portanto, para contornarmos este problema da divergência multiplicaremos a expressão de  $F_\alpha(-h, h)$ , eq.(2.14), pelo fator

$[1 - \alpha \text{Exp}(-w_0)]$ , tal que expandindo a expressão obtida e considerando somente termos de primeira ordem, obtemos:

$$F_\alpha(-h, h) \equiv 1 - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \left[ \frac{\phi_{2m-1}(h)}{\phi_0(h)} \right] \left[ \frac{1 - \alpha \text{Exp}(-w_0)}{1 - \alpha \text{Exp}(-w_{2m-1})} \right] \quad (2.15)$$

uma vez inserindo-a na eq.(2.13) e definindo  $\Delta w_m = w_m - w_0$ , teremos:

$$\tilde{N} = \sum_{m=1}^{\infty} \left[ \frac{2}{\text{Exp}(\Delta w_{2m-1} - 1)} \right] \left[ \frac{\phi_{2m-1}(h)}{\phi_0(h)} \right]^2 \quad (2.16)$$

usando o fato de que  $\Delta w \ll 1$  para diversos valores pequenos de  $m$ , os quais dominam o somatório, pode-se expandir a eq.(2.16), obtendo:

$$\tilde{N} = \sum_{m=1}^{\infty} \left[ \frac{2}{\Delta w_{2m-1}} \right] \left[ \frac{\phi_{2m-1}(h)}{\phi_0(h)} \right]^2 \quad (2.17)$$

que para muitas situações físicas, o primeiro termo  $m = 1$ , no somatório feito em  $m$ , é dominante sobre todos as contribuições para  $\tilde{N}$ , deste modo, possibilita-nos escrever que:

$$\tilde{N} = \frac{2}{w_1 - w_0} \left[ \frac{\phi_1(h)}{\phi_0(h)} \right]^2 \quad (2.18)$$

Supondo que as pontes entre as duas superfícies planas sejam realizadas por cadeias poliméricas ideais, então, estabelece-se que as interações de exclusão de volume entre os monômeros sejam desprezadas, possibilitando-nos re-escrever a eq.(2.7) do seguinte modo:

$$\frac{-\partial G}{\partial N} = -\frac{a^2}{6} \nabla^2 G \equiv HG \quad (2.19)$$

adicionalmente, assumiremos que a atração das placas sejam fracas, de tal modo que a espessura da camada de adsorção do polímero,  $D \equiv k^{-1}$ , seja muito maior que o tamanho do monômero  $a$ , adicionado ao fato de que as interações das placas sejam do tipo curto alcance, tal que estaremos varrendo comprimentos em torno da dimensão do monômero. então, à partir destas duas acertivas podemos substituir o efeito do potencial  $V(\vec{r})$  por uma simples condição de contorno, a qual foi primeiramente introduzida por *de Gennes*<sup>(19)</sup>:

$$\frac{1}{G} \frac{\partial G}{\partial N} \Big|_{z=\pm h} = -\kappa(T) \quad (2.20)$$

onde  $\kappa$  é uma constante fenomenológica que descreve a interação entre os monômeros e as paredes, tomando valores positivos quando a atração domina as interações, valores negativos quando a repulsão é dominante, e valor nulo para o caso em que há um certo equilíbrio nas interações, ou seja, atração e repulsão apresentam-se, em média, com as mesmas proporções.

Portanto, substituindo as eqs.(2.8) e (2.9), que estão relacionadas com as autofunções de  $G_n(\vec{r}, \vec{r}')$ , nas eqs.(2.19) e (2.20), obtemos as seguintes expressões:

$$\frac{-a^2}{6} \frac{d^2 \phi}{dz^2} = w \phi \quad (2.21)$$

$$\frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dz} \Big|_{z=\pm h} = \pm \kappa \quad (2.22)$$

deste modo, utilizando as eqs.(2.21) e (2.22), obtemos as seguintes soluções para as autofunções  $\phi$  e os autovalores  $w$ :

$$\phi_{\pm}(z) = A_{\pm} (e^{\alpha_{\pm} z} \pm e^{-\alpha_{\pm} z}) ; w_{\pm} = a^2 \alpha_{\pm}^2 / 6 \quad (2.23)$$

onde  $A_+$  e  $A_-$  são fatores de normalização. Sendo os autovalores  $w_{\pm}$  determinados pelas seguintes condições de contorno:

$$\coth(\alpha_+ h) = (\alpha_+ h / \kappa h) \quad (2.24)$$

$$\tanh(\alpha_- h) = (\alpha_- h / \kappa h) \quad (2.25)$$

Considerando que as placas nem atraem, nem repelem a cadeia,  $\kappa = 0$ , podemos encontrar o conjunto das autofunções e autovalores diretamente das eqs.(2.21) e (2.22):

$$\begin{aligned} \phi_0 &= 1/\sqrt{2h} ; w_0 = 0 \\ \phi_{2m-1}(z) &= \sqrt{\frac{1}{h}} \operatorname{sen} \left[ \frac{(2m-1)\pi z}{2h} \right] ; w_{2m-1} = \left[ \frac{(2m-1)^2 \pi^2 a^2}{24h^2} \right] \\ \phi_{2m}(z) &= \sqrt{\frac{1}{h}} \cos \left[ \frac{m\pi z}{h} \right] ; w_{2m} = \left[ \frac{m^2 \pi^2 a^2}{6h^2} \right] \end{aligned} \quad (2.26)$$

onde  $m = (1, 2, 3, \dots)$ . Então, da eq.(2.16) encontramos:

$$\tilde{N} = \sum_{m=1}^{\infty} 2 \left[ \frac{24h^2}{(2m-1)^2 \pi^2 a^2} \right] \left[ \frac{\sqrt{\frac{1}{h}} \sin \left[ \frac{(2m-1)\pi h}{2h} \right]}{\frac{1}{\sqrt{2h}}} \right]^2$$

$$\tilde{N} = \sum_{m=1}^{\infty} \left( \frac{96h^2}{\pi^2 a^2} \right) \left[ \frac{\sin^2 \left[ \frac{(2m-1)\pi}{2} \right]}{(2m-1)^2} \right] \quad (2.27)$$

analisando o termo  $\sin^2(2m-1)\pi/2$ , vemos que este será sempre igual a um para todos os valores de  $m[1, \infty[$ . Sendo assim, a eq.(2.27) fica da seguinte forma:

$$\tilde{N} = \sum_{m=1}^{\infty} \left( \frac{96h^2}{\pi^2 a^2} \right) \left[ \frac{1}{(2m-1)^2} \right] \quad (2.28)$$

calculando o somatório em  $m$ , obtemos aproximadamente a seguinte solução<sup>(50)</sup>:

$$\tilde{N} \cong 12 \left( \frac{h}{a} \right)^2 \quad (2.29)$$

No entanto, se considerarmos somente o primeiro termo  $m = 1$  no somatório, estaremos fazendo uma aproximação de dois níveis, que compreendem ao estado fundamental e ao primeiro estado excitado, e o resultado para  $\tilde{N}$  será<sup>(50)</sup>:

$$\tilde{N} \cong 9,7 \left( \frac{h}{a} \right)^2 \quad (2.30)$$

tal resultado pode ser obtido tanto pela eq.(2.17) com pela eq.(2.28).

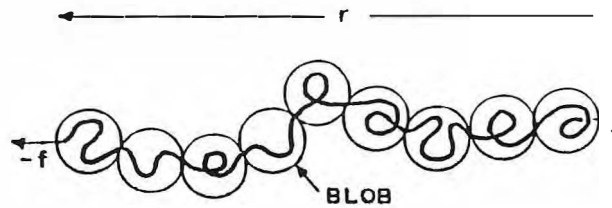
Se considerarmos configurações nas quais as caminhadas iniciam-se numa superfície plana localizada na posição  $z = -h$ , e que se deslocam-se à caminho de uma outra superfície plana localizada na posição  $z = h - a$ , conectando estas duas superfícies, somente, ao final de passos  $N$ ; estaremos deste modo, evitando de todas as maneiras a formação de “trens”. Sendo assim, estaríamos tratando somente com as configurações que contactam uma única vez a outra superfície plana em  $z = h - a$ . Esta situação seria análoga as que foram consideradas no cálculo do valor de  $\tilde{N}$ , sendo que esta superfície localizada na posição  $z = h - a$  funcionariam, naquelas configurações, como uma camada virtual de monômeros, com espessura  $a$ . No entanto, como estas caminhadas só chegariam nesta superfície virtual ao final de  $N$  passos, estaríamos evitando que estas

contactassem com a superfície localizada em  $z = -h$ , e conseqüentemente a formação de “trens” nesta superfície. Desta forma, possuímos o mesmo problema para o cálculo de  $\tilde{N}$ , exceto que a distância entre as superfícies é reduzida por uma unidade monomérica. Em vista disto, a separação entre as placas é  $(2h - a)$  em vez de  $(2h)$ . Então, podemos encontrar o valor de  $N$  diretamente, fazendo esta substituição na eq.(2.29), tal que:

$$\begin{aligned}\bar{N} &= 3\left(\frac{2h}{a}\right)^2 = 3\left(\frac{2h-a}{a}\right)^2 = 12\left(\frac{h}{a}\right)^2 - 12\left(\frac{h}{a}\right) + 3 \\ \bar{N} &\cong 12\left(\frac{h}{a}\right)^2 - 12\left(\frac{h}{a}\right)\end{aligned}\quad (2.31)$$

Sabendo que o comprimento  $\tilde{N}$ , que representa a quantidade total de monômeros entre as duas superfícies planas, é igual ao somatório da quantidade de monômeros  $N$  que constituem a ponte com a quantidade de monômeros que formam os “trens”, ou melhor, a quantidade de monômeros que conectam dois pontos diferentes da mesma superfície. Então, podemos obter das eqs.(2.28) e (2.31) que esta quantidade de monômeros nos “trens” é  $h/a$ .

Todos estes resultados para  $\tilde{N}$  e  $\bar{N}$ , obtidos acima, podem ser, facilmente, calculados e entendidos pelo ponto de vista de “blobs pictures”, os quais foram introduzidos e exaustivamente discutidos por *de Gennes*<sup>(3,19)</sup>, quando no estudo das configurações de polímeros. A cadeia é analisada como uma seqüência de “blobs”, cada um de comprimento  $\xi_p$ , como pode ser melhor entendido através da Fig. 2.2.



**Fig. 2.2** - Representação esquemática do formalismo de *blobs* para uma cadeia polimérica. Divisão da macromolécula em uma série de *blobs* de comprimento  $\xi_p$ .

Dentro de cada “blob” uma vez escolhido o seu tamanho, contabilizamos os tipos de interações que são relevantes para o problema. No caso de possuímos a distância entre os



extremos  $\vec{r}$  da fração da macromolécula menor que o comprimento  $\xi_p$  do “blob” e fazendo uma analogia das formações das cadeias com uma trajetória de um caminhante, concluiríamos que muitas das direções escolhidas em cada posição, foram bastantes repetidas em relação as que foram escolhidas no passado, ocorrendo, no caso da cadeia, um maior encaracolamento, ou seja, teríamos uma cadeia que não se espichou muito, apresentando uma configuração bastante compacta que corresponderia a uma cadeia do tipo ideal, que foi analisada no Capítulo I. No que se refere a situação oposta, em que o comprimento  $\xi_p$  de cada “blob” é menor que a distância entre os extremos  $\vec{r}$ , e fazendo a mesma analogia das formações das cadeias com a trajetória de um caminhante, concluiríamos que para uma determinada caminhada muitas direções diferentes foram escolhidas para cada posição do caminhante, seria como que o caminhante guardasse a memória das direções passadas, evidenciando-se um menor empacotamento, ou seja, a configuração da cadeia polimérica apresentando-se mais espichada, ou melhor, mais alongada do que o primeiro caso tratado. Evidenciando-se neste último caso o efeito de exclusão de volume e conseqüentemente estaríamos tratando a situação de uma cadeia real, a qual foi discutida no Capítulo I.

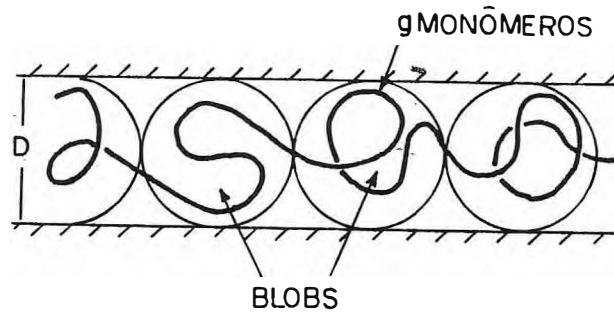
No primeiro caso, onde a distância entre os extremos  $\vec{r}$  de cada parte da macromolécula inserida neste “blob” é considerada maior que o comprimento  $\xi_p$  do “blob”, teríamos uma situação em que os vários “blobs” que constituem a macromolécula comportariam-se como se fossem independentes; já para o segundo caso, no qual o comprimento  $\xi_p$  de cada “blob” é considerado maior que a distância entre os extremos  $\vec{r}$  da fração da cadeia inserida no “blob”, teríamos que levar em consideração as interações entre os diversos “blobs” que compõem a macromolécula, devido ao fato de que dentro de um mesmo “blob”, as interações entre monômeros distantes na sequência da cadeia terem sido consideradas, em vista de estar-se tratando de forma análoga ao caso da cadeia polimérica real.

De posse deste formalismo de “blobs”, introduzido por *de Gennes*<sup>(3,19)</sup>, sabe-se para o caso de uma macromolécula confinada entre duas superfícies, as seguintes relações:

$$N_1 \approx \frac{D^2}{2} \quad (2.32)$$

$$N_2 \approx \frac{D}{a} \quad (2.33)$$

onde  $N_1$  é o número de monômeros confinados dentro do “blob”,  $N_2$  o número de monômeros que estão em contato com o “blob”,  $a$  o tamanho do monômero e  $D$  o tamanho do “blob”(ver Fig. 2.3).



**Fig. 2.3** - Representação esquemática do formalismo de *blobs* para uma cadeia polimérica confinada entre duas superfícies planas. Divisão da macromolécula em uma série de *blobs* de comprimento  $D$ .

Para esta mesma situação citada acima, se considerarmos que o tamanho do “blob” seja igual a  $2h$ , estaremos tratando, pelo ponto de vista de “blobs”, o caso de uma cadeia ideal confinada entre suas superfícies separadas por uma distância  $2h$ . E aí teríamos seguintes resultados:

$$N_1 \approx \frac{h^2}{a^2} \quad (2.34)$$

$$N_2 \approx \frac{h}{a} \quad (2.35)$$

tal que, agora  $N_1$  representaria a quantidade de monômeros confinados entre as superfícies e  $N_2$  o número de monômeros os quais estão ligados à uma mesma superfície.

Portanto, podemos afirmar que os resultados obtidos para o número  $N$  de monômeros confinados entre as placas e para o número  $\tilde{N}$  de monômeros que ligam dois pontos distintos de uma mesma superfície, fornecidos pelas eqs.(2.28) e (2.31), respectivamente são consistentes aos obtidos pelo ponto de vista de “blobs”, expressos pelas eqs.(2.34) e (2.35).

Ademais, ao tratar o problema de confinamento de macromoléculas para o caso de cadeias poliméricas reais, as quais os efeitos de exclusão de volume devem ser considerados, *de Gennes*<sup>(3,19)</sup> estabeleceu que o número de monômeros  $N_1$  inseridos em um “blob” de tamanho  $\xi_p$ ,   dado pela seguinte expressão:

$$N_1 \approx \left( \frac{\xi_p}{a} \right)^v \quad (2.36)$$

sendo  $v$  o expoente de *Flory*<sup>(14)</sup>.

De tal modo, se considerarmos que o tamanho do “blob” seja igual a  $2h$ , para o caso bidimensional  $d = 2$ , obteríamos:

$$N_1 \approx \left( \frac{h}{a} \right)^{5/3} \quad (2.37)$$

onde, agora,  $N_1$  representaria a quantidade de monômeros de uma cadeia real confinados entre duas superf cias planas separadas por uma distância  $2h$ .

Todavia, considerando que as superf cias planas estejam bastante separadas, tal que a quantidade de monômeros confinados entre as placas seja constituída essencialmente pela quantidade de monômeros que interligam estas superf cias, ou melhor, pelo comprimento da ponte que liga estas duas placas, podemos, por conseguinte, considerar a quantidade de monômeros que ligam dois distintos pontos da mesma superfície, os chamados “trens”, muito pequena, tal que comparada com o comprimento da ponte se torne uma quantidade desprez vel. Sendo assim, a quantidade de monômeros  $\tilde{N}$  confinados entre estas superf cias planas   igual a quantidade de monômeros  $N$  que interligam estas duas superf cias. Desta forma, podemos expressar a seguinte rela o:

$$\tilde{N} \approx \bar{N} \approx \left( \frac{h}{a} \right)^2 \quad (2.38)$$

para o caso de uma cadeia ideal<sup>(50)</sup>. Enquanto que para o caso de uma cadeia real, onde o efeito de exclusão de volume deve ser considerado, obteremos a seguinte rela o<sup>(14)</sup>:

$$\tilde{N} \approx \bar{N} \approx \left( \frac{h}{a} \right)^{5/3} \quad (2.39)$$

Portanto, vê-se que o comprimento, ou melhor, a quantidade de monômeros de uma ponte para o caso de uma cadeia polimérica real, eq.(2.39),   menor do que o

encontrado para o caso de uma cadeia ideal, eq.(2.38), tal fato atribui-se a presença da repulsão entre os monômeros, oriunda do efeito de exclusão de volume, pois devido a este efeito as configurações das diversas macromoléculas formadas são muito menos empacotadas, de tal modo que as cadeias reais são muito menos encaracoladas do que as cadeias ideais, conseqüentemente a densidade ou a quantidade de monômeros confinados entre as placas para o tratamento de cadeias reais torna-se menor do que quando tratamos com cadeias ideais.

## Capítulo 3

### Solução do Problema da Formação de Pontes por Simulação Computacional

#### 3.1 Introdução

Há algum tempo a física era dividida em duas grandes categorias: física teórica e experimental. Com o advento e fácil utilização dos computadores digitais, principalmente nas duas últimas décadas, começou a surgir uma nova área da física: a física computacional. Nos momentos iniciais, a física computacional estava direcionada na solução de problemas com um número grande de graus de liberdade. Em uma etapa posterior, a física computacional passou a sugerir experimentos. Exemplos são o surgimento dos sistemas criticamente auto-organizados, os modelos de moléculas, entre outros.

Apesar disso, a grande aplicação dos computadores tem sido na simulação de muitos corpos. A importância da metodologia da simulação é que *a priori* ela forma resultados, em princípio, exatos para muitos *Hamiltonianos* sob investigação, principalmente no caso de interações de longo alcance e de muitos corpos. No entanto, a simulação computacional tem suas limitações diretamente relacionadas à memória e ao tempo computacional. Nesta direção, a simulação se apresenta em duas classes, de acordo com o tipo de problema em análise. Na primeira categoria estão os problemas determinísticos que são tratados com a metodologia da **Dinâmica Molecular**. A outra classe trata dos problemas estocásticos que são tratados com os métodos de simulação **Monte Carlo**. Ambas metodologias fazem uso da descrição de trajetórias (por definição uma trajetória é uma sequência cronológica de configurações), em espaços de fase característicos do problema considerado. Para a Dinâmica Molecular, a metodologia descreve a trajetória da partícula sujeita ao *Hamiltoniano* dado ou *Lagrangiana* ou mesmo à equação de *Newton*. Enquanto isto, em Monte Carlo, a trajetória é descrita em geral por uma sequência de Markov.

Em vista disto, da crescente importância e eficiência dos computadores na caracterização de propriedades dos mais diversos sistemas, é que vemos a necessidade de analisarmos computacionalmente o problema do confinamento de macromoléculas. É com este objetivo que nos referimos à este Capítulo com bastante cautela e minuciosidade, pois aqui apresentaremos a base fundamental de nosso trabalho, ou seja, a metodologia computacional empregada no modelamento do confinamento de macromoléculas entre duas superfícies planas. Desta forma, descrevemos na seção 3.2 a metodologia utilizada para a descrição do problema, o Método Monte Carlo, expondo de forma bastante elementar os seus diversos tipos, propriedades e respectivos algoritmos.

Todavia, como já mencionamos anteriormente, os polímeros podem ser considerados como longas cadeias compostas de pequenas unidades moleculares (monômeros) ligadas umas às outras através de ligações, e devido ao fato de que estas ligações possuem alguns graus de liberdade para rotacionar, obtêm-se estruturas flexíveis das mais diversas formas espaciais possíveis. Através desta descrição, podemos fazer uma aproximação estatística para o problema, descrevendo-o por simulações computacionais, nas quais as cadeias moleculares (macromoléculas) são modeladas por caminhadas aleatórias em uma rede qualquer. Portanto, na seção 3.3 descrevemos os diversos tipos de caminhadas aleatórias que podem ser utilizadas para o modelamento do problema do confinamento de polímeros entre duas superfícies planas, como também apresentamos suas respectivas propriedades de escala, obtidas em diversos trabalhos da literatura.

Na seção 3.4, apresentamos uma outra forma de tratamento para o estudo das propriedades dos polímeros, os fractais, que tem como objetivo fazermos compreender melhor o aspecto conformacional das cadeias poliméricas, através de uma melhor visualização do problema. Portanto, nessa seção apresentamos de forma bastante genérica as características destes sistemas, denominados fractais.

## **3.2 Método Monte Carlo**

### **3.2.1 Método Monte Carlo Canônico**

Quando falamos do método *Monte Carlo* canônico, estamos nos referindo a um método desenvolvido por *Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller, Teller*<sup>(51)</sup> por volta

de 1953, também denominado método  $M(RT)^2$ . O método está relacionado com o cálculo das propriedades de qualquer substância, sem restrições a nenhum intervalo de temperatura ou densidade, fornecendo-nos valiosas informações de uma grande variedade de problemas físicos, químicos e biológicos, que outrora não era possível obtê-las. A dificuldade no estudo dos problemas baseava-se essencialmente no cálculo da função partição, que normalmente expressava-se como uma função, bastante complicada, das coordenadas do sistema. E como veremos neste método, tal problema será solucionado por uma normalização da função partição do sistema, que nos possibilitará trabalhar com inúmeros sistemas, em virtude de não mais necessitarmos conhecer a função partição do problema em análise.

Este método foi motivado por uma analogia ao comportamento de sistemas em mecânica estatística que aproximavam a situação do equilíbrio, cujas propriedades estatísticas tornavam-se independentes da cinética a qual o sistema possuía. Por sistema referimo-nos a um ponto  $X$  no espaço de fase  $\Omega$ , enquanto que por cinética, a uma transição estocástica que governa a evolução deste sistema, ou seja, por uma função densidade de probabilidade  $K(X|Y)$  que representa a evolução do sistema, que está no estado  $Y$  e, posteriormente, estará no estado  $X$ .

Embora o algoritmo de *Metropolis et al*<sup>(51)</sup> possa ser implementado em uma grande variedade de maneiras, o apresentaremos através de um modo bastante simples.

Considere um sistema físico, o qual possua fixos o número  $N$  de partículas, o volume  $V$  e a temperatura  $T$ , tal que constitua um *ensemble* canônico<sup>(52)</sup>. Sendo assim, podemos expressar a função  $Z$  de partição deste sistema da seguinte forma:

$$Z = \int_{\Omega} \text{Exp}[-\beta H(x)] dx \quad (3.1)$$

onde o termo exponencial é denominado fator de *Boltzmann*, que é definido como sendo:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

sendo  $T$  a temperatura do sistema. Portanto, pode-se estabelecer a seguinte distribuição  $P(X)$  dos estados acessíveis para este sistema, quando sob banho térmico:

$$P(X) = \frac{1}{Z} \text{Exp}[-\beta H(X)] \quad (3.2)$$

Entretanto, uma vez estabelecida a situação de equilíbrio, se quisermos que o sistema permaneça neste estado, devemos impor que o sistema seja reversível. Em outras palavras, supondo que o sistema esteja no estado  $X$  e mova-se, posteriormente, para o estado  $Y$ , deveremos permitir o sentido contrário para a transição de estado, de tal modo que o sistema estando no estado  $Y$  mova-se, posteriormente, para o estado  $X$ . Portanto, uma vez sabendo que a função densidade de probabilidade representa a evolução de um sistema no espaço de fase, podemos representar a evolução do sistema do estado  $Y$  para o  $X$  por  $K(X|Y)$ , enquanto que  $K(Y|X)$  representa a evolução do estado  $X$  para o  $Y$ . Como também, utilizando a eq.(3.2), que nos fornece a probabilidade de encontrarmos o sistema num determinado estado acessível  $X$ , podemos, assim, representar a reversibilidade do sistema da seguinte forma:

$$K(X|Y)P(Y) = K(Y|X)P(X) \quad (3.3)$$

que também é denominada de balanço detalhado, o qual nos garante que a probabilidade do sistema no espaço de fase mover-se do estado  $X$  para o estado  $Y$  seja igual a probabilidade de mover-se no sentido oposto, ou seja, de transitar do estado  $Y$  para o  $X$ . Deste modo, ao substituírmos a eq.(3.2) na eq.(3.3), obtemos que a razão das probabilidades de transição dependem, unicamente, da variação  $\Delta H$  na energia, oriunda do deslocamento do sistema de um determinado estado para um outro estado no espaço de fase  $\Omega$ , ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{K(Y|X)}{K(X|Y)} &= \frac{P(Y)}{P(X)} \\ \frac{K(Y|X)}{K(X|Y)} &= \frac{\left(\frac{1}{Z}\right) \text{Exp}[-\beta H(Y)]}{\left(\frac{1}{Z}\right) \text{Exp}[-\beta H(X)]} = e^{-\beta[H(Y)-H(X)]} \\ \frac{K(Y|X)}{K(X|Y)} &= \text{Exp}(-\beta \Delta H) \text{ onde } \Delta H = H(Y) - H(X) \end{aligned} \quad (3.4)$$



Baseados essencialmente neste balanço detalhado do sistema, podemos montar o seguinte algoritmo para *ensembles* canônicos:

1. Escolher aleatoriamente uma configuração inicial  $x$ ;
2. Gerar uma nova configuração  $x'$ ;
3. Calcular a variação de energia produzida, ou seja,  $\Delta H = H(x') - H(x)$ ;
4. Se a energia é mais baixa,  $\Delta H < 0$ , então, aceita-se o novo estado e define-se  $x'$  como uma nova configuração e retorna para o passo 2;
5. Se a energia é maior,  $\Delta H > 0$ , calcular o valor de  $\text{Exp}(-\beta\Delta H)$ ;
6. Gerar um número aleatório  $R \in [0,1]$ ;
7. Se  $R$  for menor que  $\text{Exp}(-\beta\Delta H)$ , então e aceita-se o novo estado, estabelecendo  $x'$  como uma nova configuração. Em caso contrário, o sistema não altera o seu estado original, permanecendo em seu estado original;
8. Retornar para o passo 2.

No algoritmo acima, estamos assumindo que a temperatura termodinâmica seja positiva. A aplicação para o caso de temperaturas negativas foi desenvolvida por *Mouritsen et al*<sup>(53)</sup>. Podemos, agora, visualizar melhor a essência do modelo proposto, que está baseado essencialmente no cálculo da perturbação, causada pelo deslocamento do sistema, em um dado espaço de fase  $\Omega$ , de um determinado estado para um outro. Além disso, observa-se que a trabalhosa tarefa do cálculo da energia do sistema torna-se bastante fácil de ser computada, uma vez que detemos o conhecimento de todos os estados no espaço de fase que o sistema assumiu, como também os seus respectivos pesos probabilísticos, tendo em vista que o processo ocorre primeiramente com a escolha das configurações, com probabilidade  $\text{Exp}[-\beta H(x)]$ , e logo depois é calculado o seu peso. Em vez de escolhê-las aleatoriamente e depois fornecê-la um peso estatístico dado por  $\text{Exp}[-\beta H(x)]$ . Portanto, devido a esta vantagem em seu manuseio, que é a não necessidade do cálculo de integrais multi-dimensionais, encontramos diversas aplicações à uma gama variada de sistemas físicos, que vão desde sistemas clássicos com interações de curto alcance, passando por sistemas quânticos<sup>(54-56)</sup> até sistemas de interações de longo alcance<sup>(57)</sup>.

### 3.2.2 Método Monte Carlo Microcanônico

Abrangendo aplicações que vão desde o estudo de transições de fase em matéria condensada até o cálculo de propriedades de *hadrons*<sup>(58)</sup>, através da teoria de *Gauge*, as simulações deste método tem como base, na sua grande maioria, o algoritmo desenvolvido por *Metropolis et al*<sup>(51)</sup>. Através deste, gera-se uma sequência de configurações através de um processo *Markoviano*, tal que a probabilidade de encontrarmos qualquer configuração  $C$  na sequência é proporcional ao peso de *Boltzmann*,

$$P(C) \propto \text{Exp}[-\beta S(C)] \quad (3.5)$$

tal que a função partição deste sistema é fornecida pela seguinte expressão:

$$Z = \sum_C \text{Exp}[-\beta S(C)] \quad (3.6)$$

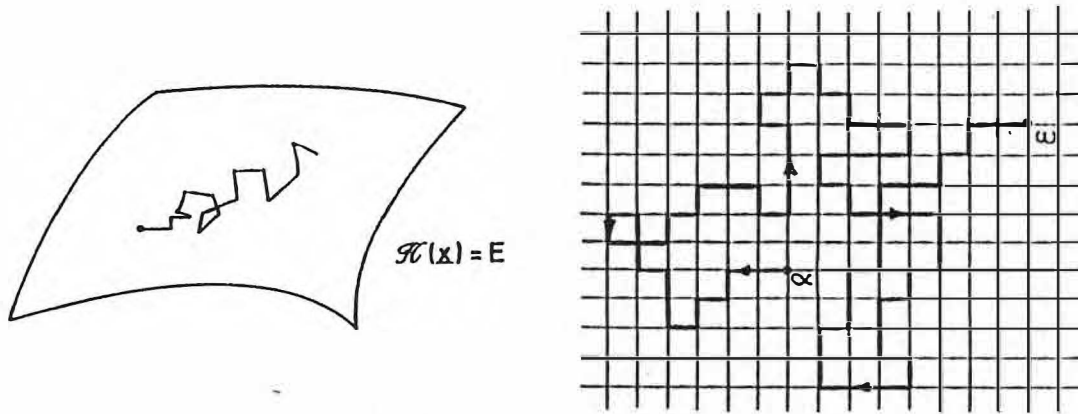
onde  $S(C)$  representa a energia do sistema. No caso de simulações de teoria de campo quântica,  $S(C)$  será a ação, podendo o somatório da eq.(3.6) ser substituído por uma integral de caminho.

No entanto, podemos utilizar neste sistema outras técnicas de simulação, é o caso da dinâmica molecular ou método *Monte Carlo* microcanônico<sup>(59)</sup>. Basta-nos expressar as equações que representam a evolução dinâmica do sistema, considerando a energia total conservativa. Porém, como agora estamos tratando de *ensembles* microcanônicos<sup>(52)</sup>, necessitamos reescrever a função partição do sistema, que outrora era dada pela eq.(3.6) e que agora será fornecida pela seguinte expressão:

$$Z = \sum_C \sum_P \delta[S(C) + K(P) - E] \quad (3.7)$$

onde  $E$  é a energia total inicial do sistema e  $K(P)$  é a energia cinética associada ao momento conjugado  $P$  associado a coordenada  $C$ .

A fim de computarmos a soma da eq.(3.7), consideraremos que o sistema viaje ao longo de uma superfície de energia  $E$  constante de maneira ergódica, ou seja, a simulação se processa como uma caminhada aleatória ao longo desta superfície de energia  $E$  constante. Para o caso de uma superfície subdividida em uma malha quadrada de sítios, na qual o caminhante inicia sua trajetória em um dado ponto aleatório da rede  $\alpha$  e a finaliza em um ponto  $\beta$ , é apresentada uma ilustração através da Fig. 3.1.



**Fig. 3.1** - Representação esquemática de uma caminhada aleatória no espaço de fase em uma superfície de energia  $E$  constante. Ao lado, um zoom desta caminhada aleatória.

Em virtude de que cada estado de uma caminhada aleatória (*Random Walk*) independe da história da caminhada, garantimos a utilização da cadeia de *Markov* na simulação destes sistemas. Ademais, introduziremos um grau de liberdade extra, o qual caracterizamos como um “demônio”, que viaja no sistema, transferindo energia toda vez que as variáveis dinâmicas do sistema são alteradas. Este novo parâmetro é análogo a energia cinética calculada pelo momento conjugado  $P$  na formulação microcanônica, no entanto é importante ressaltar que este “demônio” não está associado com qualquer grau de liberdade no sistema original. Denominando a energia do “demônio” por  $E_D$  e fazendo as devidas substituições na eq.(3.7), podemos obter uma nova formulação para a função partição do sistema, que será dada por:

$$Z = \sum_C \sum_{E_D} \delta[S(C) + E_D - E] \quad (3.8)$$

Entretanto, devemos ter bastante cuidado com o “demônio”, pois ele pode vir a absorver toda a energia do sistema. Sendo assim, devemos impor uma restrição a energia do demônio  $E_D$ , que é realizada quando estabelecemos um valor positivo limite para esta sua energia  $E_D$ .

Deste modo, de forma geral podemos formular um algoritmo para *ensembles* microcanônicos, expresso por:

1. Construir um estado, tal que  $H(x) = S(C)$ :

2. Selecionar a configuração inicial dos sistema, que pode ser representada por uma fração dos sistema;
3. Definir a energia  $E_D$  do demônio;
4. Mudar o estado atual do sistema, tal que  $x \rightarrow x'$ ;
5. Calcular a variação de energia produzida, ou seja,  $\Delta H = H(x') - H(x)$ ;
6. Se a nova energia for mais baixa,  $\Delta H < 0$ , então, aceita-se o novo estado, define-se a nova energia  $E_D$  do demônio, tal que  $E_D \rightarrow E_D = E_D - \Delta H$ , e por fim estabelece-se  $x'$  como uma nova configuração e retorna para o passo 3;
7. Se a nova energia for mais alta,  $\Delta H > 0$ , então, aceita-se o novo estado, se somente se, o demônio possuir a energia necessária para a transição para este novo estado. Neste caso a nova energia  $E_D$  do demônio será  $E_D \rightarrow E_D = E_D + \Delta H$ , e por fim estabelece-se  $x'$  como uma nova configuração. Na situação contrária, o sistema não muda de estado, ou seja, permanece com o mesmo estado inicial ;
8. Retornar para o passo 3.

No caso de permitirmos que o demônio passe por um banho térmico, teremos o algoritmo convencional desenvolvido por *Metropolis et al*<sup>(51)</sup>, quando elaborado para *ensembles* canônicos. Nesta situação, a energia  $E_D$  do demônio seria trocada por um novo valor, que seria gerado aleatoriamente pelo algoritmo e possuiria o peso de *Boltzmann*, e conseqüentemente uma distribuição de *Boltzmann* para a energia  $E_D$  do demônio:

$$P(E_D) \propto \text{Exp}(-\beta E_D) \quad (3.9)$$

Portanto, podemos observar neste algoritmo algumas vantagens em relação ao método *Monte Carlo* usual, ou melhor, ao método canônico<sup>(51)</sup>. Primeira, o demônio não necessita de funções transcendentais, visto que sua energia torna-se, automaticamente distribuída exponencialmente. Segunda, tendo em vista que o sistema é tratado como uma caminhada aleatória em uma superfície de energia constante, vemos que não é necessário uma alta exigência no que se refere ao gerador de números aleatórios, uma vez que o caminhante não memoriza os passos tomados durante a sua trajetória. Terceira, ao tratarmos com grupos discretos, toda a aritmética pode ser feita com pequenos valores

inteiros para as diversas variáveis dos sistema, tal que nenhuma operação de ponto flutuante se torna necessária. Quarta, ao tratarmos com distribuições de *Boltzmann*, eq.(3.9), para a energia  $E_D$  do demônio, observamos que o demônio não utiliza este peso de *Boltzmann* como uma probabilidade, uma vez que ele desconhece o que venha ser o fator  $\beta$ .

### 3.2.3 Método Monte Carlo Grand-Canônico

Suponha um sistema  $A$  de volume  $V$  fixo em contato com um grande sistema, reservatório  $A'$ , com o qual ele possa variar não somente a sua energia, mas também a sua quantidade de partículas. Então, nem a energia de  $A$ , nem o número de partículas  $N$  em  $A$  são fixos, porém a energia total  $E_T$  e o número total de partículas  $N_T$  do sistema combinado  $A_T = A + A'$  são fixos, ou seja,

$$E_T = E + E' = \text{constante} \quad (3.10)$$

$$N_T = N + N' = \text{constante} \quad (3.11)$$

onde  $E'$  e  $N'$  denotam a energia e o número de partículas do sistema  $A'$ .

Nesta situação, podíamos questionar qual a probabilidade no *ensemble* de encontrarmos o sistema  $A$  em um determinado estado  $r$  contendo  $N_r$  partículas e possuindo energia  $E_r$ . Entretanto, devemos ressaltar se o sistema  $A$  está no estado  $r$ , o número de estados acessíveis para o sistema combinado é somente o número de estados acessíveis do reservatório, tal que a probabilidade de encontrarmos neste estado seja dado por:

$$P_r(E_r, N_r) \propto \Omega'(E_T - E_r, N_T - N_r) \quad (3.12)$$

onde devemos lembrar que  $\Omega'(E', N')$  é o número de estados acessíveis do reservatório  $A'$ , quando contém  $N'$  partículas e energia  $E'$ . Considerando o sistema  $A$  muito pequeno em relação ao reservatório  $A'$ , tal que

$$E_r \ll E_T \rightarrow E_T = E' \quad (3.13)$$

$$N_r \ll N_T \rightarrow N_T = N' \quad (3.14)$$

podemos obter a seguinte distribuição de probabilidade

$$P_r \propto \text{Exp}[-\beta(E_r + \mu N_r)] \quad (3.15)$$

cujos sistemas que possuem distribuições de probabilidade com esta forma são chamados de *ensembles grand-canônicos*<sup>(52)</sup>. Onde o parâmetro  $\beta$  está relacionado com a temperatura do reservatório, tal que

$$T \equiv (k\beta)^{-1} \quad (3.16)$$

é a temperatura absoluta do reservatório. Enquanto que o parâmetro  $\mu$  representa o potencial químico do reservatório.

Portanto, vemos que os parâmetros a serem fornecidos no modelo são: o volume  $V$ , a temperatura  $T$  e o potencial químico  $\mu$ , e uma vez determinados são considerados constantes. Porém, no que se refere a quantidade de partículas  $N$ , esta variará durante toda a dinâmica do processo de banho térmico do sistema  $A$ . Entretanto, esta não constância no número  $N$  de partículas do sistema é que diferencia, essencialmente, este modelo dos demais *ensembles*, pois dentro da evolução do sistema ocorrerá criação e aniquilação de partículas, havendo, assim, flutuações na concentração de partículas do *ensemble*. Desta forma, vê-se que a formulação de um algoritmo para o *ensemble grand-canônico*<sup>(60)</sup> é análogo ao desenvolvimento para o *ensemble canônico*<sup>(51)</sup>, exceto que agora devemos permitir que o número de partículas possa variar durante toda a evolução do sistema. Sendo assim, qualquer algoritmo proposto ao *ensembles grand-canônicos* deverá possuir três passos básicos, que são:

1. Mudança na configuração, no que se refere as coordenadas das partículas;
2. Criação de partículas;
3. Destruição de partículas.

Em relação a função distribuição de probabilidade, fornecida pela eq.(3.9), podemos reescrevê-la de uma forma mais completa, onde a probabilidade de encontrarmos o *ensemble* no estado  $x$ , contendo  $N$  partículas, com um potencial químico  $\mu$  e um volume  $V$ , é dada por:

$$P(x^N) = \frac{1}{Z} \left( \frac{a^N}{N!} \right) \text{Exp}[-\beta E(x^N)] \quad (3.17)$$

com o parâmetro  $a$  sendo definido do seguinte modo:

$$a = \left[ \text{Exp}(\beta\mu) \right] \left[ \frac{h^2}{2\pi mkT} \right]^{-3/2} \quad (3.18)$$

e a função de partição  $Z$  do sistema expressa por:

$$Z = \sum_N \left( \frac{a^N}{N!} \right) \int_{\Omega} \text{Exp}[-\beta E(x^N)] dx^N \quad (3.19)$$

então, utilizando a eq.(3.17) pode-se estabelecer que a probabilidade de encontrarmos o *ensemble* com  $N + 1$  partículas é dada por:

$$P(x^{N+1}) = \frac{1}{Z} \left( \frac{a^{N+1}}{(N+1)!} \right) \text{Exp}[-\beta E(x^{N+1})] \quad (3.20)$$

como também que a probabilidade para o caso de encontrarmos o *ensemble* com  $N - 1$  partículas é fornecida pela equação:

$$P(x^{N-1}) = \frac{1}{Z} \left( \frac{a^{N-1}}{(N-1)!} \right) \text{Exp}[-\beta E(x^{N-1})] \quad (3.21)$$

Deste modo, utilizando os mesmos argumentos feitos no modelo canônico, os quais nos fornecem uma normalização da função distribuição, proveniente da imposição da reversibilidade ao sistema, podemos, também, obter para o *ensemble grand*-canônico o que denominamos de balanço detalhado como no caso do *ensemble* canônico. Porém, devemos garantir que a reversibilidade da evolução do sistema, ou melhor, que o balanço detalhado aconteça tanto processo de criação de partículas como na situação em que partículas são aniquiladas. Tal que para o processo de criação de partículas temos o seguinte balanço detalhado:

$$\begin{aligned} K(X^{N+1}|X^N)P(X^N) &= K(X^N|X^{N+1})P(X^{N+1}) \\ \frac{K(X^{N+1}|X^N)}{K(X^N|X^{N+1})} &= \frac{P(X^{N+1})}{P(X^N)} \\ \frac{K(X^{N+1}|X^N)}{K(X^N|X^{N+1})} &= \frac{\frac{a^{N+1}}{(N+1)!} \text{Exp}[-\beta E(X^{N+1})]}{\frac{a^N}{N!} \text{Exp}[-\beta E(X^N)]} \end{aligned}$$

$$\frac{K(X^{N+1}|X^N)}{K(X^N|X^{N+1})} = \left(\frac{a}{N+1}\right) \text{Exp}\left\{-\beta[E(X^{N+1}) - E(X^N)]\right\} \quad (3.22)$$

e para aniquilação de partículas temos:

$$K(X^{N-1}|X^N)P(X^N) = K(X^N|X^{N-1})P(X^{N-1})$$

$$\frac{K(X^{N-1}|X^N)}{K(X^N|X^{N-1})} = \frac{P(X^{N-1})}{P(X^N)}$$

$$\frac{K(X^{N-1}|X^N)}{K(X^N|X^{N-1})} = \frac{\frac{a^{N-1}}{(N-1)!} \text{Exp}[-\beta E(X^{N-1})]}{\frac{a^N}{N!} \text{Exp}[-\beta E(X^N)]}$$

$$\frac{K(X^{N-1}|X^N)}{K(X^N|X^{N-1})} = \left(\frac{N}{a}\right) \text{Exp}\left\{-\beta[E(X^{N-1}) - E(X^N)]\right\} \quad (3.23)$$

Portanto, de posse das probabilidades de transição dos sistema, fornecidas pelas equações (3.22) e (3.23), que constituem o próprio balanço detalhado do *ensemble*, podemos, então, de um modo geral, escrever o seguinte algoritmo para *ensembles grand-canônicos*:

1. Escolher uma configuração inicial com  $N$  partículas, as quais estejam inseridas em um volume  $V$  do sistema;
2. Selecionar aleatoriamente com equiprobabilidade os seguintes procedimentos:
  - 1) Movimentação de partículas
  - 2) Criação de partículas
  - 3) Destruição de partículas ;
3. Movimentação das Partículas:
  - 3.1 Selecionar uma partícula inserida no volume e deslocá-la aleatoriamente;
  - 3.2 Calcular a variação de energia produzida, ou seja,  $\Delta E = E(x') - E(x)$  ;
  - 3.3 Se  $\Delta E$  for negativo, aceitar a configuração e retornar para o passo 2 ;
  - 3.4 Calcular  $\text{Exp}(-\beta\Delta E)$  ;
  - 3.5 Gerar um número aleatório  $R \in [0,1]$  ;
  - 3.6 Se  $R$  for menor que  $\text{Exp}(-\beta\Delta E)$ , aceitar a nova configuração e retornar para o passo 2 ;



3.7 Se  $R$  for maior ou igual a  $\text{Exp}(-\beta\Delta E)$ , o sistema não altera sua configuração inicial, permanecendo em seu estado original.

#### 4.0 Criação de Partículas:

4.1 Escolher aleatoriamente coordenadas dentro do volume  $V$  para uma nova partícula a ser criada;

4.2 Calcular a variação de energia  $\Delta E = E(x^{N+1}) - E(x^N)$ ;

4.3 Calcular  $\left[(a/N + 1)\text{Exp}(-\beta\Delta E)\right]$ ;

4.4 Se este valor for maior que um, aceitar a nova configuração e retornar para o passo 2 ;

4.5 Gerar um número aleatório  $R \in [0,1]$ ;

4.6 Se  $R$  for menor que  $\left[(a/N + 1)\text{Exp}(-\beta\Delta E)\right]$ , aceitar a criação da nova partícula e retornar para o passo 2 ;

4.7 Se  $R$  for maior ou igual a  $\left[(a/N + 1)\text{Exp}(-\beta\Delta E)\right]$ , rejeitar a criação da nova partícula e retornar para o passo 2 ;

#### 5.0 Aniquilação de Partículas:

5.1 Selecionar aleatoriamente uma partícula do *ensemble*, porém que não pertença ao conjunto das  $N$  partículas inseridas no volume  $V$  ;

5.2 Calcular a variação de energia  $\Delta E = E(x^{N-1}) - E(x^N)$ ;

5.3 Calcular  $\left[(N/a)\text{Exp}(-\beta\Delta E)\right]$ ;

5.4 Se este valor for maior que um, aceitar a nova configuração e retornar para o passo 2 ;

5.5 Gerar um número aleatório  $R \in [0,1]$ ;

5.6 Se  $R$  for menor que  $\left[(N/a)\text{Exp}(-\beta\Delta E)\right]$ , aceitar a destruição da partícula e remove-la do volume;

5.7 Se  $R$  for maior que  $\left[(N/a)\text{Exp}(-\beta\Delta E)\right]$ , rejeitar a destruição e retornar para o passo 2 ;

Como pode-se observar neste algoritmo existe uma enorme semelhança com o algoritmo desenvolvido para *ensembles* canônicos, principalmente na parte em que é feita toda a dinâmica de deslocamento da partícula dentro do sistema, porém a única diferença é que em alguns momentos partículas são acrescentadas ou excluídas do sistema. Portanto, do mesmo modo afirma-se que a convergência deste algoritmo *grand*-canônico está relacionado, essencialmente, com a movimentação das partículas. Caso tenhamos pouca movimentação de partículas necessitaremos de muitas configurações a fim de que o sistema alcance o equilíbrio, possuindo assim, uma convergência muito lenta. No entanto, uma elevada movimentação de partículas nos pode resultar em uma alta taxa de rejeição a criação e a aniquilação de partículas, que também reduz a rapidez de convergência do sistema. Entretanto, um outro problema que o algoritmo detém é o elevado tempo computacional, que é devido o fato de que o sistema atualiza e contabiliza toda sua nova configuração, toda vez que se acrescenta ou reduz o número de partículas no *ensemble*.

Todavia, apesar destes problemas muitas aplicações tem sido realizadas em diversos campos da ciência, principalmente no estudo de soluções eletrolíticas, as quais o problema da flutuação na concentração é amenizado em decorrência da baixa densidade do sistema. Porém, dificuldades encontradas no que se refere ao cálculo da concentração média e da energia do sistema, que são grandes barreiras no desenvolvimento de algoritmos para *ensembles grand*-canônicos, foram em certo modo solucionadas com os trabalhos de *Norman et al*<sup>(61)</sup>, *Adams*<sup>(62)</sup>, *Nicholson et al*<sup>(63)</sup>, que contribuíram de modo quantitativo e qualitativo na exploração do método *Monte Carlo grand*-canônico.

### 3.3 Caminhadas Aleatórias

#### 3.3.1 Caminhada Auto-excludente(SAW)

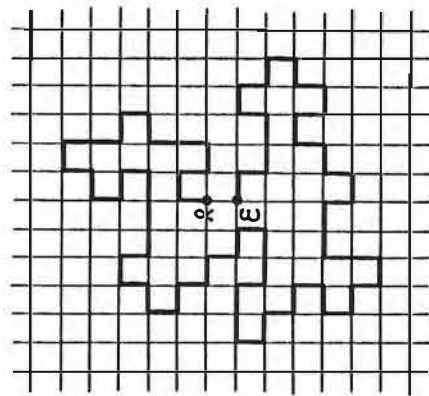
Nos últimos anos, notamos na literatura que a expressão caminhada auto-excludente(*Self-Avoiding Walk* - SAW) tem sido considerada sinônima ao problema da estatística de polímeros, no que diz respeito à cadeias com exclusão de volume<sup>(47-49)</sup>. Isto é devido ao fato de que as caminhadas auto-excludentes(SAW), também denominadas

caminhadas auto-repelentes(*Self-Repelling Chain - SRC*), tem sido utilizado por décadas para modelar a estatística de equilíbrio de polímeros lineares em soluções.

Uma definição simples de caminhada auto-excludente(*SAW*) seria uma caminhada em uma rede  $d$ -dimensional, na qual o caminhante escolhe o próximo passo entre os vizinhos mais próximos, com exceção do sítio precedente, porém se acontecer que o caminhante escolha um sítio mais próximo que já tenha sido visitado anteriormente, então a caminhada é finalizada. No caso de uma rede quadrada(ver Fig. 3.2), a probabilidade em cada passo do caminhante saltar para um dado sítio  $i$  da rede é fornecida pela seguinte expressão:

$$p_i = \left( \frac{1}{2d-1} \right) \quad (3.24)$$

onde  $d$  representa a dimensão euclidiana, na qual a caminhada está sendo realizada.



**Fig. 3.2** - Representação gráfica de uma caminhada auto-excludente(*SAW*) em uma rede quadrada

Devido o fato de que na caminhada *SAW* a trajetória não se intercepta, podemos utilizá-la para simular o crescimento de cadeias poliméricas reais, nas quais os efeitos de exclusão de volume devem ser considerados, pois os monômeros em uma macromolécula não podem, de modo algum, ocuparem a mesma posição no espaço. Baseados nesta grande aplicabilidade deste modelo, inúmeros trabalhos foram realizados no intuito de desvendar suas propriedades, ou melhor, que expoentes críticos regem tal modelo, principalmente no que se diz respeito a discretização do expoente  $\nu$ , obtido da relação de escala entre a distância entre os extremos  $\langle \vec{r}^2 \rangle$  com o número de passos  $N$  da caminhada,

ou seja, uma relação da quantidade  $N$  de monômeros com o parâmetro  $\langle \vec{r}^2 \rangle$ . Este expoente nos fornece informações à cerca do empacotamento da cadeia polimérica, e é obtido pela seguinte relação:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle^{1/2} \approx N^v$$

$$v = \begin{cases} \frac{3}{d+2} & \text{para } d < 4 \\ \frac{1}{2} & \text{para } d \geq 4 \end{cases} \quad (3.25)$$

### 3.3.2 Caminhada Verdadeiramente Auto-excludente(TSAW)<sup>(70)</sup>

Suponha um caminhante em uma rede  $d$ -dimensional, iniciando seu movimento na origem no passo  $i=0$ . Em qualquer iteração  $i$  o caminhante pode mover-se para qualquer dos  $2d$  vizinhos mais próximos do sítio o qual ele está localizado. A probabilidade de saltar para um dado sítio  $i$ , depende do número de vezes  $n_i$  que este sítio já tenha sido visitado, e é expressa da seguinte forma:

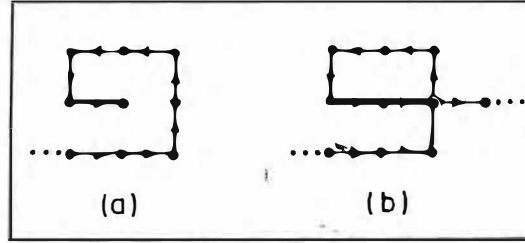
$$p_i = \frac{\text{Exp}(-gn_i)}{\sum_{i=1}^{2d} \text{Exp}(-gn_i)} \quad (3.26)$$

onde a soma ocorre sobre todos  $2d$  vizinhos mais próximos da posição corrente do caminhante e  $g$  é um parâmetro positivo, o qual mede a intensidade com que o caminhante evita cruzar a sua caminhada na rede. Alguns comentários são necessários:

- O somatório de  $p_i$  em  $i$  é igual a um, significando que o caminhante nunca permanece no mesmo ponto;
- Em cada iteração o valor de  $n_i$  é modificado;
- Os valores de  $p_i$  dependem não somente do ponto onde ele está localizado, mas também de toda a história da caminhada. Portanto, a probabilidade de uma caminhada de  $N$  passos é o produto dos valores das probabilidades  $p_i$  para cada passo. Desta forma, vemos que existe uma dependência com a configuração da caminhada, como também do ponto onde a caminhada é iniciada.

Embora, este tipo de caminhada tenha inicialmente gerado grande interesse por parte dos físicos, até agora nenhuma aplicação tem sido encontrada para este modelo. A

razão para isto, deve-se ao fato de que quando temos um altíssimo valor de inibição de cruzamento da caminhada ( $g \rightarrow \infty$ ), ainda podemos obter caminhadas que se cruzam. Isto ocorre quando todos os possíveis sítios para um determinado passo da caminhada já tenham sido visitados anteriormente pelo caminhante. Tal situação pode exemplificada pelo seguinte esquema:



**Fig. 3.3** - Representação esquemática de uma caminhada *TSAW* que se intercepta. Todos os possíveis sítios para o passo já foram visitados anteriormente.

Apesar disto, importantes investigações<sup>(71-72)</sup> no *TSAW* (*True Self-Avoiding Walk*) foram realizadas, a fim de se estabelecer uma completa informação acerca de seu comportamento assintótico e de seus expoentes críticos. Evidencia-se o trabalho realizado por *L. Pietronero*<sup>(72)</sup>, que através do método de campo auto-consistente estabeleceu uma relação entre a distância entre os extremos  $\langle \vec{r}^2 \rangle$  e o número de passos  $N$  do caminhante, para uma caminhada verdadeiramente auto-excludente (*TSAW*) de  $N$  passos em um espaço de dimensão euclidiana  $d$ . Esta relação é expressa da seguinte forma<sup>(72)</sup>:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle^{1/2} \approx N^v$$

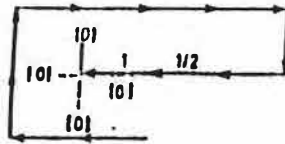
$$v = \begin{cases} \frac{2}{d+2} & \text{para } d < 2 \\ \frac{1}{2} & \text{para } d \geq 2 \end{cases} \quad (3.27)$$

### 3.3.3 Caminhada de Crescimento Auto-excludente(*GSAW*)

Neste modelo teremos um caminhante descrevendo um movimento em uma rede  $d$ -dimensional, tal que no passo  $i = 0$ , o caminhante esteja na origem. Em qualquer passo, o caminhante pode deslocar-se para quaisquer dos vizinhos mais próximos, que não tenham sido ocupados anteriormente, com a seguinte probabilidade:

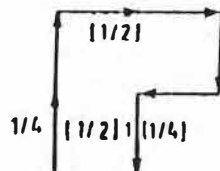
$$p_i = \left( \frac{1}{n} \right) \quad (3.28)$$

onde  $n$  é a quantidade de primeiros vizinhos desocupados. No entanto, quando  $n = 0$  para um determinado passo  $i$ , ou seja, quando não existem vizinhos mais próximos desocupados, então a caminhada é finalizada nesta iteração  $i$ , evitando, deste modo, a interseção da trajetória do caminhante.



**Fig. 3.4** - Exemplo de uma caminhada GSAW que é finalizada. Probabilidade para o passo ( $p_i = 0$ ), pois todos os possíveis sítios para o passo  $i$  já foram visitados anteriormente.

Um ponto importante que devemos ressaltar neste modelo é o seu caráter irreversível, que é consequência da dependência da probabilidade com a direção que é tomada pelo caminhante ao longo da sua trajetória. Este fato pode ser representado pelo seguinte esquema:



**Fig. 3.5** - Representação esquemática do caráter irreversível de uma caminhada GSAW. Os números nos braquetes nos fornecem as probabilidades na direção inversa da caminhada.

onde os números que são listados na figura representam os valores da probabilidade quando esta difere do valor  $\frac{1}{3}$ . Enquanto que os números em parênteses nos fornecem as probabilidades do caminhante quando na direção inversa da caminhada inicialmente realizada.

Diversos trabalhos abordando métodos de aproximações diferentes nos fornecem uma maior informação acerca dos expoentes críticos deste modelo, como também de sua aplicabilidade ao modelamento de fenômenos. Dentre estes estudos, estabeleceu-se uma

relação entre a distância entre os extremos  $\langle \vec{r}^2 \rangle$  e o número de passos  $N$  do caminhante para uma caminhada de crescimento auto-excludente (*Growing Self-Avoiding Walk - GSAW*) de  $N$  passos realizada em um espaço euclidiano de dimensão  $d$ , expressa da seguinte maneira:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle^{1/2} \approx N^v$$

$$v = \begin{cases} \frac{2}{d+1} & \text{para } d < 3 \\ \frac{1}{2} & \text{para } d \geq 3 \end{cases} \quad (3.29)$$

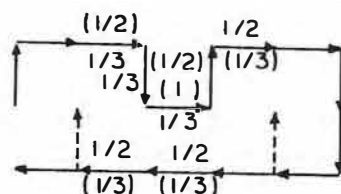
onde  $\langle \vec{r}^2 \rangle$  é a distância entre os extremos da caminhada.

### 3.3.4 Caminhada de Crescimento Indefinidamente Auto-excludente(IGSAW)

Trata-se de um novo tipo de caminhada auto-excludente(SAW) introduzida por *Kremer et al*<sup>(75)</sup>, a qual é completamente auto-excludente(SAW) e verdadeiramente cinética, concomitantemente. Isto significa que embora a caminhada cresça para sempre, nenhum sítio pode ser visitado mais de uma única vez. Então, podemos considerar esta caminhada como sendo uma caminhada auto-excludente(SAW) com uma propriedade especial de que cresça indefinidamente(verdadeiramente cinética), ou alternativamente como sendo uma caminhada aleatória com um vínculo adicional de que possa ocupar um determinado sítio uma única vez(auto-excludente). Este novo modelo é denominado caminhada de indefinidamente auto-excludente(*Indefinitely Growing Self-Avoiding Walk - IGSAW*)<sup>(75)</sup>, o qual baseia-se no fato de que este reconhece e evita “gaiolas”, as quais foram sendo formadas durante a caminhada na rede, e que causarão uma interceptação da trajetória futuramente, caso o caminhante adentre nela.

Através dos modelos tratados anteriormente, vimos que o *TSAW* é verdadeiramente cinético, porém não é completamente auto-excludente; enquanto que o *GSAW* é inteiramente auto-excludente, no entanto não é verdadeiramente cinético, pois vimos que a caminhada, para este modelo, podia ser interrompida para o caso em que não existissem primeiros vizinhos desocupados. No que se refere ao caráter irreversível destas caminhadas, que é caracterizado pela situação em que o conjunto das probabilidades de

cada passo difere do conjunto obtido quando o caminhante executa o seu movimento na direção inversa da caminhada inicial, observamos para o caso usual de *SAW* que esta propriedade não é encontrada; enquanto que para o caso *IGSAW*, o caráter irreversível está presente, como podemos observá-lo pela seguinte figura:



**Fig. 3.6** - Comparação de uma caminhada *IGSAW* com uma *SAW*. A linha contínua representa a caminhada *IGSAW*, enquanto que a linha tracejada representa as direções as quais seriam permitidas somente para uma caminhada *SAW*. O caráter irreversível do *IGSAW* também é ilustrado. Os números em parênteses correspondem as probabilidades na direção inversa da caminhada.

onde os números em parênteses representam as probabilidades para cada passo, quando o caminhante executa o seu movimento no sentido contrário da trajetória original da caminhada. Ademais, é importante ressaltar que somente os valores das probabilidades para cada passo diferentes do usual *SAW*,  $\left(p = \frac{1}{3}\right)$ , são representados na Fig. 3.6.

### 3.3.4.1 Modelo

Descreveremos o procedimento de construção da caminhada em uma rede quadrada<sup>(76)</sup>, tendo em vista que a extensão para outras redes bi-dimensionais é simples e direta.

Em geral, a probabilidade para o caminhante dar um determinado passo para um dada direção, quando executando um usual *SAW*, é expressa pela seguinte expressão:

$$p = \left(\frac{1}{q}\right) \quad (3.30)$$

onde  $q$  é a quantidade de primeiros vizinhos desocupados. De tal modo, que no primeiro passo  $i=1$  temos que escolher entre  $q_0 = 4$  direções, que nos fornece a seguinte probabilidade para o passo:



$$p_1 = \left( \frac{1}{q_0} \right) \quad (3.31)$$

Para a próxima iteração  $i = 2$ , temos, trivialmente, a seguinte probabilidade para o caminhante dar um passo

$$p_2 = \left( \frac{1}{q} \right) = \left( \frac{1}{q_0 - 1} \right) \quad (3.32)$$

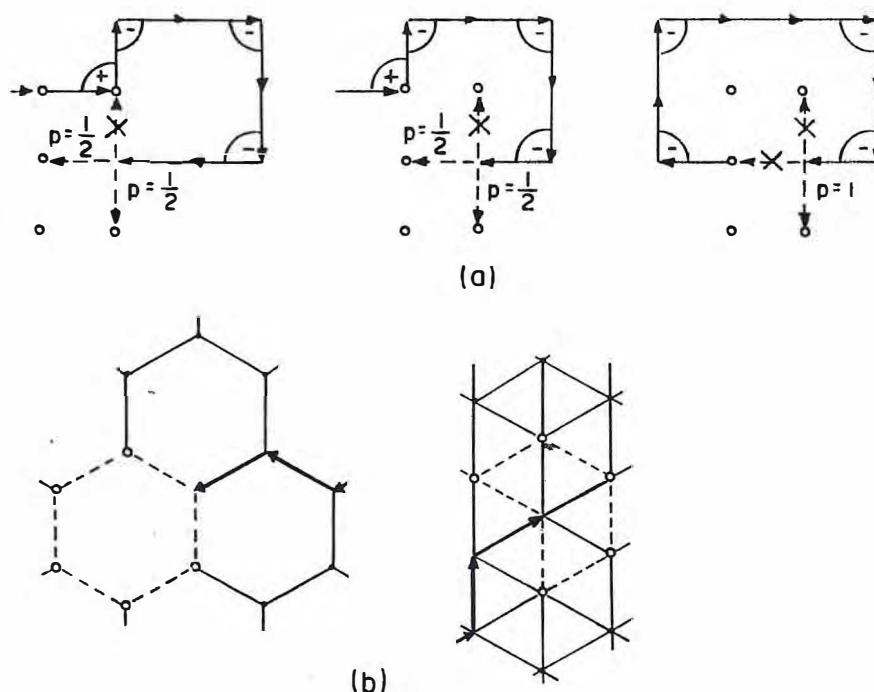
onde tal caminhada é finalizada quando o caminhante tenta violar a condição de não interceptação de sua trajetória. No caso *IGSAW* é necessário definirmos, em cada passo, as probabilidades de transição para um dado sítio, analisando de tal forma a entrada ou não do caminhante em “gaiolas”, que posteriormente funcionarão como barreiras para o caminhante, ou melhor, como possíveis pontos de cruzamento de sua trajetória.

Para definirmos as probabilidades de transição para o *IGSAW*, primeiramente contaremos quantos dos primeiros vizinhos ainda não foram visitados. Como também, a fim de evitarmos a entrada do caminhante nestas “gaiolas”, necessitaremos não somente de um conhecimento local sobre a circunvizinhança do sítio, mas precisaremos de um conhecimento global da estrutura de conformação da cadeia. Tal informação adicional nos é fornecida pelo número  $W_i$  de ligações da cadeia para um dado passo  $i$

$$W_i = \sum_{j=1}^i w_j \quad (3.33)$$

que como podemos observar é dado por uma soma sobre todos os ângulos  $w_j$ , onde  $j$  varre todos os passos anteriores. Os valores de  $w_j$  assumem os valores  $-1$  quando realiza-se um ângulo de  $90^\circ$  no sentido horário entre os passos  $j$  e  $(j-1)$ , sendo iguais a  $+1$  para um ângulo de  $90^\circ$  no sentido anti-horário, e zero quando não há rotação na caminhada, ou seja, o caminhante prossegue adiante, movendo-se para o sítio a sua frente. Como também, assumiremos que nos passos iniciais,  $j = 0$  e  $j = 1$ , os valores de  $w_j$  sejam ambos iguais a zero.

Quando da estruturação de um modelo *IGSAW* para outros tipos de rede bidimensionais, necessitaremos fazer uma pequena modificação nesta definição dos valores de  $w_j$ .



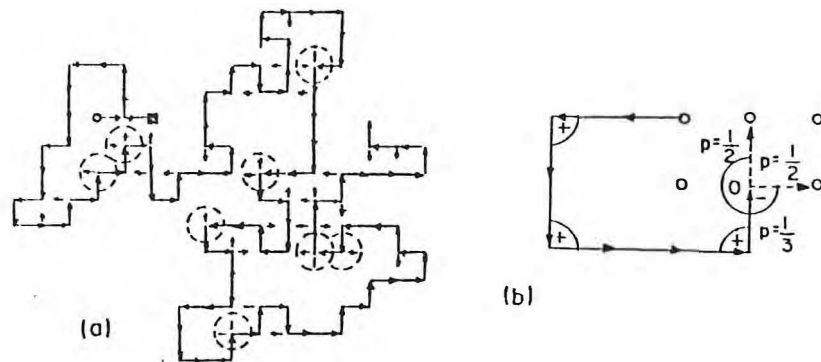
**Fig. 3.7 - (a)** Ilustração de uma caminhada *IGSAW* em uma rede quadrada. Os pontos em círculos abertos representam os sítios vizinhos analisados na construção da caminhada. **(b)** Os pontos em círculos abertos representam os sítios à serem analisados para a construção de uma caminhada *IGSAW* para as redes triangular e favo-de-mel. Note que no caso da rede triangular, variáveis adicionais devem ser introduzidas, devido ao fato do caminhante possuir, em cada sítio, três graus de liberdade para rotacionar.

No modelo *IGSAW*, a cada novo passo, as direções são primeiramente selecionadas, e daí o novo passo é tomado de forma aleatória dentre estas direções pré-selecionadas, onde no caso da rede quadrada a escolha é feita entre no mínimo uma ou no máximo três direções. A fim de descretizarmos estas possibilidades, necessitaremos obter informações acerca de quais primeiros vizinhos estão ocupados, como também dentre estes primeiros vizinhos desocupados, quais levarão o caminhante a entrar em uma “gaiola”. Para detectarmos a presença de uma “gaiola”, nos passos posteriores, devemos checar não somente os primeiros vizinhos, mas também se os segundos vizinhos, localizados à frente do sítio onde o caminhante está posicionado, já fora ocupado. De tal modo que os sítios a serem analisados formam uma semi circunferência à frente do sítio onde está localizado o caminhante(ver Fig. 3.8).

Se no  $k$ -ésimo passo, um dos primeiros ou segundos vizinhos estão ocupados, então devemos calcular a diferença  $\Delta W$  do número de ligações da cadeia, tal que:

$$\Delta W = W_k - W_i \quad (3.34)$$

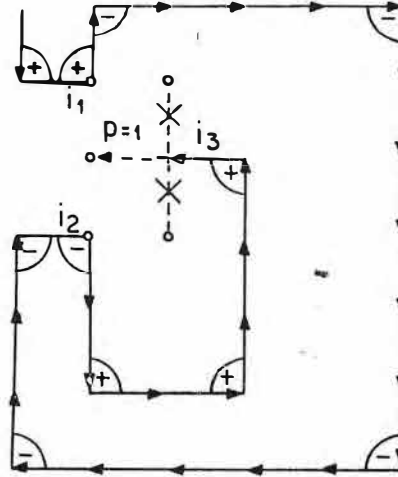
onde  $W_k$  representa o número de ligações da cadeia realizadas do início da cadeia,  $N = 0$ , até o  $k$ -ésimo passo, da mesma forma que  $W_i$  representa o número de ligações da cadeia feitas do início da cadeia até o sítio  $i$ , que corresponde ao segundo vizinho localizado à frente do sítio o qual o caminhante está localizado, no  $k$ -ésimo passo. Quando  $\Delta W$  for positivo, nenhum passo, ou melhor, nenhuma rotação no sentido anti-horário será permitida, enquanto quando  $\Delta W$  for negativo, rotações no sentido horário não poderão ser realizadas. O caso em que  $\Delta W = 0$  não ocorre, pois nesta situação “gaiolas” não existiriam. Para o caso de redes quadradas analisa-se somente dois segundos vizinhos, como podemos observar pela figura abaixo.



**Fig. 3.8 - (a)** Exemplo de uma caminhada *IGSAW* de comprimento  $N = 100$ . Os círculos representam os pontos da rede nos quais à análise da existência de gaiolas foi de fundamental importância para que o caminhante não cruzasse sua própria trajetória. **(b)** Ilustração mais detalhada da análise da existência de gaiolas em uma caminhada *IGSAW*.

Podemos obter diversas configurações espaciais para uma caminhada *IGSAW*, no entanto para explicarmos o mecanismo de forma mais detalhada, apresentamos uma caminhada um pouco mais complicada(ver Fig.3.9). Nesta estrutura observamos a presença de duas “gaiolas”, localizadas nas adjacências do sítio  $i_3$ . A fim de evitarmos que o caminhante entre nestas gaiolas, necessitamos, somente, de informações acerca dos sítios representados por círculos abertos, e à partir daí calculamos o valor da diferença

$\Delta W$  do número de ligações, deste sítio  $i_3$ , o qual o caminhante está localizado após  $k$  passos, com relação aos sítios  $i_1$  e  $i_2$ , respectivamente, que correspondem aos dois segundos vizinhos localizados à sua frente.



**Fig. 3.9** - Exemplo de uma configuração IGSAW. Os círculos abertos representam os sítios os quais são analisados e que são importantes para o caminhante evitar a entrada nas gaiolas presentes (uma na direção do sítio  $i_1$  e outra na direção do sítio  $i_2$ ).

Analisando, cuidadosamente, ao longo da caminhada os tipos de rotações feitas, se foram horárias ou anti-horárias, podemos, para os sítios em análise -  $i_1$ ,  $i_2$  e  $i_3$  - calcular o valor de  $W_i$ , que nos informa qual tipo de rotação preferencial desde da origem da caminhada até o sítio  $i$ :

$$\begin{aligned} W_{i_1} &= +1 \\ W_{i_2} &= -3 \\ W_{i_3} &= -1 \end{aligned} \quad (3.35)$$

Desta forma de posse destes valores, podemos contabilizarmos a diferença  $\Delta W$  na caminhada:

$$\begin{aligned} \Delta W_{31} &= W_{i_3} - W_{i_1} = -1 - 1 = -2 \\ \Delta W_{32} &= W_{i_3} - W_{i_2} = -1 + 3 = +2 \end{aligned} \quad (3.36)$$

Deste modo, através do valor de  $\Delta W_{31}$ , vê-se que é vetada ao caminhante executar uma rotação de  $90^\circ$  no sentido horário, enquanto que o valor de  $\Delta W_{32}$  proíbe uma

rotação de  $90^\circ$  no sentido anti-horário. Sendo assim, a única possibilidade que não leva o caminhante a uma “gaiola” ou uma interceptação de sua trajetória é o sítio localizado a sua frente, de tal forma que a probabilidade com que o caminhante efetuará este passo para este sítio será igual a um.

### **3.4 Geometria Fractal e suas Leis de Escala**

#### **3.4.1. Auto-similaridade**

Um dos aspectos gerais de objetos fractais é que eles são auto-similares<sup>(64-67)</sup>, ou seja, são invariantes de escala. Isto quer dizer que se cortarmos uma fração de um dado objeto, e então ampliarmos esta fração, o objeto resultante (do ponto de vista estatístico) será considerado idêntico ao objeto original do qual foi retirado. Por exemplo, se considerarmos uma linha, que é por definição um conjunto de pontos no espaço, se alterarmos o seu comprimento escalar, observaremos que recuperaremos o mesmo conjunto de pontos do que tínhamos antes. Como também, se translacionarmos os pontos deste mesmo conjunto, a linha, veremos que recobriremos o mesmo conjunto de pontos que tínhamos originalmente. Portanto, podemos concluir que a linha é invariante com relação a translação e a mudança de escala, diremos assim, que a linha é um objeto auto-similar.

Um outro exemplo clássico que poderíamos citar para ilustrar nossa discussão é a linha costeira de um continente. Suponha que um cartógrafo caminhe ao longo de uma linha costeira, e após percorrê-la completamente trace o mapa desta costa, veremos que este mapa da linha costeira apresentar-se-á de forma bastante similar com uma foto desta mesma costa quando feita por um satélite. Adicionalmente, observaremos que o mapa construído no primeiro caso é muito mais rico em detalhes do que o obtido no segundo caso, e esta resolução é uma consequência direta da escala com a qual o mapa é construído.

De um modo geral, a auto-similaridade está relacionada com a invariância do sistema quando sob uma transformação isotrópica, sendo portanto uma propriedade de simetria do sistema. Sendo assim, se considerarmos um objeto  $S$  formado por um

rotação de  $90^0$  no sentido anti-horário. Sendo assim, a única possibilidade que não leva o caminhante a uma “gaiola” ou uma interceptação de sua trajetória é o sítio localizado a sua frente, de tal forma que a probabilidade com que o caminhante efetuará este passo para este sítio será igual a um.

### **3.4 Geometria Fractal e suas Leis de Escala**

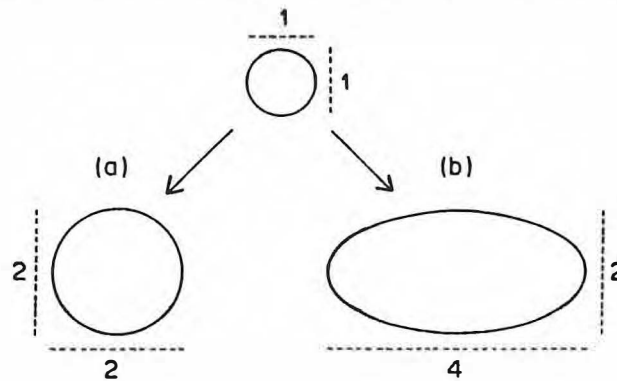
#### **3.4.1. Auto-similaridade**

Um dos aspectos gerais de objetos fractais é que eles são auto-similares<sup>(64-67)</sup>, ou seja, são invariantes de escala. Isto quer dizer que se cortarmos uma fração de um dado objeto, e então ampliarmos esta fração, o objeto resultante (do ponto de vista estatístico) será considerado idêntico ao objeto original do qual foi retirado. Por exemplo, se considerarmos uma linha, que é por definição um conjunto de pontos no espaço, se alterarmos o seu comprimento escalar, observaremos que recuperaremos o mesmo conjunto de pontos do que tínhamos antes. Como também, se translacionarmos os pontos deste mesmo conjunto, a linha, veremos que recobriremos o mesmo conjunto de pontos que tínhamos originalmente. Portanto, podemos concluir que a linha é invariante com relação a translação e a mudança de escala, diremos assim, que a linha é um objeto auto-similar.

Um outro exemplo clássico que poderíamos citar para ilustrar nossa discussão é a linha costeira de um continente. Suponha que um cartógrafo caminhe ao longo de uma linha costeira, e após percorrê-la completamente trace o mapa desta costa, veremos que este mapa da linha costeira apresentar-se-á de forma bastante similar com uma foto desta mesma costa quando feita por um satélite. Adicionalmente, observaremos que o mapa construído no primeiro caso é muito mais rico em detalhes do que o obtido no segundo caso, e esta resolução é uma consequência direta da escala com a qual o mapa é construído.

De um modo geral, a auto-similaridade está relacionada com a invariância do sistema quando sob uma transformação isotrópica, sendo portanto uma propriedade de simetria do sistema. Sendo assim, se considerarmos um objeto  $S$  formado por um

conjunto de pontos  $R = (x_1, x_2, x_3, \dots)$ , tal que sofra uma transformação isotrópica com uma fator de escala  $b$ , onde este valor será o mesmo para todas as direções assumidas pelo sistema, obteremos que as coordenadas deste sistema transformado  $bS$  será dada por  $bR = (bx_1, bx_2, bx_3, \dots)$ . Se verificarmos, cuidadosamente, veremos que este sistema transformado  $bS$  apresenta-se de modo bastante similar ao sistema original  $S$ , exceto por um aumento ou diminuição uniforme das dimensões, de tal modo que poderíamos afirmar que este sistema transformado  $bS$  seria nada mais, nada menos do que uma fração do sistema original  $S$ , onde o objeto  $S$  formado pelo conjunto de pontos  $R = (x_1, x_2, x_3, \dots)$  será considerado auto-similar se este conjunto  $R$  for invariante sob esta transformação realizada. Este tipo de transformação da qual estamos nos referindo, transformação isotrópica, para um melhor entendimento é exemplificada na Fig. 3.10.



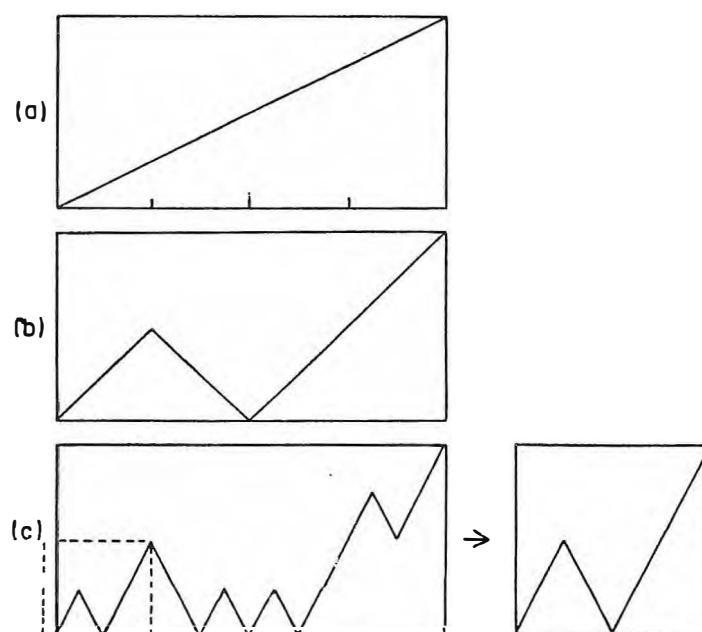
**Fig. 3.10** - Representação do efeito de uma transformação isotrópica e anisotrópica em um dado objeto. (a) Caso isotrópico: o diâmetro é aumentado por um fator dois, tanto na direção horizontal como na direção vertical. (b) Caso anisotrópico: o diâmetro é aumentado por um fator quatro na direção horizontal, enquanto que na direção vertical é aumentado por um fator dois.

### 3.4.2 Auto-afinidade

A auto similaridade de um objeto é equivalente a invariância de suas propriedades geométricas quando sob uma transformação de escala isotrópica. Ou seja, uma transformação deste tipo pode aumentar ou diminuir as dimensões do sistema em qualquer das direções espaciais que o sistema detém. Porém, em muitos problemas importantes na física, a estrutura geométrica do objeto apresenta-se invariante quando sob uma transformação, somente quando reescala-se as suas dimensões com diferentes fatores de

escala para cada uma das direções que constituem o sistema. Estes sistemas, os quais sofrem transformações anisotrópicas para permanecerem invariantes geometricamente, são denominados auto-afins<sup>(64-67)</sup>.

De um modo geral, se considerarmos um sistema  $S$  formado por um conjunto de pontos  $R = (x_1, x_2, x_3, \dots)$ , tal que sofra uma transformação anisotrópica com uma fator de escala  $b$ , de tal modo que este fator de escala assume diferentes valores para cada uma das direções do sistema, obteremos que as coordenadas deste sistema transformado  $bS$  será dada por  $bR = (b_1 x_1, b_2 x_2, b_3 x_3, \dots)$ . Se verificarmos, cuidadosamente, veremos que este sistema transformado  $bS$  apresenta-se de forma bastante similar ao sistema original  $S$ , tal que podemos recuperar o sistema original  $S$ , bastando-nos multiplicar as dimensões do sistema transformado por apropriados fatores de escala. Portanto, consideraremos o sistema  $S$  formado pelo conjunto de pontos  $R = (x_1, x_2, x_3, \dots)$  auto-afim se este conjunto  $R$  for invariante sob esta transformação realizada. A transformação da qual estamos nos referindo, transformação anisotrópica, para uma melhor compreensão é ilustrada nas Figs. 3.10 e 3.11.



**Fig. 3.11** - Construção de um objeto auto-afim determinístico. A diagonal em (a) é dividida horizontalmente em quatro partes iguais, formando a estrutura (b). No passo seguinte, repetimos o mesmo procedimento nos quatro segmentos de (b), originando a estrutura (c).



### 3.4.3 Dimensão Fractal

Afim de caracterizarmos de modo quantitativo a geometria fractal de um sistema, mais especificamente um objeto auto-similar, necessitaremos definir um parâmetro novo, denominado de dimensão de preenchimento (“*embedding dimension*”)<sup>(64-67)</sup>  $d_E$ , que representa a menor dimensão Euclideana do espaço o qual um dado objeto pode ser completamente inserido. Obviamente, se considerarmos um sistema de volume  $V(l)$ , podemos determinar o valor desta quantidade se utilizarmos pequenas caixas, bastando-nos sobrepor-las no objeto até que o volume  $V(l)$  esteja completamente preenchido por estas caixas. Supondo que cada caixa possua uma dimensão  $d_E$  e comprimento  $l$ , então podemos afirmar que o volume ocupado por cada uma das caixas seja igual a:

$$v(l) = l^{d_E} \quad (3.37)$$

como também, assumindo que sejam necessárias  $N(l)$  caixas para que possamos cobrir todo o volume  $V(l)$  do objeto, então podemos afirmar que o volume total do objeto,  $V(l)$ , é igual ao número total de caixas,  $N(l)$ , vezes o volume  $v(l)$  ocupado por cada caixa, tal que:

$$\begin{aligned} V(l) &= N(l)v(l) \\ V(l) &= N(l)l^{d_E} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Entretanto, devemos ressaltar que  $N(l)$  deve ser o menor número de caixas com as quais podemos completamente preencher o volume  $V(l)$ . Quando variamos os valores dos comprimentos das caixas, fazendo com que assumam pequenos valores, tal que  $l \rightarrow 0$ , observamos que em objetos não-fractais,  $V(l)$  atinge rapidamente um valor constante, enquanto que para objetos fractais verificamos  $V(l) \rightarrow 0$ . Portanto, baseados nesta particularidade destes objetos, podemos definir, de modo geral, um objeto como fractal se ao medirmos o seu volume, ou superfície ou comprimento com bolas  $d$ -dimensionais não pudermos obter uma medida finita convergente para estas quantidades, quando se executa uma variação no comprimento  $l$  da caixa em diversas ordens de magnitude, mais especificamente quando diminuirmos os seus valores, fazendo  $l \rightarrow 0$ . Deste modo, quando no estudo de objetos fractais os quais possuem dimensões finitas e ramificações

infinitamente pequenas ( $l \rightarrow 0$ ), podemos, baseados na eq.(3.38), fazer uma aproximação e obter<sup>(64-67)</sup>:

$$N(l) \approx l^{-d_f} \quad (3.39)$$

onde  $d_f$  é a dimensão destes objetos, denominada dimensão fractal. Sendo assim, fundamentado na definição de fractal realizada acima e nesta última equação, eq.(3.39), podemos afirmar que sistemas com  $d_f < d_E$  são ditos fractais. Todavia, utilizando esta mesma equação, eq.(3.39), podemos expressar matematicamente a dimensão fractal deste sistema, como sendo<sup>(64-67)</sup>:

$$d_f = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\ln N(l)}{\ln(1/l)} \quad (3.40)$$

que claramente vemos que ao tratarmos com objetos não-fractais, o valor de  $d_f$  coincide com o próprio valor de  $d_E$ , que representa a menor dimensão Euclideana do espaço em que este sistema pode ser completamente inserido.

Um dos mais simples e conhecido exemplo de fractal é a denominada “*Poeira de Cantor*”<sup>(64-66)</sup>, que é um fractal de tamanho finito constituído de várias partes desconectadas as quais são embutidas completamente dentro do espaço uni-dimensional ( $d = 1$ ).



**Fig. 3.12** - Construção da *Poeira de Cantor*. Dividimos o segmento (a) em três partes iguais, e removemos a parte central, originando a estrutura (b). Repetimos o mesmo processo para cada uma das partes da estrutura (b), formando a estrutura (c). Se continuarmos repetindo este procedimento indefinidamente, obteremos o que denominamos *Poeira de Cantor*. Para cada iteração associamos um número  $k$ .

Sua construção baseia-se em uma divisão sucessiva dos intervalos, os quais são gerados à partir de cada segmento do objeto. Inicialmente, no passo  $i = 0$ , suponha um objeto de comprimento  $l$ , de tal modo que o dividimos em três partes iguais e retiramos a fração central deste objeto, restando assim, no passo  $i = 1$ , dois segmentos de dimensões idênticas e iguais a  $l/3$ . Dividimos, então, novamente cada um dos segmentos restantes em três partes iguais, retirando sua fração central, restando, deste modo, no passo  $i = 2$ , quatro segmentos, cada um de comprimento igual a  $l/9$ . E assim continuamos sucessivamente, obtendo como resultado um fractal determinístico, que pode ser representado esquematicamente pela Fig.(3.12).

Obviamente, pelas discussões feitas realizadas acima, podemos, de modo geral, obter uma relação do comprimento  $l$  de cada segmento com a interação  $i$ , ou melhor, com o número da interação  $i$  correspondente:

$$l_i = \left(\frac{1}{3}\right)^i l \quad (3.41)$$

como também, de modo análogo obtemos para a quantidade de segmentos  $N(l)$ :

$$N(l_i) = 2^i \quad (3.42)$$

sendo assim, obtemos à partir da eq.(3.40) a seguinte dimensão fractal para este objeto, “*Poeira de Cantor*”:

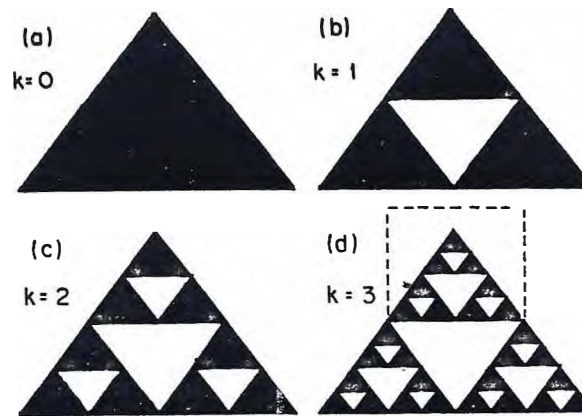
$$d_f = \frac{\ln 2}{\ln 3} = 0.639... \quad (3.43)$$

como  $d_f < d_E$ , vemos assim que a “*Poeira de Cantor*” é realmente um fractal.

Um outro exemplo de fractal é o “*Tapete de Sierpinski*”<sup>(64-66)</sup>, mostrado na Fig.(3.13), que é uma das estruturas fractais bi-dimensionais mais estudadas, visto que é considerado como uma generalização para duas dimensões da “*Poeira de Cantor*”, como também é visto como um protótipo de uma rede fractal com uma infinita quantidade hierárquica de iterações.

Sua construção está centralizada na divisão de um triângulo equilátero em quatro outros triângulos equiláteros de mesma área, retirando-se o triângulo central e conservando os três triângulos restantes. Nos passos seguintes executamos o mesmo

procedimento com os triângulos que são conservados em geração em geração. De tal modo, que o objeto resultante da subsequente execução deste procedimento é um fractal(ver Fig. 3.13).



**Fig. 3.13** - Construção do *Tapete de Sierpinski*. (a) Iniciamos com um triângulo totalmente preenchido. (b) Dividimos o triângulo em quatro triângulos iguais e removemos a parte central. (c) Repetimos o mesmo procedimento para cada um dos triângulos restantes, originando a estrutura (d). se continuarmos repetindo este procedimento indefinidamente, formaremos uma estrutura denominada de *Tapete de Sierpinski*. Para cada iteração associamos um número  $k$ .

De tal modo que, pelas discussões realizadas acima, podemos extrair uma relação do número  $N(l)$  de triângulos com o número da iteração  $i$ , da seguinte forma:

$$N(l_i) = 3^i \quad (3.44)$$

e que cada um dos triângulos gerados terão como comprimento de lado o seguinte valor:

$$l_i = \left(\frac{1}{2}\right)^i l \quad (3.45)$$

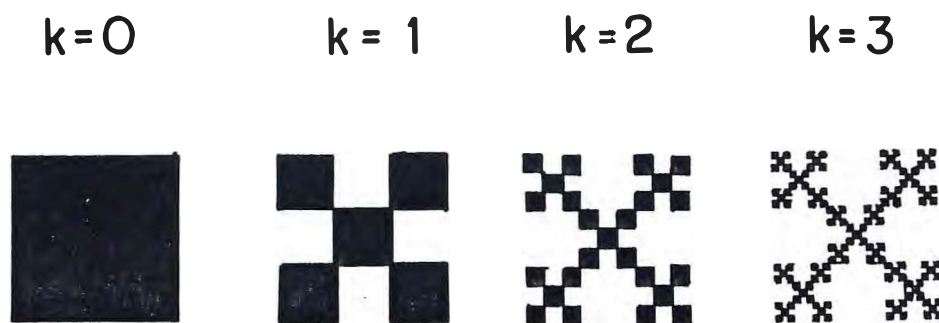
portanto, utilizando a eq.(3.40), obtemos que a dimensão fractal deste objeto, "*Tapete de Sierpinski*", é dada por:

$$d_f = \frac{\ln 3}{\ln 2} = 1.585... \quad (3.46)$$

que como vemos é menor do que a dimensão do espaço Euclideano o qual este objeto pode ser completamente embutido,  $d_E = 2$ . Sendo, comprovadamente, um objeto fractal, pois temos que  $d_f < d_E$ .

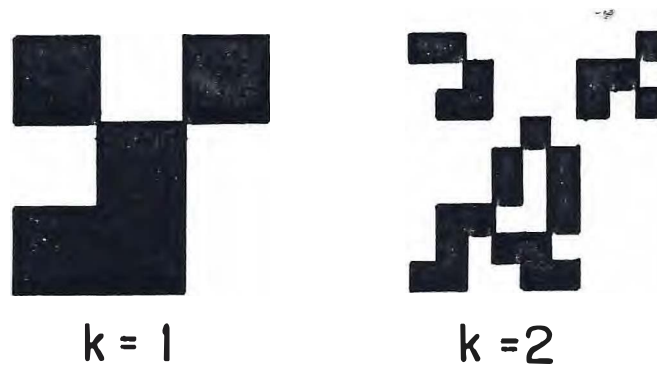
Até agora em nossos exemplos temos tratado de fractais denominados determinísticos, os quais são assim chamados por serem construídos à partir de uma determinada regra matemática, de tal modo que em cada passo do processo existe uma perfeita simetria do sistema, não havendo de modo algum flutuações na simetria da estrutura do objeto em estudo. Porém, as flutuações estão cada vez mais presentes nos processos físicos, não permitindo que no decorrer do processo de construção de um dado objeto fractal existam estruturas com simetrias perfeitas. Ademais, devemos ressaltar a existência de uma outra classe de fractais, os fractais randômicos, que são gerados à partir de processos aleatórios, que diferenciam de forma bastante acentuada dos fractais determinísticos por possuírem um nível simples de simetria.

No entanto, podemos gerar fractais estocásticos simples de modo análogo às construções descritas acima para os fractais determinísticos. Como exemplo, consideremos, inicialmente, o fractal mostrado pela Fig. (3.14).



**Fig. 3.14** - Construção de um fractal determinístico. Iniciamos com um pequeno quadrado totalmente preenchido, dividindo-o em nove partes iguais, ou melhor, em nove quadrados idênticos, e removemos quatro destes quadrados localizados na primeira vizinhança do quadrado central. Repetimos o processo indefinidamente com cada um dos cinco quadrados restantes.

Como também, construamos um outro objeto fractal, o qual seja constituído pela divisão de um quadrado em nove partes iguais, gerando, assim, nove quadrados idênticos, e deletando aleatoriamente quatro destes quadrados, tenhamos cinco quadrados restantes. No passo seguinte, façamos o mesmo procedimento para cada um dos quadrados restantes, de tal modo que podemos representar este objeto após três execuções, iteração  $i = (0, 1, 2)$ , pelo seguinte diagrama:



**Fig. 3.15** - Construção de um fractal estocástico. Iniciamos com um quadrado totalmente preenchido, dividindo-o em nove quadrados iguais e removemos quatro destes quadrados, cujas localizações são escolhidas de forma aleatória. Repetimos este procedimento com cada um dos cinco quadrados restantes. No entanto, obtemos a mesma dimensão fractal da obtida pela estrutura fornecida pela **Fig. 3.14**.

Se compararmos a aparência geométrica dos objetos fractais representados pelas Figs.(3.14) e (3.15), veremos que são completamente diferentes, entretanto suas dimensões fractais são idênticas e são dadas por:

$$d_f = \frac{\ln 5}{\ln 3} = 1.465... \quad (3.47)$$

mostrando-nos que necessitamos da mesma quantidade  $N(l)$  de caixas para cobrirmos completamente cada um dos objetos.

Certamente, esta construção, descrita acima, representa uma versão bastante simples de possíveis fractais randômicos que podem ser construídos. Diferentes objetos fractais randômicos seriam obtidos se fizéssemos variar a posição das partes geradas, como também, se alterássemos a quantidade destas unidades ou o parâmetro de escala(quer seja de redução ou de aumento). No entanto, é importante ressaltar que para esta classe de fractais, fractais randômicos, não é possível obtermos uma expressão explícita para a determinação da dimensão fractal destes objetos de modo análogo para o caso de fractais determinísticos, que era representada pela eq.(3.40). Três importantes técnicas tem sido utilizadas para a determinação desta quantidade  $d_f$ , que são: experimental, teórica e computacional.

No que se refere as técnicas experimentais, as mais aplicadas dividem-se nas seguintes categorias: a) processamento digital de figuras de objetos bi-dimensionais

b) experimentos de espalhamento: raios X, luz, nêutron, etc. c) deposição de monocamadas em estruturas d) medição direta da dimensão através de algumas propriedades físicas do sistema.

No campo teórico, observou-se uma estreita relação entre fractais e fenômenos críticos, através de experimentos verificou-se que alguns sistemas, os quais exibiam transições de fase de segunda ordem, apresentavam lei de potência dependente da quantidade física a qual estava sendo medida no experimento, e estes expoentes que caracterizavam a lei de escala destas quantidades assumiam valores não inteiros, somente quando na lei de escala gerada à partir da massa do fractal com o seu raio de giração. Entretanto, notou-se que esta analogia entre os fractais e os fenômenos críticos tinha como pano de fundo a auto-similaridade, que em ambos os casos justifica a não padronização das leis de escala dentro destes processos, como também a invariância de escala destes processos nos pontos críticos do sistema. Contudo esta invariância de escala tem formado a base da Teoria de Grupo de Renormalização<sup>(16,17)</sup>, a qual tem sido bastante utilizada na descrição de transições de fase contínuas, realizando tal descrição através do cálculo dos expoentes críticos e dos conhecidos diagramas de fase, mostrando-nos a importância destes parâmetros para a transição de fase do sistema. A idéia principal do Grupo de Renormalização está no fato de reduzirmos os graus de liberdade de um dado sistema. No entanto, observa-se que tanto os muitos graus de liberdade de um sistema como a invariância de escala possuem a mesma razão de ser: no ponto crítico o sistema possui grandes flutuações com nenhum comprimento característico.

Entretanto, no campo computacional o que mais tem-se destacado é a simulação de vários fenômenos de crescimento de estruturas, valendo ressaltar aqui a importância do Método *Monte Carlo*, que realiza simulações de crescimento de determinados sistemas à partir de dados aleatórios, através de processos estocásticos.

Porém, apesar desta dificuldade em explicitar a dimensão fractal para os fractais randômicos, vimos acima diversos métodos que nos possibilitam não somente verificar o caráter fractal destes objetos, mas também de nos informar que valor é assumido para a dimensão fractal destes objetos. O fato é que os fractais randômicos são auto-similares somente em sentido estatístico, ou seja, a invariância de escala significa que possuem

somente identidade estatística, ou melhor, todas as quantidades estatísticas serão as mesmas tanto para o sistema original como para um outro sistema oriundo de uma transformação de escala do sistema original. Desta forma, torna-se muito mais apropriado descrevê-los utilizando a invariância de escala do que usarmos propriamente a auto-similaridade. Naturalmente, para demonstrarmos a presença de uma lei de escala fractal podemos, novamente, utilizarmos a definição baseada em cobrir totalmente o objeto com bolas, no entanto, é muito mais eficaz calcularmos a tão conhecida função de correlação  $c(\vec{r})$ , a qual é expressa do seguinte modo<sup>(64-67)</sup>:

$$c(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{r}'} \rho(\vec{r} + \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (3.48)$$

que representa o valor esperado que dois pontos, separados por uma distância  $\vec{r}$ , pertençam a estrutura. No caso de crescimento de fractais, o volume  $V$  do objeto é igual ao número  $N$  de partículas no agregado. De tal modo que a eq.(3.48) nos fornece a probabilidade de encontrarmos uma partícula na posição  $\vec{r} + \vec{r}'$ , uma vez que exista uma partícula situada na posição  $\vec{r}'$ . Sendo assim,  $\rho$  na eq.(3.48) representa uma densidade local de partículas, ou seja,  $\rho(\vec{r}) = 1$  quando existe uma partícula situada na posição  $\vec{r}$  e  $\rho(\vec{r}) = 0$  quando não tivermos nenhuma partícula localizada na posição  $\vec{r}$ . Valendo ressaltar que nos fractais mais comuns a função correlação independe da direção tomada, significando assim, que a função densidade de correlação dependa unicamente da distância  $r$ , tal que:

$$c(\vec{r}) = c(r) \quad (3.49)$$

No entanto, para utilizarmos a função de correlação, introduzida acima, como uma condição para possuímos uma geometria fractal, devemos garantir que esta função expressa pela eq.(3.48) seja invariante quando sob uma reescala do comprimento  $r$ , de tal modo que ao fazermos uma transformação de escala em  $r$  por um fator arbitrário  $b$ , tenhamos a seguinte propriedade:

$$c(r) \equiv b^{-\alpha} c(r) \quad (3.50)$$

onde  $\alpha$  é um número não inteiro maior do que zero e menor do que a dimensão  $d_E$ , que corresponde a menor dimensão Euclideana na qual o objeto em estudo pode ser



completamente inserido. Vemos, deste modo, através das eqs.(3.48) e (3.50), que a função de correlação é na verdade dependente exclusivamente da distância  $r$  que separa as duas partículas, podendo, assim, estabelecer que a única função a qual satisfaz a eq.(3.50) é a seguinte lei de potência<sup>(64-67)</sup>:

$$c(r) \approx r^{-\alpha} \quad (3.51)$$

onde tal relação nos será bastante útil para determinarmos a dimensão fractal deste objeto como função do expoente  $\alpha$ . Para mostrarmos isto para o caso de crescimento de fractais, podemos calcular a quantidade  $N$  de partículas de uma esfera de raio  $L$  à partir da função densidade de distribuição, tal que:

$$N(L) \equiv \int_0^L (dr)^d c(r) \approx \int_0^L (dr)^{d_E} r^{-\alpha} = \left. \frac{r^{-\alpha+d_E}}{-\alpha+d_E} \right|_0^L$$

$$N(L) \equiv L^{-\alpha+d_E} \quad (3.52)$$

onde  $d_E$  representa a menor dimensão Euclideana na qual podemos incluir completamente a estrutura em análise.

Todavia, como estamos tratando de crescimento de estruturas fractais, podemos utilizar de modo análogo as discussões realizadas para a obtenção da eq.(3.39). De tal modo que adicionalmente podemos separar dentro deste objeto regiões de comprimento linear  $L$  com volume  $V(L)$  dependente deste comprimento linear  $L$ . No entanto, afirmamos acima que esta quantidade  $V(L)$ , para os fractais randômicos, é igual a quantidade  $N(L)$  de partículas dentro destas região, ou seja, igual ao número  $N(L)$  de bolas contidas nesta fração deste objeto. Contudo, devemos continuar garantindo a divergência deste parâmetro  $N(L)$  para determinados valores do raio  $L$  da esfera. Anteriormente, tínhamos  $N(l)$ , onde  $l$  representava o raio de cada bola, divergindo quando  $l \rightarrow 0$ , agora devemos ter  $N(L)$  divergindo quando o comprimento linear  $L$  da região do objeto separada tender para o infinito,  $L \rightarrow \infty$ , pois devemos assegurar que  $(l/L) \rightarrow 0$ . Sendo assim, podemos obter a seguinte lei de potência<sup>(64-67)</sup> para  $N(L)$ :

$$N(L) \approx L^{d_f} \quad (3.53)$$

Portanto, ao compararmos esta última equação, eq.(3.53), com a equação obtida anteriormente, eq.(3.52), obtemos finalmente a relação desejada da dimensão fractal com o parâmetro  $\alpha$  :

$$d_f = d - \alpha \tag{3.54}$$

o qual é um resultado amplamente utilizado para a determinação da dimensão fractal  $d_f$  à partir da função densidade de correlação para o caso de fractais randômicos.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussões

#### 4.1 Introdução

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no intuito de explicar o comportamento de macromoléculas em específicos tipos de solventes<sup>(2,3,9,77,78)</sup>, dentre estes avanços ocasionados por ocasião destes estudos, vemos a introdução do conceito de leis de escalas para a física de polímeros, baseados em analogias a processos críticos. Nesta linha de pensamento, observa-se que é possível descrever polímeros por simples leis de escalas devido ao seu caráter auto-similar, podendo, deste modo, serem tratados como fractais. No entanto, devemos ressaltar que o tratamento por fractais não introduz nenhum conceito novo, porém nos permite, de forma sistemática, uma maior compreensão, como também, uma melhor visualização do aspecto conformacional dos polímeros. Ademais, em recentes trabalhos na literatura, advindos da necessidade de simular computacionalmente estas estruturas (cadeias poliméricas), tem-se criado uma situação na qual a expressão caminhada auto-excludente (SAW) é considerada sinônima ao problema da estatística de polímero, devido o comportamento fractal destes sistemas. Muitos destes trabalhos estão concentrados no problema de como  $\langle r(N) \rangle$ , o valor médio da distância entre os extremos da cadeia, depende do número  $N$  de monômeros do polímero, como também no estudo do comportamento da função correlação  $c(\vec{r})$  com relação à  $\langle r(N) \rangle$ . Porém, em nosso trabalho, que consiste no estudo do crescimento e confinamento de uma macromolécula entre duas superfícies planas, separadas por uma distância  $h$ , estamos interessados em estabelecer também, este comportamento para estas grandezas supracitadas, no entanto a essência de nosso estudo é a formação de pontes (*bridging*) destas cadeias ocasionadas pelo confinamento destas macromoléculas, enfatizamos assim, que o nosso interesse maior é analisar que tipo de comportamento existe entre o número  $N$  de monômeros da cadeia e a distância  $h$  existente entre as superfícies nas quais as cadeias poliméricas são confinadas. Imbuídos neste objetivo, comparamos os nossos resultados com os resultados teóricos deste problema, formação de pontes de polímeros, obtidos por *Hong Ji et al*<sup>(50)</sup>.

## 4.2 Modelo

Os resultados obtidos são provenientes da simulação computacional do crescimento de cadeias poliméricas por um tipo específico de caminhada auto-excludente (SAW) que cresce de forma indefinida, ou melhor, que cresce “*para sempre*”. À esta caminhada denominamos Caminhada Auto-excludente de Crescimento Indefinido (IGSAW)<sup>(75)</sup>, a qual foi bastante discutida na seção 3.3.4 deste nosso trabalho.

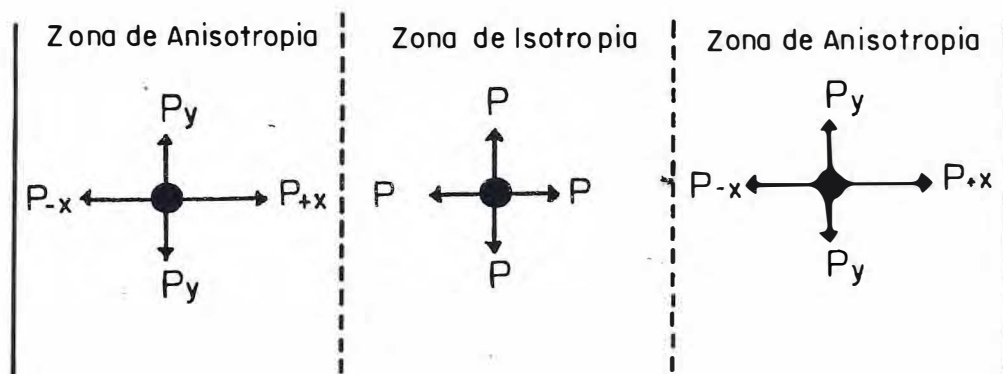
O confinamento dos polímeros foi realizado entre duas superfícies planas perpendiculares ao eixo das ordenadas, uma localizada no ponto  $x=0$  e a outra em  $x=h$ , de tal modo que a largura da rede é igual a  $h$  comprimentos de rede. No que se diz respeito a altura da rede, impomos que esta esteja limitada pelas retas  $y=1500$  e  $y=-1500$ , fornecendo-nos uma altura de  $L=3000$  comprimentos de rede.

No entanto, ao realizarmos nossa caminhada IGSAW nesta rede bi-dimensional  $h \times L$ , assumimos que o crescimento fosse localmente anisotrópico e direcional, tanto por estarmos interessados no estudo estatístico das caminhadas que formam uma ponte entre as superfícies de confinamento, como também para possibilitar, futuramente, uma análise deste fenômeno com o problema da percolação direcional.

Interpretamos por anisotropia a condição de que a probabilidade para um passo em um dada direção seja diferenciada em relação as outras, e por direcional como sendo que a macromolécula possua maior probabilidade para crescer em um sentido específico. Desta forma, dividimos nossa rede em três zonas de probabilidades: 1ª) Anisotrópica, 2ª) Isotrópica, 3ª) Anisotrópica. A largura de ambas as zonas de anisotropia é de  $10\%h$  (dez por cento da distância que separa as duas superfícies planas). Já no que se refere a direção preferencial consideraremos o eixo perpendicular ao plano das superfícies planas. Tal discussão pode ser melhor entendida e representada pela Fig. 4.1.

Estas duas zonas de anisotropia foram introduzidas em nossa modelagem a fim de simularmos a interação entre as paredes e os monômeros, com isto podemos simular três tipos de interações entre as paredes e a macromolécula: 1ª) Interação fraca 2ª) Atração 3ª) Repulsão. Definimos como interação fraca quando a interação entre as paredes e a macromolécula são de tipos diferentes, ou seja, quando uma superfície exerce forças do tipo atrativa a outra exerce forças repulsivas nos monômeros, ou caso contrário; de tal

modo que podemos obter dois tipos de casos: atração-isotropia-repulsão e repulsão-isotropia-atração. Já a situação de atração, define-se como o caso em que as forças exercidas nos monômeros em ambas as superfícies são do tipo atrativa (atração-isotropia-atração), enquanto que a situação de repulsão representa o caso em que as interações existentes entre ambas as superfícies planas e os monômeros são do tipo repulsiva(repulsão-isotropia-repulsão).



**Fig. 4.1** - Representação geral da rede utilizada na simulação do crescimento e confinamento de macromoléculas, entre duas superfícies planas. Nas zonas de anisotropia o somatório das probabilidades no eixo  $x$  é maior do que o somatório das probabilidades no eixo  $y$ . Nas zonas de isotropia, as probabilidades em todas as direções são iguais a  $p = 0.25$ .

Na realização deste trabalho, todas as nossas simulações computacionais foram realizadas para a situação descrita como interação do tipo atrativa, que é o caso em que as três regiões de nossa rede apresentam-se na forma atração-isotropia-atração.

Sabendo que comprimento de ambas as superfícies planas está limitado pelas retas  $y = 1500$  e  $y = -1500$ , então, por uma questão de simplicidade, escolhemos  $y = 0$  dentre os pontos compreendidos neste comprimento; e como uma das superfícies está localizada em  $x = 0$ , iniciamos, portanto, o crescimento da cadeia polimérica no ponto  $(x = 0, y = 0)$ . Como o objetivo do problema é a formação de pontes entre as duas superfícies planas, então, paramos a caminhada *IGSAW* assim que o caminhante toca pela primeira vez a outra superfície, localizada em  $x = h$ , para um determinado valor fixo da quantidade  $N$  de passos.

O programa computacional, feito na Linguagem Fortran, para a simulação do modelo proposto para o crescimento e confinamento de macromoléculas entre duas superfícies planas, encontra-se no *Apêndice A* deste trabalho.

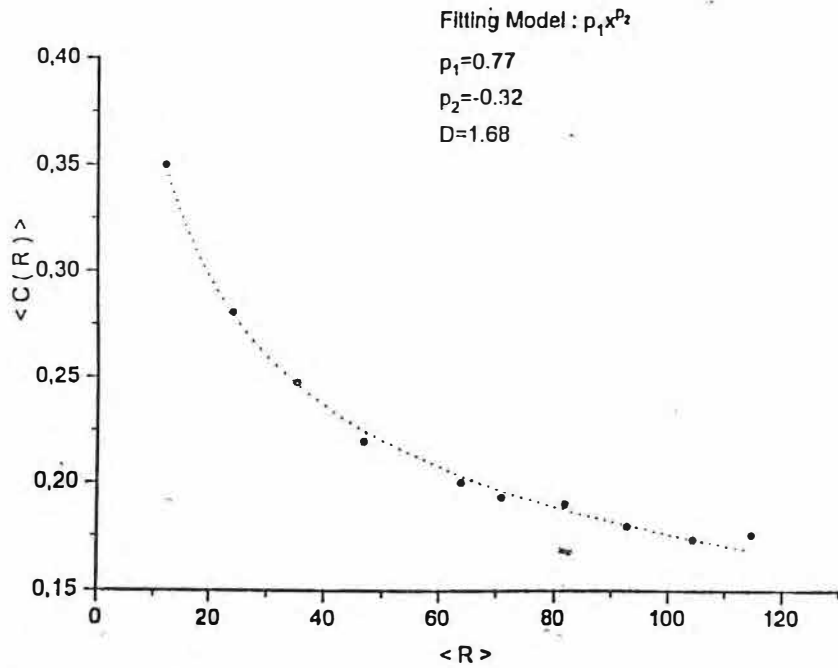
### 4.3 Resultados

Em nosso estudo realizamos, para um determinado valor da distância  $h$  entre as placas, 30.000 caminhadas *IGSAW*, ou seja, crescemos 30.000 cadeias poliméricas. Para cada um destes polímeros calculamos o número  $N$  de monômeros, a distância  $\vec{r}$  entre os dois e a função correlação  $c(\vec{r})$ . No cálculo da quantidade de monômeros analisamos, simplesmente, quantos passos foram realizados na caminhada. Para a determinação da distância entre os extremos da cadeia  $\vec{r}$ , basta-nos calcularmos a distância geométrica entre o ponto inicial e o ponto final da cadeia, que é dada por:

$$r = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2} \quad (4.1)$$

No entanto, devemos ressaltar que consideramos o ponto inicial da cadeia como sendo as coordenadas do ponto em que pela última vez o caminhante tocou a superfície de origem, localizada em  $x = 0$ . Com isto, queremos excluir qualquer efeito que os denominados “trens” de polímeros, que constituem os segmentos de cadeias poliméricas que interligam dois diferentes pontos de uma mesma superfície plana, possam causar ao problema do confinamento das macromoléculas entre as superfícies. No que diz respeito a função correlação  $c(\vec{r})$ , se o sítio está ocupado consideramos  $c(\vec{r})$  igual a um, porém se o sítio está desocupado  $c(\vec{r})$  é igual a zero.

A fim de obtermos uma boa estatística de nossas cadeias poliméricas necessitamos agrupar pontos que possuam a menor dispersão em seus valores, para isto geramos, à partir do conjunto de pontos com as informações dos valores de  $N$ ,  $\vec{r}$  e  $c(\vec{r})$ , 100.000 outros conjuntos aleatoriamente e em seguida calculamos a variância para cada um destes 100.000 conjuntos e retiramos para trabalharmos aquele que possuir o menor valor para a variância. À seguir, de posse deste arquivo de dados de menor variância, plotamos os gráficos:  $c(\vec{r}) \times \vec{r}$ ,  $\vec{r} \times N$  e  $N \times h$ . O interesse nestes gráficos baseia-se no fato de querermos obter informações acerca do comportamento assintótico destas funções.



**Fig. 4.2** - Os pontos representam os resultados obtidos para a função correlação média  $\langle c(\bar{r}) \rangle$  versus a distância  $\langle \bar{R} \rangle$  média entre os extremos. A linha tracejada representa o ajuste( “*fitting*” ) da função  $f(x) = p_1 x^{p_2}$  para os resultados apresentados.

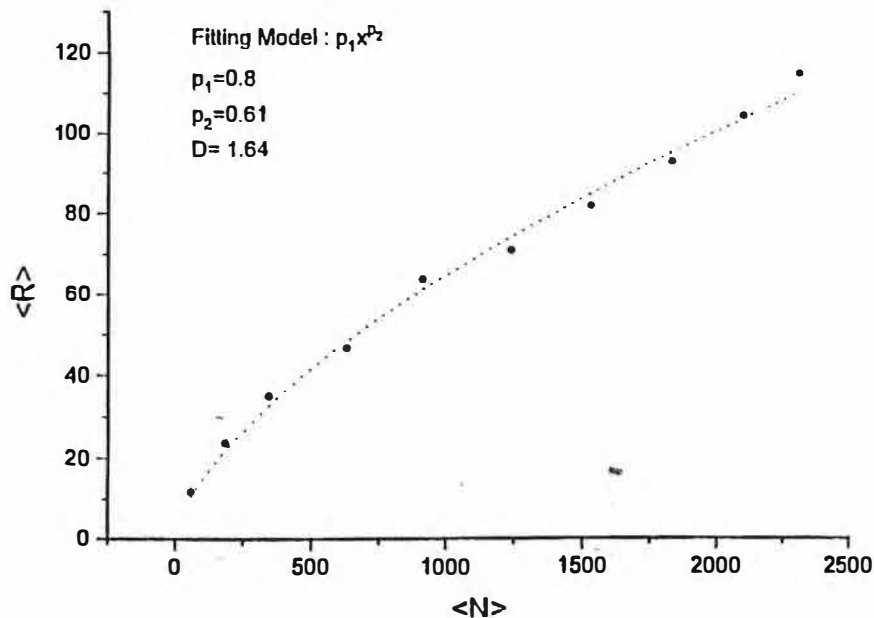
Na Fig. 4.2 plotamos a função de correlação  $c(\bar{r})$  versus a distância entre os dois extremos  $\bar{r}$  da cadeia polimérica. Os pontos em preto representam os resultados obtidos à partir do arquivo de dados de menor variância, provindos da simulação, enquanto a linha tracejada em vermelho representa o esboço de uma curva específica para determinados parâmetros. A função na qual fizemos este ajuste(*fitting*) é expressa da seguinte forma:

$$(4.2)$$

que foi formulada em analogia com a eq.(3.38), a qual nos fornece uma lei de escala entre a função correlação  $c(\bar{r})$  e a distância entre os extremos  $\bar{r}$  para sistemas auto-similares, de tal modo que se quisermos obter o valor da dimensão fractal  $d_\alpha$  basta-nos calcular:

$$d_\alpha = (d + p_2) \quad (4.3)$$

onde  $d$  é a dimensão Euclideana.



**Fig. 4.3** - Os pontos representam os resultados obtidos para a distância  $\langle \bar{R} \rangle$  média entre os extremos versus o número  $N$  de monômeros. A linha tracejada representa o ajuste( "*fitting*" ) da função  $f(x) = p_1 x^{p_2}$  para os resultados apresentados.

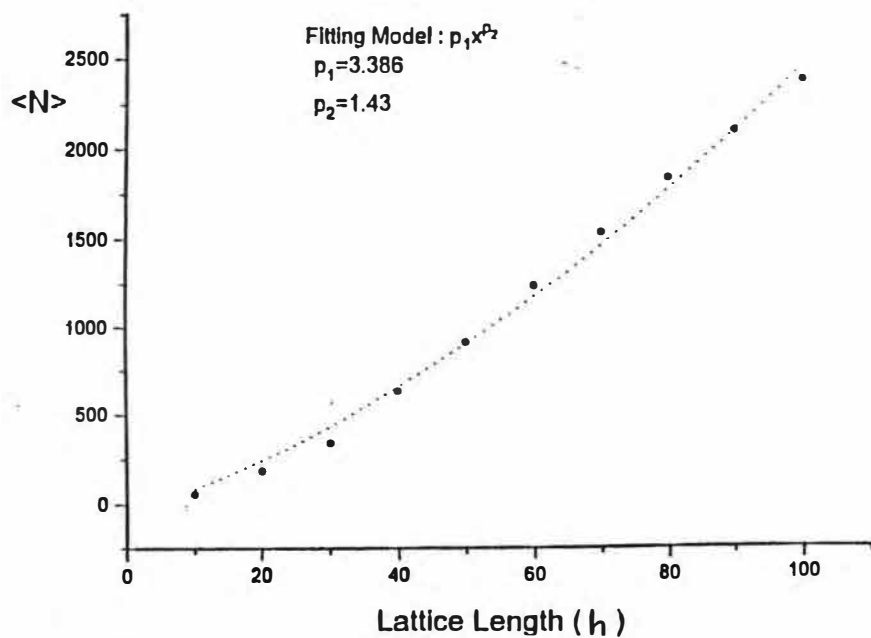
Em relação ao comportamento da distância entre os dois extremos  $\bar{r}$  da cadeia polimérica com o número  $N$  de monômeros, este pode ser analisado através da fig.(4.3), na qual os pontos pretos representam os valores provindo do conjunto de dados de menor variância, enquanto que a linha tracejada em vermelho representa o ajuste(*fitting*) da curva expressa pela eq.(4.2) para determinados valores de seu coeficiente e expoente. Utilizamos esta mesma equação pois se trata de uma expressão análoga as equações (1.67) e (3.40), que estabelecem uma lei de escala entre o número  $N$  de monômeros e a distância entre os dois extremos  $\bar{r}$  para sistemas fractais, de tal forma que se desejamos obter o valor da dimensão fractal  $d_\beta$  basta-nos calcular:

$$d_\beta = (1/p_2) \quad (4.4)$$

que recebe a denominação de dimensão fractal de *Hausdorff-Besicovitch*<sup>(79,80)</sup>.



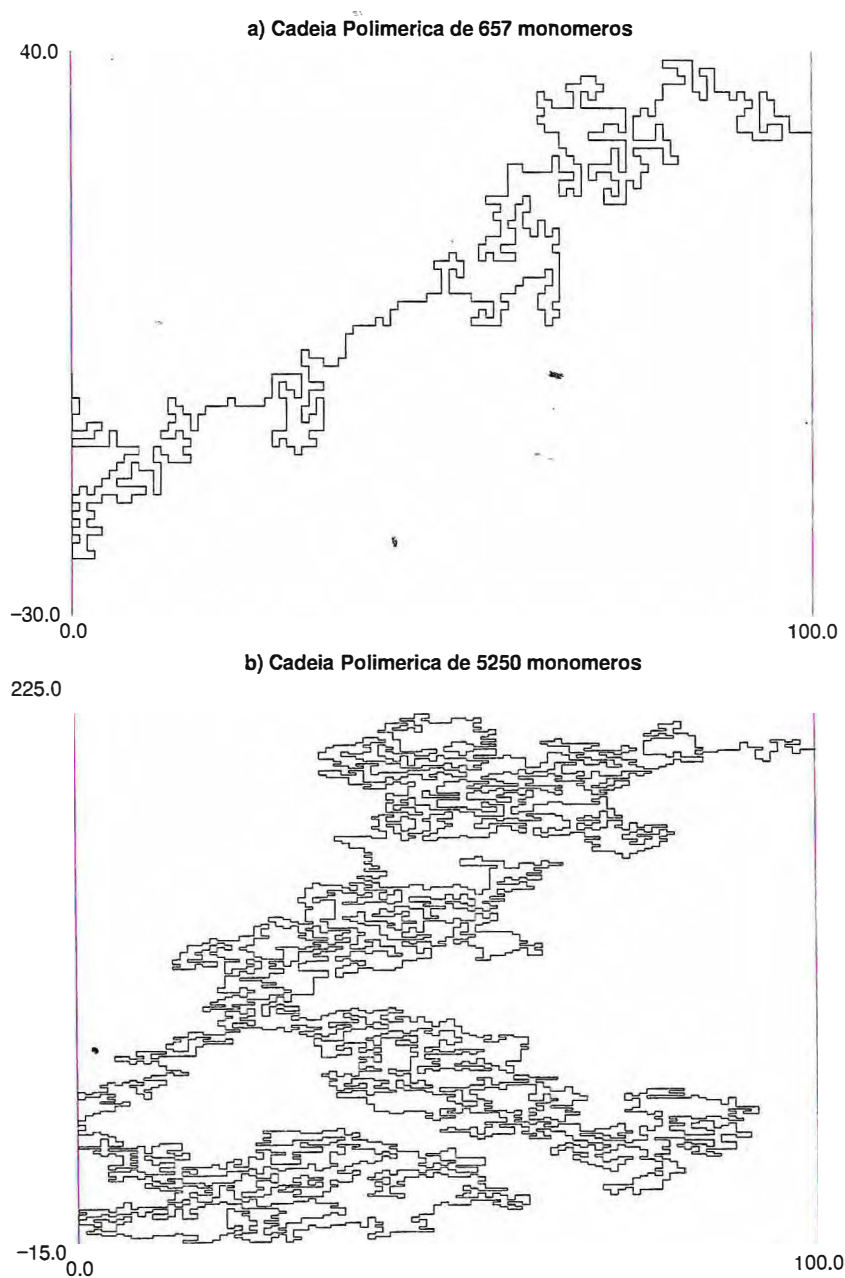
No que se refere a determinação das propriedades assintóticas existentes entre o número  $N$  de monômeros e a largura  $h$  entre as duas superfícies planas é realizada através da fig.(4.4), onde os pontos pretos representam os valores oriundos do conjunto de dados de menor variância, enquanto que a linha tracejada em vermelho representa o esboço da curva ajustada, eq.(4.2) para determinados valores de seu coeficiente e expoente. A justificativa para utilizarmos esta expressão vem do fato de sua semelhança com a relação obtida por *Hong Ji et al*<sup>(50)</sup> entre o número  $N$  de monômeros e a largura  $h$  entre as duas superfícies planas, que foi discutida anteriormente no Capítulo 2, sendo expressa pela eq.(2.39).



**Fig. 4.4** - Os pontos representam os resultados obtidos para o número  $N$  de monômeros versus o a separação  $h$  entre as paredes de confinamento. A linha tracejada representa o ajuste( “fitting” ) da função  $f(x) = p_1 x^{p_2}$  para os resultados apresentados.

Ademais, através da Fig. 4.5 apresentamos uma amostragem de nossas simulações de crescimento de cadeias poliméricas através de caminhadas *IGSAW*. Este exemplo de macromolécula foi retirado de modo aleatório, tendo como único objetivo nos fornecer de forma alusiva o que realmente construímos com o nosso programa. Além disto,

aproveitamos para ressaltar o aspecto da alta quantidade de monômeros nas cadeias geradas, ou melhor, o longo comprimento das macromoléculas.



**Fig. 4.5** - Exemplos de cadeia poliméricas confinadas entre duas superfícies planas separadas por uma distancia de 100 unidades de rede, gerados por simulação computacional. Ambas as macromoléculas foram geradas sob as mesmas condições(Fig. 4.6). Note a diferença da quantidade de monômeros existente entre os exemplos.

## 4.4 Discussões

Através das leis de potência estabelecidas para estas classes de sistemas, equações (1.67), (3.38) e (3.40), as quais foram obtidas e analisadas para uma gama enorme de processos físicos, e fundamentados nos valores dos expoentes obtidos do ajuste das curvas de nossos resultados, obtemos para o nosso problema em estudo, que é o crescimento e confinamento de polímeros entre duas superfícies planas, que o valor para a dimensão fractal deste sistema é dada por:

$$d_{\alpha} = 1,68 \quad (4.5)$$

onde este resultado é originário da expressão:

$$c(r) \approx r^{-\alpha} \quad (3.38)$$

que representa a lei de potência da função correlação  $c(\vec{r})$  com a distância entre os dois extremos  $\vec{r}$  da cadeia polimérica. Enquanto que através de nossos resultados expostos pela Fig. 4.3 e baseados na expressão:

$$r \approx N^{\beta} \quad (3.40)$$

que é a lei de potência da distância entre os dois extremos  $\vec{r}$  com o número  $N$  de monômeros da cadeia polimérica, obtemos a seguinte dimensão fractal:

$$d_{\beta} = 1,64 \quad (4.6)$$

que recebe a denominação de dimensão fractal de *Hausdorff-Besicovitch*<sup>(79,80)</sup>.

Ao compararmos estes resultados citados acima para a dimensão fractal com o valor determinado por *Kremer et al*<sup>(75)</sup>, que estabeleceu uma dimensão fractal  $d \approx 1,75$  para uma caminhada do tipo *IGSAW*, verificamos uma variação em torno de 5%. Valendo ressaltar que o resultado obtido por *Kremer et al*<sup>(75)</sup> foram para  $N > 100$ , onde  $N$  é a quantidade de passos da caminhada.

No entanto, verificamos que estes nossos resultados, para a dimensão fractal, apresentam uma boa concordância com os resultados obtidos para uma determinada classe de modelos de crescimento cinético, mais especificamente com os processos de agregação por difusão limitada (*Diffusion-limited Aggregation - DLA*)<sup>(46,81,82)</sup>, os quais apresentam-se como um bom ensaio das diversas aplicações físicas nas quais podemos utilizar o modelo *IGSAW* como ferramenta de simulação. Como também, ressaltamos que a comparação de

nossos resultados de confinamento de macromoléculas com os obtidos para *DLA*, provém do fato da não existência de uma teoria padrão para o tratamento de processos do tipo *DLA*<sup>(64)</sup>(daí surge a necessidade da especulação de uma possível semelhança com o problema estudado neste trabalho), e de que muitas das aproximações utilizadas para o estudo destes processos estão fundamentadas na teoria de campo médio desenvolvida por *Flory*<sup>(2)</sup> na descrição das estruturas de polímeros lineares.

Um outro ponto importante que nos motiva a fazermos uma comparação de nossos resultados para o confinamento de polímeros, aqui simulado por caminhadas do tipo *IGSAW*, com os resultados obtidos para os processos de crescimento cinético - *DLA*, é que para modelos de caminhada do tipo *IGSAW* é fundamental conhecermos a história da caminhada, ou seja, necessitamos saber se o sítio a ser ocupado nos levará ou não para dentro de uma “gaiola”, para isto precisamos analisar todos os sítios ocupados anteriormente. Desta forma, verificamos a existência de interações de longo alcance entre os sítios, pois a escolha de um determinado sítio está vinculada não somente a sua vizinhança mais próxima, mais também a outros sítios, que determinarão a existência ou não de pontos de interceptação da caminhada, ou seja, a existência de gaiolas. No entanto, observou-se também que em muitos processos de crescimento de estruturas na natureza, a determinação do valor de alguns parâmetros importantes do sistema em um dado ponto, além de sofrerem influências de pontos de sua vizinhança, são fortemente influenciados por pontos distantes do sistema (interações de longo alcance). De tal modo que poderíamos estudar este efeito bastando-nos utilizar equações adequadas que nos possibilitasse descrever a dependência espacial destas grandezas. E é aí que surge uma classe de sistemas de crescimento nos quais tal efeito pode ser regido por equações do tipo *Laplace*, que são os denominados Crescimentos de Difusão Limitada (*DLA*)<sup>(46,64,81,82)</sup>.

Diversos trabalhos foram realizados neste campo de pesquisa<sup>(46,81-83)</sup>, entre estes destaca-se o realizado por *Witten et al*<sup>(81)</sup>, que pioneiramente realizou simulações computacionais destes sistemas. As regras deste modelo<sup>(81)</sup> são simples: Coloca-se um partícula-semente (partícula 1) na origem da rede, no passo seguinte lança-se uma outra partícula (partícula 2) distante da origem, permitindo-a caminhar de forma aleatória até que alcance qualquer um dos sítios adjacentes à partícula-semente. Para-se a

movimentação desta partícula e em seguida lança-se uma outra partícula(partícula 3) deixando-a caminhar aleatoriamente até que atinja quaisquer dos sítios adjacentes às partículas 1 ou 2. No próximo passo repetimos o mesmo procedimento, de tal modo que após diversas iterações notamos que a estrutura gerada é auto-similar, nos possibilitando, desta forma, utilizar as expressões de leis de potência obtidas para os sistemas fractais, as quais foram expressas pelas eqs.(3.38) e (3.40) quando no estudo destes tipos de estruturas.

No entanto, no que diz respeito ao resultado obtido através da Fig. 4.4, onde podemos obter o expoente da lei de potência do número  $N$  de monômeros do polímero com a distância  $h$  entre as superfícies planas, estabelecemos a seguinte relação:

$$N \approx h^{1.58} \quad (4.7)$$

que ao compararmos este resultado com o resultado teórico obtido por *Hong Ji et al*<sup>(50)</sup>, eq.(2.39), verificamos a existência de uma pequena variação entre estes resultados.

Acreditamos que estas variações nos expoentes de nossas expressões com relação aos estabelecidos na literatura são causados essencialmente por três fatores: 1<sup>a</sup>) Anisotropia na rede 2<sup>a</sup>) Tamanho da rede 3<sup>a</sup>) Limite na quantidade de monômeros.

Como dissemos anteriormente, em nosso modelo foi suposto a existência de duas zonas de anisotropia, estas zonas foram introduzidas em nossa modelagem a fim de simularmos a interação entre as paredes e os monômeros, com isto pudemos obter três tipos de interações entre as paredes e a macromolécula: 1<sup>a</sup>) *Interação fraca* 2<sup>a</sup>) *Atração* 3<sup>a</sup>) *Repulsão*.

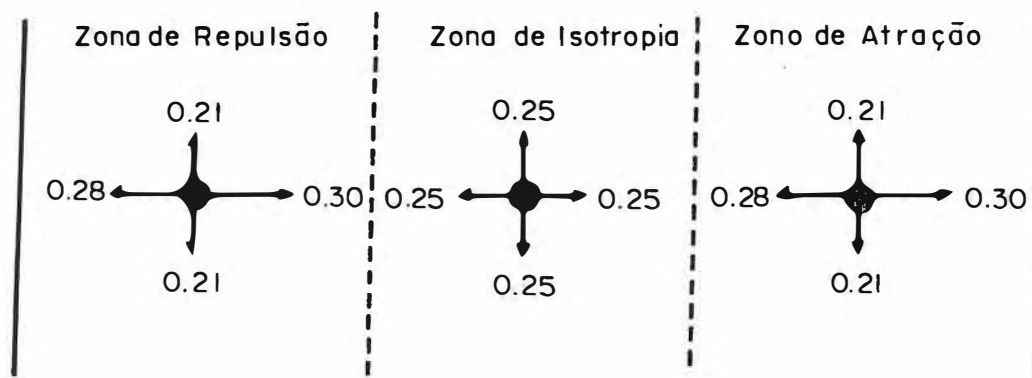
Uma vez que em um sistema fractal, o valor de sua dimensão fractal está estritamente relacionada com a sua geometria configuracional, podemos observar que dependendo do tipo de situação assumida para a simulação podemos encontrar diferentes valores para a dimensão fractal, visto que para cada uma destas situações obtemos distintos tipos de configurações para a macromolécula.

Na primeira situação(interação fraca), possuímos dois tipos de casos: atração-isotropia-repulsão e repulsão-isotropia-atração. Na situação atração-isotropia-repulsão, o monômero possui uma maior dificuldade para sair da primeira zona de anisotropia, encarándo-se bastante, porém ao chegar na segunda zona de anisotropia

observamos também que o monômero possui uma maior dificuldade para atravessar esta zona e conseqüentemente para conectar a segunda superfície, ocorrendo encaracolamento na estrutura da macromolécula. Para a situação repulsão-isotropia-atração, o monômero rapidamente atravessa esta primeira zona de anisotropia, observando-se um espichamento da cadeia dentro desta zona, ao chegar na segunda zona de anisotropia, nota-se que o monômero rapidamente atravessa esta zona e conecta-se a segunda superfície, verificando-se assim um espichamento da cadeia dentro desta zona. Portanto, em ambas as situações descritas acima, verificamos acentuadas diferenças de concentrações de monômeros ao longo da rede, devido ao fato de que as zonas de atração funcionam como zonas de empacotamento da cadeia, enquanto que as de repulsão atuam como zonas de alongamento.

Aproveitando as discussões realizadas acima, observamos que na segunda situação(atração) relacionadas com os tipos de interações das paredes com a cadeia polimérica, verificamos que para este caso, atração-isotropia-atração, a primeira zona de anisotropia atua como uma zona de empacotamento da cadeia, enquanto que a segunda zona de anisotropia funciona como uma zona de espichamento. Já para a terceira situação(repulsão), repulsão-isotropia-repulsão, notamos que a primeira zona de anisotropia atua como uma zona de espichamento, enquanto que a segunda zona de anisotropia funciona como uma zona de empacotamento da cadeia.

Se observarmos bem, a situação na qual mais rapidamente os monômeros formam uma ponte entre as duas superfícies planas está situada dentre os casos obtidos para a situação descrita como interação fraca, que é o caso em que as três regiões de nossa rede apresentam-se na forma repulsão-isotropia-atração. No entanto, escolhemos a situação atração-isotropia-atração para realizarmos todas as nossas simulações computacionais, tendo em vista a sua analogia com o problema encontrado na mecânica quântica, do confinamento de uma partícula em uma barreira de potencial. Lembrando o que ocorre entre os valores das probabilidades nestas zonas anisotrópicas é simplesmente uma variação suave, e baseados nesta pequena variação nos valores das probabilidades dentro destas zonas é que todas as simulações realizadas neste trabalho foram efetuadas para a situação física escolhida(ver Fig. 4.6).



**Fig. 4.6** - Representação do tipo de rede utilizada na simulação do crescimento e confinamento de macromoléculas, entre duas superfícies planas. Rede utilizada para a obtenção dos resultados apresentados neste trabalho.

Um outro problema que citamos como um dos responsáveis na variação de nossos resultados em relação aos obtidos na literatura, foi o tamanho da rede. Em nossas simulações variamos os valores da separação existente entre as superfícies planas desde 10 até 100 comprimentos de rede. O motivo que nos levou a utilizar separações bem pequenas (10 até 100 comprimentos de rede) foi o próprio objetivo de nosso trabalho, que é de estabelecer, através de simulações computacionais, a lei de potência estabelecida por *Hong Ji et al.*<sup>(50)</sup> para o número  $N$  de monômeros e a distância entre as superfícies planas. Desta forma, necessitávamos analisar o comportamento desta relação para valores de separações com diversas ordens de grandeza. Porém, ao incluirmos estes pequenos tamanhos de rede na obtenção de nossas leis de escala, inserimos nas leis de potência efeitos de tamanho.

Um outro fator que mencionamos como um dos causadores da diferença dos expoentes em nossas relações com os estabelecidos na literatura, foi o limite na quantidade de passos da caminhada. Uma vez que a simulação do crescimento dos polímeros foi realizada por um tipo de caminhada auto-excludente (SAW) que crescia indefinidamente, ou melhor, crescia infinitamente, necessitamos, por uma questão de memória em nossos computadores, pois à partir de agora deveríamos definir matrizes muito grandes, ter que limitar o número máximo de passos da caminhada, ou melhor, limitar a quantidade máxima de monômeros para a macromolécula conectar as duas superfícies planas. Supomos que

este número seria igual a 5.000 monômeros, e caso a macromolécula após 5.000 passos não constituísse uma ponte entre as superfícies, ou melhor, não conseguisse alcançar a outra superfície localizada em  $x = h$ , então, descartávamos esta caminhada e iniciávamos uma outra. Desta forma, portanto, em nossas estatísticas foram levadas em consideração somente polímeros com quantidade de monômeros abaixo deste valor de 5.000 monômeros, desta forma restringimos em nossas cálculos os valores que o parâmetro  $N$  poderia assumir. Acreditamos assim, que o fato de termos limitado os valores da quantidade  $N$  de monômeros tenha causado alguma perturbação na obtenção dos expoentes das leis de potência.



## Capítulo 5

### Conclusões

#### 5.1 Introdução

Muito antes de iniciar-se aplicações dos fractais à ciência de polímeros, já se encontrava estabelecida uma analogia entre as cadeias poliméricas e certas classes de fenômenos físicos, inclusive no que denominados processos críticos. O resultado desta analogia nos trouxe enormes avanços no estudo das propriedades de conformação de uma macromolécula, pois através de alguns trabalhos frutos desta analogia, tornou-se possível estabelecer importantes relações, e aí citamos a relação de *Flory*<sup>(5,14)</sup> que estabeleceu uma lei de potência ( $r \approx N^\nu$ ) entre o número  $N$  de monômeros e a distância  $\bar{r}$  entre os extremos da cadeia. Portanto, devemos ter em mente que a inclusão dos fractais no estudo da ciência dos polímeros não nos traz nenhum conceito novo, ou melhor, não reapresentam qualquer conceito que antes já não tivéssemos conhecido através da analogia com processos críticos. Entretanto, desempenham um papel bastante importante na representação geométrica das estruturas das macromoléculas, nos fornecendo uma visualização do que seja verdadeiramente uma cadeia polimérica.

Um outro ponto importante que devemos estabelecer é que neste trabalho centralizamos toda nossa atenção ao aspecto estático do problema de confinamento de polímeros, tal que não realizamos qualquer estudo no que se refere ao caráter dinâmico deste problema, que seria o estudo da influência ou do comportamento das pontes formadas entre as superfícies quando simulássemos uma aproximação ou um afastamento das superfícies planas.

Contudo, apesar de estudarmos unicamente o aspecto estático do crescimento e confinamento de macromoléculas entre duas superfícies planas, fazendo a parte de simulação do crescimento das cadeias poliméricas através do modelo *IGSAW*<sup>(75)</sup>, achamos que com este trabalho colaboramos para um melhor entendimento das propriedades dinâmicas deste sistema, uma vez que se torna imperativo para este estudo o

conhecimento das propriedades estáticas e dos conceitos físicos apropriados do sistema. Portanto, de maneira geral podemos sintetizar as conclusões deste trabalho como sendo:

1<sup>a</sup>) A dimensão fractal obtida pela lei de potência da função correlação  $c(r)$  com a distância entre os extremos  $\vec{r}$ , difere do valor estabelecido por *Kremer et al*<sup>(75)</sup>, no entanto apresenta-se com boa concordância com o resultado obtido por *R. Julien et al*<sup>(46)</sup>, *Witten and Sander*<sup>(81)</sup> e *P. Meakin*<sup>(83)</sup>.

2<sup>a</sup>) Este mesmo parâmetro obtido pela lei de potência da distância entre os extremos  $\vec{r}$  com o número  $N$  de monômeros concorda com o resultado obtido por *R. Julien et al*<sup>(46)</sup> e *Witten and Sander*<sup>(81)</sup>, todavia difere do estabelecido por *Kremer et al*<sup>(75)</sup>.

3<sup>a</sup>) O expoente obtido da lei de potência do número  $N$  de monômeros com a distância  $h$  entre as superfícies planas difere do resultado obtido por *Hong Ji et al*<sup>(50)</sup>, porém aproxima-se melhor do estabelecido por *Flory*<sup>(5,14)</sup>.

No final do Capítulo, apresentamos uma tabela(Tabela I) comparativa de nossos resultados para a dimensão fractal com os encontrados, na literatura, para diversos modelos.

## 5.2 Perspectivas

Alguns trabalhos ainda se encontram em aberto no que se relaciona ao estudo de confinamento de polímeros, um destes seria a análise dos efeitos dos trens de polímeros nas forças existentes entre as superfícies planas, lembramos que definimos trens de polímeros como sendo cadeias poliméricas que interligam dois pontos distintos numa mesma superfície. Um outro caso seria considerarmos, em vez de superfícies planas, o caso de superfícies esféricas, e aí partiríamos para uma outra gama de fenômenos que poderiam ser simulados, que vão desde o estudo dos efeitos das soluções poliméricas em sistemas coloidais<sup>(14)</sup> até a análise da ação das células T em nosso sistema imunológico<sup>(15)</sup>.

No que se refere ao caráter dinâmico, podemos ainda simular a movimentação das superfícies e determinar, para certas situações, as propriedades deste sistema, tal como os valores das forças e o tempo de relaxação da ponte entre as superfícies.

No campo estático, nossos estudos foram realizados para o caso em que a rede apresentava-se da seguinte forma: (zona de repulsão)-(zona de isotropia)-(zona de

atração), no entanto, ainda poderíamos realizar estudos para as situações: atração-isotropia-atração, repulsão-isotropia-repulsão, atração-isotropia-repulsão.

Uma outra questão seria analisarmos, no campo computacional, este mesmo problema para o caso tri-dimensional, uma vez que neste setor tanto a parte de adsorção de polímeros como também a análise do próprio *IGSAW* ainda se encontram em aberto, existindo, somente, predições teóricas.

Tabela I - Comparação de resultados

Presente trabalho	$C(r) \sim r^{-\alpha}$ com $D_\alpha = d - \alpha$ <b>1,68</b>	$R \sim N^\beta$ com $D_\beta = 1/\beta$ <b>1,64</b>
DLA: Rede quadrada, processo de difusão direcional e anisotrópica <sup>(46)</sup>	$C(r) \sim r^{-\alpha}$ com $D_\alpha = d - \alpha$ <b>1,62</b>	
Formação de aglomerados de partículas por DLA, em uma rede quadrada(2079-3609 partículas por aglomerado, em média) <sup>(81)</sup> .	$C(r) \sim r^{-\alpha}$ com $D_\alpha = d - \alpha$ <b>1.657</b>	$R \sim N^\beta$ com $D_\beta = 1/\beta$ <b>1,701</b>
Formação de aglomerados de partículas por DLA, em uma rede quadrada(5900 partículas por aglomerado, em média) <sup>(83)</sup> .	$C(r) \sim r^{-\alpha}$ com $D_\alpha = d - \alpha$ <b>1,69</b>	$R \sim N^\beta$ com $D_\beta = 1/\beta$ <b>1,67</b>
IGSAW <sup>(75)</sup>		<b>1,75</b>
Efeitos de exclusão de volume em soluções poliméricas, medidos através de espalhamento de neutrons <sup>(91)</sup> .		<b>1,70</b>
Efeitos de exclusão de volume em soluções poliméricas, medidos através de espalhamento de luz <sup>(92)</sup> .		<b>1,67</b>
Resultado de <i>Flory</i> para cadeias poliméricas reais.		<b>1,67</b>

## Referências

- (1) D. D. Bly, *Physical Methods of Macromolecular Chemistry*, Ed. B. Carrol, Vol. 2, Marcel Dekker, N.Y., 1972.
- (2) P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1971.
- (3) P. G. de Gennes, *Scalling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1979.
- (4) T. Birshstein, O. Ptitsyn, *Conformations of Macromolecules*, John Wiley & Sons, N. Y., 1966.
- (5) P. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, N. Y., 1965.
- (6) W. J. Orr, *Tans. Faraday Soc.* **43**, 12, 1947.
- (7) M. V. Volkenstein, *Configurational Statistical of Polymer Chains*, Interscience, N. Y., 1963.
- (8) H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row, N. Y., 1971.
- (9) M. Doi, S. F. Edwards, *Modern Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University, N. Y., 1986.
- (10) M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Oxfor University, N. Y., 1996.
- (11) C. Domb, *Adv. Chem. Phy.* **15**, 229, 1969.
- (12) D. S. Mckenzie, *Phys. Rept.* **27C**, 2, 1976.
- (13) W. Kuhn, *Kolloid Z.* **68**, 2, 1934.
- (14) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **17**, 303, 1949.
- (15) J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 95, 1977.
- (16) K. G. Wilson, *Phys. Rev. B* **4**, 3184, 1971.
- (17) K. G. Wilson, J. B. Kogut, *Phys. Rept.* **12C**, 75, 1974.
- (18) S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **85**, 613, 1965.
- (19) P. G. de Gennes, *Rep. Prog. Phys.* **32**, 187, 1969.
- (20) R. P. Feynman, R. Leighton, M. Sander, *Feynman Lectures on Physics Vol. III*, Addison-Wesley, N. Y., 1963.

- (21) P. Morse, H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, 1953.
- (22) B. Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.* **4**, 193, 1974.
- (23) F. Th. Hesselink, *J. Phys. Chem.* **73**, 3488, 1969.
- (24) A. Silberberg, *J. Phys. Chem.* **66**, 1872, 1962.
- (25) A. Silberberg, *J. Chem. Phys.* **46**, 1105, 1967.
- (26) A. Silberberg, *J. Chem. Phys.* **48**, 2835, 1968.
- (27) S. Asakura, F. Oosava, *J. Phys. Chem.* **22**, 1255, 1954.
- (28) P. Richmond, M. Lal, *Chem. Phys. Lett.* **24**, 594, 1974.
- (29) A. Vrij, *Pure Appl. Chem.* **48**, 471, 1976.
- (30) C. F. Verter, *Kolloid Z. Z. Polym.* **84**, 63, 1938
- (31) F. Kinon, B. Vincent, F. Whaite, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **19**, 1975.
- (32) M. Daoud *et al*, *Macromolecules* **8**, 804, 1975.
- (33) J. F. Joanny, L. Leibler, P. G. de Gennes, *J. Polym. Phys.* **17**, 1073, 1979.
- (34) S. F. Edwards, *Proc. R. Soc. Ser. A* **343**, 427, 1975.
- (35) P. R. Gerber, M. A. Moore, *Macromolecules* **11**, 751, 1978.
- (36) F. Hesselink, A. Vrij, Th. Overbuek, *J. Phys. Chem.* **75**, 2094, 1971.
- (37) K. M. Middlemiss, G. M. Torrie, S. G. Whittington, *J. Chem. Phys.* **66**, 3327, 1977.
- (38) H. D. Keith, F. J. Padden Jr., R. G. Vadimsky, *Science* **150**, 1026, 1965.
- (39) J. N. Israelachvili, R. K. Tandon, L. R. White, *J. Colloid Interface Sci.* **78**, 430, 1980.
- (40) J. Klein, P. F. Luckham, *Macromolecules* **17**, 1041, 1984.
- (41) Y. Almog, J. Klein, *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 33, 1985.
- (42) H. M. Grey, A. Sette, S. Buus, *Scientific American*, 38, Nov. 1989.
- (43) K. A. Smith, *Scientific American*, 26, March 1990.
- (44) R. Lipowsky, *Nature* **349**, 475, 1991.
- (45) G. Rossi, P. A. Pincus, *Europhysics Lett.* **5**, 641, 1988.
- (46) R. Jullien, M. Kolb, R. Botet, *J. Physique* **45**, 395, 1984.
- (47) W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta.* **26**, 1304, 1943.
- (48) W. J. C. Orr, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 12, 1947.
- (49) E. W. Montroll, *J. Chem. Phys.* **18**, 734, 1950.
- (50) H. Ji, D. Hone, P. A. Pincus, G. Rossi, *Macromolecules* **23**, 698, 1990.

- (51) N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087, 1957.
- (52) K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons. Inc., N. Y., 1963.
- (53) O. G. Mouritsen, S. J. Knak Jensen, *Phys. Rev. B* **18**, 465, 1978.
- (54) D. C. Handscomb, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **60**, 115, 1963.
- (55) M. Suzuki, *Prog. Theor. Phys.* **56**, 1454, 1976.
- (56) M. Kolb, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1696, 1983.
- (57) D. Levesque, J. J. Weiss, J. P. Hansen, In *Monte Carlo Methods in Statistical Physics II*, p.37, Springer-Verlag, Heidelberg, 1984; K. E. Schmidt, M. H. Kalaos, In *Monte Carlo Methods in Statistical Physics II*, p.125, Springer-Verlag, Heidelberg, 1984;
- (58) D. Callaway A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 613, 1982.
- (59) M. Creutz, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1411, 1983.
- (60) J. P. Valleau, L. K. Cohen, *J. Chem. Phys.* **72**, 5935, 1980.
- (61) G. E. Norman, V. S. Filinov, *High Temp.(USSR)* **7**, 216, 1969.
- (62) D. J. Adams, *Mol. Phys.* **28**, 1241, 1974; *Mol. Phys.* **29**, 307, 1975.
- (63) L. A. Rowley, D. Nicholson, N. G. Parsonage, *J. Comput. Phys.* **17**, 401, 1975; *J. Comput. Phys.* **26**, 66, 1978; *Mol. Phys.* **31**, 365, 1976.
- (64) T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, Scientific Publishing Co. Pie. Ltd., Singapore, 1992.
- (65) A. L. Barabási, H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- (66) J. Feder, *Fractals*, Plenum Press, N. Y., 1988.
- (67) H. E. Stanley, N. Ostrowsky, *On Growth and Form*, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1986.
- (68) J. des Cloizeaux, *J. Phys. (Paris) B* **1**, 715, 1970.
- (69) C. Domb, J. Gillis, G. Wilmers, *Proc. Phys. Soc. London* **85**, 625, 1965.
- (70) D. J. Amit, G. Parisi, L. Peliti, *Phys. Rev. B* **27**, 1635, 1983.
- (71) J. Bernasconi, L. Pietronero, *Phys. Rev. B* **29**, 5196, 1984.
- (72) L. Pietronero, *Phys. Rev. B* **27**, 5887, 1983.

- (73) I. Majid, N. Jan, A. Coniglio, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1257, 1984.
- (74) L. Pietronero, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2025, 1985.
- (75) K. Kremer, J. W. Lyklema, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 267, 1985.
- (76) K. Kremer, J. W. Lyklema, *J. Phys. A: Math. Gen.* **18**, 1515, 1985.
- (77) M. Nagasawa, *Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed System*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- (78) J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Les Polymères en Solution*, Les Editions de Physique, France, 1987.
- (79) B. Mandèlbrot, *Fractals, Form, Chains and Dimension*, Free-man, San Francisco, 1973.
- (80) F. Hausdorff, *Math. Ann. (Berlin)* **79**, 157, 1919.
- (81) T. A. Witten Jr. L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400, 1981.
- (82) T. A. Witten Jr. L. M. Sander, *Phys. Rev. B* **27**, 5686, 1983.
- (83) P. Meakin, *Phys. Rev. A* **27**, 604, 1983.
- (84) E. Guth, H. Mark, *Monatsh. Chem.* **65**, 93, 1934.
- (85) P. J. W. Debye, *J. Phys. Colloid Chem.* **51**, 18, 1947.
- (86) P. J. W. Debye, *J. Chem. Phys.* **14**, 636, 1946.
- (87) P. J. W. Debye, A. M. Bueche, *J. Chem. Phys.* **16**, 573, 1948.
- (88) W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, *Ergeb. Exakt. Naturw.* **25**, 1, 1951.
- (89) J. G. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.* **16**, 565, 1948.
- (90) J. G. Kirkwood, *J. Polymer Sci.* **12**, 1, 1954.
- (91) J. P. Cotton, D. Decker, B. Farnoux, G. Jannink, R. Orber, C. Picot, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1170, 1974.
- (92) Y. Myaki, Y. Einaga, H. Fujita, *Macromolecules* **11**, 1180, 1978.

## **Apêndice A**

**Programa, na Linguagem Fortran, de Simulação do Crescimento e Confinamento de Macromoléculas entre Duas Superfícies Planas: Adaptação do Modelo IGSAW**



```

C
C
C      UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARA
C      DEPARTAMENTO DE FISICA
C      GRUPO DE PROCESSOS ESTOCASTICOS
C
C*****
c      CONFINAMENTO DE MACROMOLECULAS POR SUPERFICIES PLANAS
C      CRESCIMENTO DE POLIMEROS POR IGSAAW
C*****
C
      program pr
      implicit real*4 (a-h,o-z)

C
      dimension z(20000)
      dimension x(-10:5000),y(-2100:5000)
      dimension u3(0:6000),u4(0:6000)
      dimension r3(0:6000),r4(6000)
      dimension v3(0:6000),v4(0:6000)
      dimension t3(0:6000),t4(0:6000)
      dimension d1(6000),d2(6000)
      dimension E1(0:6000),E2(6000),ET(0:6000)
      dimension MMx1(6000),MMx2(6000),MMx3(6000),MMx4(6000)
      dimension MMy1(6000),MMy2(6000),MMy3(6000),MMy4(6000)
      dimension dxMax(6000),dxMin(6000)
      dimension dyMax(6000),dyMin(6000),VSMIn1(4000)
      dimension CRZ(0:6000),CRZT(0:6000),VSMIn2(4000)

C
      real*4 NL(6000),NC(6000),NPT(6000),NPV(6000)
      real*4 Cor(6000),Cor1(0:6000),GDT1(0:6000)
      real*4 j,r1(6000),r2(6000),WT1(-200:6000),WT2(-200:6000)
      real*4 w1(-200:6000),w2(-200:6000),w3(-200:6000),w4(-200:6000)
      real*4 w5(-200:6000),w6(-200:6000),w7(-200:6000),w8(-200:6000)
      real*4 w9(-200:6000),w10(-200:6000),w11(-200:6000),w12(-2:6000)
      real*4 gda1(0:6000),gdb1(0:6000),gdc1(0:6000),gdd1(0:6000)
      real*4 gda11(0:6000),gdb11(0:6000),gdc11(0:6000),gdd11(0:6000)
      real*4 gda12(0:6000),gdb12(0:6000),gdc12(0:6000),gdd12(0:6000)
      real*4 gdat(0:6000),gdbt(0:6000),gdct(0:6000),gddt(0:6000)
      real*4 gdaa(0:6000),gdbb(0:6000),gdcc(0:6000),gddd(0:6000)
      real*4 PXp(6000),PX1(6000),PYp(6000),PY1(6000),NCL(6000)
      real*4 PXTd(6000),PXTe(6000),PYTc(6000),PYTb(6000)
      real*4 VSd1(6000),VSe1(6000),VSc1(6000),VSh1(6000)
      real*4 VSd(6000),VSe(6000),VSc(6000),VSh(6000)
      real*4 WTM(0:250,-1500:1500)

C
      integer np,iNna1,iNna2,iNNb1,iNNb2
      integer Ib11,Jb11,Ia11,Ja11,i,it,jt
      integer ii,kkd,kke,kkc,kkb

C
      common/block/MT(-10:250,-1500:1500)
      open(57,FILE='aa50a.dat')
      open(59,FILE='aa50c.dat')
C*****
      nr=50000
      idumal=37
      xr=0
      yr=0
      do 600 Ii=1,nr
5      xx11=0
      yy11=0
C*****
      np=5000

C
      iNna1=600
      iNna2=10

C
      iNNb1=30
      iNNb2=20

C
C      NUMERO MAXIMO DE SITIOS ANALISADOS      T1=(iNna1*iNna2)
C      PRIMEIRA ANALISE EH FEITA EM 10 EM 10 SITIOS,RESULTANDO
C      EM T2=(T1/iNna2) SITIOS
C
C      SEGUNDA ANALISE EH FEITA EM 20 EM 20 SITIOS,RESULTANDO
C      EM T3=(T2/iNNb2) SITIOS
C
C      TERCEIRA ANALISE EH FEITA EM, SOMENTE, 30 SITIOS
C

```

```

        bar1=5
        bar2=45
C*****
        DO 9 it= ,25
            DO 7 jt=-1500,1500
                MT(it,jt)=1
            CONTINUE
        CONTINUE
C*****
        DO 20 it=-1 , 5
            DO 1 jt=-1500,1500
                MT(it,jt)=1
            CONTINUE
        CONTINUE
C        write(*,*) ((MT(it,jt),it=-2,np),it=-2,np)
C*****
        open(11,FIL='aa50.d')
        write(11,*) . , . , . ,0.0
C*****
C
        call rlea2(z,np,idumal)
C
        do 150 j=1,np
            x(0)=0
            y(0)=0
            x(-1)=-1
            y(-1)=0
C*****
C        Preenchimento dos sitios da coluna x=-1
C
        do 30 jt=-1500,1500
            MT(-1,jt)=1
        30 continue
C*****
40    if(MT(xx11+1,yy11).eq.0.0.or.MT(xx11-1,yy11).eq.0.0.or.
        * MT(xx11,yy11+1).eq.0.0.or.MT(xx11,yy11-1).eq.0.0)then
C*****
C        DESCRICAO DOS TAMANHOS DAS ZONAS
C
        if(x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1)then
            pd1=28
            pe1=30
            pc1=21
            pb1=21
        endif
C*****
        if(x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2)then
            pd2=25
            pe2=25
            pc2=25
            pb2=25
        endif
C*****
        if(x(j-1).ge.bar2)then
            pd3=30
            pe3=28
            pc3=21
            pb3=21
        endif
C*****
C        CORRECAO PARA INDEFINITELY SELF-AVOIDING WALK
C*****
        NCL(j)=0
        FC1=0
        FC2=0
        FC3=0
        FC4=0
C*****
C        ZERANDO AS PROBABILIDADES PARA DAR INICIO A CAMINHADA
        DO 45 jt=1,5500
            gda1(jt)=0
            gdb1(jt)=0
            gdc1(jt)=0
            gdd1(jt)=0
C
            gdaa(jt)=0
            gdbb(jt)=0
            gdcc(jt)=0

```

```

        gddd(jt)=0
C
        gda11(jt)=0
        gdb11(jt)=0
        gdc11(jt)=0
        gdd11(jt)=0
C
        gda12(jt)=0
        gdb12(jt)=0
        gdc12(jt)=0
        gdd12(jt)=0
C
        gdat(jt)=0
        gdbt(jt)=0
        gdct(jt)=0
        gddt(jt)=0
C
45      CONTINUE
C*****
C      ANALISE DA QUANTIDADE DE SITIOS VAGOS EM UMA DADA DIRECAO
        VSd1(1)=0
        DO 50 kkd=1,50
            VSd(kkd)=MT(xx11+kkd,yy11)
            VSd1(kkd)=VSd1(kkd-1)+VSd(kkd)
50      CONTINUE
C
        VSe1(1)=0
        DO 60 kke=1,50
            VSe(kke)=MT(xx11-kke,yy11)
            VSe1(kke)=VSe1(kke-1)+VSe(kke)
60      CONTINUE
C
        VSc1(1)=0
        DO 70 kkc=1,50
            VSc(kkc)=MT(xx11,yy11+kkc)
            VSc1(kkc)=VSc1(kkc-1)+VSc(kkc)
70      CONTINUE
C
        VSb1(1)=0
        DO 80 kkb=1,50
            VSb(kkb)=MT(xx11,yy11-kkb)
            VSb1(kkb)=VSb1(kkb-1)+VSb(kkb)
80      CONTINUE
C
        VSMIn1(j)=MIN(VSd1(kkd-1),VSe1(kke-1),VSc1(kkc-1),
*      VSb1(kkb-1))
        VSMIn2(j)=MIN(VSc1(kkc-1),VSb1(kkb-1))
C*****
        IF(j.ge.3)THEN
C*****
C      ANALISE QUANDO ESTAH NO SITIO SUPERIOR
C
C*****
        w1(j)=0
        w2(j)=0
        w3(j)=0
        w4(j)=0
        w5(j)=0
        w6(j)=0
        w7(j)=0
        w8(j)=0
        w9(j)=0
        w10(j)=0
        w11(j)=0
        w12(j)=0
C*****
C      HORARIO
        if((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11.
*      and.y(j-2).eq.yy11-1).and.(x(j-3).eq.xx11+1.and.y(j-3).
*      eq.yy11-1)) then
            w1(j)=-1
        endif
C
C      ANTI-HORARIO
        if((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11.
*      and.y(j-2).eq.yy11-1).and.(x(j-3).eq.xx11-1.and.y(j-3).
*      eq.yy11-1)) then
            w2(j)=1

```

```

endif
C
C SEM ROTACAO
if ((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11.
* and.y(j-2).eq.yy11-1).and.(x(j-3).eq.xx11.and.y(j-3).
* eq.yy11-2)) then
w3(j)=0
endif
C*****
C ANALISE QUANDO ESTAH NO SITIO INFERIOR
C
C HORARIO
if ((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11.
* and.y(j-2).eq.yy11+1).and.(x(j-3).eq.xx11-1.and.y(j-3).
* eq.yy11+1)) then
w4(j)=-1
endif
C
C ANTI-HORARIO
if ((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11.
* and.y(j-2).eq.yy11+1).and.(x(j-3).eq.xx11+1.and.y(j-3).
* eq.yy11+1)) then
w5(j)=1
endif
C
C SEM ROTACAO
if ((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11.
* and.y(j-2).eq.yy11+1).and.(x(j-3).eq.xx11.and.y(j-3).
* eq.yy11+2)) then
w6(j)=0
endif
C*****
C ANALISE QUANDO ESTAH NO SITIO A DIREITA
C
C HORARIO
if ((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11-1.
* and.y(j-2).eq.yy11).and.(x(j-3).eq.xx11-1.and.y(j-3).
* eq.yy11-1)) then
w7(j)=-1
endif
C
C ANTI-HORARIO
if ((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11-1.
* and.y(j-2).eq.yy11).and.(x(j-3).eq.xx11-1.and.y(j-3).
* eq.yy11+1)) then
w8(j)=1
endif
C
C SEM ROTACAO
if ((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11-1.
* and.y(j-2).eq.yy11).and.(x(j-3).eq.xx11-2.and.y(j-3).
* eq.yy11)) then
w9(j)=0
endif
C*****
C ANALISE QUANDO ESTAH NO SITIO A ESQUERDA
C
C HORARIO
if ((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11+1.
* and.y(j-2).eq.yy11).and.(x(j-3).eq.xx11+1.and.y(j-3).
* eq.yy11+1)) then
w10(j)=-1
endif
C
C ANTI-HORARIO
if ((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11+1.
* and.y(j-2).eq.yy11).and.(x(j-3).eq.xx11+1.and.y(j-3).
* eq.yy11-1)) then
w11(j)=1
endif
C
C SEM ROTACAO
if ((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.(x(j-2).eq.xx11+1.
* and.y(j-2).eq.yy11).and.(x(j-3).eq.xx11+2.and.y(j-3).
* eq.yy11)) then
w12(j)=0
endif
C*****

```

```

      WT1(j)=w1(j)+w2(j)+w3(j)+w4(j)+w5(j)+w6(j)+w7(j)+w8(j)+
*      w9(j)+w10(j)+w11(j)+w12(j)
C
      WT2(j)=WT1(j)+WT2(j-1)
      WT3=WT2(j)
      WTM(xx11,yy11)=WT3
C
      ENDIF
C*****
C      ANALISE II
C*****
C      SE DW FOR POSITIVO, NENHUM MOVIMENTO ANTI-HORARIO PODE SER FEITO
C      SE DW FOR NEGATIVO, NENHUM MOVIMENTO HORARIO PODE SER FEITO
      DW1=WTM(xx11,yy11)-WTM(xx11+1,yy11+1)
      DW2=WTM(xx11,yy11)-WTM(xx11+1,yy11-1)
      DW3=WTM(xx11,yy11)-WTM(xx11-1,yy11+1)
      DW4=WTM(xx11,yy11)-WTM(xx11-1,yy11-1)
C*****
C      VERIFICACAO DA POSSIBILIDADE DE MOVIMENTAR-SE PARA X+
C
      IF(MT(xx11+1,yy11).eq.0) THEN
C*****
C*****
C
      IF((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.
*      (x(j-2).eq.xx11.and.y(j-2).eq.yy11-1)) THEN
C
C*****
C      QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
      IF(MT(xx11+1,yy11+1).eq.0) THEN
      DW1=1
      ENDIF
C*****
      IF(MT(xx11-1,yy11+1).eq.0) THEN
      DW3=1
      ENDIF
C*****
      IF((DW1.LT.0).OR.(DW3.LT.0)) THEN
      gda1(j)=0
      ENDIF
C*****
      IF((DW1.GE.0).and.(DW3.GE.0)) THEN
C
      if(x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1) then
      gda1(j)=pd1
      endif
C
      if(x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2) then
      gda1(j)=pd2
      endif
C
      if(x(j-1).ge.bar2) then
      gda1(j)=pd3
      endif
C
      ENDIF
C*****
      ENDIF
C*****
C*****
C      QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
      IF(MT(xx11+1,yy11-1).eq.0) THEN
      DW2=-1
      ENDIF
C*****
      IF(MT(xx11-1,yy11-1).eq.0) THEN
      DW4=-1
      ENDIF
C*****
      IF((DW2.GT.0).OR.(DW4.GT.0)) THEN
      gda1(j)=0
      ENDIF

```

```

C*****
      IF ( (DW2.LE.0) .and. (DW4.LE.0) ) THEN
C
      if (x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1) then
        gdal(j)=pd1
      endif
C
      if (x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2) then
        gdal(j)=pd2
      endif
C
      if (x(j-1).ge.bar2) then
        gdal(j)=pd3
      endif
C
      ENDIF
C*****
      ENDIF
C*****
C*****
      ENDIF
C
C
C*****
C      PRIMEIRO VIZINHO OCUPADO
C
      IF ( (MT(xx11+1,yy11).eq.1) .and. (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
*      .and. (x(j-2).eq.xx11.and.y(j-2).eq.yy11-1) ) THEN
C*****
C      QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
      IF (MT(xx11+1,yy11+1).eq.0) THEN
        DW1=1
      ENDIF
C*****
      IF (MT(xx11-1,yy11+1).eq.0) THEN
        DW3=1
      ENDIF
C*****
      ENDIF
C*****
      IF ( (MT(xx11+1,yy11).eq.1) .and. (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
*      .and. (x(j-2).eq.xx11.and.y(j-2).eq.yy11+1) ) THEN
C*****
C      QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
      IF (MT(xx11+1,yy11-1).eq.0) THEN
        DW2=-1
      ENDIF
C*****
      IF (MT(xx11-1,yy11-1).eq.0) THEN
        DW4=-1
      ENDIF
C*****
      ENDIF
C*****
C*****
C
C
C*****
C      VERIFICACAO DA POSSIBILIDADE DE MOVIMENTAR-SE PARA X-
C
      IF (MT(xx11-1,yy11).eq.0) THEN
C*****
C*****
      IF ( (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11) .and.
*      (x(j-2).eq.xx11.and.y(j-2).eq.yy11-1) ) THEN
C
C*****
C      QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
      IF (MT(xx11+1,yy11+1).eq.0) THEN
        DW1=-1
      ENDIF
C*****
      IF (MT(xx11-1,yy11+1).eq.0) THEN
        DW3=-1

```

```

ENDIF
C*****
IF ( (DW1.GT.0) .OR. (DW3.GT.0) ) THEN
  gdb1(j)=0
ENDIF
C*****
IF ( (DW1.LE.0) .and. (DW3.LE.0) ) THEN
C
  if (x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1) then
    gdb1(j)=pe1
  endif
C
  if (x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2) then
    gdb1(j)=pe2
  endif
C
  if (x(j-1).ge.bar2) then
    gdb1(j)=pe3
  endif
C
ENDIF
C*****
ENDIF
C*****
C*****
IF ( (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.
*   (x(j-2).eq.xx11.and.y(j-2).eq.yy11+1) ) THEN
C
C*****
C  QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
  IF (MT (xx11+1,yy11-1).eq.0) THEN
    DW2=1
  ENDIF
C*****
  IF (MT (xx11-1,yy11-1).eq.0) THEN
    DW4=1
  ENDIF
C*****
  IF ( (DW2.LT.0) .OR. (DW4.LT.0) ) THEN
    gdb1(j)=0
  ENDIF
C*****
  IF ( (DW2.GE.0) .and. (DW4.GE.0) ) THEN
C
    if (x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1) then
      gdb1(j)=pe1
    endif
C
    if (x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2) then
      gdb1(j)=pe2
    endif
C
    if (x(j-1).ge.bar2) then
      gdb1(j)=pe3
    endif
C
  ENDIF
C*****
ENDIF
C*****
C*****
C*****
C  PRIMEIRO VIZINHO OCUPADO
C
  IF ( (MT (xx11-1,yy11).eq.1).AND.(x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
*    .and.(x(j-2).eq.xx11.and.y(j-2).eq.yy11-1) ) THEN
C*****
C  QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
  IF (MT (xx11+1,yy11+1).eq.0) THEN
    DW1=-1
  ENDIF
C*****
  IF (MT (xx11-1,yy11+1).eq.0) THEN

```

```

        DW3=-1
    ENDIF
C*****
    ENDIF
C*****
C*****
    IF ( (MT (xx11-1,yy11).eq.1).AND. (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
        * .and. (x(j-2).eq.xx11.and.y(j-2).eq.yy11+1)) THEN
C*****
C    QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
    IF (MT (xx11+1,yy11-1).eq.0) THEN
        DW2=1
    ENDIF
C*****
    IF (MT (xx11-1,yy11-1).eq.0) THEN
        DW4=1
    ENDIF
C*****
    ENDIF
C*****
C*****
C
C
C*****
C    VERIFICACAO DA POSSIBILIDADE DE MOVIMENTAR-SE PARA Y+
C
    IF (MT (xx11,yy11+1).eq.0) THEN
C*****
C*****
C*****
        IF ( (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.
            * (x(j-2).eq.xx11-1.and.y(j-2).eq.yy11)) THEN
C
C*****
C    QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
    IF (MT (xx11+1,yy11+1).eq.0) THEN
        DW1=-1
    ENDIF
C*****
    IF (MT (xx11+1,yy11-1).eq.0) THEN
        DW2=-1
    ENDIF
C*****
    IF ( (DW1.GT.0).OR. (DW2.GT.0)) THEN
        gdc1(j)=0
    ENDIF
C*****
    IF ( (DW1.LE.0).AND. (DW2.LE.0)) THEN
C
        if (x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1) then
            gdc1(j)=pc1
        endif
C
        if (x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2) then
            gdc1(j)=pc2
        endif
C
        if (x(j-1).ge.bar2) then
            gdc1(j)=pc3
        endif
C
    ENDIF
C*****
    ENDIF
C*****
C*****
    IF ( (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.
        * (x(j-2).eq.xx11+1.and.y(j-2).eq.yy11)) THEN
C
C*****
C    QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
    IF (MT (xx11-1,yy11+1).eq.0) THEN
        DW3=1
    ENDIF
C*****
    IF (MT (xx11-1,yy11-1).eq.0) THEN
        DW4=1

```



```

ENDIF
C*****

IF ( (DW3.LT.0) .OR. (DW4.LT.0) ) THEN
  gdc1(j)=0
ENDIF
C*****
IF ( (DW3.GE.0) .AND. (DW4.GE.0) ) THEN
C
  if (x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1) then
    gdc1(j)=pc1
  endif
C
  if (x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2) then
    gdc1(j)=pc2
  endif
C
  if (x(j-1).ge.bar2) then
    gdc1(j)=pc3
  endif
C
ENDIF
C*****
ENDIF
C*****
C*****
C*****
ENDIF
C
C
C*****
C PRIMEIRO VIZINHO OCUPADO
C
IF ( (MT(xx11,yy11+1).eq.1) .AND. (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
* .and. (x(j-2).eq.xx11-1.and.y(j-2).eq.yy11) ) THEN
C*****
C QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
IF (MT(xx11+1,yy11+1).eq.0) THEN
  DW1=-1
ENDIF
C*****
IF (MT(xx11+1,yy11-1).eq.0) THEN
  DW2=-1
ENDIF
C*****
ENDIF
C*****
C*****
IF ( (MT(xx11,yy11+1).eq.1) .AND. (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
* .and. (x(j-2).eq.xx11+1.and.y(j-2).eq.yy11) ) THEN
C*****
C QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
IF (MT(xx11-1,yy11+1).eq.0) THEN
  DW3=1
ENDIF
C*****
IF (MT(xx11-1,yy11-1).eq.0) THEN
  DW4=1
ENDIF
C*****
ENDIF
C*****
C*****
C
C
C*****
C VERIFICACAO DA POSSIBILIDADE DE MOVIMENTAR-SE PARA Y-
C
IF (MT(xx11,yy11-1).eq.0) THEN
C*****
C*****
IF ( (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11) .and.
* (x(j-2).eq.xx11-1.and.y(j-2).eq.yy11) ) THEN
C
C*****
C QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS

```

```

IF (MT (xx11+1,yy11+1).eq.0) THEN
DW1=1
ENDIF
C*****
IF (MT (xx11+1,yy11-1).eq.0) THEN
DW2=1
ENDIF
C*****
IF ((DW1.LT.0).OR.(DW2.LT.0)) THEN
gdd1(j)=0
ENDIF
C*****
IF ((DW1.GE.0).AND.(DW2.GE.0)) THEN

    if(x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1) then
        gdd1(j)=pb1
    endif

C
    if(x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2) then
        gdd1(j)=pb2
    endif

C
    if(x(j-1).ge.bar2) then
        gdd1(j)=pb3
    endif

C
ENDIF
C*****
ENDIF
C*****
CASO O PASSO DA FRENTE DO SITIO SEJA
NA REGIAO DE X NEGATIVO
C
IF ((xx11-1.LT.0).and.(VSbl(kkb-1).eq.VSMin2(j))) THEN
DW4=-1
ENDIF
C*****
IF ((x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11).and.
*   (x(j-2).eq.xx11+1.and.y(j-2).eq.yy11)) THEN
C*****
QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
IF (MT (xx11-1,yy11+1).eq.0) THEN
DW3=-1
ENDIF
C*****
IF (MT (xx11-1,yy11-1).eq.0) THEN
DW4=-1
ENDIF
C*****
IF ((DW3.GT.0).OR.(DW4.GT.0)) THEN
gdd1(j)=0
ENDIF
C*****
IF ((DW3.LE.0).AND.(DW4.LE.0)) THEN

    if(x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1) then
        gdd1(j)=pb1
    endif

C
    if(x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2) then
        gdd1(j)=pb2
    endif

C
    if(x(j-1).ge.bar2) then
        gdd1(j)=pb3
    endif

C
ENDIF
C*****
ENDIF
C*****
ENDIF
C*****
ENDIF

```

```

C
C
C*****
C PRIMEIRO VIZINHO OCUPADO
C
  IF ((MT (xx11,yy11-1).eq.1).AND. (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
    * .and. (x(j-2).eq.xx11-1.and.y(j-2).eq.yy11)) THEN
C*****
C QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
  IF (MT (xx11+1,yy11+1).eq.0) THEN
    DW1=1
  ENDIF
C*****
  IF (MT (xx11+1,yy11-1).eq.0) THEN
    DW2=1
  ENDIF
C*****
  ENDIF
C*****
  IF ((MT (xx11,yy11-1).eq.1).AND. (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
    * .and. (x(j-2).eq.xx11+1.and.y(j-2).eq.yy11)) THEN
C*****
C QUANDO OS SEGUNDOS VIZINHOS ANALISADOS ESTAO VAGOS
C
  IF (MT (xx11-1,yy11+1).eq.0) THEN
    DW3=-1
  ENDIF
C*****
  IF (MT (xx11-1,yy11-1).eq.0) THEN
    DW4=-1
  ENDIF
C*****
  ENDIF
C*****
C*****
C*****
C
C
C*****
C Passo para Frente
  gdaa(j)=gda1(j)
  gdbb(j)=gdb1(j)
  gdcc(j)=gdol(j)
  gddd(j)=gddl(j)
C*****
C*****
C SENTIDO X+
  IF ((MT (xx11+1,yy11).eq.0).and. (x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
    * .and. (x(j-2).eq.xx11-1.and.y(j-2).eq.yy11)) THEN
C*****
  IF ((gdcc(j).EQ.0).AND. (MT (xx11+1,yy11-1).EQ.1)) THEN
    gda1(j)=0
    gda11(j)=1
  ENDIF
C*****
  IF ((gddd(j).EQ.0).AND. (MT (xx11+1,yy11+1).EQ.1)) THEN
    gda1(j)=0
    gda12(j)=1
  ENDIF
C*****
  gdat(j)=gda11(j)+gda12(j)
  IF ((gdat(j).EQ.2).OR.
    * ((gdcc(j).EQ.0).AND. (MT (xx11+1,yy11-1).EQ.0)).OR.
    * ((gddd(j).EQ.0).AND. (MT (xx11+1,yy11+1).EQ.0)).OR.
    * ((gdcc(j).GT.0).AND. (gddd(j).GT.0))) THEN
C
    if (x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1) then
      gda1(j)=pd1
    endif
C
    if (x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2) then
      gda1(j)=pd2
    endif
C
    if (x(j-1).ge.bar2) then
      gda1(j)=pd3
    endif

```

```

C
    ENDIF
C*****
    ENDIF
C*****
C*****
C    SENTIDO X-
    IF((MT(xx11-1,yy11).eq.0).and.(x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
      * .and.(x(j-2).eq.xx11+1.and.y(j-2).eq.yy11))THEN
C*****
    IF((gdcc(j).EQ.0).AND.(MT(xx11-1,yy11-1).EQ.1))THEN
    gdb1(j)=0
    gdb11(j)=1
    ENDIF
C*****
    IF((gddd(j).EQ.0).AND.(MT(xx11-1,yy11+1).EQ.1))THEN
    gdb1(j)=0
    gdb12(j)=1
    ENDIF
C*****
    gdbt(j)=gdb11(j)+gdb12(j)
    IF((gdbt(j).EQ.2).OR.
      * ((gdcc(j).EQ.0).AND.(MT(xx11-1,yy11-1).EQ.0)).OR.
      * ((gddd(j).EQ.0).AND.(MT(xx11-1,yy11+1).EQ.0)).OR.
      * ((gdcc(j).GT.0).AND.(gddd(j).GT.0)))THEN
C
        if(x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1)then
        gdb1(j)=pe1
        endif
C
        if(x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2)then
        gdb1(j)=pe2
        endif
C
        if(x(j-1).ge.bar2)then
        gdb1(j)=pe3
        endif
C
    ENDIF
C*****
    ENDIF
C*****
C    SENTIDO Y+
    IF((MT(xx11,yy11+1).eq.0).and.(x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
      * .and.(x(j-2).eq.xx11.and.y(j-2).eq.yy11-1))THEN
C*****
    IF((gdaa(j).EQ.0).AND.(MT(xx11-1,yy11+1).EQ.1))THEN
    gdc1(j)=0
    gdc11(j)=1
    ENDIF
C*****
    IF((gdbb(j).EQ.0).AND.(MT(xx11+1,yy11+1).EQ.1))THEN
    gdb1(j)=0
    gdc12(j)=1
    ENDIF
C*****
    gdct(j)=gdc11(j)+gdc12(j)
    IF((gdct(j).EQ.2).OR.
      * ((gdaa(j).EQ.0).AND.(MT(xx11-1,yy11+1).EQ.0)).OR.
      * ((gdbb(j).EQ.0).AND.(MT(xx11+1,yy11+1).EQ.0)).OR.
      * ((gdaa(j).GT.0).AND.(gdbb(j).GT.0)))THEN
C
        if(x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1)then
        gdc1(j)=pc1
        endif
C
        if(x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2)then
        gdc1(j)=pc2
        endif
C
        if(x(j-1).ge.bar2)then
        gdc1(j)=pc3
        endif
    ENDIF
C*****
    ENDIF
C*****

```

```

C*****
C SENTIDO Y-
IF((MT(xx11,yy11-1).eq.0).and.(x(j-1).eq.xx11.and.y(j-1).eq.yy11)
* .and.(x(j-2).eq.xx11.and.y(j-2).eq.yy11+1)) THEN
C*****
IF((gdaa(j).EQ.0).AND.(MT(xx11-1,yy11-1).EQ.1)) THEN
gdd1(j)=0
gdd11(j)=1
ENDIF
C*****
IF((gdbb(j).EQ.0).AND.(MT(xx11+1,yy11-1).EQ.1)) THEN
gdd1(j)=0
gdd12(j)=1
ENDIF
C*****
gddt(j)=gdd11(j)+gdd12(j)
IF((gddt(j).EQ.2).OR.
* ((gdaa(j).EQ.0).AND.(MT(xx11-1,yy11-1).EQ.0)).OR.
* ((gdbb(j).EQ.0).AND.(MT(xx11+1,yy11-1).EQ.0)).OR.
* ((gdaa(j).GT.0).AND.(gdbb(j).GT.0))) THEN
C
if(x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1) then
gdd1(j)=pb1
endif
C
if(x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2) then
gdd1(j)=pb2
endif
C
if(x(j-1).ge.bar2) then
gdd1(j)=pb3
endif
C
ENDIF
C*****
ENDIF
C*****
C REAJUSTE DAS PROBABILIDADES
C
100 GDT1(j)=gda1(j)+gdb1(j)+gdc1(j)+gdd1(j)
C*****
C PRIMEIRA ZONA
if(x(j-1).ge.0.0.and.x(j-1).lt.bar1) then
prd=(gda1(j)/GDT1(j))
pre=(gdb1(j)/GDT1(j))
prc=(gdc1(j)/GDT1(j))
prb=(gdd1(j)/GDT1(j))
C
lp1=(prd)*100
lp2=(prd+pre)*100
lp3=(prd+pre+prc)*100
lp4=(prd+pre+prc+prb)*100
endif
C**f*****
C SEGUNDA ZONA
if(x(j-1).ge.bar1.and.x(j-1).lt.bar2) then
prd=(gda1(j)/GDT1(j))
pre=(gdb1(j)/GDT1(j))
prc=(gdc1(j)/GDT1(j))
prb=(gdd1(j)/GDT1(j))
C
lp1=(prd)*100
lp2=(prd+pre)*100
lp3=(prd+pre+prc)*100
lp4=(prd+pre+prc+prb)*100
endif
C*****
C TERCEIRA ZONA
if(x(j-1).ge.bar2) then
prd=(gda1(j)/GDT1(j))
pre=(gdb1(j)/GDT1(j))
prc=(gdc1(j)/GDT1(j))
prb=(gdd1(j)/GDT1(j))
C
lp1=(prd)*100
lp2=(prd+pre)*100
lp3=(prd+pre+prc)*100
lp4=(prd+pre+prc+prb)*100

```

```

endif
C*****
PXTd(j)=(PXp(j))
PXTe(j)=(PXl(j))
PYTc(j)=(PYp(j))
PYTb(j)=(PYl(j))
C*****
110 MT(0,0)=1
x(j)=0
y(j)=0
C   PROBABILIDADE E CAMINHADA NO SENTIDO (+X)
C
C   if((MT(xx11+1,yy11).eq.0).and.(z(j).lt.lp1))then
C
C   x(j)=x(j-1)+1
C   y(j)=y(j-1)
C   xx11=x(j)
C   yy11=y(j)
C   MT(xx11,yy11)=1
C
C   ENDIF
C*****
C   PROBABILIDADE E CAMINHADA NO SENTIDO (-X)
C
C   if((MT(xx11-1,yy11).eq.0).and.(z(j).ge.lp1.and.z(j).lt.lp2))then
C
C   x(j)=x(j-1)-1
C   y(j)=y(j-1)
C   xx11=x(j)
C   yy11=y(j)
C   MT(xx11,yy11)=1
C
C   ENDIF
C*****
C   PROBABILIDADE E CAMINHADA NA DIRECAO (+Y)
C
C   if((MT(xx11,yy11+1).eq.0).and.(z(j).ge.lp2.and.z(j).lt.lp3))then
C
C   x(j)=x(j-1)
C   y(j)=y(j-1)+1
C   xx11=x(j)
C   yy11=y(j)
C   MT(xx11,yy11)=1
C
C   endif
C*****
C   PROBABILIDADE E CAMINHADA NA DIRECAO (-Y)
C
C   if((MT(xx11,yy11-1).eq.0).and.(z(j).ge.lp3.and.z(j).le.lp4))then
C
C   x(j)=x(j-1)
C   y(j)=y(j-1)-1
C   xx11=x(j)
C   yy11=y(j)
C   MT(xx11,yy11)=1
C
C   endif
C*****
C   SE EXISTE PROBABILIDADE PARA CAMINHAR EM UMA DADA DIRECAO,
C   POREM O NUMERO ALEATORIO GERADO NAO ESTAH DENTRO DOS
C   LIMITES ESTIPULADOS
C
C   if(((gdal(j).gt.0).or.(gdb1(j).gt.0).or.(gdcl(j).gt.0).or.
C   * (gddl(j).gt.0)).and.((x(j).eq.0).and.(y(j).eq.0)))then
C
C   idumar5=z(j)
C   call rlea2(z(j),1,idumar5)
C   goto 110
C
C   endif
C*****
C   CASO O QUAL X EH NEGATIVO
C
C   if(x(j).lt.0)then
C
C   idumar5=z(j)
C   call rlea2(z(j),1,idumar5)
C   goto 40

```

```

C      endif
C*****
C      CASO A POSICAO ESTEJA NA ORIGEM DO EIXO X
C
C      IF(x(j).eq.0)THEN
C        xr=0
C        yr=y(j)
C        ENDIF
C*****
C      CASO A QUANTIDADE DE PASSOS ULTRAPASSE O LIMITE DE PASSOS
C      ESTIPULADO E AINDA NAO TEHNHA CHEGADO A PAREDE
C
C      IF((j.GE.5000).AND.(x(j).LT.50))THEN
C
C        REP=REP+1
C        write(*,*)'esgotou o no. de passos e nao chegou na parede',REP
C        idumar5=z(j)
C        call rlea2(z(j),1,idumar5)
C        GOTO 5
C
C      ENDIF
C*****
C      CASO EXISTA UM POSSIVEL CRUZAMENTO ANTES DE CHEGAR A PAREDE,
C      EH GERADA UMA NOVA CAMINHADA
C
C      if((gda1(j).eq.0).and.(gdb1(j).eq.0).and.(gdc1(j).eq.0)
C        * .and.(gdd1(j).eq.0).and.(x(j).lt.50))then
C
C        CRZ(ii)=1
C        idumar5=z(j)
C        call rlea2(z(j),1,idumar5)
C        GOTO 5
C
C      endif
C*****
C      write(11,*) j,x(j),y(j),z(j)
C*****
C      CALCULO DA ENTROPIA DE SHANON
C
C      if(z(j).lt.lp1) then
C        E1(j)=(-1)*prd*log(prd)
C        E2(j)=(-1)*(((prd)**2)*log(prd))
C      endif
C
C      if(z(j).ge.lp1.and.z(j).lt.lp2) then
C        E1(j)=(-1)*pre*log(pre)
C        E2(j)=(-1)*(((pre)**2)*log(pre))
C      endif
C
C      if(z(j).ge.lp2.and.z(j).lt.lp3) then
C        E1(j)=(-1)*prc*log(prc)
C        E2(j)=(-1)*(((prc)**2)*log(prc))
C      endif
C
C      if(z(j).ge.lp3.and.z(j).lt.lp4) then
C        E1(j)=(-1)*prb*log(prb)
C        E2(j)=(-1)*(((prb)**2)*log(prb))
C      endif
C*****
C      ET(0)=0.
C      ET(j)=(E1(j)+ET(j-1))
C*****
C      SE FOI ALCANCADA A PAREDE
C
C      if((x(j).ge.50))goto 200
C
C*****
C      else
C        CRZ(ii)=1
C        idumar5=z(j)
C        call rlea2(z(j),1,idumar5)
C        GOTO 5
C
C      endif
C*****
150 continue
C

```

```

200 close(unit=11)
   CRZT(0)=0
   CRZT(ii)=CRZT(ii-1)+CRZ(ii)
C*****
C  CALCULO DOS VALORES MAXIMOS E MINIMOS
C*****
C  CALCULO DO YMAX
C
   ADR=(j/10)
   DO 240 Ial1=1, (iNNa1+1)
     Jal1=(Ial1-1)*(iNNa2)
C
       DO 220 iia=j+1,6000
         y(iia)=0
220   CONTINUE
C
     MMy1(Ial1)=MAX(y(1+Jal1),y(2+Jal1),y(3+Jal1),y(4+Jal1),
       *           y(5+Jal1),y(6+Jal1),y(7+Jal1),
       *           y(8+Jal1),y(9+Jal1),y(10+Jal1))
240 CONTINUE
C
     DO 280 Ib11=1, (iNNb1+1)
       Jb11=(Ib11-1)*(iNNb2)
C
         DO 260 iib=(ADR+2),600
           MMy1(1+iib)=0
260   CONTINUE
C
       MMy2(Ib11)=MAX(MMy1(1+Jb11),MMy1(2+Jb11),MMy1(3+Jb11),
         *           MMy1(4+Jb11),MMy1(5+Jb11),MMy1(6+Jb11),
         *           MMy1(7+Jb11),MMy1(8+Jb11),MMy1(9+Jb11),
         *           MMy1(10+Jb11),MMy1(11+Jb11),MMy1(12+Jb11),
         *           MMy1(13+Jb11),MMy1(14+Jb11),MMy1(15+Jb11),
         *           MMy1(16+Jb11),MMy1(17+Jb11),MMy1(18+Jb11),
         *           MMy1(19+Jb11),MMy1(20+Jb11))
280 CONTINUE
C
       dyMax(ii)=MAX(MMy2(1),MMy2(2),MMy2(3),MMy2(4),MMy2(5),
         *           MMy2(6),MMy2(7),MMy2(8),MMy2(9),MMy2(10),
         *           MMy2(11),MMy2(12),MMy2(13),MMy2(14),MMy2(15),
         *           MMy2(16),MMy2(17),MMy2(18),MMy2(19),MMy2(20),
         *           MMy2(21),MMy2(22),MMy2(23),MMy2(24),MMy2(25),
         *           MMy2(26),MMy2(27),MMy2(28),MMy2(29),MMy2(30))
C*****
C  CALCULO DO YMIN
C
   ADR=(j/10)
   DO 320 Ial1=1, (iNNa1+1)
     Jal1=(Ial1-1)*(iNNa2)
C
       DO 300 iia=j+1,6000
         y(iia)=0
300   CONTINUE
C
     MMy3(Ial1)=MIN(y(1+Jal1),y(2+Jal1),y(3+Jal1),y(4+Jal1),
       *           y(5+Jal1),y(6+Jal1),y(7+Jal1),y(8+Jal1),
       *           y(9+Jal1),y(10+Jal1))
320 CONTINUE
C
     DO 360 Ib11=1, (iNNb1+1)
       Jb11=(Ib11-1)*(iNNb2)
C
         DO 340 iia=(ADR+2),600
           MMy3(1+iia)=0
340   CONTINUE
C
       MMy4(Ib11)=MIN(MMy3(1+Jb11),MMy3(2+Jb11),MMy3(3+Jb11),
         *           MMy3(4+Jb11),MMy3(5+Jb11),MMy3(6+Jb11),
         *           MMy3(7+Jb11),MMy3(8+Jb11),MMy3(9+Jb11),
         *           MMy3(10+Jb11),MMy3(11+Jb11),MMy3(12+Jb11),
         *           MMy3(13+Jb11),MMy3(14+Jb11),MMy3(15+Jb11),
         *           MMy3(16+Jb11),MMy3(17+Jb11),MMy3(18+Jb11),
         *           MMy3(19+Jb11),MMy3(20+Jb11))
360 CONTINUE
C
       dyMin(ii)=MIN(MMy4(1),MMy4(2),MMy4(3),MMy4(4),MMy4(5),
         *           MMy4(6),MMy4(7),MMy4(8),MMy4(9),MMy4(10),
         *           MMy4(11),MMy4(12),MMy4(13),MMy4(14),MMy4(15),

```



```

*          MMy4 (16), MMy4 (17), MMy4 (18), MMy4 (19), MMy4 (20),
*          MMy4 (21), MMy4 (22), MMy4 (23), MMy4 (24), MMy4 (25),
*          MMy4 (26), MMy4 (27), MMy4 (28), MMy4 (29), MMy4 (30)
C*****
C  CALCULO DO XMAX
C
  ADR=(j/10)
  DO 400 Ia11=1, (iNNA1+1)
    Ja11=(Ia11-1)*(iNNA2)
C
    DO 380 iia=j+1, 6000
      x(iia)=0
380    CONTINUE
C
    MMx1 (Ia11)=MAX (x (1+Ja11), x (2+Ja11), x (3+Ja11), x (4+Ja11),
*                  x (5+Ja11), x (6+Ja11), x (7+Ja11), x (8+Ja11),
*                  x (9+Ja11), x (10+Ja11))
400  CONTINUE
C
  DO 440 Ib11=1, (iNNb1+1)
    Jb11=(Ib11-1)*(iNNb2)
C
    DO 420 iia=(ADR+2), 600
      MMx1 (1+iia)=0
420    CONTINUE
C
    MMx2 (Ib11)=MAX (MMx1 (1+Jb11), MMx1 (2+Jb11), MMx1 (3+Jb11),
*                  MMx1 (4+Jb11), MMx1 (5+Jb11), MMx1 (6+Jb11),
*                  MMx1 (7+Jb11), MMx1 (8+Jb11), MMx1 (9+Jb11),
*                  MMx1 (10+Jb11), MMx1 (11+Jb11), MMx1 (12+Jb11),
*                  MMx1 (13+Jb11), MMx1 (14+Jb11), MMx1 (15+Jb11),
*                  MMx1 (16+Jb11), MMx1 (17+Jb11), MMx1 (18+Jb11),
*                  MMx1 (19+Jb11), MMx1 (20+Jb11))
440  CONTINUE
C
    dxMax(ii)=MAX (MMx2 (1), MMx2 (2), MMx2 (3), MMx2 (4), MMx2 (5),
*                MMx2 (6), MMx2 (7), MMx2 (8), MMx2 (9), MMx2 (10),
*                MMx2 (11), MMx2 (12), MMx2 (13), MMx2 (14), MMx2 (15),
*                MMx2 (16), MMx2 (17), MMx2 (18), MMx2 (19), MMx2 (20),
*                MMx2 (21), MMx2 (22), MMx2 (23), MMx2 (24), MMx2 (25),
*                MMx2 (26), MMx2 (27), MMx2 (28), MMx2 (29), MMx2 (30))
C*****
C  CALCULO DO XMIN
C
  ADR=(j/10)
  DO 480 Ia11=1, (iNNA1+1)
    Ja11=(Ia11-1)*(iNNA2)
C
    DO 460 iia=j+1, 6000
      x(iia)=0
460    CONTINUE
C
    MMx3 (Ia11)=MIN (x (1+Ja11), x (2+Ja11), x (3+Ja11), x (4+Ja11),
*                  x (5+Ja11), x (6+Ja11), x (7+Ja11), x (8+Ja11),
*                  x (9+Ja11), x (10+Ja11))
480  CONTINUE
C
  DO 500 Ib11=1, (iNNb1+1)
    Jb11=(Ib11-1)*(iNNb2)
C
    DO 520 iia=(ADR+2), 600
      MMx3 (1+iia)=0
520    CONTINUE
C
    MMx4 (Ib11)=MIN (MMx3 (1+Jb11), MMx3 (2+Jb11), MMx3 (3+Jb11),
*                  MMx3 (4+Jb11), MMx3 (5+Jb11), MMx3 (6+Jb11),
*                  MMx3 (7+Jb11), MMx3 (8+Jb11), MMx3 (9+Jb11),
*                  MMx3 (10+Jb11), MMx3 (11+Jb11), MMx3 (12+Jb11),
*                  MMx3 (13+Jb11), MMx3 (14+Jb11), MMx3 (15+Jb11),
*                  MMx3 (16+Jb11), MMx3 (17+Jb11), MMx3 (18+Jb11),
*                  MMx3 (19+Jb11), MMx3 (20+Jb11))
500  CONTINUE
C
    dxMin(ii)=MIN (MMx4 (1), MMx4 (2), MMx4 (3), MMx4 (4), MMx4 (5),
*                MMx4 (6), MMx4 (7), MMx4 (8), MMx4 (9), MMx4 (10),
*                MMx4 (11), MMx4 (12), MMx4 (13), MMx4 (14), MMx4 (15),
*                MMx4 (16), MMx4 (17), MMx4 (18), MMx4 (19), MMx4 (20),
*                MMx4 (21), MMx4 (22), MMx4 (23), MMx4 (24), MMx4 (25),

```

```

* MMx4 (26),MMx4 (27),MMx4 (28),MMx4 (29),MMx4 (30))
C*****
C CALCULO DO TAMANHO DA GRADE
C E DO
C COMPRIMENTO DE CORRELACAO
C
NL(Ii)=(dyMax(Ii)-dyMin(Ii))+1)
NC(Ii)=(dxMax(Ii)-dxMin(Ii))+1)
NPT(Ii)=(NL(Ii))*(NC(Ii))
NPV(Ii)=(j)
Cor(Ii)=(NPV(Ii)/NPT(Ii))
C
C Somatorio da Funcao Correlacao de Cada Caminhada
Cor1(0)=0.
Cor1(ii)=Cor(Ii)+Cor1(Ii-1)
C*****
idumal=z(j-1)
C*****
C (ii)=numero total de caminhadas
C (j)=numero de passos da caminhada
C*****
C SOBRE O NUMERO DE PASSOS NAS CAMINHADAS
C
C Somatorio do Numero de Passos
u3(0)=0
u3(ii)=(j)+u3(ii-1)
C
C Media(1) do Numero de Passos
u4(ii)=(u3(ii)/ii)
C*****
C SOBRE O RAO DA CAMINHADA
C
C Raio Quadrado da Caminhada
r1(ii)=((x(j)-xr)**2)+(y(j)-yr)**2)
C
C Raio da Caminhada
r2(ii)=sqrt(r1(ii))
C
C Somatorio dos Valores do Raio
r3(0)=0
r3(ii)=r2(ii)+r3(ii-1)
C
C Media(1) dos Valores do Raio
r4(ii)=(r3(ii)/ii)
C*****
C SOBRE OS VALORES DE "X"
C
C Somatorio dos Valores de x
v3(0)=0
v3(ii)=x(j)+v3(ii-1)
C
C Media dos Valores de x
v4(ii)=(v3(ii)/ii)
C*****
C SOBRE OS VALORES DE "Y"
C
C Somatorio dos Valores de y
t3(0)=0
t3(ii)=y(j)+t3(ii-1)
C
C Media dos valores de y
t4(ii)=(t3(ii)/ii)
C*****
C SOBRE A DIMENSAO FRACTAL
C
C Dimensao Fractal(1)-Calculada pelo log. do no. de passos
dividido pelo log. do raio quadrado
d1(ii)=(log(j)/log(r1(ii)))
C
C Dimensao Fractal(2)-Calculada pelo log do no. de passos
divido pelo log do raio
d2(ii)=(log(j)/log(r2(ii)))
C*****
write(57,*)ii,j,x(j),y(j),REP
C
C ESCRIVE DADOS PARA: (F.CORRELACAO) vs (RAIO DE GIRACAO)
write(59,*)ii,j,Cor(ii),r1(ii),r2(ii),ET(j)
C*****

```

```
600 continue
C*****
C  FECHAMENTO DOS ARQUIVOS
  close(57)
  close(59)
C*****
650      stop
      end
```