



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

REPTAÇÃO DE UM FIO EM UMA CAVIDADE BIDIMENSIONAL

por

Antônio César do Prado Rosa Júnior

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Ricardo Emmanuel de Souza (Orientador-UFPE)

Prof. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes (Co-orientador - DF - UFPE)

Prof. Bruno Geraldo Carneiro da Cunha (DF - UFPE)

Prof. Cláudio B. Silva Furtado (DF – UFPB)

Recife - PE, Brasil

Julho - 2007

Rosa Jr., Antonio César do Prado
Reptação de um fio em uma cavidade
bidimensional / Antonio César do Prado Rosa Junior.
- Recife : O autor, 2007.
50 folhas : il., fig. tab., graf.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Depto. de Física, 2007

Inclui bibliografia.

1. Mecânica estatística – Sistemas complexos. 2.
Reptação. 3. Empacotamento de fios. 4. Deslocamento
quadrático médio. 5. Leis de escala 6. Modelo de Flory
e modelo de uma partícula. I. Título.

530.13

CDD (22.ed.)

FQ2007-0013



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Antônio César do Prado Rosa Júnior

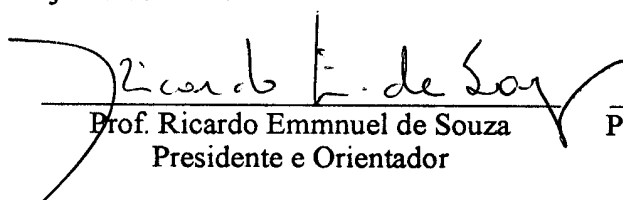
REPTAÇÃO DE UM FIO EM UMA CAVIDADE BIDIMENSIONAL

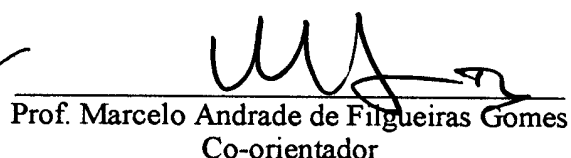
A Banca Examinadora composta pelos Professores Ricardo Emmanuel de Souza (Presidente e Orientador), Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes (Co-orientador), Bruno Geraldo Carneiro da Cunha, todos da Universidade Federal de Pernambuco e Cláudio B. Silva Furtado, do Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba, consideram o candidato:

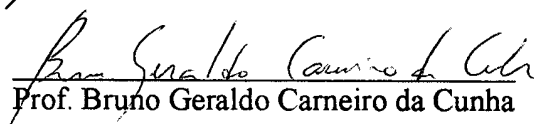
☒ Aprovado

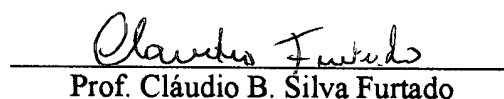
() Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em trinta e um de julho de 2007.


Prof. Ricardo Emmanuel de Souza
Presidente e Orientador


Prof. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes
Co-orientador


Prof. Bruno Geraldo Carneiro da Cunha


Prof. Cláudio B. Silva Furtado

AGRADECIMENTOS

Agradeço pela minha família maravilhosa, meus pais César e Joselina, meu irmão Marcos, minhas irmãs Karine e Uraí, meus avós e familiares pelo carinho, pelo incentivo constante, pela alegria a cada reencontro, pelos valores que compartilhamos e que nos unem mesmo a centenas de quilômetros uns dos outros.

Agradeço aos professores Ricardo e Marcelo pela seriedade com a qual conduzem suas pesquisas, pela proposta de trabalho, pela humildade ao lidar com os estudantes, pela paciência e por acreditarem neste estudante, que infelizmente não é brilhante, mas sempre tenta fazer o melhor que pode.

Agradeço aos amigos e vizinhos, Hugo e Lucélia (Baiana), amigos para toda uma vida. Aos sobreviventes da ressonância magnética, Sérgio, Rômulo e Eduardo, pela ajuda no laboratório, pelas discussões que todo físico gosta, pelas piadas também, enfim, pela força que me deram nos últimos dois anos. A galera da república, Murilo, João Paulo, Tadeu, Ricardo e Paulo. Aos amigos Fábio (Sakurai), Bruno, André, Cíntia, Fernando e demais colegas da pós-graduação que tive a oportunidade de conhecer durante o mestrado.

Agradeço aos professores com os quais cursei as disciplinas durante o curso, e que desse modo contribuíram para a minha formação. Em especial, agradeço ao professor Tabosa que, gentilmente, me concedeu uma carta de recomendação para o doutorado.

Por fim, agradeço a Deus, afinal tudo isso é culpa única e exclusiva dele (ainda bem!)...

Resumo

O termo “*reptação*” está associado ao tipo de movimento executado por répteis, especificamente as serpentes, sendo empregado para descrever a difusão de objetos com a topologia da linha. A reptação de um *fio* injetado numa cavidade é estudada através de medidas do *deslocamento quadrático médio* $\langle r^2 \rangle$ de um ponto do fio, em função do comprimento η injetado. A espessura do fio é $\zeta = 0,1$ cm e, o ponto escolhido corresponde ao centro de massa em uma dimensão (CM^{1D}), também denominado por *ponto central* topológico. A cavidade é circular com raio $R = 10$ cm e de espessura pouco maior que ζ , de forma a permitir a existência de apenas uma camada de fio na cavidade. O fio é injetado manualmente à velocidade uniforme, por dois canais dispostos em ângulo de 180° . Foram realizados experimentos com fios de cobre, $Sn_{0,6}Pb_{0,4}$ (solda elétrica), alumínio, latão, náilon e aço duro. As medidas mostram que $\langle r^2 \rangle$ (exceto para fios de náilon e aço duro) passa por um regime transiente no terço inicial do experimento, e por regime “quase-estável” no tempo restante, por conta do confinamento do CM^{1D} . Inspirando-se no modelo de *Flory* para polímeros, desenvolvemos um modelo de *campo médio* onde o ponto central é descrito por uma partícula sujeita a dois potenciais que simulam interações de *auto-exclusão*, a influência da fronteira e as flutuações devido às propriedades mecânicas do fio e ao ruído inerente ao processo de empacotamento. A *lei de escala* $r \sim \eta^{1/5}$ prevista pelo modelo, é avaliada com base nos resultados experimentais. Por fim, os resultados obtidos para o fio de solda indicam um comportamento intermediário entre as dinâmicas de reptação de *Rouse* e de *de Gennes*.

Palavras-chave: reptação de fios; deslocamento quadrático médio; leis de escala; auto-exclusão; processos de empacotamento; Flory.

Abstract

The term “*reptation*” is associated with the type of movement executed for reptiles, specifically the serpents, being used to describe the object diffusion with the topology of the line. The reptation of a *wire* injected in a cavity is studied through measures of the *average quadratic displacement* $\langle r^2 \rangle$ of a point of the wire, in function of the length η injected. The thickness of the wire is $\zeta = 0.1$ cm and, the chosen point corresponds to the center of mass in a dimension (CM^{1D}), also called for topological *central point*. The cavity is to circulate with ray $R = 10$ cm and of little bigger thickness that ζ , of form to allow the existence of only one wire layer in the socket. The wire is injected manually to the speed uniform, for two canals made use in angle of 180° . Experiments with copper wires had been carried through, $Sn_{0,60}Pb_{0,40}$ (electric weld), aluminum, brass, nylon and hard steel. The measures show that $\langle r^2 \rangle$ (except for wires of nylon and hard steel) passes for a transient regime in third initial of the experiment, and for “almost-steady” regime in the remaining time, on account of the confinement of the CM^{1D} . Being felt inspired in the model of *Flory* for polymers, we develop a model of *average field* where the central point is described for a subject particle the two potentials that simulate interactions of *self-exclusion*, the influence of the border and the fluctuations due to the mechanical properties of the wire and to the inherent noise to the wrapping up process. The *scale law* $r \sim \eta^{1/5}$ foreseen by the model, is evaluated on the basis of the experimental results. Finally, the results gotten for the weld wire indicate an intermediate behavior enter the dynamic of reptation of *Rouse* and of *de Gennes*.

Word-key: reptation of wires; average quadratic displacement; scale laws; self-exclusion; wrapping up processes; Flory.

SUMÁRIO

Capítulo 1

Introdução	5
------------	---

Capítulo 2

Medida do Deslocamento Quadrático Médio do Ponto Central Durante o Empacotamento de Fio em Cavidade Bidimensional	
2.1 Aparato experimental	10
2.2 Flutuações em L	13
2.3 Resultados experimentais	16
Referências	

Capítulo 3

Discussão dos Resultados Experimentais	23
Referências	

Capítulo 4

Reptação e Modelos de Campo Médio	
4.1 Introdução	28
4.2 Modelo de Flory para polímeros e o modelo proposto de uma partícula	28
4.3 Interpretação física dos coeficientes C e S	30
4.4 Análise dos resultados experimentais	32
Referências	

Capítulo 5

Considerações Finais	39
Referências	

Apêndice

Componente Angular	
---------------------------	--

Referências

Capítulo 1

Introdução

O termo “*reptação*” está associado à maneira como os répteis se locomovem, mais especificamente, ao movimento rastejante executado pelas serpentes. Este tipo de movimento caracteriza diversos modelos empregados no estudo da dinâmica de cadeias poliméricas, dentre eles destaca-se o modelo de reptação de *de Gennes* [1], [2], [3] e [4], publicado pela primeira vez em 1971 e de grande aplicabilidade nos dias atuais.

Este modelo descreve a difusão de um objeto com topologia de linha em uma rede de obstáculos fixos e impenetráveis, uma maneira de simular o movimento molecular de uma cadeia polimérica em uma solução altamente concentrada. A figura 1.1 ilustra a situação física proposta pelo modelo, onde P representa uma cadeia de massa M, livremente articulada e composta por N monômeros, em meio a uma rede de obstáculos (O) que correspondem às moléculas do solvente.

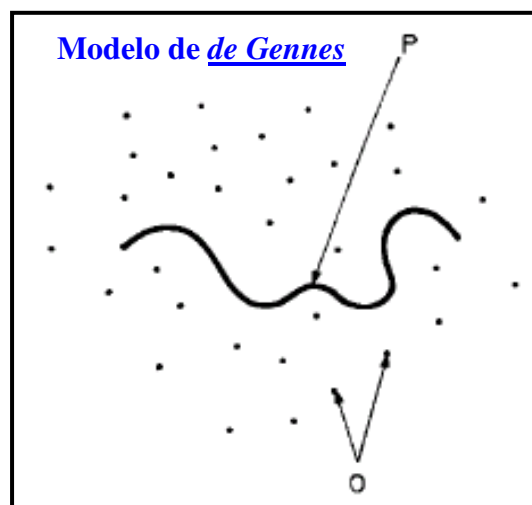


FIGURA 1.1 – Cadeia polimérica (P) de massa M num meio com obstáculos (O) fixos e impenetráveis. Simulação proposta por *de Gennes* [1] para descrever a difusão de polímeros em soluções concentradas.

Segundo o modelo, o comprimento da cadeia é muito grande quando comparado com as distâncias típicas entre obstáculos vizinhos, o que implica em grandes restrições à mobilidade de P dentro da rede. Deslocamentos relativos entre monômeros vizinhos são estatisticamente independentes, ou seja, mesmo as interações com primeiros vizinhos são ignoradas. Postula-se então que, os únicos movimentos permitidos a P

devem-se a propagação de reptações ao longo da cadeia, o que *de Gennes* denominou em seu trabalho original [1] de “defeitos”. Com base nestas condições, o problema matemático consiste em resolver uma equação de continuidade para a densidade de defeitos. O desenvolvimento matemático do modelo é amplamente discutido na literatura especializada [1], [2], [3] e [4], e será omitida aqui por não ser essencial para a compreensão desta dissertação. Dentre os resultados mais relevantes, se comparado ao movimento browniano, o regime difusivo previsto pelo modelo é bastante lento, para o qual o deslocamento quadrático médio $\langle r^2 \rangle$ de um monômero da cadeia em reptação, escala com o tempo t de acordo com a lei de potência a seguir:

$$\langle r^2 \rangle \sim t^{1/4} \quad (1.1)$$

Em termos de comparação, considere o modelo de *Rouse* [2], [3] e [4], que descreve o movimento molecular de polímeros em soluções diluídas e corresponde ao modelo de difusão de maior simplicidade matemática. A cadeia polimérica é representada por sistema “massa-mola”, conforme ilustra a figura 1.1, onde as massas representam os monômeros da cadeia e as molas, as ligações químicas.

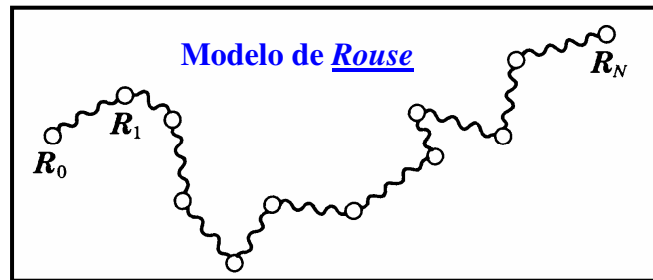


FIGURA 1.2 – Sistema “massa-mola”. Simulação proposta por *Rouse* para descrever a difusão de polímeros em soluções diluídas.

A cadeia, que neste caso movimenta-se num meio livre de obstáculos, se desloca segundo um regime tipicamente browniano. As massas sentem uma força de atrito viscoso proporcional à velocidade com a qual se desloca no solvente e estão submetidas a um potencial elástico que contabiliza interações com os primeiros vizinhos, mas correlações de longo alcance são desconsideradas. A “flexibilidade das molas”, ou seja, os movimentos relativos entre monômeros vizinhos na cadeia, seguem uma distribuição gaussiana que é a mesma em qualquer parte da cadeia. Nestas condições, o modelo prevê como lei de potência para o deslocamento quadrático médio $\langle r^2 \rangle$ de um monômero:

$$\langle r^2 \rangle \sim t^{1/2} \quad (1.2)$$

A expressão (1.2) é um resultado característico de um regime difusivo browniano. Como dito antes, apesar de voltados à dinâmica de polímeros, ambos os modelos descrevem a difusão de objetos com topologia de linha. Com base nisso, *Brito et al* [5] apresentam medidas experimentais que avaliam a *reptação* de arames em cavidades bidimensionais.

Os aspectos geométricos do confinamento bidimensional de fios são apresentados por *Donato, Gomes e de Souza* [6], [7] e [8] através do estudo de uma série de experimentos onde se injeta um fio de cobre em uma cavidade circular, restringindo-se o movimento do fio ao plano. Segundo esses trabalhos, a difusão do fio forma uma estrutura de laços, cujos tamanhos tendem a diminuir com o aumento do comprimento injetado. Existe um limite máximo para o empacotamento (“tight-packing”) para o qual a conformação do fio na cela atinge um estado rígido, e a relação massa/tamanho, para este estado, fornece o expoente $D = 1,9 \pm 0,2$. A figura 1.3 exhibe conformações típicas do fio para diferentes comprimentos, injetados a um ângulo de 180° .

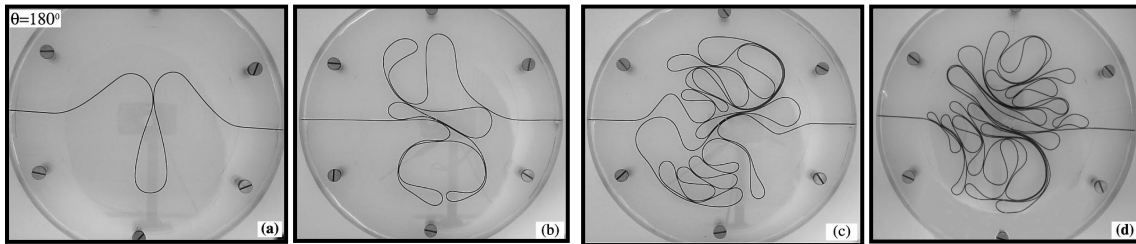


FIGURA 1.3 – Configurações típicas para o empacotamento de fios em duas dimensões para diferentes comprimentos. A figura (a) mostra a formação do primeiro laço e a figura (d) o regime de máximo empacotamento. Imagens extraídas da referência [2].

Segundo *Brito* foram realizados experimentos de injeção, muito similar aqueles realizados por *Donato*, utilizando-se arames de $\text{Sn}_{0,6}\text{Pn}_{0,4}$ (solda elétrica) e fios de cobre. O experimento consiste em medir o deslocamento transversal de vários pontos do fio medidos em 5 trilhas transversais conforme ilustra a figura 1.4.

A partir desses dados, foi medido o valor quadrático médio $\langle X^2 \rangle$ do deslocamento transversal (normalizado pelo deslocamento máximo por trilha). Foram realizados experimentos com fio de solda em duas cavidades com geometrias diferentes, uma circular com 15 cm de diâmetro e uma quadrada com 15 cm de aresta, mas os

resultados experimentais não indicaram uma diferença significativa. Os experimentos com o fio de cobre foram realizados em uma terceira cavidade, com forma geométrica circular e diâmetro de 20 cm.

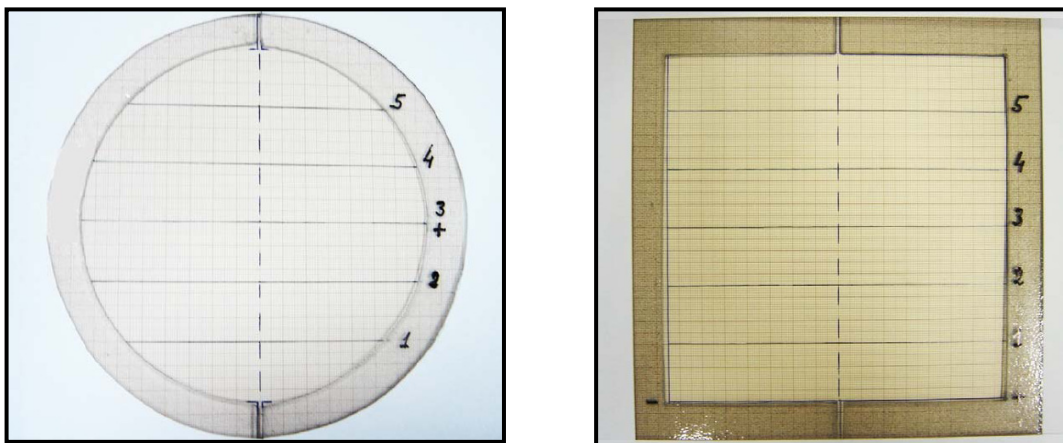


FIGURA 1.4 – Imagem das cavidades utilizadas para os experimentos: duas cavidades circulares, uma com 15 cm de diâmetro e a outra com 20 cm; uma cavidade quadrada com 15 cm de aresta. A linha pontilhada indica a direção de injeção e as linhas numeradas (horizontais nas figuras) são as trilhas mencionadas no texto. Imagens extraídas da referência [5].

A figura 1.5 ilustra o comportamento de $\langle X^2 \rangle$ em função do comprimento de fio injetado η (normalizado pelo perímetro da fronteira da cela), e o gráfico indica três diferentes regimes difusivos para a reptação do fio. O comportamento é aproximadamente do tipo balístico até a formação do primeiro laço; em seguida identifica-se um movimento tipicamente browniano e, para altas densidades ($\eta > 4$), a difusão é mais lenta e anômala.

A figura 1.6 mostra o comportamento de $\langle X^2 \rangle$ para a trilha central da cavidade circular, medido apenas para o fio de solda. A escala do gráfico é log-log, a linha é uma “guia” cujo coeficiente angular gera um valor estimado para o expoente da lei de escala $\langle X^2 \rangle \sim \eta^\delta$, onde $\delta = 0,38 \pm 0,12$.

Considerando os resultados obtidos anteriormente, verificamos a necessidade de um estudo sistemático da reptação de fios visando uma melhor caracterização do problema. Com este objetivo, apresentamos nesta dissertação um estudo sobre a reptação de fios em cavidades bidimensionais, através de experimentos de injeção, com uma maior variedade de materiais, e medindo o deslocamento quadrático médio de um único ponto do fio. Com isto, seria possível refinar o resultado exibido na figura 1.6.

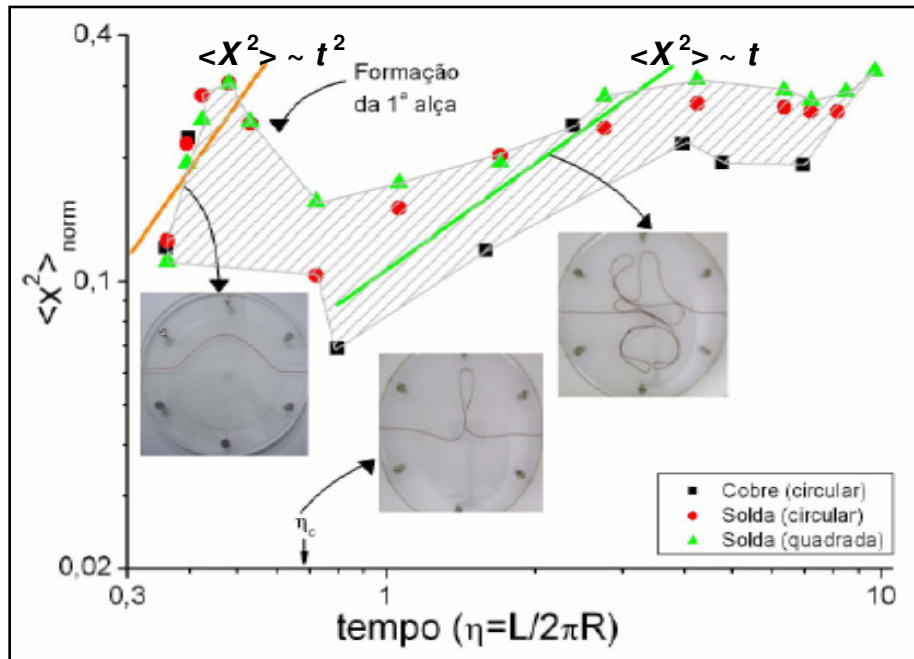


FIGURA 1.5 – Comportamento de $\langle X^2 \rangle$ em função de η . Os regimes balístico e browniano são explicitados pelas linhas “guias”. Para $\eta > 4$ a difusão é mais lenta e anômala. Imagem extraída da referência [5].

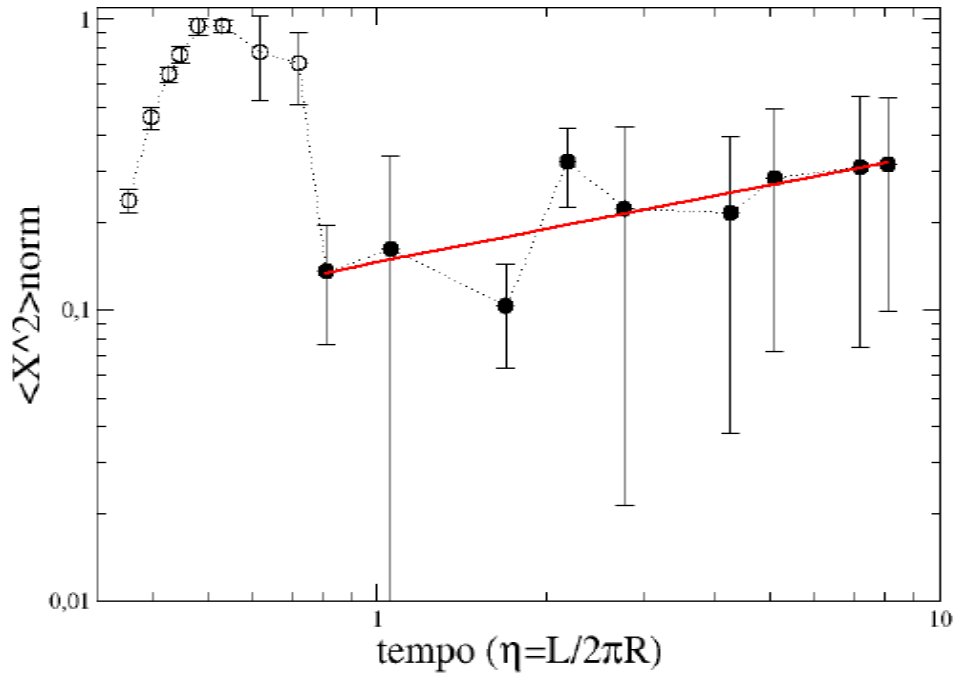


FIGURA 1.6 – Reptação do fio de solda medido para a trilha central. A linha vermelha é uma “guia” que corresponde a lei de escala $\langle X^2 \rangle \sim \eta^\delta$, onde $\delta = 0.38 \pm 0.12$. Imagem extraída da referência [5].

No capítulo 2, são descritos em detalhes o aparato e os procedimentos experimentais adotados, bem como o modo como os dados foram processados. No capítulo 3, os resultados experimentais são discutidos com base nas propriedades mecânicas dos diferentes tipos de fio, nos efeitos de auto-exclusão fio-fio e fio-fronteira e no efeito de tamanho finito. No capítulo 4, os resultados experimentais são analisados com base num modelo de uma partícula sob ação de um potencial elástico e de um potencial de auto-exclusão. O modelo prevê a lei de escala $\langle r^2 \rangle \sim \eta^{2/5}$. No capítulo 5, fazemos um breve comentário sobre os resultados obtidos nos capítulos anteriores.

Referências

- [1] P.-G. de Gennes, *Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles*, The Journal of Chemical Physics, 55(2): 572-579, 1971.
- [2] de Gennes, P.-G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1988.
- [3] Doi, M. e Edwards, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1986.
- [4] Doi, M., *Introduction to Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [5] Brito, V. P., Gomes, M. A. F., Donato, C. C., Vieira, M. C. e Thé, L. M. S., *Reptação de arame injetado em uma cavidade bidimensional*, XXIX ENFMC, 2006.
- [6] Donato, C. C., Tese de Mestrado: *Amassamento de Fios em Duas Dimensões*. Df-Ufpe (2002).
- [7] C. C. Donato, M. A. F. Gomes, R. E. de Souza, Phys. Rev. E 66, 015102 (2002)
- [8] C. C. Donato, M. A. F. Gomes, R. E. de Souza, Phys. Rev. E 67, 026110 (2003)

Capítulo 2

Medida do Deslocamento Quadrático Médio do Ponto Central Durante o Empacotamento de um Fio numa Cavidade Bidimensional

2.1 Aparato Experimental

O aparato experimental consiste de uma cela transparente formada pela superposição de dois discos de acrílico que são fixados por seis parafusos. A cela possui uma espessura total de 1,8 cm, diâmetro externo de 30 cm e uma cavidade circular de 20 cm de diâmetro e altura 0,11 cm. A cavidade pode acomodar configurações de uma única camada de fio de diâmetro $\zeta = 0,1$ cm. O fio é injetado manualmente e em passos, de ambos os lados da cela e para isso, existem quatro diferentes canais radiais que permitem configurações de injeção para os ângulos 10° , 90° e 180° , conforme indica a figura 1(e). Com o objetivo de reduzir o atrito, a cavidade da cela foi polida, mas o sistema opera em regime seco, livre de lubrificação.

O objetivo do experimento consiste na medida da posição, em coordenadas polares (r, θ) , do ponto central a cada injeção de fio na cavidade. Chama-se ponto central, o centro de massa topológico do fio, isto é, em uma dimensão (CM^{1D}). O comprimento dentro da cavidade varia de um valor mínimo L_0 que depende do ângulo de injeção, até um comprimento máximo $L_{\text{máx}}$, associado à configuração de *tight-packing* ou empacotamento máximo. Todos os experimentos relatados nesta dissertação foram realizados para o ângulo de injeção igual a 180° e, portanto, $L_0 = 20$ cm (diâmetro da cavidade).

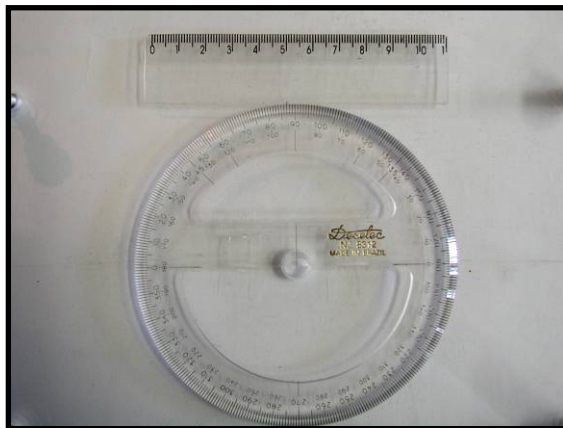
Para medir a coordenada angular θ do ponto central, um transferidor foi fixado sobre o disco superior cujo centro coincide com o centro da cela e o eixo horizontal superpõe-se à direção na qual L_0 está distribuído. Para medir a coordenada radial r utilizou-se uma régua milimetrada cujo comprimento original era de 30 cm (devido aos parafusos que fixam os discos, foi necessário cortá-la reduzindo seu comprimento a 11 cm). Para evitar imperfeições e desvios de escala, a régua foi selecionada após comparação de sua escala com um padrão milimétrico. Todo o aparato experimental encontra-se sobre um plano de fundo preto.



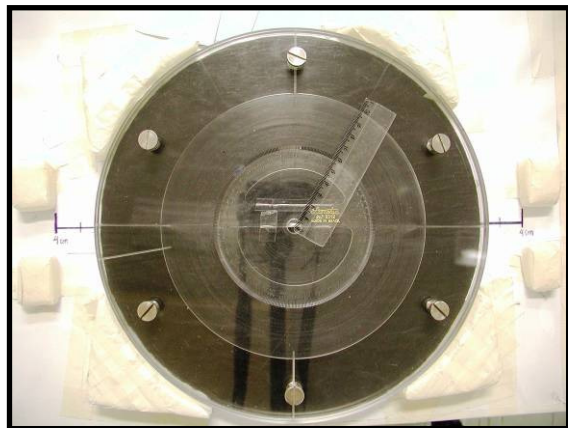
(a)



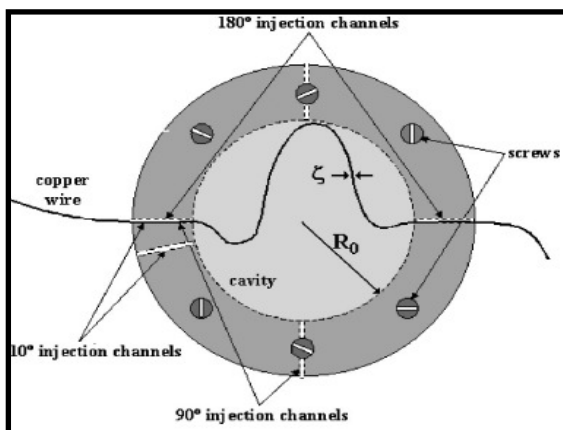
(b)



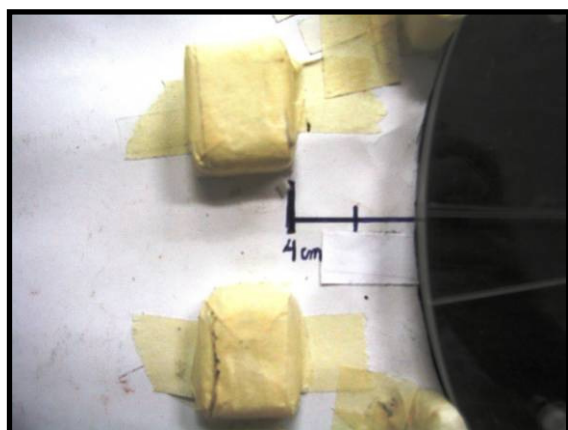
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 2.1 – Aparato experimental: (a) Disco inferior contendo a cavidade circular; (b) Disco superior; (c) Transferidor (fixo no disco superior) e régua milimetrada usados para a medida de posição do ponto central; (d) Montagem completa do experimento; (e) Diagrama destacando os canais de injeção de 10°, 90° e 180°; (f) Foto do detalhe da marcação que serve para orientar a injeção de fio na cavidade (existe outra marcação do lado direito).

O procedimento adotado para a realização do experimento segue os passos descritos abaixo:

- Mede-se o comprimento de fio desejado;
- O ponto correspondente à metade do comprimento selecionado é marcado com um pedaço de fita adesiva branca, pequeno o suficiente para não alterar significativamente o diâmetro do fio;
- Coloca-se o fio na cavidade do disco inferior, completamente esticado numa configuração para o ângulo de injeção de 180°. O ponto marcado com a fita adesiva é o CM^{1D} e está posicionado no centro da cela;
- O disco superior é superposto e fixado com os parafusos sem apertá-los até o final. Desse modo, evita-se que o ponto central entale na cavidade, mas, esta folga deve ser pequena o suficiente para que não ocorra a superposição de partes do fio no decorrer do experimento;
- Injeta-se fio na cavidade a passos baseados nas marcações ilustradas nas figuras 2.1(d) e 2.1(f), que possuem 4,0 cm de comprimento cada. A cada passo mede-se então a posição do ponto central em coordenadas polares.
- As injeções continuam até que o comprimento de fio selecionado seja completamente introduzido na cavidade ou o limite de máximo empacotamento seja atingido.

A velocidade de injeção é da ordem de 1 cm/s, mas para L próximo de $L_{máx}$ a dificuldade na injeção cresce rapidamente, e a estrutura de fio empacotado torna-se rígida. A partir de dados coletados em vários experimentos mede-se, para cada passo, o deslocamento quadrático médio do ponto central, para as coordenadas radial e angular, respectivamente, $\langle r^2 \rangle$ e $\langle \theta^2 \rangle$:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N r_i^2}{N} \quad (2.1)$$

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N \theta_i^2}{N} \quad (2.2)$$

onde N é o número de experimentos do conjunto estatístico. Calcula-se também a média dos desvios (δr^2 e $\delta \theta^2$):

$$\delta r^2 = \frac{\sum_{i=1}^N |r_i^2 - \langle r^2 \rangle|}{N} \quad (2.3)$$

$$\delta \theta^2 = \frac{\sum_{i=1}^N |\theta_i^2 - \langle \theta^2 \rangle|}{N} \quad (2.4)$$

A discussão sobre o processo de injeção manual e as flutuações em torno do comprimento injetado L é tema da próxima seção. Foram realizados experimentos com os seguintes materiais:

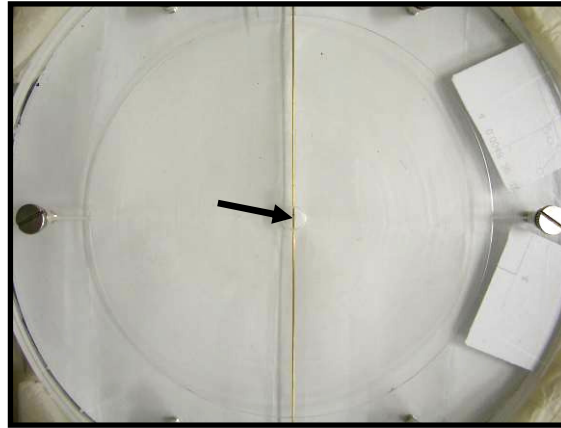
- Fio de cobre esmaltado – diâmetro $\phi = 1$ mm;
- Liga $\text{Sn}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}$ (fio de solda elétrica) – diâmetro $\phi = 1$ mm;
- Fio de alumínio – diâmetro $\phi = 0,8$ mm;
- Fio de latão – diâmetro $\phi = 1$ mm;
- Fio de náilon – diâmetro $\phi = 1$ mm;
- Fio de aço “duro” – diâmetro $\phi = 0,6$ mm.

O conjunto de imagens da figura 2.2 ilustra a condição inicial para o experimento, a formação do primeiro laço e configurações típicas para o estado de máximo empacotamento (*tight-packing*) para experimentos com fios de latão.

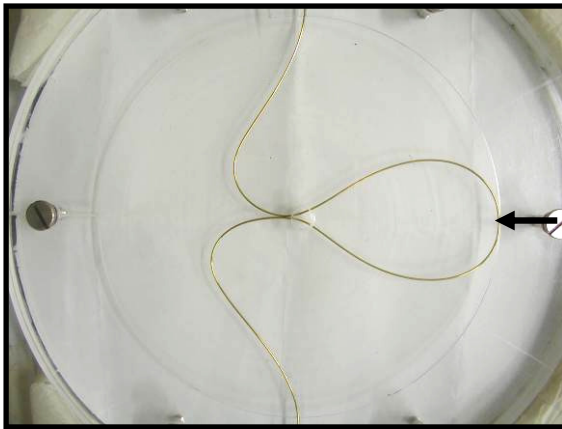
2.2 Flutuações em L

No processo de injeção manual, os efeitos de fricção fio-fio e fio-acrílico, bem como a resistência mecânica e a heterogeneidade dos fios metálicos constituem as principais fontes de flutuações sobre o comprimento injetado L durante a execução do experimento. Isto pode colocar em questão a reprodutibilidade dos resultados experimentais uma vez que, a condição ideal consiste em injetar o mesmo comprimento de fio nos dois lados da cavidade e o comprimento total injetado em um passo repete-se para todos os outros.

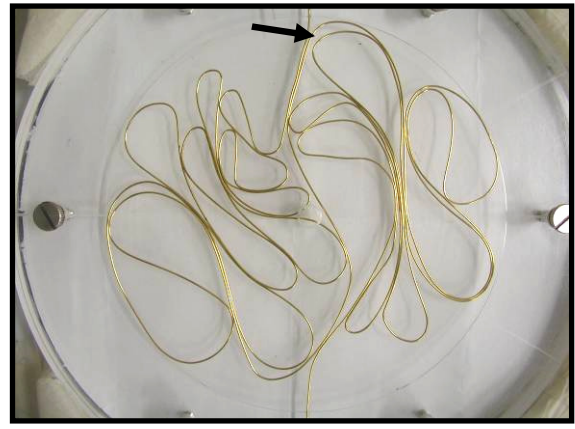
Observam-se pequenos deslizamentos pelos canais de injeção frutos da resistência mecânica do fio, mas também, não há uma ordem para a ocorrência dos mesmos. De fato, a quantidade de fio injetado por um canal é ligeiramente diferente do que é injetado pelo outro, mas esta diferença varia aleatoriamente a cada injeção, isto é, trata-se de flutuações intrínsecas ao processo. Dessa forma, como as flutuações são aleatórias as condições experimentais são, em média, as mesmas para cada experimento.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 2.2 – (a) condição inicial do experimento; (b) ilustra a formação do laço primário; (c) ilustra o regime de máximo empacotamento. Todas as fotos correspondem a configurações típicas para fios de latão.

Estas condições reais de injeção do fio são, na verdade, essenciais para os resultados mostrados a seguir. Em condições ideais, a posição do CM^{1D} seria invariante, ou seja, o centro de massa permaneceria fixo no centro da cavidade. Por fim, como mencionado na seção anterior, o sistema opera livre de lubrificação. Segundo *Donato, Gomes e de Souza* [1], os resultados experimentais obtidos para uma cavidade similar, lubrificada com óleo mineral, são equivalentes àqueles obtidos para o regime seco.

Apesar das marcações ilustradas na figura 2.1(d), o passo por injeção de L , denominado aqui ΔL , não é exatamente 8,0 cm. Ao final de alguns dos experimentos realizados e que compõem a base de dados deste trabalho, o comprimento dentro da cavidade ($L_{máx}$) foi medido e ΔL calculado pela expressão:

$$\Delta L = \frac{L_{m\acute{a}x} - L_0}{n} \quad (2.5)$$

onde n é o número de injeções por experimento. Desse modo, calculou-se para cada tipo de fio, exceto o náilon, o valor médio $\langle \Delta L \rangle$ e a respectiva média dos desvios, ou seja:

$$\langle \Delta L \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta L_i}{N} \quad (2.6)$$

$$\delta(\Delta L) = \frac{\sum_{i=1}^N |\Delta L_i - \langle \Delta L \rangle|}{N} \quad (2.7)$$

Todos os valores obtidos das equações (2.5), (2.6) e (2.7) são apresentados na tabela I.

TABELA I – Número de injeções n , comprimento de fio na cavidade ao término do experimento $L_{m\acute{a}x}$, variação de comprimento por injeção ΔL e valor médio $\langle \Delta L \rangle$ medidos para cinco tipos de fio (exceto náilon).

Material (N)	n	$L_{m\acute{a}x} (\pm 2,0)$ (cm)	ΔL (cm)	$\langle \Delta L \rangle$ (cm)
Cobre (10)	40	310	7,3	7,3 $\pm$ 0,2
	42	310	6,9	
	47	375	7,6	
	48	365	7,2	
	50	380	7,2	
	38	305	7,5	
	40	310	7,3	
	38	300	7,4	
	38	295	7,2	
	43	340	7,4	
Solda (9)	55	455	7,9	7,7 $\pm$ 0,3
	48	390	7,7	
	57	465	7,8	
	47	375	7,6	
	50	410	7,8	
	58	460	7,6	
	51	415	7,7	
	48	390	7,7	
	54	415	7,3	
Latão (8)	30	230	7,0	7,0 $\pm$ 0,3
	30	235	7,2	
	27	215	7,2	
	29	230	7,2	
	45	334	7,0	
	38	275	6,7	
	31	245	7,3	

	39	280	6,7	
Alumínio (13)	45	330	6,9	7,3±0,3
	49	360	6,9	
	45	330	6,9	
	42	320	7,1	
	38	310	7,6	
	48	370	7,3	
	40	320	7,5	
	43	340	7,4	
	41	330	7,6	
	45	370	7,8	
	41	320	7,3	
	50	385	7,3	
	42	345	7,7	
Aço (4)	51	395	7,4	7,8±0,3
	46	390	8,0	
	44	370	8,0	
	45	365	7,7	

2.3 Resultados Experimentais

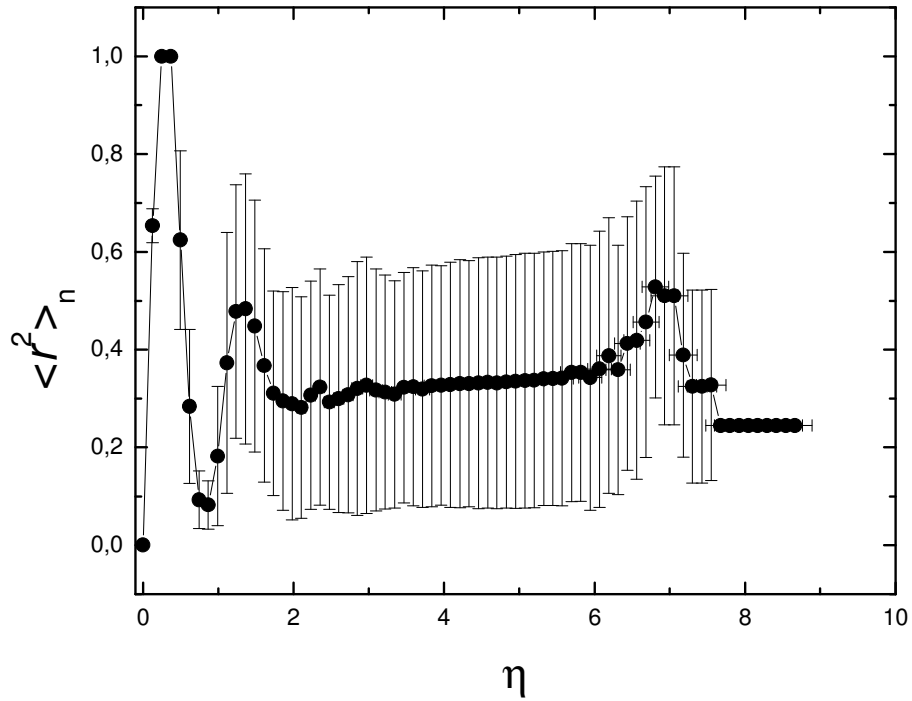
Todos os experimentos que compõem a base de dados deste trabalho foram realizados até o empacotamento máximo, e os valores experimentais obtidos a partir das equações (2.1) e (2.2) correspondem a uma média em 20 experimentos para fios de solda e cobre, em 10 experimentos para fios de latão e alumínio, em 6 experimentos para o fio de náilon e em 4 experimentos para o fio de aço. O deslocamento quadrático médio do CM^{1D} , apenas para a componente radial, em função do comprimento injetado na cavidade para os diferentes materiais estudados é exibido na figura 2.3.

O eixo das abscissas é normalizado por $2\pi R$ onde R é o raio da cavidade. O erro associado às medidas com a régua milimetrada é igual a 1 mm, por isso $R = 9,9$ cm. A variável η é efetivamente uma variável temporal do sistema, cujos valores são calculados pela expressão:

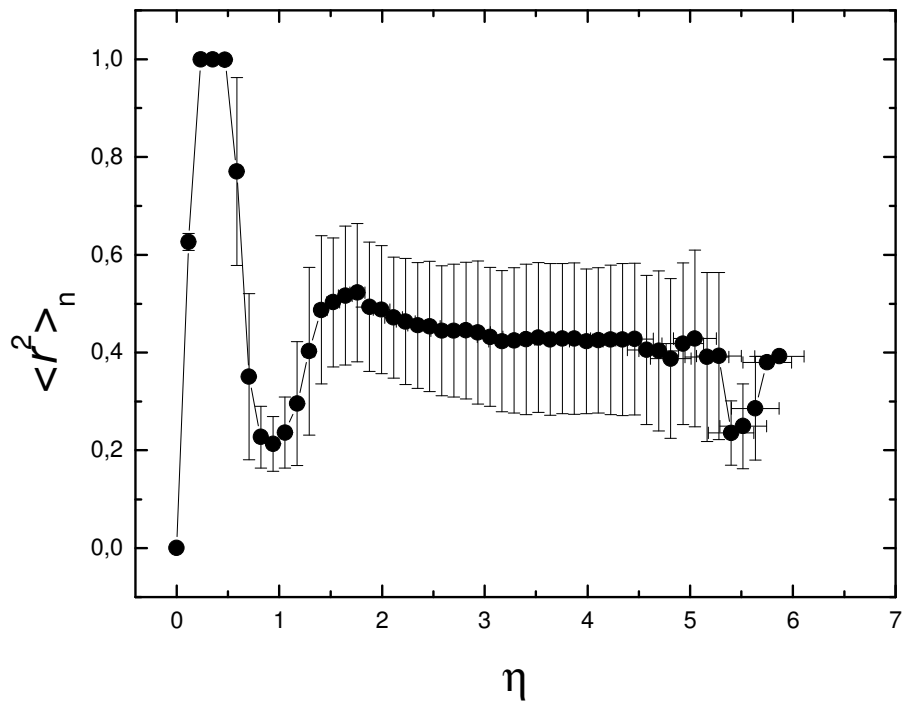
$$\eta = \frac{n \langle \Delta L \rangle}{2\pi R} \quad (2.8)$$

Para a componente radial o deslocamento quadrático médio é normalizado por R^2 e a variável $\langle r^2 \rangle_n$ é dada pela expressão:

$$\langle r^2 \rangle_n = \frac{\langle r^2 \rangle}{R^2} \quad (2.9)$$

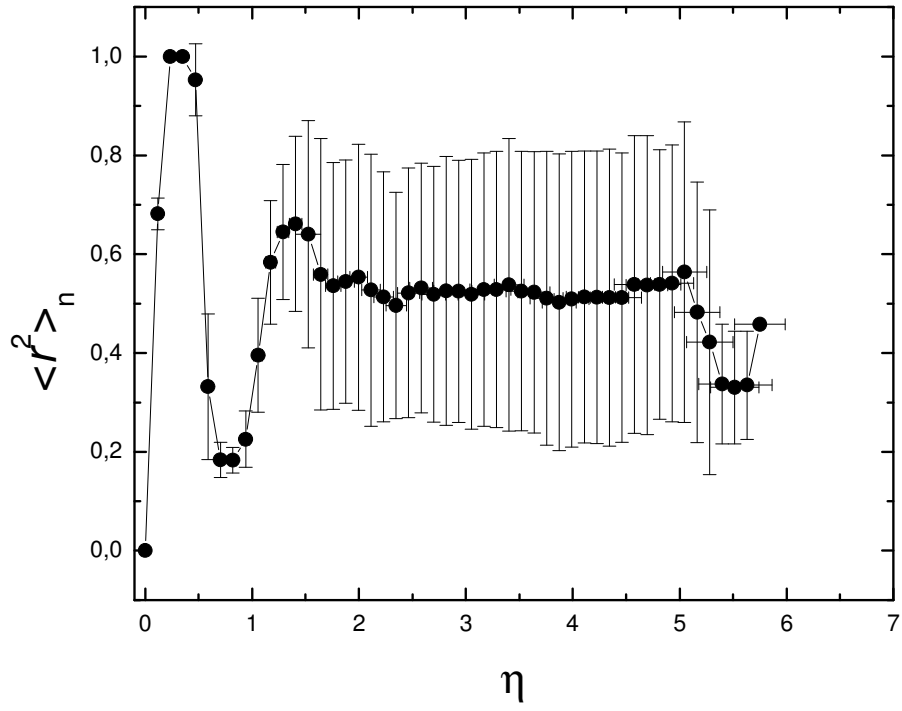


(a) componente radial – solda

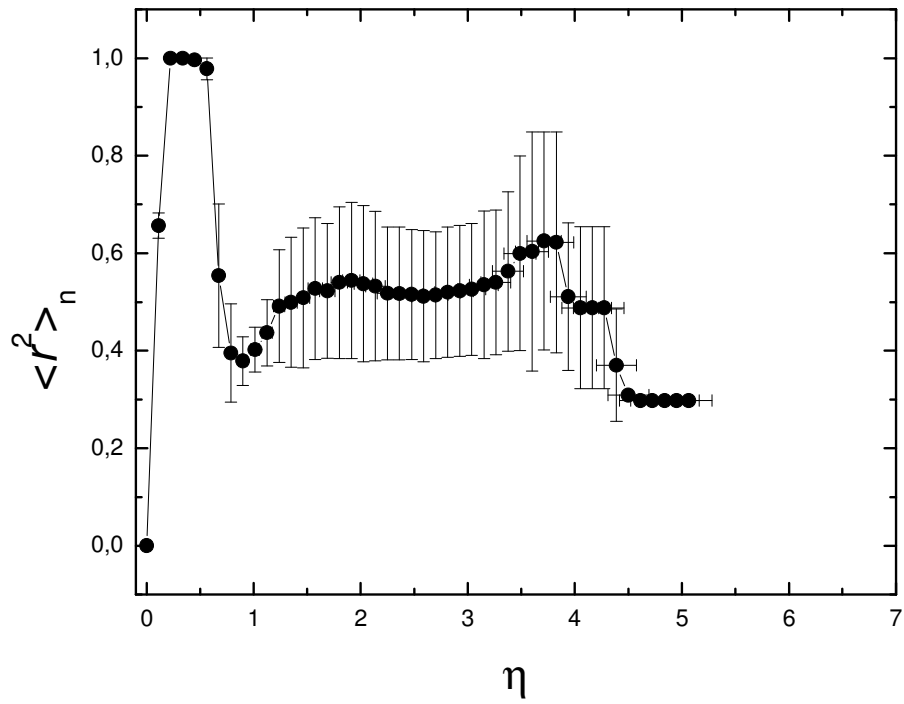


(b) componente radial – cobre

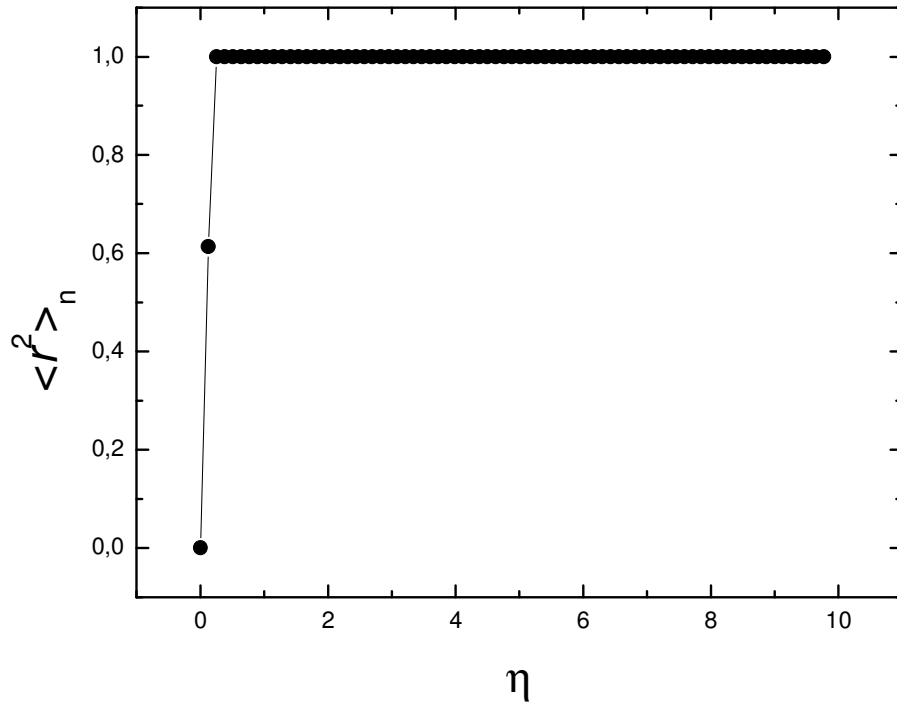
FIGURA 2.3 – Resultados experimentais obtidos para os diferentes tipos de fio. Os gráficos (a), (b), (c), (d), (e) e (f) ilustram o comportamento da componente radial para, respectivamente, fios de solda, de cobre, de alumínio, de latão, de náilon e de aço.



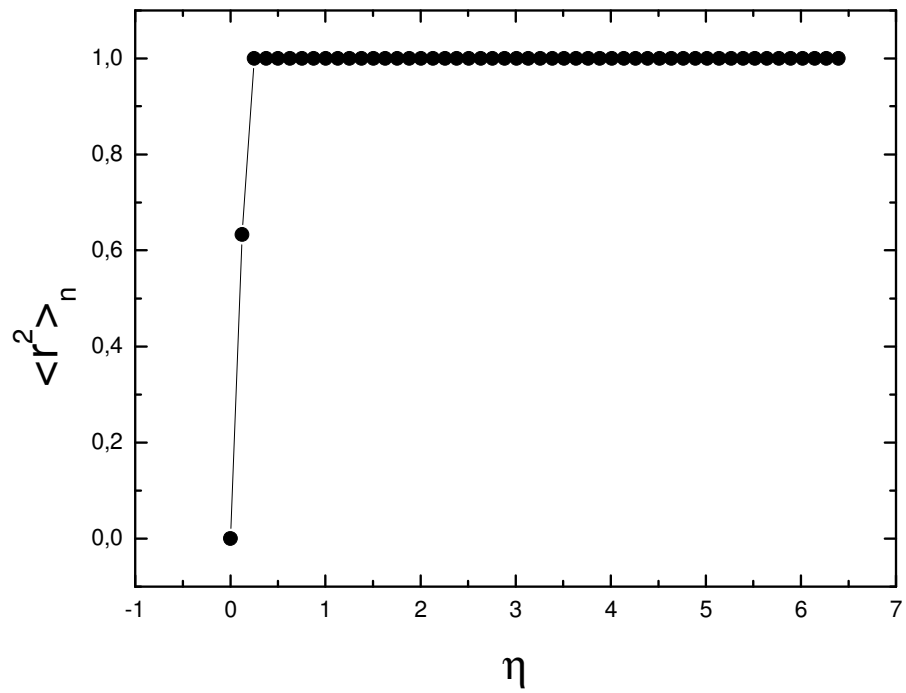
(c) componente radial – alumínio



(g) componente radial – latão



(i) componente radial – náilon



(f) Componente radial – aço

Referências

- [1] C. C. Donato, M. A. F. Gomes, R. E. de Souza, Phys. Rev. E 67, 026110 (2003).

Capítulo 3

Discussão dos Resultados Experimentais

Os resultados experimentais revelaram um padrão de comportamento bem definido para a componente radial, conforme ilustra a figura 2.3, mas o mesmo não se observa para a componente angular (ver figura A2 no Apêndice). Por esse motivo, as discussões abordadas neste e nos capítulos seguintes referem-se apenas à componente radial (uma breve discussão sobre a componente angular é abordada no Apêndice). Com exceção dos experimentos com fios de náilon e de aço duro, se observa para os demais materiais que o CM^{1D} passa por dois regimes distintos à medida que o comprimento injetado na cavidade aumenta, conforme pode ser observado na figura 2.3. Inicialmente, ocorre um transiente cuja duração, medido em termos de η , é da ordem de um terço do experimento total. Observa-se para os dois terços restantes um regime “quase-estático” no qual $\langle r^2 \rangle_n$ varia muito lentamente.

Mais detalhadamente pode-se descrever o deslocamento quadrático médio em termos de quatro estágios diferentes, sendo os três primeiros correspondentes ao comportamento transiente e o quarto estágio contempla o regime quase-estático. Este detalhamento é proposto na figura 3.1, onde apenas o comportamento médio de $\langle r^2 \rangle_n$ é considerado, omitindo-se as barras de erro. As linhas pontilhadas estão associadas a comprimentos característicos e delimitam os estágios propostos. O retângulo inserido no gráfico seleciona os valores médios calculados com um número de dados inferior a 20 para fios de cobre e solda, e menor que 10 para fios de latão e alumínio. Por este motivo, é necessário observar tais regiões com mais cautela.

O estágio I tem curta duração (baixas densidades) e corresponde a um comportamento “quase-balístico” com o CM^{1D} afastando-se do centro da cela (posição inicial). Esta condição persiste até que ocorra o primeiro contato com a fronteira da cavidade.

Durante o estágio II, o CM^{1D} permanece preso à fronteira até que o primeiro laço seja formado e a formação dos laços secundários tenha início. Desse modo, cria-se um estado rígido temporário para CM^{1D} , justificado pelo ponto de contato com a fronteira e contrabalanceado pelo ponto de contato fio-fio do laço primário.

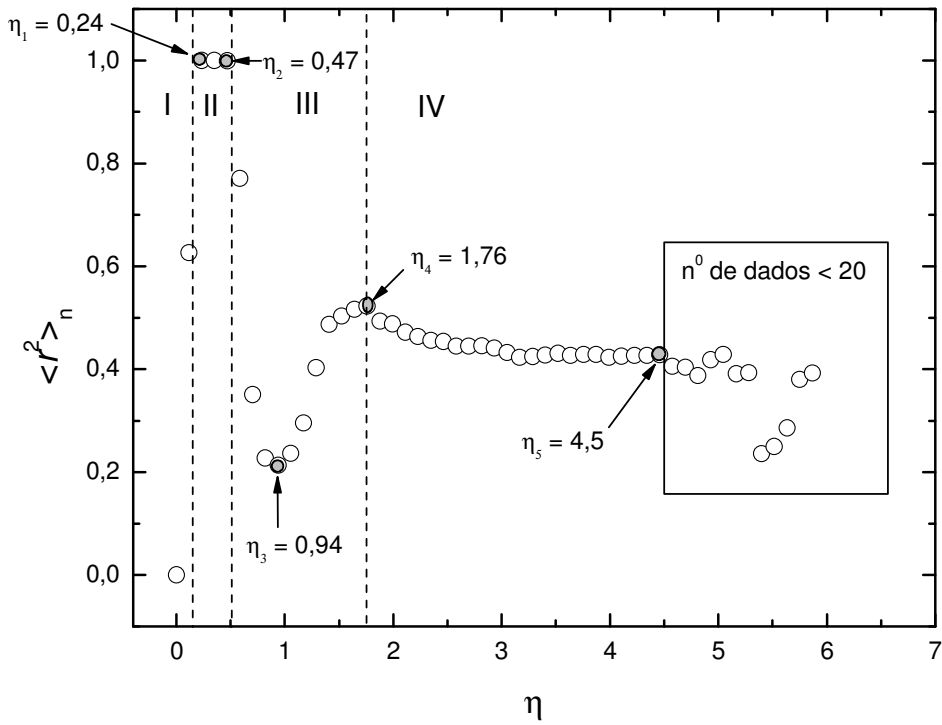
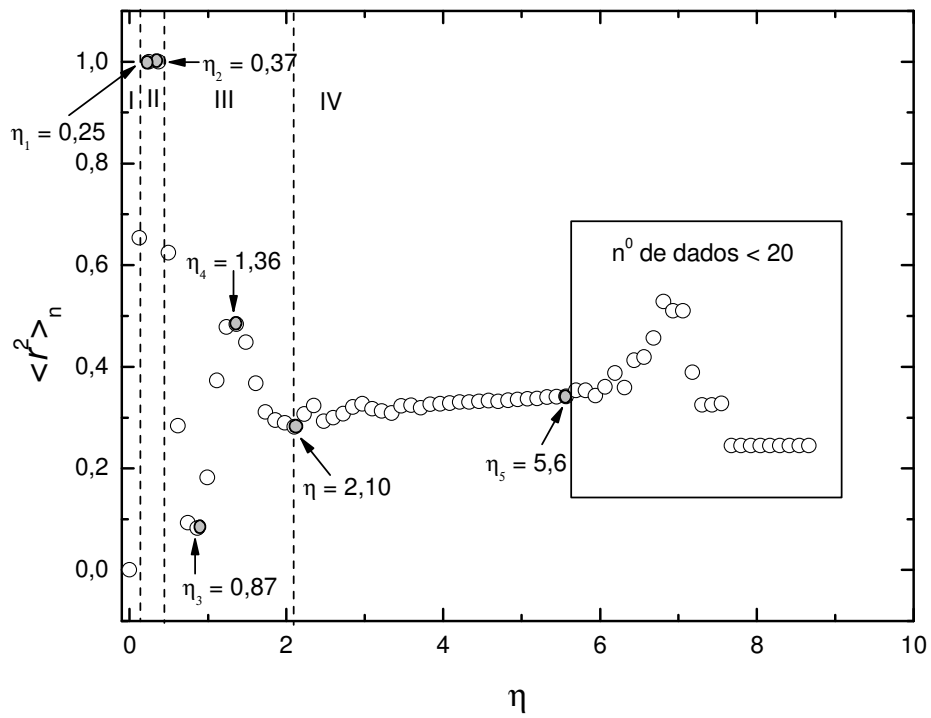
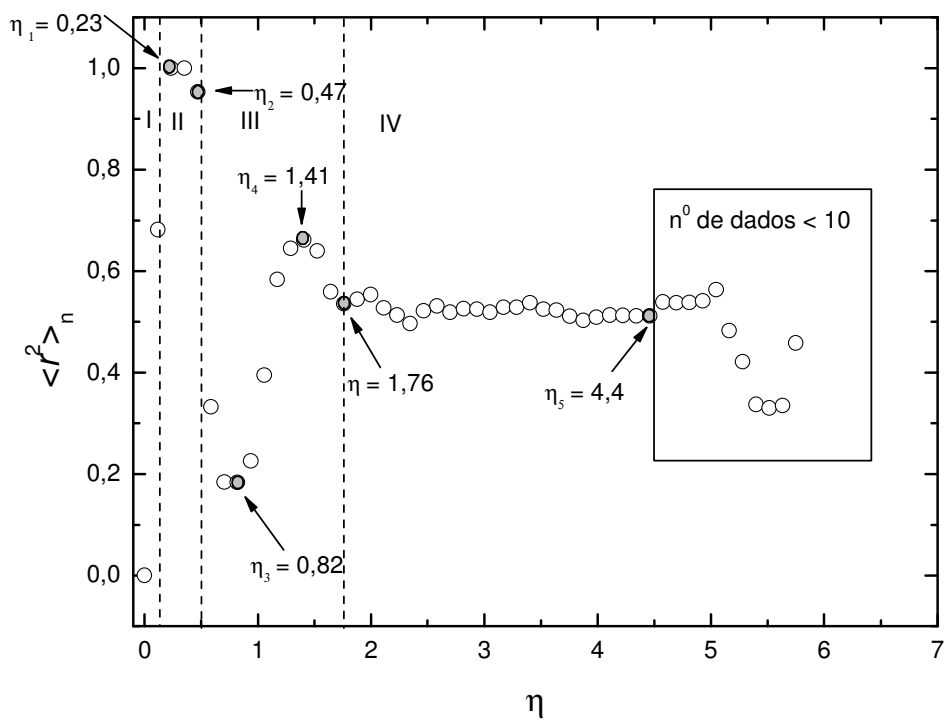
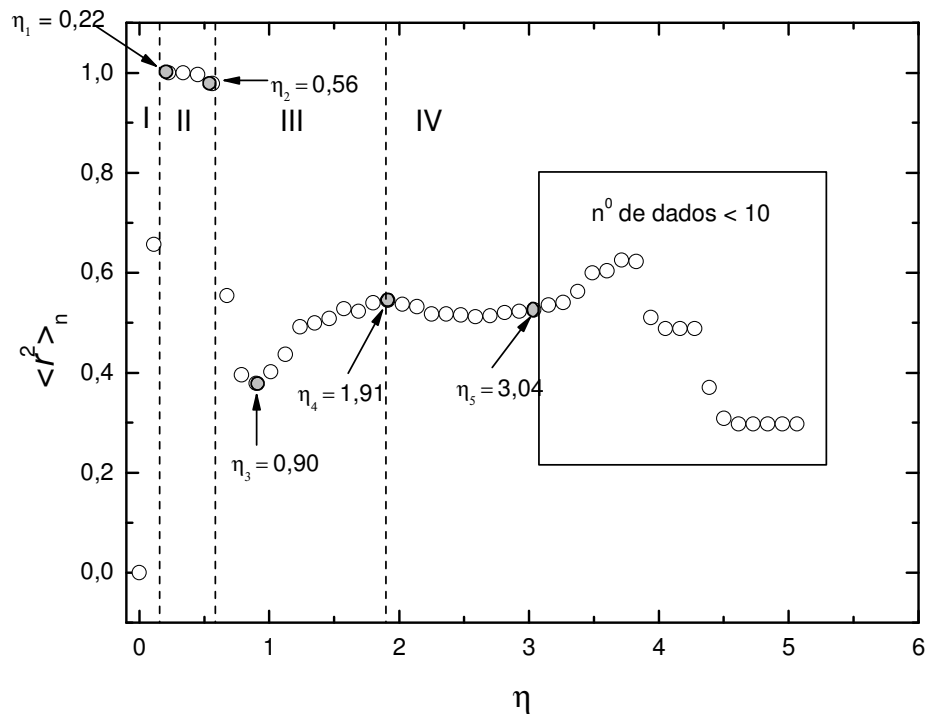


FIGURA 3.1 – Figura 2.3 sem as flutuações. Estágio I: deslocamento sem influência das paredes da cavidade. Estágio II: ponto central preso à fronteira. Estágio III: recuo em direção ao centro da cavidade e movimento oscilatório do ponto central (e de toda a estrutura). Estágio IV: regime quase-estático, indicando o confinamento do CM^{1D}.



(c) Detalhamento – Alumínio.



(d) Detalhamento – Latão.

Observa-se na figura 3.1 que a duração deste estado rígido, limitado pelos tempos η_1 e η_2 , depende do material do qual o fio é composto. Para fios de náilon e de aço duro, o laço primário é do tamanho do diâmetro da cavidade, compondo uma estrutura fixa que mantém o CM^{1D} no estágio II até a conclusão do experimento (ver figura 2.2). O regime de forças característico do processo de injeção manual não é suficiente para provocar deformações fora do regime elástico de ambos os materiais, mas, é suficiente para causar deformações plásticas nos demais tipos de fio, conduzindo a uma retenção temporária na fronteira. Isto porque quanto maior a ductilidade do material, o tamanho dos laços em qualquer estágio tende a ser menor. Por esse motivo, a duração do segundo estágio mostra-se mais curta para os fios de solda, conforme ilustrado na figura 3.1. O fim do estágio II é marcado pelo recuo do ponto central em direção ao centro da cavidade.

No estágio III, o ponto central aproxima-se do centro da cavidade e para todos os materiais (exceto náilon e aço duro) observa-se que r^2 passa por mínimos e máximos locais, representados nos gráficos pelos tempos η_3 (mínimo) e η_4 (máximo), o que revela um movimento tipicamente oscilatório de toda a estrutura. Os extremos também podem ser interpretados como estados rígidos temporários, porém, como os contatos fio-fio já estão formados, a duração dos mesmos tende a ser mais curta comparada com o estágio II. Este movimento oscilatório observado no estágio III acentua-se para os experimentos com fios de solda. Ele é uma consequência do menor tamanho dos laços formados desde o segundo estágio, comparados com os outros tipos de fio. Os valores de η_1 , η_2 , η_3 e η_4 exibidos nos gráficos da figura 3.1, foram reunidos na tabela II e, um fato interessante é que as médias de cada tempo característico, dentro das flutuações estatísticas, compõem uma progressão geométrica cuja razão é $q \cong 2$ e η_1 (médio) é o primeiro termo da seqüência.

TABELA II – tempos característicos associados a estados rígidos temporários observados durante o regime transiente. Na última linha, são apresentadas as médias aritméticas e respectivas flutuações destes tempos.

Material	η_1	η_2	η_3	η_4
Solda	0,248	0,37	0,87	1,36
Cobre	0,235	0,47	0,94	1,76
Latão	0,22	0,56	0,90	1,91
Alumínio	0,234	0,47	0,82	1,41
Média	$0,234 \pm 0,007$	$0,468 \pm 0,049$	$0,882 \pm 0,036$	$1,61 \pm 0,23$

A relação entre os tempos característicos por uma progressão geométrica está, provavelmente, associada à estrutura de laços de tamanhos decrescentes que se formam durante a conformação do fio na cavidade. Um modelo que discute a distribuição de tamanhos dos laços durante experimentos de injeção foi elaborado por *Donato, Souza e Gomes* [1] e [2]. A progressão geométrica dos tempos característicos sugere que é possível prever a ocorrência de estados rígidos temporários durante o regime transiente, conhecido o valor de η correspondente ao primeiro contato do CM^{1D} com a fronteira da cela. A figura 3.2 mostra os valores de $\langle r^2 \rangle_n$ (sem as flutuações) correspondentes aos estados rígidos temporários em função dos tempos médios da tabela II, para os fios de solda, de cobre, de alumínio e de latão. Observe que os valores de $\langle r^2 \rangle_n$, na comparação entre os diferentes tipos de fio, tendem a ser mais dispersos para os maiores valores de η_i , fruto do aumento dos contatos dos tipos fio-fio e fio-fronteira, mediados pelas diferentes propriedades mecânicas destes materiais.

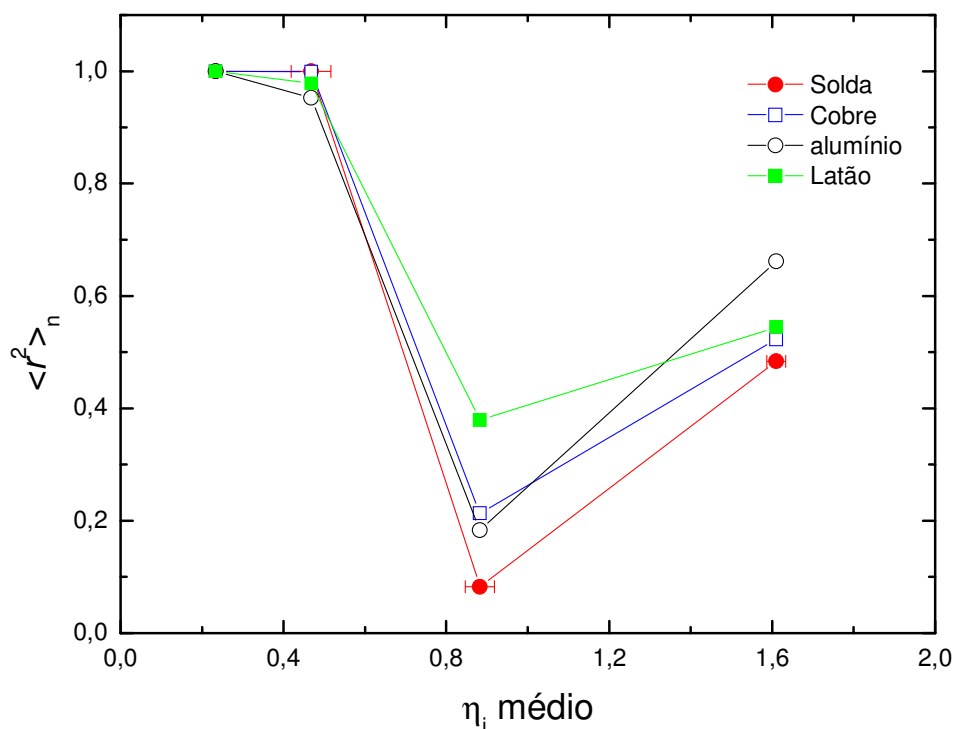


FIGURA 3.2 – Deslocamento quadrático médio do CM^{1D} em função dos tempos médios associados aos estados rígidos temporários, para fios de solda, cobre, latão e alumínio. A dispersão tende a aumentar à medida que a quantidade de fio na cavidade aumenta.

Por fim, tem início o estágio IV no qual o comportamento médio para as configurações estudadas indica um confinamento do ponto central. Isto porque já existe uma concentração de massa significativa no centro da cavidade e partes do fio estão em

contato com a fronteira. O posicionamento da terceira linha pontilhada está associado a um extremo local (máximo ou mínimo) de $\langle r^2 \rangle_n$ localizado na região que dá início ao regime quase-estático. Observando o comportamento médio de $\langle r^2 \rangle_n$ para os diferentes tipos de fio se vê que o confinamento do ponto central durante o estágio IV tende a ser mais próximo do centro da cavidade quanto maior a ductilidade do material que constitui o fio.

A figura 3.3 mostra os deslocamentos quadráticos médio dos diferentes tipos de fio reunidos num mesmo gráfico evidenciando o padrão de comportamento observado para a componente radial. Omitem-se as barras de erro, assim como os valores de $\langle r^2 \rangle_n$ dentro dos retângulos vistos na figura 3.1.

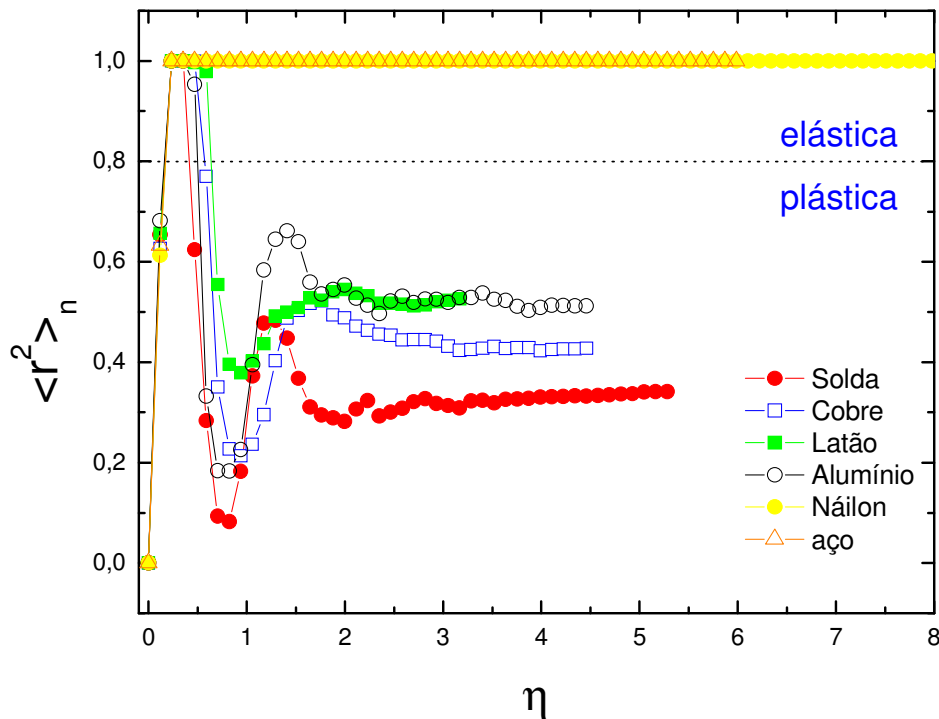


FIGURA 3.3 – No mesmo gráfico, o comportamento médio de $\langle r^2 \rangle_n$ de cada um dos diferentes tipos de fio utilizados nos experimentos. As barras de erro foram omitidas. A linha pontilhada divide o gráfico em duas regiões baseado na ductilidade dos materiais.

O tempo η é calculado a partir da média aritmética dos valores $\langle \Delta L \rangle$ exibidos na tabela I do capítulo 2. A divisão em duas regiões delimitadas pela linha pontilhada é arbitrária e separa as curvas tomando por base a elasticidade dos materiais. A linha pontilhada é posicionada em $\langle r^2 \rangle_n = 0,8$ por ser este o limite superior das flutuações para o alumínio.

Observando apenas o regime quase-estático, o *ensemble* de fios de solda indica uma tendência de lento crescimento para o deslocamento quadrático médio em função de η . Entretanto, para os experimentos com fios de cobre, alumínio e latão, $\langle r^2 \rangle_n$ não cresce visivelmente durante o avanço do estágio IV o que pode ser uma consequência do tamanho da cela. O balanço das interações mecânicas do tipo fio-fio e entre a estrutura de fio empacotado e a fronteira da cavidade, resultam numa compressão em direção ao centro da cavidade, mas, as interações de auto-exclusão e o fato da densidade ser maior próximo ao centro da cela reduzem drasticamente a mobilidade do ponto central.

A figura 3.4 apresenta imagens da estrutura de fio empacotado para diferentes comprimentos L , num experimento com fio de solda. As setas brancas indicam o posicionamento do ponto central. As figuras 3.3(a) a 3.3(e) ilustram configurações associadas aos tempos η_i 's observados nos estágios II e III, e a figura 3.3(f) corresponde a uma estrutura típica para o máximo empacotamento de fio de solda.

Referências

- [1] C. C. Donato, M. A. F. Gomes, R. E. de Souza, Phys. Rev. E 66, 015102 (2002)
- [2] C. C. Donato, M. A. F. Gomes, R. E. de Souza, Phys. Rev. E 67, 026110 (2003)

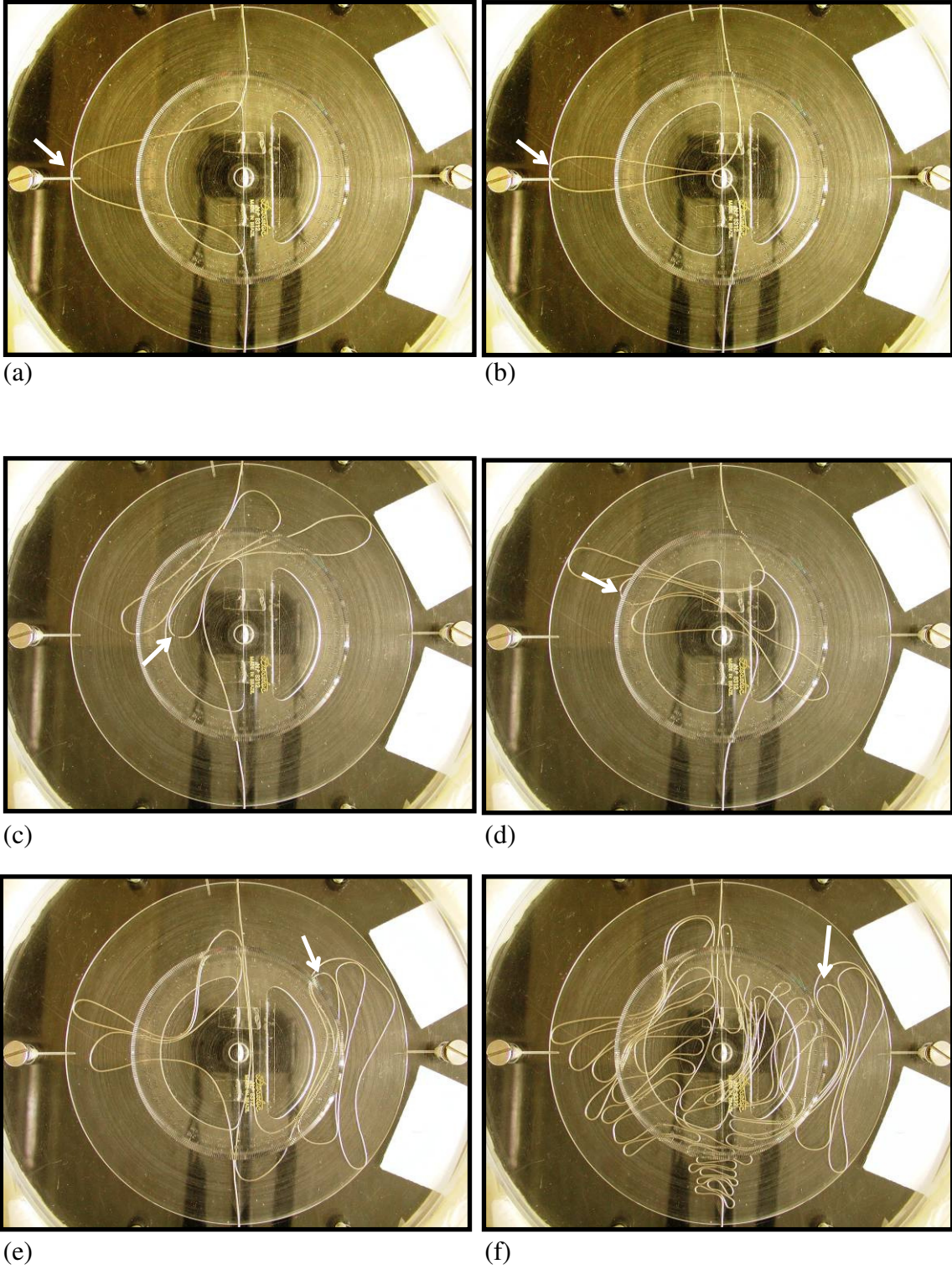


FIGURA 3.4 – Configurações típicas para experimentos com fio de solda. (a) primeiro contato com a fronteira; (b) formação do primeiro laço (fim do estágio II); (c) mínimo observado durante o estágio III; (d) máximo local observado durante o estágio III; (e) início do regime de quase-estático; (f) configuração de máximo empacotamento para $\eta = 6,7 \pm 0,3$.

Capítulo 4

REPTAÇÃO E MODELOS DE CAMPO MÉDIO

4.1 Introdução

O movimento do CM^{1D} é determinado pela conformação do fio na cavidade e por isso, qualquer modelo que descreva este sistema deve considerar as interações de auto-exclusão decorrentes dos contatos do tipo fio-fio e da interação com a fronteira. Esta não é uma tarefa fácil, pois se trata de um sistema bastante complexo, cujas configurações do fio, a cada experimento, variam estatisticamente. Uma alternativa é o uso de uma aproximação de *campo médio*, a exemplo do modelo de Ising na Mecânica Estatística ou da teoria de Landau para a transição de fase entre os estados ferroelétrico e paraelétrico.

Neste tipo de abordagem, o fenômeno em estudo é descrito por meio de campos médios sem que flutuações ou correlações locais sejam consideradas no modelo. Tais modelos contêm o mínimo possível de parâmetros relevantes, e não raramente, apesar da sua simplicidade, fornecem informações preciosas e quantitativas sobre o fenômeno em estudo.

Nas seções seguintes, discute-se uma aproximação de campo médio para o deslocamento do CM^{1D} baseada no modelo para conformações estáticas de uma cadeia polimérica linear, desenvolvido por *Paul John Flory* [1].

4.2 Modelo de Flory para polímeros e o modelo proposto de uma partícula

Segundo *de Gennes* [1], cadeias poliméricas reais em bons solventes possuem as mesmas características de uma caminhada auto-excludente em uma rede ordenada. Estas características são descritas por dois expoentes críticos, um relacionado à entropia da cadeia e o outro ao tamanho da cadeia. O segundo expoente pode ser obtido de uma forma simples a partir do modelo proposto por Flory.

Resumidamente, o modelo descreve a conformação de uma cadeia linear, com estrutura aproximadamente globular de raio R (raio médio da estrutura conformada) através do balanço entre dois potenciais. Há uma energia repulsiva média, decorrente

das interações de auto-exclusão do tipo monômero-monômero, e um potencial elástico que é um termo entrópico, uma vez que a entropia da cadeia tende a privilegiar configurações mais colapsadas. Omitindo-se a formulação matemática, amplamente discutida nas referências [1] e [2], obtêm-se do modelo à lei de escala:

$$R \sim N^\nu \quad (4.1)$$

onde N é igual ao número de monômeros e o expoente crítico ν é dado por:

$$\nu = \frac{3}{d+2} \quad (4.2)$$

com d sendo a dimensão espacial. Para duas e três dimensões há uma boa concordância entre os valores previstos pela equação (4.2) e medidas experimentais do expoente [1]. Inspirando-se no modelo de Flory, descreve-se o movimento do CM^{1D} também por meio de dois potenciais, mas que atuam agora sobre uma partícula ao invés de uma cadeia, por razões óbvias.

Considere uma partícula dentro de uma região de densidade ρ e a uma distância r do centro desta mesma região, submetida a um potencial elástico confinante V_c e a um potencial proporcional à densidade, V_{AE} respectivamente:

$$V_c = Cr^\alpha \quad (4.3)$$

$$V_{AE} \propto \rho \quad (4.4)$$

Pela equação (4.3), o potencial restringe o deslocamento da partícula e favorece movimentos de reaproximação em direção ao centro da região ou, em outros termos, V_c privilegia a permanência do ponto central na posição em que ele é inicialmente colocado. Tal potencial simula também a ação limitadora da fronteira sobre o movimento do ponto central. O expoente α não assume um valor fixo como no modelo de Flory ($\alpha = 2$), mas obedece a condição $\alpha > 1$. A força $F_c = -\alpha Cr^{\alpha-1}$ remeterá sempre o ponto central para a posição original de equilíbrio, caso não haja nenhum ruído no processo.

Na prática, ρ é proporcional à quantidade de matéria no volume d -dimensional médio ocupado pelo fio numa região de mesmo raio, ou seja, é proporcional ao comprimento L do fio. Isto implica:

$$\rho \propto \frac{L}{r^d} \Rightarrow V_{AE} = S \frac{L}{r^d} \quad (4.5)$$

Pela equação (4.5), V_{AE} possibilita à partícula excursionar para fora do centro da região, mas a ação do potencial é menos efetiva à medida que a partícula vai se

afastando. Por outro lado, se L cresce, aumentam os contatos do tipo fio-fio, ou seja, as interações de auto-exclusão entre o CM^{ID} e o fio se intensificam e, portanto, a energia repulsiva tem que crescer. Desse modo, V_{AE} simula as forças estocásticas que tendem a afastar o ponto em estudo, da posição central original.

Supondo a ausência de forças de atrito e uma execução perfeita do processo de injeção do fio por ambos os canais, não há razão para que a posição do CM^{ID} , determinada pelas condições iniciais, mude durante todo o experimento. Na situação real, o ponto central sofre deslocamentos e os resultados experimentais mostram que há um confinamento a uma determinada distância do centro da cavidade (ver figura 3.3), indicando um aumento da entropia. Vê-se então, que para o modelo de uma partícula discutido aqui, o potencial de auto-exclusão é o termo entrópico, diferente do que ocorre no modelo de Flory para polímeros.

A energia total da partícula é então:

$$E = V_C + V_{AE} = Cr^\alpha + S \frac{L}{r^d} \quad (4.6)$$

O comportamento qualitativo dos potenciais pode ser observado na figura 4.1, onde as linhas tracejadas representam o comportamento em separado de cada potencial e a linha contínua a equação (4.6). Por uma mera questão de simplicidade, foi considerado na figura 4.1 $C = S = 1$, mas a escolha dos expoentes $d = 2$ e $\alpha = 3$ é intencional e antecipa os valores que serão propostos para os expoentes nas próximas seções do capítulo. Observe que a soma dos potenciais de confinamento e auto-exclusão produzem um poço de potencial e, tanto a largura quanto a posição do ponto de equilíbrio do poço, dependem dos valores que C e S podem assumir.

Mantendo-se L constante e minimizando a energia, obtém-se uma lei de escala para o deslocamento da partícula, ou seja:

$$\frac{dE}{dr} = 0 \Rightarrow r^{\alpha+d} = \left(\frac{d}{\alpha}\right) \left(\frac{S}{C}\right) L \quad (4.7)$$

Desse modo, omitindo-se os coeficientes numéricos obtém-se:

$$r \sim L^\gamma \quad (4.8)$$

onde $\gamma = 1/(d + \alpha)$ é um expoente crítico análogo a ν , positivo e cujo valor pertence ao intervalo $0 < \gamma < 1$. Dessa forma, o modelo, pela equação (4.8), prevê que o ponto central tende a se afastar lentamente do centro da cavidade a medida que mais fio é injetado.

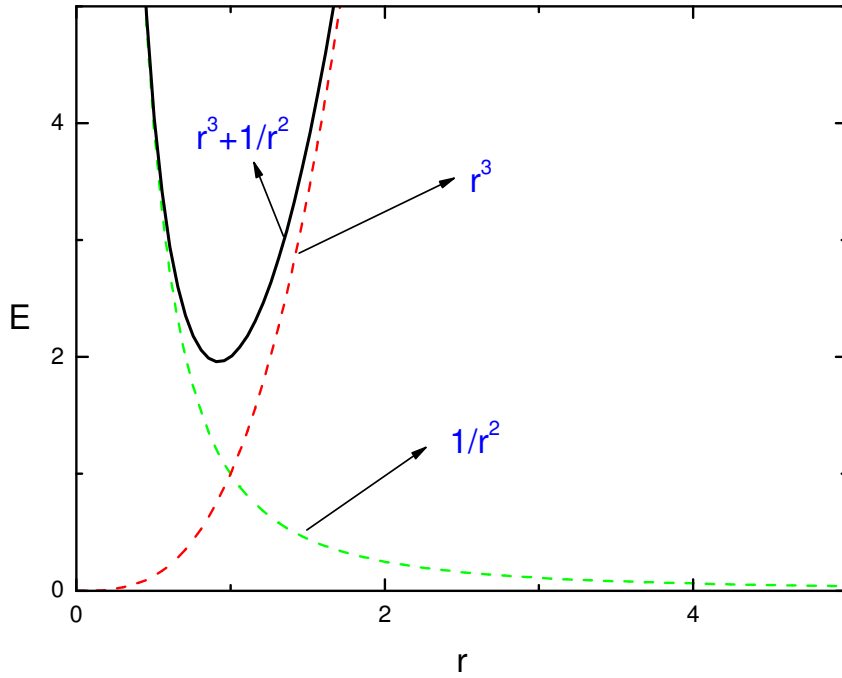


Figura 4.1 – Comportamento qualitativo do modelo de uma partícula. As linhas tracejadas indicam os comportamentos dos potenciais em separado e a linha contínua é a equação (4.6) para $C = S = 1$, $d = 2$ e $\alpha = 3$.

4.3 Interpretação Física dos Coeficientes C e S

Os resultados experimentais mostram que o comportamento médio de $\langle r^2 \rangle$ varia para fios de diferentes materiais indicando que o movimento do CM^{1D} sofre influência das propriedades mecânicas do fio. Esta informação é incorporada ao modelo através da constante elástica C e do coeficiente S , ambos relacionados a tais propriedades. A análise prosseguirá tomando-se $d = 2$, visto que os experimentos foram realizados em uma cavidade que comporta configurações bidimensionais.

Com base na análise dimensional de S ($[S] = \text{M L}^3 \text{T}^{-2}$) propõe-se à expressão:

$$S \sim Y\zeta^4 \quad (4.9)$$

onde Y é o módulo de Young e ζ é diâmetro do fio. Pelos resultados experimentais, fios mais dúcteis são menos entrópicos, pois o confinamento do ponto central ocorre mais próximo ao centro da cavidade. Por esta razão, o módulo de Young é incorporado ao potencial de auto-exclusão ao invés do potencial elástico. Por outro lado, quanto maior o diâmetro do fio, maior tenderá a ser sua rigidez, o que implica em forças de auto-

exclusão mais intensas e um conseqüente aumento da entropia. A escolha do expoente na equação (4.9) é motivada apenas para garantir a dimensão de S .

Os resultados experimentais mostram que os fios compostos por materiais mais densos, em geral, sofrem um confinamento do ponto central mais próximo ao centro da cavidade e por isso é proposto para a constante elástica a seguinte condição:

$$C = C_0 \sigma^\beta v^\mu \quad (4.10)$$

sendo σ a densidade do fio e v a velocidade de injeção (~ 1 cm/s) proposta aqui para garantir a dimensão de C , e C_0 é uma constante adimensional. Os expoentes β e μ são determinados de modo simples a partir da análise dimensional da equação (4.10), ou seja:

$$[C] = M L^{2-\alpha} T^{-2} = M^\beta L^{-3\beta+\mu} T^{-\mu} \quad (4.11)$$

o que implica $\beta = 1$ e $\mu = 2$. Vê-se que a equação (4.11) prevê que $\alpha = 3$ e, por conseqüência, $\gamma = 1/5$. Valores típicos de Y e σ referentes aos seis tipos de fios estudados estão contidos na tabela III e foram obtidos das referências [3], [4] e [5].

Tabela III – Valores típicos do módulo de elasticidade (Young) e da densidade para os diferentes materiais estudados nos experimentos. Ver referências [3], [4] e [5].

Material	Y (10^9 N/m ²)	σ (10^3 kg/m ³)
Náilon	2 – 7	1,15
Solda	30 – 45	8,9
Cobre	110 – 130	8,5
Alumínio	68 – 72	2,7
Latão	100 – 125	8,8
Aço	190 – 210	7,8

Substituindo $r \rightarrow \sqrt{\langle r^2 \rangle}$ na equação (4.8) e consideradas as convenções adotadas no capítulo 2, tem-se a expressão:

$$\langle r^2 \rangle_n = A \eta^{\frac{2}{5}} \quad (4.12)$$

onde

$$A = \left(\frac{d}{\alpha C} \right)^{2\gamma} = \left(\frac{2}{3} \frac{Y \zeta^4}{C_0 \sigma v^2} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (4.13)$$

As equações (4.12) e (4.13) são os resultados centrais do modelo cujo expoente crítico é igual a $2/5$. Na próxima seção, os resultados experimentais serão analisados sob a perspectiva deste modelo.

4.4 Análise dos resultados experimentais

Basicamente, a equação (4.12) ignora a existência de um regime transiente, mas explica qualitativamente o regime lentamente difusivo ou quase-estacionário de CM^{1D} no estágio IV, pois a taxa de crescimento de r^2 diminui com o aumento de η , conforme mostra a equação a seguir:

$$\frac{d(<r^2>_n)}{d\eta} = \frac{2A}{5\eta^{3/5}} \quad (4.14)$$

O modelo pressupõe que a relação entre r^2 e Y/σ define a qual distância do centro da cela o CM^{1D} será confinado, produzindo uma estratificação tal qual a observada na figura 3.3 para fios de diferentes tipos. Para um valor fixo de η a equação (4.12) pode ser reescrita, conforme a expressão a seguir:

$$<r^2>_n = B \left(\frac{Y}{\sigma} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (4.15)$$

onde B reúne todos os demais parâmetros contidos na equação (4.13) além de $\eta^{2/5}$. Aplicando o logaritmo na equação (4.15), tem-se:

$$\log <r^2>_n = \frac{2}{5} \log \left(\frac{Y}{\sigma} \right) + \log B \quad (4.16)$$

A relação linear descrita na equação (4.16) tem o expoente crítico como coeficiente angular. O termo independente deve ser negativo, uma vez que $0 \leq <r^2>_n \leq 1$ condição que implica $B < 1$. Tal relação é avaliada na figura 4.2, cujo eixo das ordenadas é a média aritmética de $<r^2>_n$ no estágio IV, ignoradas as barras de flutuação e os valores contidos nos retângulos da figura 3.1. A escolha da média aritmética não é estranha, pois $<r^2>_n$ varia lentamente neste regime, o que, em primeira aproximação, permite estabelecer patamares para o confinamento do ponto central e tais patamares dependem das propriedades mecânicas dos fios.

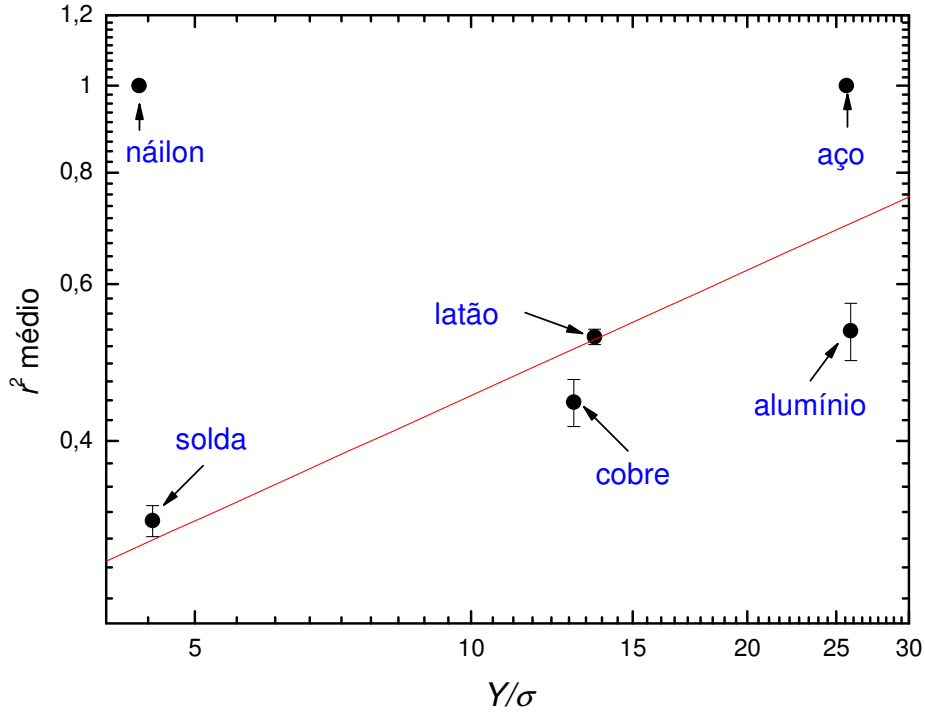


Figura 4.2 – r^2 médio (apenas para o estágio IV) em função de da razão Y/σ . A linha é um ajuste linear do tipo $y = ax+b$ cujos valores dos coeficientes são: $a = 0,47 \pm 0,20$; $b = -0,81 \pm 0,23$. O coeficiente de correlação assume o valor $R = 0,81$.

O ajuste linear presente no gráfico enfatiza a tendência de maior afastamento do CM^{1D} à medida que cresce a razão Y/σ . Apesar disso, ponderadas as flutuações, os valores dos parâmetros de ajuste (ver legenda da figura 4.2) corroboram com as condições descritas para a equação (4.16).

O próximo passo consiste em determinar os valores da constante A para os diferentes tipos de fio, mas para isso é necessário calcular os possíveis valores da constante C_0 . Pelas equações (4.12) e (4.13), a constante pode ser expressa da forma:

$$C_0 = \frac{2}{3} \frac{Y \zeta^4 \eta}{(r)^{5/2} \sigma v^2} \quad (4.17)$$

A equação (4.17) e a disponibilidade dos valores experimentais de $\langle r^2 \rangle_n$ e η permitem calcular o valor médio de C_0 para cada um dos materiais estudados. Foram escolhidos os seguintes valores para o módulo de elasticidade: 5 GPa (1GPa = 10^9 N/m²) para fios de náilon, 40 GPa para fios de solda, 70 GPa para fios de alumínio, 110 GPa para fios de cobre, 120 GPa para fios de latão e 200 GPa para fios de aço. A tabela IV contém os valores médios de C_0 , bem como os respectivos valores para a constante A . As previsões da equação (4.12) são ilustradas na figura 4.3.

Tabela IV – Valores médios de C_0 e A para diferentes tipos de fio. Os valores para o aço são estimados e a flutuação é de aproximadamente 20% para todos os valores de C_0 .

Material	C_0 (erro $\approx 20\%$)	A
Solda	1,82	0,194
Cobre	2,28	0,269
Latão	1,23	0,353
Alumínio	1,21	0,322
Náilon	0,107	0,593
Aço	0,087	0,577

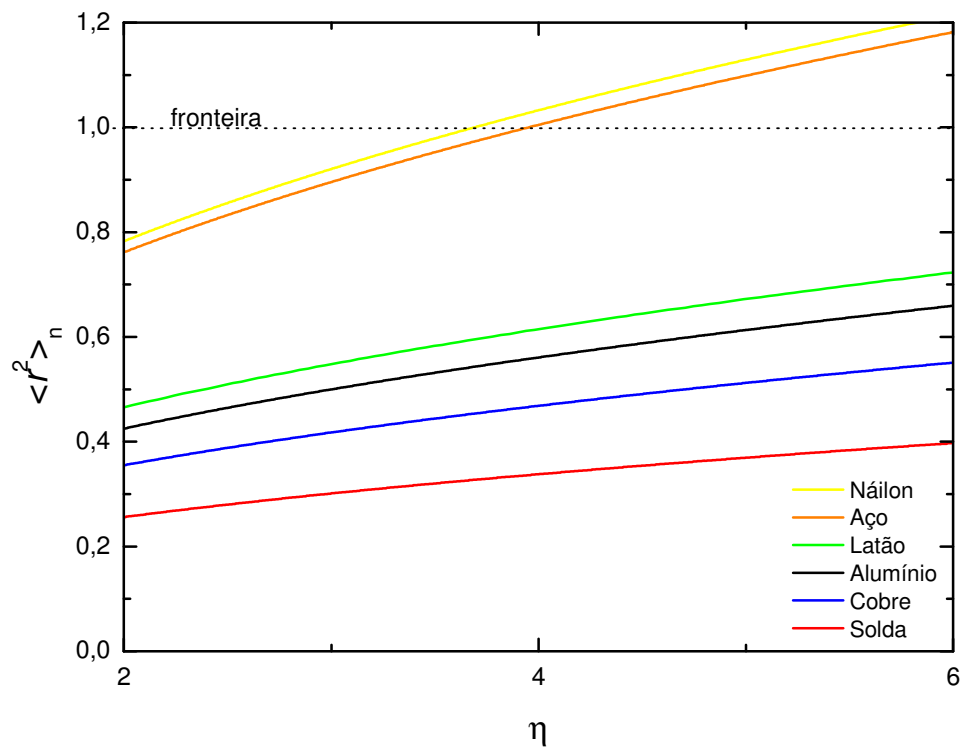


FIGURA 4.3 – Previsão do modelo para o deslocamento quadrático médio do ponto central dos diferentes tipos de fio. A linha pontilhada define a posição de fronteira da cela e o intervalo de tempo selecionado corresponde somente ao regime de confinamento do CM^{1D}.

A janela de tempo seleciona os valores de $\langle r^2 \rangle_n$ correspondentes ao estágio IV dos fios inseridos (veja a figura 3.3) e a linha pontilhada marca a posição da fronteira. A concordância entre a previsão do modelo e os resultados experimentais tende a ser melhor para fios mais dúcteis. De fato, comparadas às evidências experimentais, as previsões do modelo para os fios de náilon e aço não são satisfatórias, pois no primeiro caso o deslocamento do CM^{1D} ultrapassa os limites físicos da cavidade e, no segundo, o ponto central tende a aproximar-se suavemente da fronteira, quando a aproximação é bem mais drástica no experimento real. A comparação entre os resultados experimentais e a previsão do modelo para os demais materiais que passam pelo estágio IV é ilustrada na figura 4.4. Dentro das barras de flutuação o modelo se ajusta razoavelmente bem, conforme ilustram as figuras 4.5 (b), (c) e (d).

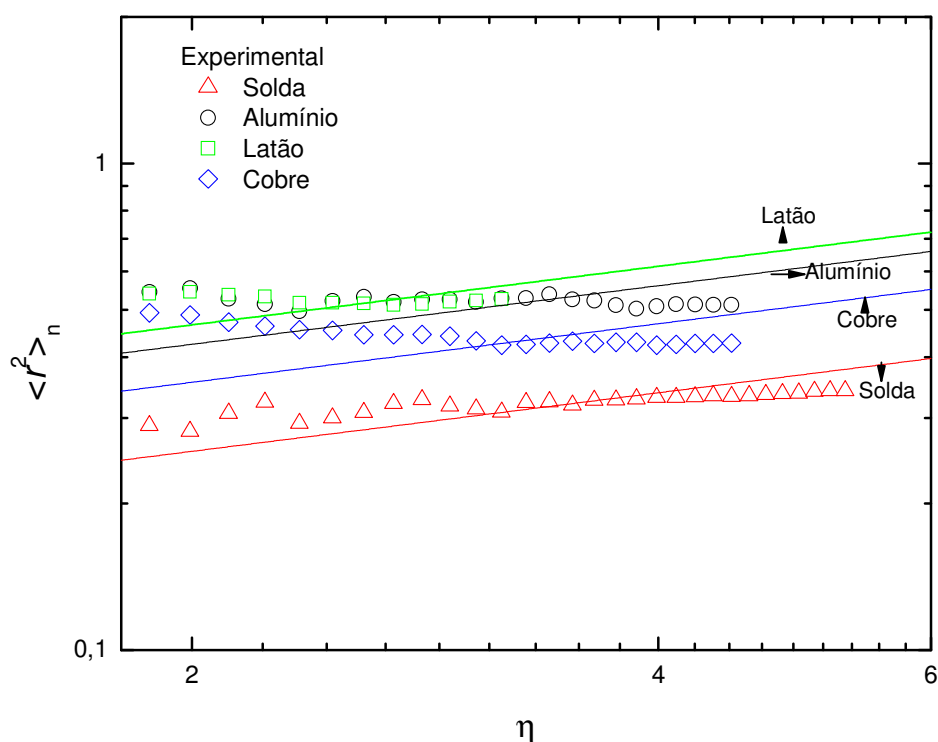
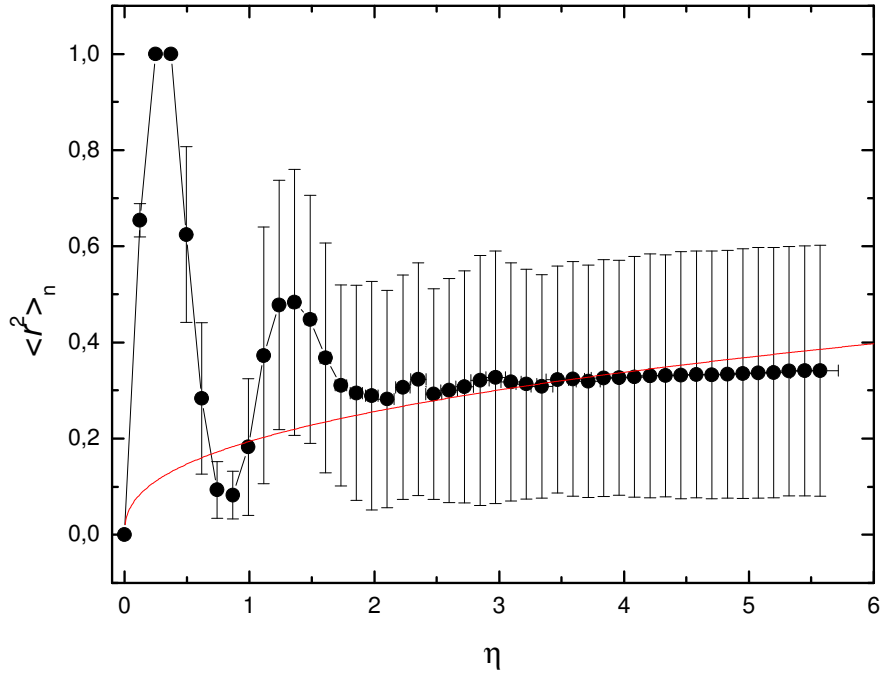
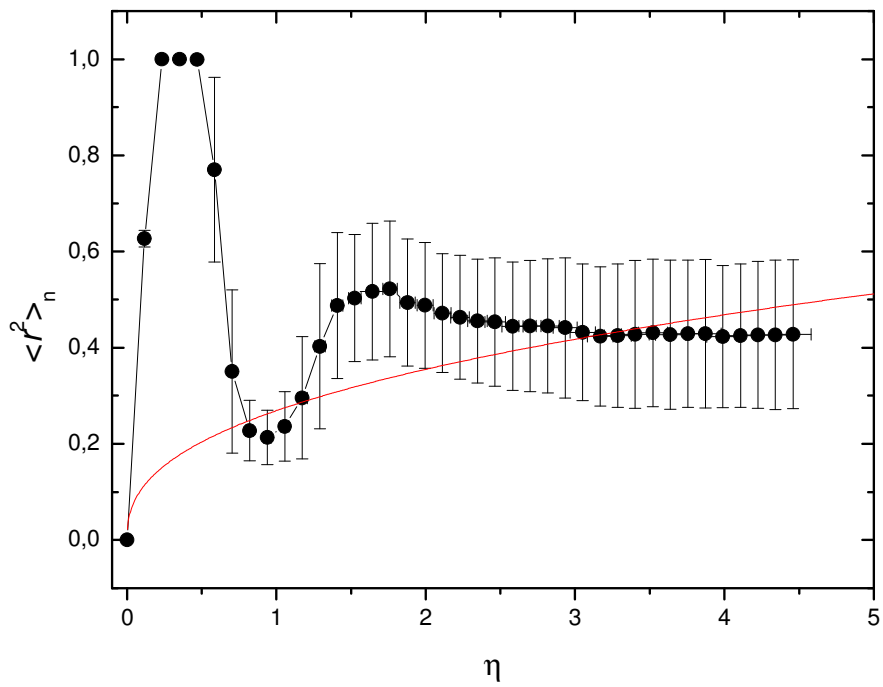


FIGURA 4.4 – Comparação entre as medidas experimentais (símbolos) de $\langle r^2 \rangle_n$ e os comportamentos previstos pelo modelo (linhas) para os fios de latão, alumínio, cobre e solda. A escala do gráfico é log-log, o intervalo de tempo escolhido é o mesmo da figura 4.3.

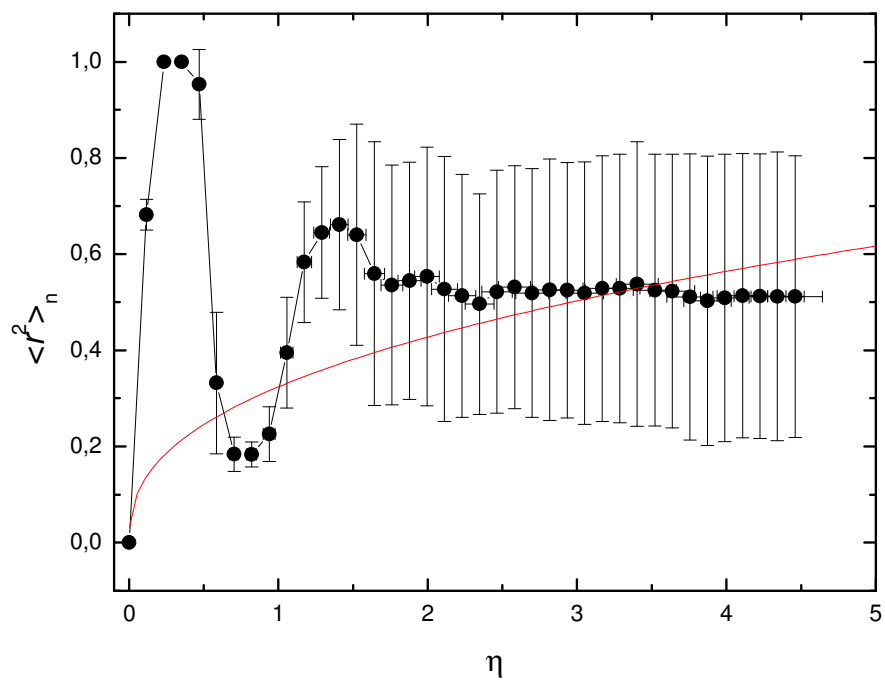


(a) Fio de solda

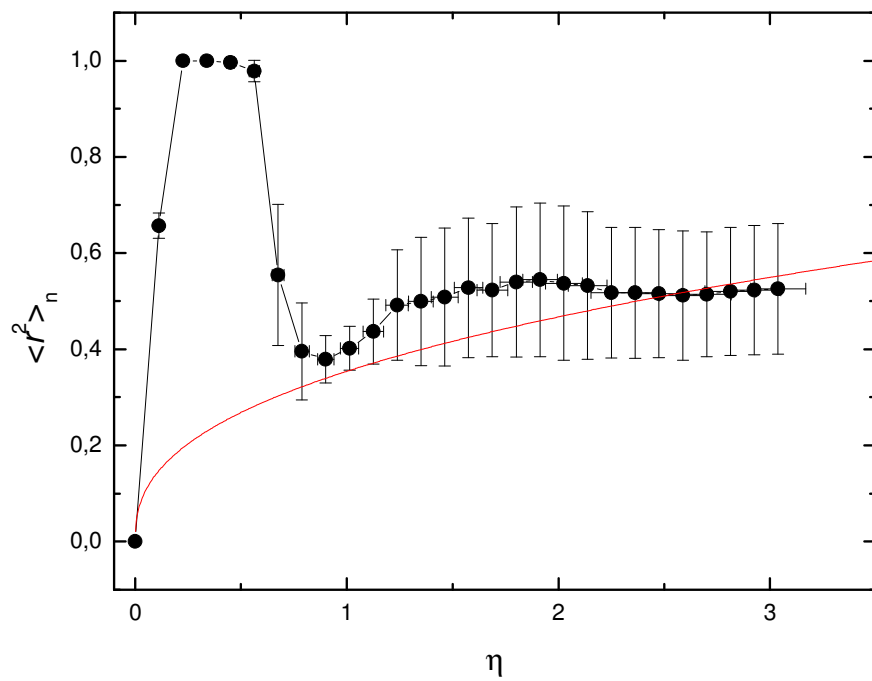


(b) Fio de cobre

FIGURA 4.5 – Para todos os gráficos as linhas são simulações da equação (4.12), cujos valores da constante A são extraídos da tabela IV, superpostas às curvas experimentais de r^2 (símbolos).



(c) Fio de alumínio



(d) Fio de latão

Apenas para o fio de solda, conforme ilustra figura 4.5(a), uma boa concordância entre o modelo de uma partícula e a média experimental de $\langle r^2 \rangle_n$ é observada. Além disso, o expoente 2/5 (ou 0,4) previsto pelo modelo de uma partícula, numericamente é muito próximo do valor experimental obtido por Brito *et al* [6] para o expoente crítico δ , ponderado o fato de que se trata de parâmetros distintos.

Comparado aos modelos de reptação, o modelo de uma partícula propõe que o movimento do CM^{1D} no estágio IV segue um comportamento intermediário entre as reptações de *de Gennes* e de *Rouse* baseado na simples comparação entre os expoentes críticos:

$$0,25 \text{ (de Gennes)} < 0,4 \text{ (fios em cavidades 2D)} < 0,5 \text{ (Rouse)}$$

Referências

- [1] de Gennes, P.-G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1988.
- [2] Doi, M. e Edwards, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1986.
- [3] Callister Jr., W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5^a ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- [4] Van Vlack, Lawrence H., *Princípios de ciência e tecnologia dos materiais*, Editora Campus, Rio de Janeiro, 1984.
- [5] *Wikipedia, the free encyclopedia – Young's Modulus*, endereço eletrônico: www.wikipedia.org.
- [6] Brito, V. P., Gomes, M. A. F., Donato, C. C., Vieira, M. C. e Thé, L. M. S., *Reptação de arame injetado em uma cavidade bidimensional*, XXIX ENFMC, 2006.

Capítulo 5

Considerações Finais

Nesta dissertação, discutimos mais a fundo a reptação de um fio em uma cavidade bidimensional, analisando o deslocamento quadrático médio do centro de massa topológico do mesmo. Os resultados experimentais obtidos com fios de solda, de cobre, de latão e de alumínio, revelaram um padrão de comportamento para $\langle r^2 \rangle_n$, caracterizado por um regime transiente e outro quase-estático, ambos devidamente caracterizados no capítulo 3. Concluimos que este padrão é provocado pelo tamanho finito da cavidade, mas as diferentes propriedades mecânicas entre os materiais citados, em particular a ductilidade, provocam a estratificação de $\langle r^2 \rangle_n$, observada nas figuras 3.3. As forças de auto-exclusão provenientes dos contatos dos tipos fio-fio e fio-fronteira variam conforme tais propriedades. Tempos característicos são identificados para $\langle r^2 \rangle_n$ e, como um efeito de tamanho finito, compõem uma progressão geométrica cuja razão é $q \cong 2$.

Elaboramos no capítulo 4 um modelo de campo médio onde o CM^{1D} é tratado como uma partícula submetida ao potencial de confinamento V_C e ao potencial de auto-exclusão V_{AE} . Apenas o regime quase-estável é previsto pelo modelo, mas este reproduz a estratificação de $\langle r^2 \rangle_n$ na ordem exibida pelos resultados experimentais (ver figura 3.3). O modelo prevê a lei de escala $\langle r^2 \rangle_n \sim \eta^{2/5}$, sugerindo um movimento difusivo, para fios em cavidades bidimensionais, intermediário entre a reptação de *de Gennes*, que prevê um expoente igual a 1/4 para a lei de escala, e o modelo de *Rouse* para polímeros, que prevê o valor 1/2 para o expoente crítico. Dentre os materiais estudados, o fio de solda é o que apresenta uma melhor correspondência entre a previsão do modelo de uma partícula e o comportamento médio $\langle r^2 \rangle_n$, mas para os fios de cobre, de alumínio e de latão, conforme indica a figura 4.5, o ajuste é razoável, dentro das flutuações estatísticas.

Alguns aspectos da reptação de fios em cavidades bidimensionais não foram explorados nesta dissertação. Por exemplo, não verificamos o comportamento de $\langle r^2 \rangle_n$ para outros ângulos de injeção além de 180° ou mapeamos o movimento do CM^{1D} em cavidades com diferentes diâmetros, o que permitiria avaliar de melhor forma o efeito do tamanho da cela sobre a reptação do fio.

Referências

- [1] de Gennes, P.-G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1988.
- [2] Doi, M. e Edwards, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1986.
- [3] P.-G. de Gennes, *Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles*, The Journal of Chemical Physics, 55(2): 572-579, 1971.
- [4] Doi, M., See, H., *Introduction to Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, 1995.

APÊNDICE

Componente Angular

A figura A.1 define a convenção adotada para a medida da componente angular, onde a cavidade é dividida em dois semi-planos e a linha pontilhada que os divide corresponde à direção de injeção do fio (ver página 17, figura 2.2(a)). No semi-plano superior **S** θ é positivo, ou seja, é medido no sentido anti-horário, enquanto que no semi-plano inferior **I**, θ é medido no sentido horário, assumindo valores negativos. Com base nas condições experimentais descritas no capítulo 2, não existe justificativa física para que o ponto central desloque-se preferencialmente para **S** ou **I** na etapa inicial do experimento de injeção.

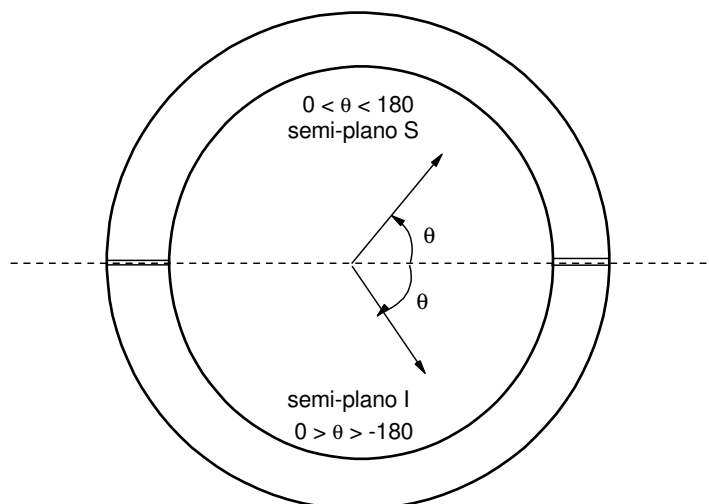
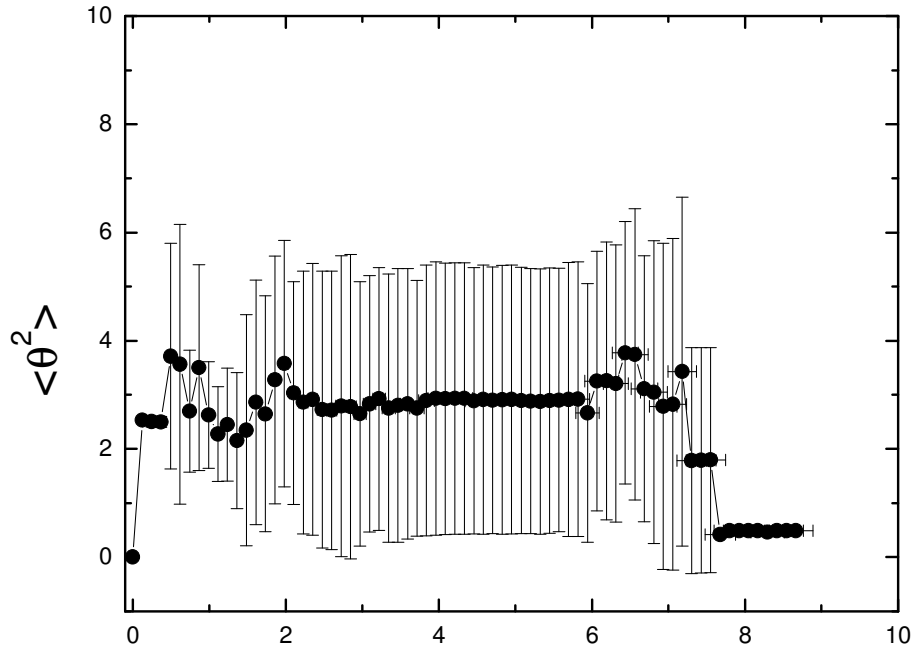
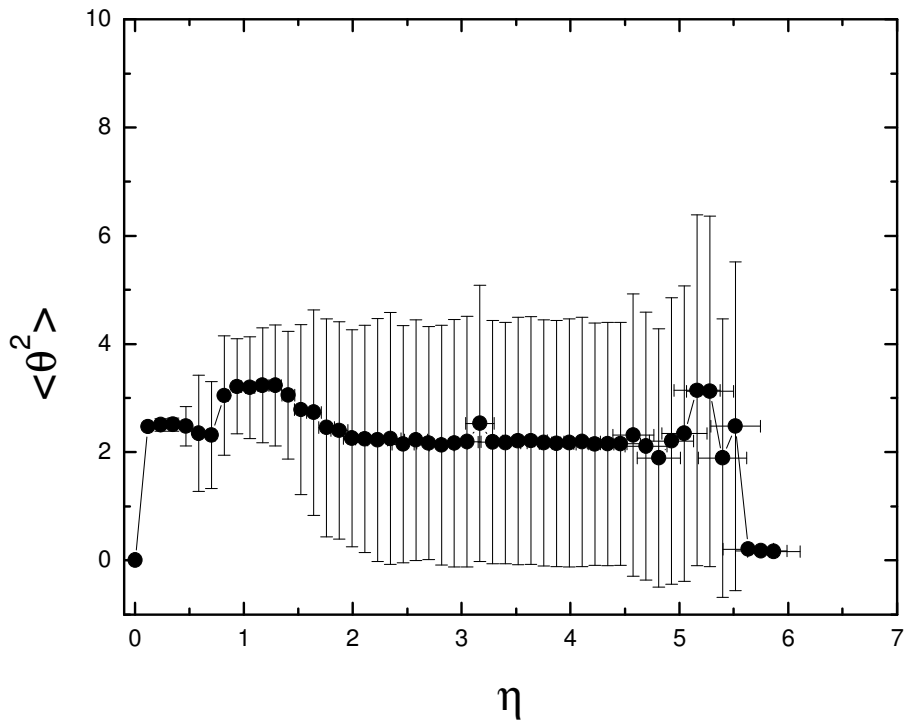


FIGURA A.1 – Convenção para a componente angular. A linha pontilhada, que marca a direção em que o fio é injetado, divide a cela nos semi-planos **S** (superior), com θ medido no sentido anti-horário, e **I** (inferior), com θ medido no sentido horário.

Os resultados experimentais mostram que, em geral, o ponto central tende a permanecer no semiplano para o qual se deslocou inicialmente, mas ocorrem experimentos, com menor frequência, para os quais o CM^{1D} move-se por toda a cavidade. Nestas condições, o valor médio da componente angular ($\langle \theta \rangle$), medido para vários experimentos, não conteria grandes informações, pois a probabilidade do deslocamento CM^{1D} no semi-plano **S** é a mesma que no semi-plano **I**. Por esse motivo, medimos $\langle \theta^2 \rangle$, dado pela equação 2.2, em função do comprimento injetado η para os diferentes tipos de material estudados, conforme ilustra a figura A.2.

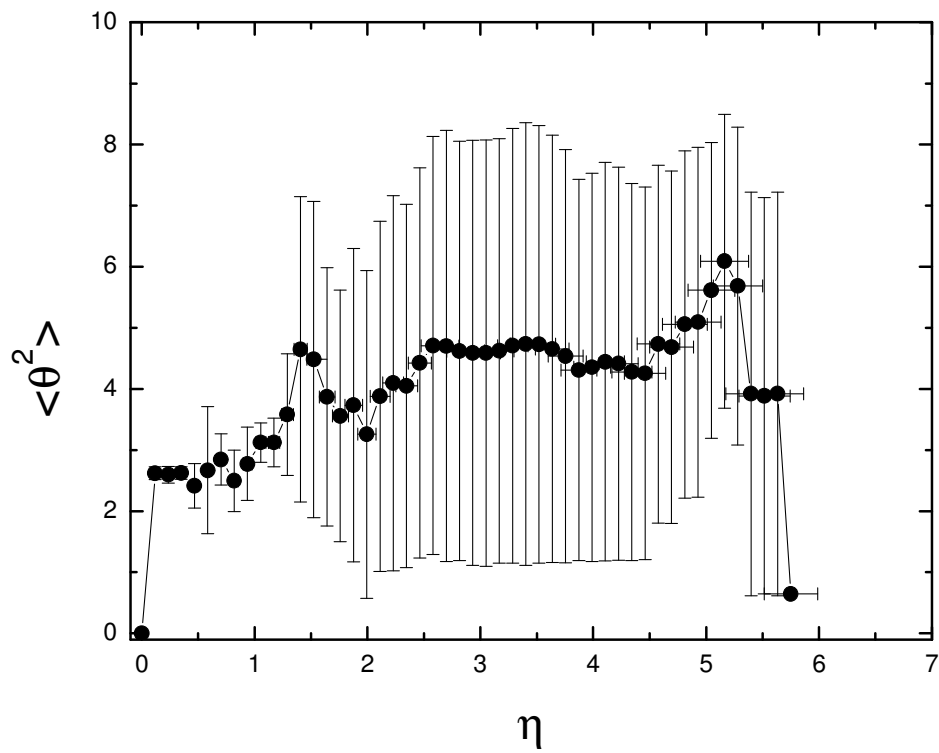


(a) Componente angular – fio de solda. η

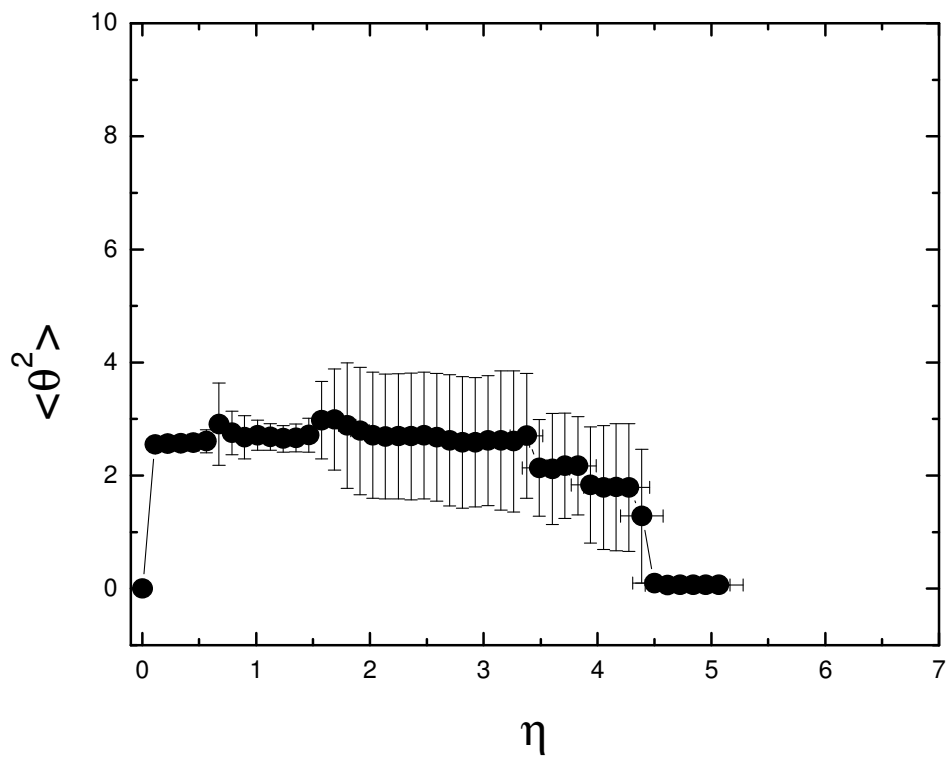


(b) Componente angular – fio de cobre.

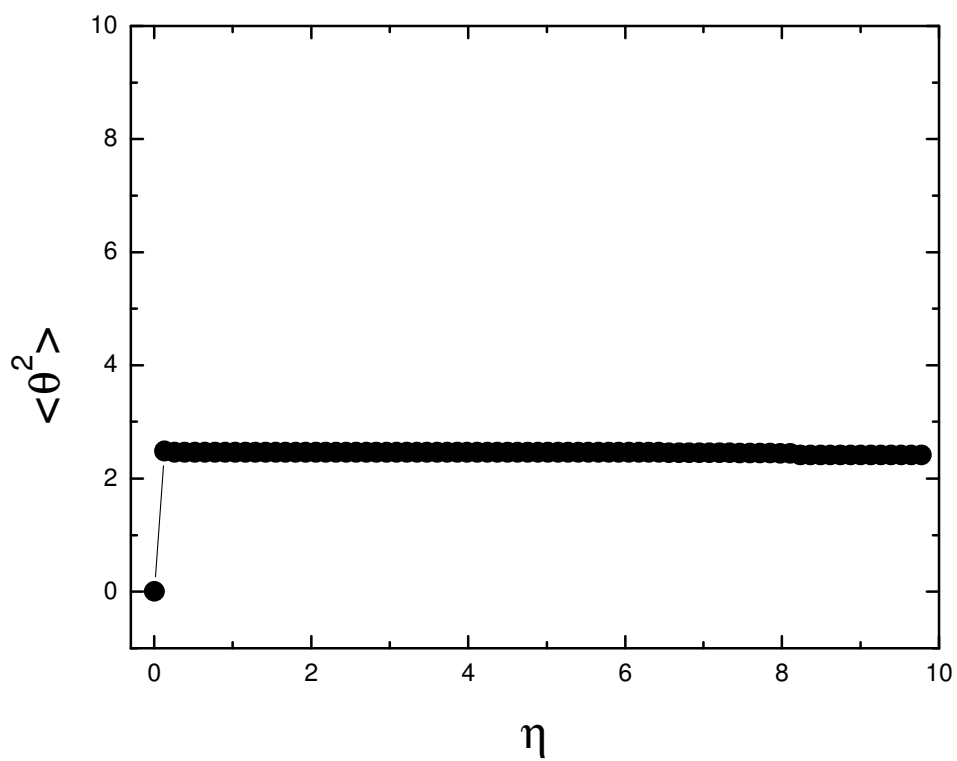
FIGURA A.2 – Resultados experimentais obtidos para os diferentes tipos de fio. Os gráficos (a), (b), (c), (d), (e) e (f) ilustram o comportamento da componente radial para, respectivamente, fios de solda, de cobre, de alumínio, de latão, de náilon e de aço.



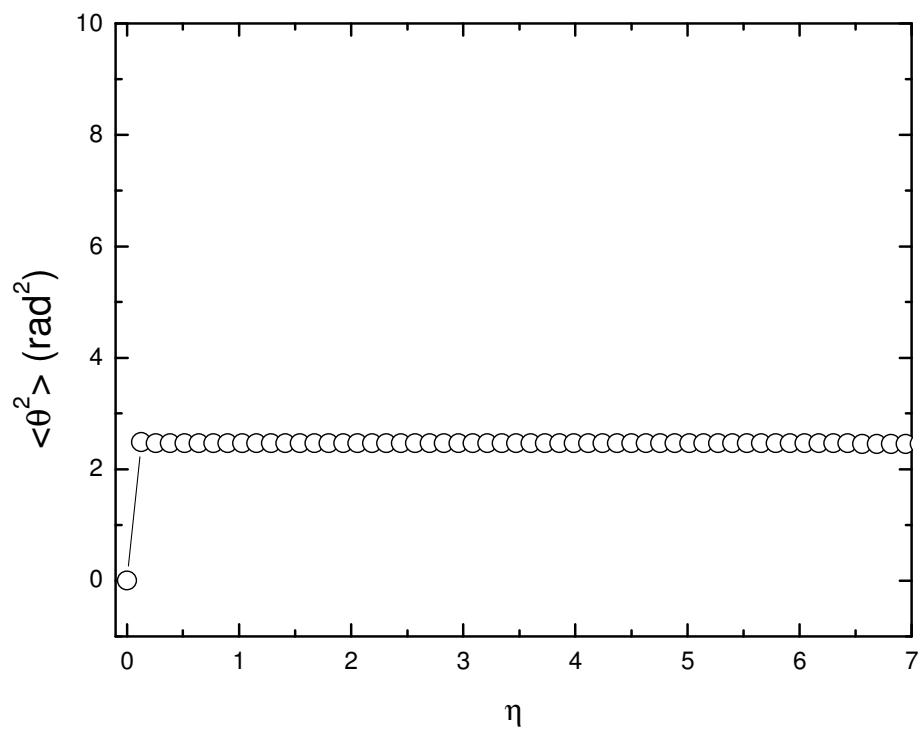
(c) Componente angular – fio de alumínio.



(d) Componente angular – fio de latão.



(e) Componente angular – fio de náilon.



(f) Componente angular – fio de aço.

Os valores experimentais medidos para a componente angular correspondem a uma média em 20 experimentos para fios de solda e cobre, em 10 experimentos para fios de latão e alumínio, 6 experimentos e 4 experimentos, respectivamente, para o fio de náilon e o fio de aço. Vê-se que a componente angular não segue um padrão de comportamento tão bem definido, para os diferentes tipos de fio, como o que é observado para a componente radial. Ainda pela figura A.2, observa-se que para $\eta \leq 1$ as barras de erro, calculadas a partir da equação (2.4), são relativamente pequenas, o que esperado, pois isto corresponde aos estágios I e II definidos para a componente radial.

REFERÊNCIAS

P.-G. de Gennes, *The Journal of Chemical Physics*, 55(2): 572-579, 1971.

de Gennes, P.-G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1988.

Doi, M. e Edwards, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1986.

Doi, M., *Introduction to Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, 1997.

Brito, V. P., Gomes, M. A. F., Donato, C. C., Vieira, M. C. e Thé, L. M. S., *Reptação de arame injetado em uma cavidade bidimensional*, XXIX ENFMC, 2006.

Donato, C. C., Tese de Mestrado: *Amassamento de Fios em Duas Dimensões*. Df-Ufpe (2002).

C. C. Donato, M. A. F. Gomes, R. E. de Souza, *Phys. Rev. E* 66, 015102 (2002).

C. C. Donato, M. A. F. Gomes, R. E. de Souza, *Phys. Rev. E* 67, 026110 (2003).

C. C. Donato, F. A. Oliveira, M. A. F. Gomes, *Physica A* 368 (2006) 1.

R. F. Albuquerque, M. A. F. Gomes, *Physica A* 310 (2002) 377.

D. E. Smith, T. T. Perkins, S. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 75, 4146 (1995)

U. Ebert, A. Baumgärtner, L. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1592 (1997)

Dinko Cule, Terence Hwa, *Phys. Rev. Lett.* 80, 3145 (1998)

C. C. Donato, M. A. F. Gomes, R. E. de Souza, *Phys. Rev. E* 67, 026110 (2003)

Grosberg, A. Yu. And A. R. Khokhlov, *Statistical Physics of Macromolecules*, New York: AIP Press, 1994.

Grosberg, A. Yu. And A. R. Khokhlov, *Giant Molecules: here, there and everywhere*, San Diego: Academic Press, 1997.

Callister Jr., W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5ª ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 2002.

Van Vlack, Lawrence H., *Princípios de ciência e tecnologia dos materiais*, Editora Campus, Rio de Janeiro, 1984.

Wikipedia, the free encyclopedia – Young's Modulus, endereço eletrônico: www.wikipedia.org.