

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Bacharelado em Física

Estudo do Comportamento Energético de um Polieletrólito

Luiz Felipe Pereira

Trabalho de Conclusão do Curso
Bacharelado em Física

Orientadora: Profa. Marcia Cristina Bernardes Barbosa

Porto Alegre, 2 Junho de 2014

Sumário

1	Introdução	2
2	Polímeros Neutros: Cadeia Única	6
2.1	Caminhante Aleatório	6
2.2	Modelos mais gerais	9
2.3	Caminhada Autoexcludente	11
2.4	Teoria de Flory para Polímeros Neutros	13
2.5	Cadeias com Vínculos	16
3	Polieletrólitos	19
3.1	Introdução	19
3.2	Teoria de Condensação	23
4	O Modelo e Resultados	26
4.1	O Modelo	26
4.2	Resultados	29
5	Conclusões	39

Capítulo 1

Introdução

O que é um fluido complexo? Muitas são as possíveis definições. Aqui tratamos de fluidos complexos como sistemas cujas propriedades termodinâmicas, dinâmicas, estruturais e hidrodinâmicas não são governadas pelas escalas atômicas ou moleculares das componentes deste sistemas, mas de escalas mesoscópicas derivadas de uma combinação das escalas microscópicas. Neste sentido, são fluidos complexos, géis, suspensões coloidais, agregados micelares, vesículas, etc. Tendo em vista o fato destes sistemas obedecerem escalas mesoscópicas, uma tarefa importante é a de identificar qual é esta escala e usá-la para explicar e prever o comportamento termodinâmico e dinâmico destes sistemas.

Um caso particularmente interessante de macromolécula que apresenta comportamento termodinâmico determinado por uma escala mesoscópica são os polímeros. Polímeros são constituídos por unidades denominadas de monômeros que podem ser, por exemplo, grupo funcionais. Entre os polímeros naturais podemos citar as proteínas, os ácidos nucleicos, DNA, os polissacarídeos e resinas de plantas. Entre os polímeros não naturais podemos citar os termoplásticos, as resinas, os elastômeros e as fibras sintéticas.

Em baixa concentração estas macromoléculas, quando muito longas, formam estruturas mais compactas com um raio característico denominado de raio de giro como ilustrado na figura 1.1 [16]. As propriedades termodinâmicas e dinâmicas da solução passam a ser função desta grandeza [3].

No caso de concentrações mais elevadas, os polímeros se enovelam e formam estruturas dentro de estruturas denominadas de blobs. Neste caso a escala de interação são os raios destes blobs [3] como ilustrado na figura 1.2 [23].

A mistura de polímeros de dois tipos, A e B, podem ainda formar estruturas de bloco. Como neste caso há duas escalas de interação, AA e AB, o sistema tem como nova escala a distância entre os blobs A e os blobs do tipo B conforme ilustrado na figura 1.3 [17–19].

Como o comportamento termodinâmico e dinâmico de soluções não muito densas está baseado no tamanho do raio de giro a correta determinação desta quantidade é muito relevante.

Em princípio o raio de giro depende do tamanho da cadeia, da temperatura, da presença ou não de interação atrativa entre os monômeros e do volume excluído.

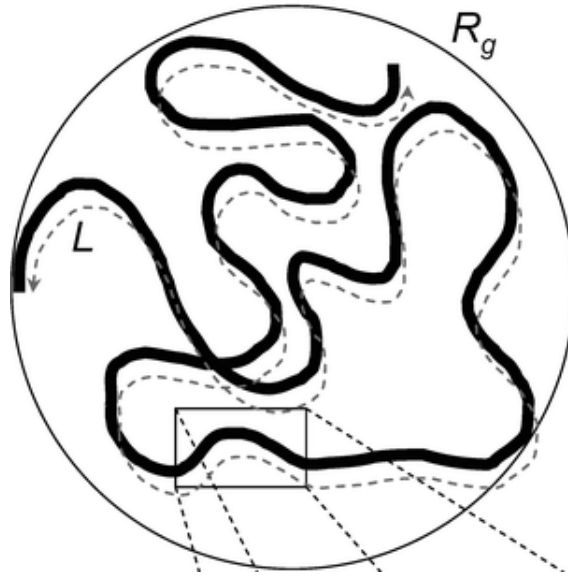


Figura 1.1: Raio de Giro.

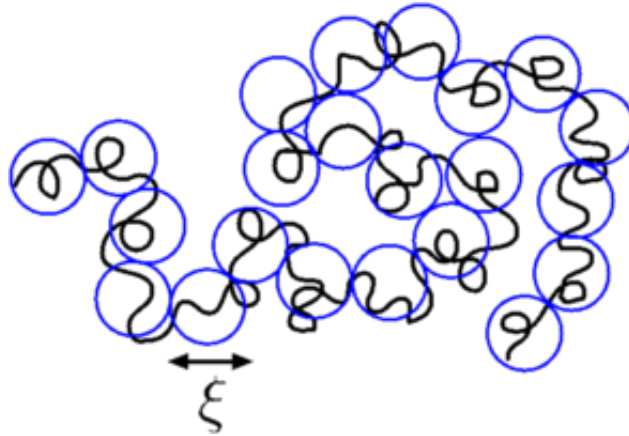


Figura 1.2: Formação de blobs no polímero

Deste balanço de interações obtém-se uma lei de escala da forma $R_G \approx N^\nu$ onde N é o tamanho da cadeia e o expoente ν depende de que interação domina o sistema. Neste sentido, a altas temperaturas o termo de exclusão domina e o sistema fica estendido com $\nu = 3/5$, como será visto mais adiante, o que equivale ao sistema estar em um bom solvente. Para baixas temperaturas a interação atrativa entre os monômeros (se presente) domina e o polímero fica colapsado com $\nu = 1/3$, o que equivale ao polímero estar em um solvente ruim. Finalmente para a região intermediária ou para a ausência de atração o sistema se configura como um polímero *coil* com $\nu = 1/2$ como ilustrado na figura 1.4 [3, 16].

Esta formulação somente é válida se o sistema não tiver interações mais complexas como as eletrostáticas. Na presença de cargas positivas e negativas ao longo do polímero, denominado de polianfólito, ele forma estruturas dipolares ou não dependente da temperatura [20, 21]. Se, por outro lado, o polímero for uniformemente

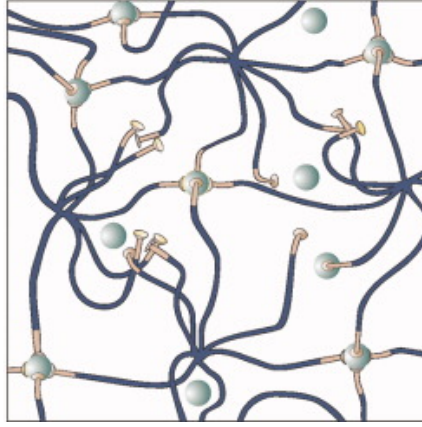


Figura 1.3: Formação de estrutura de blocos.

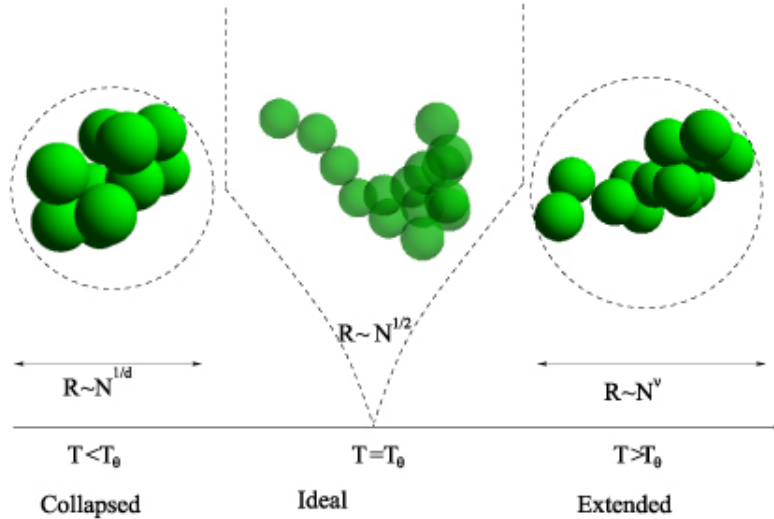


Figura 1.4: Polímero em configurações colapsada, *coil* e estendida.

carregado, ele tende a se esticar em altas temperaturas. Para baixas temperaturas os contraíons, que são íons presentes na solução, se associam ao polímero e este assume uma configuração mais compacta [1, 5, 6, 22].

Em sistemas de polieletrólitos onde, além das interações eletrostáticas, monômeros neutros se encontram presentes o comportamento parece se assemelhar ao de polieletrólitos puros. O raio de giro cresce com a temperatura como ilustrado na figura 1.5 [7].

Recentemente estudamos um sistema de dímeros neutros com duas escalas de interação. A presença de duas escalas, sendo uma delas atrativa levou a um diagrama de fases completamente diferente de sistemas puramente repulsivos [15]. Neste sentido, apesar do trabalho do Mologin [7] sugerir que os polímeros neutros tem um efeito desprezível no comportamento de polieletrólitos, acreditamos que monômeros atrativos podem modificar o raio de giro.

Para testar esta nossa hipótese, neste trabalho analisamos por dinâmica molecular a energia e o raio de giro de um polieletrólito com metade de seus monômeros neutros e com interação atrativa com relação a outros monômeros neutros.

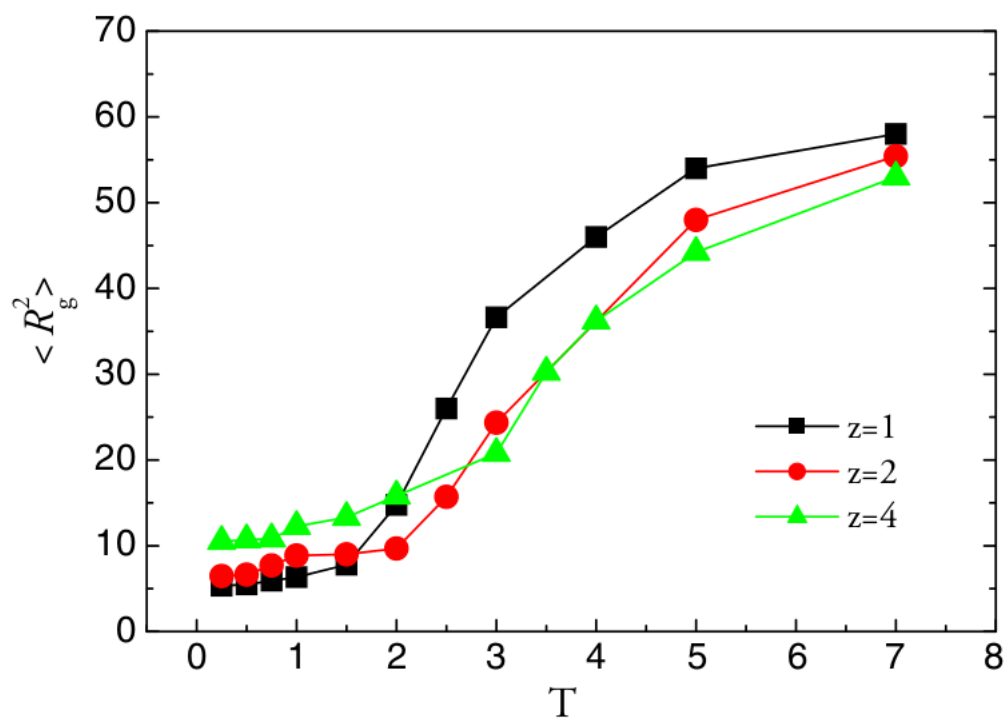


Figura 1.5: Raio de giro versus temperatura para um polímero com 200 monômeros e valências $z = 1, 2, 4$ [7].

Este estudo se divide nas seguintes partes. No capítulo 2, a teoria de escala para polímeros neutros é apresentada. No capítulo 3, a teoria para polieletrólitos é discutida. O capítulo 4 apresenta o modelo que iremos usar para a dinâmica molecular e exibe os resultados. Capítulo 5 traz algumas conclusões.

Capítulo 2

Polímeros Neutros: Cadeia Única

2.1 Caminhante Aleatório

Um modelo muito simples que podemos imaginar para uma cadeia polimérica consiste em pensá-la como uma caminhada aleatória numa rede, conforme a figura 2.1. A caminhada se dá em N passos, começando de um ponto X e chegando a um ponto arbitrário Y . Cada passo se dá aleatoriamente em direção a um dos sítios imediatamente vizinhos, com igual probabilidade para todos os sítios. Chamaremos o comprimento do passo de b .

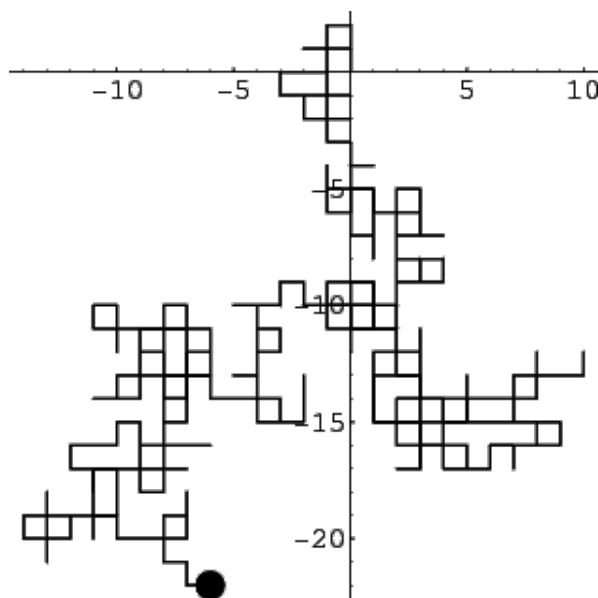


Figura 2.1: caminhada aleatória em rede quadrada bidimensional

Com essa descrição podemos facilmente extrair algumas propriedades do polímero. Tomemos a entropia, $S(\vec{r})$, associada a todas as conformações da cadeia polimérica começando de uma origem, $\vec{0}$, e terminando num ponto da rede \vec{r} . Ela tem uma relação muito simples com o número de diferentes caminhadas $\mathcal{N}_N(\vec{r})$ indo de $\vec{0}$ a \vec{r}

em N passos:

$$S(\vec{r}) = k_B \ln \mathcal{N}_N(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Definimos o vetor ponta-a-ponta, \vec{R} como o vetor que vai do início da caminhada aleatória até o ponto final de chegada. É fácil ver pela figura 2.2. que, denotando o i -ésimo passo individual por \vec{b}_i , temos, após N passos:

$$\vec{R} = \vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \cdots + \vec{b}_N = \sum_{n=1}^N \vec{b}_n \quad (2.2)$$

onde cada passo tem tamanho b , isto é, $|\vec{b}_i| = b$.

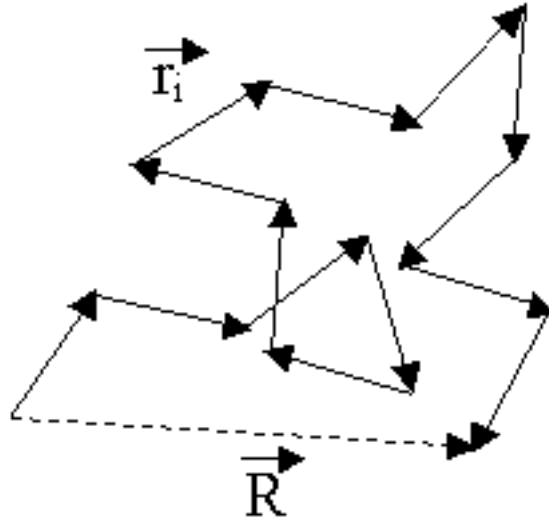


Figura 2.2: vetor ponta-a-ponta

Se a caminhada se dá numa rede regular, cada vetor \vec{b}_i tem z possíveis orientações, onde z é um número inteiro. Exemplos são o caso unidimensional, $z = 2$, bidimensional, $z = 4$ para rede quadrada e $z = 6$ para uma rede cúbica tridimensional.

O caminhante aleatório também tem a propriedade de que cada movimento é independente dos movimentos precedentes, não há qualquer memória de onde o caminhante veio. A isto chamamos de propriedade *Markoviana*. Podemos expressá-la matematicamente por

$$\langle \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j \rangle = b^2 \delta_{ij} \quad (2.3)$$

Podemos extrair como consequência disto que a distância ponta-a-ponta quadrática média é linear em N :

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \left\langle \sum_{n,m} \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{n,m} \langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle \\
&= \sum_n \langle \vec{b}_n^2 \rangle = Nb^2
\end{aligned} \tag{2.4}$$

e também que a função de distribuição de probabilidade para \vec{r} , definida por:

$$p(\vec{r}) = \frac{\mathcal{N}_N(\vec{r})}{\sum_{\vec{r}} \mathcal{N}_N(\vec{r})} \tag{2.5}$$

assume forma gaussiana quando $N \rightarrow \infty$.

Por exemplo, numa rede cúbica tridimensional, temos que a probabilidade de que cada passo se dê em qualquer sentido é $\frac{1}{6}$. Podemos calcular a média e a variância numa certa direção, digamos, y , após N passos:

$$\begin{aligned}
\langle y \rangle &= \left\langle \sum_i (\vec{b}_i)_y \right\rangle \\
&= \sum_i \langle (\vec{b}_i)_y \rangle \\
&= \sum_i \left[\frac{1}{6}b + \frac{1}{6}(-b) \right] \\
&= 0
\end{aligned} \tag{2.6}$$

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta y)^2 \rangle &= \left\langle \sum_i \sum_j (\vec{b}_i)_y (\vec{b}_j)_y \right\rangle \\
&= \sum_i \langle (\vec{b}_i)_y^2 \rangle + \underbrace{2 \sum_{i < j} \langle (\vec{b}_i)_y (\vec{b}_j)_y \rangle}_{=0} \\
&= \sum_i \left[\frac{1}{6}b^2 + \frac{1}{6}(-b)^2 \right] \\
&= \frac{Nb^2}{3}.
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Daí temos, para $N \rightarrow \infty$, a distribuição para a componente y ,

$$p_y(\vec{r}) = (2\pi Nb^2/3)^{-1/2} \exp[-3y^2/(2Nb^2)] \tag{2.8}$$

as outras componentes têm expressões similares. Por fim, temos

$$p(\vec{r}) = p_x(\vec{r})p_y(\vec{r})p_z(\vec{r}) = (2\pi Nb^2/3)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2Nb^2}\right). \tag{2.9}$$

Esta fórmula nos dá uma expressão para a entropia

$$S(\vec{r}) = S(0) - k_B \frac{3r^2}{2Nb^2} \tag{2.10}$$

que fica, em termos de energia livre, $F(\vec{r}) = U - TS$ como

$$F(\vec{r}) = F(0) + k_B T \frac{3r^2}{2Nb^2} \tag{2.11}$$

2.2 Modelos mais gerais

Podemos levar em conta ainda que as ligações entre monômeros tenham ângulos fixos e, ainda, tenham pesos para conformações *trans* e *gauche*, por exemplo. Então os vetores \vec{b}_j não estarão completamente decorrelacionados, mas podem obedecer a uma estatística

$$\langle \vec{b}_n \cdot \vec{b}_m \rangle = \gamma_{nm} \quad (2.12)$$

em que γ_{nm} não necessariamente é zero para $n \neq m$, mas é uma função decrescente que decai exponencialmente com a distância $|n - m|$ entre monômeros. Isto é, as correlações tem alcance finito. Vejamos como as propriedades globais do polímero não se alteram.



Figura 2.3: Subunidades da cadeia. Aqui, $g = 3$.

Consideremos uma subunidade de g vetores \vec{b}_i consecutivos. Se g for maior que o tamanho das correlações, então os vetores \vec{c}_i , conforme 2.3 estarão fracamente correlacionados. Então, teremos simplesmente N/g variáveis aleatórias $\vec{c}_1, \vec{c}_2, \dots$, que dão novamente a estatística gaussiana, para $N/g \rightarrow \infty$. Dai a distância ponta-a-ponta quadrática média continua linear em N :

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \frac{N}{g} \langle c^2 \rangle \\ &= Na^2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde $a = \sqrt{\langle c^2 \rangle / g}$ é uma distância *efetiva* por monômero. Portanto, apesar da estrutura microscópica de uma cadeia polimérica, se forem consideradas apenas interações entre monômeros imediatamente vizinhos, sempre teremos um comportamento de cadeia ideal, isto é, com uma distribuição de probabilidade gaussiana para \vec{r} , dado que N seja suficientemente grande.

A exemplo, estudemos o caso em que as ligações adjacentes formam um ângulo fixo. Aqui, denotamos por \vec{r}_i a posição do monômero i e $\Delta\vec{r}_i$ o vetor que liga os monômeros $i - 1$ e i . O ângulo θ_b entre vetores de ligação adjacentes é fixo, como mostra a figura 2.4 [4], e os possíveis vetores $\Delta\vec{r}_{i+1}$ descrevem um cone com ângulo de abertura θ_b , em torno de $\Delta\vec{r}_i$, conforme 2.5 [4]. Disto, temos que $\langle \Delta\vec{r}_i \cdot \Delta\vec{r}_{i+1} \rangle = b^2 \cos \theta_b$.

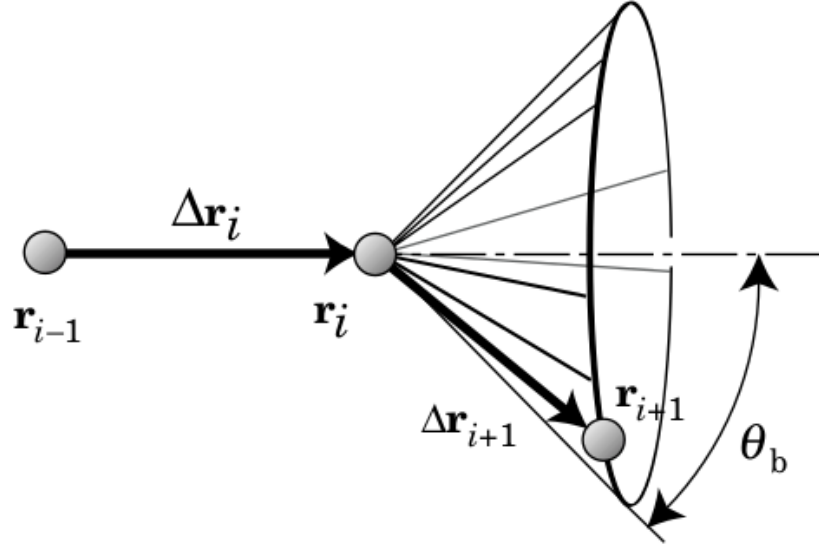


Figura 2.4: Ângulo de ligação fixo

Para calcular $\langle \Delta \vec{r}_{i-1} \cdot \Delta \vec{r}_{i+1} \rangle$, primeiro calculamos $\langle \Delta \vec{r}_{i+1} \rangle_{\Delta \vec{r}_i}$, média de $\Delta \vec{r}_{i+1}$ para um dado $\Delta \vec{r}_i$. Vemos por 1.5 que a componente perpendicular a $\Delta \vec{r}_i$ é, em média, zero, e a componente paralela é $\Delta r_i \cos \theta_b$. Daí $\langle \Delta \vec{r}_{i+1} \rangle_{\Delta \vec{r}_i} = \Delta \vec{r}_i \cos \theta_b$. Então calculamos $\langle \Delta \vec{r}_{i-1} \cdot \Delta \vec{r}_{i+1} \rangle$ em duas etapas: $\langle \Delta \vec{r}_{i-1} \cdot \Delta \vec{r}_{i+1} \rangle = \langle \Delta \vec{r}_{i-1} \cdot \langle \Delta \vec{r}_{i+1} \rangle_{\Delta \vec{r}_i} \rangle = \langle \Delta \vec{r}_{i-1} \cdot \Delta r_i \cos \theta_b \rangle$.

Finalmente,

$$\langle \Delta \vec{r}_{i-1} \cdot \Delta \vec{r}_{i+1} \rangle = b^2 \cos^2 \theta_b \quad (2.14)$$

Repetindo o raciocínio, obtemos

$$\langle \Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_j \rangle = b^2 \cos^{|i-j|} \theta_b \quad (2.15)$$

que, como vemos, é um caso em que as correlações decaem exponencialmente com a distância $|i - j|$.

Agora podemos calcular a distância ponta-a-ponta:

$$\begin{aligned} R_E^2 &= \langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle \Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_j \rangle \\ &= \sum_{i,j=1}^N b^2 \cos^{|i-j|} \theta_b \\ &= b^2 \left[N + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \cos^{j-i} \theta_b \right] \\ &= b^2 N \frac{1 + \cos \theta_b}{1 - \cos \theta_b} - 2b^2 \cos \theta_b \frac{1 - \cos^N \theta_b}{(1 - \cos \theta_b)^2} \end{aligned} \quad (2.16)$$

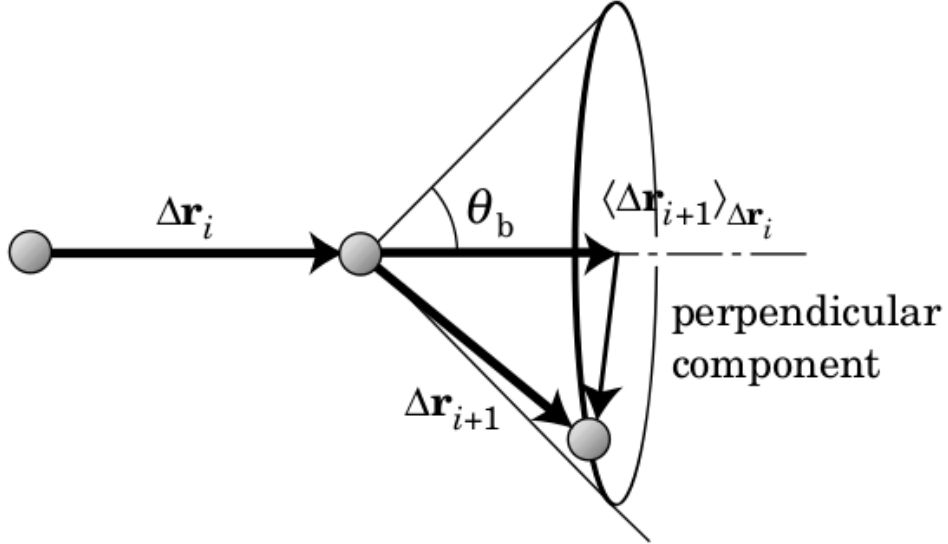


Figura 2.5: Média de $\Delta\vec{r}_{i+1}$ para um certo $\Delta\vec{r}_i$.

Quando $N \rightarrow \infty$, temos

$$R_E^2 = b^2 N \frac{1 + \cos \theta_b}{1 - \cos \theta_b} = b_{ef}^2 N \quad (2.17)$$

Observamos, portanto, um comprimento *efetivo* $b_{ef} = b\sqrt{(1 + \cos \theta_b)/(1 - \cos \theta_b)}$.

Este exemplo ilustra como correlações com decaimento exponencial, em particular aqui devido a uma restrição no ângulo entre ligações, não alteram o comportamento de cadeia ideal.

2.3 Caminhada Autoexcludente

O modelo de cadeia ideal que vimos por enquanto permite a intersecção de segmentos do polímero. Isto se dá quando o caminhante aleatório passa por um sítio previamente visitado, gerando uma trajetória que intersecciona a si mesma. Entretanto, pode-se estudar numericamente uma cadeia real numa rede, ainda usando o modelo de caminhante aleatório, mas com a diferença de que não é permitido ao caminhante voltar a uma posição previamente visitada. Este modelo é chamado de *self-avoiding walk* (SAW). Diferente da caminhada aleatória simples, as propriedades matemáticas de um SAW são complexas, portanto aborda-se este problema numericamente. Nos limitaremos aqui a apresentar apenas alguns resultados.

O número total de SAWs em N passos tem a forma assintótica:

$$\mathcal{N}_N = cte \times \tilde{z}^N N^{\gamma-1} \quad (2.18)$$

O número \tilde{z} depende da dimensionalidade do problema e da rede escolhida para o caminhante. Para uma rede cúbica simples tridimensional, temos $\tilde{z} = 4.68$. O expoente γ depende unicamente da dimensionalidade e é, por isso, um expoente universal. A distância ponta-a-ponta tem uma média quadrática R_E^2 e que escala com

$$R_E \cong bN^\nu . \quad (2.19)$$

Aqui, ν é também um expoente universal. Para três dimensões, temos $\nu = 3/5$.

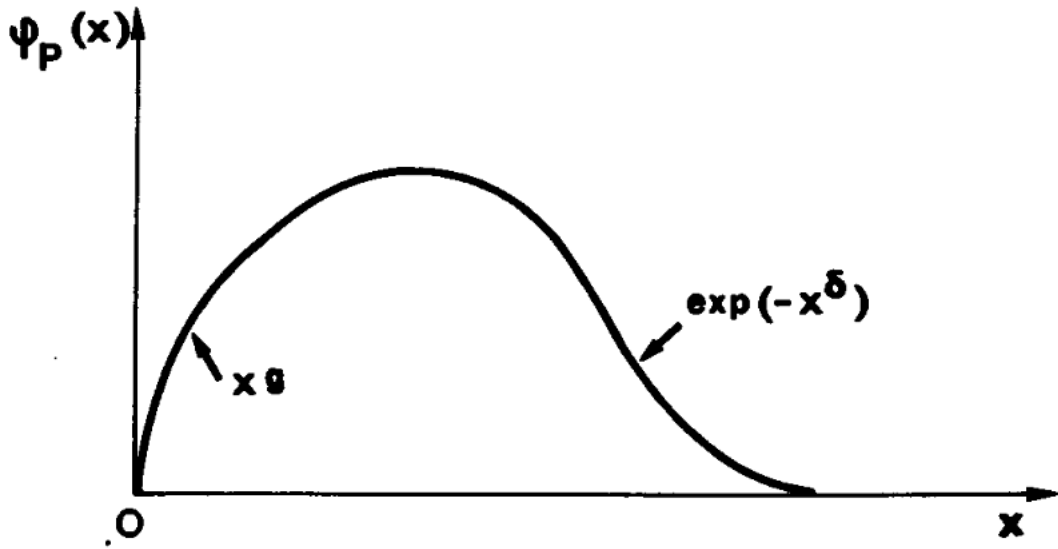


Figura 2.6: comportamento da distribuição φ_p

A distribuição de probabilidade para um vetor \vec{r} depende de \vec{r} através somente da razão \vec{r}/R_E

$$p_N(r) \sim \varphi_p \left(\frac{r}{R_E} \right) \quad (2.20)$$

A estrutura da distribuição reduzida $\varphi_p(x)$ está ilustrada em 2.6 [3]. Vemos que há uma forte descida para $x \rightarrow \infty$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \varphi_p(x) = \exp(-x^\delta) f(x) \quad (2.21)$$

e f varia como potência de x .

Para pequenos x , φ_p cresce abruptamente

$$\lim_{x \rightarrow 0} \varphi_p(x) = cte \times x^g \quad (2.22)$$

Em três dimensões, $g \approx 1/3$.

2.4 Teoria de Flory para Polímeros Neutros

Estamos interessados em estudar características de polieletrólitos, abreviadamente PEs, que consistem em polímeros eletricamente carregados. Primeiramente, vamos ver alguns resultados do problema de um polímero sem cargas para melhor compreendermos o comportamento dos PEs.

Tratamos polímeros como longas cadeias flexíveis constituídas de N unidades básicas, chamadas monômeros. Ignoraremos os detalhes microscópicos da cadeia, voltando-nos apenas para as características mais simples e universais dos polímeros. Um exemplo típico de sistema desse tipo é o polietileno, cujas unidades básicas são grupos CH_2 conectados por ligações $C - C$. Tipicamente temos $N \sim 10^5$. Devido a liberdade de orientação entre ligações de carbono vizinhas, um sistema destes pode assumir um número muito grande de configurações espaciais. Esta aparente aleatoriedade na configuração do polímero o faz assemelhar-se à trajetória descrita por um caminhante aleatório.

Essas considerações justificam pensarmos numa cadeia de polímero como uma trajetória de um caminhante aleatório que dá N passos, $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ a tamanho fixo e direção arbitrária no espaço tridimensional, satisfazendo, $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = b^2 \delta_{ij}$, onde b é o tamanho do passo. Este comprimento está associado ao diâmetro dos monômeros, quando consideramos estes como esferas rígidas, pois neste caso os centros das esferas estão separados de b . Este modelo é chamado de Cadeia Ideal, visto anteriormente na primeira seção deste capítulo.

O comprimento da cadeia pode ser medido pelo vetor que dá a distância entre suas extremidades:

$$\vec{R} = \sum_{n=1}^N \vec{r}_n . \quad (2.23)$$

Apesar desta distância depender somente das distâncias entre as extremidades, a distância ponta a ponta, R_E , definida como a raiz quadrática média desse vetor

$$R_E = \sqrt{\langle \vec{R}^2 \rangle} \quad (2.24)$$

é uma boa medida das dimensões da cadeia como um todo. Podemos considerar aproximadamente a cadeia como estando contida numa esfera de diâmetro R_E .

Pode ser mais conveniente usarmos o raio de giro, R_G , do sistema, definido por

$$R_G^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{n=0}^N \langle (\vec{R}_n - \vec{R}_{CM})^2 \rangle \quad (2.25)$$

onde os \vec{R}_n são os vetores de posição dos elementos da cadeia. A primeira posição é a origem $\vec{R}_0 = \vec{0}$, a k -ésima posição é $\vec{R}_{k-1} = \vec{r}_1 + \dots + \vec{r}_{k-1}$. E \vec{R}_{CM} é o vetor posição do centro de massa do sistema.

Ao final do n -ésimo passo, com $N \gg 1$, podemos calcular R_E :

$$R_E = \sqrt{\langle \vec{R}^2 \rangle}$$

$$\begin{aligned}
&= \sqrt{\left\langle \sum_{n,m=1}^N \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \right\rangle} \\
&= \sqrt{\sum_{n=1}^N \langle \vec{r}_n^2 \rangle + 2 \sum_{n<m} \langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle} \\
&= b\sqrt{N}.
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Da mesma forma, podemos calcular R_G . Primeiro notemos que

$$\begin{aligned}
\sum_{i,j} (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 &= \sum_{i,j} [(\vec{R}_i - \vec{R}_{CM}) - (\vec{R}_j - \vec{R}_{CM})]^2 \\
&= \sum_{i,j} (\vec{R}_i - \vec{R}_{CM})^2 - 2 \sum_{i,j} (\vec{R}_i - \vec{R}_{CM}) \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_{CM}) + \sum_{i,j} (\vec{R}_j - \vec{R}_{CM})^2 \\
&= 2(N+1) \sum_i (\vec{R}_i - \vec{R}_{CM})^2 - 2 \underbrace{\sum_i (\vec{R}_i - \vec{R}_{CM})}_{=0} \cdot \underbrace{\sum_j (\vec{R}_j - \vec{R}_{CM})}_{=0} \\
&= 2(N+1) \sum_i (\vec{R}_i - \vec{R}_{CM})^2.
\end{aligned} \tag{2.27}$$

Disto, a expressão para o raio de giro fica

$$\begin{aligned}
R_G^2 &= \frac{1}{2} \left\langle \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i,j} (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \right\rangle = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i,j} \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rangle \\
&= \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i,j} b^2 |i-j| = \frac{b^2}{(N+1)^2} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^i (i-j) \\
&= \frac{b^2}{(N+1)^2} \sum_{i=0}^N \frac{i(i+1)}{2} = \frac{b^2}{(N+1)^2} \times \frac{N(N+1)(N+2)}{6} \\
&= b^2 \frac{N(N+2)}{6(N+1)}.
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Logo, vemos que o raio de giro tem um comportamento assintótico $\sim b\sqrt{N}/\sqrt{6}$ e vale a relação $R_G/R_E \sim 1/\sqrt{6}$.

O comportamento acima deixa de valer ao considerarmos modelos completos em que há interação entre os monômeros. Porém, no limite de cadeias muito longas, podemos supor que estas quantidades escalem com N através de um expoente ν como

$$R_E, R_G \sim N^\nu \tag{2.29}$$

Sabemos que este modelo de caminhante aleatório, para $N \gg 1$, tem distribuição de probabilidade da posição final \vec{R} dada por

$$P(\vec{R}) \sim N^{-3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2}\right) \tag{2.30}$$

Com isto, podemos associar uma entropia:

$$S(\vec{R}) = k_B \ln \mathcal{N}_N(\vec{R}) \quad (2.31)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e $\mathcal{N}_N(\vec{R})$ é o número de configurações após N passos, para um dado vetor \vec{R} . Pode-se mostrar que

$$\mathcal{N}_N(\vec{R}) \sim \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2}\right) \quad (2.32)$$

logo, a entropia fica escrita como

$$S(\vec{R}) = S(0) - \frac{3k_B R^2}{2Nb^2} \quad (2.33)$$

Da mesma forma, a energia livre de Helmholtz, $F = U - TS$, pode ser expressa por

$$F(\vec{R}) = F(0) + \frac{3k_B T R^2}{2Nb^2} \quad (2.34)$$

Esta é a equação da energia elástica devida às deformações da cadeia, e por sua forma podemos associar uma constante elástica $k = 3k_B T / Nb^2$.

Até aqui consideramos o caso de uma cadeia ideal, e em particular tratamos os monômeros como tendo volume zero, sem eliminar a possibilidade de que dois monômeros ocupem o mesmo espaço. Num polímero real isto não é verdade. Não podemos ter segmentos ocupando lugares previamente ocupados. Conseqüentemente, temos uma diminuição no número de configurações do polímero e também uma tendência do polímero de ocupar uma distância maior, isto é, de estender-se. Daí, para $N \gg 1$ teremos $R \sim N^\nu$, porém com $\nu \neq 1/2$. Este efeito de interação chama-se volume excluído.

Poderíamos reproduzir este efeito utilizando modelos tipo SAW (self-avoiding walk), semelhantes a caminhantes aleatórios em que, porém, não é permitida a autointerseção da trajetória, conforme brevemente apresentado na terceira seção deste capítulo. Modelos de caminhadas autoexcludentes são capazes de fornecer resultados próximos dos obtidos experimentalmente. No entanto os deixaremos de lado e abordaremos a seguir o modelo introduzido por Flory, que combina o modelo de cadeia ideal com o efeito de volume excluído.

Suporemos que a cadeia é formada por N esferas de diâmetro b , e que a dimensão dessa cadeia é R . É razoável supormos que as N esferas estão contidas num cubo de volume R^3 .

Consideremos agora um par dessas esferas A e B . Temos que o centro da esfera B não pode se aproximar mais do que uma distância b do centro da esfera A . O volume inacessível à esfera B é $v_e = 4\pi b^3/3$. A partir disso, podemos imaginar um processo em que o volume excluído por cada esfera cresce de 0 a v_e . Então o espaço acessível à outra esfera diminui de R^3 para $R^3 - v_e$. A diferença na entropia configuracional é dada por

$$\Delta S = k_B \ln \frac{R^3 - v_e}{R^3} \approx -k_B \frac{v_e}{R^3} \quad (2.35)$$

assumindo $v_e \ll R^3$. Daí a diferença na energia livre de Helmholtz é $\Delta F = -T\Delta S = k_B T v_e / R^3$. Como ainda há $\approx N^2/2$ pares de interação de volume excluído, a diferença total na energia livre será aquela que deduzimos multiplicada por este fator. Destas considerações, temos a energia livre dada por:

$$F = k_B T \left(\frac{3R^2}{2Nb^2} + \frac{v_e N^2}{2R^3} \right) \quad (2.36)$$

Procurando R que minimiza a energia, $\partial F / \partial R = 0$, encontramos o raio de Flory $R_F \sim N^{3/5}$. Temos ainda que o raio de giro é proporcional R_F , obedecendo, portanto, à mesma lei de potência. Este resultado concorda muito bem com os métodos numéricos obtidos por *self-avoiding walks*.

2.5 Cadeias com Vínculos

A energia devida a uma força externa f , quando a distância ponta-a-ponta é \vec{r} , é $-\vec{f} \cdot \vec{r}$. Podemos calcular uma função de partição para a cadeia por

$$Z = \int d\vec{r} p_N(\vec{r}) \exp(\vec{f} \cdot \vec{r} / k_B T) \quad (2.37)$$

Os únicos comprimentos característicos que entram na equação são o raio de Flory, $R_F \cong bN^{3/5}$ e o comprimento $\xi_p = k_B T / f$.

Considerando a elongação $\vec{r}(\vec{f})$, podemos escrever

$$\langle \vec{r} \rangle = R_F \varphi_r \left(\frac{R_F}{\xi_p} \right) = R_F \varphi_r(x) \quad (2.38)$$

onde φ_r é uma função adimensional. Para pequenas f , espera-se um comportamento linear de $|\langle \vec{r} \rangle|$ com x , isto é, $\varphi_r(x) \cong x$ quando $x \rightarrow 0$. Daí

$$|\langle \vec{r} \rangle| \cong \frac{R_F^2}{k_B T} f \quad (2.39)$$

Como podemos ver, $\langle \vec{r} \rangle$ não é linear com N para pequenos valores de f . Isto quer dizer que a tensão f é transmitida não apenas através da **backbone**, como seria no caso ideal, mas também por contatos entre certos pares de monômeros m, n , com $|n - m|$ grande.

Considerando agora o limite para tensões grandes, $x \gg 1$, o que acontece pode ser idealizado como se mostra na 2.7 [3].

A cadeia se separa em uma série de *blobs* cada um de dimensão ξ_p . Em escalas de $r < \xi_p$, isto é, quando olhamos dentro de um *blob*, a força f , estimada adimensionalmente pelo número $fr/k_B T$, é uma fraca perturbação. Por isso, cada *blob* preserva as correlações locais de uma cadeia de Flory. Mas em escalas maiores, $r > \xi_p$, o que

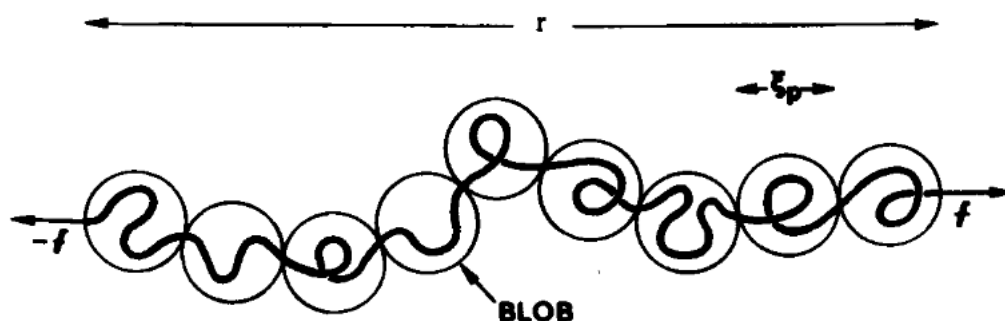


Figura 2.7: Os blobs. Aqui $r > \xi_p$.

nós temos é uma cadeia de *blobs* independentes. O número de monômeros por *blob*, g_p , está associado a ξ_p pela lei de Flory para cadeias reais:

$$\xi_p \cong b g_p^{3/5} \quad (2.40)$$

$$g_p = \left(\frac{k_B T}{b f} \right)^{5/3} \quad (2.41)$$

O número total de *blobs* é N/g_p . Daí a elongação da cadeia fica

$$\langle \bar{r} \rangle \cong \frac{N}{g_p} \xi_p \cong N b \left(\frac{f b}{k_B T} \right)^{2/3}, \quad \left(\frac{f a}{k_b T} \ll 1 \right) \quad (2.42)$$

Vemos que uma cadeia real tem uma resposta elástica significativamente mais não-linear do que uma cadeia ideal. Isto está ilustrado na figura 2.8 [3], qualitativamente, onde foi plotada $\varphi(x)$.

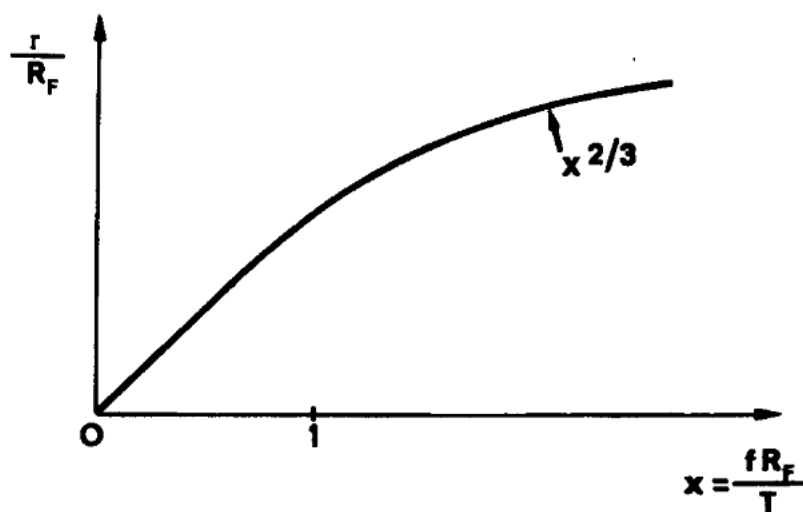


Figura 2.8: Função $\varphi(x)$

Podemos deduzir a forma de $\varphi(x)$ para f grande impondo a restrição de que $|\langle \vec{r} \rangle|$ se torne linear em N para grandes valores de f . A razão da linearidade é que, neste limite, *blobs* separados não interagem, nos levando de volta, portanto, a uma cadeia ideal de *blobs*.

Comparando $|\langle \vec{r} \rangle| \cong Nb(fb/k_B T)^{2/3}$ com 2.3, no limite de uma cadeia muito esticada, podemos derivar o expoente δ . Para valores grandes de r a distribuição de probabilidade é essencialmente proporcional a $\exp[-(r/R_F)^\delta]$, e a entropia, para uma elongação fixa, fica na forma

$$S(\vec{r}) = cte + k_B \ln p_N(\vec{r}) = cte - k_B \left(\frac{r}{R_F} \right)^\delta. \quad (2.43)$$

A correspondente energia livre elástica é $-TS$, e a energia total é

$$F_{tot} = k_B T \left(\frac{r}{R_F} \right)^\delta - fr \quad (2.44)$$

A elongação que ocorre fisicamente corresponde ao mínimo da energia:

$$f \cong \frac{k_B T}{R_F} \left(\frac{r}{R_F} \right)^{\delta-1} \quad (2.45)$$

Comparando esta equação com a previamente obtida

$$|\langle \vec{r} \rangle| \cong \frac{N}{g_p} \xi_p \cong Nb \left(\frac{fb}{k_B T} \right)^{2/3} \quad (2.46)$$

vemos que $\delta = 5/2$ (dado $\nu = 3/5$).

Além da elongação $|\langle \vec{r} \rangle|$, paralela à força, é interessante analisarmos uma medida r_\perp de quão espalhada lateralmente fica a cadeia, sob forte elongação. A projeção da cadeia de *blobs* num plano normal a \vec{f} é uma cadeia ideal, portanto

$$\langle r_\perp^2 \rangle \cong \frac{N}{g_p} \xi_p \cong Nb^2 \left(\frac{k_B T}{fb} \right)^{1/3} \quad (2.47)$$

Conseqüentemente a cadeia não apenas se alonga como também encolhe nas direções transversais à força.

Capítulo 3

Polieletrólitos

3.1 Introdução

Polieletrólitos são polímeros em que segmentos em solução perdem cargas tornando-se ionizados. A solução se inicialmente neutra permanece neutra. Para cada carga negativa ou positiva criada ao longo do polímero há uma carga livre positiva ou negativa respectivamente criada na solução denominada de contraíon. Um exemplo de polieletrólito é o poly-acrylic acid ilustrado na figura 3.1.

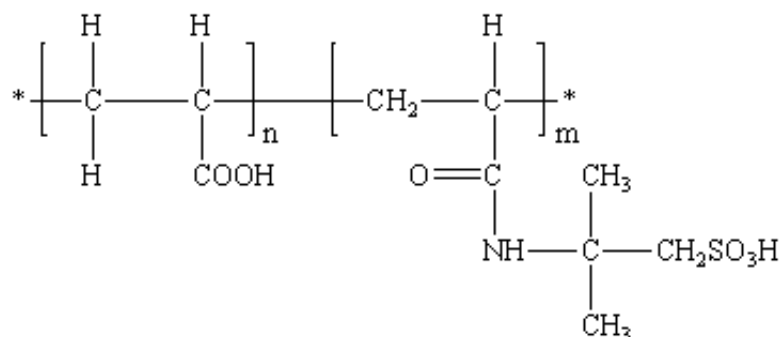


Figura 3.1: Poly-acrylic acid

Este polímero em solução devido à presença de cargas torna-se um absorvente muito bom como ilustra a figura 3.2. Estes polímeros secos estão enrolados na configuração “coil” tradicional dos polímeros neutros. Ao se colocar em água, perdem cargas e ficam ionizados e o polímero fica estendido, tornando-se um absorvente como ilustra a figura 3.3. Este material é usado para a manufatura de fraldas, por exemplo. Outro exemplo interessante de polímero é o Poly(p-phenylene), um polímero condutor. Ele apresenta uma configuração alongada como mostra a 3.4 [8].

Outro exemplo de polímero que se torna ionizado é o DNA. Em solução, os grupos fosfatos do DNA ficam negativamente carregados, e ficam livres os contraíons positivos. O DNA tende a formar configurações estendidas. Se em forma circular tende a formar configurações alongadas como ilustrado na figura 3.5 [9].

Uma molécula de DNA pode a interagir com outras moléculas através de interações repulsivas que são blindadas pelos contraíons em solução. Esta competição



Figura 3.2: Hidrogel

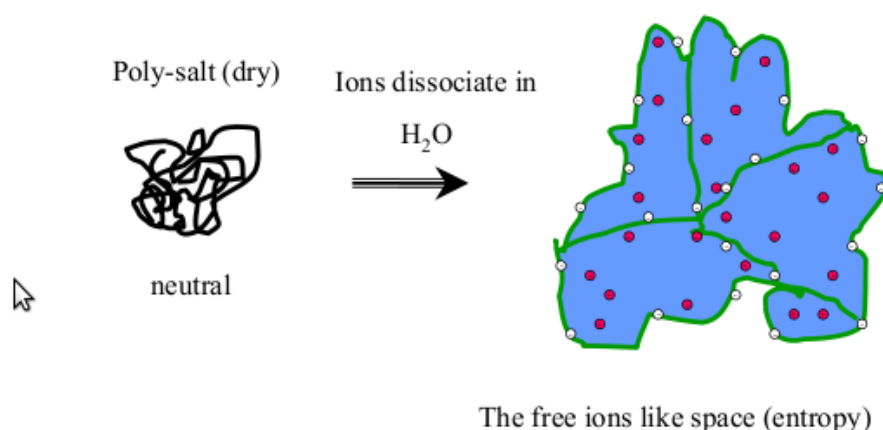


Figura 3.3: Ilustração de um polímero seco e em solução.

eletrostática leva à formação de macroestruturas complexas como a estrutura compacta interna dos vírus e bactérias conforme ilustrado nas figuras 3.6, 3.7, 3.8 [8].

Apesar de apresentar configurações complexas o polieletrólito pode ser descrito por um conjunto pequeno de interações. Além das interações elástica e de volume excluído apresentadas para a descrição de um polímero neutro, o polieletrólito, por apresentar cargas, apresenta interações eletrostáticas.

Neste sentido, a interação entre dois monômeros ao longo do polieletrólito e entre um monômero e um contraíon livre na solução tem um termo eletrostático da forma

$$E_{elec} = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r} \quad (3.1)$$

onde q_1 e q_2 são as cargas interagentes, ϵ é a constante dielétrica do meio e r a distância entre as cargas. No caso particular de monômeros vizinhos ao longo do

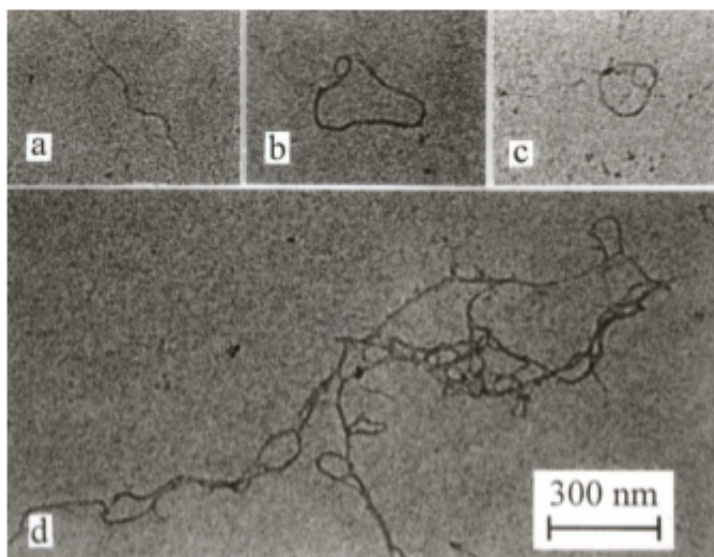


Figura 3.4: Microscopia de força atômica de polímero sintético. Em (b) e (c) o polímero é fechado, em (a) forma uma configuração estendida e em (d) forma *blobs* que se unem.

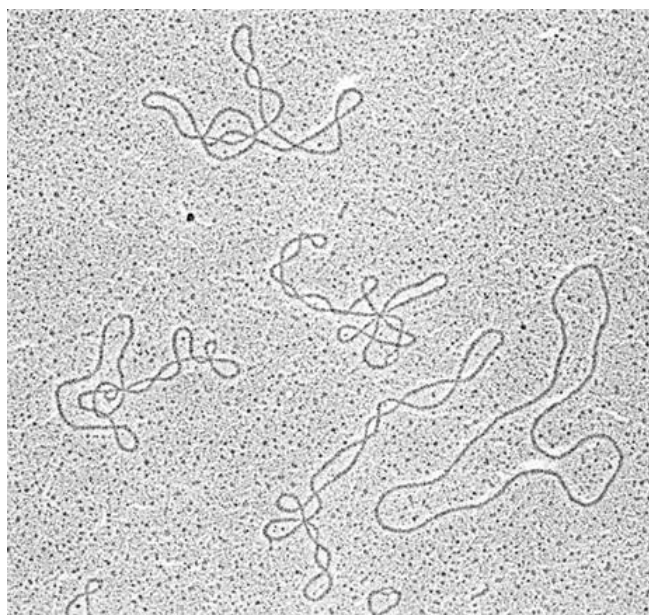


Figura 3.5: DNA circular fechado.

polímero a distância r é fixa e a expressão é dada por

$$E_{elec} = \frac{q_1 q_2}{\epsilon b} . \quad (3.2)$$

No caso de interação entre monômeros da rede com contraíons um comprimento importante é a distância entre monômero e DNA em que a energia eletrostática é

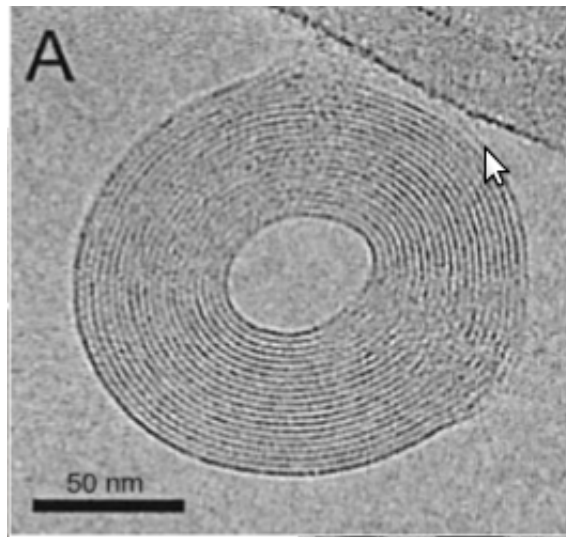


Figura 3.6: Microscopia de DNA. DNA enovelado como em geral se estruturam em um vírus.

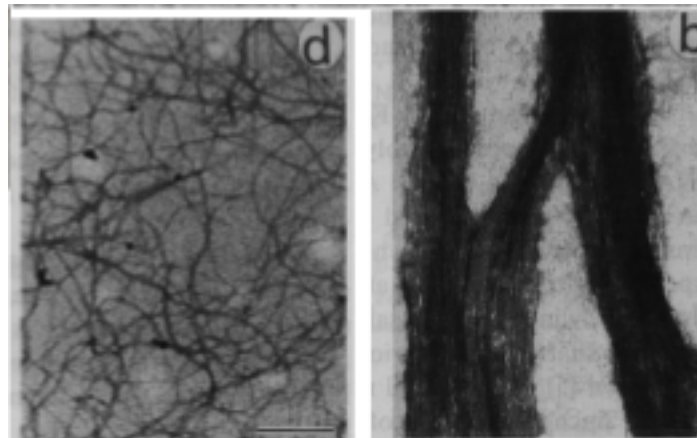


Figura 3.7: Microscopia de um feixe de DNA.

igual à energia térmica, ou seja, o valor $r = \ell_B$ no qual

$$\begin{aligned} E_{elec} &= k_B T \\ \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} &= k_B T \\ \ell_B &= \frac{e^2}{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r} \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo e ϵ_r é a constante dielétrica relativa, $q_1 = z_1 e$ e $q_2 = z_2 e$ com z_1 e z_2 sendo a valência dos íons interagentes e e a carga do elétron. No caso do DNA em água, a valência é 1 (um). A constante dielétrica relativa da água é uma função da temperatura. Em uma temperatura ambiente o valor dela é $\epsilon_r = 78.5$

O comprimento ℓ_B é denominado de comprimento de Bjerrum serve como um

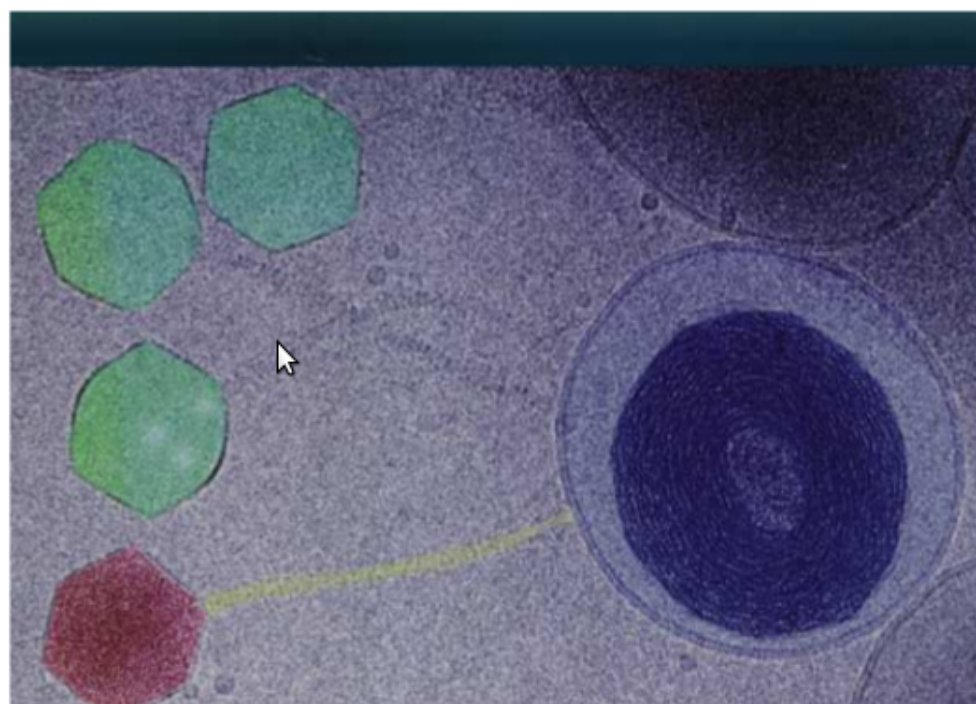


Figura 3.8: Vírus Bacteriophage T5.

limiar entre distância a partir da qual a energia eletrostática é menos relevante que a energia térmica.

O comprimento de Bjerrum depende fortemente do meio onde as cargas estão inseridas. Por exemplo, duas cargas unitárias e interagindo à temperatura ambiente em água tem um comprimento de Bjerrum dado por:

$$\begin{aligned} \ell_B &= \frac{(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4\pi \cdot 8.85 \times 10^{-12} \text{ C/Vm} \cdot 78.5 \cdot 298 \text{ K} \cdot 1.38 \times 10^{-38} \text{ J/K} \cdot 8.7} \\ &= 7.13 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Assim para $r > \ell_B$ a energia térmica ganha da energia eletrostática e para $r < \ell_B$ a energia térmica é menos relevante e os íons tendem a ficar associados do polímero. Notem que sistemas a baixas temperaturas e com constantes dielétricas pequenas tendem a não dissociar. No caso da água a constante dielétrica, 78.5, é bem elevada o que favorece a dissociação.

3.2 Teoria de Condensação

Vimos acima que o comprimento de Bjerrum fornece uma medida se as interações eletrostáticas ou entrópicas são mais importantes. Como este é um comprimento, como poderíamos avaliar este balanço entre interações em termos de um comprimento característico do sistema? Esta pergunta foi respondida por Manning que desenvolveu uma teoria muito simples para avaliar para que temperatura e constante dielétrica os contraíons estariam ligados ou livres [1].

A solução polieletrólito-solvente-contraiões tem um número de contraiões livres que depende da temperatura, tamanho do polímero, dimensão dos monômeros, distância entre as cargas ao longo do polímero e valência dos contraiões. Uma questão importante para definir a física dos polieletrólitos é o número de contraiões associados ao polieletrólito.

Para calcular este valor pode-se supor que o polímero carregado está esticado, como ilustrado na figura 3.9. Esta aproximação é razoável para pequenos segmentos de polímeros e para polímeros de estrutura elástica mais rígida. Neste caso, a energia necessária para retirar um contraíon da solução e associá-lo ao polímero é dada por dois termos: um em que o sistema tem sua energia eletrostática minimizada pela associação de um monômero e outro relativo à perda de energia entrópica ao se retirar a partícula livre da solução, ou seja

$$\Delta U = \frac{e\lambda}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \ln \frac{R}{r} \quad (3.5)$$

$$\Delta S = k_B \ln \frac{V_R}{V_r} \quad (3.6)$$

$$= 2 \ln Rr \quad (3.7)$$

onde R é a distância do contraíon livre, r é a distância do contraíon associado ao polímero e $\lambda = N/L$ é a densidade linear de carga (L é comprimento total do polímero e N o número de monômeros carregados).

No termo entrópico a fração V_R/V_r representa a razão entre a fração de volume ocupada pelo contraíon livre e o contraíon associado ao polímero. A variação de energia livre ao se associar um contraíon ao polímero é dada por $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ fica da forma

$$\begin{aligned} \Delta F &= \left(\frac{e\lambda}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} - 2k_B T \right) \ln \frac{R}{r} \\ \Delta F &= \left(\frac{\ell_B}{b} - 1 \right) \ln \frac{R}{r} \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde $b = 1/\lambda$ é a distância entre duas cargas. Na expressão da variação da energia livre fica claro que se $\xi = \ell_B/b < 1$ a interação entrópica domina e o contraíon fica livre. Se $\xi = \ell_B/b > 1$ as interações eletrostáticas dominam e o contraíon fica associado.

Neste sentido, espera-se que para baixas temperaturas, abaixo da transição de Manning, o sistema se comporte como um polímero neutro e acima da transição como um sistema carregado. Neste sentido todas as quantidades termodinâmicas podem ter um comportamento diferente abaixo e acima da transição. O raio de giro, por exemplo, embora monotônico com a temperatura sofre uma transição e um comportamento mais compacto a baixas temperaturas para mais esticado a temperaturas mais elevadas [7].

A teoria de condensação de Manning, embora muito interessante e simples, apresenta problemas. Por exemplo a condensação em sistemas reais (finitos e com polímero de diâmetro não nulo) não é uma transição de fases, mas uma transformação com uma distribuição concentrada [2, 5, 6].

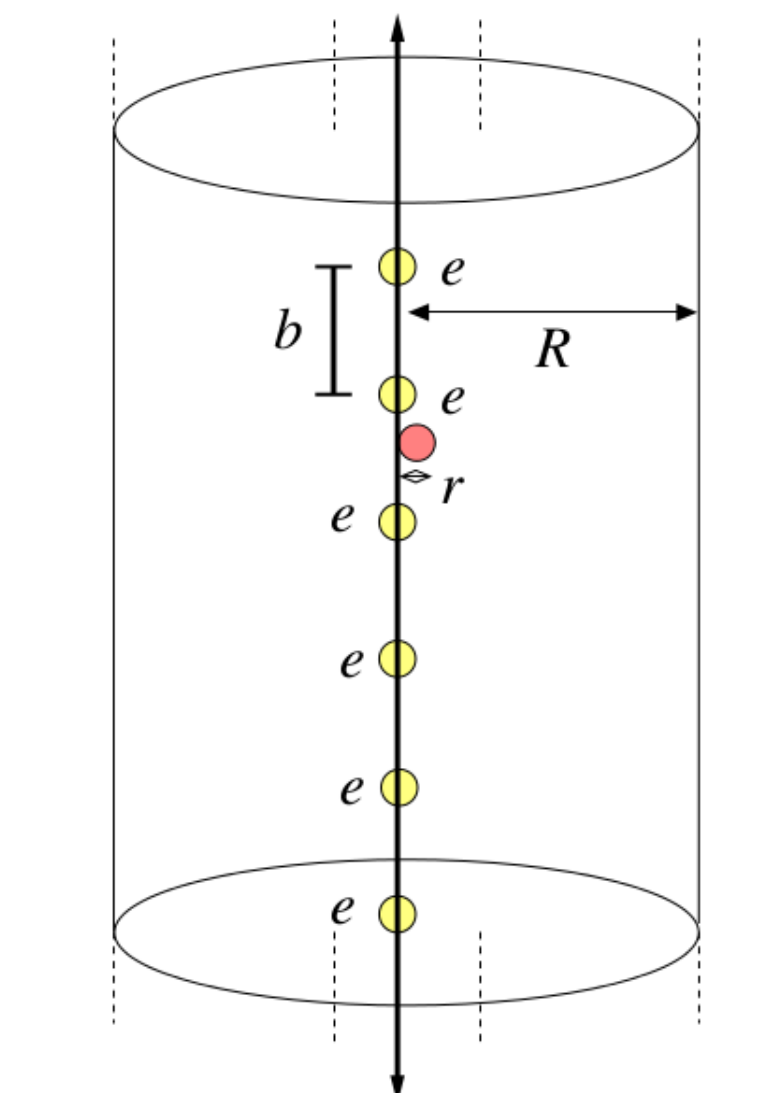


Figura 3.9: Linha de cargas separadas de uma distância b .

Uma questão, no entanto, ainda fica em aberto. Se além das cargas o polímero tiver monômeros neutros que interagem com outras energias, como fica a configuração da cadeia?

Neste trabalho iremos avaliar se um sistema flexível, finito e com diâmetro e composto por monômeros, tanto neutros como carregados, preserva as características da transição de Manning [1, 7].

Capítulo 4

O Modelo e Resultados

4.1 O Modelo

O sistema em estudo é um polieletrólito flexível em um volume V conforme ilustrado na figura 4.1. O solvente é implícito, isto significa que não temos no sistema as partículas do solvente, mas o levamos em consideração através de uma permissividade dielétrica relativa, ϵ_r . A cadeia polimérica é constituída de N monômeros de diâmetro σ . Por f denotaremos a fração de monômeros carregados, o que equivale a dizer que um a cada $1/f$ monômeros tem carga elétrica líquida. Utilizaremos $f = \frac{1}{2}$, ou seja, teremos um monômero carregado seguido por um neutro, portanto a distância entre dois monômeros será $b = 2\sigma$. A carga dos monômeros carregados é $q_m = -Z_m e$, com $Z_m > 0$ sendo a valência e e é a carga elementar. No nosso caso iremos analisar somente sistemas monovalentes. Para tornar o sistema eletricamente neutro, adicionamos $N_c = NZ_m/2Z_c$ contraíons de diâmetro σ e carga $+Z_c e$ ($Z_c > 0$). No nosso caso iremos considerar contraíons monovalentes, ou seja, $N_c = N/2$. O sistema está contido numa caixa cúbica de aresta L . A caixa é construída de forma ao sistema ter densidade de monômeros $\rho_m = 0.1/\sigma^3$. Todas as partículas são móveis. As interações de volume excluído entre os monômeros carregados são introduzidas via um potencial de Lennard-Jones puramente repulsivo, dado por

$$\begin{aligned} U_{WCA}(r) &= 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \epsilon_{LJ}, \quad r < 2^{1/6}\sigma \\ &= 0, \quad r > 2^{1/6}\sigma \end{aligned} \quad (4.1)$$

também conhecido como potencial WCA [10] como ilustrado na figura 4.2.

As interações entre os monômeros neutros são dadas por um potencial Lennard-Jones com parte atrativa ilustrado na figura 4.1 e representado pela equação

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.2)$$

que apresenta uma parte atrativa além do termo de volume excluído. Este termo é o que diferencia nossa análise dos estudos anteriores onde os monômeros neutros eram puramente repulsivos [7].

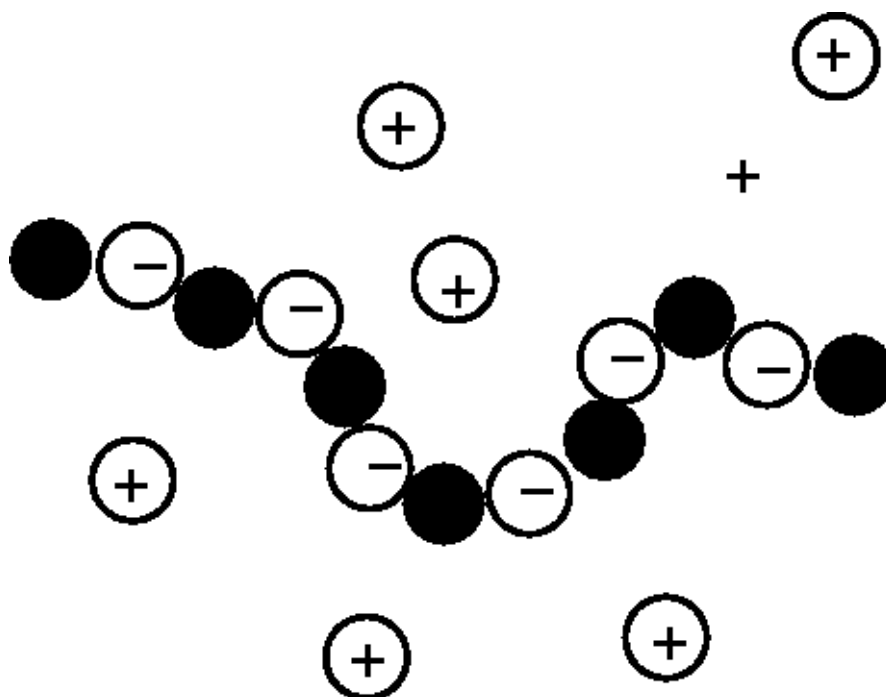


Figura 4.1: Desenho esquemático do sistema estudado. O polímero apresenta monômeros carregados (brancos) e neutros (negros) e contraíons livres (brancos). Esta figura ilustra uma situação onde polímeros e contraíons não estão associados

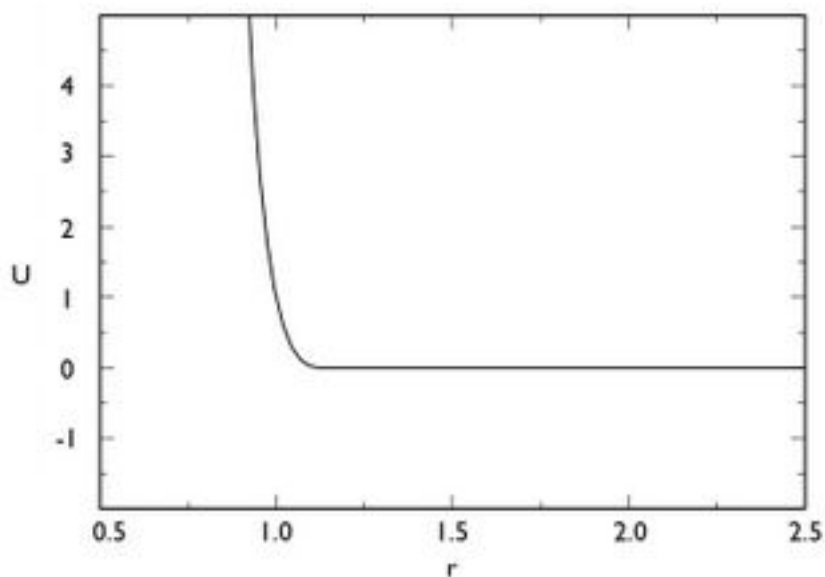


Figura 4.2: Potencial WCA versus distância. Este é um potencial do tipo Lennard-Jones movido de forma a não ter parte atrativa. O corte é feito de maneira que a derivada em $r = 2^{1/6}\sigma$ seja nula

A energia de interação eletrostática entre um par ij , onde i e j denotam um

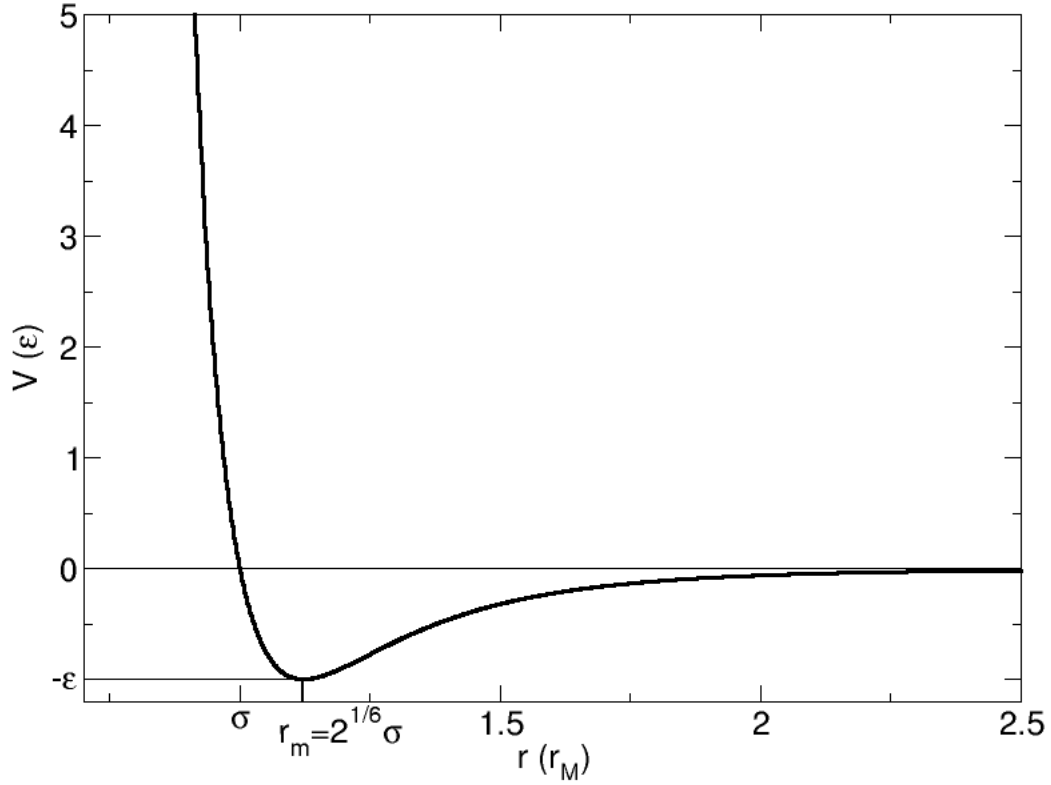


Figura 4.3: Potencial Lennard-Jones versus distância. Este potencial além do caroço repulsivo tem uma parte atrativa centrada em $r = 2^{1/6}\sigma$

contração ou um monômero carregado, se escreve como

$$U_e(r) = \ell_B k_B T \frac{Z_i Z_j}{r} \quad (4.3)$$

onde $\ell_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}$ é o comprimento de Bjerrum como explicitado no capítulo anterior.

A conectividade entre os monômeros da cadeia polimérica se dá através de um potencial elástico anarmônico não-linear de extensão finita, FENE (Finite Extendible Nonlinear Elastic), dado por

$$U_{FENE}(r) = -\frac{1}{2}\kappa R_0^2 \ln\left(1 - \frac{r^2}{R_0^2}\right) \quad (4.4)$$

onde κ é a constante de mola escolhida como $1000\epsilon/\sigma^2$ e $R_0^2 = 2.0\sigma$.

Para realizar simulações usamos o pacote Extensible Simulation Package for Research on Soft matter (ESPResSo) [11–13] que leva em conta as interações eletrostáticas através de somas de Ewald [14]. O termostato usado é o Langevin [14].

No equilíbrio o sistema poderá estar tanto em uma configuração onde todos os íons estão livres como ilustra a figura 4.1 como em uma configuração onde os contrações estão fisicamente associados ao polímero como o ilustrado na figura 4.4.

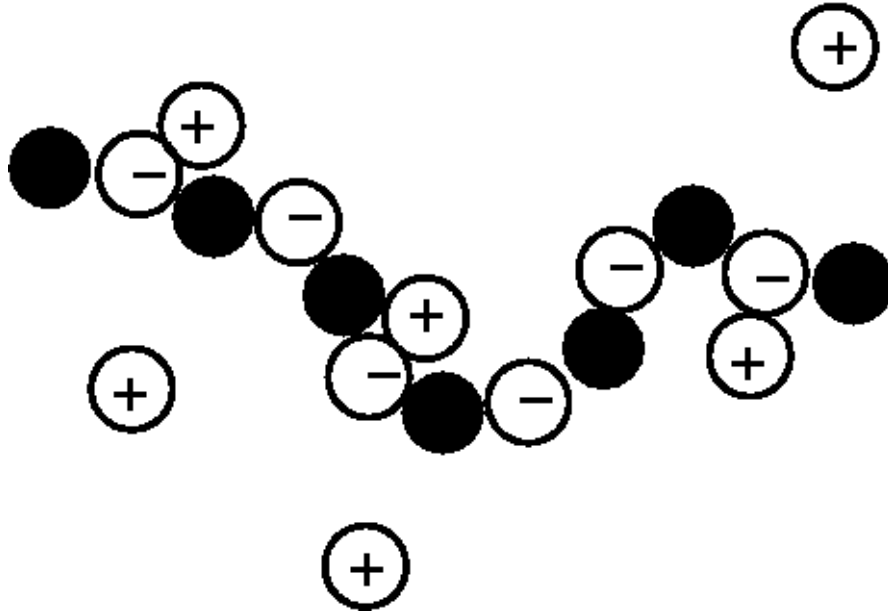


Figura 4.4: Desenho esquemático do sistema estudado. O polímero apresenta monômeros carregados (brancos) e neutros (negros) e contraíons livres (brancos). Esta figura ilustra uma configuração onde parte dos contraíons encontram-se associados ao polímero.

A figura 4.1 ilustra uma situação diferente da predita por Manning [1], pois a associação não é total, mas sim parcial. Em sistema finitos e com dimensões não nulas este é o comportamento esperado [5, 6].

4.2 Resultados

Nesta seção apresentamos o comportamento energético do sistema de um polímero de $N = 200$ e outro de $N = 120$ monômeros, para diferentes comprimentos de Bjerrum $\ell_B = 2\text{\AA}, 3\text{\AA}, 4\text{\AA}, 5\text{\AA}, 7.14\text{\AA}, 9\text{\AA}, 12\text{\AA}, 15\text{\AA}, 20\text{\AA}$. Para um polímero rígido, como mostramos no estudo dos polieletrólitos, a teoria de Manning [1], o sistema deve ter uma transição de condensação em

$$\xi = \frac{\ell_B}{b}. \quad (4.5)$$

Como para o nosso sistema a distância entre dois monômeros carregados $b = 2\sigma$

$$\xi = \frac{\ell_B}{2\sigma} \quad (4.6)$$

e estamos usando $\sigma = 4\text{\AA}$, temos que os comprimentos de Bjerrum $\ell_B = 2\text{\AA}, 3\text{\AA}, 4\text{\AA}, 5\text{\AA}, 7.14\text{\AA}$ representam, dentro da teoria da condensação de Manning, sistemas associados, e os comprimentos de Bjerrum $\ell_B = 9\text{\AA}, 12\text{\AA}, 15\text{\AA}, 20\text{\AA}$ representam sistemas livres. Neste sentido deveríamos esperar energias semelhantes e monotônicas

com a temperatura (lembramos que temperatura e comprimento de Bjerrum são grandezas inversamente proporcionais) ao comparar $\ell_B = 2\text{\AA}$, 3\AA , 4\AA , 5\AA , 7.14\AA e igualmente ao comparar $\ell_B = 9\text{\AA}$, 12\AA , 15\AA , 20\AA . Nesta seção iremos testar esta hipótese.

A figura 4.5 ilustra a energia total, $E_{tot}^* = E_{tot}/\epsilon$ (energia cinética mais potencial) em unidades de ϵ como função do número de tempo de simulação, n_t para um conjunto de $N = 200$ monômeros em solução de $N/2$ contraíons. O tempo da simulação, t , se relaciona com n_t , pois o tempo de simulação em unidades de Lennard-Jones é dado por $t^* = \delta t^* n_t$ onde $\delta t^* = 0.005$. O tempo real se relaciona com o tempo adimensional por $t = t^*/(\epsilon/m\sigma^2)^{1/2}$

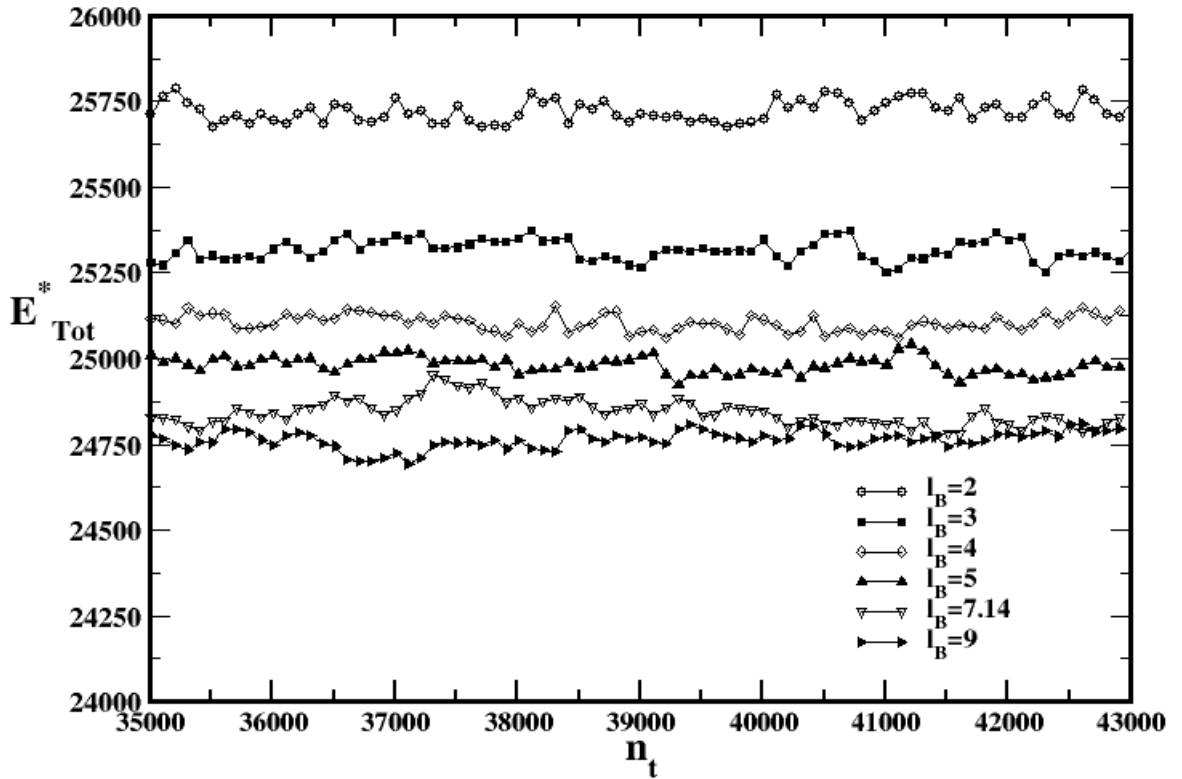


Figura 4.5: Gráfico da energia total versus intervalos de tempo para $N = 200$ e $\ell = 2\text{\AA}$, 3\AA , 4\AA , 5\AA , 7.14\AA , 9\AA .

A figura mostra a energia total para os comprimentos de Bjerrum $\ell_B = 2\text{\AA}$, 3\AA , 4\AA , 5\AA , 7.14\AA , 9\AA que correspondem dentro da teoria de Manning a altas temperaturas, quando polímeros e contraíons não estão associados. A figura mostra que a energia total diminui com a diminuição da temperatura. Este efeito pode-

ria ser atribuído simplesmente a efeitos entrópicos. No entanto, a figura 4.6 indica que a diminuição da energia cinética com a diminuição da temperatura é menor que a diminuição na energia total, sugerindo que há um efeito significativo de energia potencial. A diminuição da temperatura aumenta os efeitos eletrostáticos, contribuindo para a diminuição da energia total via efeito eletrostático.

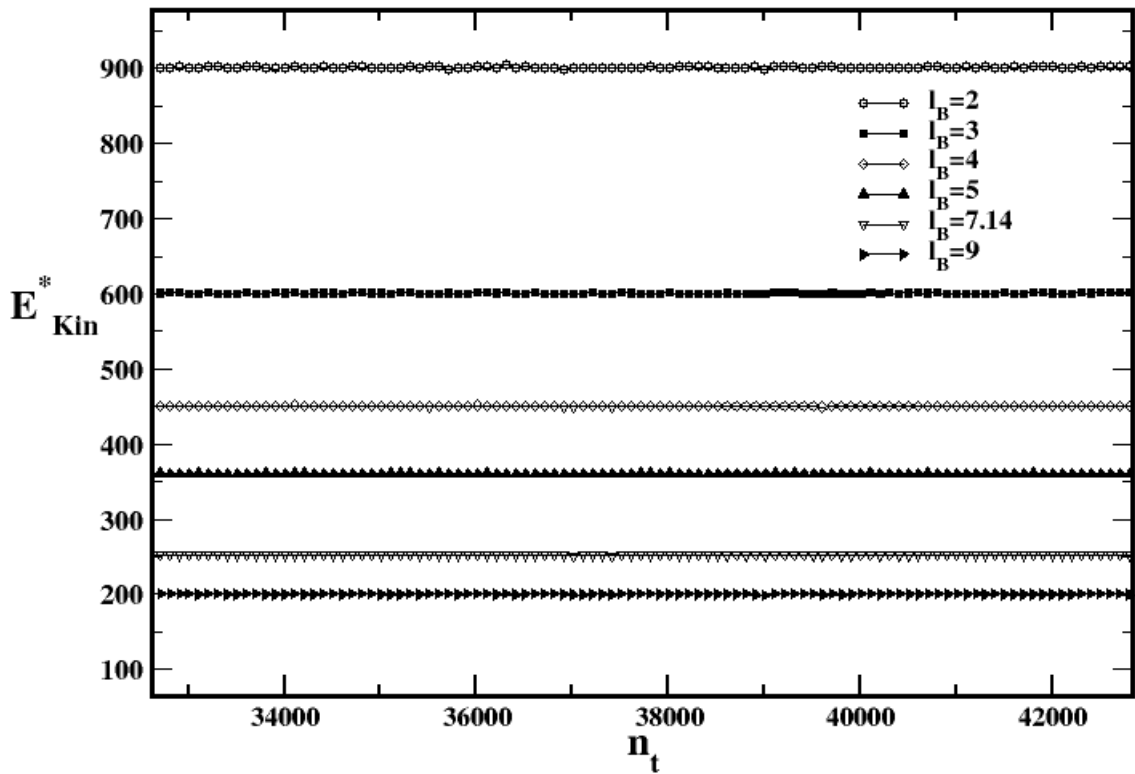


Figura 4.6: Energia Cinética versus intervalos de tempo para $N = 200$ e $\ell = 2\text{\AA}$, 3\AA , 4\AA , 5\AA , 7.14\AA , 9\AA .

A figura 4.7 mostra a energia total como função do número de intervalos de simulação, n_t , para $N = 200$. Para baixas temperaturas, ao contrário do caso anterior, ao diminuir a temperatura a energia total aumenta de um patamar em $\ell_B = 9\text{\AA}$ para um maior em $\ell = 20\text{\AA}$. Os comportamentos da energia total em $\ell_B = 12\text{\AA}$, 15\AA , 20\AA são muito próximos o que indica que a influência da energia cinética nestes casos não é significativa. Para ilustrar isto a figura 4.8 mostra a energia cinética como função dos intervalos de tempo para os quatro casos.

Analisamos o caso de $N = 120$ para $\ell = 2\text{\AA}$, 3\AA , 4\AA , 5\AA , 7.14\AA , 9\AA . Na figura 4.9 observamos que a energia total decresce com a diminuição da temperatura em

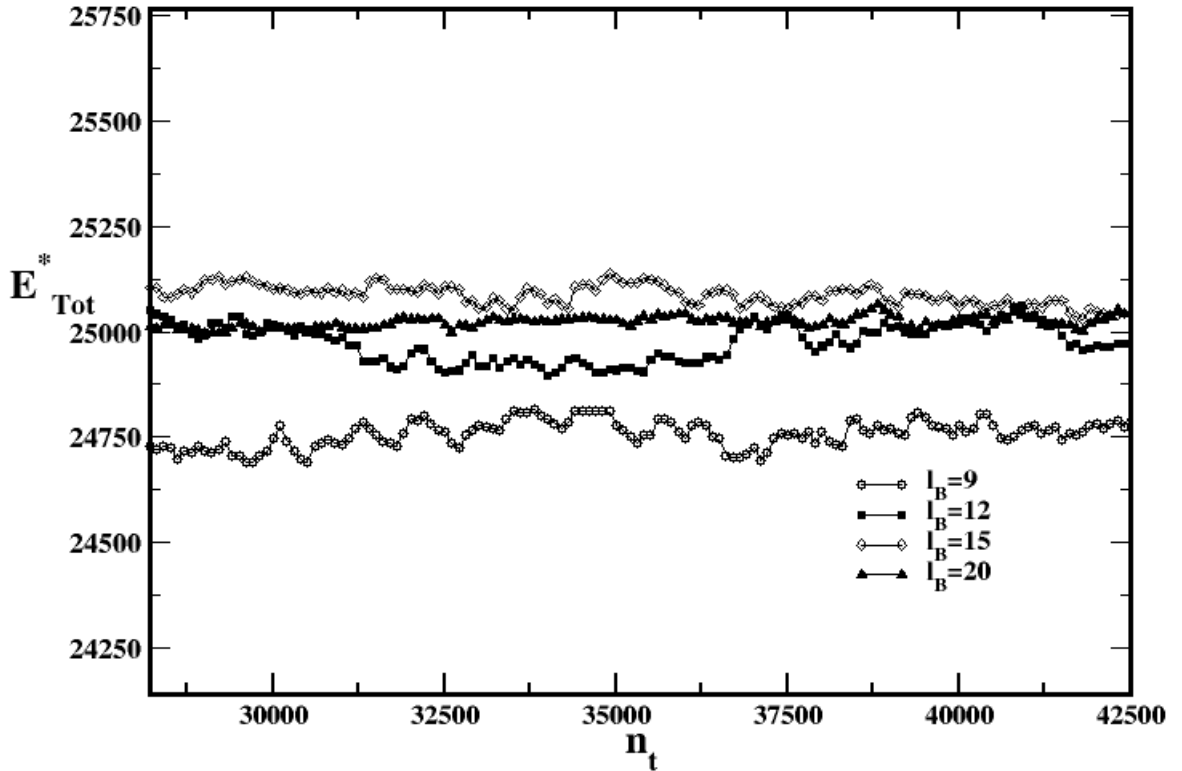


Figura 4.7: Energia Total versus intervalo de tempo para $N = 200$ e $l_B = 9/\text{\AA}, 12\text{\AA}, 15\text{\AA}, 20\text{\AA}$.

um comportamento similar ao observado para $N = 200$. Como no caso de $N = 200$ a energia cinética mostrada na figura 4.10 decresce com o decréscimo da temperatura. Esta variação, no entanto, é menor que a da energia total o que implica que a energia potencial é igualmente afetada pela diminuição da temperatura, decrescendo com o decréscimo da mesma. Novamente somos levados a concluir que a diminuição da temperatura leva, além da diminuição de energia cinética, também a uma diminuição da energia eletrostática do sistema.

Analisando, ainda para $N = 120$, a energia total (fig. 4.11) para $l_B \geq 9\text{\AA}$, observamos que, diferentemente dos casos $l_B \leq 9\text{\AA}$, a energia total aumenta quando diminuimos a temperatura. Um comportamento contrário ao esperado. Novamente, os efeitos de energia cinética não são importantes (fig. 4.12).

Finalmente para testar se em nosso sistema o raio de giro é monotônico com a temperatura como observado na literatura [7] analisamos o raio de giro como função dos intervalos de tempo n_t , para um polieletrólito de $N = 200$. O que se observa

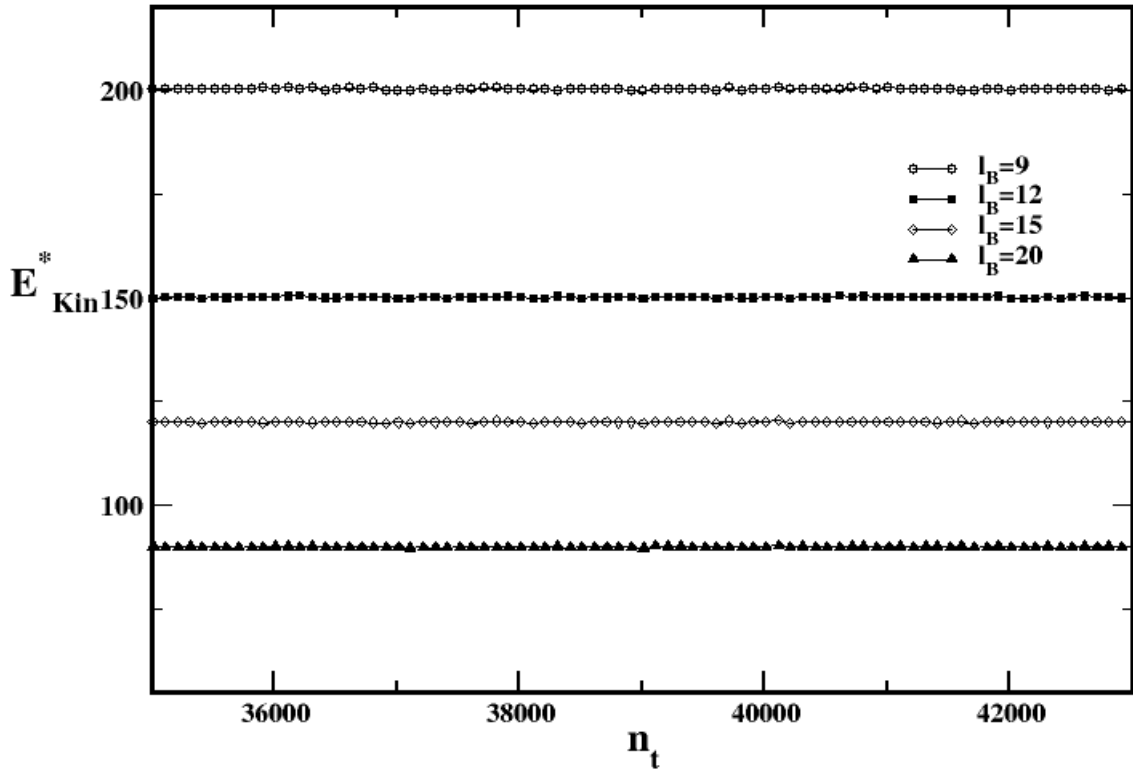


Figura 4.8: Energia Cinética versus intervalo de tempo para $N = 200$ e $l_B = 9/\text{Å}, 12\text{Å}, 15\text{Å}, 20\text{Å}$.

é um comportamento diferente do esperado. De acordo com a figura 4.13, para comprimentos de Bjerrum $l_B = 9\text{Å}, 12\text{Å}, 15\text{Å}, 20\text{Å}$, o raio de giro não apresenta um comportamento monotônico com a temperatura. Ainda não está compreendida a razão do que se observa aqui, que é contrário ao resultado de Mologin [7] que prevê um comportamento do raio de giro monotônico com a temperatura. Possivelmente este comportamento se deva a uma competição entre efeitos eletrostáticos e de atração entre monômeros neutros. Este comportamento será explorado em maiores detalhes no futuro.

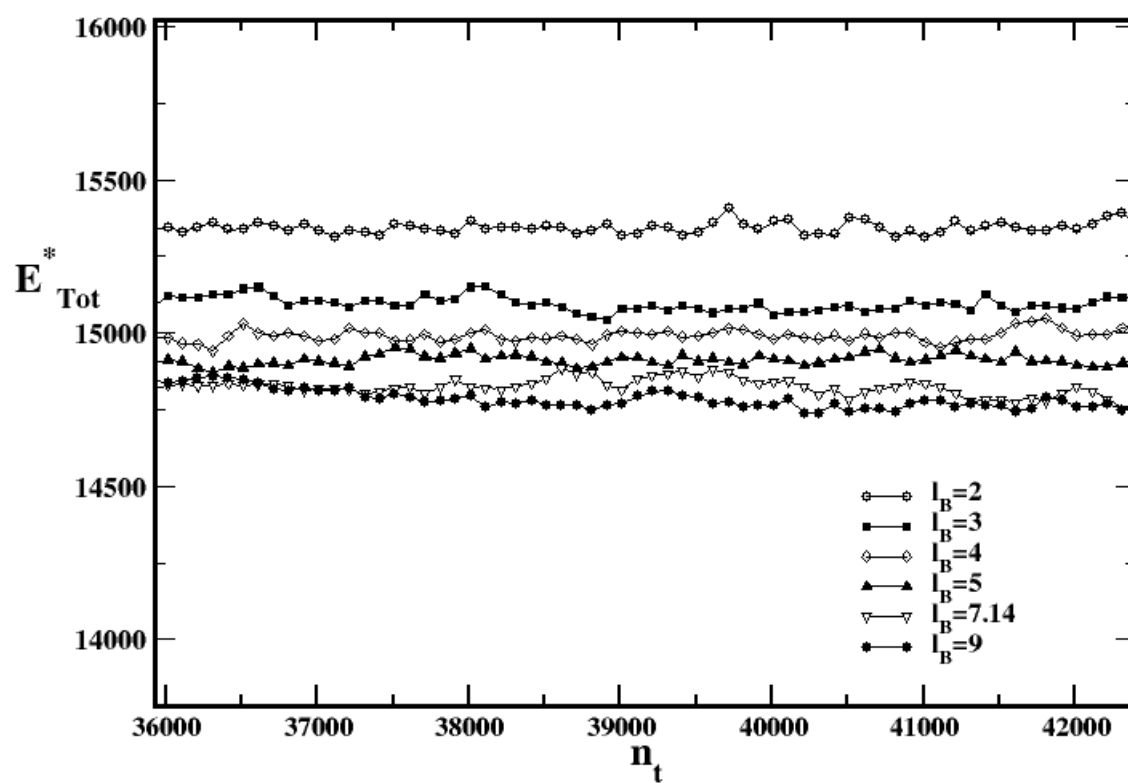


Figura 4.9: Energia Cinética versus intervalo de tempo para $N = 120$ e $\ell = 2\text{\AA}$, 3\AA , 4\AA , 5\AA , 7.14\AA , 9\AA .

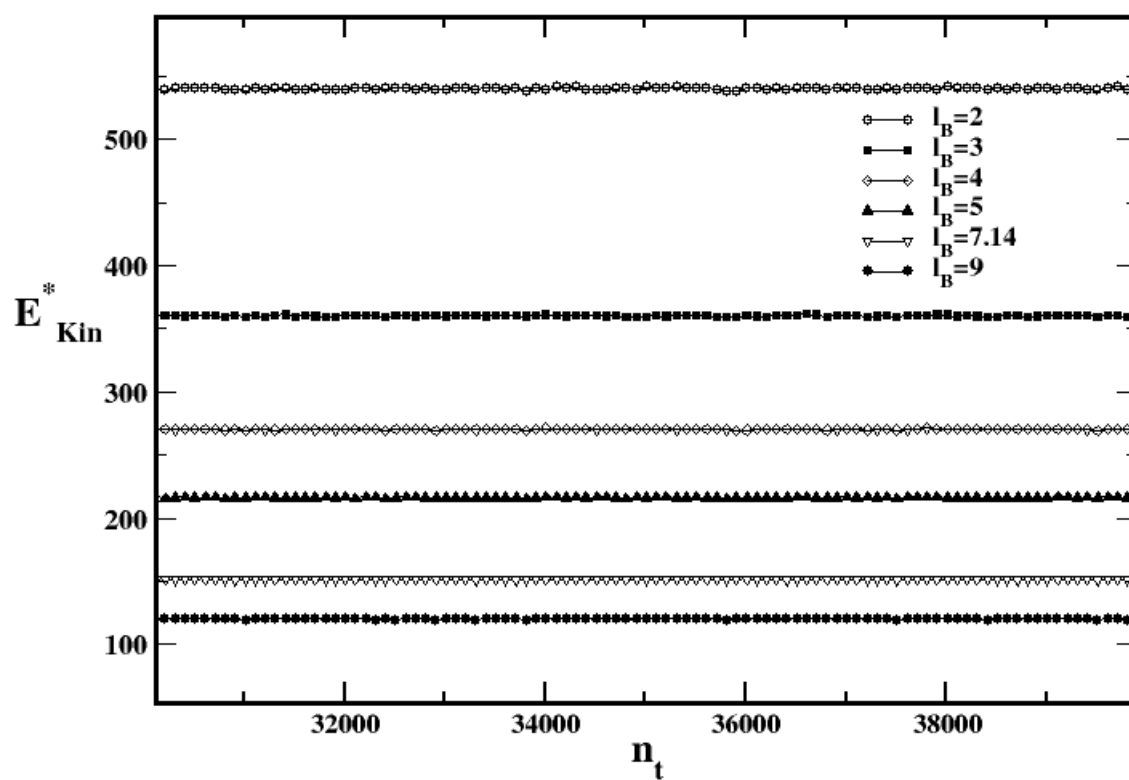


Figura 4.10: Energia Cinética versus intervalo de tempo para $N = 120$ e $\ell = 2\text{\AA}$, 3\AA , 4\AA , 5\AA , 7.14\AA , 9\AA .

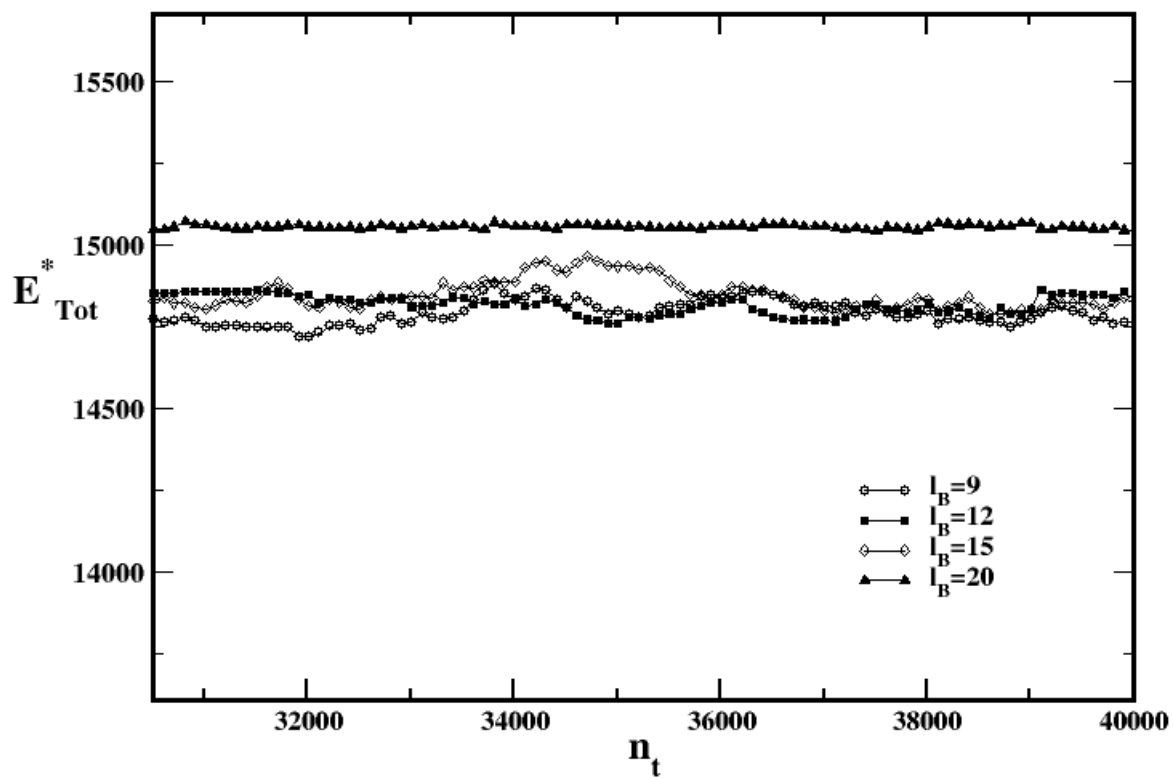


Figura 4.11: Energia Cinética versus intervalo de tempo para $N = 120$ e $l_B = 9/\text{\AA}, 12\text{\AA}, 15\text{\AA}, 20\text{\AA}$.

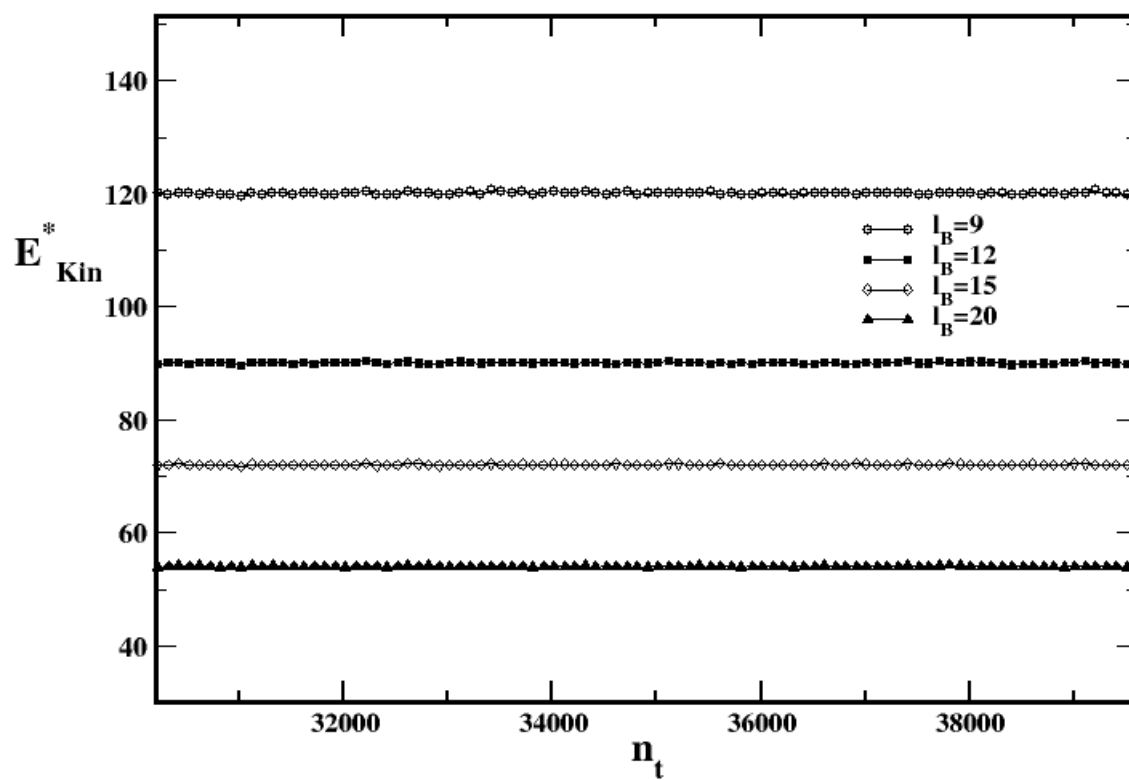


Figura 4.12: Energia Cinética versus intervalo de tempo para $N = 120$ e $l_B = 9/\text{\AA}$, 12\AA , 15\AA , 20\AA .

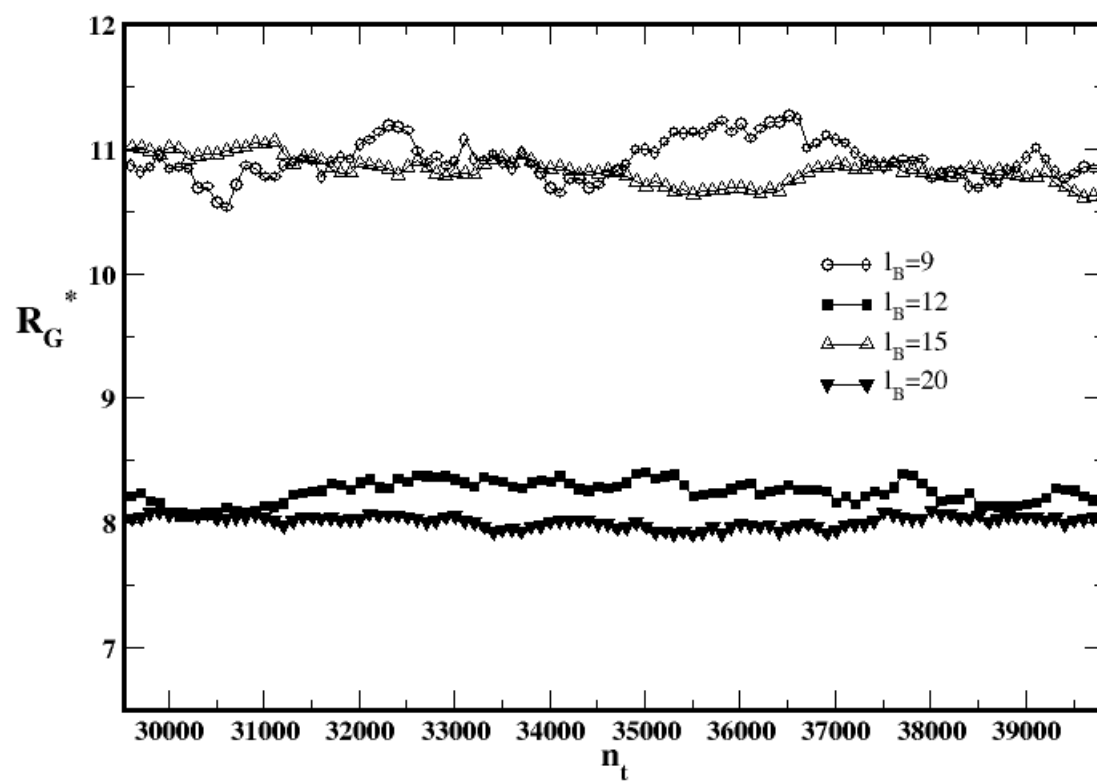


Figura 4.13: Raio de giro versus intervalos de tempo, $N=200$, comprimentos de Bjerrum $l_B = 9\text{\AA}$, 12\AA , 15\AA e 20\AA .

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho tem por objetivo analisar o efeito da presença de múltiplas interações em sistemas complexos como os polímeros. Em um trabalho anterior mostramos que para o polímero de dois monômeros neutros, a adição de uma interação de duas escalas modifica substancialmente seu comportamento [15].

Em sistemas neutros salientamos que, embora estas macromoléculas possam ser formadas por estruturas complexas, o seu comportamento é governado pela interação monômero-monômero de uma forma muito simples através de uma lei de escala para o raio ocupado pelo polímero da forma $R_G \approx N^\nu$.

Para um polímero onde efeitos entrópicos dominam, os monômeros se comportam como um caminhante aleatório e $R_G \approx N^{1/2}$. Para um polímero em que o tamanho dos monômeros passa a ser relevante, o polímero apresenta uma configuração mais alongada, $R_G \approx N^{3/5}$. Finalmente se os monômeros interagirem de forma atrativa, $R_G \approx N^{1/3}$. A transição entre estas configurações pode ocorrer com a variação da temperatura. Cabe ressaltar que não são transições termodinâmicas tendo em vista o polímero ter um tamanho finito.

No caso de polímeros carregados um novo ingrediente deve ser levado em conta: a Condensação de Manning. Esta teoria prevê que polímeros carregados em solução aquosa dissociam e que esta dissociação ocorre para $\xi = \ell_B/b = q^2/\epsilon_r\epsilon_0k_B T b < 1$. O polímero completamente associado com contraíons, o que ocorre para baixas temperaturas ou $\xi = \ell_B/b = q^2/\epsilon_r\epsilon_0k_B T b > 1$, deve em princípio comportar-se como um polímero neutro. Para altas temperaturas o polímero está completamente associado e espera-se que fique esticado. Este comportamento é observado para polímeros onde monômeros neutros não se encontram presentes ou que em estando presentes só tenham interação repulsiva.

Neste trabalho analisamos o que ocorre em termos de energias e de raio de giro para um polieletrólito em que além da interação eletrostática, há a presença de monômeros neutros com interações atrativas.

Encontramos que para comprimento de Bjerrum $\ell_B \approx 9\text{Å}$ ocorre a transição entre associado e não associado. A energia total para $\ell_B > 9\text{Å}$ diminui com a temperatura enquanto para $\ell_B < 9\text{Å}$ aumenta com a temperatura, indicando uma transição estrutural. A energia cinética nos dois casos aumenta com a temperatura. O raio de giro apresenta um comportamento não monotônico com a temperatura

indicando que a interação atrativa entre os monômeros neutros tem uma influência não trivial no tamanho da configuração final do polieletrólito. Este aspecto precisa ser mais explorado.

Referências Bibliográficas

- [1] Manning, G.S. (1969). "Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties". J. Chem. Phys. 51 (3): 924.
- [2] Thermodynamic Theory of Counterion Association in Rigid Polyelectrolytes Yan Levin and Marcia C. Barbosa, J. Phys. II 7, 37 (1997).
- [3] Pierre-Gilles de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
- [4] Iwao Teraoka, *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, Wiley-Interscience publisher, Brooklyn New York, 2002.
- [5] Rod-like Polyelectrolytes in Presence of Monovalent Salt Paulo S. Kuhn, Yan Levin and Marcia C. Barbosa, *Macromolecules* 31, 8347 (1998).
- [6] Fraction of condensed counterions around a charged rod: Comparison of Poisson-Boltzmann theory and computer simulations Deserno, M (Deserno, M); Holm, C (Holm, C); May, S (May, S) *MACROMOLECULES* Volume: 33 Pages: 199-206
- [7] Dmitrii A. Mologin, Pavel G Khalatur, Alexei R. Khokhlov and Peter Reineker, *New Journal of Physics* 6, 133 (2004).
- [8] http://www2.mpip-mainz.mpg.de/~pep/utrecht05_slides.pdf
- [9] http://210.44.48.210/courseware/05_06/dongwubingduxue/chptereng/1/1.5.htm
- [10] J.D. Weeks, D.Chandler and H.C. Andersen, Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. J. Chem. Phys., 54, 5237 (1971)
- [11] <http://espressomd.org/>
- [12] A. Arnold, O. Lenz, S. Kesselheim, R. Weeber, F. Fahrenberger, D. Roehm, P. Košován and C. Holm. "ESPResSo 3.1 - Molecular Dynamics Software for Coarse-Grained Models" *Meshfree Methods for Partial Differential Equations VI*, volume 89 of *Lecture Notes in Computational Science and Engineering*, pages 1-23, Editors: M. Griebel and M. A. Schweitzer, 2013. Springer.

-
- [13] Hans-Jörg Limbach, Axel Arnold, Bernward A. Mann and Christian Holm. “ESPReso - An Extensible Simulation Package for Research on Soft Matter Systems”. *Comput. Phys. Commun.* 174(9) (704-727), 2006.
- [14] Schlick T. (2002). *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide* Springer-Verlag Interdisciplinary Applied Mathematics, Mathematical Biology, Vol. 21. New York, NY.
- [15] The role of the anisotropy on the solid-fluid phase transition in core-softened shoulder-dumbbells systems. Cristina Gavazzoni, Guilherme K. Gonzatti, Luiz Felipe Pereira, Luis Henrique Coelho Ramos, Paulo A. Netz, and Marcia C. Barbosa, *J. of Chem. Phys.* 140 154502 (2014).
- [16] Flory theory for polymers, *Journal of Physics: Condensed Matter* 25, 503101 (2013)
- [17] Phase-diagram for Irregular and Non-Symmetric Cross-linked Polymer Blends, Edilson Vargas and Marcia C. Barbosa, *Physica A* 257, 312 (1998).
- [18] Poly(ethylene glycol) poly(L-lactide) star block copolymer hydrogels crosslinked by metal ligand coordination Sytze J. Buwalda, Pieter J. Dijkstra and Jan Feijen, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 1783 (2012)
- [19] poly(N-isopropylacrylamide)-block-poly(ethylene oxide)-block-poly(N-isopropylacrylamide) triblock copolymer to poly(N-isopropylacrylamide)-block-poly(ethylene oxide) hydrogels: Synthesis and rapid deswelling and reswelling behavior of hydrogels, Qinqin Zheng and Sixun Zheng, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 50, 1717 (2012)
- [20] Conformational Phase Transitions of a Polyampholyte in a Low dielectric Solvent, Yan Levin and Marcia C. Barbosa, *Europhysics Letters*, 31, 513 (1995).
- [21] Phase Transitions of a Neutral Polyampholyte, Marcia C. Barbosa and Yan Levin, *Physica A* 231, 467 (1996)
- [22] Thermodynamic Theory of Counterion Association in Rigid Polyelectrolytes, Yan Levin and Marcia C. Barbosa, *J. Phys. II* 7, 37 (1997).
- [23] http://www.eng.yale.edu/polymers/docs/classes/polyphys/lecture_notes/3/handout3_wse3.html