

Estudo por simulação de uma cadeia polimérica.

Welberth Silvério Magalhães

Orientador: Prof. Dr. Bismarck Vaz da Costa

Coorientador: Antônio Manuel Rosa Cadilhe

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Maio 2017

Aos meus pais e principalmente a Deus.

Resumo

Polímeros estão presentes em nosso cotidiano como plásticos, próteses e em um grande número de outras utilidades. Em seres vivos executam diversas funções para a criação e a manutenção da vida, através das proteínas que representam as moléculas orgânicas mais abundantes do corpo humano. Portanto, entender as propriedades físicas de um polímero bem como o mecanismo de interação de uma tal cadeia polimérica com outras substâncias é de grande importância, além de um desafio para a física fundamental.

Compreender os mecanismos de interação entre uma cadeia polimérica e solventes pode proporcionar um grande avanço na medicina, principalmente, aplicado às terapias gênicas. Estas moléculas, que denominaremos ligantes (ligands) formam complexos com os polímeros, que em casos de bio-polímeros podem ter propósitos biológicos bem específicos.

O objetivo deste trabalho é o estudo de uma cadeia polimérica quando ela está presa por suas terminações e imersa em uma solução rica em ligantes. Nós queremos entender qual o efeito nas propriedades mecânicas do polímero quando ligantes são adicionados ao sistema. A propriedade estudada é a correlação entre dois segmentos do polímero, que pode nos informar sobre o comportamento da cadeia. Em particular, a função de correlação que pode ser associada ao comprimento de persistência. Usamos o método de Monte Carlo para obter as correlações para a cadeia em diversas temperaturas e em um banho térmico com diferentes concentrações de ligantes.

Abstract

Polymers are present in our daily lives as plastics, prosthetics and as well as in a swelling number of commodities. In living organisms they execute essential functions, and proteins represent the most abundant organic molecules of the human body. Therefore, understanding the physical properties of a polymeric molecule along with the mechanisms of interaction of a such polymeric chain with other substances is of great importance, constituting a topic of fundamental scientific interest.

Understanding the interaction mechanisms between a polymeric chain and solvent molecules can advance medicine, mainly, specially applied to gene therapies. These molecules, we denote as ligands, form complexes with the polymeric molecules, which in cases of biopolymers may have useful biological applications.

The objective of this work is the study of a polymeric chain pinned at both ends and surrounded by ligands. We want to understand how ligands affect the mechanical properties of the polymer. The property we focused on is the correlation among two segments of the polymer, which provides usefull information about the behavior of the chain. In particular, the correlation function can be associated to the so called persistence length. We used the Monte Carlo method to obtain the correlations for the chain at various temperatures and different ligand concentrations.

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento de novos materiais sempre desempenhou um papel fundamental na história da humanidade. As eras, ao longo da história, não incidentalmente são conhecidas como era do cobre, do bronze, do ferro e etc.... Sem dúvida o século XXI será conhecido como a idade do polímero.

A palavra polímeros é de origem grega: "polumeres" que significa "ter muitas partes". Os polímeros são macromoléculas formadas através de reações químicas de polimerização. O processo de polimerização consiste em adicionar um conjunto de moléculas menores e repetidas, denominadas monômeros, formando um composto de cadeia carbônica longa e massa molecular elevada.

Os polímeros estão presentes em nosso cotidiano como plásticos, próteses e em um grande número de outras utilidades. Nos seres vivos executam diversas funções para a criação e a manutenção da vida. Depois da água, as proteínas, que são polímeros, são as moléculas mais abundantes do corpo humano. Portanto, entender as propriedades físicas de um polímero bem como o mecanismo de interação de uma cadeia polimérica com outras substância é de grande importância, além de um desafio para a física básica.

Por exemplo, compreender o mecanismo de interação entre uma cadeia polimérica e solventes [1] pode proporcionar um grande avanço na medicina, principalmente, aplicado às terapias gênicas. De particular importância é a interação do polímero com moléculas que podem ser incorporadas à cadeia. Estas moléculas, que denominaremos ligantes (ligands) formam complexos com os polímeros, que em casos de bio-polímeros [2] podem servir a propósitos biológicos bem específicos.

Tradicionalmente o comportamento mecânico de um polímero é analisado obtendo-se quantidades como a distância "end-to-end", o raio de giração ou a correlação entre dois pontos dentro da cadeia.

O objetivo deste trabalho é o estudo de uma cadeia polimérica quando ela está presa por suas terminações e imersa em uma solução rica em ligantes. Nós queremos entender qual o efeito nas propriedades mecânica do polímero quando ligantes são adicionados ao sistema. Neste caso quantidades como a distância end-to-end e o raio de giração perdem o sentido, mas a correlação de dois pontos pode nos informar sobre o comportamento da cadeia. Em particular a função de correlação pode ser associada ao comprimento de persistência. Nosso trabalho é feito usando-se a técnica de simulação computacional. Em particular usamos Monte Carlo para obter as correlações para a cadeia em diversas temperaturas e em um banho com diferentes concentrações de ligantes.

O sistema que pretendemos simular consiste de um polímero com uma ponta presa em um substrato de modo a mantê-lo "congelado". A outra extremidade é presa por uma pinça óptica [3] [4] [5]. Este sistema é colocado em uma solução na qual há uma concentração ρ de ligantes.

Nós simulamos este sistema para várias concentrações de ligantes e várias temperaturas. Detalhes sobre o método de simulações serão dados nos próximos capítulos.

As simulações foram realizadas utilizando as seguintes temperaturas: $T = 0,1$; $T = 0,25$; $T = 0,5$; $T = 1,0$ (Temperatura em unidades $\frac{k_b T}{\epsilon}$, onde ϵ se refere ao mínimo de um potencial Lennard-Jones que será definido no capítulo 4).

As simulações foram divididas em dois grupos. No primeiro grupo foram realizadas simulações da cadeia do polímero sem os ligantes, com objetivo de fazer a análise do comprimento de correlação, $C(x)$, do polímero puro, ou seja, sem a influência de substância que possa alterar o comportamento "natural" ao interagir com o polímero. Medidas foram realizadas para diversas temperaturas e posições da pinça ótica. A medida da correlação também foi realizada para o polímero livre. Os dados para $C(x)$ foram ajustados a uma expressão do tipo $C(x) = A + b e^{-x/c} x^d$. Foram realizadas simulações para diferentes posições da pinça óticas também foram realizadas simulações com o polímero tendo as suas extremidades livres. Observamos que em todas estas simulações a correlação entre os ângulos dos segmentos do polímero ao

longo da cadeia decai de forma monotônica.

Realizamos simulações para as seguintes concentrações de ligantes: 1%, 2%, 3%, 4% e 5%. A pinça ótica foi inserida em uma posição fixa. Observamos para baixa temperatura ($T = 0,1$ e $T = 0,25$) os ligantes se agrupam na cadeia polimérica formando aglomerados, clusters. Em altas temperaturas ($T = 0,5$ e $T = 1,0$) os ligantes não grudam na cadeia do polímero.

1.1 Organização da dissertação

A dissertação está organizada em 6 capítulos como descrito abaixo.

1. Capítulo 1: Introdução.
2. Capítulo 2: Modelos para polímeros.
3. Capítulo 3: Métodos e técnicas de simulação
4. Capítulo 4: implementação do método.
5. Capítulo 5: Resultados e discussões
6. Capítulo 6: Conclusões

Capítulo 2

Modelos de polímeros

2.1 Introdução — Coarse-Graining

Para realizar um estudo das propriedades físicas de um (bio) polímero é necessário considerar todos os graus de liberdade do sistema e todas as interações entre átomos. Contudo, mesmo para um sistema de tamanho moderado, este estudo é proibitivo com os recursos analíticos ou numéricos atuais. Diversas propriedades físicas podem ser estudadas através de aproximações. Essas aproximações, em geral, substituem as interações interatômicas por um potencial efetivo de modo que, os graus de liberdade menos relevantes para o estudo da propriedade desejada podem ser considerados em média. Esse tipo de aproximação é denominada "coarse graining" [6] [7]. Um croqui representando a aproximação é mostrado na figura 2.1

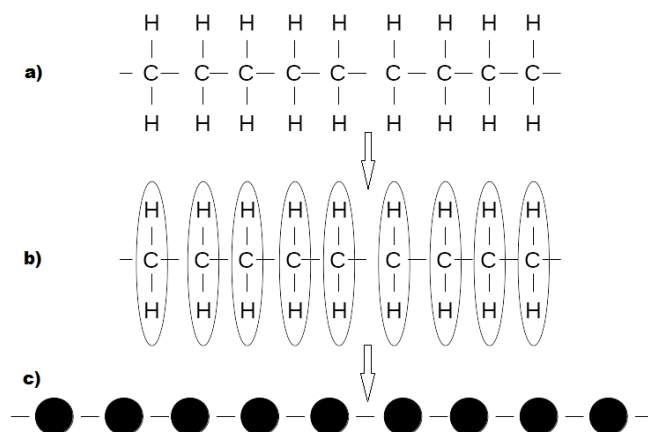


Figura 2.1: A aproximação do tipo "Coarse Graining", simplifica o modelo real mantendo os graus de liberdade relevantes ao fenômeno estudado. Em (a) a figura contém a representação de um segmento de um hidrocarboneto. Em (b) as estruturas que se repetem os monômeros, são substituídas por um único elemento, mostradas em c que procuram reproduzir as propriedades da estrutura mais complexa. Em (c) o resultado final do coarsening.

Essa aproximação reduz a complexibilidade de tal modo que seja possível o estudo de propriedades específicas com bons resultados quantitativos e qualitativos. Dentro desta aproximação alguns modelos se destacam por sua simplicidade e por conterem os ingredientes essenciais ao estudo de polímeros. Abaixo apresento dois deles: modelo Kratky-Porod (ou ideal) e um modelo de polímero com exclusão de volume.

2.2 Modelo Kratky-Porod ou modelo ideal

O modelo Kratky-Porod consiste em uma cadeia polimérica composta por $N + 1$ monômeros, onde N corresponde o número de ligações que conecta os monômeros da cadeia polimérica na qual a distância entre monômeros é fixa, sendo que o seu comprimento é igual a l , sendo que $(|\Delta\vec{r}_i| = l)$. As posições dos monômeros em relação a algum sistema de coordenadas são dadas pelos vetores posição \vec{r}_i que é a posição do i -ésimo monômero. A posição relativa dos monômeros na cadeia é dada pelo vetor $\Delta\vec{r}$. O vetor que representa a ligação entre os monômeros vizinhos é denominado vetor de ligação. Um vetor de ligação é determinado como

$$\Delta\vec{r}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_{i-1} \quad (i = 2, 3, \dots, N). \quad (2.1)$$

Um vetor importante é o vetor end-to-end \vec{R}_{ee} , esse vetor liga as extremidades do polímero na qual é a soma de todos os vetores de ligação. [8] [9] [10] [11]

$$\vec{R}_{ee} = \sum_{i=1}^N \Delta\vec{r}_i. \quad (2.2)$$

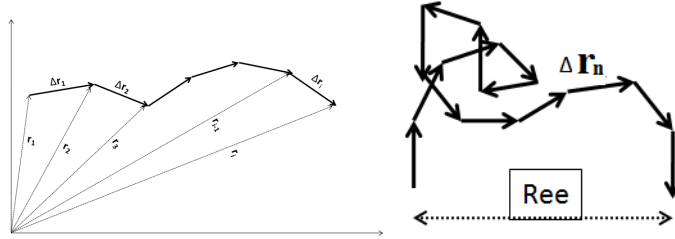


Figura 2.2: Desenho que representa um polímero ideal. A figura da esquerda é a representação gráfica dos vetores de ligação. A figura à direita é a representação gráfica do vetor end-to-end, \vec{R}_{ee} .

As direções dos vetores de ligações são estatisticamente independente, assim sendo, a configuração da cadeia polimérica pode ser descrita como uma particular difusa em um gás.

O comprimento médio do vetor end-to-end serve como indicador da conformação de uma cadeia polimérica, isto é, através dele temos uma medida do tamanho e do arranjo geométrico dos monômeros que formam o polímero.

Os monômeros não têm uma direção preferencial para se deslocar, desde que a distância entre os monômeros permaneçam fixa. Assim sendo, a conformação da cadeia polimérica adota uma estrutura aleatória, portanto, o deslocamento médio da cadeia polimérica pode ser analisado através do modelo de "random-flight chain", assim, a média do vetor end-to-end $\langle \vec{R}_{ee} \rangle$ é nula, uma vez que a probabilidade de encontrar o vetor end-to-end $+\vec{R}$ é a mesma de encontrar o vetor $-\vec{R}$ e conseqüentemente as duas contribuições são canceladas. Logo

$$\langle \vec{R}_{ee} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \Delta\vec{r}_i \right\rangle = 0. \quad (2.3)$$

Portanto para determinar um valor não nulo da média do vetor end-to-end é necessário calcular o módulo quadrado do vetor end-to-end ($|\vec{R}_{ee}|^2$) do polímero

$$|\vec{R}_{ee}|^2 = \left(\sum_{i=1}^N \Delta \vec{r}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N \Delta \vec{r}_j \right) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_j). \quad (2.4)$$

Calculando a média obtemos

$$\langle |\vec{R}_{ee}|^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_j \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_j \rangle. \quad (2.5)$$

Os termos cruzados, $i \neq j$, são nulos, pois os vetores de ligação não possuem restrição em relação ao ângulo azimutal e diedros, portanto suas médias são nulas, logo

$$\langle |\vec{R}_{ee}|^2 \rangle = Nl^2. \quad (2.6)$$

É importante observar que a raiz quadrada da média do vetor end-to-end é proporcional ao número de ligações da cadeia polimérica.

Como apresentado anteriormente, a conformação da cadeia polimérica adota uma estrutura aleatória, portanto, o deslocamento médio da cadeia polimérica pode ser analisado através do modelo de "random-flight chain", Assim sendo, podemos calcular a função de distribuição de probabilidade do vetor end-to-end. Considere P_N a probabilidade de se encontrar a cadeia em uma configuração particular e P_1 a probabilidade individual de encontrar a ligação em um estado qualquer. Como as probabilidades correspondentes às ligações são independentes, podemos imediatamente escrever

$$P_N(\Delta \vec{r}_i) = P_N(\Delta \vec{r}_1, \Delta \vec{r}_2, \dots, \Delta \vec{r}_N) = P_1(\Delta \vec{r}_1) \cdot P_1(\Delta \vec{r}_2) \cdot \dots \cdot P_1(\Delta \vec{r}_N). \quad (2.7)$$

A média de uma quantidade arbitrária, A , que depende dos vetores de ligação é

$$\langle (A) \rangle = \int d\Delta \vec{r}_1 \int d\Delta \vec{r}_2 \dots \int d\Delta \vec{r}_N A P_N(\Delta \vec{r}_i). \quad (2.8)$$

Portanto, a probabilidade que o vetor end-to-end tenha o valor de $\sum_{i=1}^N \Delta \vec{r}_i$ é dada por

$$P(\vec{R}_{ee}) = \int d\Delta \vec{r}_1 \int d\Delta \vec{r}_2 \dots \int d\Delta \vec{r}_N \delta^d \left(\vec{R}_{ee} - \sum_{i=1}^N \Delta \vec{r}_i \right) P_N(\Delta \vec{r}_i). \quad (2.9)$$

Usando a transformada de Fourier: $\delta^d(\vec{R}_{ee} - \Delta \vec{r}_i) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} e^{ik(\vec{R}_{ee} - \Delta \vec{r}_i)}$ a equação 2.9, se torna

$$\begin{aligned} P(\vec{R}_{ee}) &= \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\Delta \vec{r}_1 \dots \int d\Delta \vec{r}_N \int d^d k e^{ik(\vec{R}_{ee} - \Delta \vec{r}_i)} \prod_{i=1}^N P_1(\Delta \vec{r}_i) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d k e^{ik(\vec{R}_{ee})} \prod_{i=1}^N \int d\Delta \vec{r}_i e^{-ik\Delta \vec{r}_i} P_1(\Delta \vec{r}_i). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Definindo $W(k) = \int d\Delta \vec{r}_i e^{-ik\Delta \vec{r}_i} P_1(\Delta \vec{r}_i)$, segue que

$$P(\vec{R}_{ee}) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d k e^{ik(\vec{R}_{ee})} [W(k)]^N = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d k e^{ik(\vec{R}_{ee})} e^{N \ln[W(k)]}. \quad (2.11)$$

A condição de normalização garante que $W(k=0) = 1$, assim $P_1(\Delta \vec{r}_i) = 1$. Expandindo $W(k)$ em série de Taylor obtemos

$$W(k) = \int d\Delta \vec{r}_i \left(1 - ik\Delta \vec{r}_i - \frac{1}{2}(k\Delta \vec{r}_i)^2 + \dots \right) P_1(\Delta \vec{r}_i). \quad (2.12)$$

Os três primeiros termos desta expansão são calculados como

Primeiro termo

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta \vec{r}_i) d\Delta \vec{r}_i = 1. \quad (2.13)$$

Segundo termo

$$-ik \int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta \vec{r}_i) \Delta \vec{r}_i d\Delta \vec{r}_i = -ik \langle \Delta \vec{r}_i \rangle = 0, \quad (2.14)$$

lembrando que $\langle \Delta \vec{r}_i \rangle = 0$, obtemos o terceiro termo

$$-\frac{1}{2}k^2 \int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta \vec{r}_i) \Delta \vec{r}_i^2 d\Delta \vec{r}_i = -\frac{1}{2}k^2 \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle. \quad (2.15)$$

A variância (σ^2) de $(\Delta \vec{r}_i)$ é dada por

$$\sigma^2 = \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle - \langle \Delta \vec{r}_i \rangle^2 = \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle. \quad (2.16)$$

Inserindo as equações 2.16,2.15,2.14,2.13 em 2.12, obtemos

$$W(k) = 1 - \frac{1}{2}(k\sigma)^2 \quad (2.17)$$

Para $N \gg 1$ e $k\sigma \ll 1$, segue que

$$\ln[W(k)] \approx -\frac{1}{2}(k\sigma)^2. \quad (2.18)$$

Inserindo a equação 2.18 em 2.11, temos finalmente

$$P(\vec{R}_{ee}) \approx \int d^d k e^{ik(\vec{R}_{ee})} e^{-\frac{N}{2}(k\sigma)^2} \approx \left(\frac{1}{2\pi N\sigma^2} \right)^{\frac{d}{2}} e^{[-\frac{1}{2}\frac{R^2}{N\sigma^2}]} \quad (2.19)$$

Em três dimensões ($d = 3$) um cálculo similar fornece,

$$P(R_{ee}) \approx \left(\frac{1}{2\pi N\sigma^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{[-\frac{1}{2}\frac{R^2}{N\sigma^2}]} \quad (2.20)$$

O modelo apresentado considera que os monômeros e as ligações podem se movimentar livremente. Assim sendo, os monômeros se movimentam de forma independente e como conseqüência as correlações são nulas. Porém, isto está longe da realidade. Uma forma de se incluir outros graus de liberdade é permitir que o ângulo azimutal possa variar apenas na superfície de um cone de abertura θ , como mostrado na figura 2.3. Assim sendo o ângulo (θ) entre os vetores de ligação é fixo, conseqüentemente a função correlação deixa de ser nula.

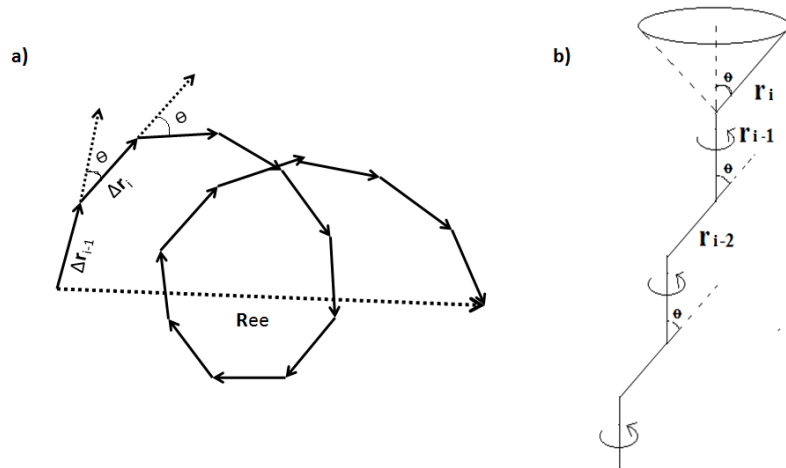


Figura 2.3: Cadeia polimérica com o ângulo θ fixo e o ângulo azimutal podendo variar.

O vetor de ligação $\Delta\vec{r}_i$ pode girar livremente em torno do vetor $\Delta\vec{r}_{i-1}$ em relação ao ângulo azimutal, conforme mostrado na figura 2.4. Para fazer o cálculo das correlações vamos decompor o vetor $\Delta\vec{r}_i$ em duas componentes, sendo $\Delta\vec{r}_{par}$ a componente paralela ao vetor $\Delta\vec{r}_{i-1}$ e $\Delta\vec{r}_{per}$ a componente perpendicular ao vetor $\Delta\vec{r}_{i-1}$. Ao calcular a média do vetor ligação $\Delta\vec{r}_i$, a média do vetor $\Delta\vec{r}_{per}$ é nula, no entanto a média do vetor $\Delta\vec{r}_{par}$ sobrevive. Assim, a média do vetor de ligação, $\Delta\vec{r}_i$, possuiu apenas a contribuição do vetor $\Delta\vec{r}_{par}$, logo $\langle\Delta\vec{r}_i\rangle = \langle\Delta\vec{r}_{par}\rangle$. O vetor $\Delta\vec{r}_{par}$ é a projeção do vetor $\Delta\vec{r}_i$ sobre o vetor $\Delta\vec{r}_{i-1}$. Assim sendo

$$\langle\Delta\vec{r}_i\rangle = \frac{\Delta\vec{r}_i \cdot \Delta\vec{r}_{i-1}}{|\Delta\vec{r}_{i-1}|^2} \Delta\vec{r}_{i-1} = \cos\theta \Delta\vec{r}_{i-1}, \quad (2.21)$$

A média do produto escalar entre os vetores $\langle\Delta\vec{r}_i \cdot \Delta\vec{r}_j\rangle$ é dada por:

$$\langle\Delta\vec{r}_i \cdot \Delta\vec{r}_j\rangle = l^2 \cos^{|j-i|}\theta, \quad (2.22)$$

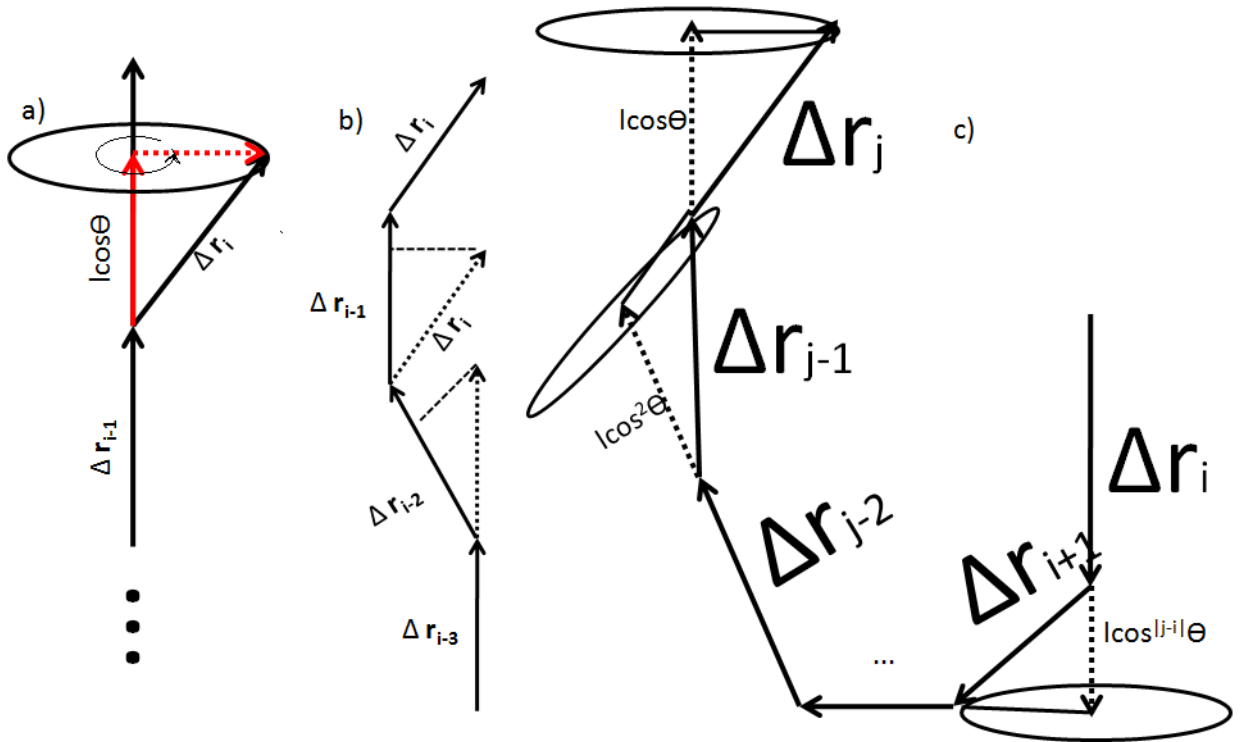


Figura 2.4: A figura a) O vetor de ligação $\Delta\vec{r}_i$ pode girar livremente em torno do vetor $\Delta\vec{r}_{i-1}$ em relação ao ângulo azimutal. Em b) e c) podemos observar como a correlação se propaga ao longo da cadeia do polímero.

sendo k a distância ao longo da cadeia do polímero que é definida por $k = |j - i|$. Assim:

$$\langle\Delta\vec{r}_i \Delta\vec{r}_j\rangle = l^2 \cos^k(\theta). \quad (2.23)$$

Usando a equação (2.4) e aplicando na equação (2.23), podemos calcular a média quadrática do vetor end-to-end [8] [9] [10] [11]:

$$\left\langle |\vec{R}_{ee}|^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle\Delta\vec{r}_i^2\rangle + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{N-i} l^2 \cos^k(\theta). \quad (2.24)$$

No caso em que a cadeia polimérica é longa, ou seja, N muito grande pode-se fazer a seguinte aproximação:

$$\begin{aligned} \left\langle \left| \vec{R}_{ee} \right|^2 \right\rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle + 2l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{\infty} l^2 \cos^k(\theta), \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle + 2l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{\infty} e^{k \ln(\cos(\theta))}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle + 2l^2 \sum_{i=1}^N \left[\sum_{k=0}^{\infty} \left(e^{k \ln(\cos(\theta))} \right) \right] - 1. \quad (2.26)$$

Reescrevendo o segundo termo do somatório correspondente a correlação:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left(e^{k \ln(\cos(\theta))} \right) = 1 + e^{\ln(\cos(\theta))} + e^{2 \ln(\cos(\theta))} + \dots = \frac{e^{-\ln(\cos(\theta))}}{e^{\ln(\cos(\theta))} - 1}, \quad (2.27)$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle + 2l^2 \sum_{i=1}^N \left[\frac{e^{-\ln(\cos(\theta))}}{e^{\ln(\cos(\theta))} - 1} - 1 \right]$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle + 2l^2 \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{e^{\ln(\cos(\theta))} - 1} \right],$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle + 2l^2 \sum_{i=1}^N \left[\frac{\cos(\theta)}{1 - \cos(\theta)} \right], \quad (2.28)$$

$$= Nl_b^2 + 2Nl^2 \cdot \left(\frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) = Nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta + 2 \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right),$$

$$= Nl^2 \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right). \quad (2.29)$$

2.3 Função correlação

Para compreender a função correlação, vamos analisar o seguinte exemplo. Considerando apenas dois monômeros consecutivos na cadeia, sendo a ligação entre os monômeros fixa, o movimento de um dos monômeros influencia o movimento do outro. Se em vez os monômeros for consecutivos ao longo da cadeia estiverem a uma distância k entre eles, a influência de um monômero, em geral, decai com o aumento de k . Podemos estudar o efeito da perturbação calculando a média dos ângulos entre os segmentos do polímero ao longo da cadeia polimérica é obtido calculando-se

$$\langle \Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_{i+k} \rangle = \frac{1}{(N-k)} \left\langle \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{N-k} \Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_{i+k} \right\rangle. \quad (2.30)$$

onde $\Delta \vec{r}_i$ é o vetor do i -ésimo segmento. Usando o termo que representa a correlação, da equação 2.25:

$$2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=1}^{\infty} e^{k \ln(\cos(\theta))} = 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=1}^{\infty} e^{\left(-k \frac{l_b}{l_p}\right)}, \quad (2.31)$$

o comprimento de persistência, l_P [12], é definido em termos do comprimento de correlação l_b como:

$$l_P = -\frac{l_b}{\ln(\cos \theta)}. \quad (2.32)$$

2.4 Modelo Wormlike chain (WLC)

Um limite interessante de se analisar no modelo Kratky-Porod é quando os vetores de ligação e os ângulos de torção entre os segmentos são muito pequenos. Esse limite denominamos Wormlike chain que corresponde à versão contínua do modelo Kratky-Porod [13] [14]. Esse modelo é adequado para descrever uma cadeia polimérica rígida, isso porque o comprimento do vetor de ligação é menor do que o comprimento de persistência, assim sendo, surge uma espécie de cooperatividade entre os monômeros que tende a fazer com que os monômeros fiquem aproximadamente alinhados. Sob a ação da temperatura o polímero adota um conjunto conformacional que é suavemente curvo, no entanto, em baixa temperatura $T \approx 0k$ a cadeia polimérica adota a conformação de uma haste rígida.

Considerando uma cadeia polimérica com o comprimento de contorno L , e a posição do monômero ao longo da cadeia parametrizada pelo comprimento s cada ponto do segmento do polímero é dado pelo vetor posição $\vec{r}(s)$. Ao longo da cadeia o vetor tangente unitário $\hat{t}(s)$ é:

$$\hat{t}(s) = \frac{\partial \vec{r}(s)}{\partial s}. \quad (2.33)$$

O vetor \vec{R}_{ee} , é imediatamente obtido como:

$$\vec{R}_{ee} = \int_0^L \hat{t}(s) ds. \quad (2.34)$$

Para temperaturas diferentes de zero o polímero apresenta variações conformacionais. Essas variações podem ser medidas através da média dos produtos escalares dos vetores unitários. À baixa temperatura, as flutuações esperadas são pequenas, de modo que podemos considerar que o polímero sofre deformações de tal forma que a sua curvatura permanece aproximadamente constante.

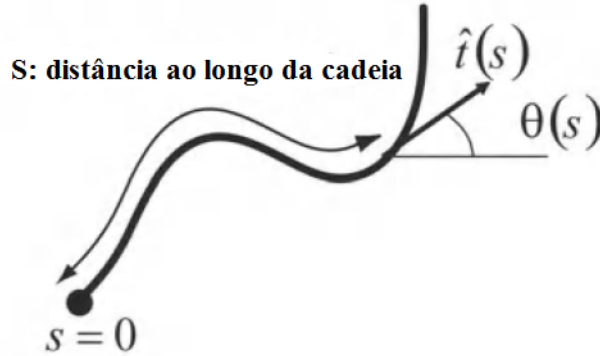


Figura 2.5: Imagem esquemática de uma cadeia bidimensional sem fim. Sob a ação da temperatura o polímero adota um conjunto conformacional que é suavemente curvo.

A função de correlação decai exponencialmente ao longo da cadeia; isto é

$$\langle \hat{t}(s) \cdot \hat{t}(0) \rangle = \langle \cos \theta(s) \rangle = e^{-s/p}, \quad (2.35)$$

onde p é o comprimento de persistência. Utilizando a propriedade que os ângulos de torção e os vetores de ligação são pequeno, vem que

$$l_P = -\frac{l_b}{\ln(\cos \theta)}. \quad (2.36)$$

Como os ângulos de torção são pequenos, $\theta \approx 0$, segue que

$$\langle \cos \theta \rangle \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}. \quad (2.37)$$

Para valores pequenos de x , temos a seguinte aproximação: $\ln(1-x) \approx -x$, logo o comprimento de persistência é dado por:

$$l_P = -\frac{l_b}{\ln(\cos \theta)} \approx l_b \frac{2}{\theta^2} \quad (2.38)$$

A distância média quadrática do vetor end-to-end é dado por:

$$\langle |R_{ee}^2| \rangle = \left\langle \int_0^l \hat{t}(s) ds \cdot \int_0^l \hat{t}(s') ds' \right\rangle = \int_0^l ds \cdot \int_0^l \langle \hat{t}(s) \cdot \hat{t}(s') \rangle ds', \quad (2.39)$$

$$= \int_0^l ds \cdot \int_0^l e^{-|s-s'|/p} ds' = 2pl \left[1 - \frac{p}{l} \left(1 - e^{-l/p} \right) \right]. \quad (2.40)$$

Existem dois limites simples para a expressão 2.40. Considerando o comprimento de contorno da cadeia polimérica maior do que o comprimento de persistência $l \gg p$, assim

$$\langle |R_{ee}^2| \rangle = 2pl. \quad (2.41)$$

Quando o comprimento de contorno e "muito maior" do que o comprimento de persistência, a distância média quadrática do vetor end-to-end para a cadeia polimérica de WLC passa a ser análoga a distância média quadrática do vetor end-to-end para a cadeia polimérica ideal. Para observar essa relação, considere $\langle \cos\theta \rangle \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$ e aplique na equação 2.42

$$\left\langle |\vec{R}_{ee}|^2 \right\rangle = Nl^2 \left(\frac{1 + 1 - \frac{\theta^2}{2}}{1 - 1 - \frac{\theta^2}{2}} \right) \approx Nl^2 \frac{4}{\theta^2}. \quad (2.42)$$

Aplicando a equação 2.38 em 2.42, vem que

$$\left\langle |\vec{R}_{ee}|^2 \right\rangle \approx 2pl. \quad (2.43)$$

Considerando o limite em que o comprimento de contorno da cadeia polimérica "muito menor" do que o comprimento de persistência $l \ll p$. Nessa condição, a cadeia polimérica de WLC se comporta como uma haste rígida. O exponencial na Eq. ((2.40)) pode ser expandido neste limite:

$$2pl \left[1 - \frac{p}{l} \left(1 - e^{-l/p} \right) \right] = 1 - \frac{l}{p} \quad (2.44)$$

$$\langle |R_{ee}^2| \rangle = 2pl \left[1 - \frac{p}{l} \left(1 - 1 + \frac{l}{p} \right) \right] \approx l^2. \quad (2.45)$$

A distância de ponta a ponta do quadrado médio da cadeia WLC [Eq. (2.40)] é um cruzamento suave entre esses dois limites simples.

2.5 Modelo de polímero com exclusão de volume

Na seção anterior foi apresentado o comportamento da cadeia polimérica ideal. Nesse modelo a interação entre os monômeros é limitada apenas ao monômero vizinho, logo, as interações entre os monômeros não vizinho são ignoradas. Assim sendo, modelo de um polímero ideal permite que haja conformações em que vários monômeros ocupem a mesma região espacial, o que evidentemente está fora da realidade devido ao fato de não se observar a superposição de monômeros em polímeros reais. Para corrigir esse defeito é necessário impor uma condição que proíba a sobreposição dos monômeros.

Um modelo mais realista deve impor uma condição de "exclusão de volume"[15] [16] [17]. Isto é o equivalente ao "Self avoiding walk"[18] [19] em modelos cinéticos. Os monômeros ocupam um volume finito no meio, outros monômeros não podem entrar em uma região espacial já ocupada, como mostra a figura 2.6 b), assim sendo, quando um monômero se desloca para ocupar uma região onde já exista um monômero, introduz-se uma interação de repulsão, U_{rep} , que evita que os monômeros se sobreponham, essa interação é proporcional ao volume excluído (ν_{exc}) e à concentração do par de monômeros (n^2) por unidade de espaço local.

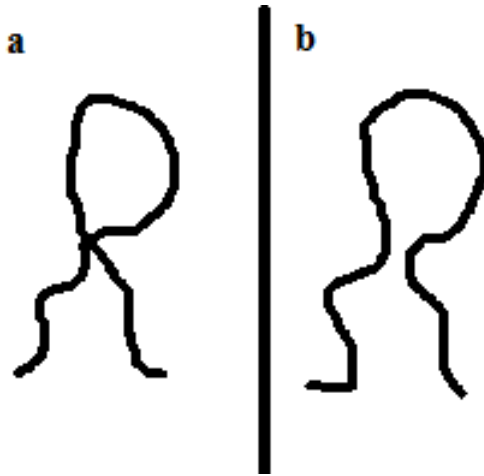


Figura 2.6: A figura a) representa o modelo de um polímero ideal, a figura b) é um polímero semelhante usando o modelo de exclusão de volume.

Usando uma aproximação de campo médio [20] podemos substituir a concentração local pela concentração total de monômeros. A concentração total é dada por: ($c = \frac{n^2}{R_{ee}^d}$). Assim, a interação de repulsão é aproximadamente:

$$U_{rep} \approx \nu_{exc} \frac{n^2}{R_{ee}^d}. \quad (2.46)$$

Ao introduzir a interação de repulsão entre os monômeros não vizinhos, proporcionando assim a exclusão de volume na cadeia polimérica, observa-se que o comportamento ideal da cadeia polimérica é completamente perdido o que leva a redefinir a maneira de calcular a média do vetor end-to-end quando se leva em conta a exclusão de volume.

Flory, em 1953, calculou a média do vetor end-to-end $\langle \vec{R}_{ee} \rangle$ usando o modelo de polímero com exclusão de volume. O cálculo consiste em escrever a energia livre $F(R_{ee})$ para valor fixo de R_{ee} ,

$$F(R_{ee}) = U_{rep} - TS(R_{ee}). \quad (2.47)$$

Flory considerou a entropia da cadeia polimérica com exclusão de volume semelhante a de uma cadeia de polimérica ideal, com a distribuição de probabilidade dada pela equação 2.20. Sendo a entropia determinada por $S(R) = k_b \ln(P(R_{ee}, N))$ onde $P(R_{ee}, N)$ corresponde a função distribuição de probabilidade para o vetor end-to-end, vem que

$$S_R \approx -\frac{\vec{R}_{ee}^2}{N \Delta \vec{r}_i^2}. \quad (2.48)$$

Inserindo as equações 2.46 e 2.48 em 2.47, obtemos a energia livre

$$F(R_{ee}) = \nu_{exc} \frac{N^2}{R_{ee}^d} + T \frac{R_{ee}^2}{N \Delta \bar{r}_i^2}. \quad (2.49)$$

Minimizando a energia livre em relação a R_{ee} , segue que o valor médio é

$$\langle R_{ee} \rangle^{d+2} = CN^3, \quad (2.50)$$

ou,

$$\langle R_{ee} \rangle = CN^{\frac{3}{d+2}}, \quad (2.51)$$

onde C é o produto das grandezas que são independente de N. Em uma cadeia polimérica ideal a relação entre ν e $\langle R_{ee} \rangle$ é dada por: $\langle R_{ee} \rangle \approx N^\nu$, assim ν é dado por:

$$\nu = \frac{3}{d+2}. \quad (2.52)$$

Comparando este resultado com a equação (2.6) observamos que o expoente ν em uma cadeia de polímero ideal ν vale $\frac{1}{2}$ independente da dimensão. Quando se aplica ao volume excluído o valor de ν é em função da dimensão, sendo, $\nu = \frac{3}{4}$, $\nu = \frac{3}{5}$ e $\nu = \frac{1}{2}$ para $d = 2, 3$ e $d > 3$ respectivamente.

Capítulo 3

Método de Simulação

3.1 Introdução

Em 1902 Gibbs [21] demonstrou que para um sistema em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura T , a probabilidade dos estados possíveis no equilíbrio é

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z}, \quad (3.1)$$

Conseqüentemente, a média de uma quantidade A é dada por

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_m A_m e^{-\beta E_m}}{Z}, \quad (3.2)$$

onde A_m é o valor de A no m -ésimo estado de energia E_m . A soma sobre m percorre todos os estados (configurações) do sistema, Z é a função partição no ensemble canônico,

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j}, \quad (3.3)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e k_B é a constante de Boltzmann. No entanto, calcular o valor esperado da quantidade A utilizando a equação (3.2) é viável em alguns poucos casos que envolvam baixa complexibilidade das interações e uma quantidade pequena de configurações. Por exemplo, considere o caso em que desejamos calcular a média de um dos lados de uma moeda após lançar a moeda Q vezes, logo, o número de configurações possível é de 2^Q configurações. Considerando que a moeda foi lançada muitas vezes, ou seja, Q grande, torna-se então impraticável a utilização da equação (3.2) para efetuar cálculos numéricos.

Ao longo da história foram desenvolvidos técnicas e métodos computacionais que permitiram calcular a média da quantidade A , entre essas técnicas se destaca o método de Monte Carlo, que será apresentado na próxima seção.

3.2 Método de Monte Carlo.

Em 1949 Metropolis, publicou um artigo “The Monte Carlo Method” [22], que introduziu uma maneira que permitia o cálculo estocástico de médias. O método consistia em calcular a média sobre um conjunto de J configurações, escolhidas aleatoriamente, de forma que a média convergia para o valor esperado.

$$\langle A \rangle \approx A_{media} = \frac{\sum_{i=1}^J P_i^{-1} A_i e^{-\beta E_i}}{\sum_{i=1}^J P_i^{-1} e^{-\beta E_i}}. \quad (3.4)$$

Quanto maior o número de configurações escolhidas mais próximo do valor esperado será a estimativa, de modo que, $J \rightarrow \infty$, $A_{media} = \langle A \rangle$. No entanto, esse método é ineficiente, porque a maioria das configurações contribui pouco para a média. Em 1953, Metropolis, Rosenbluth e Teller [23] elaboram um método no qual a escolha das configurações recaia apenas sobre aquelas que contribuem de forma mais significativa. O método consiste em escolher um conjunto de configurações particulares com a probabilidade $P_i = Z^{-1}e^{-\beta E_i}$. Com esse critério, a equação 3.4 se torna

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^M A_i}{M}. \quad (3.5)$$

O benefício do método de Monte Carlo está na capacidade de obter estimativas de grandezas físicas através do sorteio de amostra de configurações do sistema, distribuídos pelos microestados segundo a distribuição de probabilidade de equilíbrio (distribuição de Boltzmann). Assim sendo, substituímos a soma sobre todos os possíveis estados do ensemble pela soma sobre os microestados da amostragem. Conseqüentemente, o cálculo da média de A através da equação 3.5 requer muito menos esforço do que usando 3.4.

Para validar a utilização da equação 3.5 três condições deverão ser satisfeitas, o processo das escolhas das configurações deverão ser markoviana, o sistema tem que ser ergótico e obedecer a condição do balanço detalhado. Essas condições serão discutidas na seção a seguir.

3.3 Processo de Markov, condições de ergodicidade e balanço detalhado.

3.3.1 Processo de Markov

Na seção anterior, foi apresentado o método de Monte Carlo. Através desse método, pode-se substituir o cálculo do valor esperado de uma determinada grandeza física pela média aritmética, na qual é considerado apenas um particular conjunto de configurações. O critério para selecionar as configurações utilizadas na contabilização na média aritmética, usa-se o processo de Markov.

O processo de Markov é um mecanismo que gera uma sequência de configurações independentes, ou seja, a probabilidade de um sistema ser encontrado no estado α é $P(E_\alpha)$ que depende apenas da probabilidade da configuração imediatamente anterior onde o sistema se encontrava. Assim sendo, o processo de Markov pode ser pensado como um "random walk" entre os estados, onde a mudança do estado α para o estado δ , através de uma trajetória aleatória, é governada por uma taxa de transição $P(\alpha \rightarrow \delta)$. Por meio da taxa de transição é possível construir uma cadeia de Markov dos estados. A cadeia de Markov é a utilização repetidamente do processo de Markov. Por exemplo, considere que uma configuração inicie no estado α e depois migra para o estado δ e em seguida para migrá-la para o estado η e assim por diante.

Para construir a cadeia de Markov, deverá ser satisfeitas duas condições:

1. A taxa de transição entre os estados, não pode variar com o tempo.
2. A taxa de transição entre os estados, só pode depender dos estados α e δ e não de quaisquer outros estados anteriores.

Satisfazendo os critérios apresentados acima, a probabilidade de o sistema ir para o estado α , uma vez estando no estado δ , é sempre a mesma, não importando o que tenha acontecido anteriormente.

Na simulação de Monte Carlo usa-se o processo de Markov repetidamente para criar a cadeia de Markov dos estados. Um critério utilizado para gerar um novo estado a partir de um estado inicial, de modo aleatório, e usando uma taxa de transição que depende somente da diferença de energia do estado inicial e final. Assim sendo, quando o processo de Markov é escolhido especialmente para que, quando ele for executado por tempo suficiente a partir de qualquer estado do sistema, eventualmente seja produzida uma sucessão de estados que aparecem com probabilidades dadas pela distribuição de Boltzmann. Quando o processo alcança os estados que são determinados pela a probabilidade dada pela distribuição de Boltzmann dizemos que o sistema está em equilíbrio. Para garantir que um sistema que se iniciou em um estado qualquer, após uma série de execução do processo de Markov, chegue ao estado de equilíbrio é necessário duas condições: A condição de ergodicidade e o balanço detalhado.

3.3.2 A condição de ergodicidade

A condição de ergodicidade garante que médias em ensemble são iguais a médias no tempo, isto é, a possibilidade da transição de qualquer estado do sistema para qualquer outro estado desde que o processo de Markov seja executado por um tempo suficientemente longo. Assim sendo, a ergodicidade está garantida desde que existe sempre uma probabilidade diferente de zero para alcançar qualquer estado possível do sistema partindo de um estado qualquer inicial.

3.3.3 A equação mestra e o balanço detalhado

Para a compreensão da equação mestra e o balanço detalhado consideramos o exemplo de um polímero contendo três monômeros presos em suas extremidades como indicado na figura 3.3.3.

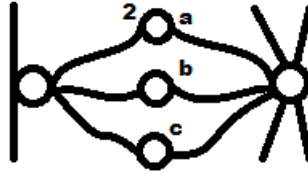


Figura 3.1: Polímero preso com 3 monômeros

Consideremos o processo de Markov a seguir. Seja uma seqüência de eventos independentes em t_1 o monômero livre está na posição c , no tempo t_2 o monômero desloca da posição c para a posição a . Vamos denotar a probabilidade para que esta seqüência ocorra seja dada por $P(t_2 = a : t_1 = c)$. Em seguida o monômero desloca-se da posição a para a posição b com a probabilidade $P(t_3 = b : t_2 = a)$. As seqüências de deslocamento $t_1 \Rightarrow t_2$ e $t_2 \Rightarrow t_3$ são independentes, portanto a probabilidade que descreve a trajetória do monômero de t_1 até t_3 é

$$P(t_2 = a : t_1 = c)P(t_3 = b : t_2 = a). \quad (3.6)$$

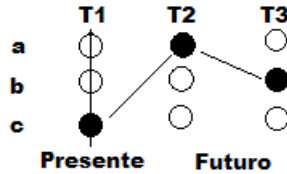


Figura 3.2: Sequencia de probabilidade

O estado inicial do sistema está na posição c no tempo t_1 até a posição final b em t_3 existem outros caminhos possíveis, tais como

$$P(t_3 = b : t_2 = a)P(t_2 = a : t_1 = c), \quad (3.7a)$$

$$P(t_3 = b : t_2 = b)P(t_2 = b : t_1 = c), \quad (3.7b)$$

$$P(t_3 = b : t_2 = c)P(t_2 = c : t_1 = c). \quad (3.7c)$$

Assim, a probabilidade de sair da posição a e chegar até a posição b considerando todos os caminhos possíveis é

$$P(t_3 = b : t_1 = c) = \sum_n P(t_3 = b : t_2 = x_n)P(t_2 = x_n : t_1 = a). \quad (3.8)$$

Este é um caso particular da equação Chapman - Kolmogorov.

A partir da relação Chapman - Kolmogorov [21], é possível determinar a probabilidade de ocorrer um determinado estado da configuração do sistema. Seja y_f e t_f a configuração final e o tempo final, y_i e t_i a configuração inicial e o tempo inicial e y_k e t_k uma configuração e um tempo intermediário tal que $y_i < y_k < y_f$ e $t_i < t_k < t_f$. A probabilidade que o sistema estando em (y_i, t_i) transite para (y_f, t_f) é

$$P(t_f = y_f : t_i = y_i) = \int P(t_k = y_k : t_i = y_i)P(t_f = y_f : t_k = y_k)dy_k. \quad (3.9)$$

Integrando os dois lados da equação em função das variáveis iniciais y_i segue que

$$P(t_f = y_f : t_i = y_i) = \int dy_i \int P(t_k = y_k : t_i = y_i)P(t_f = y_f : t_k = y_k)dy_k, \quad (3.10)$$

sendo $\int P(t_i = y_i)dy_i = 1$, vem que:

$$P(t_f = y_f) = \int P(t_k = y_k)P(t_f = y_f : t_k = y_k)dy_k. \quad (3.11)$$

Que é a probabilidade de encontrar o sistema no estado (y_k, t_k) independente de sua história. Portanto, vamos escrever a parte temporal como: $t_f = t_k + \Delta t$, segue que:

$$P(t_k + \Delta t = y_f) = \int P(t_k = y_k)P(t_k + \Delta t = y_f : t_k = y_k)dy_k. \quad (3.12)$$

Definimos Δt muito pequeno $\Delta t \ll 1$, logo justificam - se as expansões:

$$P(t_k + \Delta t = y_f) = P(t_k = y_k) + \frac{\partial P(t_k = y_f)\Delta t}{\partial t_k} + \dots \quad (3.13)$$

e

$$P(t_k + \Delta t = y_f : t_k = y_k) = P(t_k = y_f : t_k = y_k) + \frac{\partial P(t_k = y_f : t_k = y_k)}{\partial t_k} \Delta t, \quad (3.14)$$

onde $P(t_k = y_f : t_k = y_k) = \delta(y_f - y_k)$. Inserindo os termos das expansões na equação (3.12), temos

$$\frac{\partial P(t_k = y_f)}{\partial t_k} = \int P(t_k = y_k) \cdot \frac{\partial P(t_k = y_f : t_k = y_k)}{\partial t_k} dy_k + \dots \quad (3.15)$$

A probabilidade de transição pode ser escrita como

$$\frac{\partial P(t_k = y_f : t_k = y_k)}{\partial t_k} = w_{tk}(y_k \Rightarrow y_f) - \delta(y_k - y_f) \int w_{tk}(y_k \Rightarrow y)dy, \quad (3.16)$$

dai a equação (3.12) fica

$$\frac{\partial P(t_k = y_f)}{\partial t_k} = \int [P(t_k = y_k)w_{tk}(y_k \Rightarrow y_f) - P(y_f - t_k)w_{tk}(y_f \Rightarrow y_k)]dy_k. \quad (3.17)$$

A equação acima é chamada de equação mestra. A equação mestra descreve a cinética da probabilidade de ocorrência dos estados, sendo que $w_{tk}(y_k \Rightarrow y_f)$ representa a taxa de transição da probabilidade na unidade de tempo em que o sistema muda do estado y_k para y_f . De forma análoga, $W(y_f \Rightarrow y_k)$ representa a taxa de transição da probabilidade na unidade de tempo em que o sistema muda de y_f para y_k . Quando a taxa média de transição de um evento é igual a taxa de transição do movimento reverso, ou seja, $\frac{\partial P(t_k=y_k)}{\partial t_k} = 0$, dizemos que o sistema esta em equilíbrio. Podemos escrever a condição de estado de equilíbrio através da equação definida como "balanço detalhado".

$$P(t_k = y_k)w(y_k \Rightarrow y_f) = P(t_k = y_f)w(y_f \Rightarrow y_k). \quad (3.18)$$

A partir da equação do balanço detalhado obtemos a seguinte relação [24] [25]

$$\frac{w(y_k \Rightarrow y_f)}{w(y_f \Rightarrow y_k)} = e^{-\beta[H(y_f) - H(y_k)]}, \quad (3.19)$$

A razão entre a taxa de transição de probabilidade entre as configurações y_k e y_f depende apenas da variação da energia entre estas configurações. Como essa relação não especifica as probabilidades de transição de maneira unívoca uma escolha possível é a prescrição de Metropolis. Um dos algoritmos usados para construir a seqüência de Markov é conhecido como algoritmo de Metropolis, que será descrito na próxima seção

3.4 Algoritmo Metropolis

Um dos algoritmos usados no método de Monte Carlo é o Algoritmo de Metropolis. No algoritmo de Metropolis, é criado uma cadeia de Markov, que irá a partir de um estado inicial $[y_k]$ até o estado final em equilíbrio $[y_f]$. A taxa de transição entre estados $[y_k]$ e $[y_f]$ satisfazem o princípio de balanço detalhado e a condição de ergodicidade. Assim sendo, são escolhidas de modo a permitir que os estados mais prováveis tenham maior chance de ocorrer na média das grandezas de interesse.

O algoritmo desenvolvido por Metropolis,[26] [25] [24] pode ser codificado da seguinte maneira:

1. Escolha uma configuração inicial $[y_k] = (y_{k1}, y_{k2}, y_{k3}, \dots, y_{kn})$
2. Escolha uma nova configuração $[y_f] = (y_{f1}, y_{f2}, y_{f3}, \dots, y_{fn})$
3. Calcule $\Delta E = H(y_f) - H(y_k)$ e faça o teste:
4. Se $\Delta E \leq 0$ a antiga configuração $[y_k]$ é substituída pela nova configuração $[y_f]$, vá para (2) atualizando a configuração anterior.
5. Se $\Delta E > 0$ a mudança pode ser aceita a troca com a probabilidade $P = e^{-\beta\Delta E}$. Ao calcular $P = e^{-\beta\Delta E}$ é gerado um número aleatório r uniformemente distribuído no intervalo $[0, 1]$, de modo que se $r \leq P$ a mudança de estado é aceita. Após a mudança vá para (2) atualizando a configuração anterior.
6. O sistema está em equilíbrio?
sim \rightarrow continue
não \rightarrow volte a (2)

O Algoritmo acima pode ser analisado da seguinte forma. Inicialmente é escolhido uma configuração inicial $[y_k]$, em seguida, uma nova configuração $[y_f]$ é escolhida a partir da configuração inicial. As energias das configurações $[y_k]$ e $[y_f]$ são calculadas, se a energia da nova configuração for menor do que a configuração inicial, a configuração inicial será substituída pela nova configuração. Observe que essa etapa for realizada por um longo tempo a configuração final do sistema será a configuração do estado fundamental ($T = 0$). Para atingir a configuração de equilíbrio ha uma temperatura T é necessário permitir a troca de uma configuração com menor energia por uma de maior energia, isto é introduzir a entropia. O critério para essa troca é escolher um número aleatório $0 < r < 1$ e comparar com a probabilidade $e^{-\beta\Delta E}$. Se $r < e^{-\beta\Delta E}$ a configuração de menor energia é substituída por uma de maior energia. Esse processo é realizado até que o sistema esteja em equilíbrio. A partir do instante que o sistema se encontra em equilíbrio a uma temperatura T .

A média canônica de uma grandeza A pode ser calculada gerando-se um número suficientemente grande de configurações em equilíbrio e calculando-se

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_m A_m, \quad (3.20)$$

onde M é o número de medidas feitas em equilíbrio.

Capítulo 4

Simulação

4.1 Introdução

Com o advento da utilização do computador para resoluções de problemas científicos, atualmente, é impossível pensar em ciência ou tecnologia sem o auxílio dos computadores. Diversas áreas científicas como previsão meteorológica, astronomia, difusão de partículas em uma superfície condutora utilizam essas máquinas para realizar cálculos e obter dados através de observações por meio de simulação computacional. A simulação computacional, ou apenas simulação, "é um processo de projetar um modelo computacional de um sistema real e conduzir experimentos com este modelo com o propósito de entender seu comportamento e/ou avaliar estratégias para sua operação (Pegden 1990)". Os benefícios da simulação está na possibilidade de por a prova um modelo fazendo a análise e gerar dados que são difíceis ou impossíveis de se obter experimentalmente em laboratório como, por exemplo, obter resultados através de condições extremas de temperatura e pressão. Nesse trabalho foi realizado um experimento computacional, onde foi simulado um modelo de homopolímero composto por n monômeros. As principais propriedades que constituem a estrutura de uma cadeia polimérica, como foram discutidas no capítulo 2, no qual foram definidas grandezas como distância ponta a ponta, correlação entre os monômeros, vetor de ligação etc...

Para descrever a evolução temporal do sistema e coletar as conformações do sistema em equilíbrio utilizamos o método de Monte Carlo, que foi discutido no capítulo 3.

O sistema a ser simulado consiste de um polímero constituído por n monômeros é preso por uma extremidade a uma parede de massa infinita em $y = 0$. A outra extremidade está presa por uma pinça óptica na posição $y = y_{max}$. Para simular o polímero consideramos que os monômeros interagem entre vizinhos adjacentes na cadeia através de um potencial FENE, e com vizinhos mais distante através de um potencial do tipo Lennard-Jones.

O "setup" de nossa simulação é mostrado na figura (4.1)

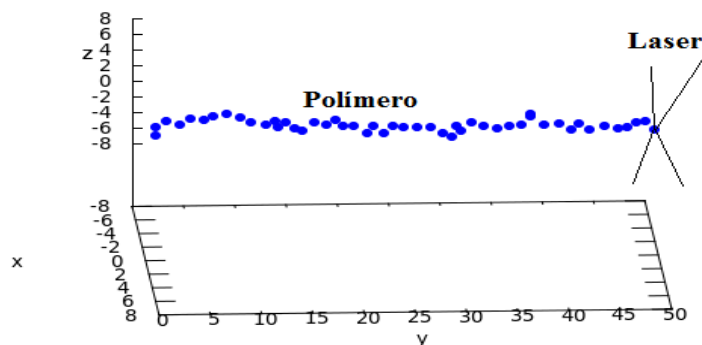


Figura 4.1: "Set up" para a simulação.

O polímero pode interagir com outras substâncias denominadas ligantes, a densidade de ligantes variam de $\rho = 0\%$, 1% , 2% , 3% , 4% , 5% para cada conjunto de simulações realizadas. A interação dos monômeros com os ligantes é considerada como do tipo Lennard-Jones e entre ligantes há um potencial repulsivo coulombiano do tipo Yukawa. Os potenciais serão descritos a seguir. A interação do polímero com o ligante é considerada implícita, isto é, está embutida nas constantes dos potenciais renormalizando-os.

4.2 Potenciais de Interação

As propriedades de um polímero estão relacionadas com parâmetros como, por exemplo, temperatura, pressão, tipo e intensidade das ligações entre os monômeros e as interações entre monômeros com outras partículas. Assim sendo é fundamental o conhecimento detalhado das forças responsáveis pela interação entre os monômeros e as forças responsáveis pela interação entre os monômeros e as partículas que estão imersa no sistema. A dinâmica desse sistema é essencialmente descrita pela equação de Schroendiger. No entanto, o uso de equação de Schroendiger para descrever a evolução temporal do sistema é inviável devido às dificuldades inerentes em um tratamento completo de um sistema de partículas quânticas. Para contornar esse tipo de dificuldade, foram desenvolvidos métodos que permite alcança resultados aproximados aos resultados calculados através da equação de Schroendiger, uns exemplos desse método são Born-Oppenheimer e Hartreer. Uma maneira para tratar o problema é a introdução do conceito de "potenciais empírico". Potenciais empíricos são expressões matemáticas analíticas capazes de descrever a interação monômero-monômero e monômero-partícula sem necessidade de recorrer diretamente a equação de Schroendiger. As expressões para os potenciais de interação são parametrizados por quantidades ajustáveis sintonizadas de modo a descrever resultados experimentais de grandezas físicas. Esses potenciais são usados nas equações de movimento clássico que podem ser resolvidas usando-se técnicas de dinâmica molecular ou técnicas de Monte Carlo. A seguir serão apresentados alguns potenciais empíricos que foram utilizados na simulação realizada nesse trabalho.

4.2.1 Potencial FENE (Finite Extensible Nonlinear Elastic)

Em um polímero real, a ligação entre os monômeros é estabelecida através da união de compartilhamento dos elétrons da camada de valência, que corresponde a camada mais distante do núcleo, ou seja, é a camada que possuiu o nível de maior número quântico. A descrição desse compartilhamento dos elétrons é dada pela regra do octeto. Segundo a regra do octeto os átomos tendem a combinar-se de modo a ter, cada um, oito elétrons na sua camada de valência, ficando com a mesma configuração eletrônica de um gás nobre. A formação de moléculas através do compartilhamento dos elétrons de valência é denominada como ligação covalente. As ligações covalentes são bem estáveis. Nessa ligação os átomos são confinados a certa região do espaço onde podem executar movimentos vibracionais. Movimentos vibracionais demonstram que os átomos, que constituem as moléculas, estão se movimentando em torno de um potencial mínimo. Por tanto, podemos utilizar um potencial empírico que descreve bem esse tipo de comportamento. Assim sendo, iremos utilizar um potencial que é dado pela função de um potencial harmônico.

O uso do potencial harmônico para descrever as ligações covalentes, permite que as moléculas se afastem a uma distância indeterminada entre elas. No entanto, nas ligações covalentes as moléculas só podem oscilar em um espaço limitado. Assim sendo, para representar as ligações covalentes é comum o uso da função analítica não linear e com extensão finita denominada FENE [27].

$$U_{(r)} = \begin{cases} -\frac{1}{2}k * r_{max}^2 * \ln \left[1 - \frac{(r-r_0)^2}{r_{max}^2} \right] & \text{se } r_0 \leq r; \\ \infty & \text{se } r_0 \geq r. \end{cases} \quad (4.1)$$

O potencial FENE reduz-se ao potencial harmônico na região próxima a posição de equilíbrio, enquanto diverge na distância r_{max} causando a extensibilidade finita.

Na equação 4.1, r_{max} é o comprimento máximo que a ligação pode suportar "antes do potencial divergir", k é a constante elástica, r_0 é a posição de equilíbrio. Definido assim, o comprimento da ligação r não pode ser maior que o comprimento máximo r_{max} .

Na simulação foram adotados os seguintes valores, em unidade reduzida (seção 2.7), para os parâmetros do potencial FENE.

- O comprimento máximo foi definido como $r_{max} = 1,0$,
- a posição de equilíbrio é dada por $r_0 = 1,0$,
- a constane elástica $k = 20,0$.

A figura 4.2 é a representação gráfica do potencial FENE utilizados na simulação.

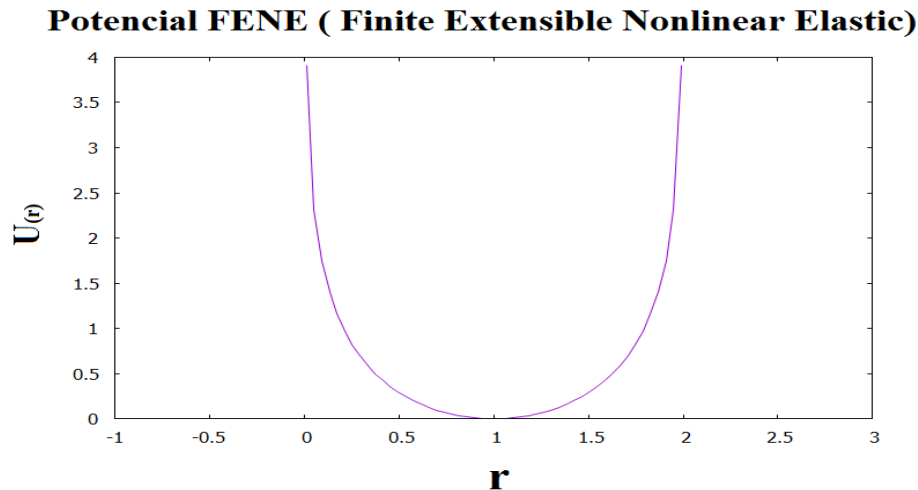


Figura 4.2: Potencial FENE. Como função da distância entre dois monômeros

4.2.2 Potencial Lennard - Jones

As interações entre átomos que não estão ligados covalentemente como, por exemplo, a interação entre o polímero com as partículas de ligantes e dos monômeros com os monômeros não vizinhos da cadeia polimérica é descrita pela interação Van der Waals. A interação de Van der Waals possui a seguinte propriedade: atração a longa distância e repulsão a curta distância.

Um potencial empírico que descreve bem a interação de Van der Waals é o potencial de Lennard-Jones. [28] [29] [26]. A forma geral do potencial LJ é dada por meio de uma combinação do potencial de repulsão de Born com uma parte atrativa.

$$V_{LJ} = \frac{A_n}{r_{ij}^n} - \frac{A_m}{r_{ij}^m}, \quad (4.2)$$

sendo que a forma mais utilizada é o potencial LJ (12-6),

$$V_{LJ(12-6)} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.3)$$

onde r_{ij} é a distância entre as partículas i e j , ϵ_{ij} corresponde ao valor do mínimo do potencial, σ_{ij} define a largura do potencial, a posição de equilíbrio pode ser encontrada usando a seguinte relação $r_0 = 2^{\frac{1}{6}} \sigma_{ij}$. Nesse trabalho o potencial Lennard-Jones descreve a interação entre os monômeros não vizinhos e a interação entre partículas de ligantes com o polímero.

Na simulação foram adotados os seguintes valores, em unidade reduzida (seção 2.7), para os parâmetros do potencial Lennard-Jones que descreve a interação ligante e polímero.

- a largura do potencial $\sigma_{ij} = 0,75$
- o valor do mínimo do potencial $\epsilon_{ij} = 1,0$
- raio de corte $r_{cut} = 4,0$

$$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] & \text{se } r_{ij} \leq 4,0; \\ 0 & \text{se } r_{ij} \geq 4,0. \end{cases}$$

Como o potencial V_{LJ} cai muito rapidamente com a distância é comum introduzir-se um raio de corte, r_{cut} .

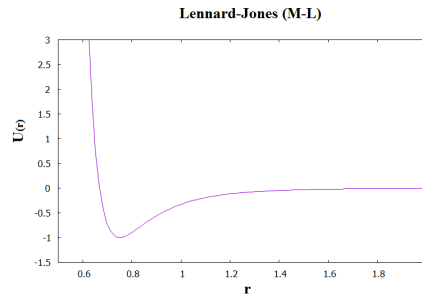


Figura 4.3: Potencial Lennard - Jones que descreve a interação entre os ligantes com a cadeia polimérica.

Na interação entre os monômeros não vizinhos, usa-se o potencial Lennard-Jones modificado. A introdução desse potencial modificado,[30], é promover o efeito de volume excluído na cadeia polimérica, ou seja, O objetivo desse potencial é não permitir que os monômeros se sobreponham. Esse potencial possuiu apenas a parte repulsiva do potencial Lennard-Jones e o raio de corte é definido com outro valor. Para que não haja uma descontinuidade na energia, introduz-se também uma correção ϵ_{ij} que desloca o potencial. Na simulação foram adotados os seguintes valores

- a largura do potencial $\sigma_{ij} = 1,0$
- o valor do mínimo do potencial $\epsilon_{ij} = 1,0$
- raio de corte $r_{cut} = 1,0$

$$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \epsilon_{ij} & \text{se } r_{ij} \leq 1,0; \\ 0 & \text{se } r_{ij} \geq 1,0. \end{cases}$$

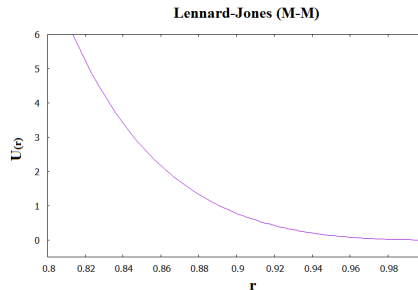


Figura 4.4: Potencial Lennard - Jones modificado descreve a interação entre monômeros, consideramos somente a parte repulsiva de V_{LJ}

4.2.3 Potencial Yukawa

A interação entre os ligantes é repulsiva e pode ser descrita pelo potencial de Coulomb blindado. Os ligantes são partículas homogêneas e interagem com os monômeros através da interação Coulombiana, descrito pelo potencial Yukawa como:

$$V_{Yukawa} = \begin{cases} A e^{\frac{-r_{ij}}{a_0}} & \text{se } r_{ij} \leq 4,0; \\ 0 & \text{se } r_{ij} \geq 4,0. \end{cases}$$

onde A é uma constante de proporcionalidade, r_{ij} é a distância entre os ligantes i e j , e a_0 é uma constante que caracteriza a blindagem eletrostática.

Na simulação foram adotados os seguintes valores para os parâmetros do potencial Yukawa que descreve a interação entre os ligantes.

- constante de proporcionalidade $A = 1,0$
- a blindagem eletrostática $a_0 = 0,1$
- raio de corte $r_{cut} = 4,0$

4.2.4 Potencial da pinça óptica

A introdução de lasers na microscopia óptica tem proporcionado auxílio em diversas áreas de pesquisa, como a biomédicas, que necessita de manipular, medir e capturar objetos. Em 1986 Ashkin e colaboradores demonstraram o uso de uma técnica, denominada pinça óptica, baseada na transferência do momento de fótons para capturar partículas dielétricas [4] [5]. Posteriormente, a partir de 1987, eles utilizaram essa técnica para capturar e manipular partículas biológicas com tamanhos variando de décimos a centenas de micra, demonstrando, desta forma, que este sistema funciona como uma "pinça óptica" para realizar manipulações intra e extracelulares sem causar prejuízo algum ao organismo vivo.

A técnica da "pinça óptica" tem sido usada para uma grande variedade de fins na biologia molecular e demais áreas. Em geral, a pinça óptica tem sido utilizada em duas vertentes:

1. Manipulação direta de microorganismos.

Através da pinça óptica pode se manipular microorganismos, proteínas e etc...

2. Medidas de propriedades.

A pinça óptica pode ser utilizada como ferramenta de medida para medir propriedades mecânicas de hemácias, medir o comprimento de uma molécula de DNA e etc...

O princípio de funcionamento da pinça óptica consiste em um único feixe de laser focalizado. Para compreender o princípio de operação da "armadilha óptica" vamos considerar dois fótons, conforme indicado na figura 4.5, do feixe de laser cônico que se encontrarão no foco. Para comprimentos de ondas menores do que as partículas aprisionadas, a captura pode ser entendida a partir da óptica geométrica.

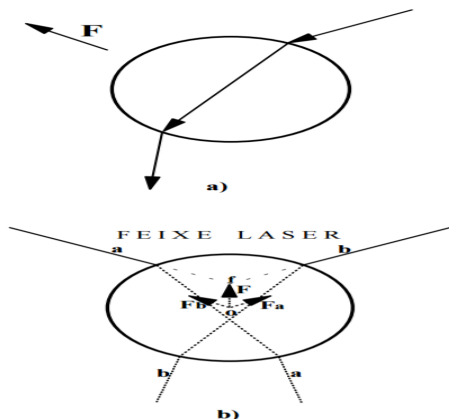


Figura 4.5: O feixe de laser focalizado cria uma "armadilha" que aprisiona a partícula no foco do laser.

A transferência de momento do fóton para a partícula capturada promove o confinamento da partícula no centro do foco do laser. Quando o fóton tem a sua trajetória desviada, isso promove o recuo da partícula na direção de \vec{F} , como mostrado a figura 4.5. Os raios a e b se encontram no foco f , se não houvesse a partícula. O desvio desses raios produz os recuos na direção \vec{F}_a e \vec{F}_b tal que a força resultante \vec{F} tende a deslocar a partícula para o foco do laser f . Assim sendo, o feixe de laser focalizado cria uma "armadilha" que aprisiona a partícula no foco do laser.

Essa "armadilha" é descrita qualitativamente pelo potencial da pinça óptica $TW_{(x,y,z)}$ dado por

$$TW_{(x,y,z)} = \frac{1}{2}\alpha[(x_0 - x_{laser})^2 + (y_0 - y_{laser})^2 + (z_0 - z_{laser})^2] \quad (4.4)$$

onde x_0 , y_0 e z_0 é a coordenada da posição do monômero preso, x_{laser} , y_{laser} e z_{laser} é a coordenada da posição do foco da lente, α é a constante elástica.

Na simulação o valor da constante elástica $\alpha = 40$, a posição do foco da lente e da posição do monômero preso irá variar ao longo do desenvolvimento do trabalho.

4.3 Configuração inicial

Conforme apresentado no capítulo 3, a cadeia de Markov é a "espinha dorsal" do método de Monte Carlo. Observamos que quando a condição de ergodicidade e o "balanço detalhado" são satisfeitos, pode-se garantir que se aplicarmos o processo de Markov sucessivamente em um determinado estado, o sistema irá evoluir até alcançar as configurações dos estados em equilíbrio. Nessa seção será apresentada a configuração inicial do sistema utilizada na simulação.

O sistema a ser simulado consiste de um homopolímero constituído por 50 monômeros. O monômero, que se encontra em uma das pontas da cadeia polimérica, é inserido na posição $x_1 = 0$, $y_1 = 1$, $z_1 = 0$. O monômero, que se encontra na outra ponta da cadeia polimérica, foi inserido na posição $x_{50} = 0$, $y_{50} = 50$, $z_{50} = 0$. Os demais monômeros foram linearmente distribuídos, de tal forma que a sua posição corresponde a $x_i = 0$, $y_i = i$, $z_i = 0$, sendo que $1 < i < 50$, é um número inteiro.

A posição inicial dos ligantes foi determinada de forma aleatória. Os ligantes foram inseridos dentro de um paralelepípedo retangular de comprimento $(-x_{max}, 0, -z_{max}), (+x_{max}, y_{max}, +z_{max})$. Foram realizadas simulações, na qual foi utilizadas concentrações de ligantes ρ dadas por $\rho = 0\%$, 1% , 2% , 3% , 4% , 5% , onde a concentração de 1% contém 24 partículas de ligantes. Na figura 4.3 contém a representação da configuração inicial de um sistema contendo 5% de ligantes, que equivale a 240 partículas de ligantes. As partículas representadas pela cor azul são os ligantes e as partículas representadas pela cor vermelha são os monômeros.

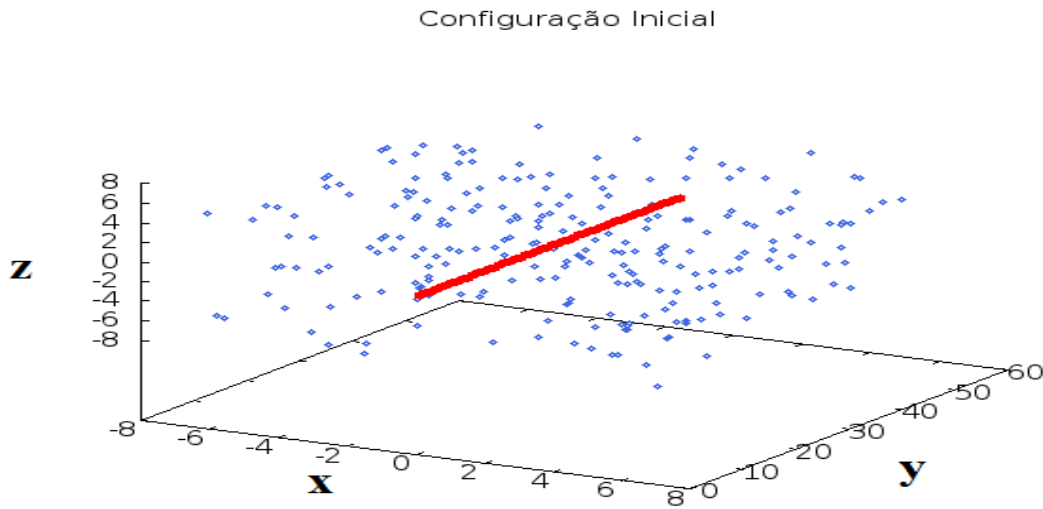


Figura 4.6: Configuração Inicial em vermelho os monômeros e em azul os ligantes.

4.4 Condições de contorno

O sistema simulado reproduz um reservatório térmico, cuja as dimensões espaciais podem ser descrita por um paralelepípedo retângulo onde o comprimento das arestas medem $-x_{max} = -7, x_{max} = 7, -y_{max} = 0, y_{max} = 51, -z_{max} = -7, z_{max} = 7$, como mostrado na figura 4.7. Os ligantes e o polímero se encontram dentro do reservatório térmico.

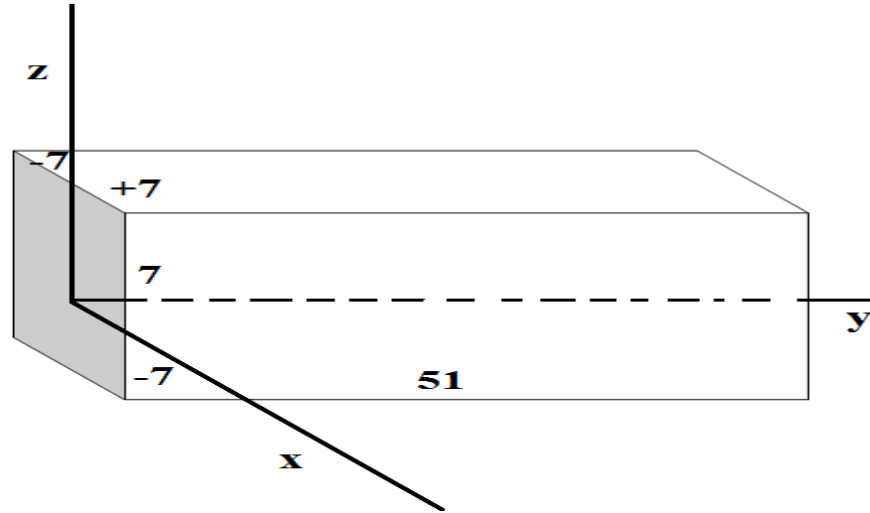


Figura 4.7: Condição de contorno

As partículas de ligantes são livres para se deslocar ao longo do reservatório térmico, desde que o deslocamento deles esteja contido no reservatório térmico. Caso as partículas, ao se deslocarem, tende a sair do reservatório as partículas do ligante irão sofrer colisões elásticas com as "paredes" do reservatório. Considerando que a "massa das paredes" do reservatório é infinita, isso leva as partículas a permanecer dentro do reservatório sem que ocorra perda de energia. Assim sendo, suponha que x_i, y_i e z_i é a posição da i -ésima partícula de ligante. Quando a ela, ao se deslocar, ultrapassa o limite da região pré-estabelecida pela condição de contorno, ela é imediatamente reinserida na região retangular, assim sendo, as condições de contorno nas "paredes" são reflexivas, isto é, os ligantes sofrem colisões elásticas quando entram em contato com as "paredes" do reservatório.

Para estabelecer as condições de contorno, no algoritmo da simulação foram implementados os seguintes códigos.

se $(x_i > x_{max})$ faça-se $x_i = x_{max} - (x_i - x_{max})$
se $(x_i < -x_{max})$ faça-se $x_i = -x_{max} - (x_{max} + x_i)$
se $(y_i > y_{max})$ faça-se $y_i = y_{max} - (y_i - y_{max})$
se $(y_i < 0)$ faça-se $y_i = -y_i$
se $(z_i > z_{max})$ faça-se $z_i = z_{max} - (z_i - z_{max})$
se $(z_i < -z_{max})$ faça-se $z_i = -z_{max} - (z_{max} + z_i)$

4.5 Evolução do sistema

No capítulo 3, foi exposto o método de Monte Carlo através de método pode-se substituir o cálculo do valor esperado por uma média aritmética de alguns estados que são devidamente escolhidos através do algoritmo de Metrópolis. O critério para selecionar os estados tem que obedecer a cadeia de Markov, a ergodicidade e ao balanço detalhado. Quando esses critérios são obedecidos pode-se através de um estado inicial, aplicar sucessivos processo de Markov, e o sistema irá alcançar os estados de equilíbrio.

A simulação inicia escolhendo uma configuração inicial, como descrito na seção anterior, a partir dessa configuração é aplicada o processo de Markov em cada partícula, ou seja, através do estado inicial de uma partícula é escolhido outro estado aleatoriamente, e através do algoritmo de Metrólis é estabelecido se o estado inicial permanece ou muda para o novo estado criado. Quando o processo de Markov é realizado em todas as partículas do sistema, chamamos esse processo de passo de Monte Carlo.

Para observar se o sistema alcançou os estados de equilíbrio, após ser aplicada certa quantidade de passos de Monte Carlo, é através da análise da estabilidade da energia do sistema. Para realiza análise basta observar um gráfico que relaciona a energia do sistema em função dos passos de Monte Carlo. Admitimos que o sistema se encontrasse em equilíbrio térmico, a uma dada temperatura T , quando a medida da energia torna-se constante.

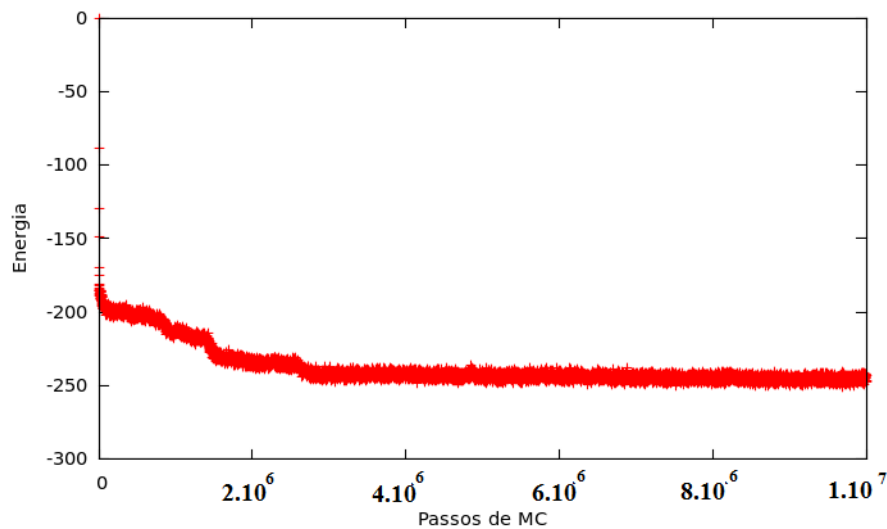


Figura 4.8: Gráfico que relaciona a Energia em função dos passos de Monte Carlo (MC)

O número de passos de Monte Carlo utilizado foram de 10^7 . Podemos afirmar observando a figura 4.8 que o sistema somente gera estados em equilíbrio térmico após serem dados 3.10^6 passos de Monte Carlo.

4.6 Tabela de vizinhos

Um grande desafio na simulação computacional é o desenvolvimento de técnicas que reduzem o tempo computacional. Uma técnica que reduz o tempo computacional é a aplicação da tabela de vizinhos.

Por exemplo, considere apenas as interações entre as partículas de ligantes, se para cada partícula de ligante i , interagindo com uma partícula de ligante j , tivermos que fazer uma busca pelo sistema a cada passo de Monte Carlo, para descobrir quais partículas interagem com a i -ésima teríamos que realizar N^2 operações a cada passos de Monte Carlo. Introduzindo a tabela, discutida abaixo, este número é reduzido a $N \ln N$.

A técnica consiste em construir uma tabela de vizinhos [31] [32] para cada partícula do sistema. O critério para a escolha das partículas que irão compor a lista de vizinhos é estar contida dentro de um raio $r_v = r_{cut} + \Delta r$, conforme a figura (4.9), o valor de Δr é escolhido de acordo com o critério.

$$\Delta r = v \cdot \Delta t, \quad (4.5)$$

onde v é o deslocamento da partícula de ligante medida em passos de Monte Carlo (distância/MCS) e Δt é o número de passos de Monte Carlo necessário para que a partícula se desloque de Δr . Enquanto a lista de vizinho não é atualizada, as interações entre as partículas de ligantes serão realizadas consultando a tabela e verificando quais as partículas que estão contidas na região de raio r_{cut} , as partículas de ligantes fora dessa região não será calculada a interação .

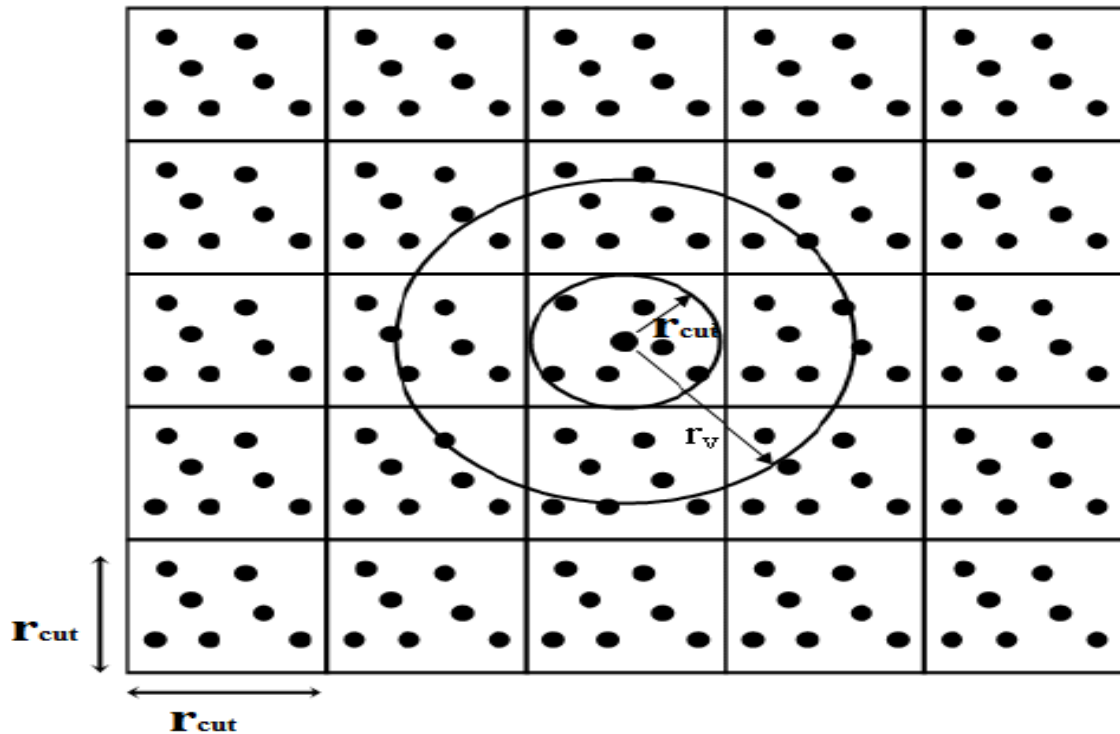


Figura 4.9: Tabela de vizinho. Considerando as interações somente com os ligantes.

4.7 Unidades reduzidas

No capítulo 3 apresentamos o método de Monte Carlo que é uma técnica numérica que permite calcular as conformações do polímero que se encontra em equilíbrio. Ao calcular o valor esperado da conformação são realizados muitas operações que envolvem unidades muito pequenas, por exemplo, as distâncias, são da ordem de angstroms ($1\text{\AA} = 10^{-10}m$). Para evitar a manipulação destes números é comum realizar uma renormalização das unidades.

No presente caso renormalizamos espaço e tempo em termos dos parâmetros do potencial LJ, σ e ϵ onde σ é a distância em que o potencial é zero e ϵ é a profundidade do poço de atração do potencial LJ, assim as distâncias e tempo em unidades reduzidas ficam definidos como.

$$\vec{r}_j = \sigma \vec{r}_j^* \rightarrow \vec{r}_j^* = \frac{\vec{r}_j}{\sigma}, \quad (4.6)$$

tempo em unidades reduzida

$$t = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}} t^* \rightarrow t^* = \frac{t}{\sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}}, \quad (4.7)$$

Para obter os valores em unidade de laboratório basta realizar a transformação inversa.

Capítulo 5

Apresentação dos resultados

Nesse capítulo apresentamos os resultados e as análises de nossas simulações as quais foram realizadas para as temperaturas $T = 0.1, 0.25, 0.5, 1.0$ e cadeias com 50 monômeros. Como discutido até aqui, a função correlação fornece o efeito de uma perturbação ao longo da cadeia polimérica. O cálculo da correlação é obtido calculando-se a média dos ângulos entre os segmentos do polímero ao longo da cadeia polimérica, como esta descrita na equação 5.1.

$$\langle \Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_{i+k} \rangle = \frac{1}{(N-k)} \left\langle \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{N-k} \Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_{i+k} \right\rangle, \quad (5.1)$$

onde $\Delta \vec{r}_i$ é o vetor do i -ésimo segmento, definido no capítulo 2

No que se segue apresentamos os resultados para função correlação obtidos em nossas simulações nas seguintes situações:

1. Polímero livre
2. Polímero preso em suas extremidades, sem a presença de ligantes. Em um lado o monômero inicial é ancorado (congelado) em uma parede de massa infinita. O monômero terminal é preso por uma pinça óptica. A posição da pinça óptica (X_{po}) é determinada pela razão entre a distância do vetor end-to-end e o comprimento de contorno da cadeia polimérica. Nós variamos a posição da pinça óptica X_{po} , considerando seis valores, $X_{po} = \{0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0\}$. Onde $X_{po} = 1.0$ corresponde que o vetor end-to-end do polímero preso equivale ao comprimento de contorno da cadeia polimérica e $X_{po} = 0.5$ corresponde que o vetor end-to-end do polímero preso corresponde a metade do comprimento de contorno da cadeia polimérica.
3. Na Seção 5.3 será realizada uma análise qualitativa dos resultados obtidos através da simulação do polímero preso em $X_{po} = 1.0$ na qual foi inserido uma concentração de ligante $\rho = \{1\%, 2\%, 3\%, 4\% \text{ e } 5\%\}$.

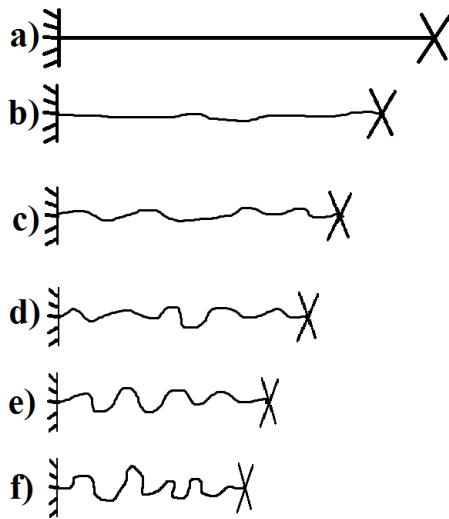


Figura 5.1: A imagem a, b, c, d, e, f representa a posição da pinça óptica respectivamente em $X_{po} = \{1.0, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5\}$ a imagem h .

5.1 Resultados para a cadeia livre

Como discutido anteriormente, nessa seção serão apresentando os dados obtidos por meio de simulações na qual foi analisada uma cadeia polimérica livre composta por 50 monômeros. O modelo de cadeia polimérica adotado na simulação foi o modelo de polímero que possuiu exclusão de volume, esse modelo está definido no capítulo 2. Através do método de Monte Carlo são geradas as conformações em equilíbrio e a partir dessas conformações calculamos as correlações entre os segmentos da cadeia do polímero e a distância entre as pontas da cadeia do polímero, para as temperaturas $T = 0.1, 0.25, 0.5, e 1.0$.

Agora será apresentado os resultados da simulação que irá nos permitir analisar o comportamento da correlação em função da distância k ao longo da cadeia. Para realizar o cálculo, utilizamos a equação 5.1. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.2. O símbolo, em formato de cruz, foi obtido da simulação.

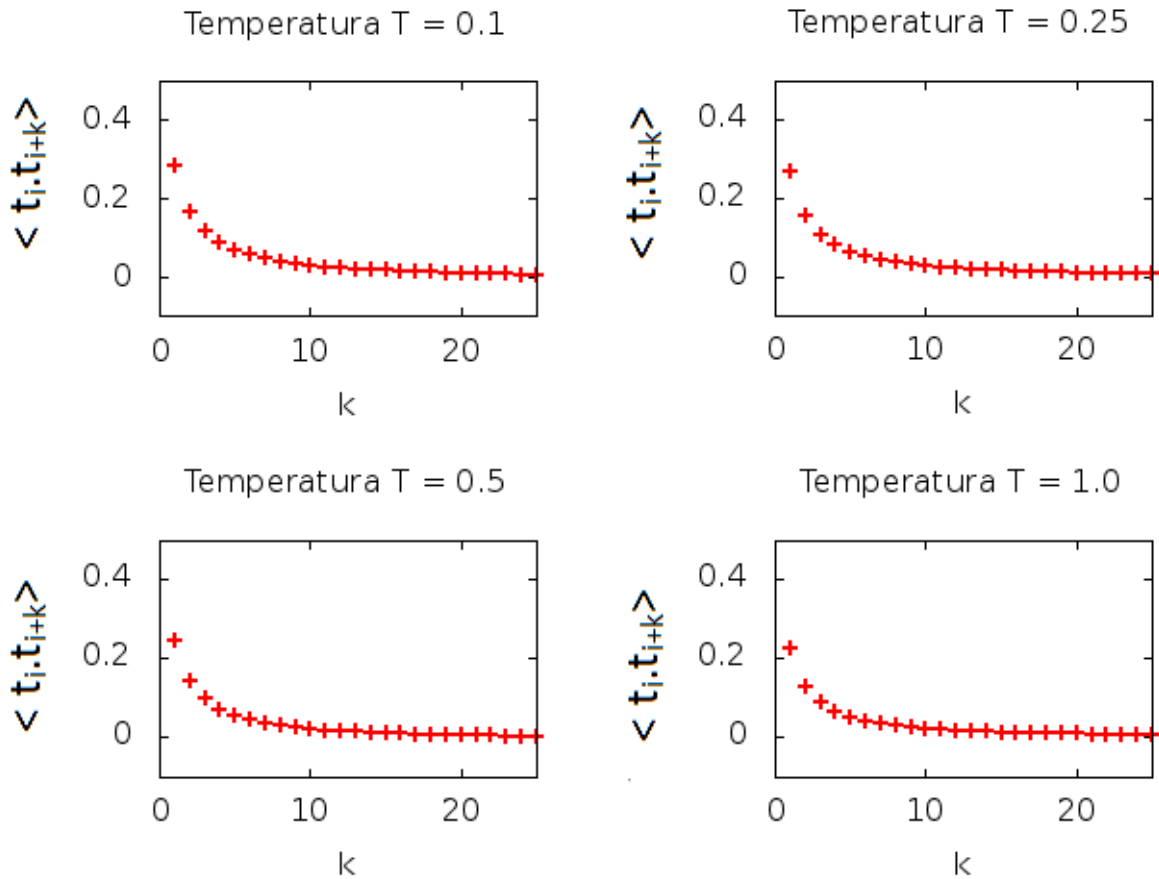


Figura 5.2: Gráfico da correlação em função da distância, k a temperatura $T = 0.1, 0.25, 0.5, e 1.0$.

A curva apresentada na Figura 5.2 descreve o comportamento da correlação em função da distância k . Como esperado, a correlação entre os segmentos dos monômeros decai com o aumento da distância entre os segmentos. De acordo com o modelo ideal (Kratky-Porod) a curva do decaimento da correlação em função da distância k obedece a curva de uma função exponencial, como está descrito na seção 2.3 do capítulo 2.

Para observar o comportamento da curva, apresentada na Figura 5.2, possuiu um decaimento exponencial, foi feito um gráfico log-linear da correlação em função de k , figura 5.3(a). Ao observar o gráfico da figura 5.3(a), pode-se perceber que a curva não tem um decaimento estritamente exponencial. Esse resultado era esperado como foi discutido por Binder em [17]. No entanto, a partir da distância $k \approx 12$ podemos observar uma reta, o que corresponde que a partir dessa distância a curva decaiu exponencialmente.

Para continuar com a análise do decaimento da curva obtida por meio da simulação, foi feito um gráfico log-log da correlação em função de k , 5.3(b). Ao observar o gráfico da figura 5.3(b), podemos identificar uma reta que se inicia em $\ln(k) = 0,6$ até $\ln(k) \approx 2,5$ que corresponde a $k \approx 12$. Assim sendo, pode-se perceber que para curtas distâncias a função correlação decai como uma lei de potência.

Ao observar o gráfico das figuras 5.3(a) e 5.3(b) somos levados a considerar que o decaimento da correlação em função da distância para o polímero com exclusão de volume apresenta dois regimes um exponencial para longas distâncias e outro como lei de potência a curta distância.

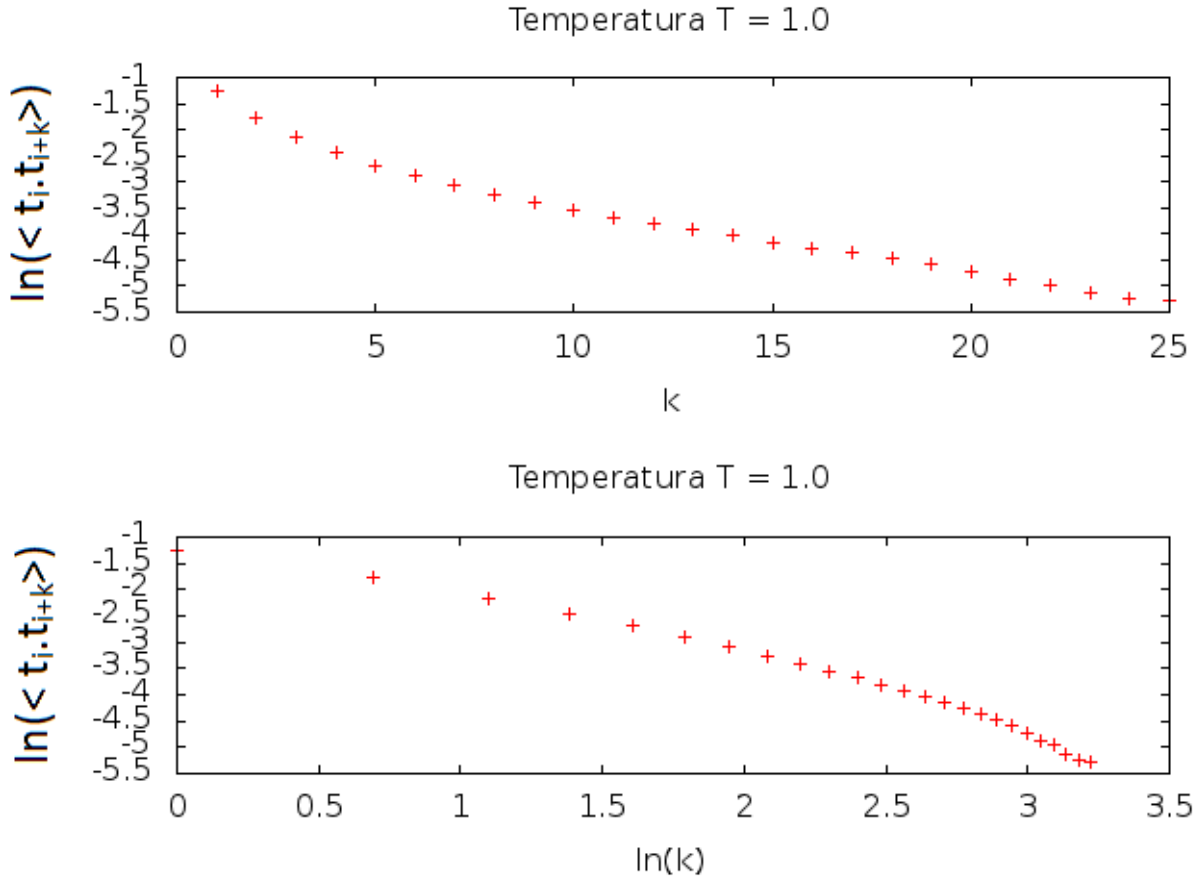


Figura 5.3: a) Gráfico log - linear da correlação em função da distância k . Através desse gráfico podemos observar que o decaimento da função correlação não é estritamente uma exponencial. b) Gráfico log-log da correlação em função da distância, k . Nesse gráfico podemos perceber que a função correlação decai como um lei de potência para curtas distâncias.

Para caracterizar quantitativamente o comportamento da correlação, nós ajustamos aos nossos dados a função

$$C(k) = a + be^{-k/\xi}k^{-\eta}, \quad (5.2)$$

onde a e b são constantes, k é a distância ao longo da cadeia polimérica, ξ é o comprimento de correlação e η é o expoente da correlação.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos através do ajuste utilizando a equação 5.2.

Temperatura	a	b	ξ	η
0.1	0.0025 ± 0.0007	0.312 ± 0.001	10.4 ± 0.7	0.65 ± 0.01
0.25	0.0057 ± 0.0005	0.292 ± 0.001	9.1 ± 0.5	0.66 ± 0.02
0.5	0.0024 ± 0.0004	0.275 ± 0.001	8.9 ± 0.5	0.65 ± 0.01
1.0	0.0071 ± 0.0003	0.246 ± 0.001	8.2 ± 0.3	0.66 ± 0.03

Tabela 5.1: Parâmetros a , b , ξ e η calculados através do ajuste da fórmula 5.2 aos nossos resultados.

A Figura 5.4 apresenta o gráfico da correlação em função da distância, k , para várias temperaturas. As linhas representam os ajuste usando a fórmula 5.2

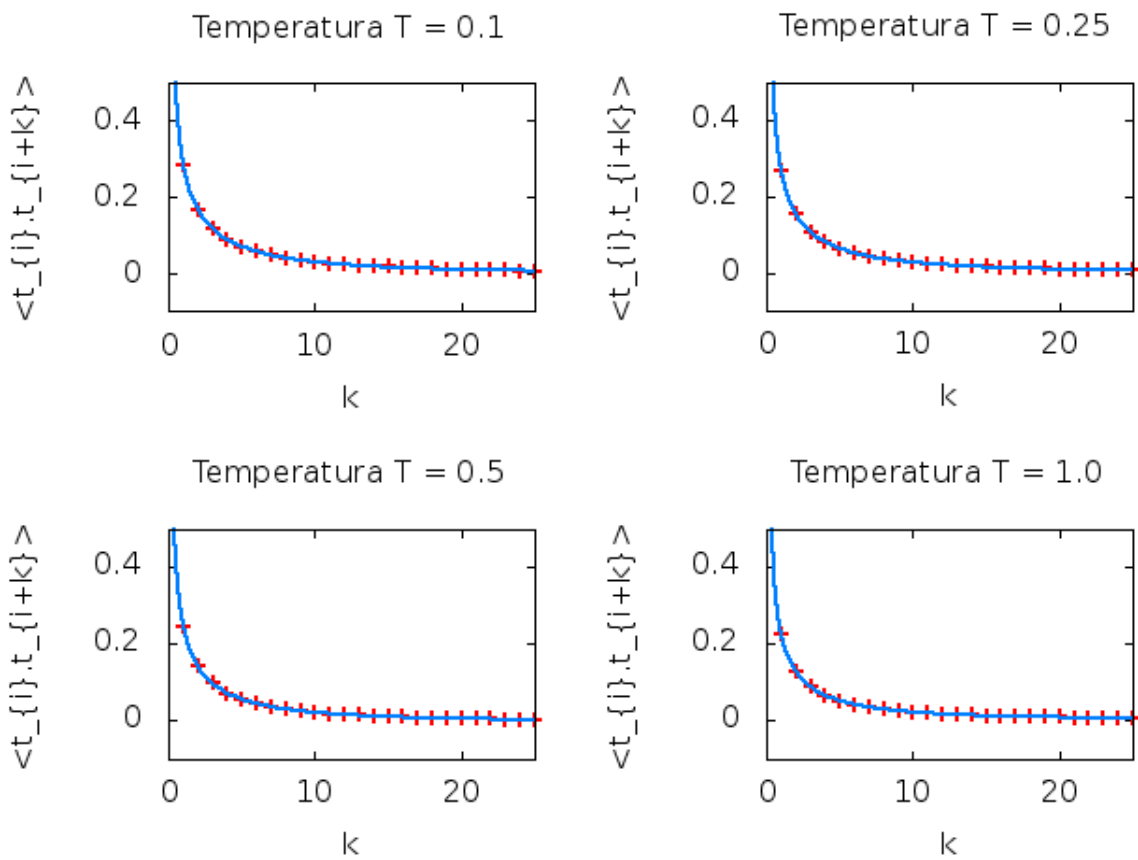


Figura 5.4: Gráfico da correlação em função da distância, k , para várias temperaturas. As cruzes são nossos dados numéricos. As linhas representam os ajuste usando a fórmula 5.2

5.2 Polímero preso, sem ligante

Nessa Seção apresentamos os resultados para o caso em que o polímero está preso. O aprisionamento das pontas do polímero consiste em uma das pontas presa na parede de modo a mantê-lo "congelado". A outra extremidade é submetida ao potencial da pinça óptica. Como descrito na Figura 5.1, considerando as posições da posição da pinça óptica, $X_{po} = \{0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0\}$ para às temperaturas $T = 0.1, 0.25, 0.5$ e 1.0 . A posição da pinça óptica (X_{po}) é determinada pela razão entre a distância do vetor end-to-end e o comprimento de contorno da cadeia polimérica. A partir das conformações em equilíbrio, calculamos as correlações entre os segmentos da cadeia do polímero para cada posição da pinça óptica e temperatura mencionada acima, os resultados são mostrados na Figura 5.5. Pelos gráficos da figura 5.5

Observamos que o comportamento do sistema é completamente diferente do caso livre, como era de se esperar o sistema está muito mais ordenado, o que é indicado pelo comportamento do valor da constante a que cresce, consistentemente, com a distância X_{po} , e cai com o aumento da temperatura.

Tabela 5.2: Temperatura $T = 0.1$

X_{po}	a (background)
0.5	0.198 ± 0.007
0.6	0.305 ± 0.006
0.7	0.427 ± 0.008
0.8	0.567 ± 0.007
0.9	0.719 ± 0.006
1.0	0.858 ± 0.009

Tabela 5.3: Temperatura $T = 0.25$

X_{po}	a (background)
0.5	0.185 ± 0.008
0.6	0.286 ± 0.008
0.7	0.400 ± 0.006
0.8	0.528 ± 0.006
0.9	0.662 ± 0.008
1.0	0.788 ± 0.004

Tabela 5.4: Temperatura $T = 0.5$

X_{po}	a (background)
0.5	0.169 ± 0.009
0.6	0.263 ± 0.008
0.7	0.368 ± 0.008
0.8	0.484 ± 0.007
0.9	0.605 ± 0.007
1.0	0.720 ± 0.003

Tabela 5.5: Temperatura $T = 1.0$

X_{po}	a (background)
0.5	0.145 ± 0.009
0.6	0.233 ± 0.009
0.7	0.328 ± 0.008
0.8	0.430 ± 0.007
0.9	0.537 ± 0.001
1.0	0.641 ± 0.007

O gráfico da Figura 5.5, nessa figura está contida os resultados da correlação em função da distância, na temperatura $T = 0.1, 0.25, 0.5$ e 1.0 e inserindo a posição da pinça óptica em $X_{po} = \{0.5(\text{vermelho}), 0.6(\text{verde}), 0.7(\text{azul}), 0.8(\text{rosa}), 0.9(\text{azul claro}), 1.0\}(\text{marron})$, polímero livre (cinza).

No entanto, pode-se observar através do gráfico da Figura 5.5 que quando a posição da pinça óptica se aproxima da posição que equivale a distância end-to-end da cadeia polimérica livre $\langle R_{ee} \rangle \approx 10, 33$, utilizando o modelo de polímero com exclusão de volume tridimensional como está descrito no capítulo 4, a cadeia polimérica tende a se comportar como uma cadeia livre.

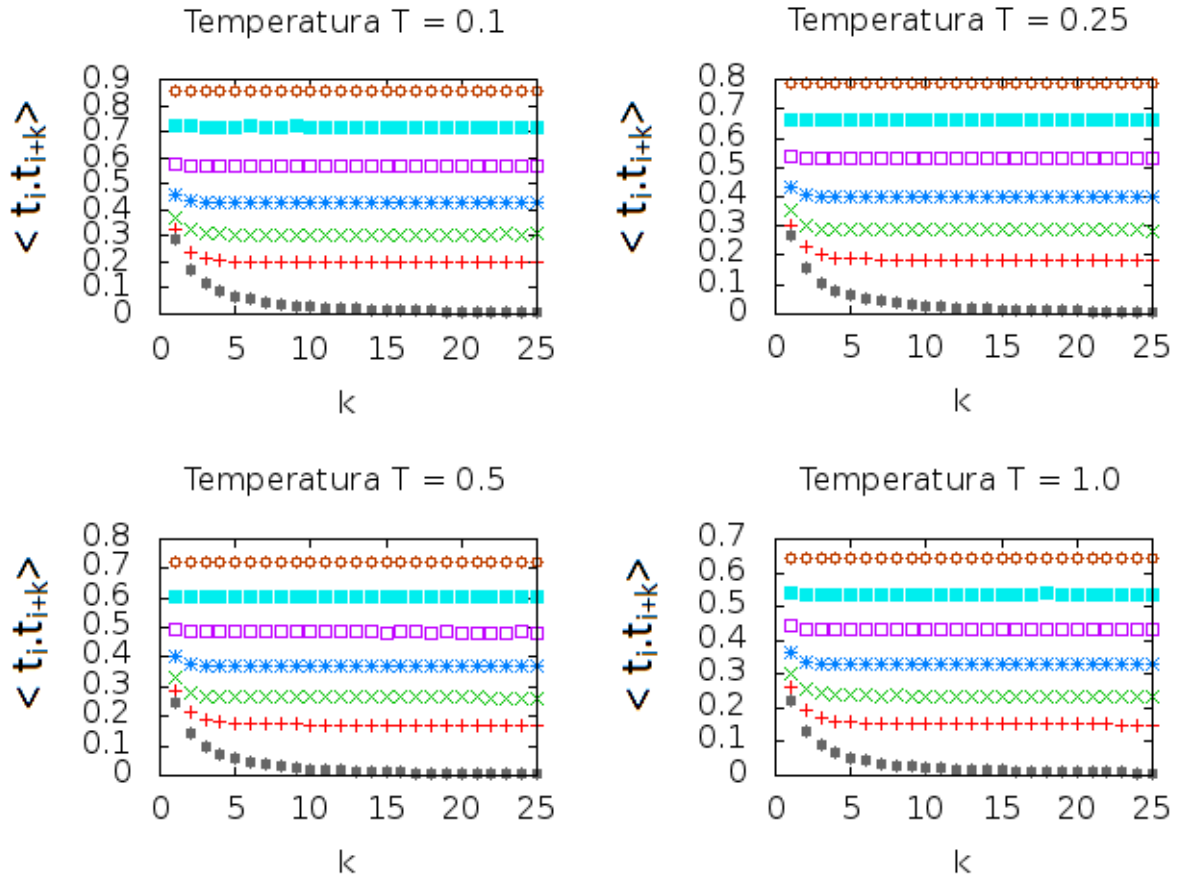


Figura 5.5: Gráfico da correlação em função da distância, à temperatura $T = 0.1, 0.25, 0.5$ e 1.0 com a posição da pinça óptica em $X_{po} = 0.5$ (vermelho), 0.6 (verde), 0.7 (azul), 0.8 (rosa) 0.9 , (azul claro) 1.0 (marron). Para comparação inserimos a curva para o polímero livre a cada temperatura (cinza).

5.3 Com ligante

Nessa Seção vamos apresentar os resultados das simulações do polímero preso em suas terminações em uma solução com ligantes. A pinça óptica foi inserida em uma posição tal que a razão entre a distância ponta-a-ponta da cadeia do polímero e o comprimento de contorno foi de $X_{po} = 1$, ou seja, a configuração inicial da cadeia do polímero corresponde a imagem da figura 5.1 a). O polímero foi inserido em um meio onde a concentração de ligante, ρ , usada foi de $\{1\%, 2\%, 3\%, 4\%$ e $5\%\}$ a temperatura $T = 0.1, 0.25, 0.5$ e 1.0 . No decorrer do experimento a interação entre as partículas de ligantes e o polímero é dado pelo potencial de Lennard-Jones, como descrito no capítulo 4. O potencial de Lennard-Jones estabelece um poço de potencial de energia ϵ . As partículas de ligantes que tiverem energia cinética média inferior a energia do poço serão "aprisionadas" em uma determinada região próxima do polímero. Somente as partículas de ligantes dotadas de energia cinética superior a energia da profundidade do poço poderam deslocar livremente no sistema. A energia cinética média das partículas de ligante é proporcional a temperatura do sistema. Assim sendo, a temperatura é um fator importante que determina a intensidade da interação entre polímero e ligantes. Os resultados obtidos das simulações revelaram que a interação entre o polímero e os ligantes apresenta duas situações distintas: A baixa temperatura $T = 0.1$ e 0.25 e alta temperatura $T = 0.5$ e 1.0 .

Em alta temperatura os ligantes não "aderem" ao polímero, como podemos observar nas figuras 5.6 a 5.10. Isso porque a energia cinética média entre os ligantes é maior do que a energia do poço do potencial Lennard-Jones.

Na imagem os ligantes estão sendo representados pelos pontos vermelhos e o polímero é representado pelos pontos azuis.

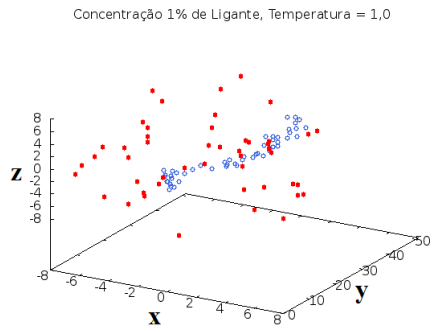
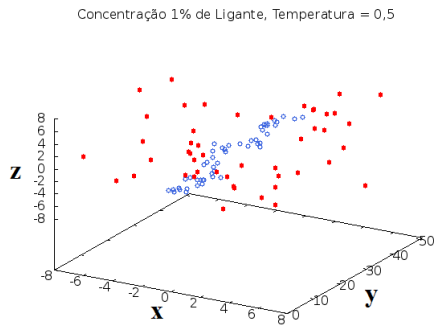


Figura 5.6: $\rho = 1\%$, $T = 0.5$ e 1.0 .

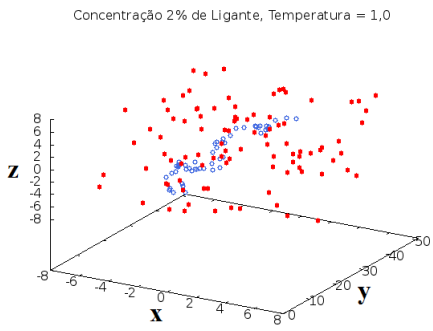
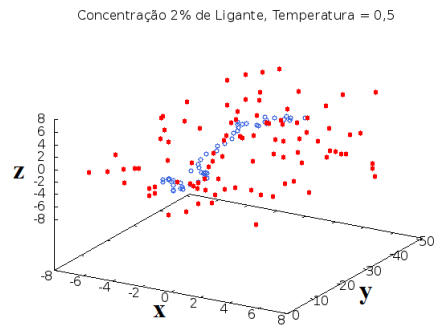


Figura 5.7: $\rho = 2\%$, $T = 0.5$ e 1.0 .

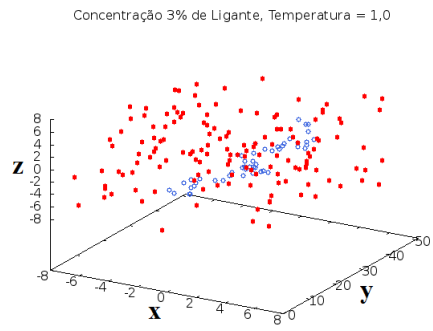
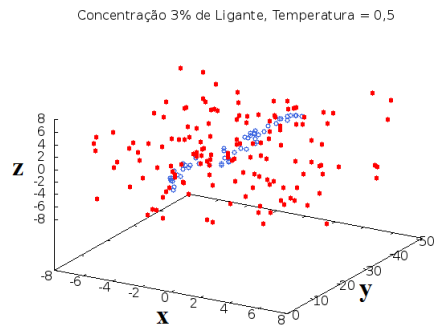


Figura 5.8: $\rho = 3\%$, $T = 0.5$ e 1.0 .

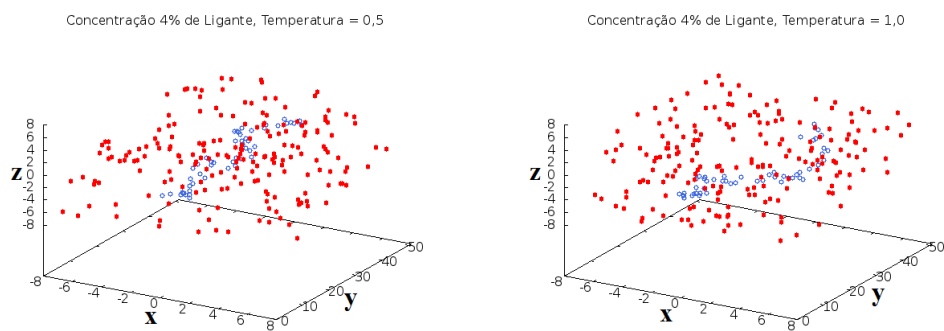


Figura 5.9: $\rho = 4\%$, $T = 0.5$ e 1.0 .

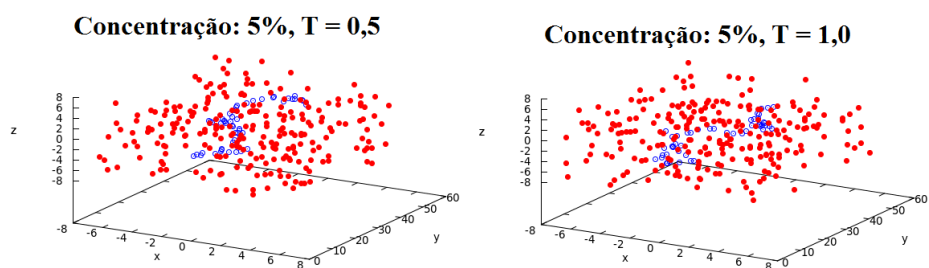


Figura 5.10: $\rho = 5\%$, $T = 0.5$ e 1.0 .

O resultado apresentado nas simulações no regime de baixa temperatura $T = 0.1$ e 0.25 observamos que os ligantes interagem com o polímero se ligando a ele. Isso acontece porque a energia cinética média das partículas dos ligantes é menor do que a energia do poço do potencial Lennard-Jones. No entanto, um resultado inusitado é constatado. Observamos que os ligantes se agregam ao polímero formando Clusters, como podemos observar através das figuras 5.11 a 5.15. O fenômeno esperado na interação entre os ligantes e o polímero era a distribuição homogênea dos ligantes ao longo da cadeia polimérica devido a interação de repulsão entre as partículas de ligantes.

Na imagem os ligantes estão sendo representados pelos pontos vermelhos e o polímero é representado pelos pontos azuis. Podemos observar que a temperatura $T = 0.1$ todos os ligantes se agregam ao polímero e a temperatura $T = 0.25$ podemos observar que alguns ligantes possuem energia cinética média superior a energia do poço de potencial de Lennard-Jones (ϵ).

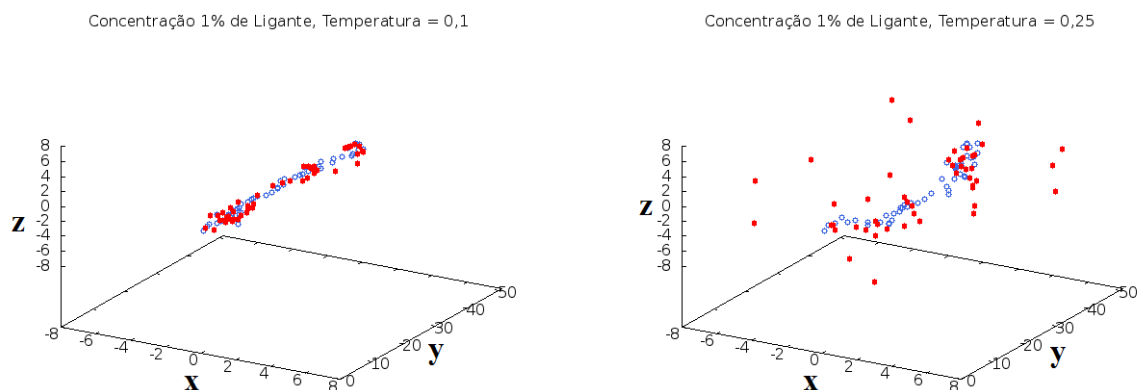
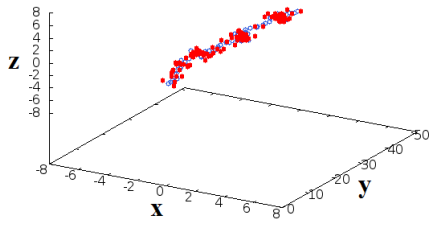


Figura 5.11: $\rho = 1\%$, $T = 0.1$ e 0.25

Concentração 2% de Ligante, Temperatura = 0,1



Concentração 2% de Ligante, Temperatura = 0,25

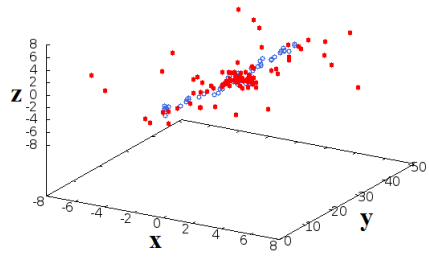
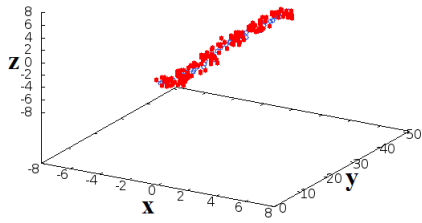


Figura 5.12: $\rho = 2\%$, $T = 0.1$ e 0.25

Concentração 3% de Ligante, Temperatura = 0,1



Concentração 3% de Ligante, Temperatura = 0,25

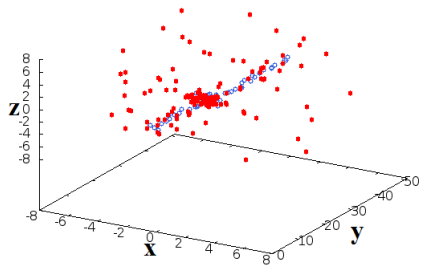
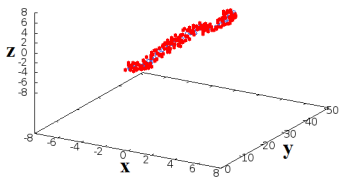


Figura 5.13: $\rho = 3\%$, $T = 0.1$ e 0.25

Concentração 4% de Ligante, Temperatura = 0,1



Concentração 4% de Ligante, Temperatura = 0,25

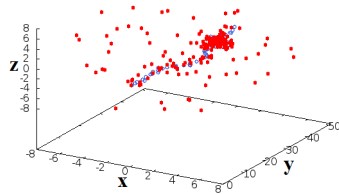


Figura 5.14: $\rho = 4\%$, $T = 0.1$ e 0.25

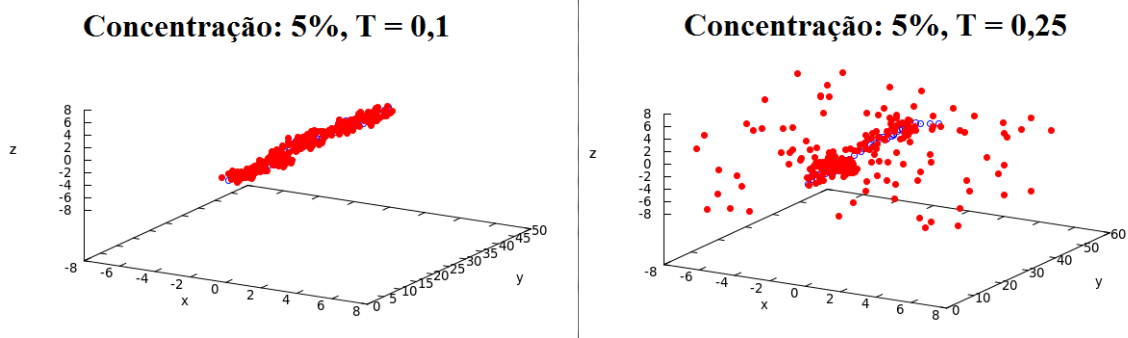


Figura 5.15: $\rho = 5\%$, $T = 0.1$ e 0.25

Pelas figuras mostradas acima, observamos que os ligantes se agregam ao polímero formando clusters. A formação de clusters ocorre devido a um rearranjo das partículas na cadeia que diminuiu a energia em relação a uma distribuição mais homogênea dos ligantes. Na figura 5.16 contém um esquema que justifica a formação dos Clusters.

A figura 5.16 a) representa um segmento de polímero ligados por um potencial FENE na posição de equilíbrio a uma distância b entre os monômeros vizinhos. Considere uma partícula de ligante que fica a uma distância σ de dois monômeros consecutivos conforme indicado na figura 5.16 b). A partícula de ligante irá interagir com os monômeros através do potencial Lennard-Jones, a consequência dessa interação é a aproximação entre os monômeros para uma distância b^* . Assim sendo, considere duas hipóteses, a primeira é uma configuração onde as partículas de ligantes irão interagir com o segmento de polímero e irá se distribuir uniformemente, conforme indicado na figura 5.16 c), e a segunda opção é a formação de Clusters, conforme indicado na figura 5.16 d). Quando os ligantes se distribuem uniformemente ao longo do polímero a energia total do segmento E_1 é dada por

$$E_1 = 4V_{LJ}(\sigma) + 2V_{FENE}(b^*) \quad (5.3)$$

A energia total (E_2) do segmento quando há formação de Clusters é dado por

$$E_2 = 4V_{LJ}(\sigma) + V_{FENE}(b^*) + V_{FENE}(b) \quad (5.4)$$

Calculando $E_1 - E_2$

$$E_1 - E_2 = 4V_{LJ}(\sigma) + 2V_{FENE}(b^*) - 4V_{LJ}(\sigma) - V_{FENE}(b^*) - V_{FENE}(b) \quad (5.5)$$

$$E_1 - E_2 = V_{FENE}(b^*) - V_{FENE}(b) \quad (5.6)$$

Sendo $V_{FENE}(b^*) \neq 0$ e $V_{FENE}(b) = 0$, porque a posição b equivale ao equilíbrio, vem que $E_1 > E_2$.

Assim sendo podemos perceber que a configuração que contém os Clusters possuiu menos energia do que a configuração dos ligantes uniformemente distribuídos.

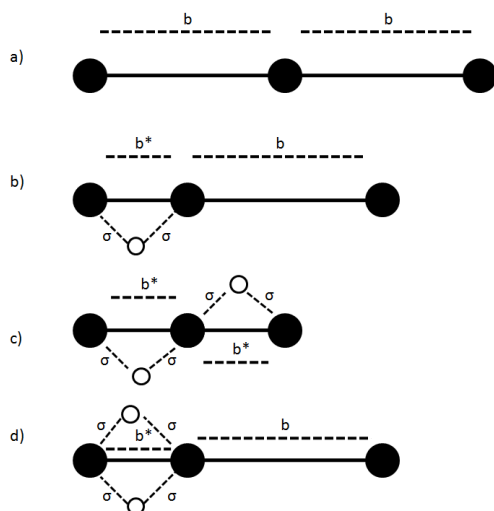


Figura 5.16: Formação de Cluster

A formação de Clusters está relacionada com a elasticidade da cadeia polimérica. Observando a figura 5.16 *d*) pode-se notar que a presença de uma partícula de ligante irá encurtar a distância entre os monômeros, isso ocorre devido a interação de Lennard-Jones entre monômero e os ligantes. Quando a distância entre os monômeros é encurtada em um determinado segmento da cadeia, esse segmento possuirá uma maior chance de aprisionar outro ligante que por sua vez irá atrair outros monômeros esse processo vai se repetindo até que forme um aglomerado de ligantes. Assim sendo quanto mais elástico é a cadeia polimérica maior é a densidade de monômero que poderá se organizar em um determinado trecho da cadeia e conseqüentemente maior será o cluster formado. Se essa hipótese é válida então uma cadeia polimérica rígida não haverá a formação de clusters e os ligantes irão se distribuir de forma homogenia ao longo da cadeia. Na figura 5.17 é o resultado de uma simulação de uma cadeia polimérica (que está representada pela cor verde) rígido, ou seja, os monômeros permanecem sempre fixo. Nesse sistema esta contida a concentração de 1%, que equivale a 48 partículas de ligantes (que está representada pela cor vermelha) a temperatura $t = 0,1$. Pode-se observar por meio da figura, que ocorre a formação de cluster e os ligantes se distribuem homogeneamente ao longo da cadeia polimérica.

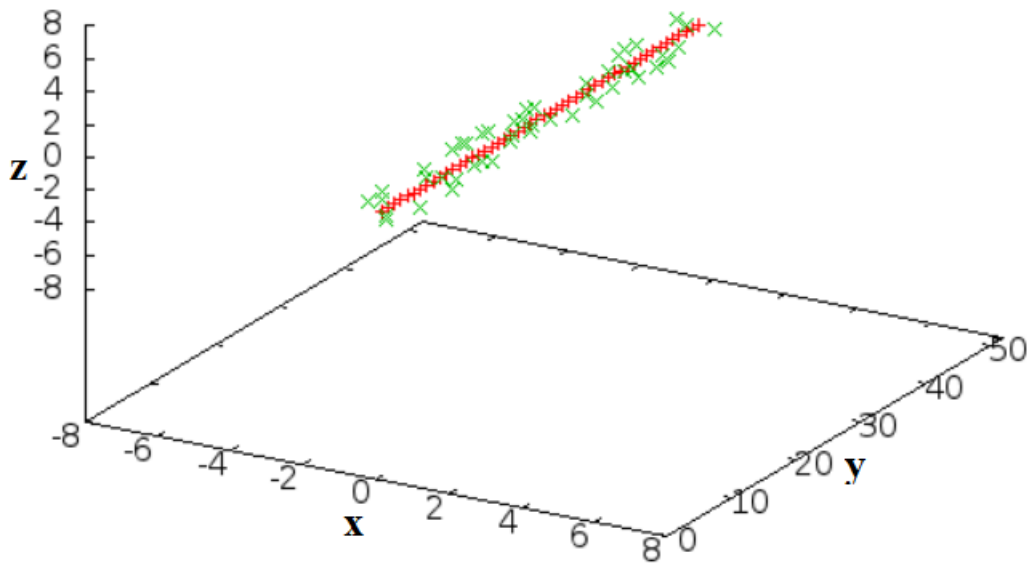


Figura 5.17: Quando a cadeia polimérica é rígida não há formação de clusters.

No entanto esta hipótese não pode ser confirmada por nossas simulações. Uma estatística muito mais precisa deve ser feita.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho estudamos a função correlação em um polímero de tamanho modesto. O estudo se concentrou em três casos, polímero livre, o polímero com as suas terminações presas em diversas posições e o polímero preso emerso em uma solução com ligantes.

Para os resultados para o polímero livre, apresentado na Seção 5.1, ajustamos uma função que descreve o decaimento da correlação ao longo da cadeia do polímero, dada por,

$$C(k) = a + be^{-k/\xi}k^{-\eta}, \quad (5.2)$$

No estudo para o polímero preso, observamos que a função correlação obedece à relação encontrada em 5.2. No entanto, em todos os casos estudados, isto é, independente da posição da localização da pinça óptica, a cadeia polimérica se torna extremamente organizada fazendo com que a função correlação permaneça praticamente inalterada ao longo da cadeia com $\xi \approx 0$.

Por ultimo observamos a formação de clusters de ligantes na cadeia polimérica para baixa temperatura. A formação dos clusters foi um resultado inesperado e está relacionado com a elasticidade da cadeia polimérica. Esta situação requer um estudo mais detalhado. Algumas perguntas podem ser feitas:

- 1 - A formação de clusters é definitiva ou temporária?
- 2 - A formação de clusters ocorre devido à concentração de ligantes ou pelo número de ligantes envolvido?
- 3 - Ao aumentar a repulsão entre os ligantes, como isso irá afetar a formação dos clusters?
- 4 - Ao aumentar o tamanho da cadeia do polímero isso leva ao aumento da formação de clusters ao longo da cadeia? Se sim, os clusters serão igualmente espaçados ou estarão distribuídos de forma aleatória ao longo da cadeia?
- 5 - Como a formação dos clusters, ou o seu tamanho, afeta no comprimento de correlação do polímero.

A resposta a essas perguntas constituem boas perspectivas de pesquisa para o futuro.

Referências Bibliográficas

- [1] J.M. van Noort, S. Verbrugge, N. Goosen, C. Dekker, and R.T. Dame. Dual architectural roles of hu: Formation of flexible hinges and rigid filaments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(18):6969–6974, 2004. Dual architectural roles of HU: Formation of flexible hinges and rigid filaments.
- [2] Kathy R. Chaurasiya, Thayaparan Paramanathan, Micah J. McCauley, and Mark C. Williams. Biophysical characterization of dna binding from single molecule force measurements. *Physics of Life Reviews*, 7(3):299 – 341, 2010.
- [3] L. Siman, I. S. S. Carrasco, J. K. L. da Silva, M. C. de Oliveira, M. S. Rocha, and O. N. Mesquita. Quantitative assessment of the interplay between dna elasticity and cooperative binding of ligands. *Phys. Rev. Lett.*, 109:248103, Dec 2012.
- [4] Fabiano A.P. Crisafuli. *CARACTERIZAÇÃO DA INTERAÇÃO DNA - CISPLATINA USANDO PINÇA ÓPTICA E VIDEOMICROSCOPIA*. PhD thesis, Universidade federal de Viçosa, 2012.
- [5] G. V. Shivashankar, M. Feingold, O. Krichevsky, and A. Libchaber. Reca polymerization on double-stranded dna by using single-molecule manipulation: The role of atp hydrolysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(14):7916–7921, 1999.
- [6] J. Baschnagel, J. P. Wittmer, and H. Meyer. Monte Carlo SIMulation of Polymers: Coarse-Grained Models. *eprint arXiv:cond-mat/0407717*, July 2004.
- [7] Patrick S. Doyle Patrick T. Underhill. *On the coarse-graining of polymers into bead-spring chains*.
- [8] Paul J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell university press, 1953.
- [9] Himadri B. Bohidar. *Polymer physics and molecular biophysics*, volume 1. Cambridge university press, 2015.
- [10] M.Doí e S.F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Edusp, 1994.
- [11] Pierre-Gilles de Gennes. *Scaling Concepts in polymer physics*. Cornell university press, 1979.
- [12] H.-P. Hsu, W. Paul, and K. Binder. Estimation of Persistence Lengths of Semiflexible Polymers: Insight from Simulations. *ArXiv e-prints*, March 2013.
- [13] Nataša Vućemilovid-Alagid. *Kratky-Porod model*. 2013.
- [14] John F. Marko and Eric D. Siggia. Stretching dna. *Macromolecules*, 28(26):8759–8770, 1995.
- [15] Amos Maritan Somendra M Bhattacharjee, Achille Giacometti. *Flory Theory ofr Polymer*.
- [16] Fabian Drube, Karen Alim, Guillaume Witz, Giovanni Dietler, and Erwin Frey. Excluded volume effects on semiflexible ring polymers. *Nano Letters*, 10(4):1445–1449, 2010. PMID: 20235507.
- [17] Hsiao-Ping Hsu, Wolfgang Paul, and Kurt Binder. Polymer chain stiffness vs. excluded volume: A monte carlo study of the crossover towards the worm-like chain model. *EPL (Europhysics Letters)*, 92(2):28003, 2010.
- [18] M.Doí. *Introduction to polymer physics*. Oxford clarendon press, 1996.
- [19] Toshihiro Kawakatsu. *Statistical physics of polymers*. Springer, 2004.
- [20] H. Bruus and K. Flensberg. *Many body quantum theory in condensed matter physics*. Oxford, 2002.
- [21] Sílvio R.A. Salinas. *Introdução à física estatística*. Edusp, 2005.
- [22] Nicholas Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341, 1949.
- [23] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [24] Newman and Barkema. *Monte Carlo methods in statistical physics*. Oxford university press, 1999.
- [25] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation from algorithms to applications*. Academic Press.

- [26] Bismark Vaz da Costa e José Pedro Rino. *ABC da simulação computacional*.
- [27] J. Gross, T. Neuhaus, T. Vogel, and M. Bachmann. Effects of the interaction range on structural phases of flexible polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 138(7):074905, 2013.
- [28] Teik-Cheng Lim. The Relationship between Lennard-Jones (12-6) and Morse Potential Functions. *Zeitschrift für Naturforschung*, 58a:615–617, 2003.
- [29] Adenilson J Chiquito e Norton G. de Almeida. O potencial de lennard - jones: Aplicação à moléculas diatômicas. 21(2), 1999.
- [30] Allen Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford clarendon press.
- [31] David P. Landau and Kurt Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge university press.
- [32] RODRIGO ALVES DIAS. *Atrito em escala nanométrica Um estudo por simulação*. PhD thesis, Universidade federal de Minas Gerais, 2007.