

RAFAEL MYNSSEM BRUM

Propriedades termodinâmicas de um  
polímero fixado na superfície de uma rede de  
Bethe semi-infinita

ORIENTADOR: JÜRGEN F. STILCK



**INSTITUTO DE FÍSICA**  

---

**Universidade Federal Fluminense**

Niterói-RJ

2014

RAFAEL MYNSSEM BRUM

Propriedades termodinâmicas de um  
polímero fixado na superfície de uma rede de  
Bethe semi-infinita

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Física da  
Universidade Federal Fluminense - UFF  
para obtenção do título de mestre  
em Física.

Aprovada em agosto de 2014.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck

UFF

---

Prof. Dr. Nuno Miguel Melo Crokidakis Peregrino

UFF

---

Prof. Dr. Tiago José de Oliveira

UFV

Niterói-RJ

2014

B893 Brum, Rafael Mynssem  
Propriedades termodinâmicas de um polímero fixado na  
superfície de uma rede de Bethe semi-infinita / Rafael  
Mynssem Brum ; orientador: Jürgen Fritz Stilck -- Niterói,  
2014.  
89 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense,  
Instituto de Física, 2014.  
Bibliografia: p. 89.

1.TERMODINÂMICA. 2.MECÂNICA ESTATÍSTICA. 3.POLÍMEROS.  
4.REDE DE BETHE. 5.TRANSIÇÕES DE FASE. I. Stilck, Jürgen  
Fritz, Orientador. II.Universidade Federal Fluminense.  
Instituto de Física, Instituição responsável. III.Título.

CDD 530.4

# *Agradecimentos*

Novamente me encontro em uma situação complicada: Agradecer à aqueles que de uma forma ou de outra, usual ou não, me ajudaram para que este trabalho fosse concluído. E novamente vou pedir desculpas pois é obvio que vou esquecer de mencionar alguma pessoa, mas apenas irei me esquecer de mencionar, porém, de forma alguma essa pessoa será esquecida.

Quero começar a agradecer a minha família pelo apoio nas situações demasiadamente complicadas que me cercaram nesses últimos tempos, tão complicadas, mas tão complicadas que nem mais me aventuro a pensar sobre elas. Ainda em relação a minha família, quero agradecer especialmente a minha mãe e ao meu irmão pois ainda que eu não merecesse, seguraram minhas mãos quando fiquei sem apoio e prester a cair. Me pesa o coração deixar este agradecimento de forma explicita. Quero agradecer ao meu avô José Paulo Mynssem por ter sido um pai para mim desde que eu era muito, muito novo. Obrigado por toda a aprendizagem, obrigado por ter sido um exemplo de coragem e honestidade inabaláveis e obrigado por tudo, tudo mesmo. Eu lamento somente por não ter tido tempo de me apresentar como mestre para ele.

Farei um agradecimento diferenciado aos meus amigos em relação ao meu último trabalho, pois não agradecerei pela influência acadêmica mas sim a ajuda inestimável, indescritível e fundamental que a mim foi prestada no momento mais complicado que vivi. Então meus sinceros agradecimentos à: Gabriela Cravo e Canela, Joerg Factorine, Beatriz Cruz, Thiago Coelho, Larissa Cabral, Renan Oliveira, Alfredo Antunes Junior, Rosemberg Brasileiro, Jorge Pinheiro e Marllon de Paiva.

Eu não explicarei em escrita, mas gostaria também de agradecer do fundo do meu coração a Maria Raquel Ferreira Pinheiro, sei que ela entenderá que não preciso de palavras para tal.

Este é um agradecimento feito meio que de última hora, na verdade feito por último pois ele me veio tão de repente como a pessoa que quero agradecer apareceu em minha vida. Quero agradecer a Ana Beatriz Rodrigues da Silveira Lima por tantos motivos que até o fato de serem muitos os torna clichê, mas devo evidenciar a forma nova de me

mostrar as coisas da vida, ter despertado um lado espontâneo meu quase em coma e de ter feito através de seu sorriso, me fazer sorrir novamente.

Não haveria justiça nestas páginas se eu não agradecesse a Fernanda Ferreira Caetano e Valéria Vanda Azevedo de Lima da coordenação de Pós-Graduação do Instituto de Física da UFF por sempre estarem altamente dispostas a ajudar este físico perdido e atrapalhado com seus bons humores gratuitos e preciosos ao me explicarem muitas vezes a mesma coisa.

Agradeço a cada funcionário da biblioteca do instituto, pois sempre fui extremamente não só bem atendido como bem recebido, sempre pude contar com vistas grossas quanto aos meus atrasos e sempre com muito bom humor fui ajudado e auxiliado quando meus conhecimentos a cerca da localização dos locais de certas obras eram errôneos.

Também é necessário agradecer a CAPES pela apoio financeiro que me propiciou manter-me focado em minha pesquisa e por consequência, na elaboração desta dissertação.

Por último, quero agradecer novamente ao meu orientador Jürgen Fritz Stilck pela forma única como fui ensinado e motivado a estudar esta área que até então era nova para mim e que se tornou extremamente agradável.

“Um homem vai ao médico, diz que está deprimido. Diz que a vida parece dura e cruel. Conta que se sente só num mundo ameaçador onde o que se anuncia é vago e incerto.

O médico diz: "O tratamento é simples. O grande palhaço Pagliacci está na cidade, assista ao espetáculo. Isso deve animá-lo."

O homem se desfaz em lágrimas. E diz:

"Mas, doutor... Eu sou o Pagliacci."

Boa piada. Todo mundo ri. Rufam os tambores. Desce o pano. ”

Rorschach-Watchman

## *Lista de Figuras*

1	Exemplos de algumas estruturas poliméricas de grande interesse tecnológico devido a suas aplicações. . . . .	p. 20
2	Reação de adição formadora do polietileno. . . . .	p. 20
3	Reação de condensação formadora do amido. . . . .	p. 21
4	Formação da substância buna-S através de uma reação de adição com eritreno e estireno. . . . .	p. 21
5	Formação da substância baquelita através em uma reação de condensação com metanal, fenol e liberação de água. . . . .	p. 21
6	Imagem do artigo original Pressure patches for membranes: The induced pinch of a grafted polymer [4] que mostra a deformação em forma de cúspide de uma membrana devido à pressão de um polímero preso à ela. . . . .	p. 23
7	Exemplos de redes ordenadas na seguinte ordem: rede quadrada, rede cúbica e rede hexagonal. . . . .	p. 26
8	Exemplo de possíveis escolhas para a célula unitária da rede oblíqua bidimensional [5]. . . . .	p. 27
9	a) Rede 4-8 formada por quadrados e octógonos. b) Célula unitária em que cada um dos 4 sítios que formam os quadrados da rede 4-8 são substituídos por apenas um sítio formando a usual rede quadrada. . . . .	p. 27
10	Segundo passo da formação da rede Migdal-Kadanoff. Cada aresta gera um losango em uma nova geração [6]. . . . .	p. 28
11	Exemplo da representação contínua de um polímero (quadro à esquerda) e da representação discreta do mesmo em uma rede quadrada (quadro à direita) [8]. . . . .	p. 29

12	Exemplo de caminhadas aleatórias auto-excludentes de até 9 passos dentro da rede quadrada semi-infinita (limitação inferior). O marco $X$ indica onde o polímero está fixo, ou seja, a partir de onde a caminhada se inicia.	p. 30
13	Seis primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação $q = 4$ .	p. 31
14	4 primeiros grupos de sítios criados nos 4 primeiros passos dentro da rede quadrada. Ordem de criação: sítios representados pelas bolas pretas, sítios representados pelas bolas brancas, sítios representados pelos quadrados e, por último, os sítios representados pelos triângulos.	p. 33
15	Imagem da lápide do físico Ludwig Eduard Boltzmann com sua famosa equação para a entropia gravada.	p. 36
16	Exemplos de possíveis configurações para 4 partículas: $p_1, p_2, p_3$ e $p_4$ que possuem energia total $E_0 = 2E_1 + E_2 + E_3$ .	p. 37
17	Gráfico da média temporal da pressão exercida por algumas partículas de um gás sobre a superfície do recipiente que o comporta com um zoom mostrando os valores reais em cada instante de tempo averiguado.	p. 38
18	Sistemas $S_1$ e $S_2$ isolados do meio ambiente e separados entre si por uma parede fixa, impermeável e adiabática.	p. 38
19	Reservatório térmico à temperatura $T$ em contato com um sistema através de uma parede impermeável e fixa (em negrito).	p. 43
20	Exemplos de micro-estados possíveis na rede semi-infinita com $n = 4$ .	p. 47
21	Seis primeiras gerações da árvore de Cayley semi-infinita com número de coordenação $q = 4$ .	p. 47
22	Seis primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação $q = 4$ sem sua parte central (indicado pela linha tracejada).	p. 48
23	Seis primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação $q = 4$ no plano semi-infinito sem sua parte central (indicado pela linha tracejada).	p. 48
24	Representação da árvore de Cayley no plano semi-infinito dividida em: parte superior, inferior e central	p. 49
25	Imagem do ramo superior da árvore de Cayley no plano semi-infinito.	p. 50

26	Imagem do ramo superior com exclusão de vértice em $r = 2$ (o retângulo rachurado indica onde se encontra o vértice excluído). . . . .	p. 50
27	Comparação entre as expressões para a pressão adimensional em função da distância à origem no limite assintótico $n \rightarrow \infty$ obtidas para o modelo na rede de Bethe e o modelo na rede quadrada. . . . .	p. 52
28	Representação da árvore de Cayley com número de coordenação $q = 4$ até um passo $n = 6$ contendo um vértice excluído em $r = 2$ (O retângulo rachurado indica onde se encontra o vértice excluído). . . . .	p. 55
29	Transição de fase caracterizada por a) um maior conjunto de configurações possíveis na superfície em $T < T_t$ para b) uma maior concentração de configurações possíveis fora da mesma para $T \geq T_t$ . . . . .	p. 58
30	Função densidade de monômeros sobre a superfície em função da temperatura $n(T)$ . A descontinuidade da mesma em $T = T_t$ evidencia o fenômeno de adsorção do polímero na parede. . . . .	p. 59
31	Gráfico $\phi$ x $\tau$ obtido através da expressão 4.59. . . . .	p. 63
32	(a) Gráfico de $\pi$ x $r$ para $\tau = \frac{1}{\ln 2} > \frac{1}{\ln 3}$ . (b) Gráfico da $\pi$ x $r$ para $\tau \leq \frac{1}{\ln 3}$ . Ambos obtidos pela expressão 4.58. . . . .	p. 63
33	Gráfico $\sigma$ x $\tau$ obtido através da expressão 4.60. . . . .	p. 64
34	Gráfico $v$ x $\tau$ obtido através da expressão 4.61. . . . .	p. 64
35	Representação das duas primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação $q = 6$ . . . . .	p. 67
36	Exemplo de representação da superfície limitadora da rede de Bethe com $q = 6$ através também de uma rede de Bethe, porém, com $q = 4$ ( $q' = q - 2$ ). p. 67	p. 67
37	Representação das duas primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação $q = 6$ sem levarmos em conta a superfície de simetria. . . . .	p. 68
38	Representação das duas primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação $q = 6$ sem levarmos em conta a superfície de simetria e os ramos inferiores. . . . .	p. 68
39	Duas primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação $q = 6$ no plano semi-infinito. . . . .	p. 69

40	Duas primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação $q = 6$ no plano semi-infinito com um vértice excluído em $r = 1$ em um dos ramos da superfície. . . . .	p. 70
41	Exemplo do ramo sendo isolado onde será excluído o vértice. . . . .	p. 71
42	Gráfico $\phi$ x $q$ com $\tau = 1$ , obtido pela equação 5.49. . . . .	p. 79
43	Gráfico $\sigma$ x $q$ , obtido pela equação 5.50. . . . .	p. 80
44	Gráfico $v$ x $q$ , obtido pela equação 5.51 . . . . .	p. 80
45	Gráfico da temperatura adimensional de transição $\tau_t = \frac{T_t k_B}{ e }$ pelo número de coordenação $q = 4, 8, \dots, 14$ , obtido pela equação 5.48. . . . .	p. 82
46	Gráfico de $\pi$ x $r$ para $q = 6, 8, 10, 12$ no regime de temperaturas $T \leq T_t$ . Nota-se que a pressão adimensional decresce conforme aumentamos o valor de $q$ . . . . .	p. 82
47	Uma parte da rede quadrada com 4 circunferências englobando (e passando) os 4 primeiros grupos de sítios criados a cada passo $n$ (e os de pasos anteriores). . . . .	p. 88

## *Lista de Tabelas*

1	Resumo das funções de partição encontradas no capítulo para $q = 4$ . . .	p.65
2	Função de partição $Z(n, q, \omega)$ para valores arbitrários de $n$ . . . . .	p.73
3	Resumo das funções de partição encontradas no capítulo para $q$ arbitrário.	p.81
4	Tamanho dos raios das 4 primeiras circunferências concêntricas dentro da rede quadrada. . . . .	p.87

# *Sumário*

<b>Resumo</b>	p. 15
<b>Abstract</b>	p. 16
<b>1 Descrição dos capítulos</b>	p. 17
<b>2 Introdução</b>	p. 19
2.1 Visão geral sobre polímeros . . . . .	p. 19
2.1.1 O que são? . . . . .	p. 19
2.1.2 Estruturas e formações poliméricas . . . . .	p. 19
2.1.3 Algumas características e dificuldades . . . . .	p. 21
2.2 Artigo e trabalho motivador, algumas considerações . . . . .	p. 22
2.3 Interesse biológico . . . . .	p. 23
<b>3 Base teórica preliminar</b>	p. 25
3.1 Redes . . . . .	p. 25
3.1.1 Rede de Bravais . . . . .	p. 25
3.1.2 Redes hierárquicas . . . . .	p. 28
3.1.3 Definição do modelo . . . . .	p. 28
3.1.4 Árvore de Cayley . . . . .	p. 31
3.1.5 Rede de Bethe . . . . .	p. 32
3.1.6 Notações importantes . . . . .	p. 32
3.1.7 Dimensionalidade da Árvore de Cayley . . . . .	p. 32

3.2	Mecânica estatística e Termodinâmica . . . . .	p. 34
3.2.1	Contexto histórico . . . . .	p. 34
3.2.2	Mecânica estatística e Termodinâmica . . . . .	p. 35
3.2.3	Definições, hipótese ergódica e a teoria dos ensembles estatísticos	p. 36
3.2.4	Ensemble Microcanônico . . . . .	p. 38
3.2.4.1	Conexão com a termodinâmica . . . . .	p. 40
3.2.5	Ensemble Canônico . . . . .	p. 40
3.2.5.1	Conexão com a termodinâmica . . . . .	p. 42
3.3	Pressão exercida por um polímero fixado à uma superfície . . . . .	p. 43
<b>4</b>	<b>Caso específico - número de coordenação <math>q = 4</math></b>	p. 46
4.1	Introdução ao modelo . . . . .	p. 46
4.1.1	Cálculo do número de configurações $c_{n,4}^{(1)}$ (sem exclusão de vértice)	p. 46
4.1.2	Contagem do número de cadeias na superfície semi-infinita com exclusão de vértice $c_{n,4}^{(1)}(r)$ . . . . .	p. 49
4.2	Resultados para o modelo atômico . . . . .	p. 51
4.2.1	Função de partição $Z(n)$ . . . . .	p. 51
4.2.2	Cálculo da pressão para o modelo atômico . . . . .	p. 51
4.3	Generalização do modelo para incluir interação atrativa entre os monômeros e a superfície . . . . .	p. 53
4.3.1	Cálculo de $Z(n, \omega, r)$ (com exclusão de vértice) . . . . .	p. 54
4.4	Resultados para o modelo generalizado . . . . .	p. 56
4.4.1	Cálculo da energia livre de Helmholtz . . . . .	p. 56
4.4.2	Cálculo da entropia . . . . .	p. 58
4.4.3	Cálculo da energia interna . . . . .	p. 59
4.4.4	Cálculo da pressão exercida . . . . .	p. 59
4.4.5	Força exercida sobre o polímero pela superfície . . . . .	p. 62

4.4.6	Gráficos associados . . . . .	p. 65
4.5	Resumo das expressões encontradas para a função de partição . . . . .	p. 65
<b>5</b>	<b>Caso geral - número de coordenação <math>q</math> arbitrário</b>	<b>p. 66</b>
5.1	Introdução ao modelo . . . . .	p. 66
5.2	Modelo atômico . . . . .	p. 66
5.2.1	Cálculo do número de configurações $c_{n,q}^{(1)}$ (sem exclusão de vértice)	p. 66
5.2.2	Cálculo do número de configurações $c_{q,n}^{(1)}(r)$ (com exclusão de vértice) . . . . .	p. 69
5.2.3	Cálculo da pressão exercida . . . . .	p. 71
5.3	Generalização do modelo para incluir interação atrativa entre os monômeros e a superfície . . . . .	p. 72
5.3.1	Cálculo de $Z(n, q, \omega)$ (sem exclusão de vértice) . . . . .	p. 72
5.3.2	Cálculo de $Z(q, n, \omega, r)$ (com exclusão de vértice) . . . . .	p. 74
5.4	Resultados do modelo generalizado . . . . .	p. 75
5.4.1	Cálculo da energia livre de Helmholtz . . . . .	p. 75
5.4.2	Cálculo da entropia . . . . .	p. 76
5.4.3	Cálculo da energia interna . . . . .	p. 77
5.4.4	Cálculo da pressão exercida . . . . .	p. 77
5.4.5	Gráficos associados . . . . .	p. 78
5.5	Resumo das expressões encontradas para a função de partição . . . . .	p. 81
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>p. 83</b>
	<b>Apêndice A – Cálculo da fração de sítios na superfície da árvore de Cayley e da rede quadrada</b>	<b>p. 85</b>
	<b>Apêndice B – Dimensão de uma rede hiper-cúbica</b>	<b>p. 87</b>
	<b>Referências</b>	<b>p. 89</b>

## *Resumo*

O presente trabalho tem por finalidade descrever as propriedades termodinâmicas de um polímero em uma rede de Bethe de número de coordenação arbitrário  $q$  limitado por uma superfície na qual está fixado o monômero inicial da cadeia polimérica. Para isso, consideramos o problema de um ponto de vista combinatório de maneira a obter sua função de partição canônica e através dela (como método clássico da mecânica estatística) encontrarmos as grandezas termodinâmicas de interesse tais como a energia livre de Helmholtz, entropia, energia interna, pressão e etc. Realizamos nosso estudo inicialmente no caso atérmico e posteriormente consideramos uma interação atrativa entre os monômeros e a superfície. Também analisamos, no final de cada caso estudado (específico para  $q = 4$  e geral para qualquer  $q$ ), a transição de fase associada à adsorção do polímero na parede e seus efeitos na pressão. Notamos que a pressão, em geral, apresenta um decaimento exponencial com a distância em que o polímero está fixado.

**Palavras chave:** Termodinâmica, Mecânica estatística, Polímeros, Rede de Bethe, Transições de fase.

# *Abstract*

This work describes the thermodynamic properties of a polymer on a Bethe lattice of arbitrary coordination number  $q$  which is limited by a surface on which the initial monomer of the polymer is fixed. For this purpose, we consider the problem from a combinatorial point of view in order to obtain the canonical partition function and, using classical methods of statistical mechanics, the thermodynamic quantities of interest, such as the Helmholtz free energy, entropy, internal energy, pressure, and so on. Initially we study the athermal case, and afterwards we include attractive interactions between the surface and the chain. We also, at the end of each case studied ( $q = 4$  and general value of  $q$ ), analyze the adsorption transition of the polymer to the surface and its effects on the pressure. We notice that the pressure, in general, shows an exponential decay with the distance to the grafting point.

**Keywords:** Thermodynamics, Statistical mechanics, polymers, Bethe lattice, phase transitions.

# 1 *Descrição dos capítulos*

Para colaborar com a didática desta dissertação, apresentaremos a seguir uma síntese dos conteúdos abordados em cada capítulo. Isto nos propiciará uma melhor compreensão dos assuntos aqui tratados e da nossa metodologia.

O capítulo 2 apresenta primeiramente uma introdução aos métodos de estudo de polímeros e sua definição, passando posteriormente para sua aplicabilidade em contextos de importância biológica, que, de fato, deu origem e motivação a esta dissertação e, finalmente, uma revisão dos trabalhos sobre pressão exercida por polímeros em superfícies que serviu como nossa base.

No capítulo 3 são abordados os conceitos necessários e fundamentais para a compreensão do trabalho em si. Começamos pela definição de rede através de grafos, falamos de forma sucinta sobre as redes de Bravais e redes hierárquicas (onde falaremos sobre a árvore de Cayley e a rede de Bethe). Posteriormente faremos uma discussão sobre mecânica estatística e como esta se relaciona com a termodinâmica.

O trabalho abordado nesta dissertação se inicia realmente no capítulo 4 onde começamos a estudar as propriedades termodinâmicas de um polímero fixo à uma superfície, em uma rede de Bethe semi-infinita com número de coordenação  $q = 4$ . Iniciamos com a determinação das funções de partição no ensemble canônico deste sistema considerando-o a princípio atômico (os monômeros não possuem energia de atração ou repulsão em si nem com a superfície) e posteriormente considerando que os monômeros que estiverem sobre a superfície limitadora possuem uma energia atrativa com a mesma dada por  $\epsilon$  ( $\epsilon < 0$ ). Neste caso, estudamos também a transição de adsorção da cadeia polimérica na parede, a temperaturas suficientemente baixas.

O capítulo 5 apresenta resultados similares aos mostrados no capítulo 4, porém, a rede de Bethe utilizada possui número de coordenação  $q$ , onde  $q$  pode ser qualquer número par maior que 2, ou seja, generalizamos a solução do modelo. Com isso obtemos também expressões termodinâmicas análogas às encontradas anteriormente e resultados globais

independentes de  $q$  como o calor latente da transição de adsorção do polímero, também estudada.

Os resultados encontrados nos capítulos 4 e 5 por sua vez são apresentados e discutidos de forma mais resumida no capítulo 6, onde é feita a conclusão do trabalho. Além disso, algumas limitações de nosso modelo são discutidas.

## 2 *Introdução*

### 2.1 Visão geral sobre polímeros

#### 2.1.1 O que são?

Entende-se por polímero, macromoléculas constituídas por unidades estruturais que se repetem sucessivamente, arranjadas como uma cadeia [2]. Estas estruturas básicas são chamadas de monômeros, assim, mesmo que uma cadeia polimérica seja extremamente longa, ela pode ser melhor entendida e possivelmente mais facilmente estudada simplesmente analisando seu(s) monômero(s) principal(ais) e a forma como ele(s) se repete(m). Ou seja, existe uma simplificação através deste reducionismo.

O estudo de polímeros tem estado em grande destaque nos meios científicos devido à sua alta gama de utilizações nos mais variados campos: biologia, química, medicina além de várias aplicações na indústria. Afinal, vivemos na chamada "idade do plástico".

Na figura 1, apresentamos uma pequena lista de polímeros de grande interesse devido às suas aplicações tecnológicas [3].

#### 2.1.2 Estruturas e formações poliméricas

Comentamos acima como o fato de um polímero ser formado pela repetição de unidades fundamentais chamadas monômeros fornece uma simplificação no seu estudo.

Podemos classificar os polímeros através da maneira como são formados: polímeros de adição, condensação e copolímeros.

- Polímeros de adição: São os polímeros formados por um único tipo de monômero, através de uma reação de adição. Como exemplo, temos o polietileno da figura 2.

- Polímeros de condensação: São os originados também por um único monômero como os de adição, porém a reação que os forma libera outra molécula no processo, geralmente

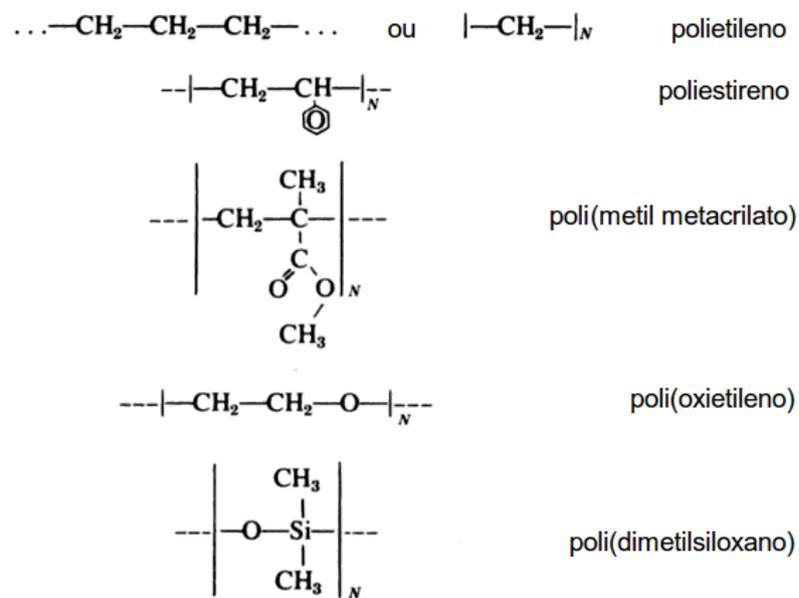


Figura 1: Exemplos de algumas estruturas poliméricas de grande interesse tecnológico devido a suas aplicações.

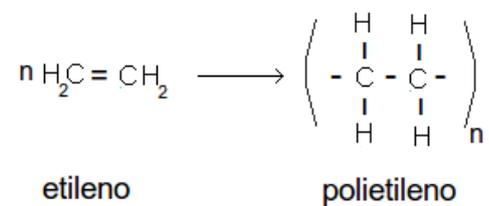


Figura 2: Reação de adição formadora do polietileno.

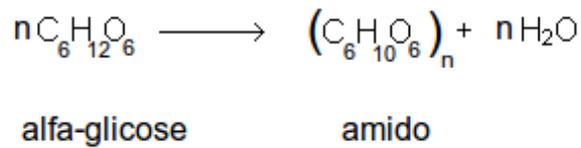


Figura 3: Reação de condensação formadora do amido.

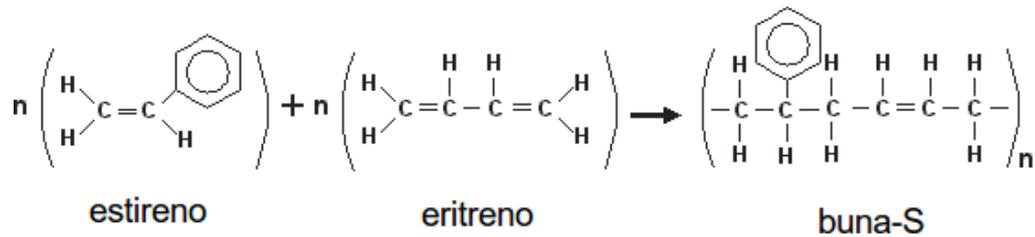


Figura 4: Formação da substância buna-S através de uma reação de adição com eritreno e estireno.

a água (figura 3).

- Copolímeros: São formados por mais de um tipo de monômero através de reações de adição (figura 4) e/ou condensação (figura 5).

### 2.1.3 Algumas características e dificuldades

O número  $N$  de unidades visto acima é com frequência chamado de grau de polimerização e pode ser muito grande. Como exemplos, temos  $N > 10^5$  para o polietileno e por isso, é notável a grandeza da façanha da Química por conseguir fabricar sequências destes tipos de cadeias poliméricas com grau de polimerização tão elevados.

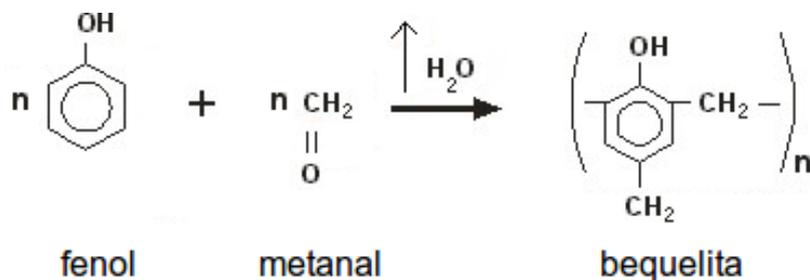


Figura 5: Formação da substância baquelita através em uma reação de condensação com metanal, fenol e liberação de água.

Contudo, existem é claro alguns problemas na síntese destes materiais, alguns dos mais importantes são: a polidispersão e a ramificação.

- **Polidispersão:** A maioria dos esquemas de preparação fornecem cadeias com valores flutuantes de grau de polimerização  $N$ . Porém, é possível utilizar métodos para a minimização da variação de  $N$  ao redor de um valor desejado (precipitação, permeação em gel, cromatografia e etc).

- **Ramificação:** Muitas reações parasitárias que acontecem durante a síntese podem levar a cadeias não perfeitamente lineares, mas que contém por sua vez pontos de ramificação. Temos como exemplo o polietileno industrial.

Em relação à flexibilidade, uma cadeia polimérica pode ser flexível ou semi-flexível. Polímeros semi-flexíveis são aqueles em que é necessária a utilização de energia para sua flexão, enquanto os polímeros flexíveis não o precisam, ou seja, todas as suas configurações possuem a mesma energia o que faz com que qualquer formato do polímero em questão tenham a mesma probabilidade de ser obtido em um determinado instante de tempo.

Precisamos considerar também o meio em que um polímero está imerso. Em nosso trabalho, imaginamos que tanto o polímero quanto a superfície em que o mesmo se encontra afixado estão em um solvente com densidade polimérica baixa e assim, mesmo que outras estruturas poliméricas análogas à que estamos estudando estiverem próximas da nossa, a interação pode ser assumida como sendo desprezível e com isso não precisamos levar em conta as demais cadeias poliméricas. Supomos, também, que a cadeia polimérica esteja em um bom solvente, o que nos permite ignorar as interações de seus monômeros com o mesmo.

## 2.2 Artigo e trabalho motivador, algumas considerações

O trabalho inicial que motivou esta dissertação provém do artigo de T. Bickel, C. Marques e C. Jeppesen [4], em que os mesmos descreveram a maneira com que uma membrana se deforma através da pressão exercida por um polímero nela fixada. Neste artigo, encontra-se a expressão para a cúspide na membrana, ilustrada na figura 6. Como diferença fundamental de nosso trabalho, consideramos a superfície onde o polímero se fixa como rígida e com isso não nos interessamos por uma expressão para a deformação da mesma, como foi obtido por T. Bickel et al [4]. Neste trabalho, utilizaremos uma rede de Bethe semi-infinita para descrever o polímero. A limitação da rede (que advém do fato dela ser semi-infinita) pode ser entendida como a superfície onde o polímero se fixa, desta

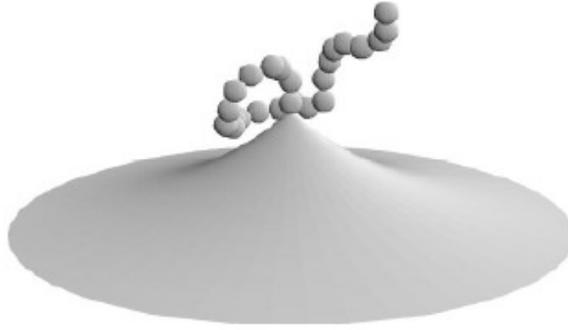


Figura 6: Imagem do artigo original Pressure patches for membranes: The induced pinch of a grafted polymer [4] que mostra a deformação em forma de cúspide de uma membrana devido à pressão de um polímero preso à ela.

forma, re-analisaremos o problema do nosso artigo motivador resolvendo o problema na rede atípica em questão.

O modelo contínuo considerado por Bickel et al [4] foi definido numa rede por Jensen et al [14], que o trataram utilizando técnicas De enumeração exata.

De fato, este trabalho apresentou um importante resultado juntamente com seu engenhoso método de estudos. Porém, a interação entre os monômeros utilizada na abordagem de Bickel et al é da forma de interação massa-mola (chamada de interação gaussiana) e esta característica acarreta em algumas limitações como por exemplo não considerar a condição de volume excluído e estas limitações nos motivaram nesta dissertação.

## 2.3 Interesse biológico

Estudos de características e descrições poliméricas estão profundamente ligados com casos de interesse biológico. Como 3 importantes exemplos podemos citar [9]:

- Ácidos nucleicos: Resultam da repetição de quatro diferentes unidades denominadas nucleotídeos. A sequência linear de quatro nucleotídeos na molécula de DNA (adenina, citosina, guanina e timina que são representadas respectivamente por: A, C, G e T) é a fonte básica da informação genética.
- Polissacarídeos: Podem ser polímeros da glicose, formando amido, celulose ou glicogênio, ou podem também envolver a repetição de outras moléculas para formar polisacarídeos mais complexos.
- Proteínas: São compostos por aproximadamente 20 aminoácidos, presentes em di-

versas proporções, unidos por ligações peptídicas. A ordem em que estes 20 monômeros podem se unir dá origem a um número astronômico de combinações em diferentes moléculas protéicas, determinando não só sua especificidade, mas também sua atividade biológica.

O tema deste trabalho por exemplo é inspirado numa situação de interesse biológico: uma cadeia protéica ligada à membrana que envolve uma célula [4] como é o caso das proteínas periféricas: Associam-se às membranas celulares ligando-as por meio de interações eletrostáticas e pontes de hidrogênio. Temos por exemplo o Citrossomo C que é uma proteína periférica associada a superfície externa da membrana mitocondrial interna.

## 3 *Base teórica preliminar*

Neste capítulo, apresentaremos os conceitos necessários para a compreensão do trabalho.

### 3.1 Redes

A compreensão do conceito de redes é de fundamental importância para o nosso estudo. Antes de definirmos e utilizarmos uma rede, vamos abordar um objeto matemático mais abstrato e que a origina, o grafo.

Um grafo é a união de pontos (sítios) através de caminhos (arestas), a forma como estes sítios e arestas estão conectados define a topologia do grafo.

Quando existe algum tipo de orientação para a estrutura do grafo, ou seja, uma ordem ou lei de formação para a localização dos sítios e arestas, chamamos o grafo em questão de rede. Existem redes ditas ordenadas e complexas, ambas possuem suas áreas de correlação com a natureza e originam estudos demasiadamente ricos, porém, neste trabalho só usaremos redes ordenadas e para tal, serão apresentados alguns exemplos como as redes de Bravais, redes hierárquicas e as árvores.

Como outros exemplos de redes ordenadas (não-complexas), podemos citar as redes quadradas, cúbicas, redes hexagonais e etc (figura 7).

#### 3.1.1 Rede de Bravais

É comum utilizarmos as redes de Bravais para descrevermos a estrutura periódica encontrada por exemplo em arranjos cristalinos [5]. Uma rede de Bravais  $D$ -dimensional pode ser entendida como todos os pontos cujas posições podem ser escritas através do

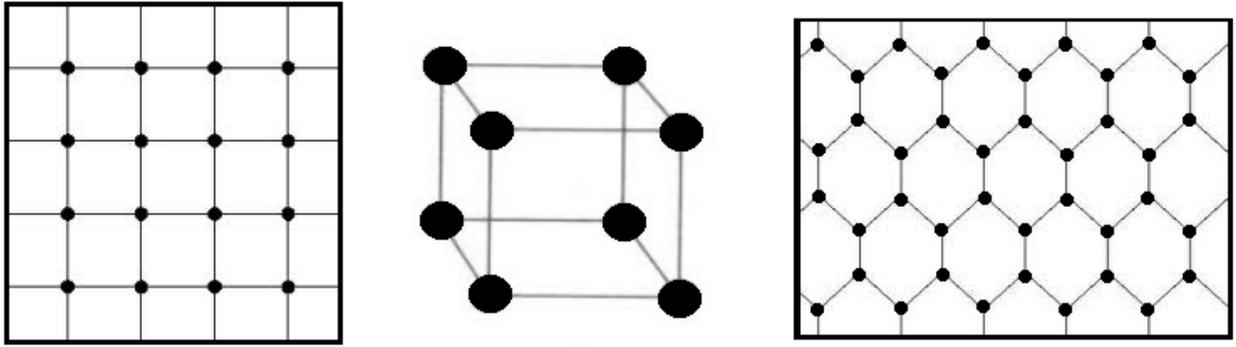


Figura 7: Exemplos de redes ordenadas na seguinte ordem: rede quadrada, rede cúbica e rede hexagonal.

vetor  $\vec{R}$  tal que:

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^D n_i \hat{a}_i, \quad (3.1)$$

onde  $n_i$  é um número real qualquer e  $\hat{a}_i$  um versor tal que  $\hat{a}_i \cdot \hat{a}_{i+1} = 0$  ou seja,  $\hat{a}_1, \hat{a}_2, \dots, \hat{a}_n$  são ortonormais. Como alguns exemplos de redes de Bravais, podemos citar as duas primeiras da figura 7. Por mais que a rede hexagonal seja uma rede regular ela não é uma rede de Bravais, pois em uma rede de Bravais, não apenas o arranjo, mas também a orientação deve parecer igual a partir de qualquer ponto na rede. Uma característica fundamental das redes de Bravais originada de sua definição é a chamada célula unitária, que pode ser entendida como uma pequena subregião da rede que ao ser transladada por todo o espaço replica a rede original (como mostra a figura 8), com isso, podemos estudar todo o comportamento do sistema descrito na rede através do conhecimento da célula unitária.

A construção da célula unitária muitas vezes simplifica a análise de algumas redes, como é o caso da rede 4-8 muitas vezes apelidada de "bathroom tyle" como exemplifica a figura 9. A rede 4-8 é formada por octógonos e quadrados repetidos continuamente. Este tipo de rede não é uma rede Bravais (pode-se concluir isto usando a definição de rede de Bravais acima), porém podemos representar esta rede atípica substituído cada um dos 4 sítios que formam os quadrados por um único sítio, feito isto, obtemos novamente a usual rede quadrada que por sua vez é uma rede de Bravais (podemos por exemplo, representar cada sítio da rede por:  $\vec{R} = n_1 \hat{x} + n_2 \hat{y}$ , onde  $n_1, n_2$  são números inteiros e se estivermos considerando o sistema no plano  $X - Y$ ).

Esta característica extremamente importante é utilizada, por exemplo, ao se estudar o comportamento periódico do potencial ao qual os elétrons em um sólido cristalino estão

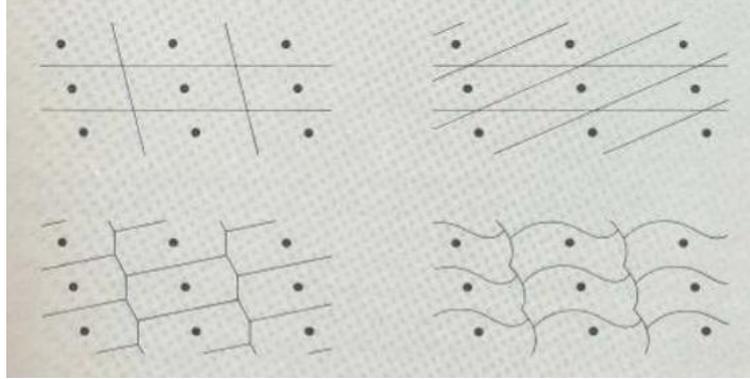


Figura 8: Exemplo de possíveis escolhas para a célula unitária da rede oblíqua bi-dimensional [5].

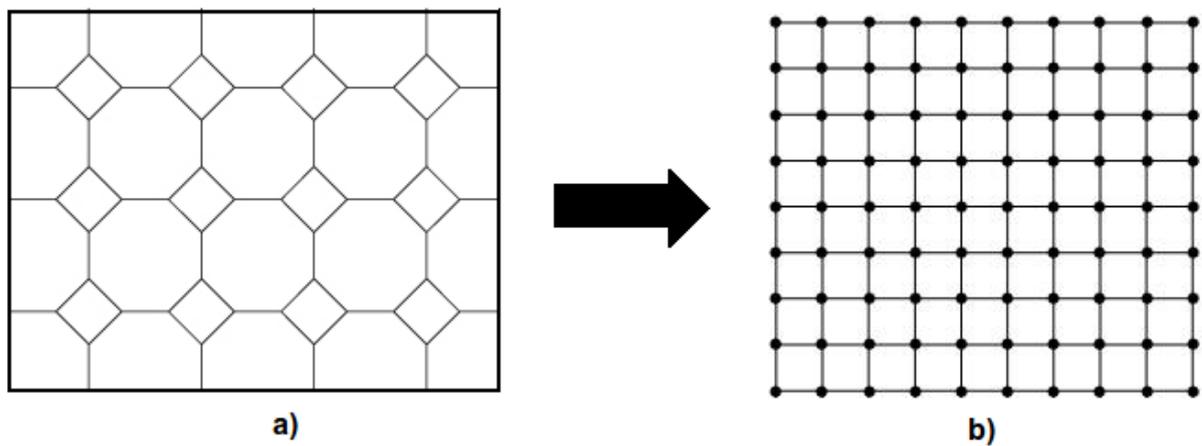


Figura 9: a) Rede 4-8 formada por quadrados e octógonos. b) Célula unitária em que cada um dos 4 sítios que formam os quadrados da rede 4-8 são substituídos por apenas um sítio formando a usual rede quadrada.

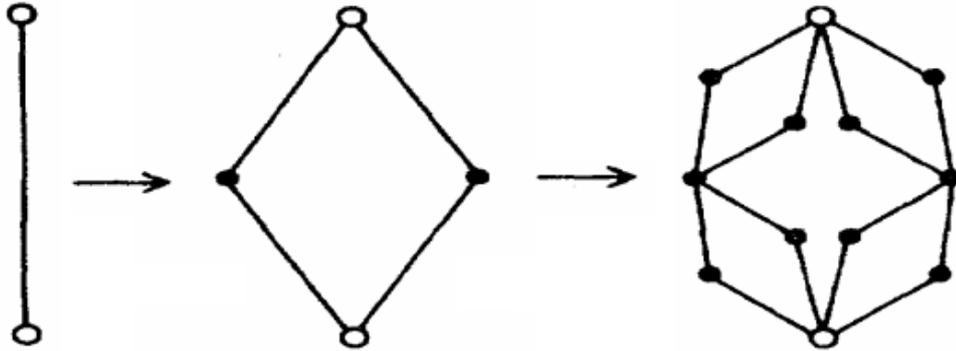


Figura 10: Segundo passo da formação da rede Migdal-Kadanoff. Cada aresta gera um losango em uma nova geração [6].

submetidos (e, por consequência, suas funções de onda) que é garantido através do teorema de Bloch [7].

### 3.1.2 Redes hierárquicas

Uma rede é dita hierárquica quando a criação de novos sítios provém somente de sítios antigos e que, por sua vez, seguem um determinado padrão. Tomemos como exemplo uma rede pouco usual: a rede Migdal-Kadanoff [6]. Como mostra a figura 10, uma aresta que conecta inicialmente dois sítios dá origem a um losango que cria mais 2 sítios em suas outras extremidades, cada nova geração cria outros losangos em cada aresta. A própria árvore de Cayley (e também a rede de Bethe) são exemplos de redes hierárquicas, onde um certo grupo de ramos principais geram outros ramos secundários que por sua vez originam outros (o número de ramos originados vai depender do número de coordenação  $q$  da rede). Note agora como o termo "árvore" faz todo o sentido levando-se em conta a hierarquia que os ramos de uma árvore apresentam.

### 3.1.3 Definição do modelo

Ao estudarmos polímeros, podemos escolher duas maneiras de os representar: De forma contínua ou discreta. Se trabalharmos de forma contínua, representamos o polímero em questão por uma curva que descreva a sua configuração e a parametrizamos, por exemplo com as expressões adequadas de  $x(t)$  e  $y(t)$  se o considerarmos bi-dimensional. Já a forma discreta consiste em inscrevê-lo em uma rede como no exemplo da figura 11.

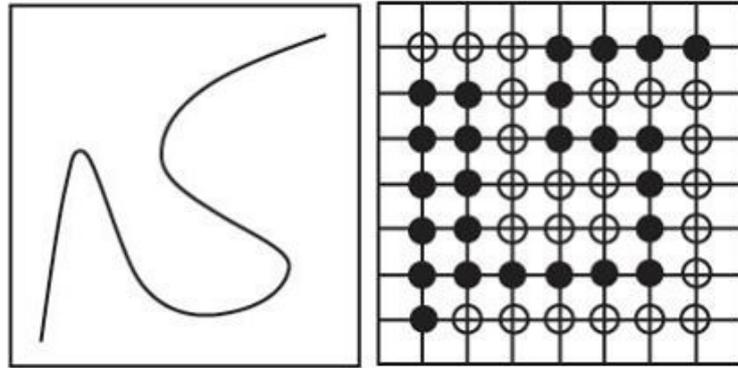


Figura 11: Exemplo da representação contínua de um polímero (quadro à esquerda) e da representação discreta do mesmo em uma rede quadrada (quadro à direita) [8].

Com esta estratégia, fazemos a seguinte aproximação: consideramos que o polímero é a união de sítios (vértices) e caminhos (arestas) de uma rede escolhida apropriadamente. Podemos escolher diferentes tipos de redes para tal.

Depois de escolhida a rede, podemos passar para a próxima fase que seria a de descrever como é a forma dos monômeros ocuparem os sítios, ou seja, a "caminhada" do polímero na rede. Um modelo muito utilizado (inclusive neste trabalho) são os self-avoid-walks, onde, dado um monômero em um sítio qualquer, as possibilidades para a posição do próximo monômero só dependem da posição anterior deste monômero e de todos os outros antes dele. Respeitando o fato de que o próximo monômero não pode ocupar a posição de nenhum anterior, todas as configurações que sobram são possíveis (todas com seus devidos pesos estatísticos dados pelos modelos em questão). Já podemos adiantar que nosso estudo utiliza dois modelos: um caso em que não é levado em conta nenhuma energia de interação atrativa ou repulsiva com uma superfície e outro em que isso é levado em conta.

Neste trabalho iremos utilizar o polímero como sendo descrito de forma discreta e utilizaremos a rede de Bethe (a definiremos em breve) para tal. Então, o polímero seria representado com uma caminhada aleatória auto-excludente dentro da rede.

É válido ressaltar que o estudo de caminhadas aleatórias auto-excludentes em redes bidimensionais e/ou tridimensionais, ou seja, redes mais satisfatórias de um ponto de vista prático ou intuitivo, se tornam extremamente difíceis e de fato suas soluções (quando conseguidas) advêm de modelos aproximados (métodos computacionais para contagem de caminhadas até um certo limite [1]). Nos concentramos neste trabalho em obter expressões analíticas das grandezas desejadas e isto foi possível graças à abordagem na rede de Bethe.

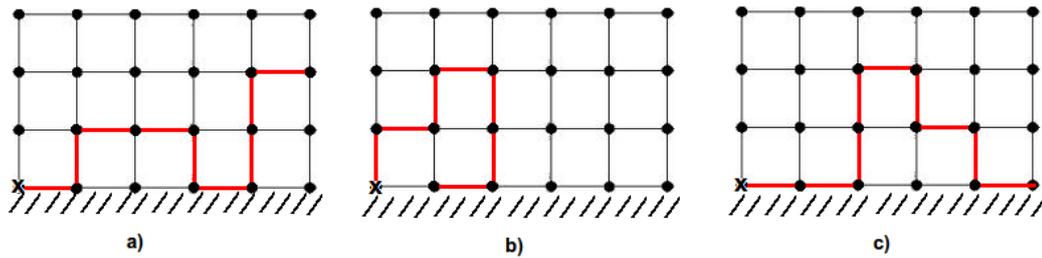


Figura 12: Exemplo de caminhadas aleatórias auto-excludentes de até 9 passos dentro da rede quadrada semi-infinita (limitação inferior). O marco  $X$  indica onde o polímero está fixo, ou seja, a partir de onde a caminhada se inicia.

Iremos demonstrar mais a frente que, em uma rede como a *Árvore de Cayley* ou a rede de Bethe o número de caminhadas possíveis com  $n$  passos é exatamente igual ao número de sítios criados na  $n$ -ésima geração da rede. Esta característica será intensivamente utilizada como estratégia para a resolução do problema. Apenas para caracter informativo, vamos analisar caminhadas aleatórias de até 9 passos na rede quadrada semi-infinita como mostrado pela figura 12.

Nesta figura, perceba que o exemplo da letra b) só possui 7 passos, isso se deve ao fato de que a partir deste sétimo passo, qualquer outro sítio vizinho já possui um monômero e desta forma a caminhada fica presa.

Resumindo estas idéias apresentadas, notamos que as caminhadas aleatórias auto-excludentes na rede de Bethe e em uma rede quadrada diferem da quantidade de memória em que é preciso ter para cada passo: na rede de Bethe, a possibilidade de ocupar um sítio só depende da informação do sítio anterior, quando um novo sítio é ocupado, pode-se esquecer esta informação sem nenhum comprometimento das futuras decisões. Enquanto na rede quadrada, cada passo tomado depende das informações de todos os outros passos tomados anteriormente e que o levaram até aquele sítio em questão, quando um novo sítio é ocupado, mais informação ainda precisa ser armazenada [14] e com isso, um modelo que inclui o limite termodinâmico de um número de caminhadas  $n \rightarrow \infty$  exigiria também capacidade de armazenamento tendendo a infinito. Este tipo de peculiaridade das caminhadas em redes regulares é o que a faz ser tão difícil para se obter uma solução analítica ao modelo estudado.

Na literatura científica, cadeias como as inscritas em uma rede de Bethe são chamadas de markovianas [13] e, por consequência, as sobre uma rede quadrada são chamadas de não-markovianas.

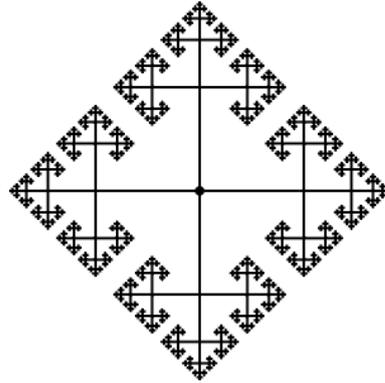


Figura 13: Seis primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação  $q = 4$ .

### 3.1.4 Árvore de Cayley

A árvore de Cayley é uma rede de estrutura hierárquica na qual não há caminhos fechados, ou seja, o crescimento de um de seus ramos não pode voltar de onde ele foi originado. Assim, para o primeiro passo do nosso exemplo da figura 13, tivemos quatro ramos e de cada um destes ramos mais 3 se originaram e não quatro novamente. O número de primeiros vizinhos  $q$  na literatura científica é comumente chamado de número de coordenação da rede.

Uma característica diferencial da árvore de Cayley provém de sua fração de sítios na superfície no limite termodinâmico. Uma rede mais típica como a rede quadrada possui valor nulo para esta grandeza. A árvore de Cayley por sua vez difere nesta característica, independente do seu número de coordenação (porém, com  $q > 2$ ) seu valor para esta fração é sempre uma constante diferente de zero.

Veremos mais adiante neste trabalho que o número de sítios criados em cada geração de uma árvore de Cayley segue uma função exponencial da geração  $n$  e isso faz com que a cada nova geração, uma quantidade maior de sítios seja criada, este número por sua vez não é desprezível comparado com o número total de sítios criados até a geração  $n - 1$ . O mesmo não ocorre com a rede quadrada, nela a quantidade de sítios criados depende de forma linear e esta quantidade se torna irrelevante comparada a soma dos sítios dos passos anteriores. Esta diferença dá origem a frações não nulas de sítios na superfície de uma árvore de Cayley.

### 3.1.5 Rede de Bethe

Uma boa compreensão do que consiste a rede de Bethe é de fundamental importância para este trabalho em si como um todo, visto que a rede na qual inscreveremos o polímero que estamos estudando é uma rede de Bethe. A rede de Bethe é um caso especial da árvore de Cayley onde os sítios na superfícies (da última geração) não são levados em conta. Como iremos sempre supor, nas contagens, que as caminhadas nunca atingem a superfície da árvore, podemos assegurar que os resultados correspondem à solução do problema na rede de Bethe.

O motivo para usarmos a rede de Bethe ao invés da árvore de Cayley é que todos os sítios da árvore de Cayley possuem o mesmo número de primeiros vizinhos exceto os de fronteira que só possuem um sítio vizinho (independente do número de coordenação  $q$ ) e esta é uma disparidade que queremos evitar para o estudo das propriedades do polímero inscrito nela.

### 3.1.6 Notações importantes

Usaremos as seguintes notações neste trabalho:

- $c_{n,q}$  = a contagem das configurações possíveis na rede de Bethe sem vínculos com número de coordenação  $q$ .
- $c_{n,q}^{(1)}$  = a contagem das configurações possíveis na rede de Bethe com número de coordenação  $q$  e com o vínculo da rede ser semi-infinita e limitada por uma superfície.

### 3.1.7 Dimensionalidade da Árvore de Cayley

Vamos analisar agora a dimensionalidade de uma Árvore de Cayley. A princípio, vamos usar como exemplo a árvore da figura 13 em que o número de coordenação é  $q = 4$  e temos  $n = 6$  gerações. Vamos encontrar o número total de sítios para uma determinada geração  $n$ . Seguindo o exemplo, temos:

- para  $n = 0$ , somente o sítio central será contabilizado.
- para  $n = 1$ , temos o sítio central mais 4 sítios.
- para  $n = 2$ , para cada um dos 4 sítios da geração anterior, temos mais 3 sítios formados.

Utilizando este raciocínio, o número total de sítios para uma árvore com  $n$  gerações

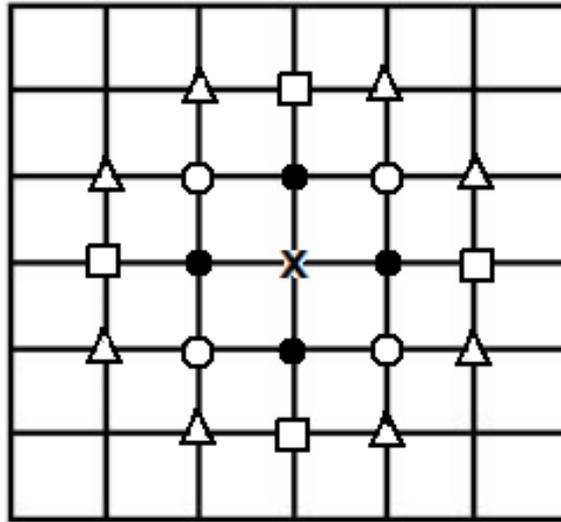


Figura 14: 4 primeiros grupos de sítios criados nos 4 primeiros passos dentro da rede quadrada. Ordem de criação: sítios representados pelas bolas pretas, sítios representados pelas bolas brancas, sítios representados pelos quadrados e, por último, os sítios representados pelos triângulos.

é:

$$S_n = 1 + 4 + 4 \cdot 3 + 4 \cdot 3^2 + \dots + 4 \cdot 3^{n-1}. \quad (3.2)$$

$$S_n = 1 + 4 \sum_{i=0}^{n-1} 3^i. \quad (3.3)$$

A generalização para uma rede com número de coordenação  $q$  qualquer e um número de gerações arbitrário  $n$  é imediata:

$$S_{n,q} = 1 + q \sum_{i=0}^{n-1} (q-1)^i = \frac{q(q-1)^n - 2}{q-2}. \quad (3.4)$$

Agora que possuímos esta informação, podemos prosseguir. Seja  $m_n$  o número de  $n$ -ésimos vizinhos em relação a um ponto inicial, com isso, a soma dos pontos para a árvore e  $n$  gerações e número de coordenação  $q$  também pode ser escrito como:

$$S_{n,q} = m_0 + m_1 + m_2 + \dots + m_{n-1}. \quad (3.5)$$

Como exemplo, vamos usar uma rede quadrada que nem a da figura 14. Nesta figura, o sítio central é representado pelo X, os sítios da primeira geração são representados pelas bolas pretas, a segunda geração pelas bolas vazias, a terceira pelos quadrados e a quarta pelos triângulos.

Se o parâmetro da rede, ou seja, a menor distância entre dois sítios consecutivos for dado por  $a$ , as distâncias das 4 primeiras gerações até o sítio central são:

- $m_1 = 4 \rightarrow a$
- $m_2 = 4 \rightarrow \sqrt{2}a$
- $m_3 = 4 \rightarrow 2a$
- $m_4 = 8 \rightarrow \sqrt{5}a$

Para redes hiper-cúbicas [12], pode-se concluir que:

$$d = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln(S_{n,q})}{\ln(n)}, \quad (3.6)$$

onde  $d$  é a dimensão da rede em questão.

Para a árvore de Cayley e considerando que o número de coordenação seja  $q > 2$ :

$$d = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln\left[\frac{q(q-1)^{n-2}}{q-2}\right]}{\ln(n)} \rightarrow \infty. \quad (3.7)$$

Ou seja, a dimensão de uma árvore de Cayley é infinita, independente do valor de seu número de coordenação  $q$  ( $q > 2$ ). Podemos tentar compreender melhor o significado deste resultado utilizando o seguinte argumento heurístico: Na árvore de Cayley não temos caminhos fechados, ou seja, as arestas criadas em cada geração precisam ser ortogonais às anteriores e com isso chega-se facilmente a um sistema que precisa ter dimensão infinita.

## 3.2 Mecânica estatística e Termodinâmica

### 3.2.1 Contexto histórico

Em meados do século XVII, a mecânica newtoniana estava bem estabelecida, centrada na equação diferencial de segunda ordem dada por:

$$\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2}, \quad (3.8)$$

que, por sua vez, exigia o conhecimento de dois valores para a descrição de um sistema: posições e velocidades iniciais de todos os elementos do sistema em questão. Sua exímia eficiência já estava mais do que provada pelos mais diversos casos desde o movimento planetário até o lançamento de projéteis. Porém, como a usaríamos para descrever, por exemplo, um simples gás confinado em um recipiente, onde sua composição consta de um número de elementos da ordem do número de Avogadro? A priori, teríamos que conhecer, como dito, as velocidades e posições iniciais de todos esses componentes (sem contar com o fato de que poderíamos ter para este sistema, interações entre estas partículas e com isso,

equações acopladas)! É lógico que esta missão homérica é impraticável e mesmo que fosse possível poder obter todos esses valores, o que faríamos com os mesmos? Precisaríamos, então, de um meio para obter, guardar e computar tudo isso!

### 3.2.2 Mecânica estatística e Termodinâmica

Ao invés de tentar descrever o movimento de todos os componentes microscópicos do sistema, poderíamos perguntar quais seriam as relações entre as características macroscópicas gerais desse gás: seu volume, a pressão que esse gás exerce sobre uma parede, sua temperatura e etc, a resposta a essas perguntas é dada pela termodinâmica.

A Termodinâmica é uma teoria macroscópica, com um formalismo elegante, de grande generalidade, construído sobre poucas hipóteses fundamentais. O conceito central da termodinâmica é a entropia, a qual é definida de forma um tanto abstrata, através de um princípio variacional que determina o estado de equilíbrio termodinâmico do sistema. Este formalismo macroscópico descreve os efeitos macroscópicos de sistemas formados por um grande número de entes microscópicos, sejam partículas, células, spins, etc. que obedecem as leis fundamentais da Mecânica Clássica (leis de Newton) ou Quântica (equação de Schroedinger), segundo o caso. Uma descrição microscópica destes sistemas deve, então, necessariamente, partir das leis da Mecânica.[11]

A grande limitação da termodinâmica provém de sua impossibilidade em analisar os componentes fundamentais do sistema. Pensando nisso, começa-se o ramo da Mecânica Estatística com os trabalhos do físico Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906) no final do século XIX onde o mesmo sugere que a entropia de um sistema é determinada pelo número de estados microscópicos que os elementos do mesmo poderiam estar, sendo mais específico (e considerando o sistema como estando isolado):

$$S = k_B \ln(W), \quad (3.9)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $W$  é a multiplicidade do sistema em questão, ou seja, o número de configurações possíveis dos componentes formadores do sistema.

A famosa fórmula de Boltzmann consegue relacionar uma propriedade macroscópica (a entropia) com as características microscópicas do sistema e é esta estratégia que a Mecânica Estatística utiliza (obtenção das possíveis configurações de um sistema constituído de muitos elementos).

Ao tentar descrever as propriedades de um sistema formado por um grande número



Figura 15: Imagem da lápide do físico Ludwig Eduard Boltzmann com sua famosa equação para a entropia gravada.

de partículas se torna necessário recorrer a uma descrição probabilística do estado de um sistema. Um estado microscópico, ou microestado de um sistema de  $N$  partículas corresponde ao conjunto dos graus de liberdade do mesmo, por exemplo as  $3N$  coordenadas e os  $3N$  momentos generalizados em um sistema clássico, ou ao conjunto de números quânticos que caracterizam a função de onda de um sistema quântico. O conjunto de microestados compatíveis com os valores das variáveis macroscópicas do sistema, como a energia interna  $U$ , o volume  $V$  e o número de partículas  $N$ , constitui um macroestado ou estado macroscópico. [11]

### 3.2.3 Definições, hipótese ergódica e a teoria dos ensembles estatísticos

Imagine um sistema isolado, caracterizado por uma energia constante  $E_0$ . Este sistema, estando em equilíbrio térmico, pode estar em muitas configurações microscópicas compatíveis com os vínculos macroscópicos, passando por elas à medida que o tempo passa. Se o sistema estiver isolado (energia, número de partículas e volume constante), assumimos que esses estados são equiprováveis.

Vamos definir o que é um ensemble estatístico e a hipótese ergódica: Um ensemble estatístico é um conjunto formado por cada um dos possíveis micro-estados acessíveis, é como se para um dado sistema, com uma configuração bem específica, fizéssemos cópias do mesmo, porém cada cópia teria uma configuração de seus componentes diferente, porém

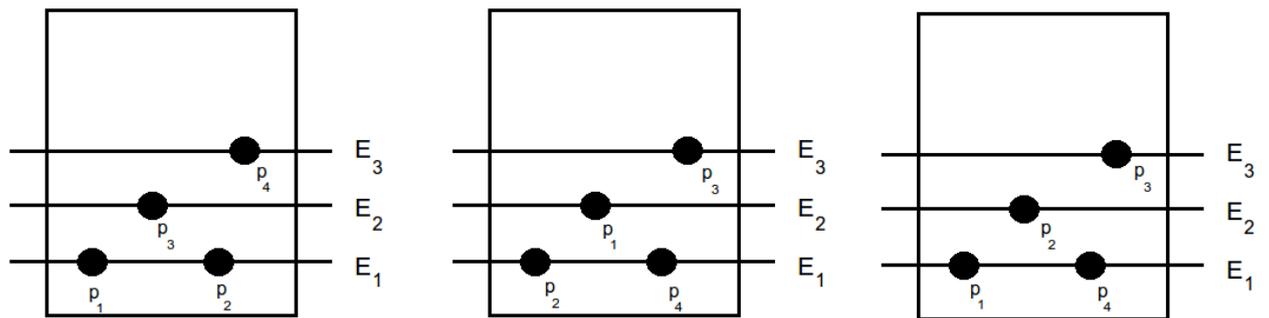


Figura 16: Exemplos de possíveis configurações para 4 partículas:  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  e  $p_4$  que possuem energia total  $E_0 = 2E_1 + E_2 + E_3$ .

possíveis. Um exemplo seria de 4 partículas:  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  e  $p_4$  e que essas partículas possuem energia total  $E_0 = 2E_1 + E_2 + E_3$ , algumas das possíveis configurações para este sistema são mostradas pela figura 16.

A hipótese ergódica afirma que se realizarmos uma média de alguma grandeza sobre um ensemble estatístico, teremos como resultado um valor que seria igual ao da média temporal da mesma grandeza do sistema em questão.

A Hipótese Érgódica, de um ponto de vista prático é razoável, imagine por exemplo um manômetro em um recipiente contendo um gás, o aparelho iria medir diversas colisões das partículas do gás com a parede (pois é dessa forma que é aferida a pressão). Estas colisões não possuem a mesma energia cinética, elas de fato são diferentes uma das outras e todas são igualmente prováveis de acontecerem, porém o aparelho é projetado de tal modo que se calcula a média temporal destas colisões, conforme a escala de tempo aumenta, mais perto de uma média a grandeza em questão (pressão nesse caso) chega assim como exemplifica a figura 17.

Tal relação é fundamental para a construção da Mecânica Estatística e isso advém do fato de que encontrar a média temporal de algumas grandezas muitas vezes é um trabalho homérico quando não, impraticável.

As subseções seguintes apresentarão dois ensembles largamente utilizados: O ensemble microcanônico e o ensemble canônico.

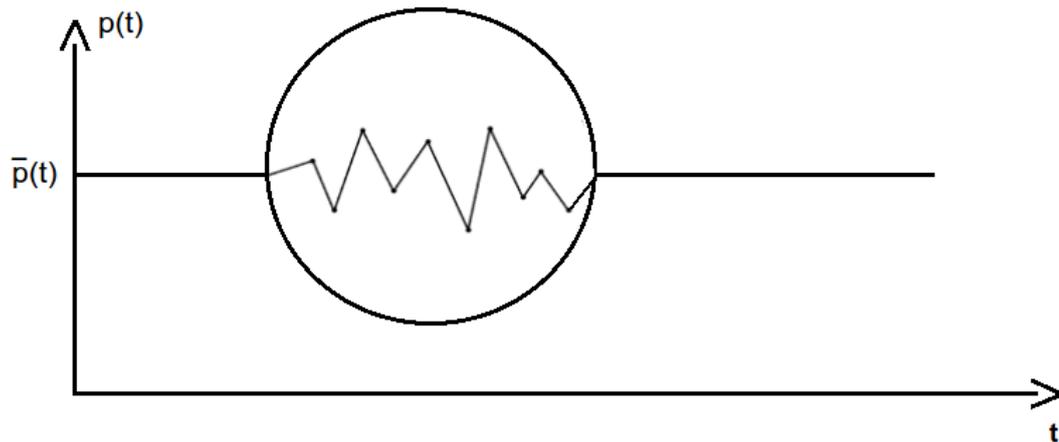


Figura 17: Gráfico da média temporal da pressão exercida por algumas partículas de um gás sobre a superfície do recipiente que o comporta com um zoom mostrando os valores reais em cada instante de tempo averiguado.

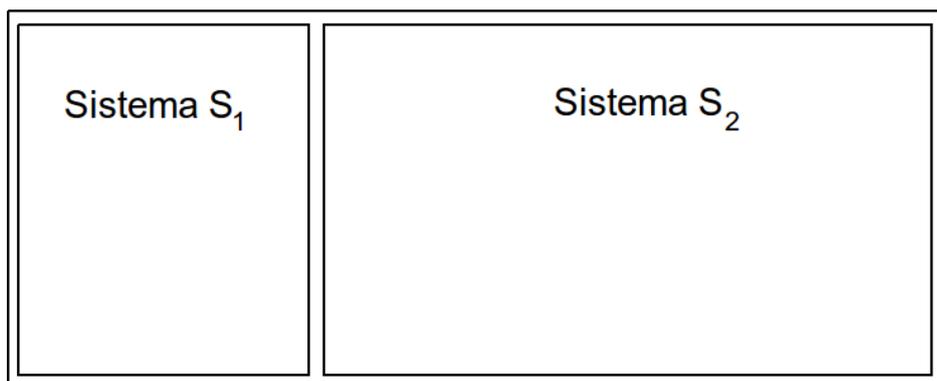


Figura 18: Sistemas  $S_1$  e  $S_2$  isolados do meio ambiente e separados entre si por uma parede fixa, impermeável e adiabática.

### 3.2.4 Ensemble Microcanônico

O primeiro Ensemble que estudaremos será o microcanônico, caracterizado por uma energia total constante dada por  $E_0$  fixa. Vamos utilizar a seguinte montagem para estudarmos algumas de suas propriedades: confeccionamos um sistema composto formado por dois subsistemas  $S_1$  e  $S_2$ , cada um desses sistemas possui energias, respectivamente, dadas por  $E_1$  e  $E_2$ , estes sistemas por sua vez estão isolados do meio ambiente e em contato através de uma parede fixa, impermeável e adiabática. como mostra a figura 18. Seja  $\Omega_1$  o número de micro-estados acessíveis ao sistema 1 e de forma análoga,  $\Omega_2$  o número de micro-estados acessíveis ao sistema 2. Definido isto, o número de micro-estados totais do sistema composto  $S_1 + S_2$  dado por  $\Omega_{Total}$  pode ser facilmente encontrado utilizando o

princípio multiplicativo:

$$\Omega_{Total} = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2), \quad (3.10)$$

onde  $E_1, E_2, V_1, V_2$  e  $N_1, N_2$  são, respectivamente, a energia, volume e número de partículas dos sistemas  $S_1$  e  $S_2$ .

Ao permitirmos que a parede se torne diatérmica, as energias  $E_1$  e  $E_2$  podem variar, porém a soma  $E_1 + E_2$  continua sendo constante e dada pela energia total  $E_0$ . Outras grandezas que não irão variar serão os volumes  $V_1, V_2$  e o número de partículas  $N_1$  e  $N_2$  pois como dito, a única mudança foi em permitir a troca de energia pela parede. Impondo esta nova característica, podemos reescrever a equação 3.10 como:

$$\Omega_{Total}(E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1). \quad (3.11)$$

É natural pressupormos que a probabilidade  $P(E_1)$  de encontrar o sistema  $S_1$  com energia  $E_1$  e por consequência o sistema  $S_2$  com energia  $E_2 = E_0 - E_1$  deve ser proporcional ao número de configurações  $\Omega_{Total}(E_1)$ , pois essas configurações são equiprováveis, assim:

$$P(E_1) = c\Omega_0(E_1) = c\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1). \quad (3.12)$$

Para determinarmos  $c$ , devemos nos lembrar de que a soma de  $P(E_1)$ , onde  $E_1 = 0, \dots, E_1, \dots, E_2, \dots, E_0$  precisa ser igual a 1, o que mostra que o sistema ocupa de fato algum dos micro-estados acessíveis. Ou seja:

$$\sum_{E_1=0}^{E_0} P(E_1) = 1. \quad (3.13)$$

$$\sum_{E_1=0}^{E_0} c\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1) = 1 \quad (3.14)$$

E desta forma, como  $c$  é uma constante:

$$c = \frac{1}{\sum_{E_1=0}^{E_0} \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1)}. \quad (3.15)$$

Considerando sistemas que possuem seus números de micro-estados crescentes com a energia (como é em geral) podemos deduzir que a função  $P(E_1)$  deva apresentar um valor máximo, tomemos em seguida o logaritmo natural de ambos os lados da equação 3.12, desta forma:

$$\ln P(E_1) = \ln c + \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E_0 - E_1). \quad (3.16)$$

Como afirmamos a existência de uma probabilidade máxima:

$$\frac{\partial P(E_1)}{\partial E_1} = 0. \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\ln \Omega(E_0 - E_1)}{\partial E_1} = 0, \quad (3.18)$$

onde  $E_0 = E_1 + E_2$  que implica em:  $dE_1 = -dE_2$  e assim:

$$\frac{\partial \ln \Omega(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\ln \Omega(E_2)}{\partial E_2} = 0. \quad (3.19)$$

Ao utilizarmos a expressão para a entropia de Boltzmann  $S = k_B \ln(\Omega)$ , concluímos de forma direta que ao maximizarmos a probabilidade  $P(E_1)$ , maximizamos a entropia.

### 3.2.4.1 Conexão com a termodinâmica

Para um fluido puro, que possui energia, volume e número de constituintes dados respectivamente por:  $E$ ,  $V$  e  $N$ , a função entropia que o caracteriza pode ser escrita como:

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N). \quad (3.20)$$

Porém, tal conexão só pode ser feita no chamado limite termodinâmico do sistema, onde o número de constituintes  $N$  do mesmo tende a infinito, porém, sua densidade volumétrica  $\rho = \frac{N}{V}$  e sua energia por partícula  $\epsilon = \frac{E}{N}$  são constantes. Desta maneira, vamos escrever a equação 3.20 através de suas grandezas molares (deixando claro a independência do tamanho do sistema).

$$s(u, v) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S(E, V, N) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B}{N} \ln \Omega(u, v). \quad (3.21)$$

### 3.2.5 Ensemble Canônico

Vamos imaginar um sistema separado de um reservatório térmico à temperatura  $T$  por uma parede diatérmica, porém fixa e não porosa, de tal forma que só o calor possa ser trocado entre ambos e isolados do meio externo (figura 19). O sistema composto possui energia total dada por  $E_0$ . A probabilidade  $P_j$  de encontrarmos o sistema em um determinado micro-estado  $j$  deve ser proporcional ao número de possíveis configurações  $\Omega_R$  do reservatório, ou seja:

$$P_j = c \Omega_R(E_0 - E_j), \quad (3.22)$$

onde  $E_j$  é a energia do micro-estado  $j$  e  $c$  a constante de correspondência. Aplicando o logaritmo natural nos dois lados da equação acima:

$$\ln P_j = \ln c + \ln \Omega_R(E_0 - E_j). \quad (3.23)$$

Como a energia do reservatório é muito maior do que a energia do sistema, podemos fazer a seguinte expansão:

$$\ln P_j = \ln c + \ln \Omega_R(E_0) + \left[ \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right] \Big|_{E=E_0} (-E_j) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} \right] \Big|_{E=E_0} (-E_j)^2 + \dots \quad (3.24)$$

Para determinarmos o valor das derivadas parciais da equação acima, usaremos a primeira lei da termodinâmica na forma diferencial:

$$TdS = dU - pdV. \quad (3.25)$$

Vamos usar o fato de que a parede que separa o sistema do reservatório é fixa ( $dV = 0$ ) e também utilizaremos a expressão de Boltzmann para a entropia, assim:

$$\frac{\partial \ln[\Omega_R(E)]}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}. \quad (3.26)$$

Perceba que para  $\alpha > 1$ :

$$\frac{\partial^\alpha \ln[\Omega_R(E)]}{\partial E^\alpha} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial^{\alpha-1}}{\partial E^{\alpha-1}} \left( \frac{1}{T} \right) = 0. \quad (3.27)$$

Visto que a temperatura de um reservatório térmico é, por definição, constante. Com isso,

$$\ln P_j = \ln c - \frac{1}{k_B T} E_j. \quad (3.28)$$

Para encontrarmos por fim a constante  $c$ , vamos utilizar o fato de que ao somarmos as  $P_j$  probabilidades para todos os  $j$  possíveis, devemos ter 1 como resultado, ou seja:

$$\sum_j P_j = 1 \rightarrow \sum_j \exp \left\{ \ln c - \frac{1}{k_B T} E_j \right\} = 1. \quad (3.29)$$

$$c = \frac{1}{\sum_j \exp \left( \frac{-E_j}{k_B T} \right)}. \quad (3.30)$$

E finalmente podemos escrever a expressão para  $P_j$  em função da temperatura do reservatório e da energia de cada micro-estado  $j$ :

$$P_j = \frac{\exp \left( \frac{-E_j}{k_B T} \right)}{\sum_j \exp \left( \frac{-E_j}{k_B T} \right)}. \quad (3.31)$$

Chamamos o termo  $\sum_j \exp \frac{-E_j}{k_B T}$  de função de partição no ensemble canônico e o denotamos pela letra  $Z$ . A função de partição pode ser entendida como a soma ponderada de todos os micro-estados possíveis e esta simples função possui enorme importância dentro da mecânica estatística devido a sua manuseabilidade para encontramos informações macroscópicas do sistema em questão estudado.

### 3.2.5.1 Conexão com a termodinâmica

A expressão de  $Z = \sum_j \exp \frac{-E_j}{k_B T}$  possui a seguinte peculiaridade: dado um certo valor de energia  $E_j$ , existe a possibilidade de existirem outros termos iguais que correspondam a todos os estados com essa energia (estados degenerados) com isso, pode ser conveniente escrevermos a expressão de  $Z$  da seguinte forma:

$$Z = \sum_j \exp \left( \frac{-E_j}{k_B T} \right) = \sum_E \Omega(E) \exp \left( \frac{-E}{k_B T} \right), \quad (3.32)$$

onde  $\Omega(E)$  é o número de micro-estados do sistema  $S$  com energia  $E$ .

Vamos reescrever da seguinte forma:

$$Z = \sum_E \exp \left\{ \ln[\Omega(E)] - \frac{E}{k_B T} \right\}. \quad (3.33)$$

Substituindo a expressão do argumento da exponencial pelo seu valor médio :

$$Z \approx \exp \left\{ \ln[\langle \Omega(E) \rangle] - \frac{\langle E \rangle}{k_B T} \right\}, \quad (3.34)$$

onde as grandezas entre  $\langle \rangle$  representam seus valores médios. Prosseguindo:

$$Z \approx \exp \left\{ \frac{1}{k_B T} [k_B T \ln(\langle \Omega(E) \rangle) - \langle E \rangle] \right\}. \quad (3.35)$$

Usando a expressão de Boltzmann para a entropia  $S = k_B \ln(\Omega)$ , temos que:

$$Z \approx \exp \left\{ \frac{1}{k_B T} [T \langle S(E) \rangle - \langle E \rangle] \right\}. \quad (3.36)$$

Agora, utilizaremos expressão para a energia livre de Helmholtz  $F = U - TS$  e desta forma:

$$Z \approx \exp \left( \frac{-F}{k_B T} \right). \quad (3.37)$$

E finalmente podemos encontrar uma expressão que relaciona uma grandeza macroscópica (energia livre de Helmholtz) com uma função dos micro-estados do sistema (função de

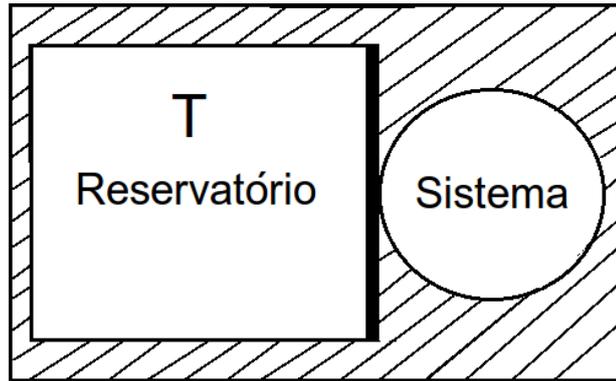


Figura 19: Reservatório térmico à temperatura  $T$  em contato com um sistema através de uma parede impermeável e fixa (em negrito).

partição no ensemble canônico):

$$F = -k_B T \ln(Z). \quad (3.38)$$

Como temos a expressão para a energia livre de Helmholtz, podemos encontrar qualquer outra grandeza macroscópica do sistema em questão.

### 3.3 Pressão exercida por um polímero fixado à uma superfície

Esta seção apresentará de forma resumida o problema de nosso estudo, incluindo as primeiras noções estratégicas para sua resolução.

Imagine que a forma de estudar a cadeia polimérica se dê através de uma rede (forma discreta já discutida anteriormente). Utilizando os métodos tradicionais da mecânica estatística, consideraremos uma caminhada permitida pelos vínculos da rede como um micro estado acessível do sistema. A soma de todos estes micro-estados acessíveis, respectivamente com seus pesos estatísticos (fatores de Boltzmann associados a cada caminhada) fornece a função de partição no ensemble dado pelo modelo. A partir daqui, limitaremos inferiormente a rede, desta maneira, ela se torna semi-infinita e as caminhadas se tornam restritas ao denominado espaço positivo da mesma [14]. A limitação da rede se encaixa no nosso modelo como a superfície na qual o polímero está fixo e desta forma, todas as caminhadas pela rede semi-infinita são originadas neste ponto que a partir daqui chamaremos de origem  $r = 0$ , onde  $r \in \mathbb{Z}$  e representa a distância em passos de qualquer sítio sobre a superfície com a origem das caminhadas.

Considerando que o modelo é atérmico (ausência de interação dos monômeros com a parede), a energia de cada possível configuração (micro-estado) é nula e cada estado é igualmente provável, resultando por fim em:

$$Z = \sum_{\{c\}} \exp\left(\frac{-\epsilon_c}{k_B T}\right) = c_n^{(1)}, \quad (3.39)$$

onde  $c_n^{(1)}$  representa o número de caminhadas possíveis nesta rede com  $n$  passos (perceba que tal notação se distingue da comentada anteriormente para a rede de Bethe pois não levamos em conta o subíndice  $q$ ). Podemos, então, escrever a energia livre de Helmholtz considerando uma caminhada de  $n$  passos como [10]:

$$F_n = -k_B T \ln[Z(n)] = -k_B T \ln[c_n^{(1)}]. \quad (3.40)$$

Através disso, a pressão exercida pelo polímero na geração  $n$  pode ser obtida por:

$$p_n = -\frac{\partial F_n}{\partial V}. \quad (3.41)$$

Porém, como nossa análise é discreta, não faz sentido falarmos de derivadas parciais, então, temos que trabalhar da seguinte maneira [14]:

$$p_n = -\frac{\Delta F_n}{\Delta V}, \quad (3.42)$$

onde  $\Delta V$  é o volume da célula excluída (elemento da superfície em que descontaremos a pressão), ou seja,  $\Delta V = v_0$ . Como comentaremos mais a frente, utilizamos neste trabalho a rede de Bethe com número de coordenação  $q$  par pois para cada uma destas redes, temos uma analogia com uma rede hipercúbica de dimensão  $d = \frac{q}{2}$ . Tal comparação nos permite utilizar como volume da célula excluída de uma rede de Bethe com número de coordenação  $q$  a expressão  $v_0 = a^{\frac{q}{2}}$ , onde  $a$  é o parâmetro da rede, ou seja, a distância de um passo entre dois sítios vizinhos. Seja então,  $F_n(r)$  o análogo à  $F_n$  porém, com caminhadas que não passem pelo sítio na superfície distante de  $r$  da origem. Isso nos fornece o desconto da energia livre de Helmholtz total, desta maneira, encontramos  $\Delta F_n$  como segue:

$$\Delta F_n = F[c_n^{(1)}] - F[c_n^{(1)}(r)]. \quad (3.43)$$

$$\Delta F_n = -k_B T \{\ln[c_n^{(1)}] - \ln[c_n^{(1)}(r)]\} = k_B T \ln \left[ \frac{c_n^{(1)}(r)}{c_n^{(1)}} \right]. \quad (3.44)$$

$$p_n = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ \frac{c_n^{(1)}(r)}{c_n^{(1)}} \right]. \quad (3.45)$$

O que, de fato, fizemos com isso, foi descrever a pressão a uma distância  $r$  do centro da

superfície como a pressão total sobre toda a superfície menos a pressão depois da distância  $r$  da superfície.

## 4 *Caso específico - número de coordenação $q = 4$*

### 4.1 Introdução ao modelo

Neste capítulo, nos limitaremos a usar a árvore de Cayley (e, por consequência, a rede de Bethe) com número de coordenação  $q = 4$  e obteremos todas as informações termodinâmicas do polímero em questão, como energia livre de Helmholtz, entropia e etc.

#### 4.1.1 Cálculo do número de configurações $c_{n,4}^{(1)}$ (sem exclusão de vértice)

Começaremos encontrando o número de sítios para uma determinada geração  $n$  arbitrária da árvore e o motivo é simples: ao encontrarmos este valor, encontramos também o número de configurações possíveis do polímero inscrito nesta rede, ou seja, o número de micro-estados acessíveis, que é o equivalente ao número de caminhadas nesta rede. Algumas destas possíveis configurações estão exemplificadas na figura 20.

Para a árvore completa (sem superfície limitadora) com  $q = 4$  (figura 13), temos 4 possibilidades para o primeiro passo da caminhada e para cada uma dessas, 3 alternativas para a segunda geração totalizando assim 12 possibilidades. Fica claro que o número de sítios criados desta estrutura para a  $n$ -ésima geração (que é equivalente ao número de configurações possíveis em uma caminhada de  $n$  passos) é dada por:

$$c_{n,q=4} = 4 \cdot 3^{n-1}, \quad (4.1)$$

onde  $n$  é o número de gerações da árvore e para  $n \geq 1$ .

Para o nosso problema, consideramos uma árvore semi-infinita, limitada por uma superfície (figura 21). Para descobrirmos qual deve ser o número  $c_{n,4}^{(1)}$  de sítios na superfície desta árvore semi-infinita para uma geração  $n$  qualquer, seguiremos a sequência abaixo:

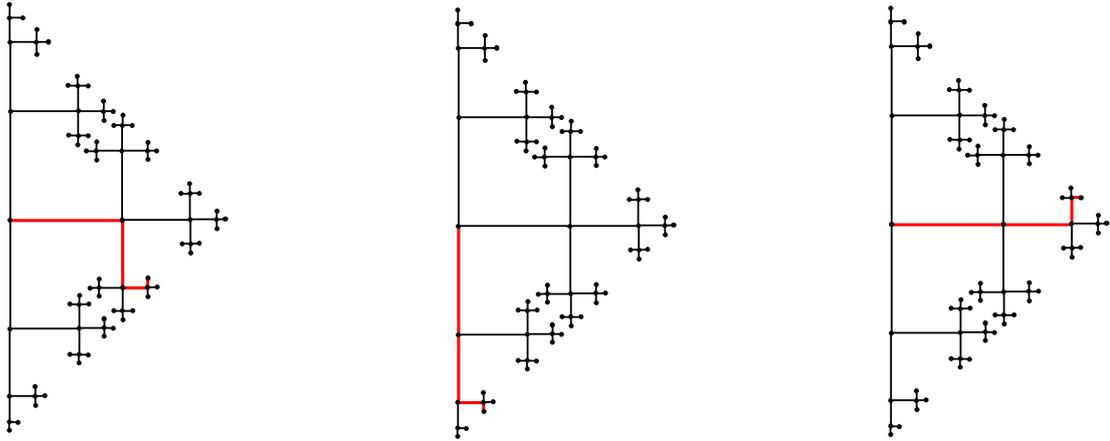


Figura 20: Exemplos de micro-estados possíveis na rede semi-infinita com  $n = 4$ .

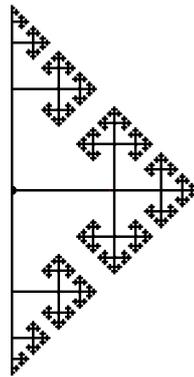


Figura 21: Seis primeiras gerações da árvore de Cayley semi-infinita com número de coordenação  $q = 4$ .

- retiramos uma das linhas centrais da árvore, desta forma, da contagem geral  $c_{n,4}$  subtraímos o valor 2 que é a quantidade de sítios que são acrescentados por este trecho a cada passo, com isso ficamos com a árvore dividida (como mostra a figura 22):

Com este procedimento, ficamos com a contagem dos ramos da esquerda e direita somente dadas por  $c'_{n,4} = 4 \cdot 3^{n-1} - 2$ .

- devido a simetria em relação a parte central retirada, se dividirmos a expressão de  $c'_{n,4}$  por 2, encontraremos a contagem de um ramo somente (do outro lado da superfície) como mostra a figura 23. Este resultado é muito importante, pois, agora, só temos que acrescentar novamente a contagem da linha central da árvore e com isso, obteremos o valor de  $c_{n,4}^{(1)}$ :

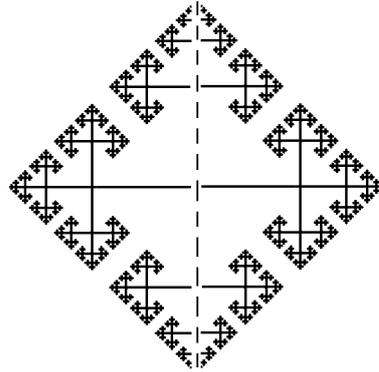


Figura 22: Seis primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação  $q = 4$  sem sua parte central (indicado pela linha tracejada).

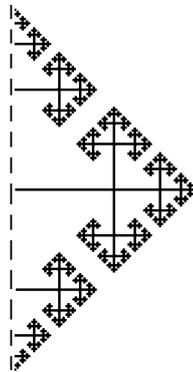


Figura 23: Seis primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação  $q = 4$  no plano semi-infinito sem sua parte central (indicado pela linha tracejada).

$$c_{n,4}^{(1)} = 2 \cdot 3^{n-1} + 1. \quad (4.2)$$

A abordagem que utilizamos aqui pode parecer um abuso do ponto de vista geométrico. Como demonstramos no capítulo anterior, a dimensão da árvore de Cayley e da rede de Bethe são infinitas e isso pode fazer parecer a abordagem das divisões da rede desprovida de sentido, porém, isso não é verdade. Independente do valor da dimensão da rede, sabemos que a mesma possui simetria em relação a superfície e nos aproveitamos deste fato para consideramos os sítios "acima" e "abaixo" da mesma como conjuntos possuindo número de elementos iguais. Isto nos garante a eficácia do método que por sinal será amplamente utilizado no decorrer deste trabalho tanto neste capítulo quanto no próximo.

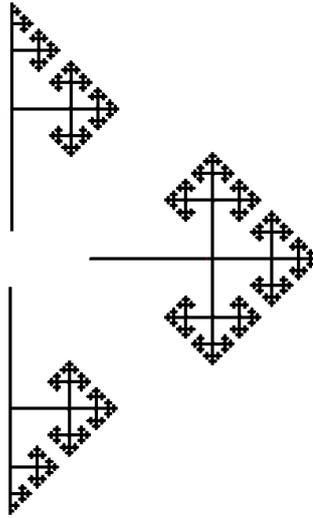


Figura 24: Representação da árvore de Cayley no plano semi-infinito dividida em: parte superior, inferior e central

#### 4.1.2 Contagem do número de cadeias na superfície semi-infinita com exclusão de vértice $c_{n,4}^{(1)}(r)$

Como acabamos de ver, a contagem  $c_{n,4}^{(1)}$  do número de caminhadas possíveis dentro da árvore de Cayley semi-infinita é dada pela equação 4.2.

Para continuar nosso estudo, vamos imaginar que um sítio da superfície distante de  $r$  da origem do polímero esteja excluído, ou seja, que não seja possível a presença de um monômero neste sítio. Desta forma, todas as configurações em que uma caminhada chega neste vértice ou passa por este vértice não são permitidas. Vamos dividir este sistema em 3 ramos: superior, inferior com contagem cada um dado por  $c_{s,i,n}^{(1)}$  e central como mostra a figura 24, onde a contagem é trivialmente dada por  $c_{c,n,4}^{(1)} = 3^{n-1}$ . Por uma questão de praticidade, façamos  $c_{i,n,4}^{(1)} = c_{s,n,4}^{(1)} = c_{ramo,n,4}^{(1)}$ . Temos:

$$2 \times c_{ramo,n,4}^{(1)} + c_{c,n,4}^{(1)} = 2 \cdot 3^{n-1} + 1. \quad (4.3)$$

$$2 \times c_{ramo,n,4}^{(1)} + 3^{n-1} = 2 \cdot 3^{n-1} + 1. \quad (4.4)$$

Com isso:

$$c_{ramo,n,4}^{(1)} = \frac{1}{2}(3^{n-1} + 1). \quad (4.5)$$

E assim, acabamos de descobrir a expressão para a contagem do número de configurações superior ou inferior. O que faremos a seguir será escolher um destes ramos (por exemplo o superior, como mostra a figura 25) e nele aplicar a exclusão de um vértice arbitrário. Como já dissemos, isto proibirá todas as configurações depois do vértice anterior como

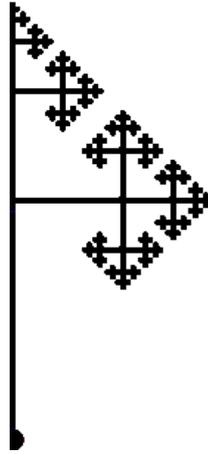


Figura 25: Imagem do ramo superior da árvore de Cayley no plano semi-infinito.

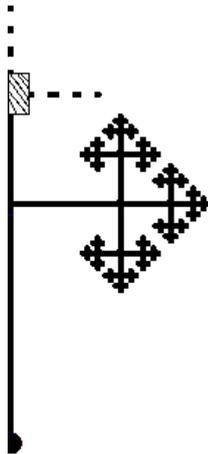


Figura 26: Imagem do ramo superior com exclusão de vértice em  $r = 2$  (o retângulo rachurado indica onde se encontra o vértice excluído).

mostra a figura 26, onde  $r = 2$ .

Pela figura 26, podemos ver que se o vértice excluído estiver em  $r = 1$ , todas as configurações a partir de  $r = 2$  serão proibidas, da mesma forma, se o vértice excluído estiver em  $r = 2$ , as configurações a partir de  $r = 3$  é que serão proibidas. Desta forma, para um vértice excluído em  $r$ , teremos uma redução da contagem de:

$$\frac{1}{2}(3^{n-1-(r-1)} + 1) = \frac{1}{2}(3^{n-r} + 1). \quad \text{Para } n \geq r \quad (4.6)$$

Agora que obtivemos este resultado, precisamos somente subtraí-lo da expressão de  $c_{n,4}^{(1)}$  para enfim encontrarmos a expressão para a contagem das caminhadas possíveis dentro

da rede semi-infinita com um vértice excluído na superfície na posição  $r$ .  $c_{n,4}^{(1)}(r)$ :

$$c_{n,4}^{(1)}(r) = (2 \cdot 3^{n-1} + 1) - \frac{1}{2}(3^{n-r} + 1) = 2 \cdot 3^{n-1} - \frac{1}{2} \cdot 3^{n-r} + \frac{1}{2}, \quad (4.7)$$

onde assumimos  $n \geq r$

## 4.2 Resultados para o modelo atérmico

### 4.2.1 Função de partição $Z(n)$

Como já havíamos visto no capítulo anterior, podemos obter qualquer informação termodinâmica de um sistema se tivermos sua função de partição  $Z$  (neste caso, no ensemble canônico). A função de partição no ensemble canônico é dada por [10]:

$$Z = \sum_{\{c\}} \exp\left(\frac{-\epsilon_c}{k_B T}\right), \quad (4.8)$$

que nada mais é do que a soma ponderada dos possíveis estados.

O que faremos de forma extensiva neste capítulo (e também no próximo) será encontrar a função de partição para este sistema polimérico em cada condição fornecida: no modelo com e sem interação entre os monômeros e a parede e em cada um destes modelos, estudamos como deve ser a expressão para a função de partição sem e com exclusão de vértice na superfície limitadora da rede.

### 4.2.2 Cálculo da pressão para o modelo atérmico

Podemos encontrar a pressão exercida na geração  $n$  através do que foi discutido no final do capítulo anterior:

$$p_n(r) = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ \frac{c_{n,4}^{(1)}(r)}{c_{n,4}^{(1)}} \right]. \quad (4.9)$$

$$p_n(r) = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left( \frac{2 \cdot 3^{n-1} + \frac{1-3^{n-r}}{2}}{2 \cdot 3^{n-1} + 1} \right). \quad (4.10)$$

Como estamos interessados no limite termodinâmico, vamos calcular  $p = \lim_{n \rightarrow \infty} p_n$ :

$$p(r) = \lim_{n \rightarrow \infty} -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left( \frac{2 \cdot 3^{n-1} + \frac{1-3^{n-r}}{2}}{2 \cdot 3^{n-1} + 1} \right) = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left( 1 - \frac{3^{1-r}}{4} \right). \quad (4.11)$$

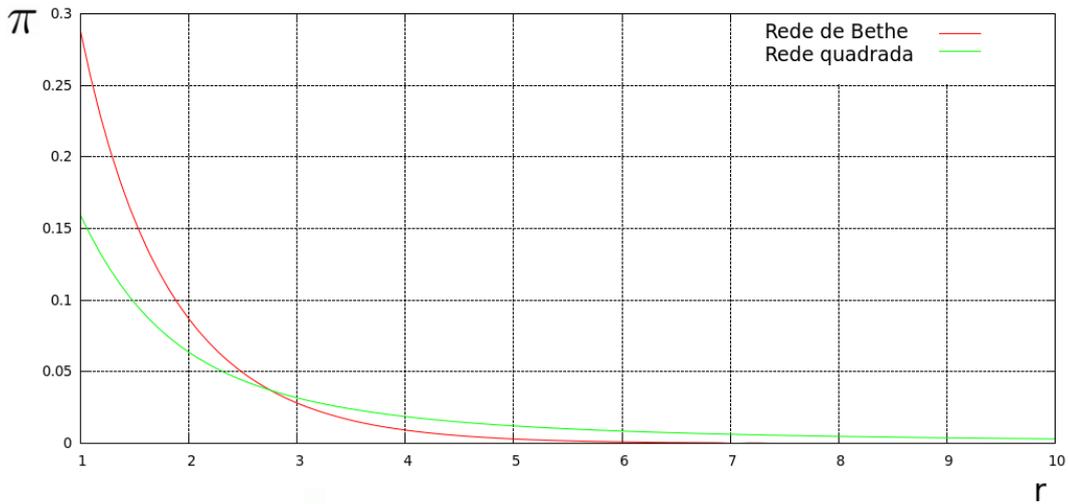


Figura 27: Comparação entre as expressões para a pressão adimensional em função da distância à origem no limite assintótico  $n \rightarrow \infty$  obtidas para o modelo na rede de Bethe e o modelo na rede quadrada.

Se trabalharmos um pouco com a expressão 4.11, podemos notar que para grandes valores de  $r$  ( $r \gg 1$ ), temos que  $\frac{3^{1-r}}{4} \rightarrow 0$  que nos permite aproximar a expressão 4.11 como segue:

$$-\frac{k_B T}{v_0} \ln \left( 1 - \frac{3^{1-r}}{4} \right) \approx -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left( -\frac{3^{1-r}}{4} \right). \quad (4.12)$$

Ou seja, temos um decaimento exponencial para a pressão em função da distância sobre a superfície.

Antes de prosseguirmos para o próximo capítulo, onde discutiremos nosso modelo para caminhadas na rede com número de coordenação  $q$  arbitrária, vamos comparar o nosso resultado para a pressão no limite assintótico  $n \rightarrow \infty$  com o resultado para a rede quadrada rede quadrada semi-infinita obtida por Jensen et al [14]. Para tal, vamos definir a pressão adimensional  $\pi = \frac{v_0 p}{k_B T}$  (utilizaremos novamente este resultado no final deste e do próximo capítulo) e salientar que no modelo para a rede quadrada:

$$p_{quadrada}(r) = \frac{k_B T}{v_0 \pi} \left( \frac{1}{r^2 + 1} \right), \quad (4.13)$$

onde  $v_0 = a^2$  para uma rede quadrada com parâmetro de rede  $a$ . Desta maneira, podemos obter o gráfico da figura 27. Podemos notar como a expressão para a pressão exercida pela cadeia polimérica na rede de Bethe decai mais rápido do que no modelo na rede quadrada. Isso se deve ao fato de que em primeira ordem, a pressão adimensional no modelo na rede de Bethe é da forma:  $\pi(r) \approx 3^{-r}$  (decaimento exponencial) enquanto que na rede quadrada:  $\pi(r) \approx r^{-2}$  (decaimento em lei de potência). Porém, independente

da expressão exata da pressão sobre a superfície, a mesma precisa decair em função da distância  $r$  em relação a origem. Se retornarmos para o exemplo no contexto biológico, em que temos uma cadeia protéica fixada a uma membrana celular, fica evidente que quanto mais afastados olhamos para este ponto de fixação menor será o efeito da pressão na superfície causada pelo polímero.

### 4.3 Generalização do modelo para incluir interação atrativa entre os monômeros e a superfície

Para um tratamento mais condizente com a realidade, vamos substituir o modelo até então atômico por um em que os monômeros que estiverem sobre a superfície limitadora da rede tenham com a mesma uma energia de interação atrativa dada por  $\epsilon$  ( $\epsilon < 0$ ). Com esta consideração, existirá uma contribuição para a função de partição  $Z$  devida ao fator de Boltzmann dado por  $\omega = \exp\left(\frac{|\epsilon|}{k_B T}\right)$ .

Vamos tratar deste problema considerando que existam  $m$  monômeros na parede (além é claro do monômero na superfície), para  $n$  gerações e pensar novamente na figura 21:

- Para  $m = 0$ : Esta configuração só permite que o primeiro "passo" da cadeia polimérica seja na horizontal e desta forma:  $c_{n,m=0}^{(1)} = 3^{n-1}$ .
- Para  $m = 1$ : Esta configuração possui contagem de um passo a menos, porém possui simetria em relação ao ramo central, assim:  $c_{n,m=1}^{(1)} = 2 \cdot 3^{n-2}$ .
- Para  $m = 2$ : Aqui temos o análogo ao caso em que  $m=1$ , a única diferença é que a contagem é inferior em uma unidade na geração e com isso:  $c_{n,m=2}^{(1)} = 2 \cdot 3^{n-3}$ .
- Seguindo este raciocínio, desde  $m = 1$  até  $m = n - 1$ :

$$c_{n,1 \leq m \leq n-1} = 2 \cdot 3^{n-(m+1)}.$$

A única coisa que temos que analisar agora é a configuração em que todos os monômeros estão sobre a parede. É fácil notar que existem somente 2 dessas possíveis configurações: uma em que todos os monômeros estão acima ou em que todos os monômeros estão abaixo em relação ao ramo central localizado em  $r = 0$ . Assim:

$$c_{n,m=n} = 2.$$

Com estes dados, podemos enfim calcular a função de partição  $Z(n, \omega)$  deste sistema:

$$Z(n, \omega) = \sum_c \exp\left(\frac{-\epsilon_c}{k_B T}\right) = c_{n,m=0}^{(1)} + \omega c_{n,m=1}^{(1)} + \omega^2 c_{n,m=2}^{(1)} + \dots + \omega^{n-1} c_{n,m=n-1}^{(1)} + \omega^n c_{n,m=n}^{(1)}. \quad (4.14)$$

$$Z(n, \omega) = 3^{n-1} + \omega \cdot 2 \cdot 3^{n-2} + \omega^2 \cdot 2 \cdot 3^{n-3} + \dots + \omega^{n-1} \cdot 2 \cdot 3^{n-n-1+1} + 2 \cdot \omega^n. \quad (4.15)$$

$$Z(n, \omega) = 3^{n-1} + \left( \sum_{m=1}^{n-1} \omega^m \cdot 2 \cdot 3^{n-(m+1)} \right) + 2 \cdot \omega^n. \quad (4.16)$$

Que finalmente podemos escrever como:

$$Z(n, \omega) = 3^{n-1} + 2 \cdot \omega^n + 2 \cdot \omega \cdot 3^{n-2} \left[ \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^{n-1} - 1}{\frac{\omega}{3} - 1} \right]. \quad (4.17)$$

Não é difícil verificar que para  $\omega = 1$ :

$$Z(n, \omega = 1) = 2 \cdot 3^{n-1} + 1. \quad (4.18)$$

Que era o resultado anterior dado pela equação 4.2.

### 4.3.1 Cálculo de $Z(n, \omega, r)$ (com exclusão de vértice)

Como a lógica sugere, precisamos continuar a encontrar as ferramentas cada vez mais generalizadas que possam nos permitir uma análise completa do problema e agora que estamos considerando que os monômeros que estão sobre a superfície possuem energia de interação atrativa com a mesma, nada seria mais intuitivo do que tentar descobrir a função de partição deste sistema considerando vértices excluídos, ou seja,  $Z(n, \omega, r)$  como fizemos na subseção anterior. Vamos usar o exemplo da figura 28:

Para este exemplo, no ramo da esquerda, só serão possíveis configurações com 1 monômero na parede. Se a exclusão estivesse em  $r = 3$ , teríamos neste ramo, configurações com 1 e 2 monômeros na parede. Perceba, que o ramo central e o da direita não possuem suas configurações possíveis dependentes de  $r$ . Assim, para o ramo na árvore localizada na esquerda:

$$\bullet r = 1 \rightarrow Z_{esquerda}(n, \omega) = 0.$$

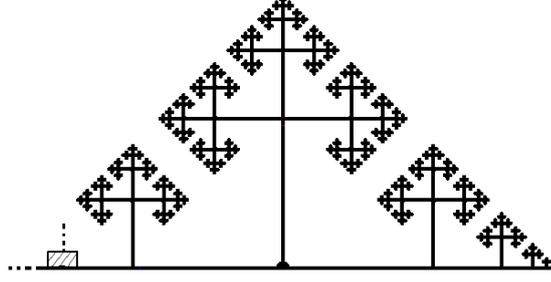


Figura 28: Representação da árvore de Cayley com número de coordenação  $q = 4$  até um passo  $n = 6$  contendo um vértice excluído em  $r = 2$  (O retângulo rachurado indica onde se encontra o vértice excluído).

$$\bullet r = 2 \rightarrow Z_{\text{esquerda}}(n, \omega) = \omega \cdot 3^{n-2}.$$

$$\bullet r = 3 \rightarrow Z_{\text{esquerda}}(n, \omega) = \omega \cdot 3^{n-2} + \omega^2 \cdot 3^{n-3}.$$

E seguindo este raciocínio:

$$Z_{\text{esquerda}}(n, \omega, r) = \sum_{k=2}^r \omega^{k-1} \cdot 3^{n-k}. \quad (4.19)$$

Note que estes termos não possuem o fator multiplicativo 2, isso é devido ao fato de que estamos somente levando em conta as configurações possíveis para o lado esquerdo. Para o ramo central (onde nenhum monômero está sobre a parede), continuamos tendo para a função de partição:

$$Z_{\text{central}}(n) = 3^{n-1}. \quad (4.20)$$

Para o ramo da direita, temos o mesmo caso estudado na última seção (sem o termo multiplicativo 2). Assim:

$$Z_{\text{direita}}(n, \omega) = \left[ \sum_{m=1}^{n-1} \omega^m \cdot 3^{n-(m+1)} \right] + \omega^n. \quad (4.21)$$

O termo aditivo  $\omega^n$  na expressão acima, refere-se à situação onde todos os monômeros

estão sobre a parede, porém no ramo da direita.

Desta forma, a função de partição  $Z(n, \omega, r)$  completa, para este sistema, pode ser escrita como:

$$Z(n, \omega, r) = 3^{n-1} + \left( \sum_{k=2}^r \omega^{k-1} \cdot 3^{n-k} \right) + \left( \sum_{m=1}^{n-1} \omega^m \cdot 3^{n-(m+1)} \right) + \omega^n. \quad (4.22)$$

$$Z(n, \omega, r) = 3^{n-1} + 3^{n-1} \left[ \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^r - \frac{\omega}{3}}{\frac{\omega}{3} - 1} \right] + \omega \cdot 3^{n-2} \left[ \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^{n-1} - 1}{\frac{\omega}{3} - 1} \right] + \omega^n. \quad (4.23)$$

Obs: Não é difícil perceber, que para  $\omega = 1$ :

$$Z(n, \omega = 1, r) = 3^{n-1} + 3^{n-1} \left[ \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^r - \frac{1}{3}}{\frac{1}{3} - 1} \right] + 3^{n-2} \left[ \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^{n-1} - 1}{\frac{1}{3} - 1} \right] + 1. \quad (4.24)$$

$$Z(n, \omega = 1, r) = 2 \cdot 3^{n-1} - \frac{1}{2} \cdot 3^{n-r} + \frac{1}{2} = c_{n,q}^{(1)}(r). \quad (4.25)$$

E recuperamos o resultado da equação 4.7.

## 4.4 Resultados para o modelo generalizado

### 4.4.1 Cálculo da energia livre de Helmholtz

Aqui, faremos o mesmo de quando não tínhamos interação com a parede, porém agora utilizaremos  $Z(n, \omega)$ . Vamos definir a energia livre de Helmholtz por sítio da seguinte maneira:

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} -\frac{k_B T}{n} \ln[Z(n, \omega)]. \quad (4.26)$$

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} -\frac{k_B T}{n} \ln \left[ 3^{n-1} + 2 \cdot \omega^n + 2 \cdot \omega \cdot 3^{n-2} \left( \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^{n-1} - 1}{\frac{\omega}{3} - 1} \right) \right]. \quad (4.27)$$

Devemos ser cuidadosos no cálculo deste limite, precisamos considerar 3 casos possíveis:  $\omega > 3$ ,  $\omega < 3$  e  $\omega = 3$ :

- Para  $\omega > 3$ :

$$f = -k_B T \left[ \ln(3) + \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \left( \frac{\omega}{3} \right)^n \right]. \quad (4.28)$$

$$f = -k_B T \left[ \ln(3) + \ln \left( \frac{\omega}{3} \right) \right] = -\frac{|\epsilon|}{k_B T}. \quad (4.29)$$

- Para  $\omega < 3$ , os termos  $\left(\frac{\omega}{3}\right)^n$  tenderão a 0, com isso:

$$f = -k_B T \ln 3. \quad (4.30)$$

- Quando  $\omega = 3$ , precisamos analisar com cuidado o termo  $\frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^{n-1} - 1}{\frac{\omega}{3} - 1}$  que a priori resultaria em uma indeterminação da forma  $\frac{0}{0}$ :

$$\lim_{\omega \rightarrow 3} \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^{n-1} - 1}{\frac{\omega}{3} - 1} = \lim_{\omega \rightarrow 3} \frac{\frac{1}{3}(n-1)\frac{\omega}{3}}{\frac{1}{3}} = (n-1). \quad (4.31)$$

$$f = -k_B T \left\{ \ln(3) + \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln[7 + 2 \cdot (n-1)] \right\}. \quad (4.32)$$

Que por sua vez, resultará em:

$$f = -k_B T \ln 3. \quad (4.33)$$

Organizando melhor esses resultados:

$$f = \begin{cases} -|\epsilon|, & T < \frac{|\epsilon|}{k_B \ln 3} \\ -k_B T \ln 3, & T \geq \frac{|\epsilon|}{k_B \ln 3} \end{cases} \quad (4.34)$$

Percebe-se que temos uma descontinuidade na primeira derivada da função da energia livre, disto podemos concluir que existe uma transição descontínua e temos uma temperatura de transição  $T_t$  associada a este processo de adsorção que é encontrada da seguinte maneira:

$$\exp\left(\frac{|\epsilon|}{k_B T_t}\right) = 3 \Rightarrow \frac{|\epsilon|}{k_B T_t} = \ln 3. \quad (4.35)$$

E assim:

$$T_t = \frac{|\epsilon|}{k_B \ln 3}. \quad (4.36)$$

Esta transição de fase é caracterizada por uma configuração onde em temperaturas suficientemente baixas  $\left(T < \frac{|\epsilon|}{k_B \ln 3}\right)$ , a maior parte das configurações acessíveis dos monômeros estão sobre a parede e a partir de uma certa temperatura de transição  $\left(T_t = \frac{|\epsilon|}{k_B \ln 3}\right)$ , as configurações acessíveis (possíveis) estão então em sua maioria fora da superfície como

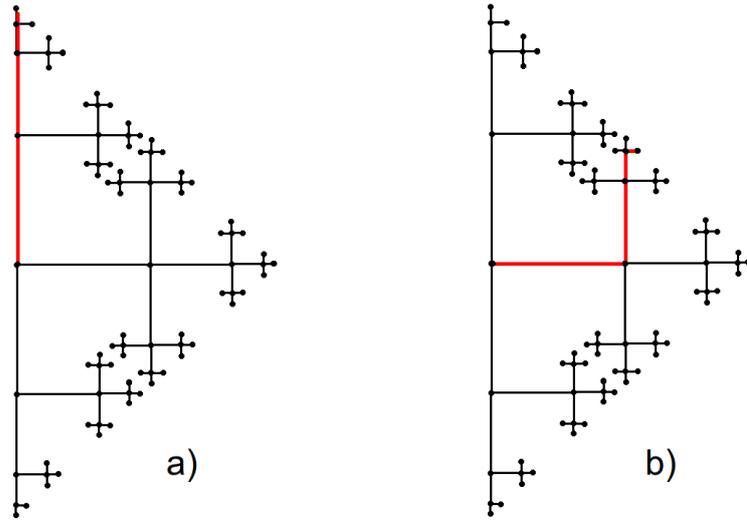


Figura 29: Transição de fase caracterizada por a) um maior conjunto de configurações possíveis na superfície em  $T < T_t$  para b) uma maior concentração de configurações possíveis fora da mesma para  $T \geq T_t$

mostra a figura 29.

Podemos pensar também neste fenômeno ao indagarmos o que ocorre com a densidade de monômeros sobre a superfície em função da temperatura no limite termodinâmico  $N \rightarrow \infty$ : para temperaturas baixas ( $T < T_t$ ), praticamente todos os monômeros ocuparão sítios na superfície, ou seja, no limite termodinâmico, teremos ocupação nula fora da superfície limitadora enquanto que para altas temperaturas ( $T \geq T_t$ ), será cada vez mais raro monômeros serem encontrados na superfície e desta maneira obtemos a figura 30.

#### 4.4.2 Cálculo da entropia

Sabemos que a entropia por sítio pode ser encontrada através da seguinte relação:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T}. \quad (4.37)$$

Assim:

$$s = \begin{cases} 0, & T < \frac{|\epsilon|}{k_B \ln(3)} \\ k_B \ln(3), & T \geq \frac{|\epsilon|}{k_B \ln(3)} \end{cases} \quad (4.38)$$

Desta forma, podemos encontrar o calor latente por monômero associado à transição de adsorção:

$$q_l = T_t \Delta s. \quad (4.39)$$

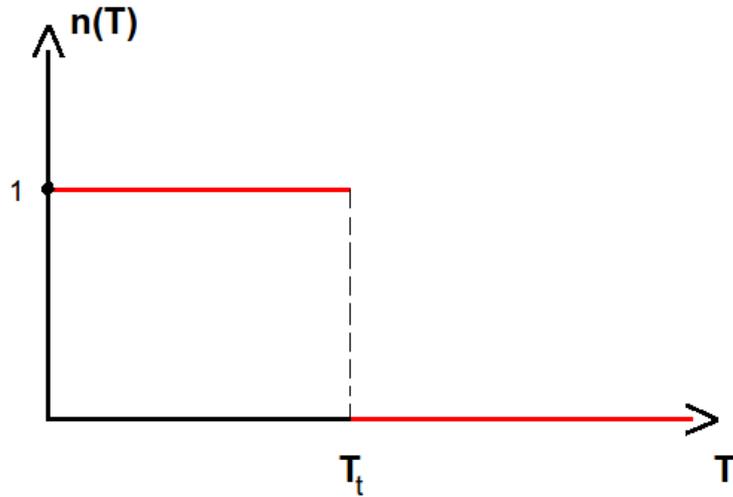


Figura 30: Função densidade de monômeros sobre a superfície em função da temperatura  $n(T)$ . A descontinuidade da mesma em  $T = T_t$  evidencia o fenômeno de adsorção do polímero na parede.

$$q_l = \frac{|\epsilon|}{k_B \ln(3)} [k_B \ln(3) - 0] = |\epsilon|. \quad (4.40)$$

#### 4.4.3 Cálculo da energia interna

Sabemos que a energia interna  $u$ , a entropia  $s$  e a energia livre de Helmholtz  $f$  estão relacionadas através da seguinte expressão:

$$f = u - Ts \quad (4.41)$$

E assim podemos encontrar a expressão para a energia interna  $u$ :

$$u = f + Ts \quad (4.42)$$

Utilizando a expressão acima e os valores encontrados para a entropia por monômero  $s$ :

$$u = \begin{cases} -|\epsilon|, & T < \frac{|\epsilon|}{k_B \ln(3)} \\ 0, & T \geq \frac{|\epsilon|}{k_B \ln(3)} \end{cases} \quad (4.43)$$

#### 4.4.4 Cálculo da pressão exercida

Agora que possuímos a expressão para a função de partição com interação entre os monômeros na parede com e sem exclusão de vértice  $Z(n, \omega, r)$  e  $Z(n, \omega)$ , respectivamente,

faremos o cálculo análogo ao das seções passadas para, enfim, descobrirmos a pressão exercida por esta cadeia polimérica. Lembrando que a expressão para a pressão exercida para a geração  $n$  é dada por:

$$p_n = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ \frac{Z(n, \omega, r)}{Z(n, \omega)} \right]. \quad (4.44)$$

$$p_n = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left\{ \frac{3^{n-1} + 3^{n-1} \left( \frac{\omega}{3} \right)^{r-\frac{\omega}{3}} + \omega \cdot 3^{n-2} \left( \frac{\omega}{3} \right)^{\frac{n-1}{3}-1} + \omega^n}{3^{n-1} + 2 \cdot \omega^n + 2 \cdot \omega \cdot 3^{n-2} \left( \frac{\omega}{3} \right)^{\frac{n-1}{3}-1}} \right\}. \quad (4.45)$$

Para o limite termodinâmico  $n \rightarrow \infty$ :

$$p = \lim_{n \rightarrow \infty} p_n. \quad (4.46)$$

Precisamos, novamente ter cuidado com os casos  $\omega > 3$ ,  $\omega < 3$  e  $\omega = 3$ .

- Para  $\omega < 3$ , os termos  $\left(\frac{\omega}{3}\right)^n \rightarrow 0$ :

$$p = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left( 1 - \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^r}{1 + \frac{\omega}{3}} \right). \quad (4.47)$$

- Para  $\omega > 3$ :

$$p = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ \frac{\frac{\omega}{9} \left( \frac{\omega}{3} \right)^{\frac{3}{3}-1} + 1}{\frac{2 \cdot \omega}{9} \left( \frac{\omega}{3} \right)^{\frac{3}{3}-1} + 2} \right] = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left( \frac{1}{2} \right). \quad (4.48)$$

- Para  $\omega = 3$ , temos que analisar separadamente 2 casos:  $\lim_{\omega \rightarrow 3} \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^{n-1} - 1}{\frac{\omega}{3} - 1}$  e  $\lim_{\omega \rightarrow 3} \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^r - \frac{\omega}{3}}{\frac{\omega}{3} - 1}$ .

Usando a regra de L'Hôpital:

$$\lim_{\omega \rightarrow 3} \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^{n-1} - 1}{\frac{\omega}{3} - 1} = \lim_{\omega \rightarrow 3} \frac{\frac{1}{3}(n-1) \left(\frac{\omega}{3}\right)^{n-2}}{\frac{1}{3}} = (n-1). \quad (4.49)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 3} \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^r - \frac{\omega}{3}}{\frac{\omega}{3} - 1} = \lim_{\omega \rightarrow 3} \frac{\frac{r}{3} \left(\frac{\omega}{3}\right)^{r-1} - \frac{1}{3}}{\frac{1}{3}} = (r-1). \quad (4.50)$$

Com isso:

$$p = \lim_{n \rightarrow \infty} -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left( \frac{1 + (r-1) + (n-1) + 3}{1 + 2 \cdot 3 + 2 \cdot (n-1)} \right) = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left( \frac{1}{2} \right). \quad (4.51)$$

E assim, podemos finalmente escrever a pressão exercida pelo polímero como:

$$p = \begin{cases} -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left( 1 - \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^r}{1 + \frac{\omega}{3}} \right), & T > \frac{|\epsilon|}{k_B \ln(3)} \\ -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left( \frac{1}{2} \right), & T \leq \frac{|\epsilon|}{k_B \ln(3)} \end{cases} \quad (4.52)$$

Visando uma melhor compreensão de um ponto de vista gráfico dessas grandezas termodinâmicas encontradas, vamos usar as seguintes grandezas adimensionais:

$$\pi = p \frac{v_0}{k_B T}, \quad (4.53)$$

$$\phi = \frac{f}{|\epsilon|}, \quad (4.54)$$

$$\sigma = \frac{s}{k_B}, \quad (4.55)$$

$$v = \frac{u}{|\epsilon|}, \quad (4.56)$$

e a temperatura adimensional  $\tau$  dada por:

$$\tau = \frac{k_B T}{|\epsilon|}. \quad (4.57)$$

Com isso:

$$\pi = \begin{cases} -\ln \left( 1 - \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^r}{1 + \frac{\omega}{3}} \right), & \tau > \frac{1}{\ln(3)} \\ -\ln \left( \frac{1}{2} \right), & \tau \leq \frac{1}{\ln(3)} \end{cases} \quad (4.58)$$

$$\phi = \begin{cases} -1, & \tau < \frac{1}{\ln(3)} \\ -\tau \ln(3), & \tau \geq \frac{1}{\ln(3)} \end{cases} \quad (4.59)$$

$$\sigma = \begin{cases} 0, & \tau < \frac{1}{\ln(3)} \\ \ln(3), & \tau \geq \frac{1}{\ln(3)} \end{cases} \quad (4.60)$$

$$v = \begin{cases} -1, & \tau < \frac{1}{\ln(3)} \\ 0, & \tau \geq \frac{1}{\ln(3)} \end{cases} \quad (4.61)$$

Essa forma de representar as variáveis  $\pi$ ,  $\phi$ ,  $\sigma$  e  $v$  nos possibilitará uma melhor análise e compreensão dos gráficos da pressão, energia livre de Helmholtz, entropia e energia interna, respectivamente. Será isto que faremos nas próximas subseções, mas, antes, vamos encontrar outro aspecto importante e que claramente possui interesse biológico.

#### 4.4.5 Força exercida sobre o polímero pela superfície

Quando o sistema formado pela superfície e pela cadeia polimérica estiver em equilíbrio mecânico, o módulo da força exercida pelo polímero sobre a superfície é o mesmo do que o da superfície sobre o polímero. Desta forma, seja  $\mathcal{F}$  o módulo da força adimensional exercida pela superfície sobre a cadeia, usando os argumentos já utilizados, esta força pode ser encontrada através da análise da pressão adimensional causada pela contribuição dos monômeros sobre a parede. Como neste capítulo estamos estudando a rede com número de coordenação  $q = 4$ , temos que levar em consideração a simetria do número de caminhadas "acima" e "abaixo" do ponto onde o polímero tem seu monômero inicial fixado. Este pré-fator 2 deve ser incorporado na expressão de  $\mathcal{F}$ ,

$$\mathcal{F} = \frac{v_0}{k_B T} p^*, \quad (4.62)$$

onde  $p^*$  representa a contribuição da pressão exercida por todos os monômeros sobre a superfície e que pode ser escrita como:

$$p^* = -2 \sum_{r=1}^{\infty} \frac{k_B T}{v_0} \ln \left( 1 - \frac{\left(\frac{\varepsilon}{3}\right)^r}{1 + \frac{\varepsilon}{3}} \right). \quad (4.63)$$

O que nos fornece:

$$\mathcal{F}(\omega) = -2 \sum_{r=1}^{\infty} \ln \left( 1 - \frac{\left(\frac{\varepsilon}{3}\right)^r}{1 + \frac{\varepsilon}{3}} \right). \quad (4.64)$$

Bickel et al [4] obtiveram  $\mathcal{F}_G = 1$  para cadeias gaussianas enquanto Jensen et al [14] encontraram  $\mathcal{F}_{SAW} \approx 1.533$  considerando o modelo atérmico ( $\omega = 1$ ). Utilizando o mesmo fator de Boltzmann que foi empregado no caso das caminhadas aleatórias na rede quadrada ( $\omega = 1$ ), a expressão para a força nos forneceu como resultado o valor  $\mathcal{F}_{Bethe} \approx 0.834$ .

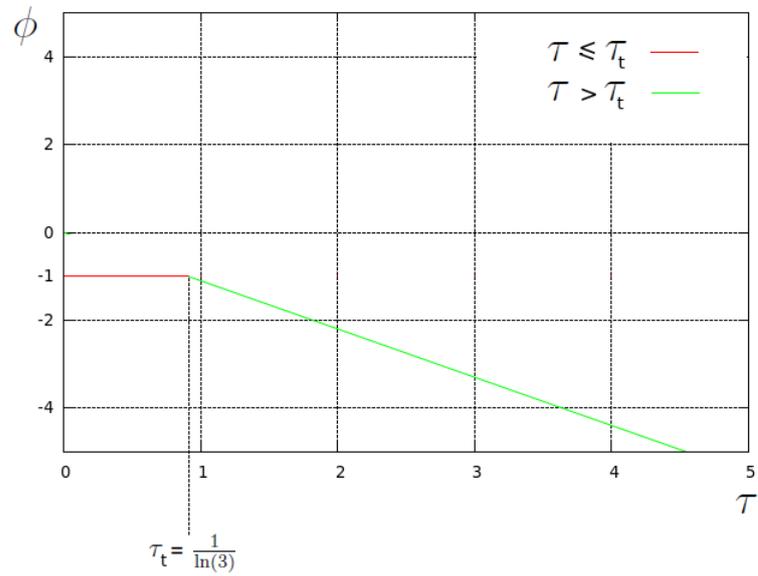


Figura 31: Gráfico  $\phi$  x  $\tau$  obtido através da expressão 4.59.

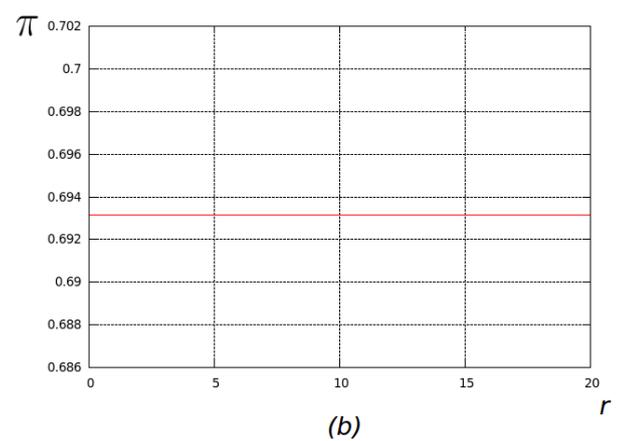
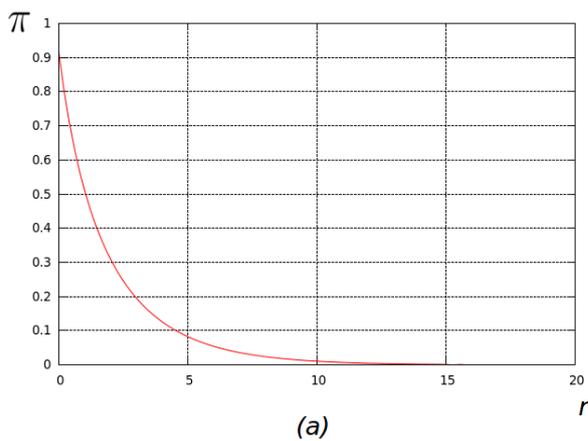


Figura 32: (a) Gráfico de  $\pi$  x  $r$  para  $\tau = \frac{1}{\ln(2)} > \frac{1}{\ln(3)}$ . (b) Gráfico de  $\pi$  x  $r$  para  $\tau \leq \frac{1}{\ln(3)}$ . Ambos obtidos pela expressão 4.58.

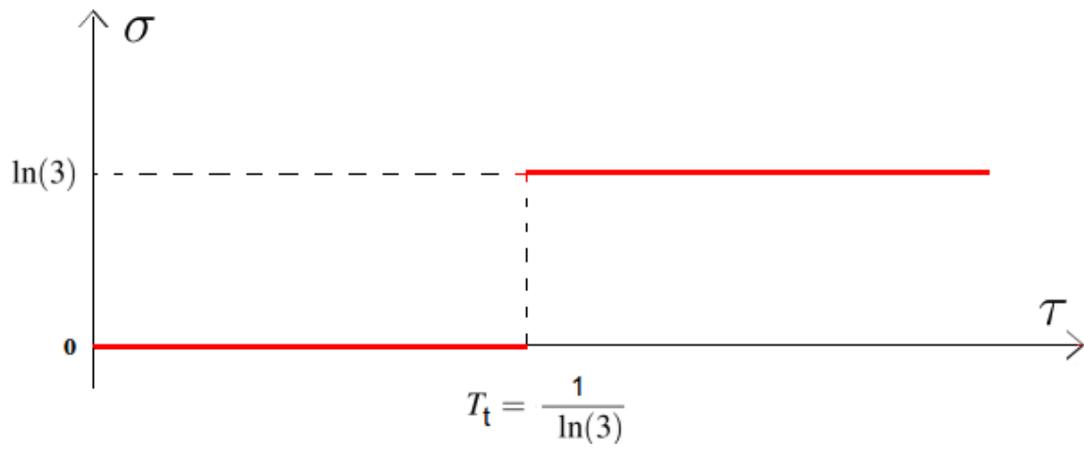


Figura 33: Gráfico  $\sigma$  x  $\tau$  obtido através da expressão 4.60.

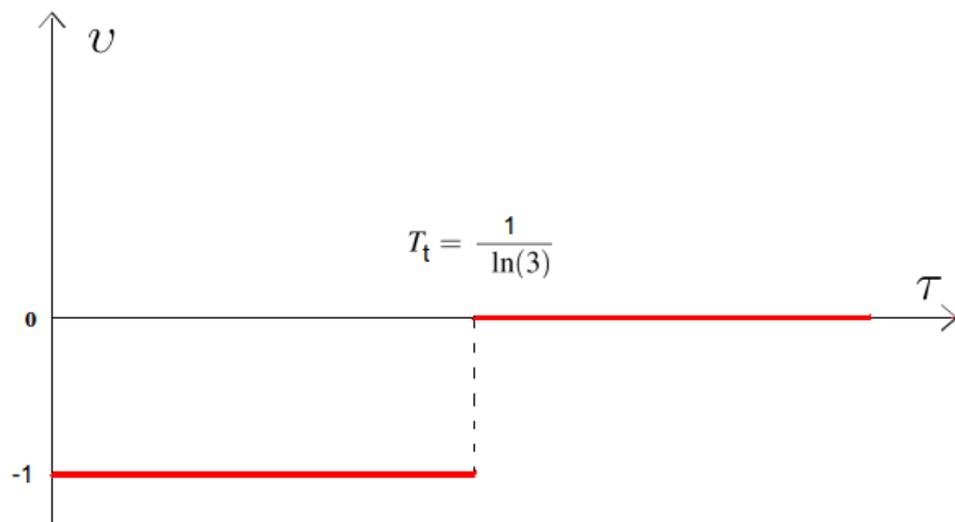


Figura 34: Gráfico  $v$  x  $\tau$  obtido através da expressão 4.61.

#### 4.4.6 Gráficos associados

Levando em conta o limite assintótico para  $r$  ( $r \gg 1$ ) e considerando  $\tau > \frac{1}{\ln(3)}$ , podemos fazer uma simples expansão em ordem zero da expressão de  $\pi$  como segue:

$$\pi = -\ln \left( 1 - \frac{\left(\frac{\varepsilon}{3}\right)^r}{1 + \frac{\varepsilon}{3}} \right) \approx \left[ \frac{\left(\frac{\varepsilon}{3}\right)^r}{1 + \frac{\varepsilon}{3}} \right]. \quad (4.65)$$

Que pode ser escrito como:

$$\pi \approx \left( \frac{3}{\omega} \right)^{-r}. \quad (4.66)$$

Este é um resultado esperado, visto que a pressão deveria realmente cair ao se analisar sítios na superfície cada vez mais distantes do ponto em que o polímero se fixa e é compatível com o caso atérmico  $\omega = 1$ .

Como último comentário, devemos nos lembrar que em um sistema isolado, este mesmo tende a minimizar a sua energia livre de Helmholtz. Como sabemos, a energia livre de Helmholtz por sítio pode ser escrita como:

$$f = u - Ts \quad (4.67)$$

Já vimos que, para temperaturas maiores que  $T_t$ , a energia interna é nula, porém a entropia não e quanto maior for esta temperatura, menor de fato será a energia livre  $f$  (devido ao sinal negativo que antecede o produto da temperatura  $T$  e a entropia  $s$  na equação 4.38). Por outro lado, para temperaturas menores que  $T_t$ , a entropia é nula e a energia interna  $u$  tem seu valor mínimo de tal forma que a energia livre  $f$  continua mínima.

### 4.5 Resumo das expressões encontradas para a função de partição

	Caso atérmico ( $\omega = 1$ )	Caso geral ( $\omega \neq 1$ )
Sem exclusão de vértice	$Z(n) = 2 \cdot 3^{n-1} + 1$	$Z(n, \omega) = 3^{n-1} + 2\omega^n + 2\omega 3^{n-2} \left[ \frac{\left(\frac{\omega}{3}\right)^{n-1} - 1}{\frac{\omega}{3} - 1} \right]$
Com exclusão de vértice	$Z(n, r) = 2 \cdot 3^{n-1} - \frac{1}{2}(3^{n-r} - 1)$	$Z(n, \omega, r) = 3^{n-1} + 3^{n-1} \left[ \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^r - \frac{1}{3}}{\frac{1}{3} - 1} \right] + 3^{n-2} \left[ \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^{n-1} - 1}{\frac{1}{3} - 1} \right] + 1$

Tabela 1: Resumo das funções de partição encontradas no capítulo para  $q = 4$ .

## 5 *Caso geral - número de coordenação $q$ arbitrário*

### 5.1 Introdução ao modelo

No último capítulo, fizemos um estudo completo sobre as propriedades de um polímero inscrito em uma rede de Bethe no plano semi-infinito com número de coordenação  $q = 4$ , porém, ficamos com uma questão ainda a responder: qual seria o comportamento do modelo numa rede com número de coordenação  $q$  qualquer, limitada por uma superfície cujos sítios têm  $q - 1$  primeiros vizinhos? De fato, isto é o que faremos neste capítulo com única limitação de que  $q$  será par (e maior que 2). O motivo para tal é considerar os resultados como aproximações para redes hipercúbicas ( $q = 2d$ ).

### 5.2 Modelo atérmico

De forma similar ao que foi feito no capítulo anterior, começaremos nossa análise sem levarmos em conta a atração dos monômeros para com a superfície, ou seja, quando formos calcular a função de partição para este sistema, o fator de Boltzmann associado será  $\omega = 1$ .

#### 5.2.1 Cálculo do número de configurações $c_{n,q}^{(1)}$ (sem exclusão de vértice)

Apenas para nível exploratório, vamos imaginar uma árvore com  $q = 6$  e suas 2 primeiras gerações, como mostra a figura 35: A primeira geração de uma árvore com  $q$  genérico, terá como contagem  $c_{n=1,q} = q$ , pois não temos restrições, porém, todos as demais possuem uma configuração permitida a menos (a volta) já que este é um modelo de caminhadas aleatórias auto-excludentes e assim a próxima geração possui  $q - 1$

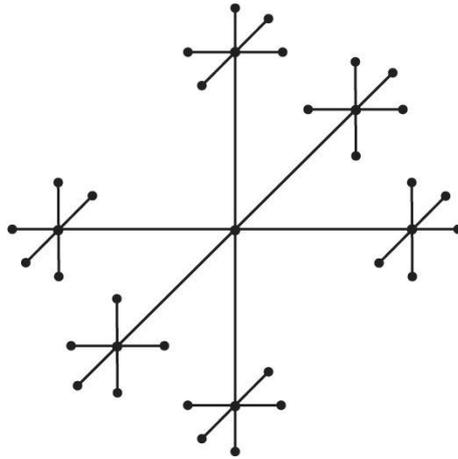


Figura 35: Representação das duas primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação  $q = 6$ .

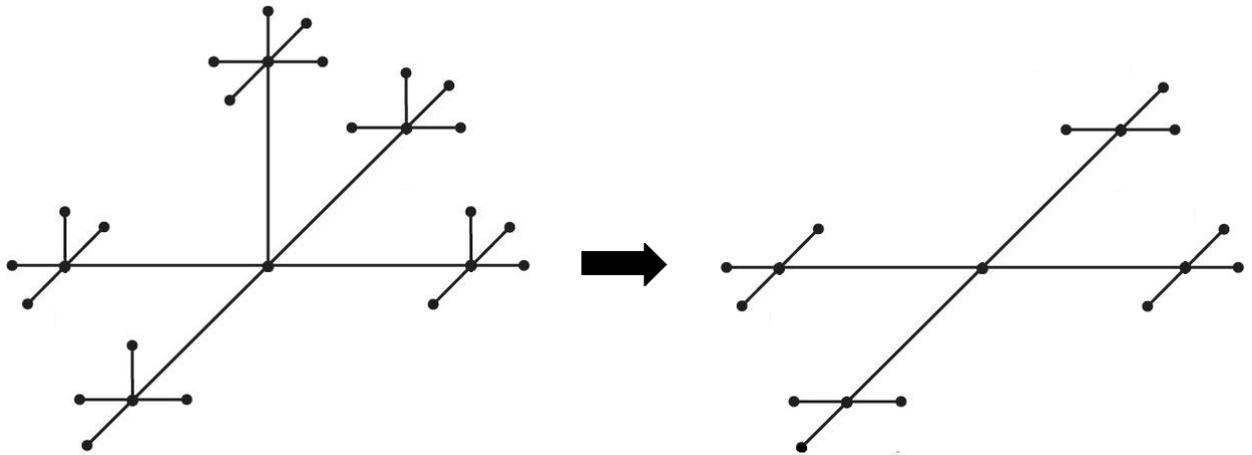


Figura 36: Exemplo de representação da superfície limitadora da rede de Bethe com  $q = 6$  através também de uma rede de Bethe, porém, com  $q = 4$  ( $q' = q - 2$ ).

configurações possíveis. Desta maneira:

$$c_{n,q} = q(q-1)^{n-1}. \quad (5.1)$$

Perceba que este resultado se adequa perfeitamente ao caso em que  $q = 4$  estudado anteriormente. Novamente iremos utilizar a rede com  $q = 6$ .

Ao imaginarmos um polímero inscrito na rede de Bethe sobre uma superfície, esta obviamente (a superfície) também deverá ser descrita por uma rede de Bethe, porém, com número de coordenação  $q' = q - 2$  (figura 36).

A partir daqui, a abordagem utilizada no caso específico  $q = 4$  fará mais sentido pois

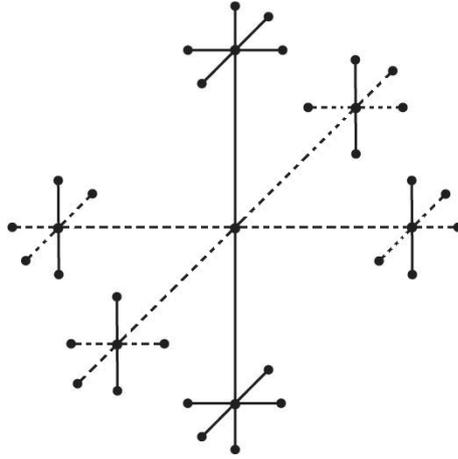


Figura 37: Representação das duas primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação  $q = 6$  sem levarmos em conta a superfície de simetria.

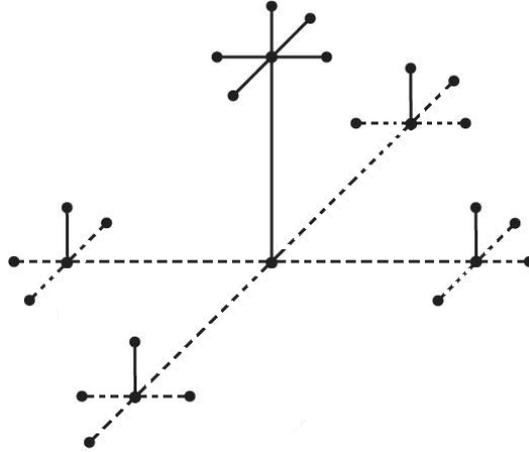


Figura 38: Representação das duas primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação  $q = 6$  sem levarmos em conta a superfície de simetria e os ramos inferiores.

estamos partindo de um ponto de vista geométrico para o tratamento deste problema. Utilizaremos a contagem das configurações possíveis sem vínculo. Desta contagem, subtrairemos a contagem das configurações possíveis na superfície (que será a contagem de uma rede com  $q' = (q - 2)$ ) (figura 37). Por fim, devido à simetria entre a parte superior e inferior de ramos da árvore, vamos dividir este fator pelo valor 2 (figura 38). Feito isso, teremos a contagem do ramos superiores ou inferiores que será dado por:

$$C_{superior,n,q,q'} = C_{inferior,n,q,q'} = \frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1} - q'(q'-1)^{n-1}]. \quad (5.2)$$

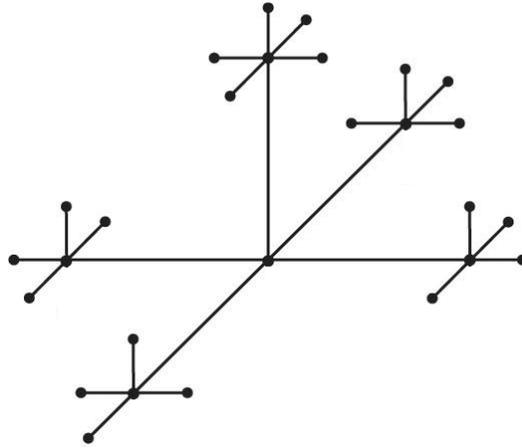


Figura 39: Duas primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação  $q = 6$  no plano semi-infinito.

Que podemos escrever como:

$$c_{superior,n,q} = c_{inferior,n,q} = \frac{1}{2}[q \cdot (q-1)^{n-1} - (q-2) \cdot (q-3)^{n-1}]. \quad (5.3)$$

Para concluir, somamos novamente a contribuição da contagem da superfície (figura 39), assim:

$$c_{q,n}^{(1)} = \frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1} + (q-2)(q-3)^{n-1}]. \quad (5.4)$$

Como já vimos, se o modelo em questão é atérmico (como este):

$$Z(q, n) = c_{q,n}^{(1)} = \frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1} + (q-2)(q-3)^{n-1}]. \quad (5.5)$$

Novamente deixamos claro que a abordagem do problema foi análoga à do capítulo anterior.

### 5.2.2 Cálculo do número de configurações $c_{q,n}^{(1)}(r)$ (com exclusão de vértice)

Da mesma forma, como no capítulo anterior, iremos calcular a contagem das configurações possíveis com a exclusão de um vértice em  $r$  ( $r < n$ ) como está representado na figura 40 para  $r = 1$ . Novamente, utilizaremos uma abordagem análoga à do caso  $q = 4$  com os seguintes passos: o número de configurações com vínculo (superfície), porém, sem a exclusão de vértice, é dado por:

$$c_{q,n}^{(1)} = \frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1} + (q-2)(q-3)^{n-1}]. \quad (5.6)$$

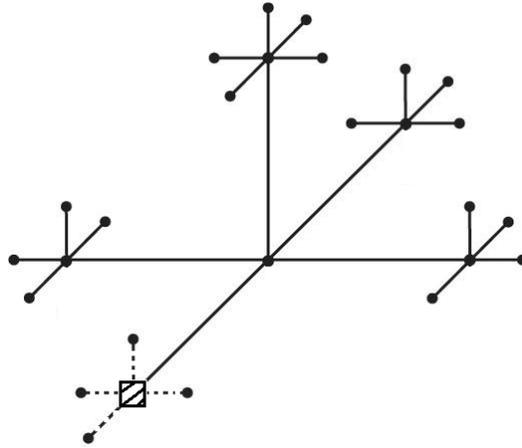


Figura 40: Duas primeiras gerações da árvore de Cayley com número de coordenação  $q = 6$  no plano semi-infinito com um vértice excluído em  $r = 1$  em um dos ramos da superfície.

e com isso, o número de configurações na parede  $c_{n,q,pared e}$  será:

$$c_{n,q,pared e} = c_{q,n}^{(1)} - (q - 1)^{n-1}, \quad (5.7)$$

onde o termo  $(q - 1)^{n-1}$  é claro, representa a contagem dos sítios imediatamente acima da parede (em  $r = 0$  para sermos mais específicos).

Assim, podemos escrever:

$$c_{n,q,pared e} = \frac{1}{2}[q(q - 1)^{n-1} + (q - 2)(q - 3)^{n-1}] - (q - 1)^{n-1}. \quad (5.8)$$

Agora, faremos a análise da exclusão de vértice em um destes ramos e para tal, precisamos encontrar a expressão para a contagem das configurações de somente um destes ramos (como mostra a figura 41), que chamaremos de  $c_{n,q,ramo}$ . Para encontrarmos esta expressão, será necessário somente dividir a expressão de  $c_{n,q,pared e}$  pelo seu número de coordenação  $q' = q - 2$  que representa o número de ramos que são formados através da origem  $r = 0$ . Assim:

$$c_{n,q,ramo} = \frac{\frac{1}{2}[q(q - 1)^{n-1} + (q - 2)(q - 3)^{n-1}] - (q - 1)^{n-1}}{(q - 2)}. \quad (5.9)$$

Como já vimos antes, a exclusão de um vértice arbitrário em  $r$  irá provocar a proibição de todas as possíveis configurações deste ramo depois de  $r - 1$ , assim, a contagem neste ramo terá uma diminuição do fator:

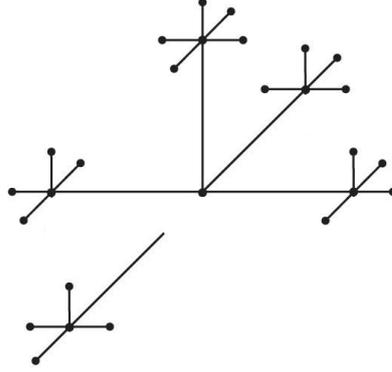


Figura 41: Exemplo do ramo sendo isolado onde será excluído o vértice.

$$\frac{\frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1-(r-1)} + (q-2)(q-3)^{n-1-(r-1)}] - (q-1)^{n-1-(r-1)}}{(q-2)}. \quad (5.10)$$

E como sabemos disso, agora podemos subtrair este resultado de  $c_{n,q}^{(1)}$  para encontramos a expressão para  $c_{n,q}^{(1)}(r)$

$$c_{n,q}^{(1)}(r) = \frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1} + (q-2)(q-3)^{n-1}] - \frac{1}{2}[(q-1)^{n-r} + (q-3)^{n-r}]. \quad (5.11)$$

E por fim temos:

$$Z(q, n, r) = c_{n,q}^{(1)}(r) = \frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1} + (q-2)(q-3)^{n-1}] - \frac{1}{2}[(q-1)^{n-r} + (q-3)^{n-r}]. \quad (5.12)$$

Obs: Para  $n \geq r$ .

### 5.2.3 Cálculo da pressão exercida

Não temos nenhuma sofisticação em relação ao que fizemos no capítulo anterior. Somente precisamos atualizar as expressões de  $c_{n,q}^{(1)}(r)$  e  $c_{n,q}^{(1)}$ . Sabemos que:

$$p_n = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ \frac{Z(q, n, r)}{Z(q, n)} \right]. \quad (5.13)$$

$$p_n = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ \frac{c_{n,q}^{(1)}(r)}{c_{n,q}^{(1)}} \right]. \quad (5.14)$$

$$p_n = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left\{ \frac{\frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1} + (q-2)(q-3)^{n-1}] - \frac{1}{2}[(q-1)^{n-r} + (q-3)^{n-r}]}{\frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1} + (q-2)(q-3)^{n-1}]} \right\}. \quad (5.15)$$

Como de costume, calcularemos  $p = \lim_{n \rightarrow \infty} p_n$  pois sempre estamos interessados no limite termodinâmico.

$$p = \lim_{n \rightarrow \infty} -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left\{ \frac{\frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1} + (q-2)(q-3)^{n-1}] - \frac{1}{2}[(q-1)^{n-r} + (q-3)^{n-r}]}{\frac{1}{2}(q(q-1)^{n-1} + (q-2)(q-3)^{n-1})} \right\}. \quad (5.16)$$

Se isolarmos o termo  $(q-1)^n$  e aplicarmos o limite termodinâmico  $n \rightarrow \infty$ , os termos na forma  $\left(\frac{q-3}{q-1}\right)^n$  tenderão a zero e ficaremos com a seguinte expressão:

$$p = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ 1 - \frac{(q-2)(q-1)^{-r}}{q \frac{(q-2)}{(q-1)}} \right]. \quad (5.17)$$

Que após simplificarmos um pouco chegamos em:

$$p = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ 1 - \frac{(q-1)^{1-r}}{q} \right]. \quad (5.18)$$

Novamente, o teste para  $q = 4$  é trivial e nos dá como resultado:

$$p = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ 1 - \frac{3^{1-r}}{4} \right], \quad (5.19)$$

que foi o encontrado pela equação 4.11.

### 5.3 Generalização do modelo para incluir interação atrativa entre os monômeros e a superfície

As duas próximas subseções farão a análise do problema levando em conta a energia de interação atrativa dos monômeros que estiverem sobre a superfície com a mesma.

#### 5.3.1 Cálculo de $Z(n, q, \omega)$ (sem exclusão de vértice)

O fato de estarmos trabalhando no momento com a rede de Bethe com número de coordenação  $q$  genérico acarreta em um aumento considerável de sutileza nos argumentos combinatórios que levam ao número de configurações possíveis do polímero inscrito.

Vamos imaginar que existem  $m$  monômeros sobre a superfície:

- Para  $m = 0$ , somente as configurações imediatamente "acima" do ponto em que o polímero está fixo são permitidas e para estas configurações temos a contagem  $c_{n=1,q} =$

$m$	$Z(n, q, \omega)$
0	$(q-1)^{n-1}$
1	$\omega(q-2)(q-3)^{1-1}(q-1)^{n-2} + (q-1)^{n-1}$
2	$\omega(q-2)(q-3)^{1-1}(q-1)^{n-2} + \omega^2(q-2)(q-3)(q-1)^{n-3} + (q-1)^{n-1}$
...	...
$n-1$	$\omega(q-2)(q-1)^{n-2} + \omega^2(q-2)(q-3)(q-1)^{n-3} + (q-1)^{n-1} + \dots + \omega^{n-1}(q-2)(q-3)(q-1)^{n-3} + (q-1)^{n-(n-1+1)}$
$n$	$(q-1)^{n-1} + \left[ \sum_{m=1}^{n-1} \omega^m (q-2)(q-3)^{m-1} (q-1)^{n-(m+1)} \right] + \omega^n (q-3)^{n-1} (q-2)$

Tabela 2: Função de partição  $Z(n, q, \omega)$  para valores arbitrários de  $n$ .

$(q-1)^{n-1}$ .

- Para  $m = 1$ , além de termos as configurações do caso  $m = 0$  permitidas, temos também  $(q-2)(q-1)^{n-2}$  configurações possíveis, onde o termo  $(q-2)$  vem do número de coordenação da superfície, ou seja, do número imediato de ramos que saem do centro.

- Para  $m = 2$ , como adição aos casos anteriores, temos para a contagem o termo  $c_{n=2,q} = (q-2)(q-3)(q-1)^{n-3}$  em que o novo termo multiplicativo  $(q-3)$  é o número de primeiros vizinhos sobre a superfície, para  $m = 3$  este termo será dado por:  $(q-3)^2$  e assim por diante até  $m = n-1$  em que este termo será  $(q-3)^{n-2}$ .

- Para  $m = n$  não temos mais sítios emergindo da superfície, só temos com isso  $(q-3)^{n-1}(q-2)$  sítios sobre ela.

Usando estas informações e utilizando o fator de Boltzmann associado dado por  $\omega$ , podemos montar a tabela 5.3.1 para a função de partição  $Z(n, q, \omega)$ :

E desta forma, podemos escrever  $Z(n, q, \omega)$  como:

$$Z(n, q, \omega) = (q-1)^{n-1} + \left[ \sum_{m=1}^{n-1} \omega^m (q-2)(q-3)^{m-1} (q-1)^{n-(m+1)} \right] + \omega^n (q-3)^{n-1} (q-2). \quad (5.20)$$

Que resulta em:

$$Z(n, q, \omega) = (q-1)^{n-1} + \omega(q-2)(q-1)^{n-2} \left[ \frac{(\omega \frac{q-3}{q-1})^{n-1} - 1}{\omega \frac{q-3}{q-1} - 1} \right] + \omega^n (q-3)^{n-1} (q-2). \quad (5.21)$$

Nota-se, com facilidade, que este resultado é compatível com o caso específico  $\omega = 1, q = 4$ :

$$Z(n, q = 4, \omega = 1) = 3^{n-1} + 2 \cdot 3^{n-2} \left[ \frac{(\frac{1}{3})^{n-1} - 1}{(\frac{1}{3}) - 1} \right] + 2 = 2 \cdot 3^{n-1} + 1. \quad (5.22)$$

### 5.3.2 Cálculo de $Z(q, n, \omega, r)$ (com exclusão de vértice)

Como último passo para posterior cálculo das características (energia livre, pressão e etc) do polímero na rede de Bethe semi-infinita com número de coordenação  $q$  arbitrário, temos que encontrar o valor de  $Z(q, n, \omega, r)$ , ou seja, a função de partição considerando energia de interação entre os monômeros sobre a superfície com a mesma e levando-se em conta vértices excluídos. Para tal, vamos reutilizar a expressão da função de partição sem a exclusão de vértice em nenhum ramo da superfície, ou seja,  $Z(q, n, \omega)$  como foi calculado na subseção anterior, e dela retirarmos o que podemos definir como  $Z'(q, n, \omega, r)$ , que representa a função de partição das configurações proibidas a partir de  $r$  em um dos ramos.

Para a exclusão em  $r$ , teremos a partir daí a proibição neste ramo da configuração de  $r$  monômeros na superfície, assim:

$$\begin{aligned} Z'(q, n, \omega, r) &= \omega^r [(q-1)^{n-r-1} + \omega(q-1)^{n-r-2}(q-3) + \omega^2(q-1)^{n-r-3}(q-3)^2 + \dots \\ &\dots + \omega^{n-r-1}(q-3)^{n-r-1} + \omega^{n-r}(q-3)^{n-r}]. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Para deixarmos a expressão acima de  $Z'(q, n, \omega, r)$  mais simples, vamos reescrevê-la em função da variável  $x = \omega \frac{(q-3)}{(q-1)}$ :

$$\begin{aligned} Z'(q, n, \omega, r) &= \omega^r (q-1)^{n-r-1} [1 + x + x^2 + \dots + x^{n-r-1} + x^{n-r}(q-1)] \\ &= x^r (q-1)^{n-1} (q-3)^{-r} \left[ 1 + \sum_{m=1}^{n-r-1} x^m + x^{n-r}(q-1) \right] \\ &= x^r (q-1)^{n-1} (q-3)^{-r} \left[ 1 + \left( \frac{x^{n-r} - x}{x-1} \right) + x^{n-r}(q-1) \right]. \end{aligned} \quad (5.24)$$

E como já discutimos:

$$Z(q, n, \omega, r) = Z(q, n, \omega) - Z'(q, n, \omega, r). \quad (5.25)$$

Desta forma:

$$\begin{aligned} Z(q, n, \omega, r) &= \left[ (q-1)^{n-1} + \frac{(q-2)}{(q-3)}(q-1)^{n-1} \left( \frac{x^n - x}{x-1} \right) + (q-1)^n x^n \frac{(q-2)}{(q-3)} \right] + \\ &\quad - x^r (q-1)^{n-1} (q-3)^{-r} \left[ 1 + \left( \frac{x^{n-r} - x}{x-1} \right) + x^{n-r}(q-1) \right] \end{aligned} \quad (5.26)$$

O que resulta em:

$$Z(q, n, \omega, r) = (q-1)^{n-1} \left\{ 1 + \frac{(q-2)}{(q-3)} \left( \frac{x^n - x}{x-1} \right) + x^n (q-1) \frac{(q-2)}{(q-3)} + \right. \\ \left. - \left( \frac{x}{q-3} \right)^r \left[ 1 + \left( \frac{x^{n-r} - x}{x-1} \right) + x^{n-r} (q-1) \right] \right\}. \quad (5.27)$$

Que, naturalmente, também foi escrita em função de  $x$ .

## 5.4 Resultados do modelo generalizado

### 5.4.1 Cálculo da energia livre de Helmholtz

A energia livre de Helmholtz por sítio  $f$  é dada por:

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{-k_B T}{n} \ln[Z(n, q, \omega)]. \quad (5.28)$$

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} -\frac{k_B T}{n} \ln \left\{ (q-1)^{n-1} + \omega (q-2) (q-1)^{n-2} \left[ \frac{(\omega \frac{(q-3)}{(q-1)})^{n-1} - 1}{\omega \frac{(q-3)}{(q-1)} - 1} \right] + \omega^n (q-3)^{n-1} (q-2) \right\} \\ = -k_B T \ln(q-1) - \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{n} \ln \left\{ (q-1)^{-1} + \omega \frac{(q-2)}{(q-1)^2} \left[ \frac{x^{n-1} - 1}{x-1} \right] + x^n \frac{(q-2)}{(q-3)} \right\}, \quad (5.29)$$

onde  $x = \frac{\omega(q-3)}{(q-1)}$ .

Precisamos analisar com cuidado o termo  $\frac{\omega(q-3)}{(q-1)}$ .

- Se  $\frac{\omega(q-3)}{(q-1)} < 1$ :

$$f = -k_B T \ln(q-1). \quad (5.30)$$

- Se  $\frac{\omega(q-3)}{(q-1)} > 1$ :

Neste caso, o termo  $\left[ \frac{\omega(q-3)}{(q-1)} \right]^n$  irá se sobressair em relação aos demais, assim:

$$f = -k_B T \left\{ \ln(q-1) + \ln \left[ \frac{\omega(q-3)}{(q-1)} \right] \right\} = -k_B T \left[ \frac{|\epsilon|}{k_B T} + \ln(q-3) \right]. \quad (5.31)$$

- Se  $\frac{\omega(q-3)}{(q-1)} \rightarrow 1$ :

$$f = \lim_{x \rightarrow 1} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{-k_B T}{n} \ln \left\{ (q-1)^{n-1} + \omega \frac{(q-2)}{(q-1)^{2-n}} \left[ \frac{x^{n-1} - 1}{x-1} \right] + x^n \frac{(q-2)}{(q-3)} \right\} \quad (5.32)$$

O termo  $\lim_{x \rightarrow 1} \left( \frac{x^{n-1} - 1}{x-1} \right)$  é resolvido pela Regra de L'Hôpital:

$$\lim_{x \rightarrow 1} \left( \frac{x^{n-1} - 1}{x-1} \right) = \lim_{x \rightarrow 1} (n-1) \cdot x^{n-2} = (n-1) \quad (5.33)$$

Assim:

$$f = -k_B T \ln(q-1). \quad (5.34)$$

Com isso, podemos novamente encontrar uma temperatura de transição  $T_t$  mais geral:

$$\omega_t \frac{(q-3)}{(q-1)} = 1 \rightarrow \exp \left( \frac{|\epsilon|}{k_B T_t} \right) = \frac{(q-1)}{(q-3)}$$

E assim:

$$T_t = \frac{|\epsilon|}{k_B \ln \left[ \frac{(q-1)}{(q-3)} \right]}. \quad (5.35)$$

Desta forma, podemos organizar os resultados como segue:

$$f = \begin{cases} -k_B T \ln(q-1), & T \geq T_t \\ -|\epsilon| - k_B T \ln(q-3), & T < T_t \end{cases} \quad (5.36)$$

## 5.4.2 Cálculo da entropia

Vamos agora encontrar a expressão para  $s = -\frac{\partial f}{\partial T}$ :

$$s = \begin{cases} k_B \ln(q-1), & T \geq T_t \\ k_B \ln(q-3), & T < T_t \end{cases} \quad (5.37)$$

E novamente, iremos encontrar o calor latente molar associado:

$$q_l = T_t \Delta s. \quad (5.38)$$

$$q_l = \frac{|\epsilon|}{k_B \ln \left[ \frac{(q-1)}{(q-3)} \right]} [k_B \ln(q-1) - k_B \ln(q-3)] = |\epsilon|. \quad (5.39)$$

Em relação à expressão encontrada da entropia, temos um resultado que preserva o postulado de Nernst ( $\lim_{T \rightarrow 0} s = \text{constante}$ ), porém, não preserva a terceira lei da termodinâmica ( $\lim_{T \rightarrow 0} s = 0$ ). Podemos entender isso se compreendermos que no caso anterior, em  $q = 4$ , para temperaturas baixas (menores que  $T_t$ ) tínhamos somente 2 possíveis configurações para os monômeros sobre a superfície (todos na direita ou todos na esquerda), para um valor de  $q$  arbitrário, temos uma quantidade de configurações possíveis ainda exponencial sobre a superfície (termo  $(q - 3)$ ).

### 5.4.3 Cálculo da energia interna

Novamente utilizando as expressões de  $f$  e  $s$ , podemos encontrar a expressão para a energia interna  $u = f + Ts$ :

$$u = \begin{cases} 0, & T \geq T_t \\ -|\epsilon|, & T < T_t \end{cases} \quad (5.40)$$

Que mostra que o valor da energia interna independe do número de coordenação  $q$  da rede usada na representação do polímero.

### 5.4.4 Cálculo da pressão exercida

Da mesma maneira como foi feito no capítulo anterior, iremos calcular a pressão exercida pelo polímero através da expressão:

$$p_n = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ \frac{Z(q, n, \omega, r)}{Z(q, n, \omega)} \right]. \quad (5.41)$$

Que com algumas simples manipulações se torna:

$$p_n = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ 1 - \frac{\left(\frac{x}{q-3}\right)^r \left[1 + \left(\frac{x^{n-r}-x}{x-1}\right) + x^{n-r}(q-1)\right]}{1 + \frac{(q-2)}{(q-3)} \left(\frac{x^n-x}{x-1}\right) + x^n(q-1)\frac{(q-2)}{(q-3)}} \right]. \quad (5.42)$$

Para obtermos a pressão no limite termodinâmico  $p = \lim_{n \rightarrow \infty} p_n$ , temos que analisar separadamente os casos:  $x < 1$ ,  $x > 1$  e  $x = 1$ :

- $x < 1$ : Neste limite, todos os termos da forma  $x^n$  tenderão a zero, desta forma:

$$p = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ 1 - \frac{\left(\frac{x}{q-3}\right)^r \left(1 - \frac{x}{x-1}\right)}{1 - \frac{(q-2)}{(q-3)} \left(\frac{x}{x-1}\right)} \right]. \quad (5.43)$$

•  $x > 1$ : Aqui, teremos os termos  $x^{-n}$  tendendo a zero e desta forma, após colocar em evidência o termo  $x^n$  do numerador e denominador do argumento do logaritmo natural, teremos:

$$p = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ 1 - \frac{(q-3)^{1-r}}{(q-2)} \right]. \quad (5.44)$$

•  $x = 1$ : Antes mesmo de calcularmos o limite termodinâmico  $n \rightarrow \infty$ , temos que calcular os dois limites  $\lim_{x \rightarrow 1} \frac{x^{n-r}-x}{x-1}$  e  $\lim_{x \rightarrow 1} \frac{x^n-x}{x-1}$  que usando a Regra de l'Hôpital resulta em:

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{x^{n-r} - x}{x - 1} = (n - r - 1).$$

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{x^n - x}{x - 1} = (n - 1).$$

E com isso:

$$p_n = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ 1 - \frac{\left[ \frac{x}{(q-3)} \right]^r [1 + (n-r-1) + x^{n-r}(q-1)]}{1 + \frac{(q-2)}{(q-3)}(n-1) + x^n(q-1)\frac{(q-2)}{(q-3)}} \right]. \quad (5.45)$$

Que resulta em:

$$p = -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ 1 - \frac{(q-3)^{1-r}}{(q-2)} \right]. \quad (5.46)$$

Agora que possuímos estes 3 resultados, podemos escrever a expressão da pressão no limite termodinâmico como segue:

$$p = \begin{cases} -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ 1 - \frac{\left( \frac{x}{(q-3)} \right)^r \left( 1 - \frac{x}{x-1} \right)}{1 - \frac{(q-2)}{(q-3)} \left( \frac{x}{x-1} \right)} \right], & x < 1 \\ -\frac{k_B T}{v_0} \ln \left[ 1 - \frac{(q-3)^{1-r}}{(q-2)} \right], & x \geq 1 \end{cases} \quad (5.47)$$

### 5.4.5 Gráficos associados

Vamos reutilizar as expressões para  $\tau$ ,  $\phi$ ,  $\sigma$ ,  $v$  e  $\pi$  definidas no último capítulo e com isso teremos:

$$\tau = \frac{1}{\ln \left[ \frac{(q-1)}{(q-3)} \right]}. \quad (5.48)$$

$$\phi = \begin{cases} -\tau \ln(q-1), & T > T_t \\ -1 - \tau \ln(q-3), & T \leq T_t \end{cases} \quad (5.49)$$

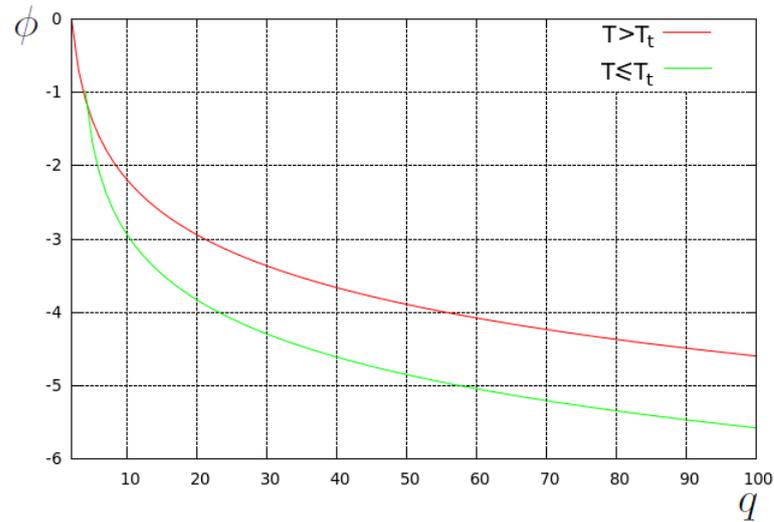


Figura 42: Gráfico  $\phi$  x  $q$  com  $\tau = 1$ , obtido pela equação 5.49.

$$\sigma = \begin{cases} \ln(q-1), & T \geq T_t \\ \ln(q-3), & T < T_t \end{cases} \quad (5.50)$$

$$v = \begin{cases} 0, & T \geq T_t \\ -1, & T < T_t \end{cases} \quad (5.51)$$

$$\pi = \begin{cases} -\ln \left[ 1 - \frac{\left(\frac{x}{q-3}\right)^r \left(1 - \frac{x}{x-1}\right)}{1 - \frac{(q-2)}{(q-3)} \left(\frac{x}{x-1}\right)} \right], & T > T_t \\ -\ln \left[ 1 - \frac{(q-3)^{1-r}}{(q-2)} \right], & T \leq T_t \end{cases} \quad (5.52)$$

Para valores altos de  $q$ , a diferença da energia livre de Helmholtz acima e abaixo da temperatura  $T_t$  se estabiliza em  $-1$ , isso é explicado pelo fato de que os logaritmos de  $(q-1)$  e  $(q-3)$  serem muito próximos para  $q \gg 1$ .

O mesmo acontece no caso da entropia, porém, como não temos um fator aditivo em nenhuma das expressões, quanto maior for o valor do número de coordenação da rede, menor será a diferença entre os valores para a entropia acima e abaixo da temperatura  $T_t$ .

Percebe-se que a energia interna não depende do número de coordenação  $q$  da rede.

O gráfico mostrado na figura 46 revela que para temperaturas suficientemente baixas ( $T \leq T_t$ ), a pressão adimensional  $\pi$  se torna desprezível a pequenas distâncias da origem. Para justificar este resultado, vamos considerar o limite assintótico de número de passos

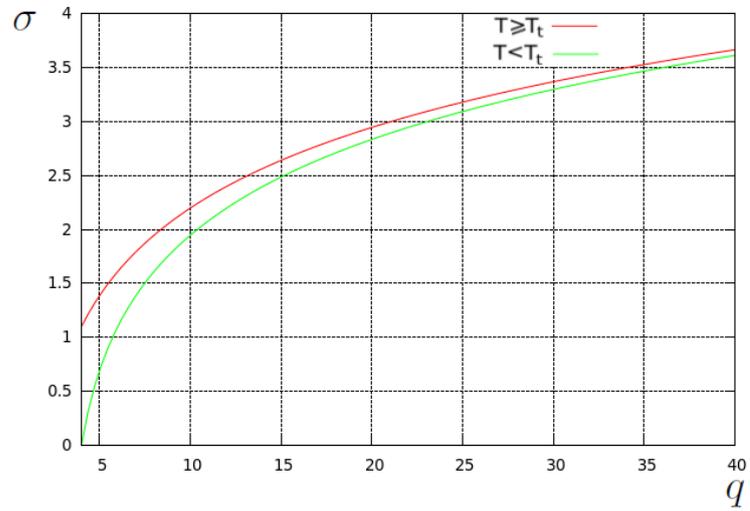


Figura 43: Gráfico  $\sigma$  x  $q$ , obtido pela equação 5.50.

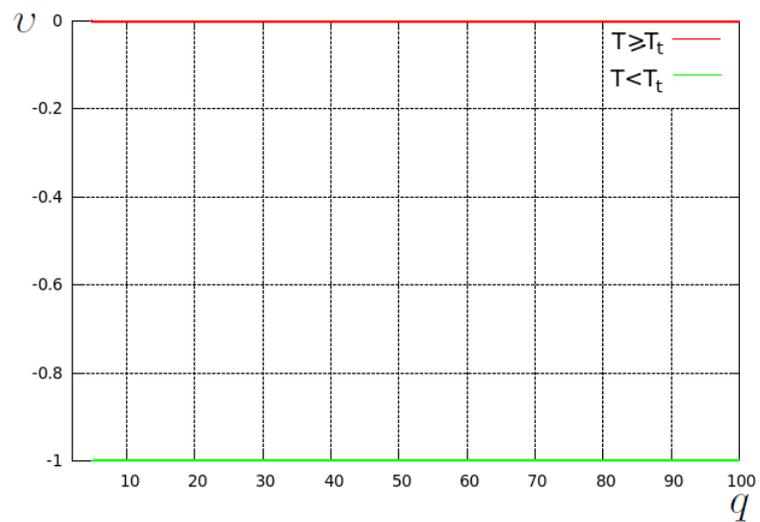


Figura 44: Gráfico  $v$  x  $q$ , obtido pela equação 5.51

na rede  $n \rightarrow \infty$ , desta maneira:

$$c_n \approx (q-1)^n \text{ e } c_{n-r} \approx (q-1)^{n-r}, \quad (5.53)$$

onde  $c_n$  e  $c_{n-r}$  correspondem respectivamente ao número de caminhadas com  $n$  passos e  $n-r$  passos dentro da rede. Assim, o número de caminhadas com um vértice excluído em  $r$  (ainda no limite assintótico) é da forma:

$$c_n(r) \approx c_n - c_{n-r} = (q-1)^n - (q-1)^{n-r}. \quad (5.54)$$

Como a pressão adimensional é dada por:

$$\pi = \ln \left[ \frac{c_n}{c_n(r)} \right], \quad (5.55)$$

$$\pi \approx \ln \left[ \frac{1}{1 - (q-1)^{-r}} \right], \quad (5.56)$$

que de fato tende a zero quando  $q \rightarrow \infty$ .

Para finalizar estas análises, podemos notar que da mesma forma como no capítulo passado, temos novamente um fenômeno de adsorção do polímero sobre a superfície à qual ele se fixa, isso devido ao fator de Boltzmann  $\omega$  associado. A única diferença para o caso em que a rede de Bethe possui número de coordenação  $q$  específico está na translação da temperatura de transição, pois a mesma é função do número de coordenação  $q$  da rede (figura 45). Com isso, temos novamente o comportamento da função densidade de monômeros sobre a superfície sendo descrito pela figura 30.

## 5.5 Resumo das expressões encontradas para a função de partição

	Caso atérmico ( $\omega = 1$ )	Caso geral ( $\omega \neq 1$ )
Sem	$Z(n, q) = \frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1} + (q-2)(q-3)^{n-1}]$	$Z(n, q, \omega) = (q-1)^{n-1} + \omega(q-2)(q-1)^{n-2} \left[ \frac{(\omega(\frac{q-3}{q-1}))^{n-1} - 1}{\omega(\frac{q-3}{q-1}) - 1} \right]$
Com	$Z(n, q, r) = \frac{1}{2}[q(q-1)^{n-1} + (q-2)(q-3)^{n-1}] - \frac{1}{2}[(q-1)^{n-r} + (q-3)^{n-r}]$	$Z(n, q, \omega, r) = (q-1)^{n-1} \left\{ 1 + \frac{(q-2)}{(q-3)} \left( \frac{x^n - x}{x-1} \right) + x^n (q-1) \frac{(q-2)}{(q-3)} + \left( \frac{x}{q-3} \right)^r \left[ 1 + \left( \frac{x^{n-r} - x}{x-1} \right) + x^{n-r} (q-1) \right] \right\}$

Tabela 3: Resumo das funções de partição encontradas no capítulo para  $q$  arbitrário.

onde  $x = \frac{\omega(q-3)}{(q-1)}$ .

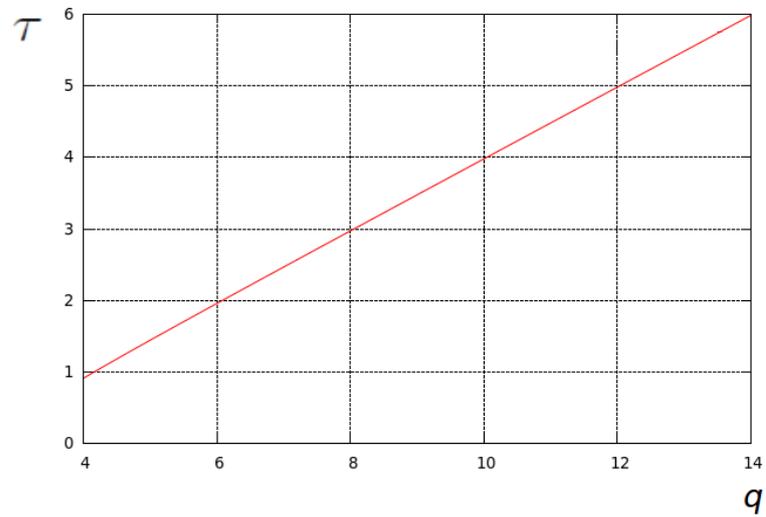


Figura 45: Gráfico da temperatura adimensional de transição  $\tau_t = \frac{T_t k_B}{|\epsilon|}$  pelo número de coordenação  $q = 4, 8, \dots, 14$ , obtido pela equação 5.48.

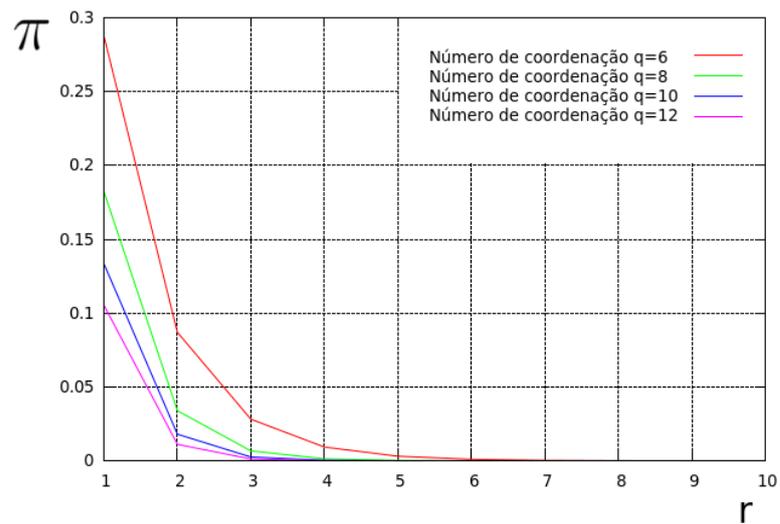


Figura 46: Gráfico de  $\pi \times r$  para  $q = 6, 8, 10, 12$  no regime de temperaturas  $T \leq T_t$ . Nota-se que a pressão adimensional decresce conforme aumentamos o valor de  $q$ .

## 6 Conclusão

Neste trabalho, nos propusemos a estudar algumas grandezas termodinâmicas relacionadas a uma cadeia polimérica fixada a uma superfície. Nossa estratégia consistiu em descrever a cadeia como uma caminhada em uma rede de Bethe semi-infinita. Para chegar a uma expressão matemática destas propriedades termodinâmicas, que são grandezas macroscópicas, usamos o método comum da mecânica estatística em que partimos da descrição microscópica do problema para, em seguida, levarmos em conta o limite termodinâmico de um número de componentes tendendo a infinito.

Mesmo tendo o tratamento sido embasado em um modelo clássico, visto que não foram levadas em consideração as características quânticas dos elementos ocupantes dos sítios da rede, conseguimos obter resultados interessantes e úteis como uma entropia associada ao processo, a própria pressão cujo cálculo foi a motivação do estudo. Vimos também, que o sistema apresenta uma transição descontínua. Encontramos a temperatura de transição  $T_t$  e também o calor latente associado a ela que independe do número de coordenação da rede.

A escolha da rede de Bethe para a descrição do polímero possibilitou que todos os resultados fossem encontrados de forma analítica.

Vale resaltar por último que, mesmo generalizando cada vez mais nosso modelo, alguns detalhes, antes encobertos, podem ser destacados agora:

- O fator de Boltzmann  $\omega = \exp\left(\frac{|e|}{k_B T}\right)$  poderia incluir  $\epsilon(d)$ , onde  $d$  é a distância euclidiana entre um monomero na parede e a própria.
- A própria definição do que seria distância em nosso modelo não está bem definida já que por exemplo, elementos localizados aos mesmos  $n$  passos da origem  $r = 0$  possuem diferentes distâncias euclidianas a esta mesma origem [15].
- Neste trabalho, consideramos a superfície da qual o polímero está fixo como sendo rígida, esta premissa impossibilita estudar uma evidente deformação da mesma que de

fato é o objeto de interesse biológico que foi estudado por Bickel et al[4].

- Poderíamos supor que a densidade de cadeias poliméricas presente no sistema não fosse desprezível, desta forma, outras estruturas poliméricas semelhantes a que estudamos poderiam interagir mutuamente ao invés da situação estudada onde somente uma cadeia fixada a uma superfície foi levado em conta ou seja, polímeros interagindo entre si.

Acreditamos que todas essas características podem ser utilizadas em trabalhos futuros para a aprimoração do modelo.

## *APÊNDICE A - Cálculo da fração de sítios na superfície da árvore de Cayley e da rede quadrada*

Seja  $\rho_{n,q}$  a fração de sítios na superfície de uma árvore de Cayley com número de coordenação arbitrário  $q$  para uma geração também arbitrária  $n$ . Com isso,  $\rho_{n,q}$  pode ser dado como a razão entre o número de sítios em uma geração  $n$  e o número total de sítios desde a primeira geração até esta geração  $n$ . Ou seja:

$$\rho_{n,q} = \frac{q(q-1)^{n-1}}{\sum_{n=1}^n q(q-1)^{n-1}} = (q-2) \frac{q(q-1)^{n-1}}{(q-1)^n - 1}. \quad (\text{A.1})$$

No limite termodinâmico para esta árvore, calculamos  $\rho_q = \lim_{n \rightarrow \infty} \rho_{n,q}$ :

$$\rho_q = \lim_{n \rightarrow \infty} (q-2) \frac{q(q-1)^{n-1}}{(q-1)^n - 1} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(q-2)}{(q-1) - (q-1)^{1-n}}. \quad (\text{A.2})$$

E, desta forma:

$$\rho_q = \frac{q-2}{q-1} \quad (\text{A.3})$$

pois o termo  $(q-1)^{1-n}$  tende a zero. Como consideramos sempre árvores com  $q > 2$ , o valor para  $\rho_q$  nunca é nulo.

Para uma rede regular, como comentado no capítulo 2, a fração entre o número de sítios na superfície e o número total de sítios se anula no limite termodinâmico. Vamos, então, calcular a fração de sítios superficial da rede quadrada para um geração  $n$ , que denotaremos por  $\rho_{n,quadrada}$ :

$$\rho_{n,quadrada} = \frac{5 + 4(n-1)}{\sum_{n=1}^n 5 + 4(n-1)} = \frac{4n+1}{2n^2 + 3n}. \quad (\text{A.4})$$

Visando o limite termodinâmico, vamos calcular  $\rho_{quadrada} = \lim_{n \rightarrow \infty} \rho_{n,quadrada}$ :

$$\rho_{quadrada} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{4n+1}{2n^2 + 3n} = 0. \quad (\text{A.5})$$

Como dito, esta divergência entre estas frações é explicada pelo fato do número de sítios da árvore de Cayley (desde a primeira geração até uma geração arbitrária  $n$ ) crescer exponencialmente ( $\approx c^n$ ), enquanto que o da rede quadrada cresce como uma potência ( $\approx n^c$ ) do seu número de sítios, onde  $c$  é uma constante e  $n$  a  $n$ -ésima geração.

## *APÊNDICE B - Dimensão de uma rede hiper-cúbica*

Vamos usar novamente como exemplo uma rede quadrada, seja, então, o exemplo da figura 47. Como ponto inicial, usaremos o sítio marcado com um X. Sabendo que a rede possui como parâmetro o valor  $a$  faremos a partir do sítio central, circunferências concêntricas neste sítio. Os raios destas circunferências devem ser tais, que cada uma delas deve passar por todos os sítios criados em um determinado passo  $n$ . Na subseção onde discutimos a dimensionalidade da árvore de Cayley obtivemos estes valores, os mesmos se encontram na tabela B.

Faremos, então, a contagem  $S_{n,quadrada}$  dos sítios englobados por uma destas circunferências criados em um passo  $n$ . Podemos inferir que este número total de sítios em uma geração  $n$  deve ser proporcional a área desta circunferência. Assim:

$$S_{n,quadrada} \approx A \rightarrow S_{n,quadrada} \approx n^2. \quad (\text{B.1})$$

Que nos leva à:

$$2 \approx \frac{\ln(S_{n,quadrada})}{\ln(n)}. \quad (\text{B.2})$$

Da mesma forma, uma rede cúbica possui sua contagem de sítos  $S_{n,cúbica}$  proporcional a

$n$	$\frac{\ln(S_n)}{\ln(n)}$
$n = 1$	$a$
$n = 2$	$\sqrt{2}a$
$n = 3$	$2a$
$n = 4$	$\sqrt{5}a$

Tabela 4: Tamanho dos raios das 4 primeiras circunferências concêntricas dentro da rede quadrada.

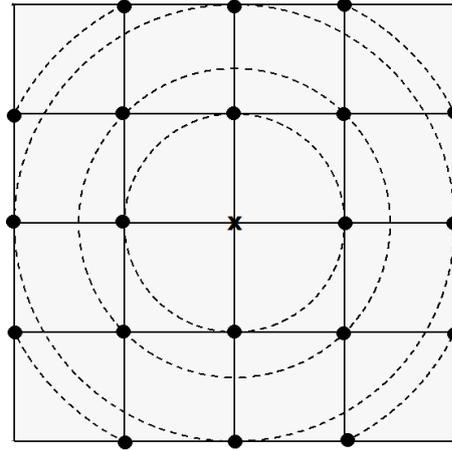


Figura 47: Uma parte da rede quadrada com 4 circunferências englobando (e passando) os 4 primeiros grupos de sítios criados a cada passo  $n$  (e os de passos anteriores).

$n^3$  pois esta é a forma que o volume da esfera que engloba os sítios cresce. Ou seja:

$$3 \approx \frac{\ln(S_{n,\text{cúbica}})}{\ln(n)}. \quad (\text{B.3})$$

E com isso, podemos extrapolar idéia para uma rede hiper-cúbica arbitrária de dimensão  $d$ :

$$d \approx \frac{\ln(S_n)}{\ln(n)}. \quad (\text{B.4})$$

Para termos uma expressão exata, iremos considerar o limite  $n \rightarrow \infty$  (pois antes disso podemos ter flutuações para o valor da dimensão) e com isso finalmente podemos chegar na expressão que usamos na seção que discutimos sobre a dimensionalidade da árvore de Cayley:

$$d = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln(S_n)}{\ln(n)}. \quad (\text{B.5})$$

## *Referências*

- [1] A.J. Guttmann, A.R. Conway, Square Lattice Self-Avoiding Walks and Polygons, *Annals of Combinatorics*, Volume 5, Issue 3-4, pp 319-345, (2001).
- [2] Antônio Sardella. *Curso de Química - Química Orgânica*. Editora Ática (1997).
- [3] Pierre-Gilles de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press (1979).
- [4] T. Bickel, C. Marques and C. Jeppesen, *Phys. Rev. E* 62, 1124 (2000).
- [5] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. *Física do estado sólido* . Cengage Learning (2011).
- [6] R. B. Griffiths and M. Kaufman. *Phys. Rev. B* 26, 5022 (1982)
- [7] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley (1996).
- [8] Wellington Gomes Dantas. *Entropia de cadeias lineares em uma rede quadrada - Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal Fluminense (2002)*.
- [9] E.M.F. De Roberts, Jr. *Bases da Biologia Celular e Molecular*. Editora Guanabara (1985).
- [10] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, EdUSP (2005).
- [11] Daniel A. Stariolo - *Notas de Aula Mecânica Estatística - não publicado (2013)*.
- [12] Rodney J. Baxter, *Exactly solved models in statistical mechanics*, Academic Press (1982).
- [13] A.A. Markov. Extension of the limit theorems of probability theory to a sum of variables connected in a chain. reimpresso no Apêndice B de: R. Howard. *Dynamic Probabilistic Systems*, volume 1: Markov Chains. John Wiley and Sons, (1971).
- [14] Iwan Jensen, Wellington G. Dantas, Carlos M. Marques, and Jürgen F. Stilck, *J. Phys. A: Math. Theor.* 46 115004 (2013) .
- [15] Jürgen F. Stilck, C. E. Cordeiro and R. L. P. G do Amaral, Semiflexible polymer on an anisotropic Bethe lattice - *Phys. Rev. E* 61, 5520-5527 (2000).