

Universidade Federal do Amazonas  
Pro-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação  
Programa de Pós-graduação em Física

Salomão dos Santos Costa

Dinâmica de Polímeros lineares em armadilhas tipo  
delta

Manaus-Am

2019



**Universidade Federal do Amazonas**  
**Pro-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação**  
**Programa de Pós-graduação em Física**

Salomão dos Santos Costa

**Dinâmica de Polímeros lineares em armadilhas tipo  
delta**

Exame de Dissertação de mestrado acadêmico apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Área de concentração: Física Teórica.

Orientador: Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu  
Aluno: Salomão dos Santos Costa

**Manaus-Am**

**2019**

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C837d Costa, Salomão dos Santos  
Dinâmica de polímeros lineares em armadilhas tipo delta. /  
Salomão dos Santos Costa. 2019  
63 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Mircea Daniel Galiceanu  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do  
Amazonas.

1. Dinâmica. 2. Polímeros. 3. Monte Carlo. 4. Eletroforese. 5.  
Simulação. I. Galiceanu, Mircea Daniel II. Universidade Federal do  
Amazonas III. Título



## ATA DA 80ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM FÍSICA DO PPG-FIS/UFAM

**MESTRANDO:** Salomão dos Santos Costa

**DATA:** 15/02/2019

**HORÁRIO:** 14:00h

**LOCAL:** Sala 03, Bloco de Estatística

**TÍTULO:** "Dinâmica de polímeros lineares em armadilhas tipo delta".

### BANCA EXAMINADORA:

|   |                      |
|---|----------------------|
| Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu         | Presidente - DF/UFAM |
| Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri         | Membro - DF/UFAM     |
| Prof. Dr. Octávio Daniel Rodriguez Salmon | Membro - DF/UFAM     |

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, para o *Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado* sob o título "**Dinâmica de polímeros lineares em armadilhas tipo delta**" do candidato **Salomão dos Santos Costa**. A sessão foi aberta pelo Presidente da Banca Examinadora – **Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu**. Após a explanação da candidato, o presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta, tendo como resultado:

**APROVADO**

**APROVADO COM RESTRIÇÕES (SESSÃO SUSPensa)** – as exigências que constam na folha de modificações devem ser atendidas em prazo fixado pela banca (não superior a 60 dias).

**NÃO APROVADO**

Encerrada a sessão, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão e, para constar, eu **Mircea Daniel Galiceanu**, lavrei a presente ata, que assino com os membros da Banca Examinadora. Manaus, 15 de fevereiro de 2019.

**Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu**

Presidente

**Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri**

Membro

**Prof. Dr. Octávio Daniel Rodriguez Salmon**

Membro

**Profa. Dra. Angsula Ghosh**

Coordenadora do PPG-FIS

*Mostrai serena a vossa face ao vosso servo e salvai-me pela vossa compaixão!  
(SI 30,17s).*

---

---

# AGRADECIMENTOS

---

Agradeço primeiramente a Deus meu guia na vida. Agradeço a minha família, minha esposa Ingrid Nascimento da Costa e meu filho Miguel Nascimento Costa, pelo apoio, suporte, cooperação e participação durante todo esse período de formação e confecção do mestrado.

Agradeço ao meus pais, Mario de Nazaré Oliveira Costa e Rosa Maria dos Santos Costa pela vida, suporte e orientação durante toda jornada até este momento.

Agradeço a o meu orientador Professor Dr. Mircea Daniel Galiceanu por toda orientação, dedicação e paciência. Agradeço os Professores Fidel Zayas, Igor Padilha, Hindenbergue Frota, Puspitapallab Chaudhuri e Octavio Rodriguez, por todo conhecimento compartilhado; e a todos os demais professores do Departamento de Física agradeço pelo suporte.

Agradeço ao Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional (LMSC) da UFAM, em especial ao professor Dr. Cícero Mota, pela orientação e por me permitir utilizar parte do espaço e equipamento do laboratório para confecção dos meus resultados.

Agradeço ao Laboratório de Microbiologia e Fitopatologia da UFAM, liderado pela Profa. Dra. Jânia Lília da Silva Bentes, por abrir o espaço para que eu pudesse participar da realização do experimento de eletroforese e pelas imagens retiradas do experimento. Em especial agradeço a Ana Célia Mendonça Galiceanu pelas instruções durante a realização do experimento.

A todos os meus amigos e colegas do mestrado e doutorado do PPGFIS deixo meus agradecimentos. Em especial a o Luã Catique, Marcilio Ramos, Henrique Peccinato, Thainna Oliveira, Cláudio Lima, Cleverton Dias, Nauhel Arenillas, Ozeias Picanço, Jozi-ano Monteiro, Cássio Maciel. Agradeço também todos os colegas do grupo de pesquisa *Redes complexas e processos dinâmicos* da UFAM.

Agradeço a CAPES e a UFAM, pelo auxílio financeiro e a Instituição pela infraestrutura na qual foi de grande importância no desenvolver dessa pesquisa.

---

---

# SUMÁRIO

---

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>  | <b>13</b> |
| <b>2</b> | <b>Referencial Teórico</b>   | <b>16</b> |
| 2.1      | Polímeros . . . . .  | 16        |
| 2.2      | Poli eletrólitos . . . . .   | 19        |
| 2.3      | Eletroforese . . . . .   | 22        |
| 2.3.1    | Eletroforese capilar . . . . .                                     | 23        |
| <b>3</b> | <b>Propriedades Estáticas</b>                                      | <b>25</b> |
| 3.0.1    | Raio de giração . . . . .  | 27        |
| <b>4</b> | <b>Propriedades Dinâmicas</b>                                      | <b>30</b> |
| 4.1      | Equação de Langevin . . . . .                                      | 30        |
| 4.1.1    | Função de correlação de tempo e função resposta . . . . .          | 30        |
| 4.2      | Modelo de Rouse . . . . .  | 31        |
| 4.2.1    | Coordenadas Normais . . . . .                                      | 33        |
| 4.3      | Deslocamento de uma cadeia sob ação de uma força externa . . . . . | 35        |
| <b>5</b> | <b>Método de Monte Carlo</b>                                       | <b>37</b> |
| 5.1      | Conceitos de mecânica estatística . . . . .                        | 37        |
| 5.2      | Métodos de amostragem . . . . .                                    | 38        |
| 5.3      | Cadeia de Markov . . . . .   | 38        |
| <b>6</b> | <b>Metodologia</b>   | <b>40</b> |

---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 6.1      | Modelo Computacional de Vínculos Flutuantes . . . . . | 40        |
| 6.2      | Tratamento de dados . . . . .                         | 41        |
| <b>7</b> | <b>Resultados</b>                                     | <b>44</b> |
| 7.1      | Simulação de uma cadeia linear livre . . . . .        | 44        |
| 7.2      | Simulações introduzindo armadilhas . . . . .          | 45        |
| <b>8</b> | <b>Conclusão</b>                                      | <b>54</b> |
|          | <b>Referências</b>                                    | <b>56</b> |
|          | <b>Apêndices</b>                                      | <b>59</b> |
|          | Apêndice A . . . . .                                  | 59        |
|          | Apêndice B . . . . .                                  | 61        |

---

---

# LISTA DE FIGURAS

---

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Representação esquemática de (a) um polímero linear, (b) polímero ramificado, (c) rede polimérica. . . . .   | 18 |
| 2.2 | Exemplos de (a) termoplástico, (b) elastômeros, (c) termoestáveis. . . . .   | 19 |
| 2.3 | Molécula de ácido polivinil sulfônico diluída . . . . .  | 19 |
| 2.4 | Esquema de uma cadeia ionizada em uma solução. . . . .   | 19 |
| 2.5 | Esquema ilustrativo do movimento eletroforético de uma cadeia em uma solução. . . . .  | 22 |
| 2.6 | Equipamento de eletroforese do laboratório de fitopatologia da UFAM . . .  | 23 |
| 2.7 | Bandeja com amostras em gel de agarose pronta para o experimento de eletroforese. . . . .  | 24 |
| 2.8 | Representação esquemática de um experimento de eletroforese capilar. . . .   | 24 |
| 3.1 | Esquema de uma caminhada aleatória de 40 passos. . . . .   | 26 |
| 3.2 | Esquema de uma caminhada aleatória de $40/g$ passos. Com $g = 3$ . . . . .   | 27 |
| 4.1 | Modelo de Rouse. . . . .   | 31 |
| 6.1 | Diagrama do Modelo . . . . .   | 40 |
| 6.2 | Esquema do algoritmo para simulação . . . . .  | 42 |
| 7.1 | Gráfico das curvas de variação do deslocamentos quadráticos médios para uma caminhada aleatória. . . . .   | 44 |
| 7.2 | O deslocamento quadrático médio variando $\delta$ da difusão de um PL com $N = 500$ e $\xi = 4$ . . . . .  | 47 |
| 7.3 | Os deslocamentos para polímeros lineares com $N = 500$ e $\xi = 4$ e $\delta$ variável. Os painéis correspondem aos seguintes deslocamentos: (a) DQMCM, (b) DQMPP, (c) DQM5C e (d) DQMINN. . . . . | 48 |

---

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 7.4 | DQM para diferentes configurações com o mesmo potencial $\epsilon = 1,6$ . . . . .  | 50 |
| 7.5 | DQM para diferentes configurações com o mesmo potencial $\epsilon = 3,2$ . . . . .  | 51 |
| 7.6 | DQM para diferentes configurações com o mesmo potencial $\epsilon = 6,4$ . . . . .  | 52 |
| 7.7 | Resultados computacionais para o deslocamento quadrático médio variando $\xi$ da difusão de um PL para $N = 100$ e $\delta = 0,2$ . . . . . | 52 |
| 7.8 | Essa sequencia de imagens mostrando o polímero simulado. . . . .  | 53 |

---

---

# LISTA DE TABELAS

---

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Seleção de polímeros convencionais. . . . .   | 17 |
| 2.2 | Seleção de polieletrólitos. . . . .   | 21 |
| 7.1 | Tabela das configurações de armadilhas. . . . .   | 45 |
| 7.2 | Tabela do raio giração ( $R_g^2$ ), contas em armadilhas e armadilhas visitadas;<br>$N = 500$ . . . . .                 | 46 |
| 7.3 | Tabela do raio de giração ( $R_g^2$ ), contas em armadilhas e armadilhas visita-<br>das; $N=100$ , e $N=1000$ . . . . . | 49 |

---

---

# LISTA DE SÍMBOLOS

---

**BFM** Bond-fluctuation Model

**PL** Polímero linear

**MD** Dinâmica Molecular

**MC** Monte Carlo

**DNA** Ácido desoxirribonucleico

**GGG** Estruturas Gaussianas generalizadas

**DQM** Deslocamento quadratico médio

**DQMCM** Deslocamento quadratico médio do centro de massa

**DQMPP** Deslocamento quadratico médio ponta a ponta

**DQM5C** Deslocamento quadratico médio dos cinco monômeros centrais

**DQMINN** Deslocamento quadratico médio dos cinco monômeros centrais menos o centro de massa

**MCS** Passo de Monte Carlo

**UFAM** Universidade Federal do Amazonas

**CAPES** Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

---

# RESUMO

---

A micromanipulação de polímeros tem se tornando cada dia mais viável (através de meios óticos, ou magnéticos, ou aplicando campos elétricos em unidades de polímero carregadas). Uma das técnicas em destaque nesse campo é a eletroforese capilar. Essa técnica envolve a separação de polieletrólitos por tamanhos usando um campo elétrico externo. O modelo deste trabalho foi proposto observando as características da técnica de eletroforese.

Estudos teóricos e modelos computacionais se tornam cada vez mais relevantes para entender a dinâmica de polímeros, apontar possíveis novas técnicas, aplicações e reduzir custos. Assim sendo, no presente trabalho estudou-se a dinâmica de polímeros lineares através de simulações.

Propomos a construção matemática de um polímero linear através de uma caminhada de  $N$  monômeros, ligados entre si, formando uma estrutura periódica. Usando como base o modelo computacional de vínculos flutuantes (Bond-Fluctuation Model [BFM]), criamos um programa para simular o movimento de um polímero sob influência de armadilhas. Para fitar as curvas das simulações usaremos o resultado analítico dos modos de vibração do polímero, em outras palavras das formas como a estrutura pode se deslocar com o tempo.

Para esse fim utilizamos o modelo de Rouse que é um dos modelos teóricos mais simples e pode ser solucionado analiticamente. Descrevemos a dinâmica desses polímeros no modelo de Rouse pela equação de Langevin, que pode ser resolvida analiticamente com o uso do modelo de estruturas Gaussianas generalizadas.

Desta maneira analisaremos o comportamento dinâmico de polímeros lineares em potenciais do tipo delta periódicos. Usamos nossos resultados de simulação para verificar o deslocamento do polímero em diferentes configurações das armadilhas e fitando os resultados computacionais com os resultados analíticos.

---

---

# ABSTRACT

---

The polymer micromanipulation have become more viable every day (by optical or magnetic means, or by applying electric fields on charged polymer units). One of the most important technique from this field is electrophoresis. This technique involves the separation of polyelectrolytes by size, by making use of an external electric field. The toy model used in this work was proposed by a careful observation of the electrophoresis technique.

Theoretical studies and computational models become increasingly relevant in order to understand the polymer dynamics, pointing out possible new techniques, applications and to reduce the costs. Thus, in the present work the dynamics of linear polymers was studied through computer simulations.

We propose a mathematical construction for a linear polymer through a random walk of  $N$  monomers, which are linked together, forming a periodic structure. Using the Bond-Fluctuation Model (BFM) as a basis, we created a program to simulate the movement of a polymer under the influence of traps. In order to fit the simulation's results we use the analytical results obtained from a normal modes analysis of the polymer, in other words the paths in which the structure can walk in time.

For this purpose we use the Rouse model, which is one of the simplest theoretical model and it can be solved analytically. The dynamics of the polymer within Rouse model can be described by the Langevin equation, which can be solved analytically by making use of the generalized Gaussian structures model.

In this way we analyze the dynamical behavior of linear polymers in periodic delta potentials. We use our simulation results to check the polymer displacement in different traps' configurations and by fitting our computational results with the analytical results.

# Introdução

A evolução da tecnologia pode ser avaliada pela capacidade do homem de trabalhar e sintetizar materiais. Em fato, a história é dividida em eras nomeadas a partir dos materiais primários utilizados; A era da Pedra lascada, a era de Bronze, a era de Ferro. Analogamente podemos afirmar que no século vinte entramos na era dos polímeros[7].

A pesquisa de polímeros e o trabalho intensivo para sua síntese remetem ao início do século dezenove. Ainda assim, a humanidade vem utilizando os polímeros naturais, também conhecidos como biopolímeros, por séculos. O principal exemplo é a caoutchouc, ou borracha natural, que vem da *Hevea-brasiliensis*, a seringueira. A borracha natural foi utilizada por séculos antes de ser identificada como polímero[7].

A definição para esses materiais era variada, e muitos trabalhos foram desenvolvidos até 1920 quando Staudinger propôs a **hipótese das macromoléculas**[12]. Apenas alguns marcos na história dos polímeros serão citados neste capítulo. No início do século dezenove, o filósofo cego Gough estudou a elasticidade da borracha natural e propôs duas leis: (1º) A temperatura da borracha aumenta quando rapidamente esticada; (2º) Quando a borracha esticada é aquecida ela contrai e quando resfriada ela dilata. Joule mais tarde, em 1859, confirmou as duas leis de Gough que ficaram conhecidas como efeitos Gough-Joule [7, 12, 13].

Em 1826, Faraday estabeleceu a fórmula química da borracha, ou poli-isopropeno. Em 1833, o químico sueco Jöns Berzelius cunhou o termo isômero a fim de descrever substâncias com composições idênticas, mas propriedades diferentes. Um ano depois introduziu o termo polímero a fim de descrever duas substâncias com fórmulas de composição relativa idênticas, mas fórmulas de composição absoluta diferentes, nas quais há diferença de propriedades. Polimerismo procura descrever puramente a relação composicional entre duas substâncias que não contêm requisitos relativos à natureza das moléculas (por exemplo, orgânicas versus inorgânicas, seus tamanhos relativos, suas estruturas, etc)[14].

Em 1860, Berthelot polimerizou estireno  $CH_2 = CH\varphi$  ( $\varphi$  representa o grupo fenil) e obteve o que hoje é conhecido como poliestireno. Em 1863, Lourenço tomou frente sintetizando várias amostras, uma após a outra, de glicóis de polietileno de baixa massa molecular e estruturas com  $N \leq 8$  unidades monoméricas[12].

Durante esse tempo muitos cientistas mediram altas massas molares para esses materiais, mas muitos rejeitaram as suas próprias medidas, pois os valores mudavam sistematicamente com a concentração. O que atrapalhava na caracterização e classificação desses

materiais.

Então, em 1920, devida a essas e outras descobertas Hermann Staudinger propôs a existência de estruturas fortemente ligadas com grande massa molecular consistente essencialmente de cadeias lineares, que podem ser independentes, ou conectadas uma com as outras de tal forma a gerar redes. Dessa forma as propriedades coloidais dos polímeros foi atribuída inteiramente ao grande tamanho dessas moléculas, chamadas de macromoléculas ou polímeros[12].

Durante a década de 1920 o modelo linear encontrou grande resistência, pois parecia inaceitável, porque mostrava indícios da existência de estruturas com ligações livres nas suas pontas. Depois de muitas controversas a hipótese de Staudinger foi ganhando força graças a sintetização de uma variedade de polímeros com estruturas bem definidas.

Em 1928, Mark e Meyer, mediram a pressão osmótica das moléculas de borracha, encontrando a massa molecular na ordem de  $4 \times 10^5$ . Hoje nos compreendemos melhor as mudanças da concentração, e a massa molar verdadeira, obtido por extrapolação para concentração zero[12]. Em 1929, Carothers sintetiza grupos importantes de polímeros, os poliésteres, as poliamidas, ou nylons[15].

Em torno de 1930 a hipótese de macromoléculas já era aceita e a partir desse ano observações de estruturas lineares diluídas em solutos haviam revelado notáveis leis comportamentais. Nos 30 anos seguintes a ciência de polímeros foi estabelecida e houveram grandes desenvolvimentos e refinamentos na ciência e síntese desses materiais.

Nos anos subsequentes (1960-1995), os princípios centrais da física de polímeros foram estabelecidos. Isso inclui o modelo de Edwards da cadeia de polímeros e de seu confinamento em tubo, a visão moderna de soluções de semidiluto estabelecida por des Cloizeaux e de Gennes, o progresso teórico ocorreu rapidamente quando Gennes em 1972 que polímeros em soluções poderiam ser considerados como sistemas críticos tipo Landau-Ginzburg, que levou a teoria de Doi-Edwards para propriedades de escoamento de polímeros dissolvidos. Esses conceitos se desenvolveram intensamente durante esse período[7].

Em paralelo a chegada da era dos computadores permitiu o uso de métodos de simulação computacional reforçando o avanço da teoria. Os primeiros computadores, no senso mundo moderno, apareceram na década de 1940, e quase no momento em que eles foram ligados eles eram usados para solucionar problemas físicos. Nas últimas duas décadas do século passado o avanço de recuso computacional juntamente a um concomitante avanço de técnicas e algoritmos impulsionaram o desenvolvimento da ciência como um todo [6, 8, 16].

Hoje áreas tão diversas como economia, marketing e saúde utilizam de métodos computacionais. Computadores se tornaram parte indispensável na vida do físico[16]. Físicos utilizam os computadores para solucionar equações, resolver integrais, calcular funções, inverter matrizes, e simular processos físicos de todos os tipos. A fenomenologia dos processos, em principio, é governada por leis, embora cada área tenha sua complexidade específica[8].

---

Complementando as teorias analíticas e os experimentos as modelagens computacionais [17, 18], tais como, Dinâmica Molecular (MD), Dinâmica Browniana de corpo-rígido, Simulações de Monte Carlo (MC), entre outros métodos, se tornaram um elo entre teoria e experimento, permitindo estudar os efeitos macromoleculares tanto no nível microscópico como nos níveis intermediários, ou mesoscópicos.

Este trabalho procura reproduzir fenômenos ligados ao comportamento dos polieletrólitos. Polieletrólitos são polímeros eletricamente carregados e são frequentes na natureza e amplamente utilizados na indústria. Dentre esses materiais se destaca o DNA, para biologia, por ser a molécula da hereditariedade e, para física, por ser um modelo de macromolécula[10]. A separação do DNA por tamanho, em particular, está no coração do mapeamento e sequenciamento do genoma, que provavelmente desempenharão um papel crescente em diagnósticos[19].

Observando a técnica de eletroforese para separação de polieletrólitos propomos um modelo computacional na tentativa de melhor compreender os fenômenos e apontar melhorias, ou talvez novas formas de aplicação da técnica através da adição de armadilhas. Neste trabalho inicial fizemos uma comparação apenas com os resultados teóricos analíticos para polímeros lineares, mais exato focamos no deslocamento dos polímeros que pode ser comparado com a difusão.

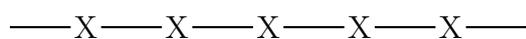
Este trabalho dissertará sobre o tema **Dinâmica de polímeros lineares em armadilhas tipo delta** na seguinte ordem: No capítulo 2 é apresentada uma breve introdução sobre polímeros, polieletrólitos e o experimento de eletroforese que utilizado como base para as simulações. No capítulo 3 descreveremos as propriedades estáticas de um polímero linear para construção do modelo. No capítulo 4 é abordado o comportamento dinâmico dos polímeros, a equação de difusão de Langevin, modelo de Rouse para polímeros lineares e o deslocamento de uma cadeia sob ação de uma força externa. No capítulo 5 uma descrição resumida do método de Monte Carlo, conceitos de mecânica estatística, métodos de amostragem e cadeia de Markov. No capítulo 6 é exibido a metodologia utilizada na construção do algoritmo que simula o polímero linear. No capítulo 7 discutiremos os resultados das simulações e análise das mesmas sobre a dinâmica dos polímeros lineares em armadilhas. No Capítulo 8 as conclusões a cerca da dissertação.

# Referencial Teórico

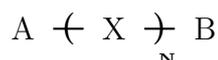
## 2.1 Polímeros

Polímeros, ou macromoléculas, são materiais constituídos de um grande número de unidades conectadas por ligações covalentes formando uma grande estrutura [20]. Esses materiais desempenham um papel central na química e na biologia. Normalmente eles apresentam componentes orgânicos, contendo átomos de carbono juntamente com hidrogênio, oxigênio e outros. Nessa seção será feita uma breve introdução sobre aspectos importantes na caracterização desses materiais.

Um polímero é composto de uma sucessão de idênticas (ou similares) unidades poliméricas.

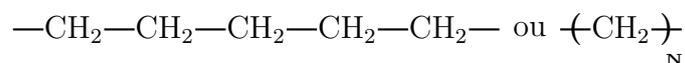


A cadeia possui um esqueleto (ou vértebra), grupos laterais, e dois grupos externos. Dessa forma podemos representar uma cadeia linear pela fórmula:



Onde o esqueleto é representado por X, os grupos laterais são as repetições de X, N é o grau de polimerização (o número de unidades repetidas), e A, B são os grupos externos que podem ser iguais ou não. Existem polímeros de diversos tipos, se forem formados por apenas de um tipo de esqueleto são chamados homopolímeros; se forem formados por mais de um tipo de esqueleto (geralmente apenas dois) são chamados de copolímeros. Eles também variam em tamanho, dependendo do solvente, ou da força de atração entre monômeros. Os polímeros podem ter o comprimento de nanômetros, por exemplo num emaranhado de monômeros, a metros, em uma cadeia linear estendida [20, 15].

O polímero mais simples e usual é o polietileno



Onde o comprimento típico está na ordem de  $3\mu\text{m}$ , com grau de polimerização aproximado de  $N \approx 20.000$ .

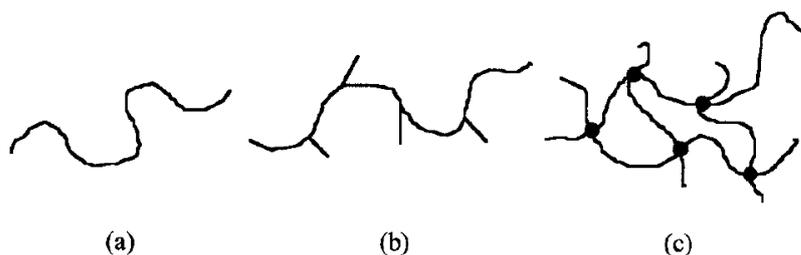
Tabela 2.1: Seleção de polímeros convencionais. Tabela adaptada[20].

---

|  |  |
|--|--|
| $\left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} \right]_n$   | polipropileno (PP)                       |
| $\left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{ }{\text{C}}} \right]_n$  | polisobutileno (PIB)                     |
| $\left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\underset{\text{CH}_3}{ }{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_3 \right]_n$         | poli(metilacetato) (PMMA)                |
| $\left[ \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\underset{\text{H}}{ }{\text{C}}} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \right]_n$ | poli(vinilacetato) (PVAc)                |
| $\left[ \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$   | polibutadieno (PB)                       |
| $\left[ \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{ }} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$                             | polisopropeno (PI)                       |
| $\left[ \text{Cl} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{ }{\text{C}}} \right]_n$   | poli(vinil clorídrico) (PVC)             |
| $\left[ \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_5 - \overset{\text{H}}{ }{\text{N}} \right]_n$                       | poli( $\epsilon$ -caprolactam) nylon 6,6 |

Podemos classificar os polímeros de diversas formas de acordo com o a necessidade, forma de fabricação, estrutura, etc. No entanto existem dois grupos de características mais usualmente utilizados para classificação[15]. Elas são:

- Classificação baseada na estrutura: Polímeros lineares, ramificados, ou redes poliméricas.
- Classificação baseada na propriedades:(Termo)plásticos, borrachas(elastômeros), ou termoestáveis.



**Figura 2.1:** Representação esquemática de (a) um polímero linear, (b) polímero ramificado, (c) rede polimérica. Imagem retirada do Livro Introduction of polymer physics[15].

Termoplásticos são polímeros mais utilizados no cotidiano. Eles consistem de moléculas lineares ou ramificados e amolecem ou derretem quando aquecidos, dessa forma eles podem ser modelados e remodelados por aquecimento. No estado fundido eles consistem de uma massa de moléculas entrelaçadas. Na figura 2.2 (a) vemos sacos plásticos como exemplos de termoplásticos.

Borrachas, ou elastômeros, são redes de polímeros que são levemente reticulados e reversivelmente elásticos a extensões altas. Quando não esticados, eles têm moléculas enroladas aleatoriamente, que são esticadas quando o polímero é esticado. Isso faz com que as cadeias sejam menos aleatórias, de modo que o material tenha uma entropia mais baixa, e a força retrativa observada é devido a esse abaixamento da entropia. Na figura 2.2 (b) vemos o latex retirado da seringueira e um composto de borracha, exemplos de elastômeros, figura retirada de Thailand industry outlook [21].

Termoestáveis são polímeros de rede que são fortemente interligados formar uma rede tridimensional densa. Eles são normalmente rígidos. Eles não podem derreter com o aquecimento e se decompõem se a temperatura for alta o suficiente. O nome surge porque era necessário aquecer os primeiros polímeros deste tipo para que a reticulação, ou cura, ocorresse. O termo agora é usado para descrever esse tipo de material, mesmo quando o calor não é necessário para que a reticulação ocorra. Exemplos de termoestáveis são as resinas epóxi, como Araldites, e as resinas de fenol-. Na figura 2.2 (c) vemos o revestimento de um cabo de fibra ótica, os canos de fiação juntamente com a tomada, todos são polímeros termoestáveis.



Figura 2.2: Exemplos de (a) termoplástico, (b) elastômeros[21], (c) termoestáveis.

## 2.2 Polieletrólitos

Polieletrólitos são polímeros eletricamente carregados, que são frequentes na natureza e amplamente utilizados na indústria para aplicações que requerem polímeros diluídos, veja Figura 2.3. Um polieletrólito é composto por um grupo ionizado (como  $SO_3^-$ ) que está associado um contra-íon (como  $H^+$ ) que se move bastante livremente no fluido circunvizinho [22], como pode ser observado na Figura 2.4.

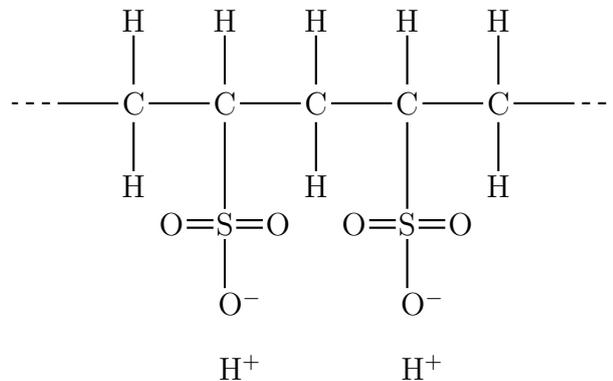


Figura 2.3: Molécula de ácido polivinil sulfônico diluída

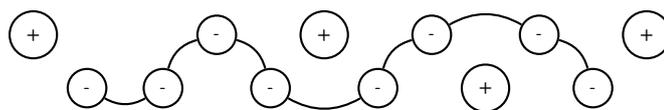


Figura 2.4: Esquema de uma cadeia ionizada em uma solução.

Graças a essas cargas negativas (por repulsão colombiana) o polímero acaba esticando, dificultando o entrelaçamento, ou o surgimento de nós. Em soluções eles são dissociados em polivalente macroíons e um grande numero de íons menores de carga oposta. A grande carga dos macroíons produz um forte campo elétrico que atrai os contra-íons.

Essa interação elétrica forte entre os macroíons e os contra-íons é a fonte das propriedades características dos polieletrólitos. Os seus movimentos são geralmente acelerados por ação dessas interações colombianas. Essas interações acabam sendo mais intensas que as de entropia e entalpia controlando o movimento difusivo[22][20].

A morfologia dos macroíons é um dos problemas centrais dos polieletrólitos. A maioria das macroíons é composta de grande cadeias flexíveis em solução. Seu tamanho e forma dependem da carga e da interação com os contra-íons. Com carga crescente, uma

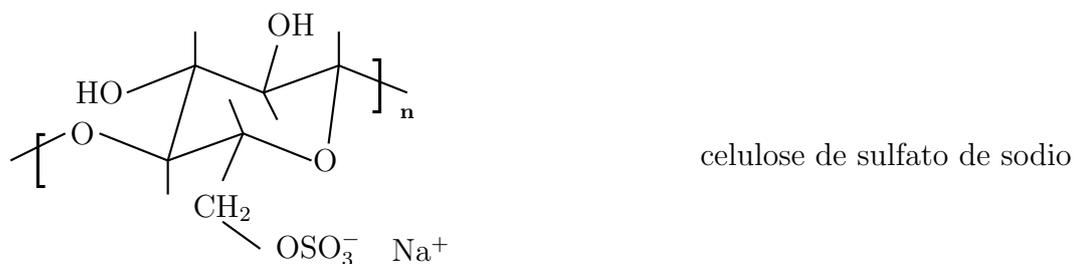
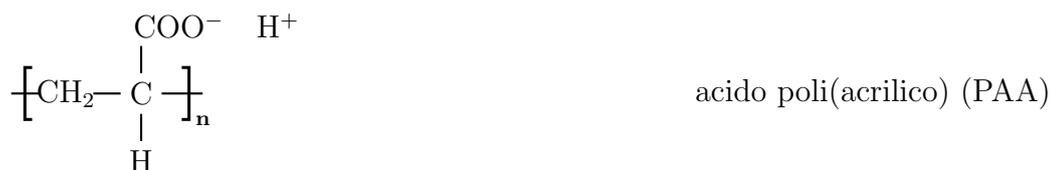
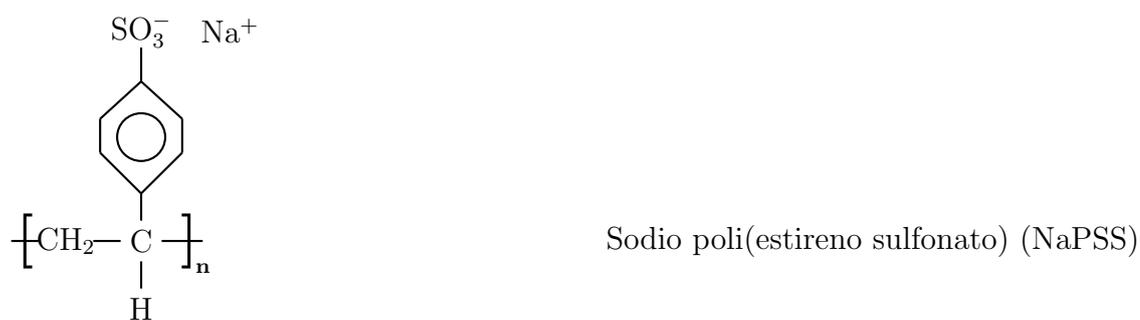
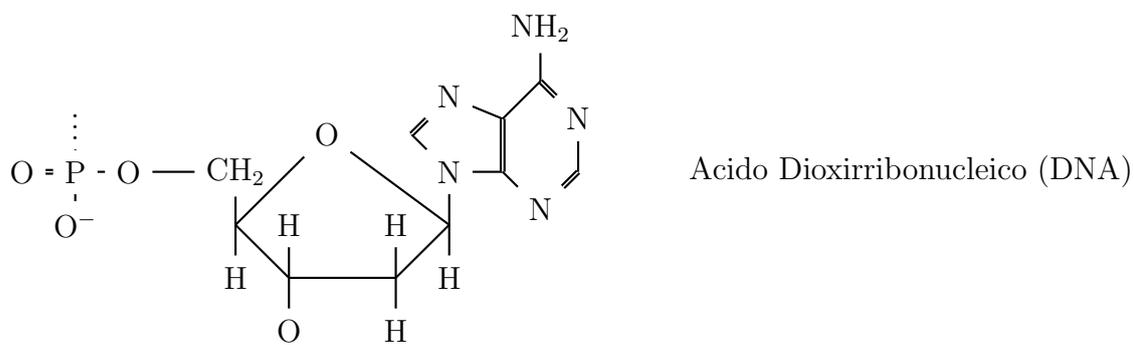
cadeia flexível pode mudar sua forma de uma bobina aleatória contraída para uma forma totalmente estendida.

A correlação entre a conformação e o estado elétrico é outra fonte das propriedades características dos polieletrólitos. Algumas das bases podem formar estruturas regulares, por exemplo helicoidais, por ligações específicas, intra-cadeias e/ou inter-cadeias[22][20].

O acoplamento entre a conformação e o estado elétrico a nível molecular é organizado de tal forma que em sistemas típicos de polieletrólitos formam estruturas de transformação de energia ou transdução de informação. Uma pequena diferença na interação entre grupos ionizados, contra-íons e moléculas de solvente pode ter grande influência nas propriedades dos polieletrólitos. Portanto, polieletrólitos são bastante sensíveis à sua estrutura e ao meio ambiente.

Foram feitos, e são feitos, muitos estudos de polieletrólitos sintéticos em estruturas químicas bem definidas através de sua construção controlada[23][24][25][26][27]. Modelos simplificados, como uma cadeia flexível com muitas cargas, é na maioria dos casos uma base apropriada para a interpretação teórica de propriedades comuns a vários polieletrólitos [28][29][30][31].

Tabela 2.2: Seleção de polieletrólitos.



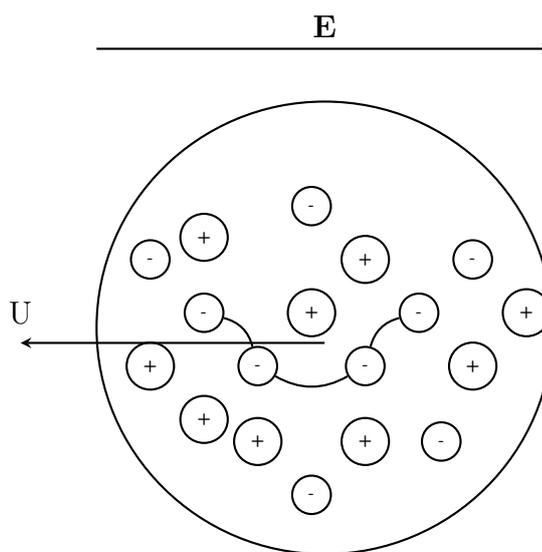
## 2.3 Eletroforese

Eletrocinética é o fenômeno caracterizado pelo movimento tangencial relativo de um líquido contendo íons com respeito a uma superfície carregada adjacente. As partículas podem estar em movimento sob efeito de um campo externo (convecção, gravitacional, elétrico, ou centrífugo), ou as partículas podem estar estacionárias com o líquido em movimento, como por exemplo em electro-osmose. Eletroforese e electro-osmose são os dois dos efeitos eletrocinéticos mais estudados [32, 4].

Eletroforese é o movimento dispersivo de partículas coloidais carregadas, ou polieletrólitos, relativo a um fluido sob influência de um campo elétrico externo. Electro-osmose é o movimento eletricamente dirigido do líquido através de um meio sólido poroso. Atualmente, a eletro-osmose e a eletroforese estão entre os métodos mais comuns de manipulação de partículas, fracionamento e análise de proteínas, ensaios enzimáticos e imunoenaios, manipulação celular, ciência forense e síntese química [2, 19, 33, 5].

As descobertas do efeito eletrocinético, a eletroforese, e a eletro-osmose normalmente são atribuídas ao cientista alemão F.F. Reuss no ano de 1808 [4], no entanto há indícios que apontam para a descoberta do efeito eletrocinético e da eletroforese 6 anos antes em 1801 em uma gota de água confinada entre duas placas de metal conectadas eletricamente pelo químico francês Nicolas Gautherot [32].

No processo eletroforético um polímero carregado negativamente é envolvido por uma camada de íons móveis positivos. Quando aplicado um campo elétrico externo uniforme o polímero carregado move-se em direção a polaridade oposta. Este movimento ocorre devido à força Coulomb, gerada pela interação entre a carga líquida das partículas e o campo elétrico aplicado. A eletro-migração desse polímero é chamada de eletroforese [5].



**Figura 2.5:** Esquema ilustrativo do movimento eletroforético de uma cadeia em uma solução.

A maioria dos estudos que utilizam eletroforese em bandeja tem como objetivo a separação ou caracterização de micróbios, como vírus, bactérias, fungos e biomoléculas

(DNA e proteínas). Ao participar de um experimento de eletroforese no laboratório de fitopatologia da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) pude observar parte do processo de registro do movimento do polímero. No experimento do laboratório o objetivo era aumentar o contraste entre as cadeias de DNA de forma a serem melhor caracterizadas em seus determinados grupos. No caso o DNA era de tipos fungos e o experimento era capaz de caracterizar por espécies, no entanto, o experimento de eletroforese convencional era difícil caracterizar a sub-espécie por esse método.



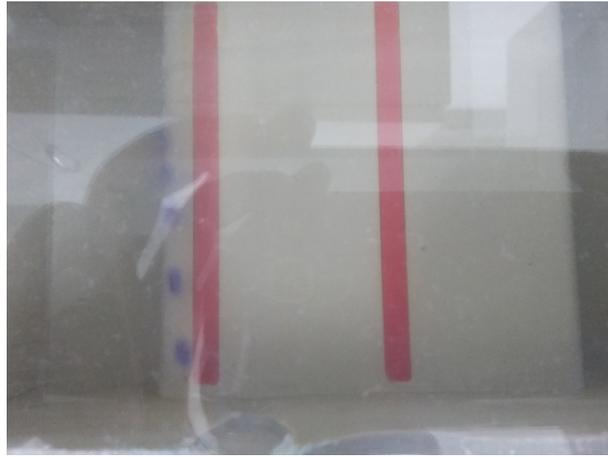
**Figura 2.6:** Equipamento de eletroforese do laboratório de fitopatologia da UFAM

Na imagem 2.6 podemos ver o equipamento para a realização de um experimento de eletroforese. A bandeja, onde está depositado o DNA de fungo, está localizada no centro da imagem. Os cabos são para aplicação de um campo elétrico para caracterização da espécie através do deslocamento de cada amostra. Na imagem 2.7 podemos ver as amostras colocadas no gel de agarose, em cada amostra é adicionado um corante para dar contraste. Infelizmente neste trabalho inicial não tivemos a oportunidade de adquirir o resultado do experimento. Além desse fato, estamos num ponto inicial do trabalho e ainda não foi possível estabelecer uma conexão quantitativa dos resultados com o experimento de eletroforese.

Nessa técnica é gerado um fluxo eletroosmótico sobreposto a migração eletroforética que contribui passivamente ao transporte das zonas de solutos, mas não à sua separação. Para reduzir esse efeito a técnica de eletroforese capilar foi criada [3].

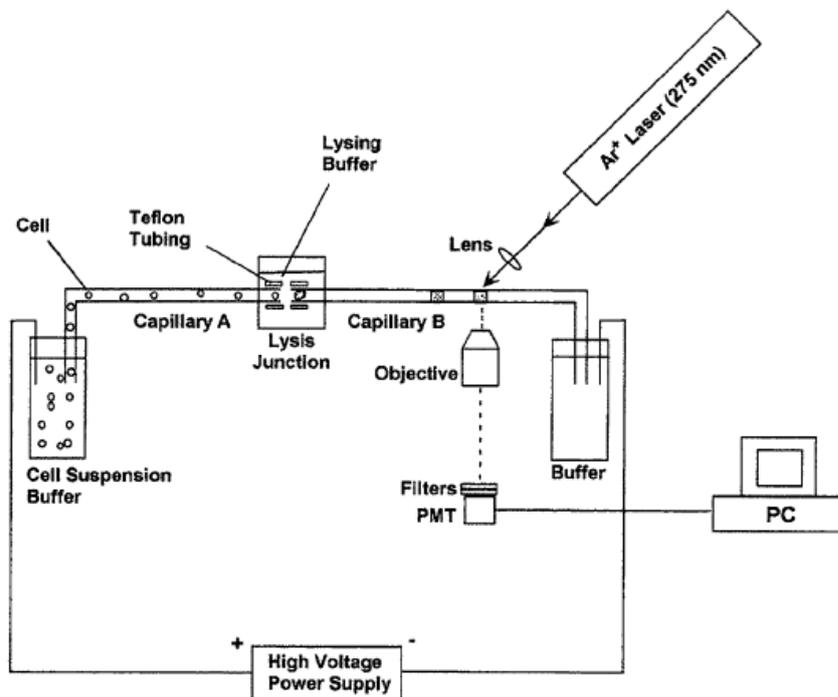
### 2.3.1 Eletroforese capilar

Essa técnica, já bem reconhecida pela biologia, envolve a realização da separação dos polieletrólitos em um canal estreito [tipicamente um capilar de sílica fundida com um diâmetro interno entre 50 e 100 $\mu\text{m}$  e um comprimento de 10 à 50cm Figura 2.8 ][19].



**Figura 2.7:** Bandeja com amostras em gel de agarose pronta para o experimento de eletroforese.

A eletroforese capilar é agora um campo de pesquisa por si só e tem sido objeto de vários livros e inúmeras revisões [19, 3, 5]. As primeiras vantagens da eletroforese capilar são a excelente dissipação de calor e redução da convecção, permitindo o uso de campos elétricos altos (tipicamente  $200 - 300V/cm$ ) e de suportes não gelificados. Ainda assim, existe bastante física sobre a separação de polímeros para ser revisada em eletroforese e eletroforese capilar [19].



**Figura 2.8:** Representação esquemática de um experimento de eletroforese capilar. imagem retirada de Kang et al [5].

# Propriedades Estáticas

Uma simples idealização de uma cadeia polimérica flexível consiste em substituir a cadeia por uma caminhada aleatória formando uma estrutura periódica, como mostrado na figura 3.1. Uma caminhada consiste numa sucessão de  $N$  passos, começando de um ponto ( $\alpha$ ) e alcançando um ponto final arbitrário ( $\omega$ ). A cada passo, o próximo salto deve ocorrer para qualquer uns dos próximos sítios vizinhos, e o peso estatístico para cada possibilidade é o mesmo. Sendo que, cada passo possui comprimento  $a$  [10]. Podemos observar na figura 3.1 que para poucos graus de liberdade e sem restrições para a posição dos monômeros podemos ter um cadeia linear tanto quanto poderemos ter um aglomerado. Ambas as configurações são bastante comuns em topologias de polímeros. Essa descrição foi aparentemente iniciada por Orr em 1947 [34].

Observando que cada sítio da estrutura possui  $z$  sítios vizinhos, o número de possibilidades distintas a cada passo é  $z$ , e o número total [34]

$$\sum_{\mathbf{r}} R_N(\mathbf{r}) = z^N, \quad (3.1)$$

onde  $\sum_{\mathbf{r}}$  ocorre sobre todos os pontos da estrutura.

Sendo  $R_N(\mathbf{r})$  um número de passos distintos indo de 0 (o ponto inicial) para  $\mathbf{r}$  (o ponto final) em  $N$  passos. O vetor de ponta a ponta  $\mathbf{r}$  é a soma dos  $N$  "saltos vetoriais"

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N = \sum_n \mathbf{a}_n, \quad (3.2)$$

onde cada um dos  $\mathbf{a}$  termos é um vetor de comprimento  $a$  com  $z$  orientações possíveis. Diferentes vetores  $\mathbf{a}$  possuem orientações completamente independentes, como consequência disso temos:

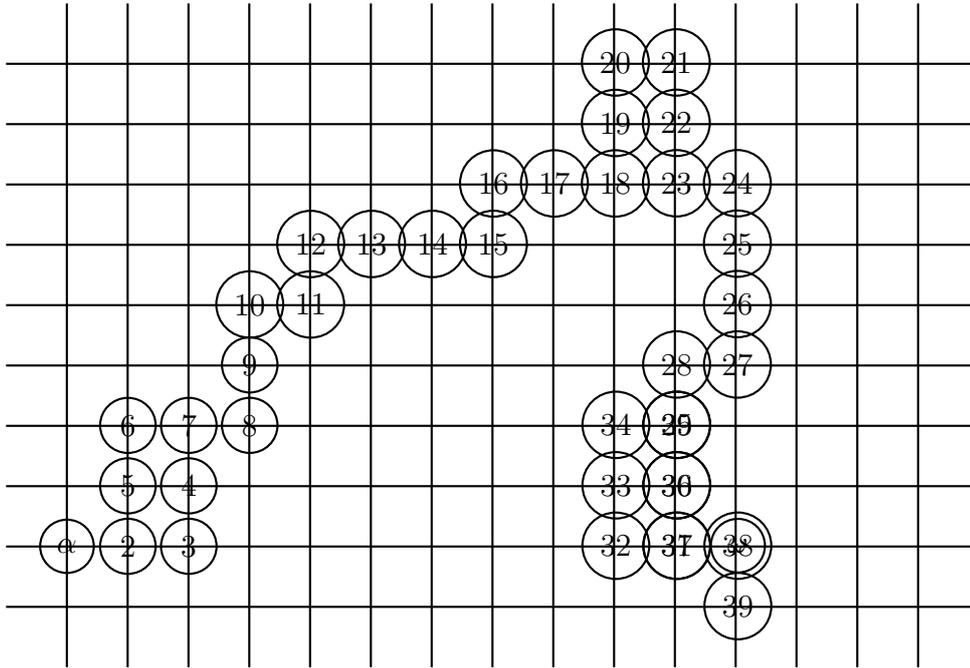
(i) A media quadrada da distância ponta a ponta é *linear* em  $N$  [10]:

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \sum_{nm} \langle a_n \cdot a_m \rangle = \sum_n \langle a_n^2 \rangle = N a^2 (= \mathbf{R}_0^2), \quad (3.3)$$

aonde na primeira soma todos os produtos cruzados desaparecem. Qualitativamente, nos podemos dizer que uma caminhada aleatória possui tamanho  $\mathbf{R}_0 \sim N^{1/2} \mathbf{a}$ .

(ii) A função distribuição para  $\mathbf{r}$ , definido por

**Figura 3.1:** Esquema de uma caminhada aleatória de 40 passos.



$$p(\mathbf{r}) = \mathbf{R}_N(\mathbf{r}) / \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{R}_N(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

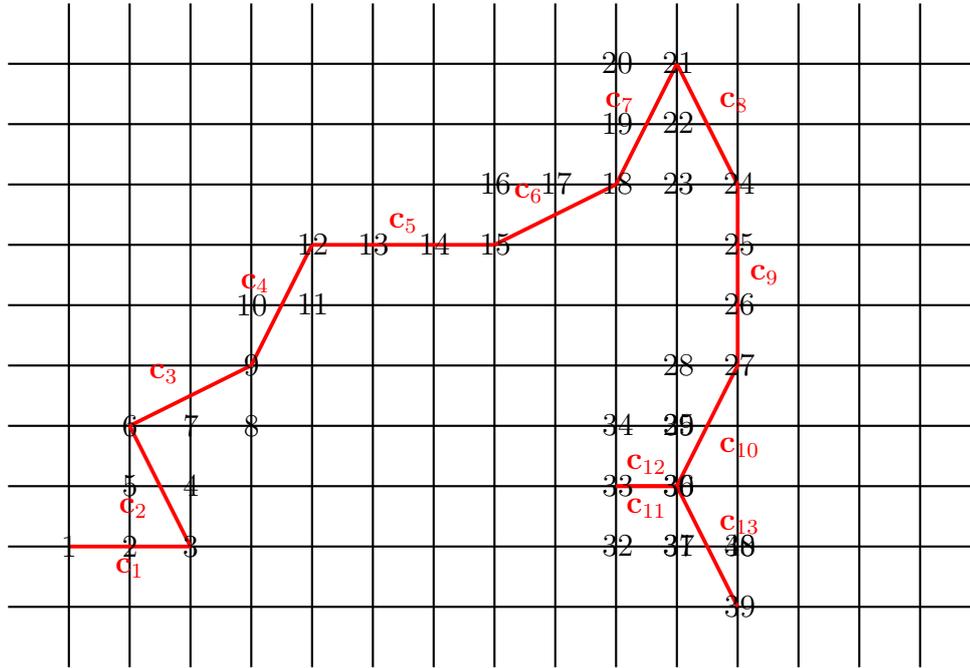
possui forma gaussiana a medida que o número de saltos vetoriais independentes  $\mathbf{a}_n$  é grande ( $N \gg 1$ ) [34].

O modelo na figura 3.1 é crú, mas conveniente. A partir dessa ideia é possível construir um novo modelo igualmente simples e mais preciso. A aproximação crucial no modelo seria o "acúmulo progressivo" (veja figura 3.1) que equivale a considerar apenas as interações entre cada unidade ( $n$ ) e seu vizinho ( $n+1$ ) [ou possivelmente entre ( $n$ ) e seus vizinhos mais próximos ( $n+1, n+2, n+p$ ) com  $p$  fixo e finito]. Considere, por exemplo, o esqueleto de uma cadeia formado por uma sequência de vetores  $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \dots + \mathbf{b}_N = \mathbf{r}$  cada um desses  $\mathbf{b}_i$  liga dois monômeros consecutivos. Nesse modelo esses vetores estão agora correlacionados [34]. Por exemplo a média, que é definida como

$$\langle \mathbf{b}_n \cdot \mathbf{b}_m \rangle = y_{nm} \quad (3.5)$$

é diferente de zero mesmo para  $m \neq n$ . Ela passa a ser uma função decrescente do intervalo  $|m-n|$ , e decai exponencialmente para uma distância grande de  $|m-n|$ . Como proposta as correlações são de alcance finito [34]. Se colocarmos  $g$  vetores consecutivos de  $\mathbf{b}$  em uma subunidade. Se  $g$  é muito maior que o alcance das correlações os novos vetores  $\mathbf{c}$  serão não correlatos, e lidaremos com um problema de  $N/g$  variáveis independentes  $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots$ , obtendo novamente a estatística Gaussiana desde que  $N/g$  seja grande; isso é o que chamamos de comportamento de cadeia ideal. A distância quadrática média de ponta-a-ponta é linear em  $N$

**Figura 3.2:** Esquema de uma caminhada aleatória de  $40/g$  passos. Com  $g = 3$ .



$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \frac{N}{g} \langle \mathbf{c}^2 \rangle = N a^2. \quad (3.6)$$

Na ultima equação  $a = (\langle \mathbf{c}^2 \rangle / g)^{1/2}$  é o comprimento efetivo por monômero. Nesse caso as propriedades globais não são afetadas seriamente. Assim, seja qual for a estrutura microscópica da cadeia, se levarmos em conta apenas as interações entre as unidades vizinhas na seqüência química, sempre obteremos uma cadeia ideal, se ela for grande o suficiente. Podemos observar isso na figura 3.2 para  $g = 3$ .

O único (mas importante) ponto fraco nessa abordagem é a negligência das interações entre os monômeros  $n$  e  $m$  com  $|n - m|$  muito grande[34]. A figura 3.2 mostra que nos pontos 18 e 24, ou nos pontos 30 e 36 que estão sobrepostos, por ocorrência da caminhada aleatória, a interação que é omitida. Quando essas "interações de loop grande" são incluídas, a cadeia não é gaussiana.

### 3.0.1 Raio de giração

Para caracterizar o tamanho de uma macromolécula utilizamos o raio de giração quadrático médio (ou somente raio de giração)  $R_g$ , pois um grande número de macromoléculas correspondem a mesma distância de ponta a ponta, por exemplo para cadeias entrelaçadas, polímeros ramificados ou polímeros anelares a distância de ponta a ponta não seria adequada[10, 7]. O raio de giração é definido como a média quadrática da distância entre os monômeros em dada conformação ( $\mathbf{R}_i$ ) e o vetor posição do centro de massa do polímero ( $\mathbf{R}_{cm}$ ):

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{cm})^2. \quad (3.7)$$

Para uma cadeia linear o raio de giração é calculado da seguinte forma. Primeiro substituímos o vetor posição do centro de massa

$$\mathbf{R}_{cm} \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{R}_j \quad (3.8)$$

em Eq. 3.7, assumindo aqui que todos os monômeros possuem a mesma massa[7]. Da substituição temos:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_g^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{R}_i^2 - 2\mathbf{R}_i \mathbf{R}_{cm} + \mathbf{R}_{cm}^2 \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_i \langle \mathbf{R}_i^2 - 2\frac{\mathbf{R}_i}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{R}_j + \frac{1}{N^2} \sum_{jk} \mathbf{R}_j \cdot \mathbf{R}_k \rangle \\ &= \langle \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{R}_i^2 - \frac{1}{N^2} \sum_{ij} \mathbf{R}_i \mathbf{R}_j \rangle \\ &= \frac{1}{2N^2} \sum_{ij} \langle (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Consideramos agora que para cadeias lineares, a soma sobre todos os monômeros pode ser trocada por integrais sobre o contorno da cadeia, por substituição os índices  $i$  e  $j$  se tornam as variáveis contínuas  $u$  e  $v$  ao longo do contorno da cadeia:

$$\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \int_0^N \int_u^N \langle (\mathbf{R}(u) - \mathbf{R}(v))^2 \rangle dv du, \quad (3.10)$$

onde  $\mathbf{R}(u)$  é o vetor posição correspondente a coordenada de contorno  $u$ . A distância quadrática média entre os pontos  $u$  e  $v$  pode ser obtida entorno do contorno tratando cada porção dos monômeros  $u - v$  como uma cadeia ideal menor. As porções externas de  $u$  e dos  $N - v$  monômeros não afetam as conformações das porções internas. Assim a distância quadrática media para os monômeros  $u - v$  é dada por:

$$\langle (\mathbf{R}(u) - \mathbf{R}(v))^2 \rangle = (v - u)b^2, \quad (3.11)$$

onde  $b$  é um segmento de Kuhn, que são juntas efetivas de comprimento  $b = \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}{\mathbf{R}_{max}}$ . O raio de giração é então calculado por uso de mudanças de variável  $v' = v - u$  e  $u' = N - u$ :

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle &= \frac{b^2}{N^2} \int_0^N \int_u^N (v - u) dv du = \frac{b^2}{N^2} \int_0^N \int_0^{N-u} v' dv du \\
&= \frac{b^2}{N^2} \int_0^N \frac{(N - u)^2}{2} du = \frac{b^2}{N^2} \int_0^N (u')^2 du
\end{aligned} \tag{3.12}$$

$$\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle = \frac{Nb^2}{6} \tag{3.13}$$

O raio de giração é uma medida importante, pois pode ser obtida experimentalmente através de experimentos de espalhamento, mais exato espalhamento de intensidade de luz versus angulo, espalhamento de raio-x, espalhamento de nêutrons[10, 34].

# Propriedades Dinâmicas

## 4.1 Equação de Langevin

Neste trabalho estamos interessados em um modelo que permita a análise das propriedades dinâmicas dos polímeros. Para descrever a difusão aleatória dos monômeros utilizamos a equação de Langevin na forma[10]:

$$\zeta \frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} + f(t). \quad (4.1)$$

O primeiro termo da equação 4.1 representa a velocidade de escoamento, onde  $\zeta$  é chamada constante de fricção. No segundo termo da equação  $U(x)$  representa o potencial conservativo no qual os monômeros estão imersos. A força  $f(t)$  representa a soma das forças devido as colisões dos monômeros com as moléculas do fluido. Como não se sabe precisamente a dependência temporal de  $f(t)$  assumi-se ela como estocástica. Neste trabalho toma-se  $f(t)$  tendo uma distribuição Gaussiana caracterizada pelos momentos[10, 34]:

$$\langle f(t) \rangle = 0, \quad \langle f(t)f(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta(t - t'), \quad (4.2)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura, e o  $\delta(t - t')$  representa a função delta de Dirac para o tempo.

### 4.1.1 Função de correlação de tempo e função resposta

Uma quantidade importante que caracteriza o movimento Browniano é a função de correlação de tempo, que é operacionalmente definida da seguinte forma. Suponhamos que medimos uma quantidade física  $A$  de um sistema de partículas Brownianas para muitas amostras em um estado de equilíbrio[10]. Seja  $A(t)$  os valores medidos de  $A$  no tempo  $t$ . Normalmente,  $A$  parece um padrão de ruído. A função de correlação de tempo  $C_{AA}(t)$  é definida como a média do produto  $A(t)A(0)$  sobre muitas medidas:

$$\mathbf{C}_{AA}(t) = \langle A(t)A(0) \rangle. \quad (4.3)$$

A função de correlação de tempo (4.3) é denominada de função de autocorrelação como expressando a correlação das mesmas quantidades físicas em tempos diferentes. As funções de correlação de tempo também são definidas por quantidades físicas diferentes,

$$\mathbf{C}_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle = \int dx \int dx' \mathbf{A}_p(x, t) \mathbf{B}_p(x', 0) G(x, x', t), \quad (4.4)$$

que é chamada de função de correlação cruzada[10].

## 4.2 Modelo de Rouse

A modelagem do polímero de Rouse começa considerando a energia potencial de tipo elástica  $U_{elast}$ , na ausência de forças externas, e contendo as contribuições de todas as molas harmônicas conectadas.

$$U_{elast} = \frac{k}{2} \sum_{elast} [R_n - R_m]^2 = \frac{k}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N A_{nm} R_n R_m, \quad (4.5)$$

onde  $R_n$  e  $R_m$  são os vetores posição do  $n$ -ésimo e  $m$ -ésimo monomero em estruturas Gaussianas generalizadas (GGs), respectivamente [11] e  $N$  representa o número total de monomeros. O somatório na primeira soma da Eq. (4.5) é aplicado sobre todos os pares de pérolas  $n$  e  $m$  diretamente conectadas por molas elásticas (ligações). A quantidade  $k = \frac{3k_B T}{R_0^2}$  é a constante elástica de uma mola harmônica, onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $R_0^2$  é a distância média quadrada de ponta a ponta para a mola não esticada. No lado direito da Eq. (4.5), destaca-se que a energia potencial elástica  $U_{elast}$  pode ser representada através da matriz de conectividade  $\mathbf{A} = (A_{nm})$  da GGS dada, que também é chamada de matriz de Kirchhoff ou matriz de Rouse generalizada [11]. A matriz  $\mathbf{A} = (A_{nm})$  possui a forma

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix}, \quad (4.6)$$

e isso determina a força da partícula na primeira ordem em  $\mathbf{R}$

$$F_i^n = -\frac{\partial U_{elast}}{\partial R_i^n} = -k \mathbf{A}_{nm} \mathbf{R}_i^m, \quad (4.7)$$

onde  $i = 1, 2, \dots, N$  e  $n$  é o número do monômero[35].

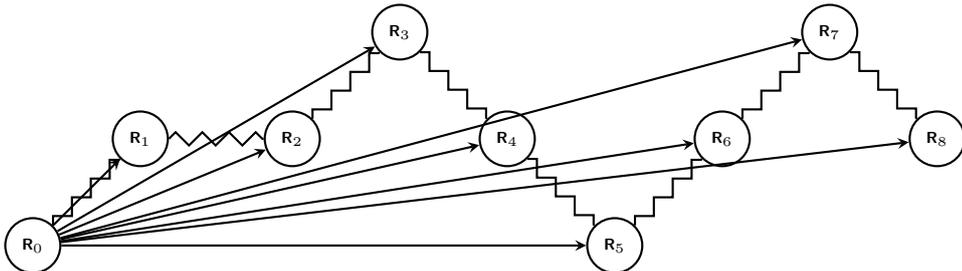


Figura 4.1: Modelo de Rouse.

Substituindo a Eq. (4.5) na equação de Langevin para o  $n$ -ésimo termo, desconsiderando a interação de volume excluído e a interação hidrodinâmica, temos:

$$\zeta \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_n(t) + k \sum_{m=1}^{N_{Tot}} A_{nm} \mathbf{R}_m(t) = \mathbf{f}_n(t). \quad (4.8)$$

Com o acréscimo de monômeros e a mudança nas coordenadas os momentos estocásticos se tornam

$$\langle f_{n\alpha}(t) \rangle = 0, \quad \langle f(t)_{n\alpha} f(t')_{m\beta} \rangle = 2\zeta \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} k_B T \delta(t - t'). \quad (4.9)$$

Aqui  $\alpha$  e  $\beta$  denotam as direções  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  e  $\mathbf{z}$ , enquanto  $\delta_{mn}$  denota a existência de uma mola entre os monômeros  $m$  e  $n$ . O modelo de Rouse trata principalmente da dinâmica de difusão, ou escoamento, o que faz uso da noção da força aleatória, como uma força de viscosidade e também abrange as forças de tensão que surgem quando as partes do polímero esticam ou contraem [10, 11].

O processo de configuração do modelo de Rouse pode ser descrito em duas partes. O primeiro passo é subdividir a cadeia em  $N_R$  *sequencias de Rouse*, garantindo que a cadeia é suficientemente grande para assegurar as propriedades Gaussianas. No segundo passo cada sequencia é substituída por uma conta e uma mola. As molas representam as forças de tensão elásticas, enquanto as contas representam todos os pontos onde as forças de fricção serão aplicadas [20]. Ao final surge a cadeia de Rouse composta por uma serie de contas conectadas por molas (sequencias de Rouse) representando uma variedade de polímeros.

Neste modelo a equação de Langevin (4.8) para uma cadeia linear torna-se uma equação linear para monômeros internos ( $n = 2, 3, \dots, N - 1$ ) [10]

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = -k(2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_{n-1}) + \mathbf{f}_n. \quad (4.10)$$

Para os monômeros das pontas temos as seguintes condições, dado que possuem apenas uma ligação

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_1}{dt} = -k(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + \mathbf{f}_1, \quad \zeta \frac{d\mathbf{R}_N}{dt} = -k(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}) + \mathbf{f}_N. \quad (4.11)$$

Como utiliza-se uma distribuição Gaussiana o sufixo  $n$  pode ser visto como uma variável continua. No limite continuo, Eq.(4.8) é reescrita como

$$\zeta \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \mathbf{R}_n}{\partial n^2} + \mathbf{f}_n. \quad (4.12)$$

Para reescrever a Eq.(4.9) no limite continuo, note-se que esta, estará incluída na

Eq.(4.8) se os monômeros  $\mathbf{R}_0$  e  $\mathbf{R}_{N+1}$  forem definidos como

$$\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_1, \quad \mathbf{R}_{n+1} = \mathbf{R}_N. \quad (4.13)$$

Isso se torna no limite contínuo:

$$\left. \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right|_{n=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right|_{n=N} = 0. \quad (4.14)$$

Também, os momentos das forças aleatórias são agora dados como

$$\langle f_{n\alpha}(t) \rangle = 0, \quad \langle f(t)_{n\alpha} f(t')_{m\beta} \rangle = 2\zeta \delta(n-m) \delta_{\alpha\beta} k_B T \delta(t-t'). \quad (4.15)$$

Os resultados do modelo discreto e do modelo contínuo para uma longa escala temporal devem convergir para o mesmo ponto, mas divergem entre si para tempos curtos. No entanto, a discrepância não é de grande relevância física desde que a descrição do polímero por contas discretizadas seja um artefato, os resultados que dependem da natureza discreta das contas não têm validade[11].

De acordo com Masao Doi e S.F. Edwards [10]: "Deve ser enfatizado que a essência do modelo de Rouse está na natureza universal da modelagem da dinâmica de um objeto conectado. A suposição central no modelo de Rouse é que a dinâmica é governada por interações localizadas ao longo da cadeia."

#### 4.2.1 Coordenadas Normais

As coordenadas normais (apêndice A) do movimento Browniano de osciladores acoplados são definidas por

$$\mathbf{X}_p \equiv \frac{1}{N} \int_0^N dn \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \mathbf{R}_n(t), \quad (4.16)$$

com  $p = 0, 1, 2, \dots$ , a Eq.(4.8) pode ser reescrita como

$$\zeta_p \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{X}_p = -k_p \mathbf{X}_p + \mathbf{f}_p, \quad (4.17)$$

onde

$$\zeta_0 = N\zeta \quad e \quad \zeta_p = 2N\zeta \quad \text{para } p = 0, 1, 2, \dots \quad (4.18)$$

$$k_p = \frac{2\pi k p^2}{N} = \frac{6\pi^2 k_B T}{N b^2} p^2 \quad \text{para } p = 0, 1, 2, \dots \quad (4.19)$$

e as  $\mathbf{f}_p$  são funções aleatórias que satisfazem

$$\langle f_{p\alpha}(t) \rangle = 0, \quad \langle f_{p\alpha}(t)f_{q\beta}(t') \rangle = 2\zeta\delta_{pq}\delta_{\alpha\beta}k_B T\delta(t-t'). \quad (4.20)$$

Uma vez que as forças aleatórias são independentes umas das outras, os movimentos dos  $X_p$  são também independentes uns dos outros. Portanto o movimento do polímero é decomposto em modos independentes[10].

As funções de correlação de tempo das coordenadas normais podem ser calculadas imediatamente da eq. (4.17). Para  $p > 0$  onde obtemos (ver apêndice B).

$$\langle (X_{p\alpha}(t)X_{q\beta}(0)) \rangle = \delta_{pq}\delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{k_p} \exp(-t/\tau_p) \quad (4.21)$$

$$\tau_p = \tau_1/p^2 \quad (4.22)$$

$$\tau_1 = \frac{\zeta_1}{k_1} = \frac{\zeta N^2 \mathbf{R}_0^2}{3\pi^2 k_b T}. \quad (4.23)$$

O tempo de relaxação  $\tau_1$  é conhecido também como o tempo de Rouse. Por outro lado para  $p = 0$

$$\langle (X_{0\alpha}(t) - X_{0\alpha}(0))(X_{0\beta}(t) - X_{0\beta}(0)) \rangle = \delta_{\alpha\beta} \frac{2k_B T}{\zeta_0} t = \delta_{\alpha\beta} \frac{2k_B T}{N\zeta} t. \quad (4.24)$$

A transformada inversa da eq.(4.16) é

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{X}_0 + \sum_{p=1}^{\infty} \mathbf{X}_p \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right). \quad (4.25)$$

Agora considerando o significado físico das coordenadas normais. A coordenada  $\mathbf{X}_0$  representa a posição do centro de massa:

$$\mathbf{R}_{cm} \equiv \frac{1}{N} \int_0^N dn \mathbf{R}_n = \mathbf{X}_0. \quad (4.26)$$

Assim o deslocamento médio quadrado do centro de massa  $R_{cm}$  é calculado, Eq(8.12).

$$\langle (\mathbf{R}_{cm}(t) - \mathbf{R}_{cm}(0))^2 \rangle = \sum_{\alpha=x,y,z} \langle (X_{0\alpha}(t) - X_{0\alpha}(0))^2 \rangle = \frac{6k_B T}{N\zeta} t, \quad (4.27)$$

onde o termo  $\frac{6k_B T}{N\zeta}$  representa o coeficiente de difusão.

### 4.3 Deslocamento de uma cadeia sob ação de uma força externa

Anteriormente discorremos sobre o deslocamento médio do polímero através do cálculo do deslocamento médio sobre todos os monômeros. Agora obteremos o deslocamento médio por método analítico. Para tal, adicionamos uma força externa agindo sobre cada monômero, através de um campo externo por exemplo, na equação de Langevin (4.8)[1][11]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_n(t) + \frac{1}{\tau_0} \sum_{m=1}^{N_{Tot}} \mathbf{A}_{nm} \mathbf{R}_m(t) = \frac{1}{\zeta} f_n(t) + \frac{1}{\zeta} \mathbf{F}_n^{ext}(t). \quad (4.28)$$

A solução da equação (4.28) pode ser escrita como

$$\mathbf{R}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \exp\left[-\frac{1}{\tau_0}(t-t')\mathbf{A}_{nm}\right] \left[ \frac{1}{\zeta} f_n(t') + \frac{1}{\zeta} \mathbf{F}_n^{ext}(t') \right]. \quad (4.29)$$

Essa solução é verificada ao diferenciar o lado direito com respeito a  $t$ . Lembrando que  $\mathbf{A}_{nm}$  é a matriz de conectividade em GGS. Agora, tirando a média nessa equação sobre os componentes de ruídos térmicos  $f_n(t)$ , para isso usamos a relação  $\langle f_n(t) \rangle = 0$  a Eq.(4.29) se torna:

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt' \exp\left[-\frac{1}{\tau_0}(t-t')\mathbf{A}_{nm}\right] \left[ \frac{1}{\zeta} \mathbf{F}_n^{ext}(t') \right]. \quad (4.30)$$

Tomando o caso particular em que da força externa constante é ligada no tempo  $t = 0$  e age somente em um monômero particular, dito  $l$ , ao longo da direção  $y$ , temos:

$$\mathbf{F}_m^{ext}(t) = \delta_{lm} F_0^{ext} \theta(t) \cdot \mathbf{e}_y. \quad (4.31)$$

Para esse tipo de força externa, Eq.(4.30) se simplifica para:

$$\langle \mathbf{Y}_n(t) \rangle = \frac{1}{\zeta} F_0^{ext} \int_{-\infty}^t dt' \exp\left(-\frac{(t-t')\mathbf{A}_{ll}}{\tau_0}\right). \quad (4.32)$$

Note que  $\langle \mathbf{Y}_n(t) \rangle$  continua dependendo das posições das contas nas GGS; em outras palavras do índice  $l$ . Como consequência, mesmo para uma força externa dessa simplicidade nos precisamos de ambos autovalores e autofunções da matriz de conectividade  $\mathbf{A}_{nm}$  de GGS para obtenção do deslocamento médio da  $n$ -ésima conta em GGS. A necessidade de determinar as autofunções pode ser superada por uma segunda média sobre todos os monômeros nas GGS[1].

$$\begin{aligned}
\langle\langle \mathbf{Y}(t) \rangle\rangle &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle \mathbf{Y}_n(t) \rangle \\
&= \frac{F_0^{ext}}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{Tr} \left[ \exp \left( -\frac{(t-t')\mathbf{A}_{ll}}{\tau_0} \right) \right] \\
&= \frac{F_0^{ext}}{N\zeta} \int_0^t dt' \exp \left[ -\frac{(t-t')\lambda_k}{\tau_0} \right],
\end{aligned} \tag{4.33}$$

onde  $\mathbf{Tr}(\mathbf{X})$  denota o traço da matriz  $\mathbf{X}$ . Na Eq.(4.33) foi usado o fato do traço ser invariante sob transformações cíclicas. Integrando essa equação, sabendo que apenas  $\lambda_1$  some,  $\lambda_1 = 0$ , obtemos:

$$\begin{aligned}
\langle\langle \mathbf{Y}(t) \rangle\rangle &= \frac{F_0^{ext}}{N\zeta} t + \frac{F_0^{ext}}{N\zeta} \tau_0 \sum_{k=2}^N \frac{1 - \exp \left[ -\frac{t\lambda_k}{\tau_0} \right]}{\lambda_k} \\
&= \frac{F_0^{ext}}{N\zeta} t + \frac{F_0^{ext}}{N\zeta} \sum_{k=2}^N \tau_k \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau_k} \right) \right].
\end{aligned} \tag{4.34}$$

Observe que a expressão final envolve somente os autovalores da matriz  $\mathbf{A}_{mn}$ . Na Eq.(4.34) o movimento do centro de massa se separa automaticamente do resto. O comportamento para tempos muito pequenos e tempos muito grandes pode ser observado pelo primeiro termo da Eq.(4.34). No limite de tempos curtos, temos o comportamento  $\langle\langle \mathbf{Y}(t) \rangle\rangle = \frac{F_0^{ext}}{\zeta} t$ , e para tempos muito longos a equação se torna  $\langle\langle \mathbf{Y}(t) \rangle\rangle = \frac{F_0^{ext}}{N\tau_{ot}\zeta} t$ . Esse comportamento é esperado: para tempos muito curtos apenas uma conta esta se movendo, e para tempos muito longos toda estrutura esta se movendo em conjunto o que increse a fricção de  $\zeta$  para  $N\zeta$ .

Essas são características bem gerais, o que torna claro a estrutura sob investigação é revelada somente no regime de tempo intermediário; Nele de fato o comportamento depende dos autovalores, e portanto da estrutura matricial  $\mathbf{A}$ [1, 11]. Utilizaremos o resultado da evolução temporal dessa equação para comparação com os resultados das simulações, uma vez que o deslocamento pode ser medido diretamente quando se conhece as posições dos monômeros.

# Método de Monte Carlo

Monte Carlo é um nome genérico para métodos que usam técnicas de amostragem para obter as propriedades médias. Ou seja, se há interesse nas propriedades médias entre estados de um sistema em equilíbrio a ordem temporal em que os eventos são gerados não possui grande relevância. Dessa forma a média de um conjunto de eventos em equilíbrio é a mesma se os eventos estão ordenados ou não[16].

## 5.1 Conceitos de mecânica estatística

Um dos problemas fundamentais da mecânica estatística é calcular o valor médio de uma quantidade de interesse de um sistema em equilíbrio a uma temperatura  $T$ [8], onde tudo que se sabe é que o sistema a temperatura  $T$  passará por uma sucessão de estados tal que em qualquer momento particular a probabilidade dele ocupar o estado  $i$  com energia  $E_i$  é dado pela formula de Boltzmann

$$P(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}, \quad \text{com} \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad (5.1)$$

onde  $\beta = 1/K_B T$  e  $K_B$  é a constante de Boltzmann. O valor médio de uma quantidade  $X$  que toma o valor  $X_i$  no  $i$ -ésimo estado é

$$\langle X \rangle = \sum_i X_i P(E_i). \quad (5.2)$$

Difícilmente é possível calcular essa soma de forma exata. Normalmente utilizam-se cálculos numéricos como alternativa, ainda assim não se pode simplesmente evoluir a soma diretamente sobre os estados porque o número de estados é muito grande. Em vez disso escolhermos um conjunto de termos da soma aleatoriamente e adicionamos a soma. Então, ao invés de somar sobre todos os estados do sistema, escolhemos  $N$  estados aleatoriamente e então calculamos[8].

$$\langle X \rangle \approx \frac{\sum_{k=1}^N X_k P(E_k)}{\sum_{k=1}^N P(E_k)}. \quad (5.3)$$

Lembrando que a soma sobre todos os estados deve ser igual a 1 por definição, dito isso o fator no denominador na Eq. 5.3 surge para normalizar a média ponderada corretamente.

## 5.2 Métodos de amostragem

No entanto, somente essa equação possui um problema. A probabilidade de Boltzmann é exponencialmente menor para qualquer estado com energia  $E_i \gg K_B T$ , que são a maioria dos estados na maior parte dos casos. Para contornar esse problema existem duas técnicas mais comuns. A primeira técnica é **Amostragem de importância** que consiste em escolher as amostras aleatórias de uma distribuição não uniforme. Considerando que apenas uma parte pequena dos termos da soma contribui significativamente escolhemos nossa distribuição não uniforme de amostras focando precisamente nesse pequeno grupo negligenciando o restante. Para mais detalhes o leitor pode consultar a Ref. [8].

A outra técnica é chamada de **Simulação de Monte Carlo** que consiste em analisar o sistema físico, no mundo real, que está sendo estudado, e de alguma forma, modelar esse processo. O sistema no mundo real passa através de uma sucessão de processos com probabilidades  $P(E_i)$ , e a média de  $X$  é a média dos valores nos estados que o sistema passou. Se o cálculo de Monte Carlo for feito de acordo com as medidas do sistema real nos estaremos, em efeito, simulando o processo: escolhendo um conjunto de passos que o sistema certamente atravessa e calculando a média de  $X$  nesses estados. Como nosso cálculo é uma imitação do mundo real não será surpresa se obtermos o valor médio correto para a quantidade de interesse [8].

## 5.3 Cadeia de Markov

Contudo não é simples obter estados com probabilidade definida  $P(E_i)$ . Temos uma fórmula para  $P(E_i)$  na Eq. 5.1, porém ela inclui a função de partição  $Z$ , que é definida como a soma sobre os estados. Em princípio não se sabe o valor de  $Z$  e ele não é fácil de se calcular. Existe uma forma de calcular os estados  $X_i$  de probabilidade  $P(E_i)$ . É possível gerar estados ligados, se eles forem gerados um após o outro em sequência. Considerando um estado  $X_i$ , no próximo estado, em vez de escolher aleatoriamente um novo estado do espaço de fase (todo conjunto de possíveis estados), fazemos uma pequena mudança no estado  $X_i$ , então criamos um novo estado. Dessa forma geramos uma cadeia de estados chamada de **Cadeia de Markov** que permite escolher um conjunto de estados para a soma 5.3, veja a Ref. [8].

A escolha do novo estado é determinada probabilisticamente por um grupo de *probabilidades de transição*  $T_{ij}$  que dizem a probabilidade de transição de um estado  $i$  para o outro  $j$ . Assim, se escolhermos  $T_{ij}$  de forma correta para todos  $i$  e  $j$ , poderemos construir a probabilidade de visitar qualquer estado e quaisquer passos da cadeia de Markov é a probabilidade de Boltzmann  $P(E_i)$ , então quando tomamos passos suficientes para gerar a cadeia inteira o conjunto completo de estados que atravessamos é uma amostra da nossa distribuição de Boltzmann. Agora só precisamos é medir a quantidade  $X$  de interesse em cada estado atravessado e tirar a média Eq. 5.3, veja a Ref. [8].

O segredo do método da cadeia de Markov é escolher um raio de possibilidades que permitam  $i$  ir para  $j$  e  $j$  voltar para  $i$ . Satisfazendo as condições:

$$\begin{aligned}
(i) \quad & \sum_j T_{ij} = 1, \\
(ii) \quad & \frac{T_{ij}}{T_{ji}} = \frac{P(E_i)}{P(E_j)} = \frac{e^{-\beta E_i} / \mathbf{Z}}{e^{-\beta E_j} / \mathbf{Z}} = e^{-\beta(E_j - E_i)}.
\end{aligned} \tag{5.4}$$

Assim a probabilidade de estar no estado  $j$  no próximo passo é a soma das probabilidades de chegar lá vindo de qualquer outro possível estado  $i$  (dentro do raio de possibilidades):

$$\sum_i T_{ij} P(E_i) = \sum_i P(E_j) = P(E_j) \sum_i T_{ji} = P(E_j) \tag{5.5}$$

Logo se possuímos a probabilidade correta de estar em um estado, então temos a probabilidade correta do próximo estado também, e de cada estado subsequente. Então se começarmos o sistema de uma configuração aleatória e evoluir a cadeia de Markov por passos o bastante, a distribuição sobre os estados convergirá para distribuição de Boltzmann[8].

Os métodos de Monte Carlo podem ser classificados como estáticos, quasi-estáticos, ou dinâmicos. Métodos estáticos são aqueles que geram uma sequência de configurações estatisticamente independentes de uma distribuição de probabilidade desejada  $\epsilon$ . Métodos quasi-estáticos são aqueles que geram uma sequência de lotes de configurações estatisticamente independentes de uma distribuição de probabilidade desejada  $\epsilon$ ; as correlações dentro dos lotes são muitas vezes difíceis de descrever. Os métodos dinâmicos são aqueles que geram uma sequência de configurações correlacionadas de algum processo possuindo a distribuição de probabilidade desejada  $\epsilon$ , assim como suas distribuições de equilíbrio únicas [6, 8, 16].

# Metodologia

## 6.1 Modelo Computacional de Vínculos Flutuantes

Para simular uma estrutura de cadeia unidimensional ideal nos usamos um Método de Monte Carlo (MC). Cada cadeia polimérica consiste de  $N$  monômeros (contas), o número permanece constante durante as simulações. Note que em simulações de MC um monômero sempre é representado por um segmento de Kuhn [7, 9]. Deixamos a cadeia se mover em uma matriz de armadilhas, veja Figura (6.1). Cada armadilha provê uma força de adsorção  $\delta$ , e a distância entre duas armadilhas vizinhas é  $\xi$ . Neste trabalho não foi adicionado nenhum meio para influenciar o movimento dos monômeros, cada monômero se desloca praticamente como uma partícula livre em uma caminhada aleatória sendo limitado apenas pelas suas ligações. Na Figura (6.1) nos esboçamos uma cadeia de comprimento  $N = 8$ , com distância entre armadilhas  $\xi = 2$ . A posição dos monômeros nessa estrutura unidimensional esta na direção da seta  $x$ . O eixo  $N$  é simplesmente para mapeamento do números dos monômeros.

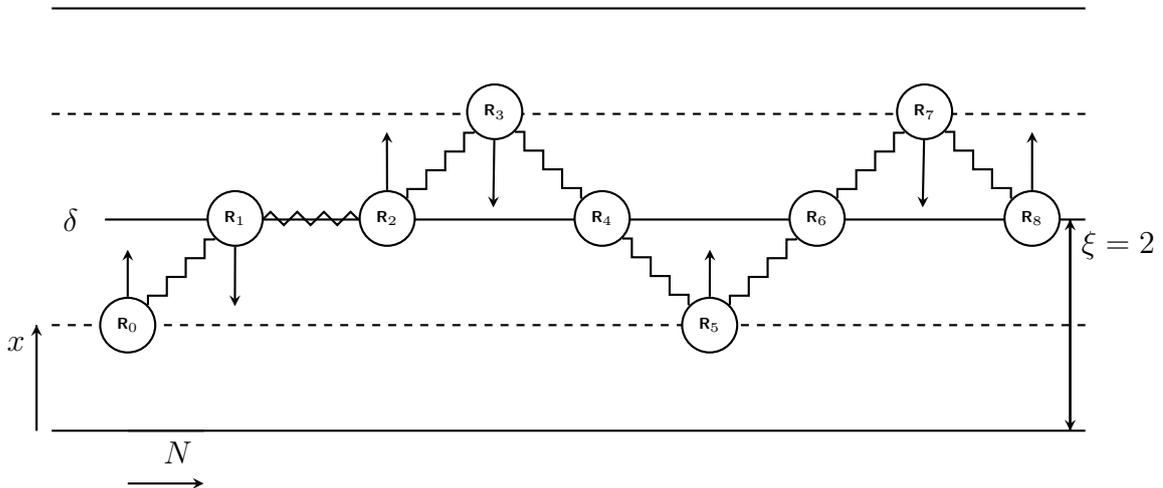


Figura 6.1: Diagrama do Modelo

A dinâmica é realizada por movimentos locais e pode ser resumida nos seguintes passos:

*Passo 1:* Um monômero é escolhido aleatoriamente e tenta também aleatoriamente um passo para a posição vizinha mais próxima.

*Passo 2:* O movimento é rejeitado se a distância para o próximo vizinho, ou vizinhos,

não for 0 ou 1. Portanto, os vínculos entre os monômeros podem flutuar entre 0 e 1, o que dá nome ao modelo de vínculos flutuantes (BFM). Isso é necessário para permitir que os pontos da cadeia sejam localizados em um único degral. Na figura 6.1 pequenas setas indicam possíveis (permitidos) passos para o monômero. Nela observamos que apenas os movimentos que não quebrem o polímero são permitidos, caso as contas tente se mover em outra direção que não as das setas ou caso a topologia não permita movimento, como as contas  $R_4$  e  $R_6$ , mesmo que sejam escolhidas elas não se moverão.

*Passo 3:* Se o monômero selecionado aleatoriamente está localizado em uma armadilha, o movimento é aceito quando o monômero supera uma probabilidade de escape:  $p_1 = \exp(-\delta)$ . Em outras palavras será feito uma jogada aleatória  $p_I$  caso o resultado supere  $p_I > p_1$  o polímero pode se movimentar.

*Passo 4:* No caso de um campo externo de arraste um monômero pode se mover contra o campo com a probabilidade:  $p_2 = \exp(-u)$  caso a jogada aleatória supere o valor da probabilidade do campo.

Na Figura 6.2 ilustramos todos esses passos de uma maneira mais detalhada. Vale a pena lembrar que um único passo de Monte Carlo corresponde a uma tentativa por monômero em media ( $N$  tentativas de se mover por cadeia), ou seja em um polímero de  $N = 100$  a escolha aleatória ocorrerá 100 vezes. Mesmo que uma tentativa não gere movimento ela é contabilizada. Por simplicidade, nos consideramos  $k_B T = 1$ .

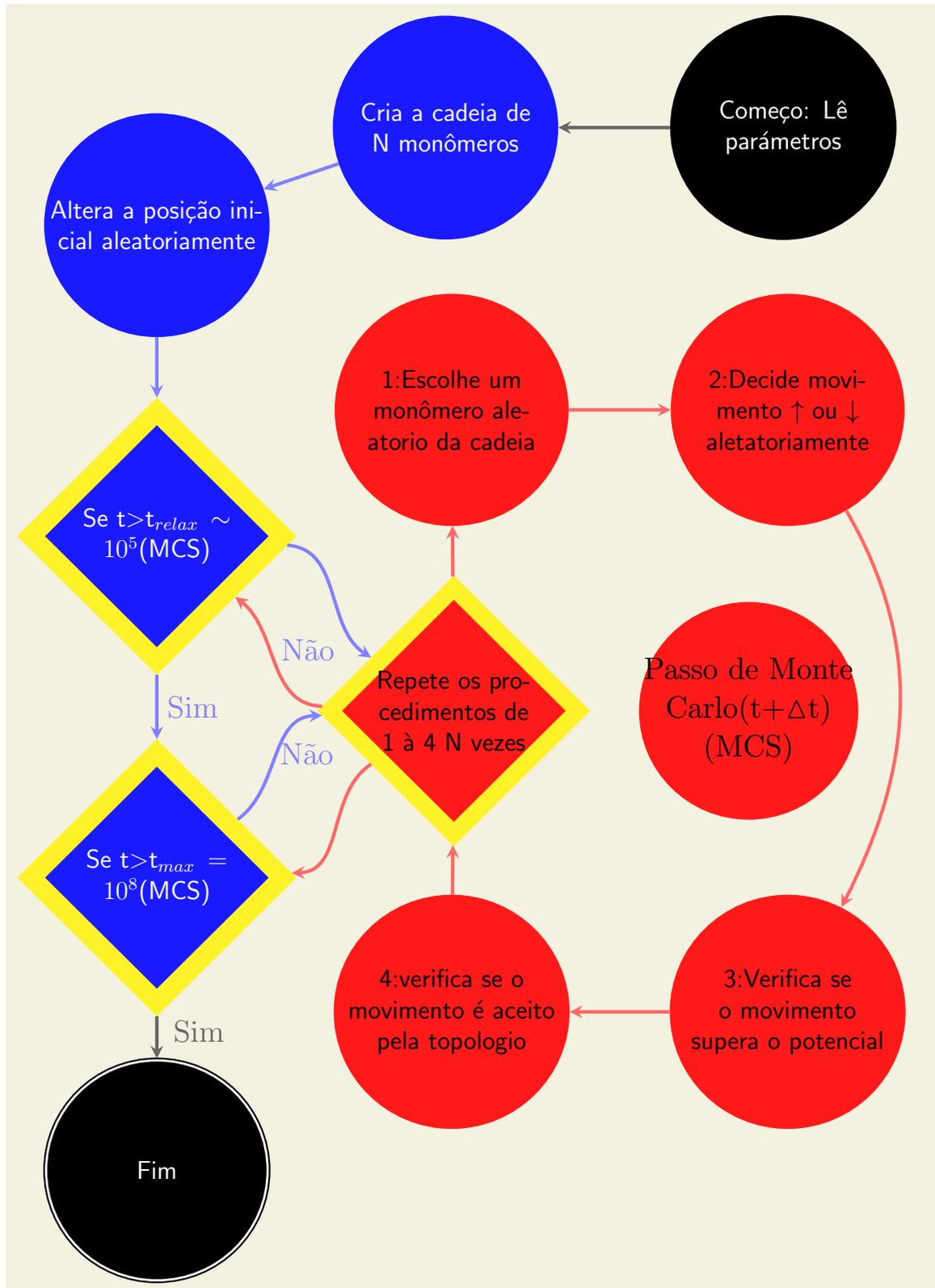
Para obter uma configuração inicial uma cadeia de  $N$  monômeros é criada com uma configuração aleatória na ausência de qualquer campo externo. Após isso, ao preservar as restrições de vínculo, ativamos as interações ( $\delta$  e  $u$ ) e permitimos que a cadeia se mova nas matrizes de armadilhas periódicas. A cadeia é relaxada durante um período de  $10^6$  MCS, antes de começarmos a coletar dados. As conformações são guardadas a cada  $10^3$  MCS gerando uma conformação, e a simulação dura o tempo de  $10^8$  MCS. A análise de dados é feita nas conformações guardadas. De cada configuração são feitas as médias e médias quadráticas: dos deslocamentos, do deslocamento do centro de massa, dos cinco monômeros internos, e de ponta a ponta. Foram feitos cálculos para  $N = 100, 500$  e  $1000$  monômeros.

## 6.2 Tratamento de dados

Como foi dito anteriormente as conformações são salvas a cada  $10^3$  MCS. Para melhorar a estatística e à eficiência das conformações na geração das medidas utilizamos de dois recursos: Cada medida é formada pela média de 100 simulações individuais, e durante a leitura das conformações repetimos algumas conformações da medida anterior na medida seguinte.

O primeiro recurso é simples de se entender, a geração de mais pontos para a soma da Eq. 5.3 melhora diretamente a precisão da média. Então para cada configuração de força de adsorção  $\delta$ , e de distância das armadilhas  $\xi$ , foram feitas 100 simulações.

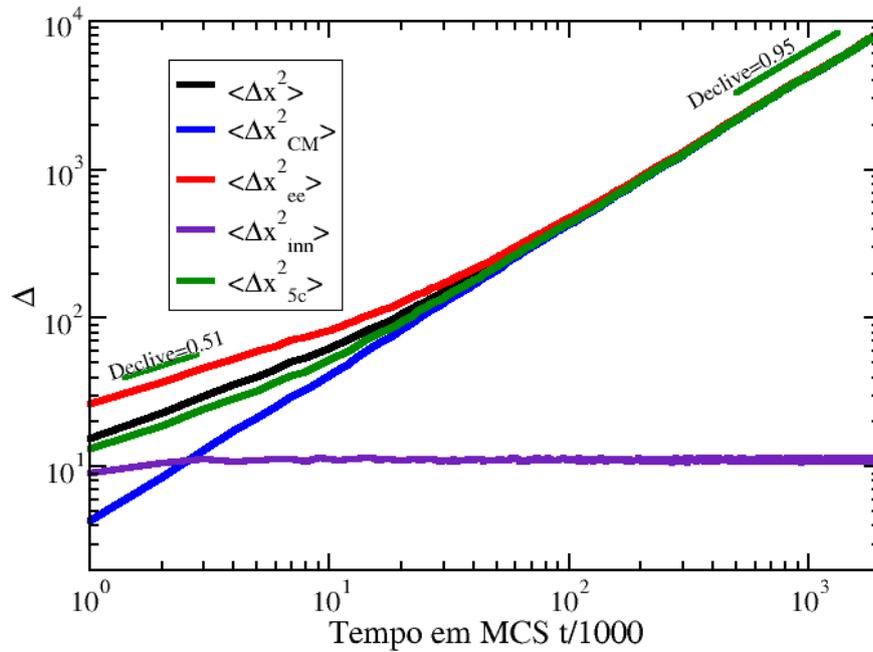
Figura 6.2: Esquema do algoritmo para simulação



Como é preciso um conjunto suficientemente grande de pontos para se fazer uma média usaremos também o segundo recurso. Durante a leitura do arquivo de dados, separamos os dados em grupos menores e tiramos medias sobre eles gerando uma medida. No grupo seguinte adicionamos algumas conformações do grupo anterior, o que gera duas consequências. A primeira consequência depende do tamanho do grupo selecionado. Se o grupo for muito grande o número de medidas é reduzido, ao mesmo passo o tempo de simulação é reduzido. Se o grupo for muito pequeno se ganha muitas medidas e tempo de simulação mais surge o ruído aleatório (ou ruído térmico). A segunda consequência depende do número de conformações repetidas, o excesso de repetições causa correlação entre as medidas, tornando a transição entre as medidas menos expressiva. No entanto como as amostras são aleatórias não é possível afirmar que uma conformação é obrigatoriamente de um grupo específico, o que permite essa abordagem se feita com cautela. Essa leitura é feita em cada simulação individual. Em seguida é feita uma segunda média entre as medidas das 100 simulações para adquirir a medida final dos pontos.

# Resultados

## 7.1 Simulação de uma cadeia linear livre



**Figura 7.1:** Os deslocamentos quadráticos médios para uma caminhada aleatória. O comprimento da cadeia é  $N = 100$  e para o calculo desses pontos foram tomadas 100 simulações independentes.

Nesta seção comparemos os resultados das simulações com resultados já conhecidos na literatura. Escolhemos de fazer essa comparação para polímeros relativamente pequenos,  $N = 100$  monômeros, e para  $S = 100$  conformações diferentes. O gráfico 7.1 acima apresenta os valores das médias quadráticas do deslocamento  $\langle x^2 \rangle$  (DQM), deslocamento do centro de massa  $\langle x_{CM}^2 \rangle$  (DQMCM), deslocamento de ponta-a-ponta  $\langle x_{ee}^2 \rangle$  (DQMPP), deslocamento dos 5 monômeros centrais menos o centro de massa  $\langle x_{inn}^2 \rangle$  (DQMINN), e deslocamento dos 5 monômeros centrais  $\langle x_{5c}^2 \rangle$  (DQM5C). Os resultados no gráfico 7.1 podem ser comparados qualitativamente com os resultados do artigo de Carmesin and Kremer[9]. Observamos que o modelo reproduz o deslocamento de um polímero linear, tal qual a previsão da teoria para o modelo de Rouse. Onde vemos:

$$\left. \begin{aligned} \langle \Delta x_{inn}^2 \rangle \propto \langle \Delta x_{5c}^2 \rangle \propto t^{0.5} \\ \langle \Delta x_{CM}^2 \rangle \propto t \end{aligned} \right\} t < \tau_0 \quad (7.1)$$

$$\left. \begin{aligned} \langle \Delta x_{5c}^2 \rangle \propto \langle \Delta x_{CM}^2 \rangle \propto t \\ \langle \Delta x_{inn}^2 \rangle \propto Const \end{aligned} \right\} t > \tau_0$$

onde  $\tau_0$  é o tempo de relaxação do modelo de Rouse. No gráfico 7.1 pode aparentar que o deslocamento dos 5 monômeros centrais  $\langle x_{5c}^2 \rangle$  e o deslocamento dos 5 monômeros centrais menos o centro de massa não possuem a mesma origem, no entanto é preciso lembrar que antes de começarmos a salvar as conformações deixamos o polímero relaxar pelo tempo de  $10^6$  MCS.

## 7.2 Simulações introduzindo armadilhas

**Tabela 7.1:** Tabela das configurações de armadilhas utilizadas nas simulações:  $\xi$  é a distância entre armadilhas;  $\delta$  é a intensidade de adsorção da armadilha;  $\epsilon$  é o potencial gerado.

| $\xi \setminus \delta$ | 0.2               | 0.4              | 0.6              | 0.8               | 1.0             |
|------------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| 4                      | $\epsilon = 0.8$  | $\epsilon = 1.6$ | $\epsilon = 2.4$ | $\epsilon = 3.2$  | $\epsilon = 4$  |
| 8                      | $\epsilon = 1.6$  | $\epsilon = 3.2$ | $\epsilon = 4.8$ | $\epsilon = 6.4$  | $\epsilon = 8$  |
| 16                     | $\epsilon = 3.2$  | $\epsilon = 6.4$ | $\epsilon = 9.6$ | $\epsilon = 12.8$ | $\epsilon = 16$ |
| 32                     | $\epsilon = 6.4$  | -                | -                | -                 | -               |
| 64                     | $\epsilon = 12.8$ | -                | -                | -                 | -               |

Na tabela 7.1 estão as configurações de armadilhas e forças de adsorção utilizadas nas simulações  $\epsilon = \xi \cdot \delta$ . Na primeira coluna da tabela estão os valores da distância entre as armadilhas,  $\xi$ , na primeira linha estão os valores da força de adsorção de cada armadilha,  $\delta$ . Os valores na tabela representam respectivamente o potencial sentido por cada polímero inserido na configuração. Não foram feitas simulações para as configurações onde o valor do potencial não aparecem, devido ao fato que o valor desse potencial é muito grande. Para esses valores o polímero praticamente não se movimenta: ele praticamente ficará preso em uma das armadilhas.

O produto entre  $\xi$  e  $\delta$  formam o potencial que o polímero é sujeito durante as simulações. A primeira contribuição no potencial é gerado pela construção espacial do passo de cada monômero no modelo. A segunda contribuição no potencial é devida a intensidade de adsorção das armadilhas.

Na tabela 7.2 temos nas três colunas a esquerda o número de contos (monômeros) das simulações, a distância entre armadilhas  $\xi$ , a intensidade de adsorção das armadilhas  $\delta$ . Nas três colunas restantes temos os valores referentes ao raio de giração, a média de contos presas em armadilhas durante toda simulação e armadilhas distintas visitadas durante o

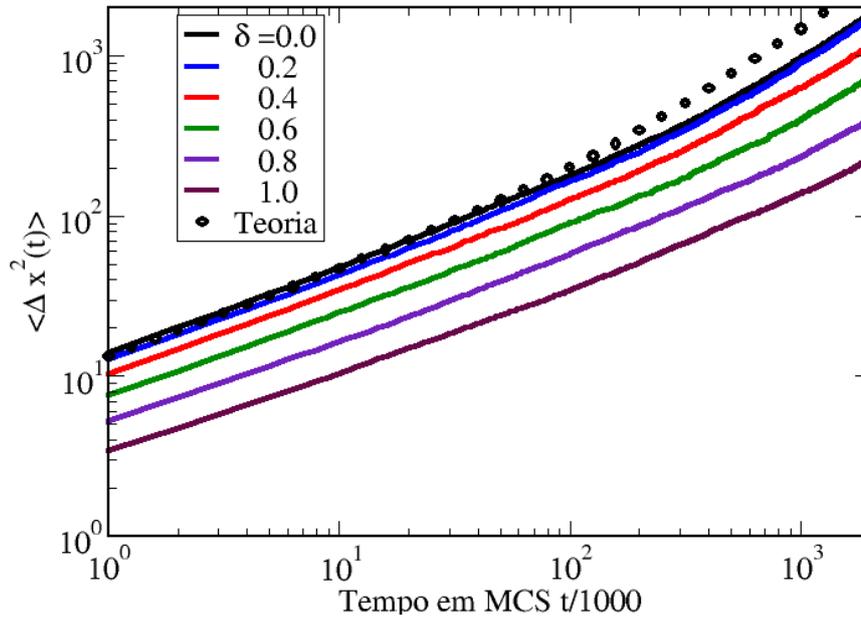
**Tabela 7.2:** Tabela do raio giração ( $R_g^2$ ), contas em armadilhas e armadilhas visitadas;  $N = 500$ .

| $N$ | $\xi$ | $\delta$ | $R_g^2$ | Contas em armadilhas | Armadilhas visitadas |
|-----|-------|----------|---------|----------------------|----------------------|
| 500 | 4     | 0.0      | 54,29   | 124,98               | 7,230                |
|     |       | 0.2      | 53,03   | 155,25               | 7,140                |
|     |       | 0.4      | 48,12   | 189,11               | 6,830                |
|     |       | 0.6      | 40,31   | 224,70               | 6,250                |
|     |       | 0.8      | 30,76   | 259,74               | 5,540                |
|     |       | 1.0      | 23,66   | 292,26               | 4,840                |
|     | 8     | 0.2      | 49,48   | 112,41               | 3,440                |
|     |       | 0.4      | 26,4    | 176,94               | 2,600                |
|     |       | 0.6      | 12,45   | 233,20               | 1,850                |
|     |       | 0.8      | 4,71    | 275,70               | 1,340                |
|     |       | 1.0      | 2,37    | 307,96               | 1,140                |
|     | 16    | 0.2      | 24,26   | 107,77               | 1,390                |
|     |       | 0.4      | 3,81    | 186,04               | 1,030                |
|     |       | 0.6      | 1,15    | 238,65               | 1,001                |
|     |       | 0.8      | 1,30    | 277,60               | 1,010                |
|     |       | 1.0      | 1,79    | 308,30               | 1,020                |

deslocamento do polímero. Observamos que para valor altos de  $\xi$ , que corresponde aos valores altos para  $\epsilon = \xi \cdot \delta$ , o número de armadilhas visitadas é praticamente igual a 1 para qualquer  $\delta$ .

Para os valores da primeira linha na tabela 7.2, com  $\delta = 0.0$ , simulamos o polímero livre. Ainda assim, adicionamos armadilhas sem força de adsorção apenas para contagem dos valores de contas em armadilhas e na configuração de  $\xi = 4$  por quantas armadilhas passaria um polímero livre. Observamos que praticamente um quarto dos monômeros do polímero fica distribuído entre 7 armadilhas o que dá 17,85 contas por armadilha. Entre duas armadilhas existem três degraus, então temos 18 passos, e adicionando 3 degraus, pois alguns monômeros podem ficar antes e depois da primeira e da última armadilha temos que para 21 degraus distribuindo os 375 monômeros restantes nesses degraus conseguimos 17,85 monômeros por degrau para um polímero livre.

No gráfico 7.2 do DQM conforme a força de adsorção aumenta o deslocamento diminui, isso ocorre porque conforme a intensidade da armadilha aumenta a probabilidade de um monômero de passagem ficar grudado cresce e esse comportamento é agravado quanto mais intensa força de adsorção das armadilhas, pois quando a intensidade é muito grande os monômeros que ficam presos acabam puxando os monômeros livres para as armadilhas. Como podemos observar na linha azul da figura 7.2 o deslocamento do PL é quase idêntico ao de um polímero livre. Enquanto na mesma figura a linha marrom para a intensidade 1.0 tem seu deslocamento bastante reduzido. Nesta figura plotamos com círculos os resultados teóricos obtidos quando implementamos o método de modos

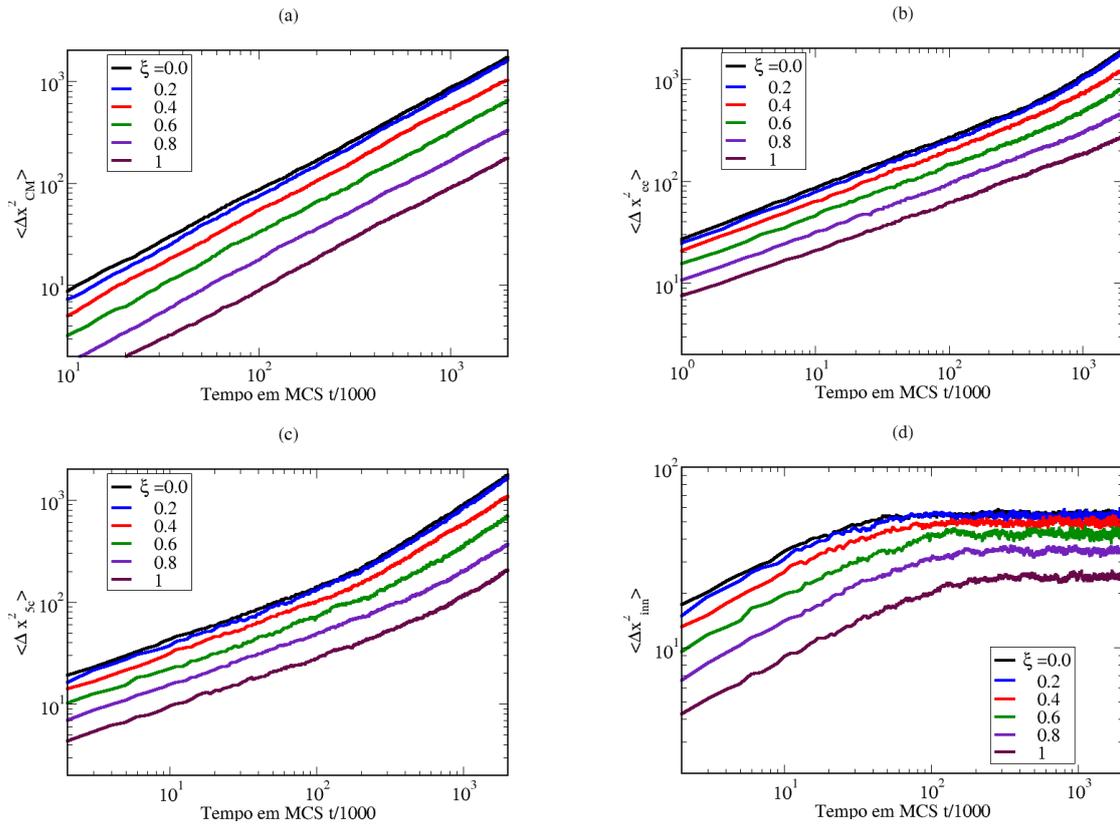


**Figura 7.2:** O deslocamento quadrático médio variando  $\delta$  da difusão de um PL com  $N = 500$  e  $\xi = 4$ .

normais através da Eq. (4.34). Podemos observar que os valores teóricos acompanham qualitativamente os resultados computacionais. Para os polímeros livres (sem armadilhas) teóricos e computacionais observamos o comportamento bem estabelecido na literatura: uma lei de potência com expoente 0.5 para tempos curtos e uma difusão normal para tempos maiores que o tempo de Rouse. Para as curvas com  $\delta$  diferente de zero observamos o mesmo comportamento, porém para escala de tempo diferente, sugerindo a existência de uma curva mestre.

Na figura 7.3 plotamos os resultados para DQMCM (a), DQMPP (b), DQM5C (c) e DQMINN (d), variando a intensidade de adsorção das armadilhas  $\delta$ , nos valores de 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0, para um polímero com  $N = 500$  monômeros e distância entre armadilhas  $\xi = 4$ . No gráfico 7.3 (a) para o DQMCM podemos ver com mais clareza que o comportamento do centro de massa é exatamente linear, como prevê a teoria, para todos os valores do tempo. Mesmo com a presença das armadilhas o deslocamento do centro de massa aumenta linearmente em tempo. A única diferença é em relação ao valor numérico: maior o valor da adsorção mais lento será o deslocamento dos monômeros.

O gráfico (b) da figura 7.3 mostra DQMPP onde podemos observar que o tempo de relaxação das pontas é maior comparado ao deslocamento do polímero todo, mostrado na figura anterior, e pode se comparar ao gráfico (c) para o DQM5C. Nele temos o menor tempo de relaxação (ou o tempo de Rouse), que representa o tempo quando o polímero começa a difusão normal. Isso mostra que o movimento das pontas é mais livre tornando a primeira fase mais persistente, enquanto para os monômeros centrais as restrições dos vizinhos aceleram o tempo de relaxação. Na região de tempos curtos temos um comportamento de tipo lei de potência com o expoente igual a 0.5, o mesmo encontrado para o deslocamento médio. Na figura 7.3 (d) temos o DQMINN e imediatamente aparente



**Figura 7.3:** Os deslocamentos para polímeros lineares com  $N = 500$  e  $\xi = 4$  e  $\delta$  variável. Os painéis correspondem aos seguintes deslocamentos: (a) DQMCM, (b) DQMPP, (c) DQM5C e (d) DQMINN.

é o platô na região de tempos maiores que o tempo de Rouse. Isso se deve ao fato que para tempos maiores teremos somente uma difusão normal (linear em tempo). Observamos que o potencial das armadilhas atrasa o regime de difusão normal e, como esperado, diminui o valor numérico do deslocamento.

Os mesmos efeitos são vistos quando aumentamos o número de monômeros em uma cadeia. Se compararmos a transição entre os dois regimes (tempos curtos e tempos grandes) nos gráficos 7.4, 7.5 e 7.6 podemos ver que o tempo de relaxação para  $N = 100$  é menor comparado a  $N = 500$ , gráfico 7.4. Com o uso da tabel 7.3 fica mais facil de entender a sutil ligação entre o raio de giração, o número de monômeros ou armadilhas visitadas e o potencial  $\epsilon$ , que depende de  $\delta$  e  $\xi$ .

No gráfico 7.4 fica mais clara a diferença do tempo de relaxação devido ao aumento no número de monômeros. Notamos que para potenciais baixos,  $\delta \cdot \xi < 3$ , as curvas de deslocamento de diferentes configurações de armadilha praticamente se sobrepõem no gráfico 7.4. Nesse regime a influencia do potencial  $\epsilon = \delta \cdot \xi$  se sobressai a influencia da intensidade de adsorção das armadilhas ou a periodicidade da armadilhas. Podemos ver na tabela 7.2 que o número de contas presas nas armadilhas nessas configurações é bem distinto com 189,11 monômeros para a configuração  $\delta = 4$  e  $\xi = 0.4$ , e 112,41 para a configuração  $\delta = 8$  e  $\xi = 0.2$ . Vemos também que o número de armadilhas visitadas é reduzido a praticamente a metade para cada configuração indo de 6,830 armadilhas na

**Tabela 7.3:** Tabela do raio giração ( $R_g^2$ ), contas em armadilhas e armadilhas visitadas;  $N = 100$ , e  $N = 1000$ . Esses valores explicam os gráficos 7.4, 7.5 e 7.6.

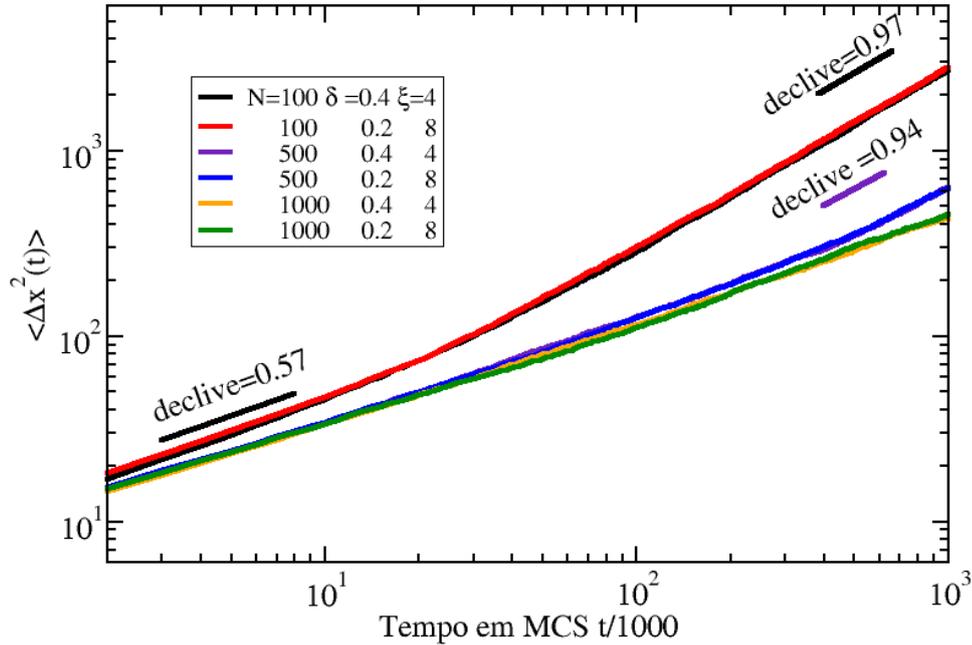
| $N$  | $\xi$ | $\delta$ | $R_g^2$ | Contas em armadilhas | Armadilhas visitadas |
|------|-------|----------|---------|----------------------|----------------------|
| 100  | 4     | 0.0      | 11.12   | 24.99                | 3.250                |
|      |       | 0.2      | 10.89   | 30.99                | 3.230                |
|      |       | 0.4      | 9.78    | 37.75                | 3.080                |
|      | 8     | 0.2      | 9.81    | 22.13                | 1.590                |
|      | 16    |          | 7.63    | 19.59                | 1.030                |
|      | 32    |          | 7.50    | 17.95                | 0.900                |
|      | 64    |          | 8.03    | 15.41                | 0.773                |
| 1000 | 4     | 0.4      | 96.71   | 378.33               | 9.590                |
|      | 8     | 0.2      | 94.30   | 225.29               | 4.790                |
|      |       | 0.4      | 46.68   | 355.36               | 3.490                |
|      | 16    | 0.2      | 56.50   | 216.14               | 1.910                |

primeira configuração para 3, 440 na segunda.

Isso aponta que para um potencial baixo a distância curta entre armadilhas acaba criando uma espécie de escada puxando os monômeros de uma armadilha para a próxima, no entanto para armadilhas mais distantes as extremidades do polímero ficam presas nas armadilhas de baixa intensidade reduzindo, mas não parando, o deslocamento fazendo as configurações distintas possuírem os mesmos deslocamentos médios quadráticos.

Para potenciais intermediários  $\epsilon \approx 3$ , no nosso caso escolhemos  $\epsilon = 3.2$  (veja a figura 7.5), para tempos curtos a distância entre as armadilhas acaba influenciando significativamente o deslocamento. As armadilhas mais distantes acabam permitindo que o polímero se desloque ligeiramente mais no início da simulação o que aparentemente dá uma leve vantagem no deslocamento. O número de monômeros presos em uma armadilha e o número de armadilhas visitadas diferem muito entre cada configuração sendo os valores 259, 74 e 5, 540; 176, 94 e 2, 600; 107, 77 e 1, 390 para as configurações  $\xi = 4, \delta = 0.8$ ,  $\xi = 8, \delta = 0.4$  e  $\xi = 16, \delta = 0.2$  respectivamente. Isso indica que para configurações com a intensidade de adsorção das armadilhas elevada transitam de regime mais rapidamente o que inicialmente reduz o deslocamento, porém como todo polímero já está se deslocando com o centro de massa, ele acaba se deslocando mais em um tempo maior de simulação.

No caso de potenciais superiores a 3, gráfico 7.6, mais exato  $\epsilon = 6.4$  ocorre a uma acentuação da diferença entre intensidade de adsorção  $\delta$  e a distância entre armadilhas  $\xi$ . Da tabela 7.2 tomamos os valores de contas em armadilhas e armadilhas visitadas: 275, 70; 1, 390, e 186, 04; 1, 030, para as configurações do gráfico 7.6  $\delta = 0.8; \xi = 8$  e  $\delta = 0.4; \xi = 16$  respectivamente. Os monômeros passam a ficar presos em aproximadamente uma armadilha, as intensidades de adsorção menores permitem que o polímero se movimente mais livremente em tempos curtos, no entanto armadilhas mais próximas reduzem o tempo de relaxação. Assim o deslocamento final é quase o mesmo para os dois casos.

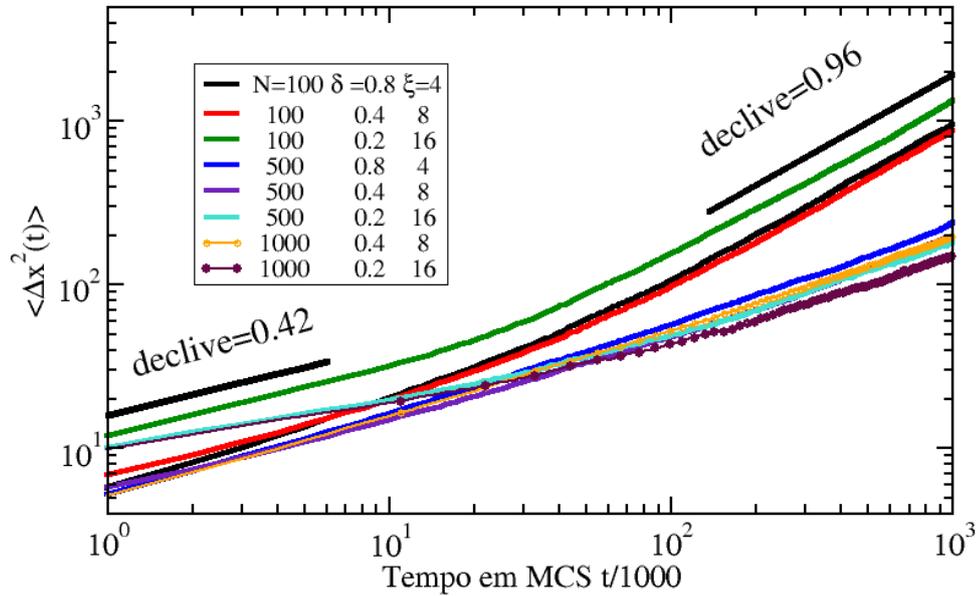


**Figura 7.4:** DQM para diferentes configurações com o mesmo potencial  $\epsilon = 1.6$ .

Observemos que conforme o potencial aumenta o deslocamento final diminui. Inicialmente, gráfico 7.4, o polímero de 100 contas chegava até  $2 \cdot 10^3$  degraus para  $\epsilon = 1.6$ , enquanto no mesmo tempo de simulação para o mesmo polímero sob influencia do potencial  $\epsilon = 6.4$ , gráfico 7.6, não alcança o degrau  $10^2$ . Isso mostra que o potencial tem influencia tanto na forma do deslocamento, quanto no deslocamento final.

Com o intuito de investigar mais profundamente a relação dos três parâmetros, potencial  $\epsilon$ , intensidade de adsorção  $\delta$ , distância entre armadilhas  $\xi$ , e sua participação na dinâmica do polímero adicionamos as simulações das distâncias entre armadilhas com  $\xi = \{32, 64\}$  para  $N = 100$ . Nessas configurações, plotadas na figura 7.7 mantemos a intensidade da força de adsorção constante em  $\delta = 0.2$ , então obtemos novos valores do potencial  $\epsilon = \{6.4, 12.8\}$ . Observamos que apesar dos grandes valores para o potencial o deslocamento final é próximo entre as armadilhas de distância  $\xi = 16, 32, 64$  isso se deve ao fato de para esses três valores de  $\xi$  apenas uma armadilha foi alcançada. Observe também a tabela 7.3 seguindo a sequencia de valores para armadilhas visitadas vemos que para grandes distancias de armadilhas,  $\xi = 16, 32, 64$ , apenas uma armadilha é visitada,  $AV = 1.030, 0.900, 0.773$ .

No gráfico 7.2, variando a força de adsorção  $\delta$ , também aumentamos o potencial, no entanto o comportamento difere. Nesse gráfico notamos que conforme aumentamos o potencial vemos uma redução no deslocamento final do polímero diferente do aumento de potencial criado pela variação na periodicidade onde observamos o mesmo deslocamento. Contudo nesses dois aumentos de potencial podemos observar que o número de armadilhas visitadas cai conforme o potencial aumenta, tabelas 7.2 e 7.3. Em cada caso isso se deve



**Figura 7.5:** DQM para diferentes configurações com o mesmo potencial  $\epsilon = 3, 2$ .

a efeitos diferentes. No caso do gráfico 7.2 o aumento na força de adsorção segura o polímero em menos armadilhas reduzindo o deslocamento e impedindo de alcançar novas armadilhas. No segundo caso, gráfico 7.7, graças a baixa força de adsorção polímero até consegue se locomover, porem as armadilhas estão tão distantes que ele não alcança a seguinte antes do fim do tempo de simulação.

Em conjunto com a cientista da computação Ingrid Nascimento da Costa fizemos um programa *Polyview* na linguagem *Unity* que possibilitou apresentar de forma gráfica o polímero da simulação. Na imagem 7.8 vemos a sequencia de 8 MCS consecutivos da caminhada do nosso polímero de  $N = 100$  monômeros sem armadilhas. No eixo  $y$  temos o deslocamento e no eixo  $x$  a contagem dos monômeros  $X = \{1, 2, \dots, N\}$ . Isso significa que monômeros na mesma linha estão sobrepostos, pois no nosso modelo há interação apenas entre os primeiros vizinhos.

Neste estado do trabalho não foi possível fazer análises comparativas com o experimento de eletroforese.

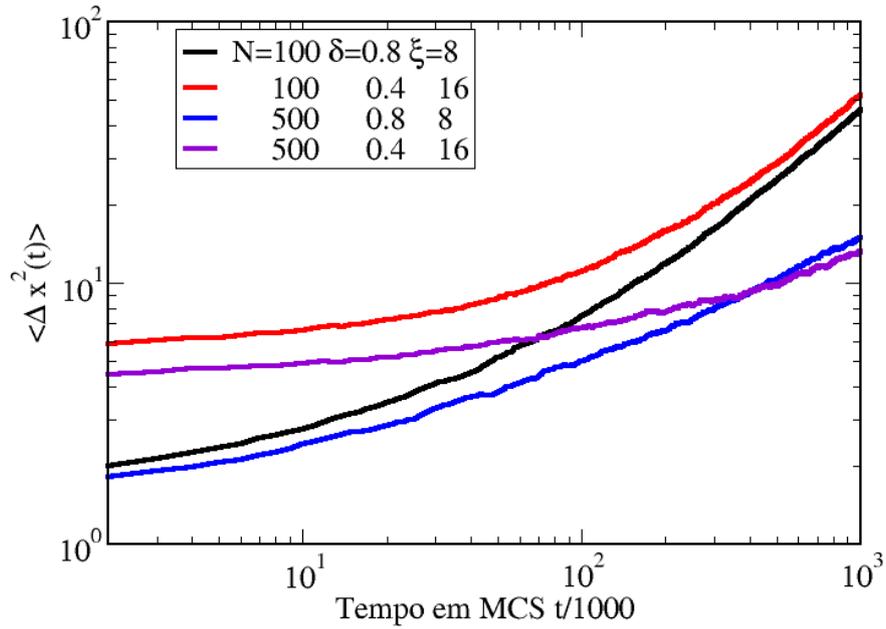


Figura 7.6: DQM para diferentes configurações com o mesmo potencial  $\epsilon = 6, 4$ .

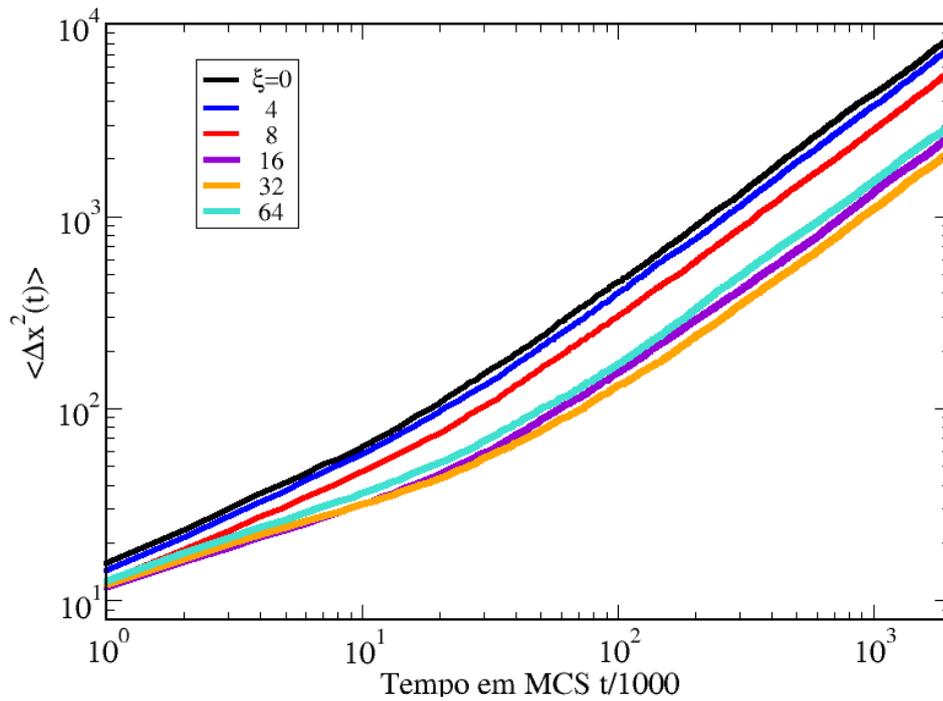
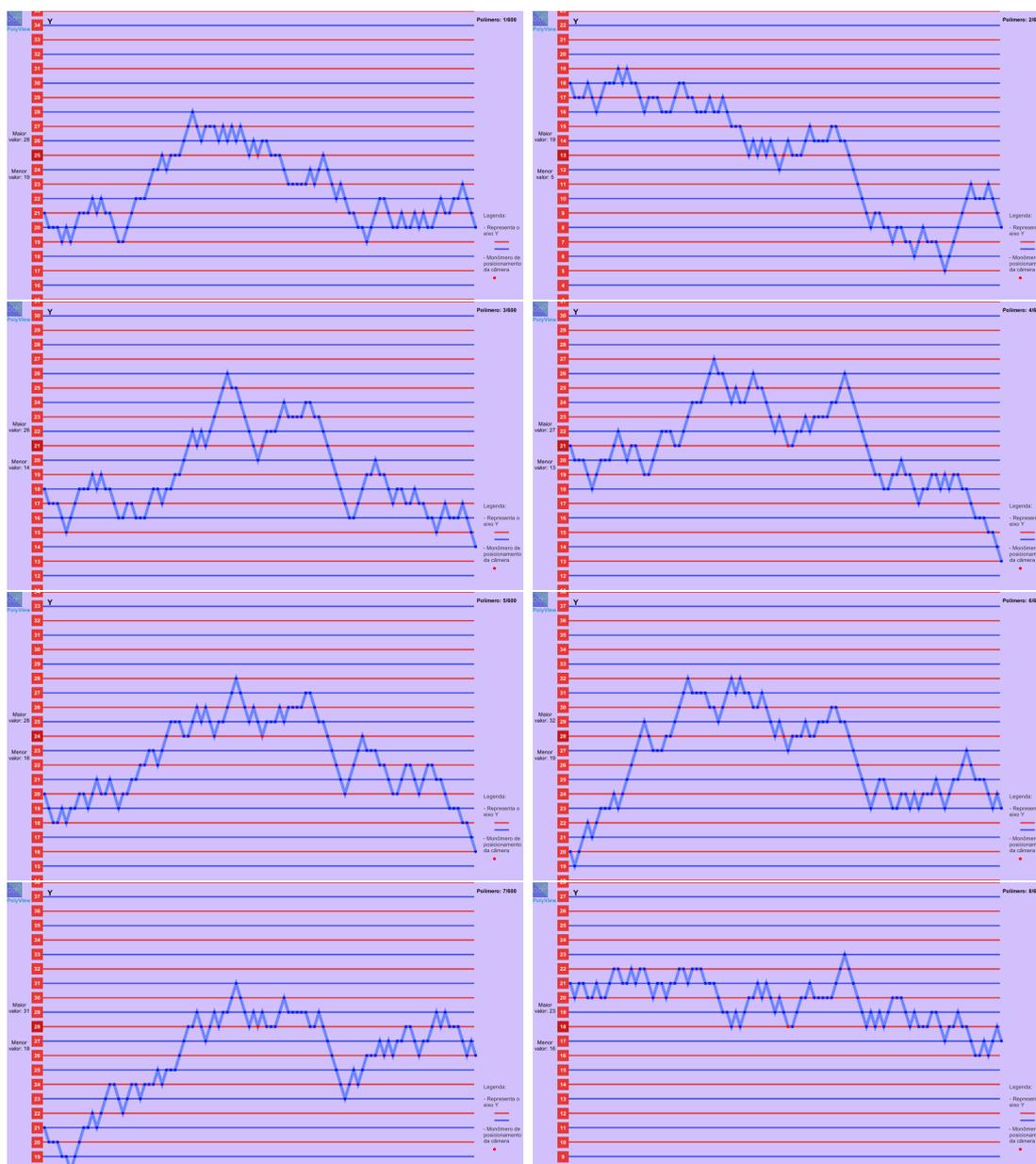


Figura 7.7: Resultados computacionais para o deslocamento quadrático médio variando  $\xi$  da difusão de um PL para  $N = 100$  e  $\delta = 0.2$ .



**Figura 7.8:** Essa sequencia de imagens mostrando o polímero simulado;  $N = 100$ . O tempo entre cada imagem é de um passo MC.

---

# Conclusão

---

O foco do presente trabalho é a simulação computacional fenomenológica de um polímero linear em armadilhas tipo delta. Para tal foi realizado uma breve revisão bibliográfica e um acompanhamento de um experimento de eletroforese no laboratório de fitopatologia da Universidade Federal do Amazonas.

Na revisão bibliográfica procuramos abordar os aspectos gerais do nosso objeto de estudo, procurando esclarecer o que caracteriza um polímero, o que caracteriza um polieletrólito e como são observados os fenômenos inerentes a esses materiais, focando no experimento de eletroforese.

Em seguida, procuramos identificar as ferramentas dentro do campo da física e da matemática utilizamos para descrever a o comportamento dinâmico desses materiais.

Neste trabalho fizemos a simulação da dinâmica de um polímero linear em armadilhas periódicas com o comportamento da função delta de Dirac. Utilizamos o calculo analítico em GCC de um polímero linear para fitar as curvas encontradas na simulação.

Observamos no gráfico 7.1 que as nossas simulações com o modelo BFM representaram o comportamento de um polímero linear padrão. Obedecendo a previsão teórica com um declive de  $\approx 0.5$  para DQM5C em tempo curto e de um declive para DQMCM  $\approx 1$  para tempos longos.

Através da simulações com armadilhas concluímos o aumento da força de adsorção  $\delta$ , reduz o deslocamento e atrasa a mudança de fase do polímero como podemos ver no gráfico 7.2. Também podemos ver esse efeito com o aumento do número de contas no polímero através dos gráficos 7.4, 7.5, 7.6.

Mostramos na figura 7.3 os cada aspecto individual da análise do comportamento de polímero linear. Nessa imagem podemos ver separadamente o DQMCM, o DQMPP, o DQM5C, e o DQMINN de 100 simulações para um polímero linear com 500 monômeros.

No gráfico 7.4 para um baixo potencial  $\epsilon = 1.6$  observamos o polímero se comportar de modo semelhante para diferentes configurações de armadilhas apontando uma maior influencia do potencial em relação a periodicidade das armadilhas  $\xi$ , ou a força de adsorção  $\delta$ .

Quando aumentamos o potencial  $\epsilon \approx 3$  temos para tempos curtos que a distancia entre as armadilhas se torna mais influente que o potencial ou a intensidade das armadilhas, gráfico 7.5.

Em seguida, para potenciais maiores  $\epsilon > 3$ , no gráfico 7.6 em tempos curtos o corre uma acentuada diferença entre a periodicidade  $\xi$  e a intensidade das armadilhas  $\delta$ . No entanto o deslocamento final das diferentes configurações para o mesmo potencial não é alterado em tempos longos.

Por fim variamos o potencial através do aumento da distancia entra as armadilhas, gráfico 7.7. Observamos que esse aumento não mudou a curva de deslocamento e nem o deslocamento significativamente o deslocamento final do polímero. Diferentemente do quando o aumento do potencial ocorreu graças a variação da força de adsorção entre as armadilhas. Nessa situação observamos o deslocamento final ser bastante reduzido com o aumento do potencial.

Esperamos que esse trabalho se torne uma parceria entre a experimentação e a teoria. Neste momento so podemos especular sobre o avanço que a aplicação de armadilhas tipo delta no experimento de eletroforese podem gerar. No entanto cada passo na direção da compreensão da dinâmica de polímeros é crucial no desenvolvimento, na manipulação, e na criação de novos materiais.

---

---

# REFERÊNCIAS

---

- [1] BISWAS, P.; KANT, R.; BLUMEN, A. Polymer dynamics and topology: Extension of stars and dendrimers in external fields. *Macromolecular theory and simulations*, Wiley Online Library, v. 9, n. 1, p. 56–67, 2000.
- [2] CHANG, H.-C.; YEO, L. Y. Electrokinetically driven microfluidics and nanofluidics. Cambridge University Press New York, 2010.
- [3] ENGELHARDT, H.; GROSCHE, O. Capillary electrophoresis in polymer analysis. In: *New Developments in Polymer Analytics I*. [S.l.]: Springer, 2000. p. 189–217.
- [4] LYKLEMA, J. et al. Fundamentals of interface and colloid science. *Kolloidnyi Zhurnal*, [Voronezh]: Voronezhskoe obl. kn-vo, 1935-, v. 56, n. 2, p. 303–398, 1994.
- [5] KANG, Y.; LI, D. Electrokinetic motion of particles and cells in microchannels. *Microfluidics and nanofluidics*, Springer, v. 6, n. 4, p. 431–460, 2009.
- [6] BINDER, K. *Monte Carlo and molecular dynamics simulations in polymer science*. [S.l.]: Oxford University Press, 1995.
- [7] RUBINSTEIN, M.; COLBY, R. H. *Polymer physics*. [S.l.]: Oxford university press New York, 2003. v. 23.
- [8] NEWMAN, M. *Computational physics*. [S.l.]: CreateSpace Independent Publ., 2013.
- [9] CARMESIN, I.; KREMER, K. The bond fluctuation method: a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 21, n. 9, p. 2819–2823, 1988.
- [10] DOI, M.; EDWARDS, S. F. *The theory of polymer dynamics*. [S.l.]: oxford university press, 1988. v. 73.
- [11] GURTOVENKO, A. A.; BLUMEN, A. Generalized gaussian structures: Models for polymer systems with complex topologies. In: *Polymer Analysis Polymer Theory*. [S.l.]: Springer, 2005. p. 171–282.
- [12] CLOIZEAUX, J. D.; JANNINK, G. *Polymers in solution: their modelling and structure*. [S.l.]: OUP Oxford, 2010.

- [13] HU, W. *Polymer physics: a molecular approach*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- [14] JENSEN, W. B. The origin of the polymer concept. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 85, n. 5, p. 624, 2008.
- [15] BOWER, D. I. *An introduction to polymer physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2002.
- [16] VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional. *São Paulo, Editora Livraria da Física*, 2004.
- [17] MAJUMDAR, B. B.; EBBINGHAUS, S.; HEYDEN, M. Macromolecular crowding effects in flexible polymer solutions. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, World Scientific, v. 17, n. 03, p. 1840006, 2018.
- [18] SAMBO, J.; GEMAO, B.; BORNALES, J. Fractional brownian modeled linear polymer chains with one dimensional metropolis monte carlo simulation. In: WORLD SCIENTIFIC. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*. [S.l.], 2015. v. 36, p. 1560017.
- [19] VIOVY, J.-L. Electrophoresis of dna and other polyelectrolytes: Physical mechanisms. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 72, n. 3, p. 813, 2000.
- [20] STROBL, G. The physics of polymers—concepts for understanding their structures and behaviors. *Lect. Notes Phys*, v. 714, n. 1, p. 87–96, 2007.
- [21] PETCHSEECHOUNG, W. *Thailand industry outlook 2016–2018, rubber industry*. 2018.
- [22] OOSAWA, F. Polyelectrolytes. In: *Polyelectrolytes*. [S.l.]: Marcel Dekker, 1971.
- [23] MASSE, T. et al. Ribosome and protein synthesis modifications after infection of human epidermoid carcinoma cells with herpes simplex virus type 1. *Molecular and General Genetics MGG*, Springer, v. 220, n. 3, p. 377–388, 1990.
- [24] DECHER, G.; SCHMITT, J. Fine-tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes. In: *Trends in Colloid and Interface Science VI*. [S.l.]: Springer, 1992. p. 160–164.
- [25] DECHER, G.; HONG, J.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: Iii. consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin solid films*, Elsevier, v. 210, p. 831–835, 1992.
- [26] BATTA, K. et al. Human transcriptional coactivator pc4 stimulates dna end joining and activates dsb repair activity. *Journal of molecular biology*, Elsevier, v. 385, n. 3, p. 788–799, 2009.
- [27] LOTTERSBERGER, F. et al. 53bp1 and the linc complex promote microtubule-dependent dsb mobility and dna repair. *Cell*, Elsevier, v. 163, n. 4, p. 880–893, 2015.

- [28] MUTHUKUMAR, M. Dynamics of polyelectrolyte solutions. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 107, n. 7, p. 2619–2635, 1997.
- [29] OU, Z.; MUTHUKUMAR, M. Entropy and enthalpy of polyelectrolyte complexation: Langevin dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 124, n. 15, p. 154902, 2006.
- [30] SU, Y. et al. Computer simulation of dna condensation by pamam dendrimer. *Macromolecular Theory and Simulations*, Wiley Online Library, v. 27, n. 2, p. 1700070, 2018.
- [31] PETERS, A. J. et al. Protracted colored noise dynamics applied to linear polymer systems. *Macromolecular Theory and Simulations*, Wiley Online Library, v. 27, n. 2, p. 1700062, 2018.
- [32] BISCOMBE, C. J. The discovery of electrokinetic phenomena: Setting the record straight. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 56, n. 29, p. 8338–8340, 2017.
- [33] ZAREI, M. Application of nanocomposite polymer hydrogels for ultra-sensitive fluorescence detection of proteins in gel electrophoresis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier, v. 93, p. 7–22, 2017.
- [34] GENNES, P.-G. D. *Scaling concepts in polymer physics*. [S.l.]: Cornell university press, 1979.
- [35] POKROVSKII, V. N. *The mesoscopic theory of polymer dynamics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2009. v. 95.

---

# APÊNDICES

---

## Apêndice A

### Derivação das Coordenadas Normais

Para encontrar as coordenadas normais, consideramos a transformação de  $\mathbf{R}_n(t)$

$$\mathbf{X}_p = \frac{1}{N} \int_0^N dn \phi_{pn} \mathbf{R}_n(t) \quad (8.1)$$

e escolhe-se  $\phi_{pn}$  de modo que a equação de movimento para  $\mathbf{X}_p$  tenha a seguinte forma:

$$\zeta_p \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{X}_p = -k_p \mathbf{X}_p + \mathbf{f}_p. \quad (8.2)$$

Das equações (4.12) e (8.2) obtemos

$$\zeta_p \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{X}_p = \zeta_p \frac{1}{N} \int_0^N dn \phi_{pn} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_n(t) = \frac{\zeta_p}{\zeta} \int_0^N dn \phi_{pn} \left[ k \frac{\partial^2}{\partial n^2} \mathbf{R}_n(t) + \mathbf{f}_n \right]. \quad (8.3)$$

Usando integração por partes, pode-se reescrever a Eq. (8.3) como

$$\text{Lado direito} = \frac{\zeta_p}{\zeta} \left[ \phi_{pn} k \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right]_0^N - \frac{\zeta_p}{\zeta} \left[ k \frac{\partial \phi_{pn}}{\partial n} \mathbf{R}_n \right]_0^N + \frac{\zeta_p}{\zeta} \int_0^N dn \left[ k \frac{\partial^2 \phi_{pn}}{\partial n^2} \mathbf{R}_n + \phi_{pn} \mathbf{R}_n \right]. \quad (8.4)$$

O primeiro termo some graças a equação (4.14). Substituindo as equações (4.12) e (8.4), a equação (8.3) pode ser reescrita como

$$- \frac{\zeta_p}{\zeta} \left[ k \frac{\partial \phi_{pn}}{\partial n} \mathbf{R}_n \right]_0^N + \frac{\zeta_p}{\zeta} \int_0^N dn \left[ k \frac{\partial^2 \phi_{pn}}{\partial n^2} \mathbf{R}_n + \phi_{pn} \mathbf{R}_n \right] = \int_0^N dn (-k_p \phi_{pn} \mathbf{R}_n) + \mathbf{f}_p \quad (8.5)$$

Para a Eq.(8.5) se manter, deve-se ter

$$\frac{\zeta_p}{\zeta} k \frac{\partial^2 \phi_{pn}}{\partial n^2} = -k_p \phi_{pn} \quad (8.6)$$

com

$$\frac{\partial \phi_{pn}}{\partial n} = 0 \quad \text{em} \quad n = 0 \quad \text{e} \quad n = N \quad (8.7)$$

e

$$\mathbf{f}_p = \frac{\zeta_p}{\zeta} \int_0^N dn \phi_{pn} \mathbf{f}_n \quad (8.8)$$

As Eqs. (8.7) e (8.8) são as equações de autofunção para  $\phi_{pn}$ , que são bem conhecidas e têm uma possível solução

$$\phi_{pn} = \frac{1}{N} \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \quad (p = 0, 1, 2, \dots), \quad (8.9)$$

e

$$k_p = k \frac{\zeta_p}{\zeta} \left(\frac{p\pi}{N}\right)^2. \quad (8.10)$$

Agora  $\zeta_p$  pode ser escolhido arbitrariamente, de modo que se escolha  $\zeta_p$  tal que  $f_p$  satisfaça a mesma fórmula como o oscilador, ou seja,

$$\langle \mathbf{f}_{px}(t) \mathbf{f}_{px}(0) \rangle = 2\zeta_p k_B T \delta(t) \quad (8.11)$$

Logo, em termos das coordenadas  $X_p$  definida de acordo com a Eq.(8.12).

$$\mathbf{X}_p \equiv \frac{1}{N} \int_0^N dn \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \mathbf{R}_n(t) \quad (8.12)$$

## Apêndice B

### Calculo da Função Correlação de Tempo

Para o movimento Browniano em um potencial harmônico  $U = \frac{1}{2}kx^2$  em uma dimensão, a equação de Langevin em coordenadas normais é escrita.

$$\xi_p \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{X}_p = -k_p \mathbf{X}_p + \mathbf{f}_p \quad (8.13)$$

Os valores de  $\xi_p$  e  $k_p$  são encontrados nas equações (4.18) e (4.19) respectivamente. O valor  $\xi_0$  representa o coeficiente de atrito do centro de massa e os valores de  $k_p$  são as constantes elásticas conforme as contas se distanciam do centro de massa. e as  $\mathbf{f}_p$  são funções aleatórias que satisfazem

$$\langle f_{p\alpha}(t) \rangle = 0, \quad \langle f(t)_{p\alpha} f(t')_{q\beta} \rangle = 2\xi \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} k_B T \delta(t - t'). \quad (8.14)$$

Para calcular  $\langle (X_{p\alpha}(t) X_{q\beta}(0)) \rangle$ , primeiro expressamos  $X_{p\alpha}(t)$  em termos de  $\mathbf{f}_p(t')$ :

$$X_{p\alpha}(t) = \frac{1}{\xi_p} \int_{-\infty}^t dt' \exp\left(-\frac{(t-t')}{\tau_p}\right) \mathbf{f}_{p\alpha}(t') \quad (8.15)$$

Então

$$\begin{aligned} \langle (X_{p\alpha}(t) X_{q\beta}(0)) \rangle &= \frac{1}{\xi^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 \exp\left(-\frac{(t-t_1-t_2)}{\tau_p}\right) \langle \mathbf{f}_{p\alpha}(t_1) \mathbf{f}_{q\beta}(t_2) \rangle \\ &= \frac{1}{\xi} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 \exp\left(-\frac{(t-t_1-t_2)}{\tau_p}\right) 2\delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} k_B T \delta(t_1 - t_2) \\ &= \frac{1}{\xi} \int_{-\infty}^0 dt_2 \exp\left(-\frac{(t-2t_2)}{\tau_p}\right) 2\delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} k_B T \end{aligned} \quad (8.16)$$

$$\langle (X_{p\alpha}(t) X_{q\beta}(0)) \rangle = \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{k_p} \exp(-t/\tau_p),$$

que está em concordância com a Eq. 4.21 onde  $\tau_p$  é o tempo de relaxação da cadeia, equação (4.22).