

Transições de fase em um modelo de crescimento interagente semiflexível (Phase transitions in a semiflexible interacting growth model)

Renata Rockenbach, Reginaldo A. Zara¹

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Cascavel-PR, Brasil

Recebido em 16/05/14; Aceito em 26/06/14; Publicado em 3/10/2014

O modelo de crescimento cinético interagente (*Interacting Growth Walk - IGW*) pertence a uma classe de modelos de crescimento usada para simular processos de polimerização. Ele gera cadeias auto-exclusivas que podem ser usadas no estudo de propriedades de cadeias poliméricas em diferentes temperaturas. Neste trabalho o modelo de crescimento interagente de Narasimhan e cols. foi generalizado para levar em conta efeitos da energia gasta para promover dobras durante a formação da cadeia. Para isso um fator de rigidez χ foi acrescentado à formulação do modelo original, penalizando as mudanças na direção do crescimento. Dependendo do valor da energia de rigidez a cadeia pode ser considerada flexível (para $\chi = 0$) ou rígida (no limite $\chi \rightarrow \infty$). Para valores intermediários de χ o modelo de crescimento gera cadeias semiflexíveis. O modelo resultante desta generalização, aqui chamado de modelo de crescimento interagente semiflexível foi investigado através de simulações de Monte Carlo e as propriedades das cadeias obtidas foram analisadas. Observa-se transições de fase conformacionais entre três diferentes arranjos: uma fase estendida, uma compacta isotrópica e uma fase compacta anisotrópica. Estas três fases são encontradas também em modelos tipo *SAW* semiflexíveis investigados por diferentes métodos.

Palavras-chave: Modelos de Crescimento Interagente, Transição Θ , Caminhadas auto-exclusivas.

The Interacting Growth Walk (IGW) is a kinect growing model that could be especially useful to investigate polymer systems at low temperature regimes. It may generate self-avoiding chains to be used in investigation of physical and geometrial properties of polymer chains at different temperatures. In this work we introduce stiffness effects in the standard Narasimhan IGW model aiming to investigate a single strand semiflexible polymer by adding an energy penalty (χ) for each change in the growth direction of the chain. We found that, depending on stiffness strength, the chain can be considered flexible (for $\chi = 0$) or rigid (in the limit $\chi \rightarrow \infty$). For intermediate values of χ the IGW model generates semiflexible chains. The resulting model called as semiflexible interacting growth model was investigated by means of Monte Carlo simulations and the properties of the chains obtained were analyzed. It is observed phase transitions between three different conformational arrangements: an extended phase, a compact isotropic phase and a compact anisotropic phase. Similar final conformations as well as phase transitions are known from self-avoiding walk models.

Keywords: Interacting Growth models, Θ -Transition, Self-avoiding Walks.

1. Introdução

Polímeros são macromoléculas formadas por unidades menores chamadas de monômeros. Se todos os monômeros são iguais a molécula é chamada de homopolímero em contraste com os heteropolímeros formados por monômeros de tipos diferentes [1,2]. Quando se analisa o polímero em escalas de comprimento maior do que o tamanho de seus constituintes individuais muitas de suas propriedades podem ser descritas de maneira aproximada, desprezando-se a natureza química exata dos monômeros. Nestes casos verifica-se que, dependendo da temperatura, as cadeias poliméricas em bons solventes podem ser encontradas em uma conformação estendida ou em uma configuração colapsada

sendo a temperatura de transição entre as diferentes conformações chamada de ponto Θ [1,2].

A caminhada aleatória auto-exclusiva [1, 2] (*Self Avoiding Walk - SAW*) é um modelo simples para homopolímero linear em um bom solvente, descrevendo fisicamente a transição Θ entre a fase estendida e a fase compacta ou colapsada observada em polímeros em solução. Traçar uma caminhada aleatória entre dois pontos consiste em estabelecer um caminho ou trajetória que não se intercepta. Descrever a caminhada aleatória em uma rede é uma maneira simples de introduzir o modelo *SAW*: a caminhada aleatória auto-exclusiva em uma rede é um passeio aleatório no qual cada sítio pode ser visitado por um caminhante somente

¹E-mail: reginaldo.zara@unioeste.br.

uma vez. Na analogia com os polímeros, cada passo da caminhada representa um monômero enquanto a trajetória completa representa a molécula. A restrição às auto-interseções evita que os monômeros se sobreponham buscando incorporar ao modelo o chamado efeito de volume excluído [1, 2].

Considere a geração de uma cadeia de N monômeros através do modelo de caminhada aleatória auto-exclusiva. Uma das formas de gerar esta cadeia em uma rede de número de coordenação z^2 consiste em considerar ‘um caminhante’ que parte de uma posição inicial na rede com o objetivo de efetuar uma caminhada de N passos visitando, a cada passo, um sítio diferente. Se o trajeto da caminhada é não reversível e a escolha do sítio a ser visitado é feita ao acaso, para cada passo existem $(z-1)$ possíveis opções de movimento que possuem a mesma probabilidade de ocorrência. É possível que o caminhante tente mover-se para um sítio já visitado anteriormente contrariando a restrição de auto-exclusão e, neste caso, a caminhada é interrompida. Nas situações em que a condição de auto-exclusão é satisfeita, à medida em que a caminhada prossegue a probabilidade de auto-interseção cresce e, com isso, a geração de caminhadas aleatórias muito longas fica comprometida.

O modelo de caminhada aleatória descrito acima é atômico, ou seja, efeitos de temperatura não são levados em conta. Porém, é possível incluir interações entre os monômeros combinando efeitos de volume excluído com atração entre monômeros vizinhos não sequencialmente conectados: quando um par de sítios ocupados não consecutivos na trajetória tornam-se primeiros vizinhos na rede diz-se que eles formam um *contato* e a energia da configuração (chamada de energia de contato) decresce por uma quantidade ε . A energia total da cadeia, por sua vez, decresce por uma quantidade dada pela soma das energias de todos os contatos. Com isso, o modelo pode ser investigado utilizando a estatística de Boltzmann e suas propriedades físicas podem ser calculadas para diferentes temperaturas [1, 2].

Quando se utiliza a simulação de Monte Carlo [3] para gerar configurações de cadeias de comprimento N as propriedades físicas destas cadeias podem ser estimadas através de médias no *ensemble* de configurações. Em um algoritmo de amostragem simples cada cadeia é construída a partir de seu passo inicial, sua energia é calculada e seu peso de Boltzmann para a média de *ensemble* é computado. Porém, toda vez que a caminhada é interrompida por auto-interseção em um passo $t < N$ uma nova cadeia deve ser iniciada e todo o esforço para construir a cadeia anterior é perdido. Para N grande a maioria das tentativas de crescimento de cadeias auto-exclusivas falha uma vez que a probabilidade de que uma cadeia cresça sem auto-interseções diminui quando seu comprimento aumenta e, por isso, o método de amostragem simples torna-se ineficiente

para cadeias longas [4, 5].

Uma série de algoritmos mais refinados foi proposta de forma a gerar cadeias longas o suficiente para que a análise das configurações possa ser utilizada para a investigação de cadeias poliméricas, entre os quais destacam-se os algoritmos de Rosenbluth [4] e o PERM-B [5, 6]. Nestes algoritmos cada passo da caminhada é escolhido somente entre os sítios não ocupados eliminando muitas das auto-interseções. Porém isto cria um viés que favorece a formação de cadeias compactas sendo necessária a compensação deste viés através da atribuição de pesos específicos às configurações. Um dos problemas destes métodos é que se gasta muito tempo gerando configurações que possuem um peso associado muito baixo. Seria então interessante gerar apenas as conformações “mais importantes”, evitando conformações cujos pesos sejam desprezíveis. Para isto diferentes algoritmos podem ser utilizados como, por exemplo, os algoritmos de Metropolis [3], de Glauber [3], de pivotação [7] ou algoritmos *snake slithering* [8]. Nestes algoritmos uma sequência de configurações ou conformações é gerada a partir de uma configuração inicial de N sítios construída por algum método de geração de cadeias auto-exclusivas. A geração de uma configuração à uma temperatura T partindo de uma configuração prévia é um processo estocástico que consiste em produzir, sequencialmente, pequenas alterações na cadeia (movendo alguns de seus sítios para outras posições) e decidir se a nova configuração será aceita ou se a antiga será mantida. Embora cada algoritmo possa ter uma dinâmica específica, ou seja, um conjunto diferente de regras para a produção de novas conformações, a aceitação da nova configuração como uma configuração válida depende diferença entre as energias da nova e da antiga configuração e é estimada de acordo com o peso de Boltzmann

$$p = \exp(-\beta\Delta E) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (1)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ sendo k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura; $\Delta E = (E_{nova} - E_{antiga})$, com $\Delta E = \infty$ se a nova configuração produzir auto-interseção.

O procedimento descrito gera uma sequência de configurações, algumas idênticas à anterior e outras levemente modificadas o que revela um problema do método. Como as médias de *ensemble* são calculadas como médias sobre as configurações geradas, se uma dada configuração for rejeitada e a configuração anterior for novamente computada para a estatística, médias de *ensemble* incorretas podem ser estimadas. O viés introduzido pela correlação entre configurações subsequentes deve ser evitado deixando a simulação evoluir por um certo número de passos (conhecido como tempo de correlação) sem que as grandezas sejam computadas para a estatística.

²em uma rede regular o número de coordenação de um sítio i corresponde ao número de vizinhos de i localizados a um e somente um espaçamento de rede.

Os resultados obtidos quando as interações de curto alcance entre monômeros é considerada descrevem a transição Θ na qual, sob variação da temperatura, a molécula (configuração) passa de uma fase estendida (a alta temperatura) para uma fase globular compacta (a baixa temperatura), sendo Θ a temperatura crítica de transição. Outras energias de interação também podem ser introduzidas ao modelo para tratar, por exemplo, a competição entre interações isotrópicas e de pontes de hidrogênio [9], a múltipla ocupação de sítios [10, 11], a rigidez das cadeias [5, 6], etc.

Neste trabalho o efeito da rigidez sobre as conformações de cadeia auto-exclusivas em diferentes temperaturas é investigada a partir de um modelo de crescimento cinético interagente auto-exclusivo proposto por Narasimhan e cols. [12, 13], denominado *Interacting Growth Walk - IGW*. O efeito de rigidez é introduzido considerando a energia necessária para promover uma mudança de direção no crescimento. Esta energia de dobra é incorporada ao modelo *IGW* original e o modelo resultante, que permite o crescimento de cadeias semiflexíveis, é investigado através de simulações de Monte Carlo em uma rede quadrada. Na próximas seções uma motivação geral para o trabalho é descrita tomando como exemplo as transições de conformação em biopolímeros. O modelo original *IGW* é introduzido com detalhes e as alterações propostas neste trabalho são descritas. Os resultados das simulações são apresentados através do cálculo de grandezas relacionadas à caracterização configuracional das cadeias obtidas, em especial, a densidade e a anisotropia da configuração bem como a distribuição de sítios ocupados em torno do centro de massa da configuração. A partir do comportamento destas grandezas como função da temperatura um diagrama de fases qualitativo é proposto e sua validade é discutida em comparação com os diagramas de fases conhecidos para o modelo de caminhada auto-exclusiva. Finalmente, uma breve discussão sobre a comparação entre algoritmos de caminhadas aleatórias interagentes e crescimento cinético interagente é apresentada.

2. Motivação

O importante papel desempenhado pelo Ácido Ribonucleico (RNA) na biologia molecular tem induzido o interesse pelo estudo desta classe de macromoléculas [14, 15]. Uma molécula de RNA é um polímero linear cuja estrutura primária consiste de uma seqüência de bases (ou nucleotídeos) usualmente denotados por A (Adenina), U (Uracila), G (Guanina) e C (Citosina). A cadeia de RNA pode dobrar sobre si formando estruturas helicoidais secundárias nas quais bases ditas complementares ($A \cdot U$ e $G \cdot C$) tendem a se emparelhar formando ligações de pontes de hidrogênio. Esta estrutura secundária, por sua vez, é rearranjanda em uma estrutura tridimensional terciária que é a forma biolo-

gicamente ativa, chamada de estado nativo [14, 15]. As escalas de energia envolvida na formação de cada uma destas estruturas são bastante diferentes o que permite que os processos envolvidos em cada uma delas sejam investigados de forma independente [14, 15]. Neste contexto, na literatura em física atenção considerável tem sido dada à predição da estrutura secundária do RNA a partir da seqüência primária. Diferentes modelos conceituais, que negligenciam a especificidade química em detrimento aos aspectos energéticos e configuracionais têm sido propostos e investigados [16-20].

Propriedades configuracionais de polímeros “tipo RNA” podem ser investigadas através de modelos simplificados como a caminhada auto-exclusiva em rede [16-20]. Esse modelo consiste em uma caminhada aleatória em uma rede regular sob a restrição de que os sítios da rede não possam ser visitados mais do que uma vez durante a caminhada. Cada segmento que une dois sítios visitados (passo da caminhada) representa um monômero enquanto o conjunto de todos os segmentos representa a configuração da cadeia polimérica.

O papel da rigidez da cadeia é levada em consideração associando um gasto de energia na formação de uma dobra na molécula, isto é, uma “energia de dobra” χ é adicionada a cada mudança na direção da caminhada [6, 21]. Aspectos relacionados às propriedades de rigidez da cadeia têm sido investigados por diferentes métodos aproximados como redes de Bethe [22] e de Husimi [21, 23] bem como por simulações de Monte Carlo [6], de forma que o diagrama de fases para estas situações é relativamente bem conhecido. Observa-se que dependendo da intensidade da energia de dobra dois regimes qualitativamente diferentes. Em um regime de baixa intensidade de energia de dobra, com o decréscimo da temperatura duas transições de fase conformacionais são observadas: uma transição de uma fase estendida para uma fase globular compacta (identificada como uma transição Θ usual) e então, uma transição abrupta (acredita-se que de primeira ordem) para uma fase anisotrópica similar a um cristal (*crystalline-like*). Já no regime de alta energia de dobra o sistema salta diretamente da fase estendida para a fase anisotrópica “cristalina” através de uma transição de fase de primeira ordem.

Embora os aspectos qualitativos do diagrama de fases de polímeros semiflexíveis sejam conhecidos o assunto permanece como uma área ativa de pesquisa, especialmente na investigação do sistema em regime de baixas temperaturas onde os métodos de investigação adotados apresentam dificuldades, falhas e inconsistências. No caso específico das simulações de Monte Carlo, resultados em baixas temperaturas sofrem grande influência do atrito (restrição de auto-exclusão) entre as diferentes partes da cadeia. O modelo de crescimento interagente auto-exclusivo (*Interacting Growth Walk - IGW*) introduzido por Narasimhan e cols. [12, 13] evita esta dificuldade e pode ser usado

para construir cadeias interagentes auto-exclusivas em qualquer temperatura $T \geq 0$. O *IGW* é uma generalização do modelo de crescimento cinético [24, 25] para geração de cadeias longas a baixas temperaturas evitando o problema do atrito entre as diferentes partes da cadeia. Ele incorpora a temperatura ao modelo de crescimento cinético permitindo que cada passo do crescimento seja baseado em pesos de Boltzman locais, calculados levando em conta as energias locais associadas a cada sítio de crescimento ao invés da energia da total da configuração. Embora a temperatura de transição Θ do modelo *IGW* não coincida com aquela prevista pelos modelos *SAW* [13] o modelo *IGW* descreve (pelo menos para os casos bidimensionais) o comportamento qualitativo observado nas caminhadas auto-exclusivas (*SAW*) para temperaturas acima, abaixo e no ponto Θ .

3. O modelo de crescimento interagente semiflexível

Considere uma rede representada por uma matriz quadrada de tamanho L (ímpar) cujo sítio central é a origem de um sistema Cartesiano usual xy . Tomando o espaçamento da rede como unitário a posição de um elemento (sítio da rede) é dada por $\mathbf{r} = x\hat{i} + y\hat{j}$ onde (x, y) são as coordenadas do sítio na matriz e \hat{i} e \hat{j} são vetores unitários usuais. Cada sítio pode assumir apenas um entre dois estados possíveis: vazio (não ocupado por um monômero) ou ocupado (por um monômero). Em $t = 0$ todos os sítios estão vazios com exceção do sítio em $\mathbf{r}_0 = \mathbf{0}$ o qual é considerado como a semente do crescimento. No modelo de crescimento cinético interagente o crescimento começa da semente e continua adicionando, a cada passo, um monômero à extremidade da cadeia. Um sítio ocupado em uma posição $textbf{r}_k$ em um passo (tempo) t é chamado de ponta de crescimento uma vez que o crescimento pode ocorrer ocupando um de seus primeiros vizinhos na rede. No primeiro passo o crescimento pode ocorrer para qualquer um dos sítios vizinhos à semente. Porém para $t > 1$ o crescimento deve obedecer a um conjunto de vínculos geométricos (auto-exclusão) e energéticos.

Vínculos geométricos são considerados levando em conta que o crescimento é auto-exclusivo e não reversível. Como consequência da proibição da múltipla ocupação de um sítio o processo de crescimento pode ser interrompido se a ponta de crescimento for totalmente circundada por sítios já ocupados, isto é, se $\{Q_t\}$ é o conjunto de sítios não ocupados que circundam a ponta de crescimento em um passo t , se $\{Q_t\} = \emptyset$ o processo é interrompido e o crescimento de uma nova cadeia é iniciado.

Uma vez que os vínculos geométricos sejam satisfeitos ($\{Q_t\} \neq \emptyset$) o crescimento continua para um sítio $j \in \{Q_t\}$ segundo uma probabilidade calculada a partir dos vínculos energéticos. A interação de curto alcance entre monômeros não consecutivos ao longo da cadeia

é levada em conta através de uma energia constante e atrativa $-\varepsilon$ (com $\varepsilon > 0$) se a ocupação de um sítio for tal que o torne um vizinho não consecutivo de outro sítio ocupado pela cadeia.

No contexto dos biopolímeros diz-se que quando dois monômeros (que representam os resíduos nucleicos) tornam-se emparelhados e ligados por uma ponte de hidrogênio, formam um contato. No modelo de crescimento cinético interagente a energia de contato é dada por $-\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$). Com base em trabalhos sobre efeitos da rigidez da cadeia no processo de *folding* disponíveis na literatura, o modelo de crescimento cinético interagente foi generalizado de forma a incorporar essa característica. Para isto um custo energético χ ($\chi > 0$) foi atribuído a cada mudança de direção no processo de crescimento. Definindo os números de ocupação $n_c(j) = 0(1)$ se o crescimento para o sítio j (não) implica na formação de um contato e $n_b(j) = 0(1)$ se o crescimento (não) implica em mudança de direção, a energia total associada ao crescimento para um sítio j é dada por

$$\varepsilon(j) = -n_c(j)\varepsilon + n_b(j)\chi, \quad (2)$$

e a probabilidade de que o crescimento ocorra para o sítio j no passo $t + 1$ é

$$p_{t+1}(j) = \frac{\exp[-\beta\varepsilon(j)]}{\sum_{j=1}^{q_t} \exp[-\beta\varepsilon(j)]}, \quad (3)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ é o inverso da temperatura, ε_j é a energia associada ao crescimento para o sítio j e q_t é o número de elementos em $\{Q_t\}$.

A simulação consiste em acompanhar o processo de crescimento até que a cadeia gerada atinja um número de passos pré-definido (N) e avaliar as características conformacionais desta cadeia. Devido ao vínculos geométricos o crescimento pode ser interrompido antes que o número N seja atingido. Recentemente, foi mostrado através de simulações de Monte Carlo, que quanto menor a temperatura maior é a fração de sucessos na geração de cadeias de N passos [26–28]. Neste trabalho, para fins da análise das propriedades conformacionais da cadeia, são consideradas para as médias de *ensemble* somente aquelas que atingiram o número requerido de monômeros.

4. Resultados e discussão

4.1. Efeito da rigidez sobre a trajetória

O modelo de crescimento cinético interagente semiflexível *SIGW* foi investigado através de simulações de Monte Carlo e as propriedades das cadeias obtidas foram analisadas como função da temperatura e para diferentes valores de χ e $|\varepsilon| = 1$. No *IGW* semiflexível a geração de cadeias longas em altas temperaturas é dificultada devido ao aprisionamento da ponta de crescimento em regiões da qual não pode escapar [28]. Neste

trabalho, para efetuar as médias de ensemble foram simulados crescimentos cadeias de 500 passos enquanto os valores médios das grandezas de interesse foram calculadas sobre o conjunto de \mathcal{N} crescimentos que atingiram o valor N .

A Fig. 1 mostra configurações típicas para uma cadeia de 500 passos em uma rede quadrada de tamanho $L = 1000$ para $\chi = 0$ e diferentes valores de β . Pode-se observar que em altas temperaturas a cadeia espalha-se por uma grande porção da rede e resultando em uma grande distância entre a origem e o final da cadeia (*end-to-end distance*). Comparando as escalas horizontais e verticais da rede observa-se que a configuração torna-se mais compacta quanto menor for a temperatura. Além disso conforme a temperatura é diminuída a configuração da cadeia apresenta-se mais e mais compacta diminuindo os espaços onde a ponta de crescimento pode ser aprisionada. Com isso, o crescimento de cadeias longas em baixas temperaturas é facilitado pelo descréscimo da temperatura. De acordo com Narasimhan [13] há uma transição de conformação qualitativamente semelhante à transição Θ observada em *SAW* porém com um valor diferente de temperatura.

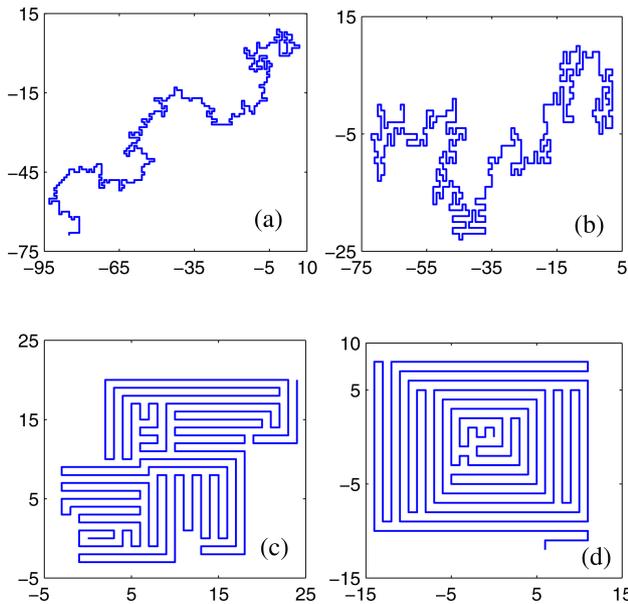


Figura 1 - Configurações típicas para $N = 500$ passos em rede quadrada para (a) $\beta = 0$, (b) $\beta = 1.0$, (c) $\beta = 4.0$, (d) $\beta = 8.0$, com $\chi = 0$.

Quando a rigidez é incorporada observa-se uma mudança nas configurações, especialmente para baixas temperaturas, conforme pode ser visto na Fig. 2 que mostra configurações para uma cadeia de 500 passos em uma rede quadrada de tamanho $L = 1000$ para $\chi = 0.60$ e diferentes valores de β . Para altas temperaturas a cadeia obtida é similar ao caso $\chi = 0$ porém, à medida em que a temperatura é diminuída a cadeia apresenta-se mais compacta e com uma direção preferencial de crescimento, exibindo uma anisotropia de crescimento

conforme pode ser verificado observando as escalas horizontais e verticais da rede.

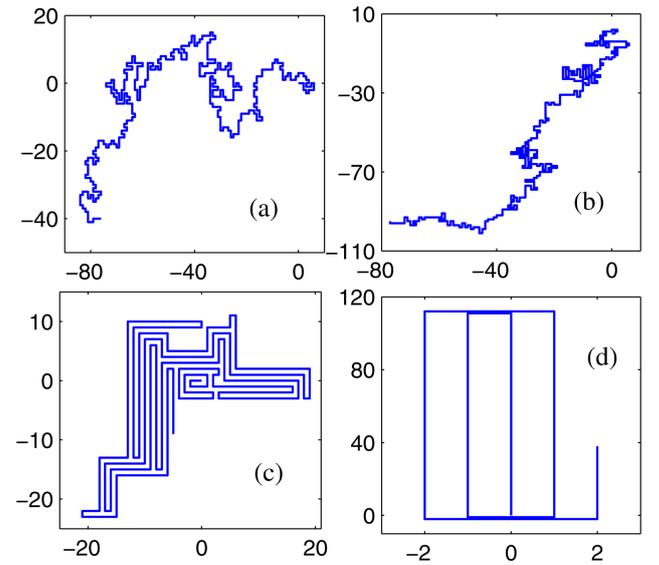


Figura 2 - Configurações típicas para $N = 500$ passos em rede quadrada para (a) $\beta = 0$, (b) $\beta = 1.0$, (c) $\beta = 4.0$, (d) $\beta = 8.0$, com $\chi = 0.60$.

4.2. Densidade e anisotropia

Com o objetivo de descrever os detalhes da configuração a distribuição de sítios visitados foi avaliada através da análise da menor área que contém a configuração de N passos. Esta área, estimada como $\langle A_N \rangle = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \frac{A_N(i)}{\mathcal{N}}$ onde $A_N(i)$ é a área do menor retângulo que circunscreve a configuração de N passos no i -ésimo experimento, foi utilizada para definir a densidade de ocupação $\rho(N)$ da configuração em relação à área sobre a qual ela se espalha

$$\rho(N) = \frac{N}{\langle A_N \rangle}. \quad (4)$$

Esta densidade descreve a fração de sítios ocupados pelo crescimento em uma área disponível $\langle A_N \rangle$ e pode ser usada como parâmetro de ordem do sistema.

Durante as simulações observa-se que os efeitos da energia associada à rigidez da cadeia são mais pronunciados quanto menor a temperatura, tornando-se completamente evidentes no regime de temperatura muito baixa em comparação com a temperatura de transição do ponto Θ_{IGW} . Para facilitar a visualização simultânea do efeito da energia de contato e da energia de dobra, nos gráficos a seguir o eixo das ordenadas (associado ao inverso da temperatura) é apresentado em escala logarítmica.

A Fig. 3(a) mostra a densidade de ocupação como função da temperatura para diferentes valores de χ e $N = 500$. Observe inicialmente o caso $\chi = 0$. De acordo com a descrição de Narasimhan [12, 13], no regime de alta temperatura a densidade da configuração

é baixa e o polímero correspondente está em uma fase estendida. Baixando a temperatura a densidade aumenta e o sistema sofre uma transição de fase para um estado globular, semelhante à transição Θ , a uma temperatura similar (mas não coincidente) ao ponto Θ observado em modelos de caminhadas auto-exclusivas. Finalmente, no regime de baixas temperaturas a densidade aproxima-se continuamente da unidade indicando que a configuração gerada ocupa toda a área disponível ao crescimento, resultando em uma fase densa e compacta.

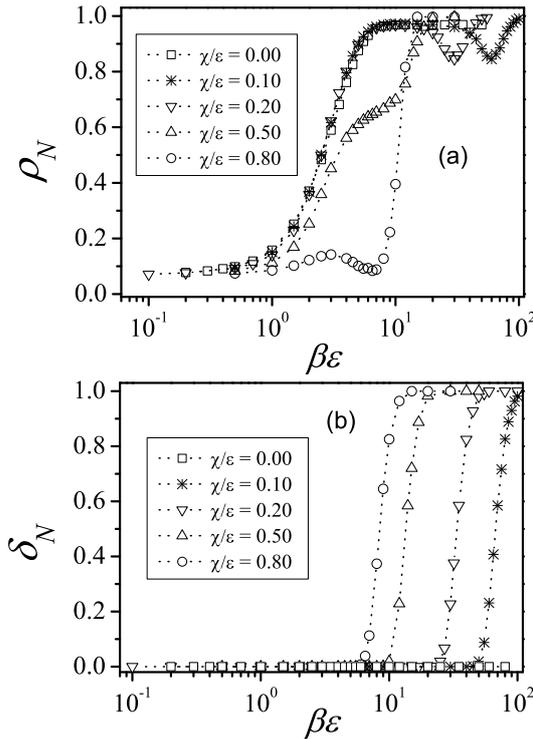


Figura 3 - Densidade de ocupação (a) e anisotropia da configuração (b) como função de β para diferentes valores de χ .

Exceto para o regime de altas temperaturas onde as flutuações térmicas dominam o sistema, para $\chi > 0$ o comportamento é bastante diferente. Partindo configurações de baixa densidade em alta temperatura, o decréscimo da temperatura produz um contínuo adensamento da configuração até que o sistema exiba uma transição de fase tipo- Θ para um estado caracterizado por um alto valor de densidade $\rho^* < 1$ em uma temperatura β^* . Porém, diminuindo ainda mais a temperatura (ou, de forma equivalente, aumentando β) a densidade passa a diminuir. Como o número monômeros da cadeia é fixo isto implica no aumento da área do retângulo que circunscreve a configuração, ou seja, a cadeia apresenta-se espalhada por uma grande área. Mais adiante será mostrado que este comportamento está associado a uma transição conformacional da cadeia. Em seguida, para valores bem definidos de β a densidade

salta abruptamente para $\rho \equiv 1$ e o sistema atinge uma fase compacta densa. Observa-se ainda que a densidade ρ^* é uma função decrescente da energia de dobra e aproxima-se do valor da densidade da fase estendida para altos valores de χ . Isto significa que a faixa de existência da fase globular (β_Θ, β^*) decresce continuamente, desaparecendo para altos valores da energia de dobra.

Conforme descrito acima os estados finais das configurações das cadeias resultam em objetos de alta densidade e cujos monômeros são organizados de forma compacta. Para analisar estas configurações em detalhes, bem como a diminuição da densidade observada para os casos $\chi > 0$, foi definido o parâmetro de anisotropia de cadeia conforme segue. Sejam n_x e n_y o número de passos ocorridos ao longo das direções x e y respectivamente (com $n_x + n_y = N$). A anisotropia da cadeia é calculada como

$$\delta(N) = \frac{\|n_x - n_y\|}{n_x + n_y}. \quad (5)$$

Na Fig. 3(b) é mostrada a anisotropia como função de $\beta\epsilon$ para diferentes valores de χ . Como esperado, para baixos valores de β a anisotropia é nula uma vez que o crescimento é dominado pelas flutuações térmicas, ocorrendo praticamente ao acaso. Aumentando continuamente o valor de β a configuração apresenta-se cada vez mais densa, tornando-se globular para um valor β_Θ , porém a anisotropia permanece nula uma vez que a configuração assume uma forma compacta nos quais o números de passos nas direções x and y coincidem. Aumentando β para valores acima de β^* a cadeia assume conformações com poucas mudanças nas direções de crescimento e compostas por seqüências lineares de bastões rigidamente conectados, a cadeia torna-se anisotrópica e a densidade tende a diminuir. Finalmente, para valores mais baixos de temperatura a cadeia assume a conformação de um bastão rígido de comprimento N formado pelo alinhamento de todos os passos e disposto ao longo do eixo x ou do eixo y .

4.3. Raio de giração e distância *end-to-end*

A transição de conformação pode também ser avaliada a partir da investigação do raio de giração R_G em relação ao centro de massa da cadeia e da distância entre a origem e o final do crescimento (*end to end distance*). O Raio de Giração de uma cadeia de N monômeros é dado por

$$R_G^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N [(x_k - x_{CM})^2 + (y_k - y_{CM})^2], \quad (6)$$

onde (x_k, y_k) é a posição do k -ésimo sítio ocupado e (x_{CM}, y_{CM}) é a posição do centro de massa da configuração. Já a distância *end-to-end* R_e é a distância

geométrica entre o sítio semente (x_0, y_0) de crescimento e o N -ésimo sítio ocupado (x_N, y_N)

$$R_e^2 = [(x_N - x_0)^2 + (y_N - y_0)^2]. \quad (7)$$

Na Fig. 4(a) observa-se a razão $\frac{R_e^2}{R_G^2}$ como função da temperatura e diferentes valores de χ . No caso $\chi = 0$ a razão é alta para regime de alta temperatura, diminuindo à medida em que a temperatura é diminuída. Tal comportamento é bem conhecido sendo também observado em modelos *SAW*. Nos casos $\chi > 0$ observa-se que, com a diminuição da temperatura, a queda da razão $\frac{R_e^2}{R_G^2}$ é interrompida para um valor de β que depende de χ . A partir deste valor de β a razão $\frac{R_e^2}{R_G^2}$ aumenta atingindo um valor constante $\frac{R_e^2}{R_G^2} = 12$ para temperaturas muito baixas. Este valor pode ser obtido analisando a distribuição de “massa” da configuração ao considerar que, para $\chi \neq 0$ e baixas temperaturas a configuração assume a forma de um bastão rígido de “massa” N e comprimento N (considerando o espaçamento da rede unitário). O Raio de Giração para este objeto é $R_G^2 = \frac{N^2}{12}$ levando a uma razão³

$$\frac{R_e^2}{R_G^2} = \frac{N^2}{\frac{N^2}{12}} = 12. \quad (8)$$

independentemente do número de passos N do crescimento. Isto confirma a interpretação do comportamento da densidade e anisotropia da configuração mostrando que, para $\chi \neq 0$ há uma transição de fase conformacional entre uma fase globular isotrópica e uma fase anisotrópica *crystalline-like*.

A existência desta transição de fase também pode ser observada analisando as flutuações do raio de giração das conformações, conforme mostrado na Fig. 4(b). Para baixos valores de rigidez observa-se um pico largo em baixos valores de β o que concorda, ao menos de forma qualitativa, com uma transição Θ e também um segundo pico que pode ser associado à transição de conformação da fase isotrópica para a fase anisotrópica. Com o aumento da rigidez o primeiro pico desaparece e somente a transição entre as fases estendida e anisotrópica é observada.

4.4. Diagrama de fases

A determinação das temperaturas críticas, bem como a natureza exata das transições (de primeira ou segunda ordem) são informações úteis para a construção de um diagrama de fases quantitativo. Devido a dificuldades na determinação da natureza das transições a partir das simulações de Monte Carlo tal diagrama exato não foi construído. Porém, pode-se considerar que as temperaturas de transição podem ser aproximadas tomando como ponto de transição o *locus* do pico das flutuações em R_G . Somando-se à estimativa destas temperaturas uma análise do comportamento da densidade e da anisotropia como função da temperatura para diferentes valores de χ , um diagrama de fases qualitativo pode ser proposto. A Fig. 5 mostra este diagrama esquemático ilustrando as possíveis transições observadas. A linha pontilhada entre as fases estendida e compacta isotrópica representa transições contínuas do tipo- Θ enquanto a linha contínua representa a transição abrupta entre diferentes fases. No regime de baixa energia de rigidez duas transições são representadas: partindo de altas temperaturas em direção a regiões de baixas temperaturas o sistema passa de uma fase estendida para uma fase globular compacta através uma transição contínua tipo- Θ e então, baixando ainda mais a temperatura, o sistema exibe uma transição abrupta para uma fase compacta anisotrópica. Aumentando-se o valor de χ a faixa temperatura na qual o sistema exibe uma fase globular torna-se cada vez mais estreita, desaparecendo completamente para valores altos de χ . Neste caso, baixando a temperatura observa-se uma transição abrupta da fase estendida diretamente para uma fase compacta anisotrópica. Em modelos *SAW* um

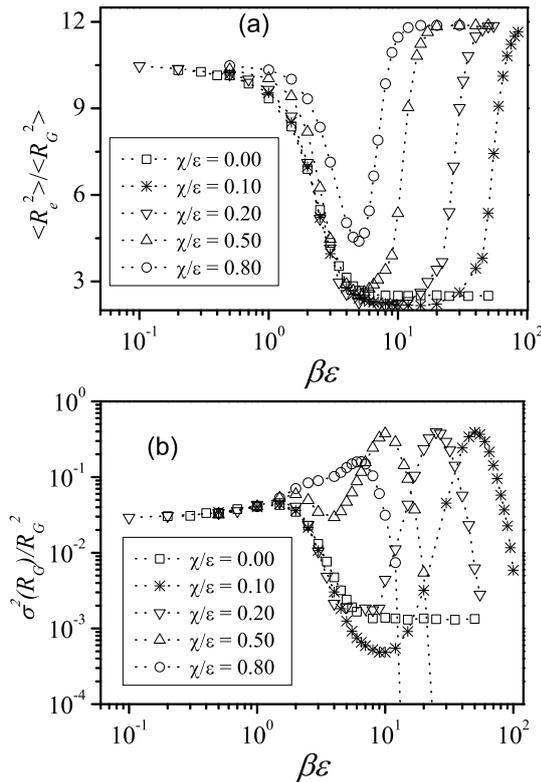


Figura 4 - (a) Razão entre R_e e raio de giração R_G e (b) Flutuação do raio de giração como função de β para diferentes valores de χ .

³O Momento de Inércia I de um bastão fino e rígido de massa m e comprimento l é $I = \frac{ml^2}{12}$. O momento de Inércia e o raio de giração estão relacionados por $I = mR_G^2$.

diagrama de fases similar é encontrado. A análise do ponto de encontro entre as linhas de transição de fase contínua e de primeira ordem em modelos SAW indica que este corresponde a um ponto tricrítico. Com os dados obtidos através da simulação do modelo *IGW* semiflexível não foi possível determinar a natureza deste ponto. Para isto, uma análise mais rigorosa da natureza das transições de fase, especialmente no ponto de cruzamento das linhas de transição, deverá ser levada a cabo em trabalhos futuros.

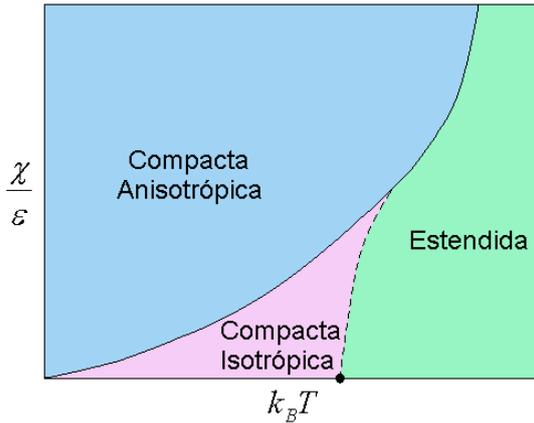


Figura 5 - Diagrama de fases esquemático para o modelo SIGW.

5. Considerações finais

Uma das maiores dificuldades na geração de cadeias auto-exclusivas em uma rede é o próprio atrito entre as diferentes partes da cadeia, originado pela proibição da múltipla ocupação dos sítios (ou ligações). Quando a escolha do novo sítio a ser visitado é feita somente entre os sítios disponíveis para a ocupação, o que diminui (embora não elimine) o atrito, um outro problema é introduzido: as diferentes configurações geradas deixam de ser igualmente prováveis e as médias de *ensemble* necessitam de correções. Uma forma de promover as adequações foi proposta por Rosenbluth e Rosenbluth [4], com a introdução de pesos específicos W_{RR} às configurações (atéricas) de N passos

$$W_{RR}(N) = \frac{1}{4} \frac{1}{z^{N-1}} \prod_{i=1}^N n_i, \quad (9)$$

onde z é o número de coordenação da rede e n_i é o número de sítios disponíveis para ocupação no passo i . Uma vez construída uma cadeia auto-exclusiva de N passos, o número de contatos pode ser determinado e a energia total da configuração pode ser computada como $E(N) = n\varepsilon$, onde n é o número de contatos e ε é a energia de cada contato, sendo que uma configuração com uma energia bem definida é considerada uma caminhada auto-exclusiva interagente (*Interacting Self Avoiding Walk - ISAW*). Neste caso a média

de ensemble é calculada usando o peso de Boltzmann canônico

$$W_B(N) = W_{RR} \cdot \exp[-\beta E(N)]. \quad (10)$$

Se os pesos W_{RR} não forem levados em consideração, ou seja, atribuído $W_{RR} = 1$ para todas as configurações obtém-se o modelo de crescimento cinético (*Kinetic Growth Walk - KGW*) [24], o qual simula a situação de uma cadeia que cresce mais rápido do que pode relaxar. Quando o crescimento de uma cadeia é feito com $W_{RR} = 1$ e considerando pesos de Boltzmann calculados com energias locais o modelo de crescimento cinético interagente *IGW* de Narasimhan é obtido [12]. Com isso o *IGW* sofre da mesma limitação que o *KGW*, ou seja, as cadeias geradas não são igualmente prováveis.

Todavia, Narasimhan e cols. [13] tem argumentado que a função de partição canônica para caminhadas aleatórias interagentes *ISAW* é equivalente à média configuracional dos pesos associados ao *IGW*, desde que a média seja tomada sobre toda a “árvore genealógica” da configuração estabelecendo as condições para o mapeamento do *ISAW* em um modelo tipo *IGW*. O eventual mapeamento entre estes modelos, aliado ao comportamento termodinâmico similar, justifica uso do *IGW* para analisar, ao menos de forma qualitativa, o comportamento de cadeias auto-interagentes sob diferentes temperaturas. O estabelecimento dos critérios de mapeamento destes modelos constitui área ativa de pesquisa e, recentemente, o *IGW* foi utilizado com sucesso na geração da densidade de estados de modelos *ISAW* [29].

Os critérios de mapeamento discutidos por Narasimhan e cols. [13, 29] não foram utilizados neste trabalho. Aqui, o modelo de crescimento interagente de original de Narasimhan e cols. [12] foi generalizado para levar em conta efeitos da energia gasta para promover dobras durante a formação da cadeia através da introdução fator de rigidez χ que penaliza as mudanças na direção do crescimento. Dependendo do valor deste fator de rigidez a cadeia pode ser considerada flexível (para $\chi = 0$) ou rígida (no limite $\chi \rightarrow \infty$). Para valores intermediários de χ o modelo de crescimento gera cadeias semiflexíveis. O modelo resultante desta generalização, aqui chamado de modelo de crescimento interagente semiflexível *SIGW* foi investigado através de simulações de Monte Carlo e as propriedades das cadeias obtidas foram analisadas. Para a determinação das médias de *ensemble* foi utilizado um procedimento de amostragem simples. Na análise dos resultados observa-se transições de fase conformacionais entre três diferentes arranjos: uma fase estendida, uma compacta isotrópica e uma fase compacta anisotrópica. Estas três fases são encontradas também em modelos tipo *ISAW* semiflexíveis investigados por diferentes métodos, embora as dificuldades na geração de cadeias longas a baixas temperaturas dificultem a investigação das proprie-

dades conformacionais bem como das transições de fase entre as diferentes conformações. Com isso, do ponto de vista qualitativo o modelo de crescimento interagente semiflexível constitui um bom método de geração de cadeias auto-exclusivas, especialmente em baixas temperaturas. Cabe ressaltar que no modelo *SIGW*, para os mesmos parâmetros para as energias de contato e de dobra, as temperaturas de transição são diferentes daquelas observadas nos modelos *SAW*, porém com comportamento termodinâmico similar. A utilização futura dos critérios de mapeamento do modelo *ISAW* em um modelo *IGW* pode ser útil para a confirmação da equivalência do comportamento termodinâmico e no apuramento da natureza das transições de fase conformacionais.

Agradecimentos

R. Rockenback agradece o apoio financeiro da Fundação Araucária, através do PIBIC/Unioeste/Fundação Araucária.

Referências

- [1] P.J. Flory, *Principles of Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1971).
- [2] P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1988).
- [3] D.P. Landau and K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [4] M.N. Rosenbluth and A.W. Rosenbluth, *J. Chem. Phys.* **23**, 356 (1995).
- [5] U. Bastolla and P. Grassberger, *J.Stat. Phys.* **89**, 1061 (1997).
- [6] P. Grassberger, *Phys. Rev. E* **56**, 3682 (1997).
- [7] N. Madras and A.E. Sokal, *J.Stat. Phys.* **50**, 109 (1988).
- [8] A.D. Sokal, *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science* (Oxford University Press, New York, 1989), p. 47-124.
- [9] J. Krawczyk, A.L. Owczarek and T. Prellberg, *Physica A* **388**, 104 (2009).
- [10] R.A. Zara and M. Pretti, *Physica A* **371**, 88 (2006).
- [11] R.A. Zara and M. Pretti, *J. Chem. Phys.* **127**, 184902 (2007).
- [12] S.L. Narasimhan, P.S.R. Krishna, K.P.N. Murthy and M. Ramanadham, *Phys. Rev. E* **65**, R010801 (2002).
- [13] S.L. Narasimhan, P.S.R. Krishna, M. Ponmurugan and K.P.N. Murthy, *J. Chem. Phys.* **128**, 014105 (2008).
- [14] I. Tinoco Jr. and C. Bustamante, *J. Mol. Biol.* **293**, 271 (1999).
- [15] T.R. Sosnick and T. Pan, *Current Opinion in Structural Biology* **13**, 309 (2003).
- [16] R. Bundschuh and T. Hwa, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1479 (1999).
- [17] R. Bundschuh and T. Hwa, *Phys. Rev. E* **65**, 031903 (2002).
- [18] M. Baiesi, E. Orlandini and A.L. Stella, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 198102 (2003).
- [19] P. Leoni and C. Vanderzande, *Phys. Rev. E* **68**, 051904 (2003).
- [20] M. Müller, *Phys. Rev. E* **67**, 021914 (2003).
- [21] M. Pretti, *Phys. Rev. E* **66**, 061802 (2002).
- [22] A.J. Banchio and P. Serra, *Phys. Rev. E* **51**, 2213 (1995).
- [23] M. Pretti, *J. Stat. Phys.* **111**, 993 (2003).
- [24] I. Majid, N. Jan, A. Coniglio and H.E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1257 (1984).
- [25] J.W. Lyklema and K. Kremer, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2091 (1985).
- [26] S. Hemmer and P.C. Hemmer, *J. Chem. Phys.* **81**, 584 (1984).
- [27] S. Hemmer and P.C. Hemmer, *Phys. Rev. A* **34**, 3304 (1986).
- [28] R. Rockenback and R. Zara, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **52**, 4305 (2010).
- [29] M. Ponmurugan, V. Sridhar, S.L. Narasimhan and K.P.N. Murthy, *Physica A* **390**, 1258 (2011).