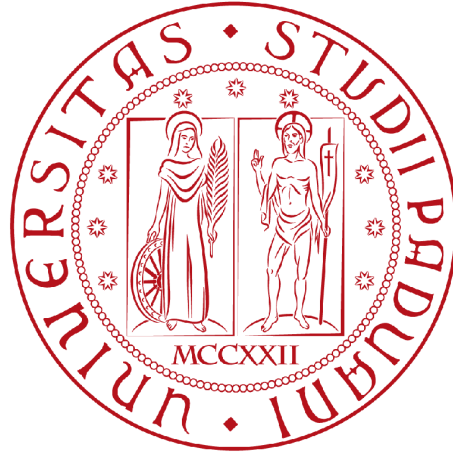


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI FISICA ED ASTRONOMIA “Galileo Galilei”

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN FISICA



Nodo in modello di polimero rigido con difetti flessibili

Laureando:
ANDREA GUIZZO

Relatore: DOTTOR MARCO BAIESI

ANNO ACCADEMICO 2016/2017

Alla mia famiglia.

Abstract

I nodi e altri tipi di aggrovigliamento sono importanti in molte aree della fisica dei polimeri e c'è stata una notevole attività di ricerca in questa materia. Negli ultimi trent'anni l'interesse per i nodi in polimeri circolari è cresciuto molto e i fisici hanno iniziato a studiare le caratteristiche di questi sistemi usando approcci teorici, sperimentali e computazionali. Tuttavia, la maggior parte degli studi si sono concentrati sui sistemi più semplici, ovvero i polimeri omogenei. Gli studi in cui si considerano sistemi polimeri annodati formati da diversi tipi di monomeri sono molto rari.

Nei sistemi reali esistenti in natura i polimeri omogenei sono molto rari mentre i polimeri eterogenei sono molto abbondanti: un esempio di eteropolimero è il DNA. Questo è un lungo polimero lineare formato da differenti monomeri con diverse proprietà biofisiche, per questo motivo avere uno studio molto approfondito di polimeri con due o più tipi di monomeri diventa di fondamentale importanza nella fisica biologica.

Recenti risultati teorici hanno mostrato il ruolo che hanno avuto le eterogeneità sulla topologia di polimeri ad anello costituiti da una parte rigida e una parte flessibile. Tali risultati, hanno mostrato degli scenari non banali nella dimensione e nella localizzazione del nodo. La dinamica della statistica di equilibrio della regione del polimero contenente il nodo dipende da diversi fattori, come la rigidità (ossia dalla lunghezza di persistenza), dalla lunghezza del blocco di monomeri rigidi e dalla lunghezza del blocco flessibile.

Tali risultati ci hanno fatto pensare ad un nuovo modello per verificare se i monomeri flessibili vengono "attratti" dal nodo. Nel modello che studieremo, avremo un lungo polimero rigido con nodo nel quale sono presenti un numero fissato di "difetti", ovvero dei monomeri flessibili che possono muoversi liberamente lungo la catena. L'obiettivo in questa tesi è studiare i polimeri appena descritti immersi

in una soluzione diluita. Visti i risultati recenti, è che le conformazioni della catena energeticamente favorite potrebbero essere quelle in cui i “difetti” si trovano nella regione del nodo. Per verificare questa teoria, siamo interessati a fare una statistica sulla distribuzione spaziale della regione della catena contenente il nodo e fare una statistica sulla distribuzione spaziale dei “difetti” per capire se effettivamente collassano nella regione in cui è localizzato il nodo. Queste distribuzioni ci aspettiamo che siano funzione della temperatura.

Mostreremo che il modello descriverà bene sistemi di polimeri andando a verificare la legge di Flory e che il polimero si troverà ad ogni temperatura nella fase “rigonfia” (swollen phase). Inoltre, andando a studiare l’energia e il calore specifico in funzione della temperatura mostreremo che il diagramma di fase non presenta transizioni di secondo ordine e quindi il sistema evolverà in modo continuo al variare della temperatura. Per finire andremo a studiare la statistica della distribuzione dei “difetti” e troveremo che questi si distribuiranno lungo la catena in modo casuale e dunque non collasseranno nella regione del nodo.

1	Introduzione	1
2	Modelli dei polimeri	9
2.1	Il modello Self Avoiding Walk	9
2.1.1	Proprietà generali	9
2.1.2	Interacting SAW	12
2.2	Scaling al punto multicritico	14
2.3	Il modello IELP	16
2.4	Modello del DNA	18
3	Metodo Numerico	21
3.1	Markov chain	21
3.1.1	L'algoritmo BFACF	22
3.1.2	Metodo di Metropolis	24
3.2	Algoritmo per modelli IELP	28
4	Risultati	33
4.1	Verifica lege di Flory	34
4.2	Transizione di fase	40
4.3	Distribuzione dei flessibili	44
5	Conclusioni	51

CAPITOLO 1

Introduzione

Il polimero è una macromolecola composta da un gran numero di gruppi molecolari uguali o diversi che si uniscono tramite lo stesso tipo di legame in modo da formare delle catene o strutture più complesse. L'elemento più semplice di cui è formato un polimero viene chiamato *monomero* mentre i gruppi molecolari vengono chiamati *unità ripetitive* e sono formati da uno o più monomeri. I polimeri sono alla base della materia biologica negli organismi viventi e sono presenti anche in molti oggetti naturali e sintetici che ci circondano. Il DNA e le proteine sono due esempi di biopolimero, la plastica è un polimero sintetizzato mentre la gomma è un polimero naturale. Data la loro grande diffusione, i polimeri hanno attratto lo studio di molti scienziati provenienti da diverse branche tra le quali biologia, chimica e fisica. Se un biologo è interessato a studiare la funzione biologica di un polimero, il chimico si concentra nello studio dei legami localizzati attorno ad un piccolo numero di monomeri. Tuttavia, un polimero è costituito da una grandissima quantità di monomeri e la sua complessa conformazione spaziale dipende debolmente dai legami chimici locali. Proprio di questo se ne occupano i fisici: cercano di studiare le leggi statiche e dinamiche a grandi scale.

Lo studio di omopolimeri⁽¹⁾ in soluzione, grazie alla sua semplicità, ci ha permesso di ottenere le prime descrizioni teoriche delle proprietà conformazionali. Per semplificare ulteriormente il problema, il sistema è stato modellizzato su reticolo [2] in modo da poterlo descrivere con un Random Walk (cammino aleatorio). Nonostante questa modellizzazione siamo ancora in grado di determinare con esattezza la termodinamica del sistema.

⁽¹⁾polimero formato da un unico tipo di monomero

All'inizio dello studio dei polimeri si era trascurato il volume escluso tra i monomeri, ossia l'impenetrabilità tra due atomi della catena, ma questa proprietà si è rivelata essere di fondamentale importanza con lo studio moderno dei fenomeni critici. L'impenetrabilità tra due atomi della catena si può facilmente riprodurre usando un modello di Self-Avoiding Walk⁽²⁾ (SAW) su reticolo [2, 7]. Uno dei più importanti contributi teorici della meccanica statistica nel campo dei polimeri è stato quello di collegare alcuni modelli di polimeri a volume escluso con la teoria dei fenomeni critici. In particolare, de Gennes [1, 24] è riuscito a trovare un collegamento tra un modello di SAW e il limite $O(n \rightarrow 0)$ dove con $O(n)$ si indica il modello di spin a n -componenti, con il quale si riesce a descrivere molti dei sistemi fisici fondamentali, come il modello di Ising (per $n = 1$). Il modello di spin è molto importante perché è alla base di una delle teorie più utilizzate: la teoria del gruppo di rinormalizzazione. L'idea base del gruppo di rinormalizzazione è che, applicando una procedura di coarse-graining al sistema, ossia iterando una procedura di riscaldamento del sistema, si eliminano gradualmente i dettagli locali, mentre si riesce a mettere in risalto le proprietà universali del modello. Il concetto di universalità è molto importante nei polimeri: si è scoperto che le leggi fisiche del polimero a grandi scale rispetto all'unità monomerica sono indipendenti dai legami chimici tra monomeri, ossia sono indipendenti dalle proprietà locali. Infatti molti sistemi al primo impatto possono sembrare scorrelati tra di loro, invece sono governati dalla stessa legge di scala universale, quantitativamente espressa da leggi di scala ed esponenti critici. Per esempio, il problema centrale era quello di collegare la dimensione di una macromolecola in soluzione diluita⁽³⁾, R , con il numero il grado di polimerizzazione N ⁽⁴⁾. Questa è conosciuta come teoria di campo medio di Flory [6] ed è

$$R \sim N^\nu, \nu \approx 0.6, \quad (1.1)$$

ma svolgendo i calcoli con il gruppo di rinormalizzazione [9] è possibile ottenere una stima più precisa di ν (≈ 0.588). In questo caso l'universalità è contenuta in ν , infatti questo esponente risulta essere lo stesso per molti polimeri lineari differenti tra loro e anche per diversi solventi. Inoltre, la legge di scala (1.1) è valida, con il medesimo esponente ν sia per i modelli SAW, sia per modelli definiti nel continuo (Edward model [4]). Questa è la conferma che polimeri in un opportuna soluzione diluita e modelli SAW su reticolo sono sulla medesima classe di universalità e ciò giustifica l'introduzione di questo semplice modello.

In generale, l'introduzione di semplici modelli comporta diversi vantaggi: pur conservando le principali informazioni fisiche, consentono molti passi avanti nella

⁽²⁾Un cammino aleatorio in cui i monomeri non possono sovrapporsi

⁽³⁾A livello teorico, "soluzione diluita" di intende che i polimeri sono abbastanza lontani da non interagire tra loro

⁽⁴⁾Numero di monomeri dal quale è formata la catena

teoria e nelle simulazioni. Infatti, quando i calcolatori non avevano ancora una potenza di calcolo sufficiente per ottenere dei risultati in tempi brevi, era molto più conveniente considerare i polimeri su reticolo, dove la posizione del monomero poteva assumere solo valori predefiniti interi (così da avere anche un risparmio di memoria) e l'algoritmo risultava molto più veloce rispetto al caso con spazio continuo. Tuttora lo studio con rappresentazioni discrete ha i suoi vantaggi, dato che i polimeri più lunghi vengono simulati in modo veloce e diretto. Un esempio sono gli ottimi risultati ottenuti nelle simulazioni Monte Carlo [56, 27, 28, 30] delle transizioni dalla fase "aggrovigliata" alla fase globulare di omopolimeri, da una fase "swollen" ad alta temperatura la catena passa ad una conformazione molto compatta a bassa temperatura [3, 2]. Questa transizione è conosciuta come "collasso Θ " e negli ultimi cinquant'anni è stata studiata con diversi approcci: simulazioni di campo medio, approssimazioni di campo medio [3], matrice di trasferimento [44] e un approccio teorico [42].

Oggi, lo studio dei polimeri da parte della meccanica statistica è molto concentrato nei problemi che riguardano gli "eteropolimeri", ossia i polimeri che sono formati da due o più tipi di monomeri, che interagiscono in modo diverso tra di loro e con il solvente nel quale sono contenuti. Le informazioni sulle proprietà di conformazione e di transizione di fase che si hanno sugli eteropolimeri sono ancora molto lontane dal livello di conoscenza che si hanno nel caso di omopolimeri. Infatti, lo studio di sistemi con polimeri eterogenei è un frontiera di interesse dei giorni nostri [14]. Un particolare interesse è la possibilità che le inomogeneità lungo la catena possano intervenire nelle classi di universalità di scala e nella transizione di fase, presentando degli scenari che non si sono riscontrati con gli omopolimeri [43].

Questo è il principale motivo per cui la nostra conoscenza di eteropolimeri è meno avanzata di quella degli omopolimeri. La gestione di eteropolimeri, soprattutto quelli casuali, è estremamente esigente da un punto di vista computazionale e allo stesso tempo è ancora più complesso dal punto di vista teorico, i sistemi sono molto più complessi di quelli omogenei e ci possono essere dei nuovi problemi (ad esempio, la casualità della composizione del polimero richiede una media non banale per rispettare il disordine che deve essere aggiunta alla media statistica). Quindi, noi pensiamo che uno studio sistematico delle proprietà termodinamiche universali relative a semplici modelli di eteropolimeri sia valido e possa in qualche modo essere utile per una descrizione più generale nel futuro. In questo lavoro di tesi, vogliamo introdurre delle eterogeneità nel polimero in modo graduale dove possibile, partendo da una scelta accurata dei problemi. In questo modo il nostro studio può risultare una sorta di piccola estensione e miglioramento di metodi già applicati con successo nei problemi con omopolimeri.

Oltre allo studio di eteropolimeri, i meccanici statistici stanno approfondendo lo studio sui polimeri con nodo. Lunghe catene lineari contenute in soluzione di-

luite possono attorcigliarsi da sole e così facendo si possono trovare dei nodi in catene circolari che garantiscono una chiusura ad anello [37]. Questi nodi possono essere eliminati solo tagliando in qualche parte la catena di monomeri. La presenza del nodo in un polimero risulta molto importante nella biologia molecolare, questo fenomeno può prevenire la “segregazione” del DNA dopo la riproduzione del batterio e specifici enzimi sono utilizzati per eliminare nodi tra due filamenti di DNA. Inoltre, la presenza di nodi nella catena può influenzare l’organizzazione spaziale del DNA di virus contenuti in capsidi. Negli ultimi anni, proprietà come la probabilità di formare nodi, complessità del nodo e dimensione media del nodo in modelli di polimeri circolari sono stati studiati intensamente e si è scoperto che queste quantità sono funzioni della lunghezza di contorno della catena, dalla qualità del solvente, dal grado di confinamento spaziale [37, 45]. In realtà ci sono ancora molte cose poco chiare nelle catene affette da nodo, come ad esempio come si localizza il nodo all’interno della catena, il ruolo tra le proprietà topologiche globali e i “dettagli chimici” del polimero. Naturalmente, anche nel caso di polimeri con nodo tutte le conoscenze che abbiamo sono state ricavate dallo studio delle catene con un solo tipo di monomero, mentre gli studi effettuati su gli eteropolimeri annodati sono ancora molto pochi.

In questa tesi siamo interessati a trovare un nuovo modello per il DNA. Il DNA ha una struttura a doppio filamento in cui i monomeri dei due filamenti formano legami covalenti tra loro, creando una struttura molto rigida. La forza di questi legami rende il DNA a doppia elica molto più rigido rispetto al DNA a singolo filamento. Per capire meglio questa situazione proviamo ad immaginare di prendere due corde della stessa lunghezza, singolarmente esse sono molto flessibili e possono essere curvate applicando una piccola forza. Se invece, le due corde le attorcigliamo tra loro come la doppia elica, la struttura che si crea risulta essere molto più rigida e per piegarla abbiamo bisogno di una forza maggiore. Questo è esattamente quello che succede con il DNA a doppia elica. Tuttavia, non è raro che alcuni legami tra i due filamenti vengano rotti creando delle “bolle” lungo la catena (Fig. 1.2), in questi punti la rigidità risulta essere inferiore rispetto alle zone in cui sono ancora presenti i legami. È stato scoperto che la denaturazione del DNA e quindi la rottura dei legami tra i due filamenti, dipende dalla qualità del solvente e dalla temperatura [17]. A basse temperature la frazione di legami rotti è molto bassa e solitamente le bolle sono dovute alle fluttuazioni termiche, ma all’aumentare della temperatura le bolle iniziano a crescere di dimensione. Si arriva poi ad una temperatura T_D tale che i due filamenti del DNA sono completamente slegati tra loro: il passaggio dal regime legato (zipped) al regime con tutti i legami rotti (unzipped) è una transizione di fase chiamata *denaturazione*⁽⁵⁾ (Fig. 1.1). La temperatura al di sopra della quale il DNA è completamente denaturato si chiama

⁽⁵⁾Un altro nome usato è *transizione helix-coil*.

temperatura di denaturazione e viene indicata con T_D .

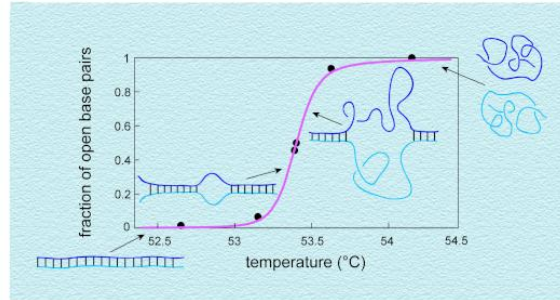


Figura 1.1: Denaturazione del DNA in funzione della temperatura [61].

Noi ci limiteremo allo studio di modelli di DNA con temperature inferiori alla temperatura di denaturazione, quindi nel caso in cui solo una piccola frazione di legami sono rotti a causa delle fluttuazioni termiche. Gli effetti sul DNA dovuti al solvente in cui è contenuto non li prenderemo in considerazione perché considereremo sempre DNA contenuti in solventi che non vanno a degradare la struttura del polimero. Nelle piccole porzioni denaturate la catena diventa molto flessibile, con una lunghezza di persistenza l_p circa 5 volte più piccola rispetto alla lunghezza di persistenza della parte con la doppia elica. Queste disomogeneità possono avere importanti implicazioni nel processo di semplificazione del DNA circolare con nodo [48]. Ricordiamo che nei polimeri maggiore è la lunghezza di persistenza l_p , più alta sarà l'energia necessaria per piegare la catena. Quindi polimeri rigidi, come il DNA a doppia elica, a bassa temperatura, avranno la tendenza ad allungarsi per minimizzare il numero di curvature e quindi andranno a minimizzare l'energia. La presenza del nodo lungo la catena va ad influenzare la conformazione ed in particolare va ad influire direttamente sul numero di piegamenti presenti nel polimero. Infatti, per formare il nodo la catena deve presentare delle curvature in più rispetto alla catena lineare e quindi avrà un'energia maggiore. Se però, il polimero contiene delle zone più flessibili, la dimensione e la posizione del nodo potrebbero dipendere dalle disomogeneità e dalla temperatura. Ci aspettiamo che le zone flessibili siano contenute nella regione del nodo in modo da minimizzare l'energia. Nel DNA questo significa che le zone denaturate dalle fluttuazioni termiche sono nella regione del polimero che contiene il nodo. In questa tesi vogliamo studiare questo tipo di sistema con delle simulazioni numeriche: introdurremo un nuovo modello di polimeri su reticolo per verificare se la dimensione del nodo abbia una dipen-

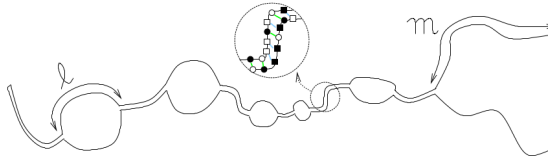


Figura 1.2: Esempio schematico della configurazione del DNA: si notano le sequenze tra zone legate (doppio filamento) e zone denaturate (bolle). L'immagine è una caricatura del DNA a doppia elica.

denza dalla temperatura. Inoltre, introdurremo dei “difetti” flessibili e ne andremo a campionare la distanza per capire se collassano nel nodo. Il modello (descritto in [Sezione 2.4]) è costituito da due tipi di monomeri: un monomero rigido e un monomero flessibile. Il numero dei flessibili sarà molto piccolo rispetto al numero totale di monomeri e potranno spostarsi lungo tutta la catena. L'Hamiltoniana del sistema sarà proporzionale al numero di piegamenti nella parte rigida del polimero: le configurazioni che minimizzano l'energia sono quelle in cui le curvature vengono fatte con i monomeri flessibili.

I metodi di studio dei sistemi in questa tesi sono numerici. Consideriamo un modello da noi costruito e basato su SAW: per simulare tali modelli, utilizziamo metodi Monte Carlo basati su algoritmi, tra i migliori a disposizione in questo campo della fisica statistica [Capitolo 3]. Uno dei principali approcci che utilizzeremo è chiamato *Multiple Markov chains* (MMC), ovvero catene di Markov multiple [28, 13, 29] per campionare le configurazioni del polimero. In questo metodo, un certo numero di catene di Markov a differenti valori di temperatura vengono simulate contemporaneamente, permettendo lo scambio di configurazioni tra due catene con temperature prime vicine. Se lo scambio viene effettuato applicando il metodo di Metropolis, tutto il processo converge più facilmente alle proprietà di equilibrio. Questa tecnica è utile per accelerare il campionamento a basse temperature, dove altrimenti la mobilità data a ciascuna catena, usando le mosse locali [55, 56] (vedi Capitolo 3 per la loro descrizione) non sarebbe sufficiente per avere una rapida esplorazione dello spazio delle fasi del sistema. Un buon campionamento a basse temperature è essenziale per permettere una buona

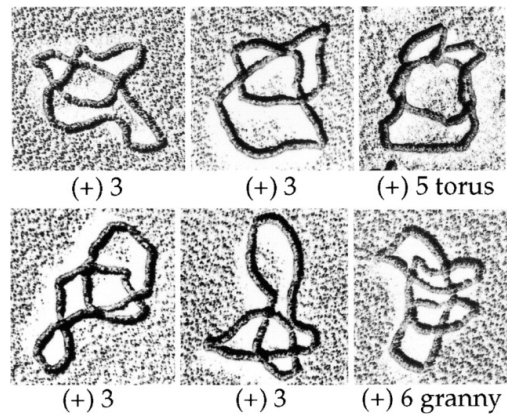


Figura 1.3: Esempi reali di DNA a doppia elica annodati. Si nota che possono formarsi diversi tipi di nodi.

investigazione sulla conformazione degli eteropolimeri.

I polimeri sono strutture molto complesse da studiare e per questo motivo sono stati introdotti molti modelli per studiarne le caratteristiche. Per lo studio delle macromolecole di cui siamo interessati in questa tesi abbiamo deciso di utilizzare un modello di Self Avoiding Walk (SAW) su reticolo. Tutte le principali caratteristiche di tale modello [7, 2] verranno descritte in questo capitolo.

2.1 Il modello Self Avoiding Walk

2.1.1 Proprietà generali

Un Self Avoiding Walk su reticolo è un cammino aleatorio che non può passare più di una volta per lo stesso vertice del reticolo, al contrario del più semplice Random Walk (RW) che non è affetto da questo vincolo. Un cammino aleatorio (RW) dal punto di vista matematico non è nient'altro che un processo di Markov, ossia un processo stocastico nel quale la probabilità di passare da configurazione A ad una configurazione B non dipende dalla storia passata ma soltanto dal presente ovvero dalla configurazione in cui si trova. Ovviamente le proprietà di un modello SAW sono diverse da quelle di RW semplice e questo nel linguaggio della meccanica statistica significa che i due modelli hanno due diverse classi di universalità. Una differenza, per esempio, è che una catena con il modello SAW è molto più “swollen” rispetto ad un modello RW con lo stesso numero di elementi. In questa tesi considereremo solo modelli con volume escluso a N passi su un reticolo cubico regolare dove due elementi contigui hanno una distanza pari all'unità del

reticolo. Quantitativamente, dato $\omega = r_0, r_1, \dots, r_i, \dots, r_N$ una delle configurazioni a N passi di un cammino SAW in un reticolo d -dimensionale e dato Ω_N l'ensamble di tutte queste configurazioni, indichiamo come valor medio di una quantità Q rispetto all'ensamble come:

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\omega \in \Omega_N} Q(\omega) \quad (2.1)$$

dove

$$Z_N \equiv \sum_{\omega \in \Omega_N} 1 \quad (2.2)$$

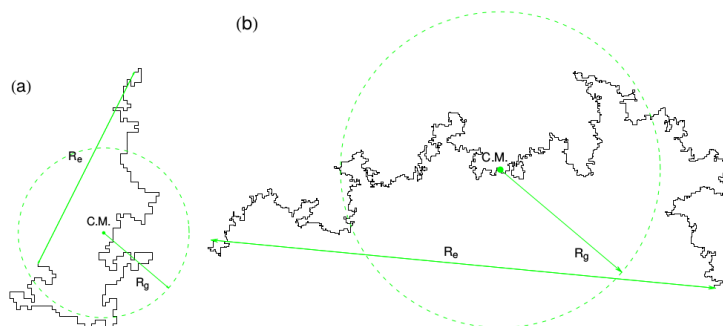


Figura 2.1: Due esempi di Self Avoiding Walk su reticolo cubico: (a) $N = 300$ e (b) $N = 3000$. La distanza media tra un punto della catena e il suo centro di massa è il raggio giratore R_g , mentre la distanza end-to-end è denotata con R_e . Si nota facilmente che la nature reticolare del polimero è molto meno evidente per $N \rightarrow \infty$

è il numero di possibili cammini a N passi, necessario per normalizzare la media. In pratica Z_N non è nient'altro che la funzione di partizione canonica del sistema e ogni configurazione è equiprobabile. Nella trattazione dei polimeri per studiarne la conformazione spaziale, si introduce il raggio giratore R_g (Fig. 2.1) così definito

$$R_g^2(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm})^2 \quad (2.3)$$

dove \vec{r}_i è la coordinata dell' i -esimo monomero mentre \vec{r}_{cm} è la coordinata del centro di massa

$$\vec{r}_{cm} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\vec{r}_j) \quad (2.4)$$

Inserendo la forma esplicita del raggio di centro di massa (2.4) in (2.3) si ottiene:

$$R_g^2(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\vec{r}_i - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{r}_j \right)^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \quad (2.5)$$

il valor medio del raggio giratore $R^2 \equiv \langle R_g^2 \rangle$ ci si aspetta che per grandi N scali [7, 2] come:

$$R^2 \sim N^{2\nu}, \quad (2.6)$$

dove $\nu = \nu_{SAW}$ è l'esponente critico di Flory,

$$\nu_{SAW} = \begin{cases} 3/4 & [20] \text{ per } d = 2 \\ 0.5877(6) & [21] \text{ per } d = 3 \\ \nu_{RW} = 1/2 & [7] \text{ per } d \geq 4 \end{cases} \quad (2.7)$$

Il fatto che $\nu_{SAW} = \nu_{RW}$ per $d \geq 4$ e che per $d = 4$ in (2.6) si hanno delle correzioni logaritmiche [7, 2], significa che $d = 4$ può essere considerata come dimensione critica superiore dei modelli SAW e che il Random Walk rappresenta la soluzione di campo medio del modello a cui siamo interessati (SAW), considerazione suggerita anche dall'importante tra i SAW e i problemi di magnetismo [1]. Dato che $\nu_{SAW} > \nu_{RW}$ per $d < 4$ dimensioni, si ha una differenza qualitativa sul comportamento del SAW, il quale è molto meno denso del RW. Questo si può notare da una semplice struttura a frattale del SAW : $D_{SAW} = 1/\nu_{SAW}$ può essere considerata come la dimensione frattale ed è molto più piccola della dimensione frattale del RW $D_{RW} = 2$, in $d = 4$. Inoltre R ha una lunghezza di scala tipica che è unica. Allora le altre lunghezze, come il valor medio della distanza end-to-end $R_e \equiv \langle R_e(\omega) \rangle$ (vedi Fig. 2.1), sono semplicemente proporzionali a R dati dal valore universale del rapporto R_e/R , il quale definisce la classe di universalità dei modelli di SAW.

Un altro aspetto che differenzia i modelli con volume escluso dai semplici modelli RW è la correzione della legge a potenza della crescita esponenziale del numero di configurazioni a N passi. Per il RW, tale numero è semplicemente μ^N , dove μ^N è il numero di siti primi vicini (o numero di coordinazione del reticolo), mentre per i SAW

$$Z_N \sim \mu^N N^{\gamma-1}. \quad (2.8)$$

Qui $\mu < \mu_{RW}$ dipende dalle costanti di connessione del reticolo [22, 23] e $\gamma = \gamma_{SAW}$ è l'esponente entropico dei SAW,

$$\gamma_{SAW} = \begin{cases} 43/32 & [20] \text{ per } d = 2 \\ 1.1575(6) & [19] \text{ per } d = 3 \\ \gamma_{RW} = 1/2 & [7] \text{ per } d \geq 4 \end{cases} \quad (2.9)$$

Anche in questo caso omettiamo la correzione logaritmica per $d = 4$.

Le costanti di connessione non cambiano se si prendono in considerazione solo i cammini che ritornano all'origine, chiamati self-avoiding polygon (SAP), ma ora la correzione della legge a potenza diventa

$$Z_N \sim \mu^N N^{\alpha-2}, \quad (2.10)$$

con $\alpha = 2 - d\nu$ [7, 2]. In (2.7, 2.9) notiamo che i due esponenti per $d = 2$ sono ben definiti e sono numeri razionali. Il valore esatto è stato determinato tramite una mappa dai problemi del SAW al modello di gas di Coulomb [21, 8]. In $d = 3$, si ha solamente un valore approssimato degli esponenti ricavati da simulazioni Monte Carlo [21, 19]. Ricordiamo però, valori simili si ottengono usando il gruppo di rinormalizzazione [9].

2.1.2 Interacting SAW

È ben risaputo che i polimeri in soluzione diluita sono nella stessa classe di universalità dei modelli SAW [2, 3, 1]. L'autoesclusione (self avoidance) riproduce l'effetto del volume escluso, il quale rappresenta l'impenetrabilità dei monomeri (due monomeri non possono occupare la stessa posizione). Se la qualità del solvente o la temperatura sono basse, le interazioni tra monomeri assumono un ruolo significativo nel determinare quali sono le configurazioni favorevoli per il polimero, e possono rendere possibili delle transizioni di fase o altre tipologie di regime. Prendiamo in esempio un omopolimero, composto semplicemente da un solo tipo di monomero. Solitamente, date delle interazioni attrattive tra monomeri, il polimero collassa in una fase globulare a temperature inferiori alla temperatura critica T_Θ : questo è quello che conosciamo molto bene del collasso alla fase globulare Θ (nelle ultime decadi chiamato anche "collapse transition") il quale è stato studiato molto intensamente a livello sperimentale [3, 25], teorico [3, 1] e computazionale [56, 28, 30]. Il più semplice modello numerico utilizzato per studiare il collasso Θ alla fase globulare è basato sul self avoiding walk al quale vengono aggiunte delle interazioni, ossia è un Interacting SAW (ISAW). Queste interazioni danno un contributo energetico alla configurazione della catena andando a modificare il peso statistico delle catene. Infatti da (2.2) si nota che ogni configurazione ha la stessa probabilità di avvenire in un SAW, mentre con un ISAW le equazioni (2.1) e (2.2) devono essere modificate nel modo seguente:

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\omega \in \Omega_N} Q(\omega) e^{-\beta H(\omega)}, \quad (2.11)$$

$$Z_N \equiv \sum_{\omega \in \Omega_N} e^{-\beta H(\omega)}, \quad (2.12)$$

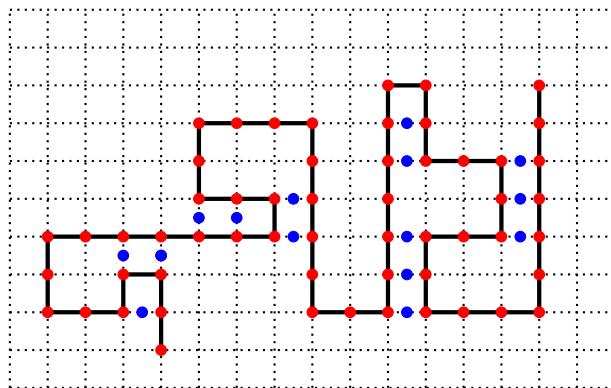


Figura 2.2: Esempio di ISAW bidimensionale: i pallini rossi rappresentano i monomeri mentre le linee nere rappresentano i legami tra di essi. In questo esempio l'Hamiltoniana è data dai contatti tra monomeri vicini nel reticolo ma non contigui nella catena. Tutti i contributi all'energia sono rappresentati dai pallini blu.

dove $H(\omega)$ è l'Hamiltoniana del sistema nella configurazione ω , che viene definita in modo opportuno per ogni modello di polimeri. Le eq. (2.11) e (2.12) mostrano che la statistica dell'ISAW diventa la stessa dei modelli SAW nel limite $\beta \rightarrow 0$, mentre per grandi valori di β le conformazioni con minor energia $H(\omega)$ diventano dominanti. Per collegare tale modello con i sistemi realistici si trova che β assume il significato di inverso della temperatura, $\beta = 1/k_B T$, dove T è la temperatura e k_B è la costante di Boltzmann, che per semplicità in questa tesi verrà posta uguale a 1. In generale $H(\omega)$ ⁽¹⁾ in ogni modello si sceglie in modo da tenere in considerazione solamente i termini utili al problema che si sta studiando e si vanno a trascurare il resto dei contributi all'energia. Solitamente $H(\omega)$ dipende solo dalla geometria della conformazione ω .

L'equazione (2.12) mostra effettivamente che Z è la funzione di partizione canonica del problema, ciò ci dà la possibilità di definire tutte le quantità termodinamiche che si possono ricavare da Z . L'energia libera F , l'energia media U e il calore specifico C sono:

$$F \equiv \frac{1}{\beta} \ln Z, \quad (2.13)$$

$$U \equiv \langle H \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad (2.14)$$

$$c \equiv \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\beta^2}{N} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2), \quad (2.15)$$

⁽¹⁾Il termine "Hamiltoniana" non è applicato in modo rigoroso in fisica statistica

dove in generale le derivate delle quantità rispetto alla temperatura T o rispetto a β sono

$$\begin{aligned}\frac{\partial Q}{\partial T} &= \beta^2(\langle QH \rangle - \langle Q \rangle \langle H \rangle), \\ \frac{\partial Q}{\partial \beta} &= -(\langle QH \rangle - \langle Q \rangle \langle H \rangle).\end{aligned}\tag{2.16}$$

2.2 Scaling al punto multicritico

Le transizioni di configurazione dei sistemi di polimeri sono dovuti ad un comportamento di scaling, da fenomeni di crossover e da esponenti universali come in altri sistemi fisici studiati in meccanica statistica. Descriviamo come la parte singolare delle quantità termodinamiche scali al punto multicritico, tenendo conto che questo contributo potrebbe essere la parte dominante oppure essere la parte dominata nelle rispettive quantità. Per esempio, nei polimeri al punto Θ , la parte singolare dell'energia che è funzione di N è nascosto da un contributo estensivo $\sim N$ presente a tutte le temperature, mentre nei modelli di assorbimento è quello rilevante e facilmente misurabile.

Le proprietà geometriche, come la lunghezza tipica, sono utilizzate per avere un caratterizzazione completa dei vari modelli e a volte sono cruciali per le transizioni di fase nei modelli ISAW.

Prima di tutto vogliamo ritornare un attimo su quello che abbiamo anticipato nella sezione precedente descrivendo alcuni aspetti importanti della connessione tra i modelli SAW e i fenomeni magnetici. Consideriamo il problema in una sorta di ensemble “*gran canonico*”, dove la lunghezza della catena può fluttuare e le configurazioni sono pesate con fugacità z coniugata a N , in questo modo la funzione di partizione generalizzata diventa

$$G(z) = \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N.\tag{2.17}$$

Dato $\langle N \rangle = \partial \ln G / \partial \ln z$, il limite per catena lunga viene cercato quando $\tau = |z - z_c| \sim 1/N \rightarrow 0$, dove $z_c = 1/\mu$ è la fugacità critica. Preso τ come buon parametro per la temperatura del modello di spin $O(n)$, de Gennes ha dimostrato [24, 1] che nel limite formale $n \rightarrow 0$ questo modello ha una statistica che coincide con quella dei modelli di SAW. La generalizzazione della funzione di partizione $G(z)$ corrisponde alla funzione di correlazione a due punti del modello magnetico, la quale, integrata su tutte le posizioni, restituisce la suscettività $\chi \sim |\tau|^{-\gamma^{(2)}}$.

⁽²⁾Da questa hanno ricavato il nome “ γ ” per l'esponente nel modello di SAW

Un effetto dell'introduzione delle interazioni energetiche nei modelli di SAW è che possono essere trovati nuovi regimi caratterizzati da diverse classe di universalità. Questi sono separati dai punti di transizione, i quali nel limite $N \rightarrow \infty$ mostrano caratteristiche con fase continua o con una transizione di primo ordine. Almeno due parametri devono essere variati per trovare il punto multicritico: $1/N$ (o alternativamente $|z - z_C|$) e $t = |T - T_c|$ che devono andare a zero, dove T_c è la temperatura critica. Ci restringiamo al regime diluito, dove un modello di SAW è inserito in reticolo infinito.

La situazione cambia da caso a caso, ma come linea guida scriviamo qui di seguito le tipiche relazioni di scaling trovate per un polimero nel punto multicritico e le discuteremo. Prima di iniziare, notiamo che la densità di energia libera $f = F/N$ è funzione di Z data da

$$f = -\frac{1}{\beta N} \ln Z \rightarrow \frac{1}{\beta} \ln \mu(\beta) \quad \text{per } N \rightarrow \infty; \quad (2.18)$$

dove $\mu(\beta)$ è la parte esponenziale di $Z_N(\beta) \sim \mu(\beta)^N N^{\gamma(\beta)-1}$. Attorno al punto multicritico, la parte singolare f_S di f svanisce seguendo lo scaling

$$f_S \sim t^{1/\phi} \mathcal{F}(tN^\phi), \quad (2.19)$$

dove ϕ è l'esponente di crossover che caratterizza la transizione e \mathcal{F} è una qualche funzione di scaling. L'equazione (2.19) è derivabile anche dallo scaling del sistema magnetico attorno al punto tricritico [8,18]. In questo caso ϕ è naturalmente identificato come il rapporto delle due dimensioni di scaling più rilevanti $\phi = y_t/y_c$ del punto fisso [10], dove y_t definisce la lunghezza di correlazione termica attraverso t^{-1/y_t} mentre $y_c = \nu_c$ dipende dall'esponente geometrico ν_c , il quale governa l'elongazione spaziale nel modello SAW nella transizione. Da questo punto di vista, $tN^\phi = (N^{\nu_c}/t^{-1/y_t})^{y_t}$ è un confronto tra due lunghezze: quando t^{1/y_t} è maggiore di N^{ν_c} il sistema sente il finito N e la lunghezza termica satura. Questa è la regione critica.

Lo scaling delle parti singolari delle altre quantità rilevanti, cioè dell'energia media U e della capacità termica C , seguono da (2.19):

$$U_S/N \sim -\frac{\partial f}{\partial t} \sim t^{1/\phi-1} \mathcal{U}_1(tN^\phi) \sim N^{\phi-1} \mathcal{U}_2(tN^\phi), \quad (2.20)$$

$$C_S/N \sim \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial t} \sim t^{1/\phi-2} \mathcal{C}_1(tN^\phi) \sim N^{2\phi-1} \mathcal{C}_2(tN^\phi), \quad (2.21)$$

dove con i caratteri speciali \mathcal{U}_1 , \mathcal{U}_2 , \mathcal{C}_1 , \mathcal{C}_2 denotiamo le funzioni di scaling. Inoltre, in prossimità della temperatura alla quale avviene la transizione di fase T_c ci si aspetta che

$$R \sim R^{\nu_c} \mathcal{R}(tN^\phi). \quad (2.22)$$

Poichè differenti regimi in ISAW sono caratterizzati da differenti dimensioni della catena, dunque differenti R (esprese in unità di reticolo), necessariamente in una transizione di osserva una tendenza dei valori di R che è quantificato dalla sua derivata

$$\dot{R} \equiv -\frac{\partial R}{\partial \beta} \sim N^{\nu_c + \phi} \mathcal{R}(tN^\phi). \quad (2.23)$$

Combinando i risultati di (2.22) e (2.23) ottenere un metodo per per avere una stima di ϕ . Dato

$$\frac{\dot{R}}{R} \sim N^\phi \mathcal{R}(tN^\phi), \quad (2.24)$$

è sufficiente stimare \dot{R}/R per diversi valor di N a $T = T_c$ oppure nel massimo della funzione di scaling $\mathcal{R}(tN^\phi)$ e interpolare l'andamento dei valori per ricavare una stima di ϕ . Questo metodo per stimare ϕ è molto più affidabile rispetto al metodo nel quale si ottiene la stima andando a fare un fit dei valori di picco del calore specifico C , visto che non è inusuale trovare $\phi < 1/2$, cioè $2\phi - 1 < 0$ e quindi che non che il calore specifico non diverga.

L'insieme composto dal'esponente di crossover ϕ , l'esponente metrico ν_c e l'esponente entropico γ_c , è il minimo indispensabile per determinare il punto multicritico

2.3 Il modello IELP

Nella sezioni precedenti abbiamo visto le caratteristiche principali del modello SAW con interazione per i polimeri annodati e come può essere usato per studiare gli effetti che può avere il nodo sulla conformazione spaziale. In questa sezione introduciamo uno schema numerico stabile per lo studio del comportamento di polimeri globulari co un elevato numero di monomeri N . Questo è applicato su un modello di polimeri elastici con interazioni tra monomeri che da questo momento in poi chiameremo IELP (*Interacting Elastic Lattice Polymer*). Il modello IELP può essere visto come un'estensione del modello ELP (*Elastic Lattice Polymer*), un modello che è stato introdotto per lo studio delle proprietà dinamiche di polimeri lineari [58, 59] e più recentemente è stato esteso allo studio delle proprietà all'equilibrio di polimeri circolari nel regime "swollen" [60]. Per modellizzare un IELP si utilizza un ISAW nel quale la proprietà di autoesclusione viene localmente rilassata, dunque dei monomeri, possono condensare nel stesso sito del reticolo. Dato un IELP con M monomeri questo viene descritto da un modello ISAW con lunghezza variabile $N \leq M$. Questo grado di libertà aggiuntivo, che non era presente del modello ISAW standard, può essere utilizzato per avere una stima migliore della lunghezza media $\langle N \rangle$.

L'idea del modello IELP, è di mettere $M \geq N$ monomeri in un cammino di ISAW a N passi su reticolo. Per mantenere gli stessi vincoli di connessione del polimero, almeno uno dei monomeri deve risiedere nello stesso sito del ISAW a N step e solo i monomeri consecutivi possono condividere lo stesso sito (2.3).

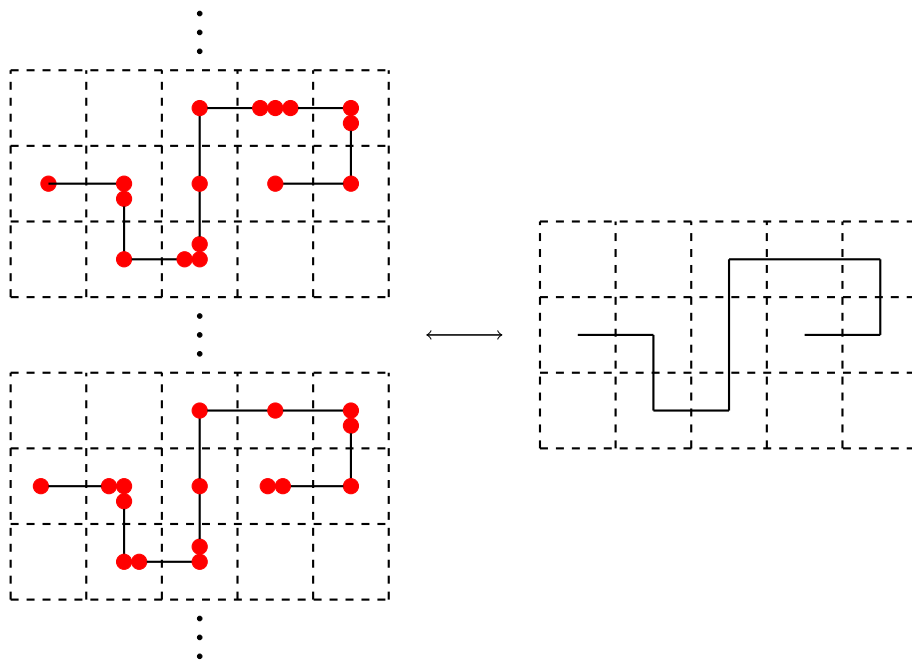


Figura 2.3: Esempio di IELP con $M = 16$ monomeri a $N = 10$ siti (sinistra) condividono la stessa configurazione nel modello ISAW a N step. I pallini vuoti rappresentano i contributi energetici.

Certamente uno potrebbe studiare gli IELPs considerando le posizioni di tutti gli M monomeri all'interno del reticolo [46]. Tuttavia, questo livello di dettaglio non è necessario quando la funzione dell'energia dipende solo dalla configurazione a N siti dell'ISAW (vedi eq. 2.13): in questo caso è sufficiente moltiplicare le quantità dell'ISAW con un rate che tenga conto della degenerazione di tale configurazione. Dato che per ogni configurazione dell'ISAW a N step ci sono $\binom{M-1}{N-1}$ possibili IELPs, il peso totale associato alla configurazione dell'IELP a M monomeri, N siti su reticolo e con energia E è dato da

$$W = z^N e^{-\beta E} \binom{M-1}{N-1}. \quad (2.25)$$

Sommando su tutti i possibili valori di E e di N compatibili con M otteniamo la

funzione generatrice dell'IELPs con M monomeri,

$$Z^{IELP}(M, \beta) = \sum_{N \leq M} \binom{M-1}{N-1} z^N Z_N(\beta). \quad (2.26)$$

Notiamo che, quando M e z sono valori fissati, il numero di siti N oscilla attorno al valor medio $\langle N \rangle_{z, M, \beta}$ e che scala linearmente con M [47], con fluttuazioni dell'ordine di \sqrt{M} . Questa proprietà è di grande aiuto per semplificare lunghe catene in fase di collasso.

Dall'equazione (2.26) otteniamo una stima della lunghezza media data da

$$\langle N \rangle(\beta) = \frac{\partial}{\partial z} \ln Z^{IELP}(M, \beta). \quad (2.27)$$

2.4 Modello del DNA

In questa sezione spiegheremo in dettaglio il modello che verrà usato nelle simulazioni del nostro eteropolimeri. Vogliamo descrivere una macromolecola di DNA a doppia elica la cui catena ha formato un nodo. Questo tipo di polimero lo descriviamo con un modello costruito ad hoc basato sul modello IELP. Il DNA a doppia elica è una struttura molto rigida a causa dei legami tra i due filamenti, tuttavia succede molto spesso che alcuni dei legami si rompano e si creano così delle zone più flessibili lungo il filamento. La posizione in cui avvengono le rotture dei legami non sono bene definite ma avvengono in punti casuali della catena. Tuttavia, la presenza del nodo lungo la catena potrebbe far sì che i legami vengano rotti maggiormente nella regione del nodo dato che piegare un oggetto molto ha un elevato costo energetico.

Per modellizzare il DNA parzialmente denaturalizzato, utilizziamo una catena formata da due diversi tipi di monomero: un monomero molto rigido che descrive la parte della catena nella quale i legami tra i due filamenti sono intatti e un monomero flessibile che rappresenta la parte denaturata. Siamo interessati al caso in cui il DNA ha una piccolissima parte della catena denaturata, quindi il numero di monomeri rigidi sarà molto maggiore del numero dei monomeri flessibili. Nel nostro modello i "difetti" flessibili possono saltare da un punto all'altro della catena: infatti è possibile che legami precedentemente rotti vengano di nuovo formati e viceversa, vecchi legami vengano rotti a causa dell'effetto termico. Al modello imponiamo il vincolo che il numero di flessibili N_F rimanga invariato durante tutta la simulazione Monte Carlo.

Abbiamo modellizzato il polimero con un self-avoiding polygons (SAP) a N siti su reticolo cubico. Nel SAP gli estremi sono vincolati a stare nel medesimo sito (catena chiusa), inoltre imponiamo che la configurazione sia tale

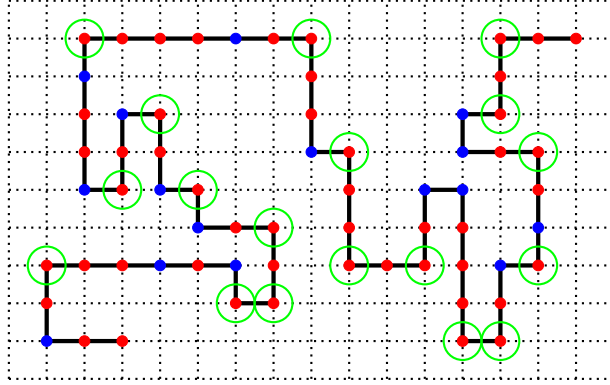


Figura 2.4: Esempio del modello su reticolo bidimensionale: i pallini rossi rappresentano i monomeri rigidi mentre i blu rappresentano i “difetti” flessibili. I monomeri rigidi cerchiati in verde sono quelli che contribuisco all’energia del sistema.

da formare un nodo. Piegare una catena rigida risulta molto difficile ed ha un costo energetico, per questo abbiamo definito l’Hamiltoniana del sistema nel modo descritto in seguito. Ogni qualvolta la catena forma una curvatura su un sito in cui è presente un monomero rigido, si ha un incremento dell’energia di una unità. Per descriverlo sul reticolo cubico, se identifichiamo uno dei punti del SAP e i suoi primi vicini con i vettori $\vec{r}(i)$, $\vec{r}(i-1)$ e $\vec{r}(i+1)$, si ha un incremento di energia ϵ di legame associato al terzetto di vertici $(\vec{r}(i), \vec{r}(i-1), \vec{r}(i+1))$ se in $\vec{r}(i)$ è presente un monomero rigido e se la distanza $d(\vec{r}(i), \vec{r}(i+1)) \leq \sqrt{2}$ nelle unità del reticolo (Fig. 2.4). Chiamiamo questa energia di bending.

L’Hamiltoniana del sistema nella configurazione ω è

$$H(\omega) \equiv N_b(\omega), \tag{2.28}$$

dove $N_b(\omega)$ è il numero di bending (ovvero angoli) rigidi formati dalla catena. Con l’Hamiltoniana definita in questo modo, le configurazioni con i flessibili nei punti di bending hanno un peso statistico maggiore dato che la funzione di partizione per i modelli IELPs (su cui è basato il nostro modello) è data dall’eq. (2.26) e dunque dovrebbero avere una probabilità maggiore di verificarsi. Questa formulazione dell’energia del sistema è molto semplice ma molto sensata: stiamo considerando un polimero rigido quindi per fargli compiere delle pieghe ci vuole un dispendio di energia maggiore rispetto a curvare i monomeri flessibili.

CAPITOLO 3

Metodo Numerico

Il metodo numerico che abbiamo utilizzato per i modelli di ISAW verrà descritto in questo capitolo. Come nel capitolo precedente vogliamo dare solo una breve descrizione delle tecniche utilizzate: spiegazioni più estensive si possono trovare su molti libri e articoli (per esempio, vedi [7]), tra cui l'articolo originale dove l'algoritmo è stato introdotto e descritto. Tuttavia, l'algoritmo è stato aggiornato per migliorarne le prestazioni e per aggiungere nuove operazioni necessarie per il nostro problema.

L'algoritmo che abbiamo utilizzato per i nostri modelli si basa sul metodo chiamato multiple Markov chain (MMC). L'MMC è una simulazione Monte Carlo *dinamica* [11], nel senso che il modello evolve, seguendo opportune regole nel tempo e restituendo dei set di configurazioni ottenendo medie di ensemble da un tempo medio. I dati ottenuti da questo algoritmo possono essere studiati con il metodo degli istogrammi multipli, ottenendo le stime delle quantità che ci interessano in un limite continuo di temperature.

3.1 Markov chain

Iniziamo la descrizione dalle tecniche usate per semplificare i modelli di SAW e poi allargheremo la discussione al metodo di Metropolis e le relative simulazioni dell'ISAW.

In generale una Markov chain (MC, ossia catena di Markov) è una sequenza di operazioni, indipendenti una dall'altra (si dice che il processo non ha memoria), che permettono allo *stato* del sistema di evolvere nel tempo. Per un self avoiding

walk, tali operazioni consistono in movimenti che al tempo i creano una nuova configurazione ω_i del SAW dalla configurazione precedente ω_{i-1} . Se il set di mosse a disposizione permette di ottenere ogni configurazione ω partendo da qualsiasi altra configurazione dopo un numero finito di operazioni, l'algoritmo si dice essere ergodico e la media statistica sull'ensamble del SAW può essere riprodotta con la media temporale del metodo di Monte Carlo. Questo è valido se riesce a raggiungere le regioni più rilevanti dello spazio delle fasi in tempo ragionevole e se ogni singola mossa soddisfa il bilancio dettagliato⁽¹⁾

$$p_\omega S_{\omega\omega'} = p_{\omega'} S_{\omega'\omega} \quad (3.1)$$

dove p è la probabilità di essere in un determinato stato e S è la matrice che definisce la probabilità di passare da uno stato all'altro. Per un SAW tutte le configurazioni sono equiprobabili e la condizione (3.1) si riduce banalmente ad una condizione di simmetria per la matrice S .

3.1.1 L'algoritmo BFACF



Figura 3.1: *Trasformazioni elementari dell'algoritmo BFACF*

Per lo studio dei sistemi a cui siamo interessati, ossia degli IELP (Interacting Elastic Linear Polymer), utilizzeremo una simulazione di Monte Carlo basata sull'algoritmo chiamato BFACF. Esso prende il nome dai suoi ideatori (Berg, Foerster, Aragão de Carvalho, Caracciolo e Fröhlich) ed è un algoritmo utilizzato per generare configurazioni definite in un ensamble di cammini a lunghezza variabile ed estremi fissati. Il BFACF compie delle semplici trasformazioni locali⁽²⁾ (Fig. 3.1) per passare da uno stato ω ad uno stato ω' del sistema. Per fare queste trasformazioni per prima cosa si sceglie in modo casuale uno dei legami del cammino (per semplicità consideriamo il legame tra $\omega(i)$ e $\omega(i+1)$) e una delle $2d-2$ direzioni perpendicolari del reticolo (anche questa in modo casuale). Denotiamo con x e y i siti del reticolo $\omega(i)+e$ e $\omega(i+1)+e$ rispettivamente, dove e è il vettore unità nella direzione scelta. La trasformazione sposta il legame scelto di una unità

⁽¹⁾Il sistema è sempre all'equilibrio

⁽²⁾Ovvero si fanno delle trasformazioni che interessano piccole porzioni della catena

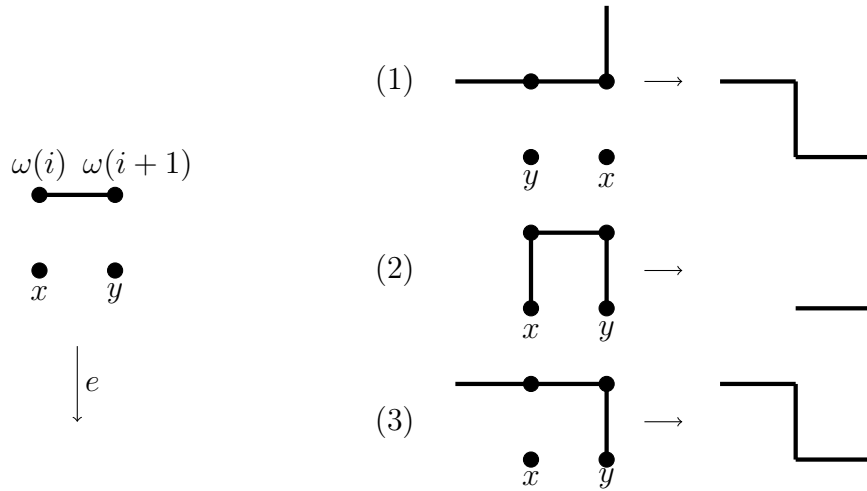


Figura 3.2: Le tre possibili mosse per il BFACF, in dettaglio. I pallini neri rappresentano i siti del reticolo occupati dai monomeri del poligono mentre le linee rappresentano i legami tra di essi.

nella direzione e , quindi ora i due monomeri si trovano nei punti x e y del reticolo. Definiamo con $|\omega| = N$ la lunghezza della catena, ci sono ora tre possibilità (Fig. 3.2):

1. se la configurazione di partenza ω ha $\omega(i-1) \neq x$ e $\omega(i+2) \neq y$, allora aggiungiamo due monomeri: il nuovo cammino $\omega' = (\omega(0), \dots, \omega(i), x, y, \omega(i+1), \dots, \omega(|\omega|))$, e $|\omega'| = |\omega| + 2$;
2. se la configurazione di partenza ω ha $\omega(i-1) = x$ e $\omega(i+2) = y$, allora eliminiamo due monomeri: il nuovo cammino $\omega' = (\omega(0), \dots, \omega(i-1), \omega(i+2), \dots, \omega(|\omega|))$, e $|\omega'| = |\omega| - 2$;
3. se la configurazione di partenza ω ha $\omega(i-1) \neq x$ e $\omega(i+2) = y$ ($\omega(i-1) = x$ e $\omega(i+2) \neq y$), allora il nuovo cammino è $\omega' = (\omega(0), \dots, \omega(i), x, \omega(i+2), \dots, \omega(|\omega|))$ ($\omega' = (\omega(0), \dots, \omega(i-1), y, \omega(i+1), \dots, \omega(|\omega|))$). In questo caso, $|\omega'| = |\omega|$.

Ricordiamo che stiamo considerando solo cammini ad anello chiusi e dunque che $\omega(|\omega|) = \omega(0)$. Sia ΔN la differenza tra le lunghezze delle due catene $\Delta N = |\omega'| - |\omega|$, ossia la variazione del numero di legami del cammino avvenuta a causa della trasformazione, notiamo che per (1), (2) e (3) si ha $\Delta N = +2, -2$ e 0 rispettivamente.

Quelle appena descritte sono le trasformazioni del BFACF di partenza. Ora dobbiamo adatarlo alle nostre esigenze e scegliere come trattare i punti della catena

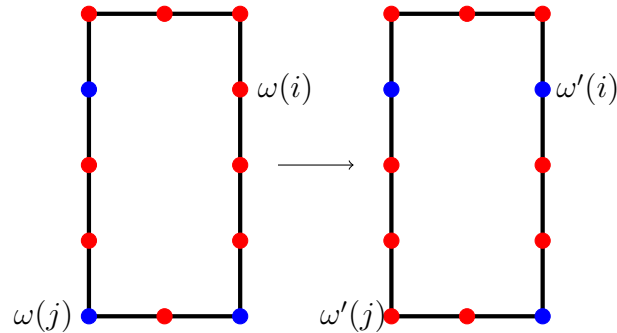


Figura 3.3: La nuova mossa in dettaglio introdotta per il nostro sistema. I pallini rossi rappresentano i monomeri rigidi mentre quelli blu sono i monomeri flessibili ovvero i “difetti”.

con i “difetti” flessibili, per questo abbiamo aggiunto ulteriori vincoli (ricordiamo che il numero di “difetti” deve rimanere costante) alle tre mosse descritte sopra e abbiamo introdotto una nuova mossa:

- se in $\omega(i)$ e/o $\omega(i + 1)$ sono presenti i monomeri flessibili, questi vengono spostati nei due nuovi siti x e y rispettivamente. Ciò avviene sia per la mossa (1) che per la mossa (2);
- per garantire la reversibilità delle mosse, se nei quattro vertici del reticolo $\omega(i)$, $\omega(i + 1)$, x e y sono presenti monomeri flessibili, la mossa (2) viene proibita;
- nella mossa (3), se nel sito $\omega(i + 1)$ ($\omega(i)$) è presente il difetto questo viene spostato nel sito x (y);
- con una quarta mossa scegliamo casualmente due punti $\omega(i)$ e $\omega(j)$ della catena e scambiamo i due monomeri presenti nei due siti. Naturalmente, si ha un cambio di configurazione solo se in uno dei due siti è presente un “difetto” flessibile.

Con l’aggiunta della quarta mossa (Fig. 3.3) si vuole aumentare le prestazioni dell’algoritmo e rendere più veloce lo spostamento dei “difetti” lungo la catena.

3.1.2 Metodo di Metropolis

Formulazione originale

L’idea originale è quella di simulare l’evoluzione di un sistema in un bagno di calore verso l’equilibrio termico. Dallo stato i di energia E_i , si genera un nuovo

stato j di energia E_j mediante una piccola perturbazione, applicata per esempio alle coordinate di posizione di una delle particelle. Se lo stato proposto j ha un'energia minore dello stato i allora j viene accettato *tout court*, altrimenti viene accettato con probabilità

$$A_{ij}(T) = \exp(-\beta(E_j - E_i)). \quad (3.2)$$

Dopo un certo numero (sufficientemente grande) di iterazioni ci si aspetta che l'algoritmo visiti stati di energia differente secondo distribuzione canonica. Ciò è giustificabile rigorosamente mostrando che la sequenza di stati visitata forma una catena di Markov ergodica e la distribuzione canonica è la distribuzione stazionaria della catena. Le probabilità di transizione per un passo di Metropolis sono

$$S_{ij}(T) = P[X_{t+1} = j | X_t = i] = \begin{cases} G_{ij}(T)A_{ij}(T) & \text{per } i \neq j \\ 1 - \sum_{j \neq i} S_{ij} & \text{per } i = j. \end{cases} \quad (3.3)$$

dove $G_{ij}(T)$ è la probabilità di generare lo stato j dallo stato i . Qualsiasi distribuzione π sull'insieme degli stati che soddisfi la condizione di reversibilità detta bilancio dettagliato

$$S_{ij}p_i = S_{ji}p_j \quad (3.4)$$

è una distribuzione stazionaria per la catena di Markov con probabilità di transizione p_{ij} . Sommando su j nell'eq. (3.4)

$$\begin{aligned} P[X_t = i] = p_i &= \sum_j S_{ij}p_j \\ &= \sum_j S_{ji}p_j = P[X_{t+1} = i] \end{aligned} \quad (3.5)$$

Quando la matrice di transizione G è simmetrica $G_{ij} = G_{ji}$, abbiamo un bilancio dettagliato con

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i), \quad (3.6)$$

ovvero la distribuzione canonica. Questo è vero per $i = j$; per $i \neq j$ con $E_i < E_j$ il bilancio dettagliato si riduce all'identità

$$e^{-\beta(E_j - E_i)} e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_j}, \quad (3.7)$$

il caso che inverte i con j è ovviamente vero.

Formulazione per SAW

Diamo ora una formulazione dell'algoritmo di Metropolis per il modello IELP. Questa tecnica è stata ideata per modelli senza interazioni (SAW) ma può essere generalizzata ed essere quindi applicabile a modelli con interazioni energetiche (ISAW). Questo passaggio viene fatto seguendo il metodo di Metropolis [26, 12, 13, 16], in aggiunta alle mosse appena descritte che riguardano la parte geometrica del problema. Quando le configurazioni del sistema hanno un peso statistico differente, in accordo con la loro energia, e in particolare quando ogni configurazione ω ha un peso di Boltzmann $\exp(-\beta H(\omega))$, è possibile semplificare la classica statistica di Boltzmann-Gibbs aggiungendo un controllo: la nuova configurazione ω' viene accettata con probabilità data dall'eq. (3.2), che in forma compatta risulta

$$p = \min(1, e^{-\beta(H(\omega')-H(\omega))}). \quad (3.8)$$

In particolare, notiamo che il passaggio da ω a ω' è sempre accettato se la nuova configurazione ha un'energia minore della configurazione precedente, mentre nella situazione precedente la probabilità di accettazione tende rapidamente a zero all'aumentare del gap di energia. Se si effettuano molte variazioni nella configurazione andando a ottenere una grande differenza di energia tra le due catene queste diventano inefficienti per grandi valori di β . Dato che la percentuale di accettazione tende a zero al diminuire della temperatura, abbiamo verificato che le mosse del nostro algoritmo risentono molto poco del criterio di Metropolis e quindi l'algoritmo risulta molto efficiente anche a basse temperature.

Noi siamo interessati allo studio delle catene a diversi valori di temperatura, effettuare diverse simulazioni a differenti temperature risulterebbe molto impegnativo dal punto di vista computazionale. Per risolvere questo problema abbiamo utilizzato un metodo intelligente, chiamato *multiple Markov chains*⁽³⁾ [28, 13], ossia catene di Markov multiple. Viene usato per studiare la transizione di collasso negli omopolimeri [28], eteropolimeri e assorbimento nel solvente Θ [32]. In MMC configurazioni della catena a temperature diverse evolvono in parallelo e due configurazioni al tempo t a temperature diverse possono scambiarsi con una certa probabilità. In pratica supponiamo che la catena alla temperatura T sia nella configurazione ω , mentre la catena a temperatura T' sia nella configurazione ω' , allora con una qualche probabilità la catena a temperatura T passa alla configurazione ω' e quella a temperatura T' alla configurazione ω . La probabilità di scambio delle configurazioni, scelta nei limiti della distribuzione del processo, è il prodotto della distribuzione di Boltzmann per le singole temperature [28]. Anche per lo scambio di catene a temperature diverse si applica il metodo di Metropolis, accettando lo

⁽³⁾In letteratura ha diversi nomi, il più famoso è parallel tempering (temperature parallele) [29]

scambio con probabilità

$$p = \min(1, e^{-\beta_k(H(\omega_j)-H(\omega_k))} e^{-\beta_j(H(\omega_k)-H(\omega_j))}), \quad (3.9)$$

dove gli indici j, k delle quantità specificano a quale catena di Markov ci si riferisce. Normalmente l'inverso della temperatura va da $\beta_1 = 0$ a $\beta_{M_c} \sim 2.5$ (M_c è il numero di catene in parallelo) e lo scambio può avvenire solo tra temperature prime vicine, β_k e β_{k+1} . Dall'equazione (3.9) si deduce che lo scambio è favorito quando le distribuzioni energetiche a β_k e β_{k+1} hanno una significativa sovrapposizione. Questo deve essere preso in considerazione quando viene fatta la scelta iniziale del set di temperature. Un buon modo di scegliere il set è quello di includere $\beta_1 = 0$, in questo modo si ha una rapida convergenza, e se la sovrapposizione delle distribuzioni energetiche tra due catene con β primi vicini è abbastanza regolare, si hanno approssimativamente le stesse probabilità a differenti k e si favorisce così il flusso da alte a basse temperature che è lo strumento centrale di questo metodo.

Per finire, vogliamo menzionare altri aspetti coinvolti nelle simulazioni Monte Carlo. Il primo aspetto è la *termalizzazione*: poichè di solito si parte con una semplice ma atipica configurazione, il sistema ha bisogno di un tempo di rilassamento per convergere ad una configurazione tipica, ovvero per termalizzare. Per questa ragione, prima di iniziare a campionare, è necessario far "girare" l'algoritmo per un numero sufficiente di step, dove per sufficiente si intende almeno $\approx 10^3 N$. La termalizzazione si può vedere dalla convergenza dell'energia della catena riportata in Fig. 3.4 e si nota che la catena all'inizio ha valori molto alti di energia e con fluttuazioni alte. Verso la fine l'energia si stabilizza con un valore $H(\beta) \approx 55$ e quindi il sistema ha termalizzato.

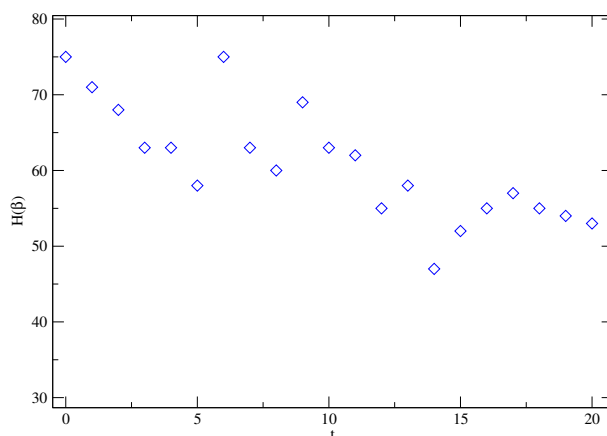


Figura 3.4: Convergenza dell'energia di una catena a temperatura fissata durante la termalizzazione.

Il secondo punto riguarda il tempo di autocorrelazione delle quantità a cui siamo interessati: dato che ogni configurazione evolve nel tempo, ci sono delle correlazioni tra le proprietà di una configurazione con quelle precedenti. Queste correlazioni sono calcolate scansionando le serie temporali di ogni quantità x a cui siamo interessati e sono espresse tramite il tempo di autocorrelazione $\tau_x \geq 1/2$. Dunque, con un numero totale di M_{tot} di campioni, il numero di dati indipendenti per la quantità x è $M_{ind} = M_{tot}/(2\tau_x)$.

3.2 Algoritmo per modelli IELP

Lo schema del Monte Carlo campiona le configurazioni dell'ISAW secondo il peso statistico (2.25) del modello IELP, è sufficiente richiedere che il rate di salto S_{AB} (ovvero la probabilità) dalla configurazione A alla configurazione B soddisfi l'equazione del bilancio dettagliato $p_A S_{AB} = p_B S_{BA}$. Dall'equazione (2.25) abbiamo

$$\begin{aligned} \frac{S_{AB}}{S_{BA}} &= \frac{p_B}{p_A} \\ &= z^{N_B - N_A} e^{-\beta(E_B - E_A)} \binom{M-1}{N_B-1} / \binom{M-1}{N_A-1} \\ &= z^{N_B - N_A} e^{-\beta(E_B - E_A)} \frac{(N_A-1)!(M-N_A)!}{(N_B-1)!(M-N_B)!}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Noi incentreremo il discorso per i modelli di IELP circolari a M -monomeri, questi tipi di modelli sono dati da dei poligoni a volume escluso (self-avoiding polygon o SAP) su reticolo ipercubico d -dimensionale. Ricordiamo che in caso di periodicità nei monomeri si richiede che $N+1 \equiv 1$ con il numero di monomeri uguale al numero di step. Le mosse del BFACF vanno a variare il numero la lunghezza della configurazione andando ad aggiungere o rimuovere monomeri: queste due mosse connettono l'ensamble del SAP con $N_A = 2$ siti con quello a $N_B = N + 2$ siti. Allora, l'equazione (3.10) si semplifica in

$$\begin{aligned} \frac{S_{AB}}{S_{BA}} &= z^{N_B - N_A} e^{-\beta(E_B - E_A)} \frac{(N-1)!(M-N)!}{(N+1)!(M-N-2)!} \\ &= z^{N_B - N_A} e^{-\beta(E_B - E_A)} \frac{(M-N-1)(M-N)}{(N+1)N}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

La mossa locale per passare da A a B viene effettuata in un punto degli N siti della catena A scelto in modo casuale con probabilità uniforme $K_A^{ind} = 1/N$, e ricordando che il numero di direzioni possibili per aggiungere i monomeri è pari a $2d-2$, ne scegliamo una in modo casuale anch'essa con probabilità uniforme pari a $K_A^{dir} = 1/(2d-2)$.

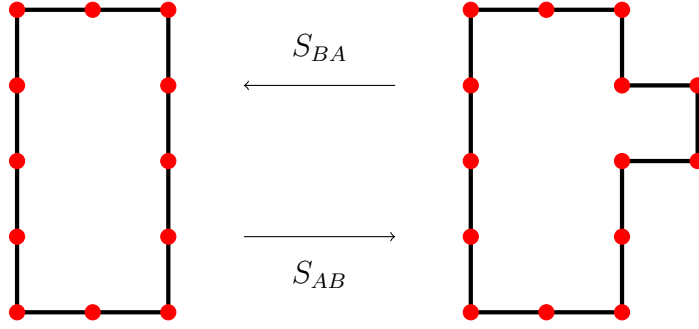


Figura 3.5: Esempio di aggiunta di monomeri in configurazione con $N = 10$

Nella mossa inversa $B \rightarrow A$ la scelta viene ancora una volta in modo casuale ma questa volta la probabilità uniforme è $K_B^{ind} = 1/(N+2)$, invece $K_B^{dir} = 1$ perché esiste un'unica direzione possibile per fare il passaggio inverso. Chiamiamo \mathcal{A}_{AB} e \mathcal{A}_{BA} le probabilità di accettare le mosse ($A \rightarrow B$) e ($B \rightarrow A$) rispettivamente, le probabilità di salto S_{AB} e S_{BA} possono essere scritte come

$$\begin{aligned} S_{AB} &= f_{AB} K_A^{ind} K_A^{dir} \mathcal{A}_{AB} = \frac{f_{AB}}{2d-2} \frac{1}{N} \mathcal{A}_{AB}, \\ S_{BA} &= f_{BA} K_B^{ind} K_B^{dir} \mathcal{A}_{BA} = f_{BA} \frac{1}{N+2} \mathcal{A}_{BA}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

dove f_{AB} e f_{BA} sono le frequenze con le quali le mosse dirette e inverse vengono proposte rispettivamente. Queste frequenze vengono scelte in modo da soddisfare il bilancio dettagliato (3.11). Scegliendo $f_{AB} = 2d - 2$ e $f_{BA} = 1$ otteniamo

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \frac{1}{N} \mathcal{A}_{AB}, \\ S_{BA} &= \frac{1}{N+2} \mathcal{A}_{BA}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Con questa scelta la probabilità di accettazione diventa

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{A}_{AB}}{\mathcal{A}_{BA}} &= \frac{N}{N+2} \frac{S_{AB}}{S_{BA}} \\ &= \frac{N}{N+2} z^2 e^{-\beta(E_B - E_A)} \frac{(M-N)(M-N-2)}{(N+1)N} \\ &\equiv z^2 e^{-\beta(E_B - E_A)} q(M, N), \end{aligned} \quad (3.14)$$

dove abbiamo definito il rapporto di accettazione

$$q(M, N) = \frac{(M-N)(M-N-2)}{(N+1)N}. \quad (3.15)$$

Notiamo che $q(M, N) \leq 1$ per $N \geq (M - 2)/2$ e $q(M, N) > 1$ altrimenti.

Seguendo lo schema del metodo di Metropolis, l'idea è di massimizzare sia \mathcal{A}_{AB} sia \mathcal{A}_{BA} pur mantenendo i vincoli dati da $q(M, N)$. Idealmente, si potrebbe porre uno dei due pari a 1. Le seguenti probabilità di accettazione per la mossa che stiamo considerando $N \rightarrow N + 2$ e $N \rightarrow N - 2$ soddisfa i requisiti citati sopra per ogni valore di N :

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{AB}(E_A, N \rightarrow E_B, N + 2) = & \min\{1, z^2\} \\ & \min\{1, q(M, N)\} \\ & \min\{1, e^{-\beta(E_B - E_A)}\}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{BA}(E_A, N \rightarrow E_B, N - 2) = & \min\{1, z^2\} \\ & \times \min\{1, q^{-1}(M, N - 2)\} \\ & \times \min\{1, e^{-\beta(E_A - E_B)}\}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Oltre alle mosse descritte sopra, abbiamo altre due mosse nel nostro algoritmo: il corner flip e lo spostamento di un "difetto". Nella mossa del corner flip si va solo a modificare l'angolo che la catena forma e la sua lunghezza N rimane la stessa nelle due configurazioni A e B e l'eq. (3.10) si riduce a

$$\frac{S_{AB}}{S_{BA}} = \frac{p_B}{p_A} = e^{-\beta(E_B - E_A)}, \quad (3.18)$$

quindi in questo caso il bilancio dettagliato dipende solo dall'energia delle configurazioni. Come prima il punto in cui effettuare la mossa viene scelto casualmente con probabilità uniforme $K_A^{ind} = N_C/N$ dove N_C rappresenta il numero di angoli della conformazione, mentre la direzione in cui fare la mossa è una unica e dunque $K_A^{dir} = 1$. Anche per la mossa inversa la probabilità di scegliere un sito del poligono è uniforme e vale $K_B^{ind} = N_C/N$ ⁽⁴⁾ e $K_B^{dir} = 1$, quindi le probabilità di transizione le posso scrivere come

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \frac{N_C}{N} \mathcal{A}_{AB}, \\ S_{BA} &= \frac{N_C}{N} \mathcal{A}_{BA}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

da cui si ricava immediatamente che $\mathcal{A}_{AB}/\mathcal{A}_{BA} = S_{AB}/S_{BA}$ e applicando il metodo di Metropolis si riesce a trovare che le probabilità di accettazione devono soddisfare

$$\mathcal{A}_{BA}(E_A, N \rightarrow E_B, N) = \min\{1, e^{-\beta(E_B - E_A)}\}, \quad (3.20)$$

⁽⁴⁾Il numero di angoli delle due catene è lo stesso

Per la mossa di spostamento del “difetto” si passa da uno stato A ad uno stato B dello stesso ensemble di lunghezza di catene di lunghezza N , si scelgono due punti della catena in modo casuale e prendendo uno dei due con il “difetto” con probabilità uniforme, in questo caso i rate di transizione S_{AB} e S_{BA} sono scritti come

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \frac{1}{N} \frac{N_F}{N} \mathcal{A}_{AB}, \\ S_{BA} &= \frac{1}{N} \frac{N_F}{N} \mathcal{A}_{BA}, \end{aligned} \tag{3.21}$$

dove N_F è in numero di “difetti” della catena. Facendo il rapporto delle due probabilità di transizione si ottiene che le probabilità di accettazione della mossa soddisfano l’eq (3.20).

Per migliorare l’efficienza dell’algoritmo durante le mosse di aggiunta e rimozione di monomeri, una volta proposta la mossa $N \rightarrow N + 2$ ($N \rightarrow N - 2$), è molto più conveniente far passare un primo filtro pari a $\min\{1, z^2\} \min\{1, q(M, N)\}$ ($\min\{1, z^2\} \times \min\{1, q^{-1}(M, N - 2)\}$) e poi, dopo aver passato il primo test, si accetta la mossa con probabilità pari a $\min\{1, e^{-\beta(E_B - E_A)}\}$.

CAPITOLO 4

Risultati

Prendiamo in considerazione eteropolimeri circolari che presentano un nodo di tipo 3_1 (il nodo più semplice possibile, Fig. 4.1). Questi polimeri sono formati in gran parte da monomeri rigidi e una piccola parte da monomeri flessibili non sono vincolati alla catena ma possono muoversi da un punto all'altro. La libertà di movimento del flessibile è ispirata dal DNA e dalle bolle di denaturazione che si possono spostare a causa delle fluttuazioni termiche. Di questo tipo di polimero vogliamo andare a verifica se soddisfa le proprietà descritte nel capitolo 2 e in particolare verificare la legge di scala del raggio giratore (2.6), verificare se si presenta una transizione di fase del primo ordine dalla fase globulare alla fase "swollen". Oltre allo studio classico dei polimeri, come obiettivo principale è verificare la disposizione dei "difetti" e in particolare verificare che le configurazioni della catena, nelle quali i flessibili si trovano nella regione del nodo, siano quelle più frequenti. In questo caso diremo che i monomeri flessibili sono "attratti" dal nodo. Questo tipo di sistema viene studiato mediante le simulazioni Monte Carlo del modello descritto in [Sezione 2.4] con fugacità $z = 1$. Fissando i valori di β abbiamo simulato 27 catene di Markov in parallelo con $\beta_{min} = 0$ e $\beta_{max} = 2.5$. Ogni simulazione aveva un diverso valore di N da un minimo $N_{min} = 100$ fino ad un massimo $N_{max} = 1000$. Per ogni lunghezza abbiamo ottenuto il campionamento del sistema con almeno 10^5 dati indipendenti per ogni valore di β considerato.



Figura 4.1: Esempio del più semplice nodo che si possa formare in una catena. Il numero 3 e il numero 1 indicano rispettivamente il numero di sovrapposizioni e di torsioni che servono a formare il nodo.

4.1 Verifica lege di Flory

Per prima cosa dobbiamo verificare che il nostro modello descriva correttamente un sistema di polimero. Sappiamo dai capitoli precedenti che qualsiasi tipo di polimero sta nella stessa classe di universalità e quindi obbedisce alla legge di Flory $R \sim N^\nu$. Dunque, dato che il nostro modello deve descrivere un ben determinato tipo di polimero, deve essere verificata l'eq (2.6). Se tale proprietà non verrà verificata significa che il modello non descrive un sistema di polimero con nodo e quindi dovrà essere scartato e dovremo pensare ad un nuovo modello. Tutte le dimensioni spaziali saranno espresse in unità reticolari.

Per calcolare la dimensione media del raggio giratore R usiamo un metodo molto particolare che utilizza le componenti del tensore d'inerzia. Per ogni configurazione creata dal nostro codice, abbiamo trovato il tensore d'inerzia del polimero

$$I(\omega) = \begin{pmatrix} I_{xx}(\omega) & -I_{xy}(\omega) & -I_{xz}(\omega) \\ -I_{yx}(\omega) & I_{yy}(\omega) & -I_{yz}(\omega) \\ -I_{zx}(\omega) & -I_{zy}(\omega) & I_{zz}(\omega) \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

dove le varie componenti sulla diagonale sono

$$\begin{aligned}
 I_{xx}(\omega) &= \sum_i (y_i - y_{cm})^2 + (z_i - z_{cm})^2 \\
 I_{yy}(\omega) &= \sum_i (x_i - x_{cm})^2 + (z_i - z_{cm})^2 \\
 I_{zz}(\omega) &= \sum_i (x_i - x_{cm})^2 + (y_i - y_{cm})^2,
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

mentre gli elementi fuori dalla diagonale sono

$$\begin{aligned}
 I_{xy}(\omega) &= I_{yx}(\omega) = \sum_i (x_i - x_{cm})(y_i - y_{cm}) \\
 I_{xz}(\omega) &= I_{zx}(\omega) = \sum_i (x_i - x_{cm})(z_i - z_{cm}) \\
 I_{yz}(\omega) &= I_{zy}(\omega) = \sum_i (y_i - y_{cm})(z_i - z_{cm}),
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

con x_i, y_i, z_i sono le componenti di \vec{r}_i , ovvero le coordinate del monomero i -esimo, mentre x_{cm}, y_{cm}, z_{cm} sono le componenti del vettore di centro di massa \vec{r}_{cm} definito come nell'eq. (2.4). Una volta determinato il tensore, ne abbiamo calcolato gli autovalori⁽¹⁾, lo abbiamo diagonalizzato per ottenere $I = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$. Per avere una statistica sugli autovalori, abbiamo ripetuto questa operazione per tutte le configurazioni del sistema ottenute dalle simulazioni e poi ne abbiamo calcolato la media. Nel fare la statistica degli autovalori bisogna fare particolare attenzione: i tre autovalori devono essere ordinati in ordine crescente o decrescente in modo tale da non mischiare i valori e falsare la statistica.

Determinata la statistica degli autovalori possiamo passare a determinare il raggio giratore del polimero. Per come sono definite le componenti (4.2) del tensore d'inerzia, possiamo riscrivere il raggio giratore R_g^2 come

$$R_g^2(\omega) = \frac{1}{2N} (I_{xx}(\omega) + I_{yy}(\omega) + I_{zz}(\omega)). \tag{4.4}$$

Il termine tra parentesi in (4.4) corrisponde alla traccia di $I(\omega)$. La traccia è un'invariante delle matrici, ovvero il suo valore non viene alterato quando la matrice viene diagonalizzata, dunque

$$R_g^2(\omega) = \frac{1}{2N} (\lambda_1(\omega) + \lambda_2(\omega) + \lambda_3(\omega)), \tag{4.5}$$

⁽¹⁾Per com'è definito, il tensore ammette sempre tre autovalori reali e positivi

dove $\lambda_i(\omega)$ sono gli autovalori della configurazione ω del sistema. Passando al valor medio si ottiene

$$R^2 \equiv \langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2N} (\langle \lambda_1 \rangle + \langle \lambda_2 \rangle + \langle \lambda_3 \rangle). \quad (4.6)$$

Esprimiamo le stime del raggio giratore in unità reticolare. In Fig. 4.2 sono ripor-

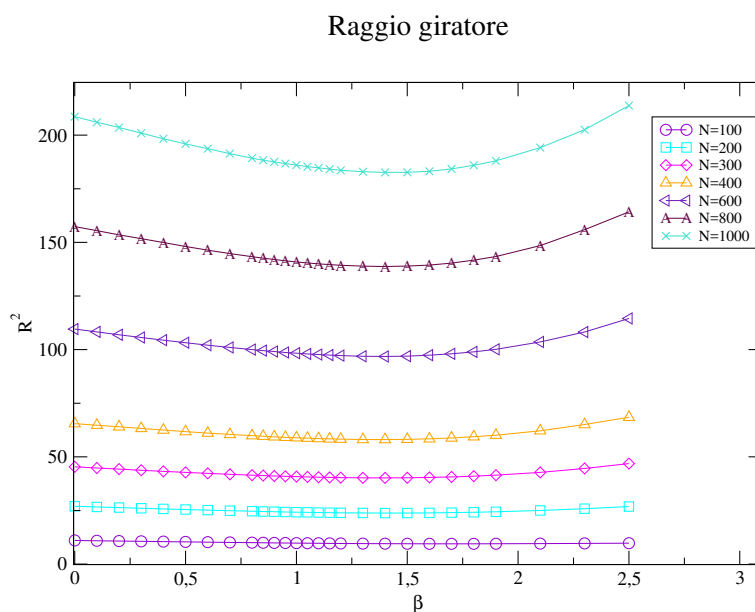


Figura 4.2: Andamento del raggio giratore in funzione dell'inverso della temperatura, come si può notare R^2 è funzione di β e di N . Inoltre si può vedere il passaggio dalla fase globulare alla fase “swollen” al diminuire della temperatura.

tati gli andamenti del raggio giratore per diverse lunghezze della catena in funzione dell'inverso della temperatura β . Come si può notare il valore di R^2 decresce all'aumentare di β fino a $\beta \sim 1.4$ per poi crescere ad alti valori di β . L'andamento decrescente per alti valori di temperatura può essere spiegato dal fatto che il sistema viene descritto da un modello IELP in cui la lunghezza della catena cambia ed è funzione della temperatura. Per verificare questa ipotesi, abbiamo riportato in Fig. 4.3 il rapporto tra il valor medio del raggio giratore e la lunghezza media L della catena per ogni valore di β . Come si può notare dal grafico, tale rapporto rimane pressochè costante nell'intervallo di β in cui il raggio giratore decresce. Questo risultato ci indica che il polimero rimane nella fase rigonfia a qualsiasi temperatura, le uniche cose che variano al variare della temperatura sono i prefattori nella legge di Flory e quindi $R = \mathcal{R}(T)N^\nu$.

Cerchiamo ora di verificare la legge di scala $R^2 \sim N^{2\nu}$ e cerchiamo di stimare il numero di Flory ν . Abbiamo preso in considerazione i valori del raggio giratore R^2

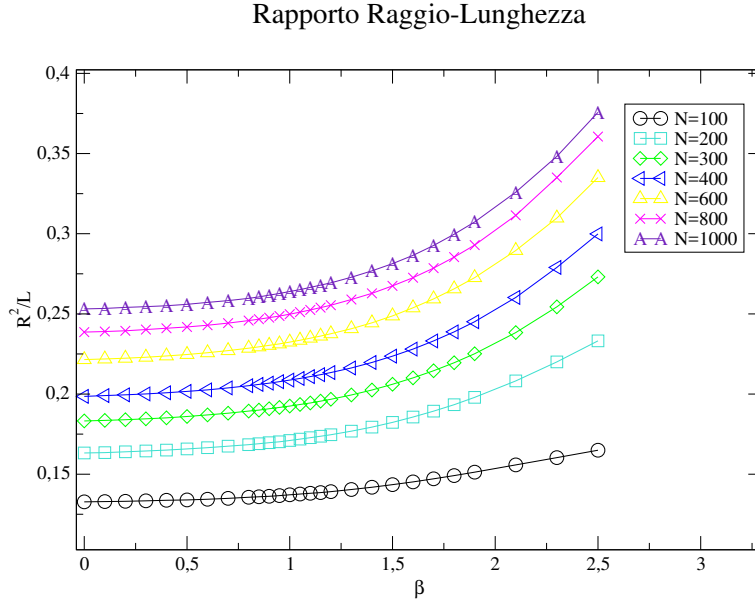


Figura 4.3: *Rapporto tra il raggio giratore e la lunghezza della catena in funzione dell'inverso della temperatura.*

a $\beta = 0$ delle sette catene di diversa lunghezza e li abbiamo riportati in funzione di N . Per linearizzare abbiamo riportato in Fig. 4.4 i logaritmi del raggio giratore e della lunghezza massima della catena N . In questo modo si vede immediatamente che la legge di Flory viene soddisfatta e andando a fare un fit lineare possiamo stimare il numero di Flory con la pendenza della retta.

Dal fit lineare abbiamo ricavato una prima stima del numero di Flory pari a

$$\nu_{fit} = 0.6337(4). \quad (4.7)$$

Il valore ottenuto risulta buono ma è molto lontano dal valore ottenuto da Flory [21] riportato nell'eq. (2.7). Infatti la stima di ν (4.7) è stata ottenuta in modo grossolana: abbiamo considerato solo catene relativamente corte e non abbiamo analizzato catene con lunghezza infinita. Se così fosse, il valore di ν ottenuto da un fit relativo ai quattro punti relativi alle quattro catene più corte dovrebbe essere peggiore del valore ottenuto dal fit relativo ai quattro punti delle quattro catene più lunghe. Abbiamo quindi suddiviso i nostri dati ricavati dalle sette catene di lunghezza diversa in quattro set M_i riportati in Tab. 4.1.

Da questi quattro set otteniamo quattro differenti fit lineari e dunque quattro stime del numero di Flory (Tab. 4.2). Da questa tabella si evince immediatamente che considerando le catene di lunghezza maggiore si migliora la stima di ν . Nella tabella viene riportata anche la lunghezza media della catena $\langle M \rangle$ per ogni set.

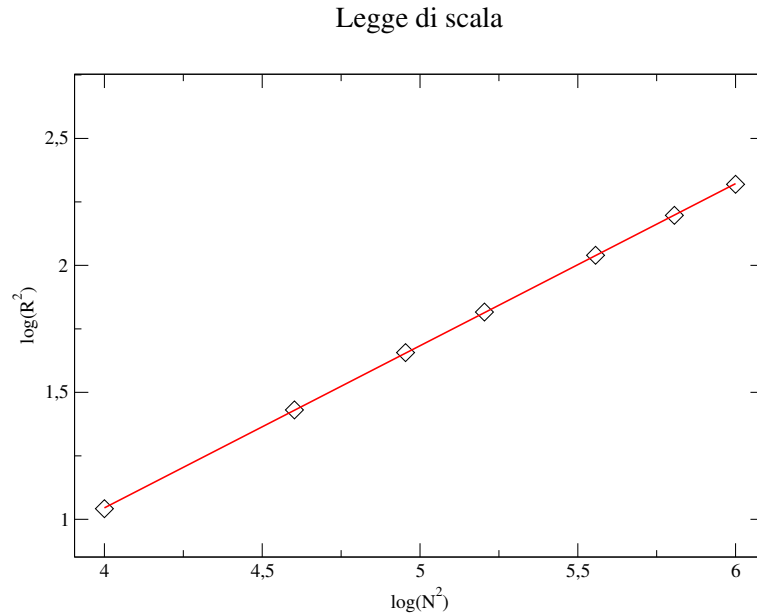


Figura 4.4: Verifica della legge di Flory, in rosso viene riportato il fit lineare per la stima del numero di Flory ν .

M_1	M_2	M_3	M_4
100	200	300	400
200	300	400	600
300	400	600	800
400	600	800	1000

Tabella 4.1: I quattro set di dati.

	ν	$\langle M \rangle$
M_1	0.643(1)	250
M_2	0.638(1)	375
M_3	0.634(1)	525
M_4	0.631(1)	700

Tabella 4.2: Valori ottenuti per il numero di Flory dai fit lineari e la lunghezza media della catena per ogni set

I dati della Tabella 4.2 sono riportati nel grafico in Fig 4.5. Da questo grafico si vede che che stime del valore del numero di Flory ν tendono asintoticamente

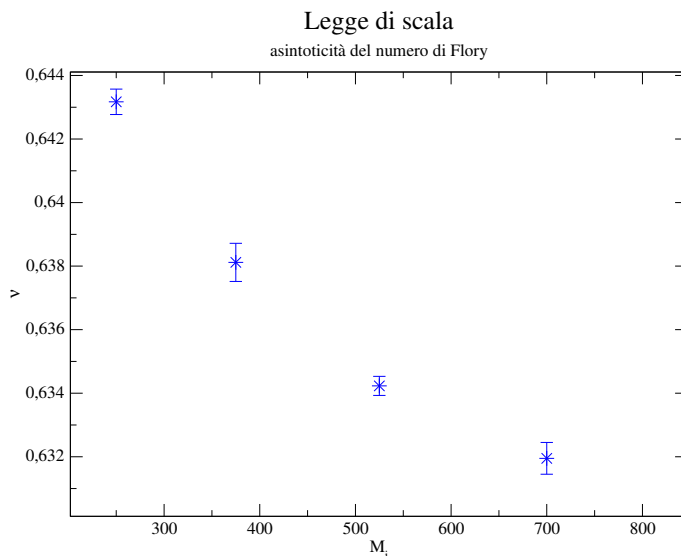


Figura 4.5: *Asintoticità della stima del numero di Flory. Come si nota, maggiore è la lunghezza delle catene considerate, migliore è la stima di ν .*

ad un valore ν^* . Questo valore si ottiene nel grafico nel quale vengono riportati i valori di ν nelle ordinate mentre nella ascisse vengono riportati i valori $1/\langle M \rangle$ della Tabella 4.2. Abbiamo ottenuto un andamento lineare (Fig. 4.6): il punto in cui la retta interseca l'asse delle ordinate corrisponde al valore di ν^* . Facendo un fit lineare dei punti e prendendo il valore dell'intercetta si trova la miglior stima del numero di Flory che risulta essere

$$\nu^* = 0.6258(6). \quad (4.8)$$

Anche questa stima, nonostante sia migliorata rispetto alle precedenti, risulta essere ancora lontana dal valore esatto [21]. Molto probabilmente effettuando delle simulazioni di catene molto più lunghe (almeno un ordine di grandezza più lunghe) avremmo potuto ottenere un valore ancora più preciso. Questo però avrebbe richiesto delle simulazioni molto lunghe (dell'ordine di un anno) e questo non potevamo permettercelo. Nonostante non siamo riusciti ad ottenere una buona stima del numero di Flory, siamo riusciti a dimostrare che il nostro modello introdotto in questa tesi descrive bene dei sistemi di polimeri con nodo e questo ci permette di andare avanti con lo studio e poterne verificare altre caratteristiche fisiche.

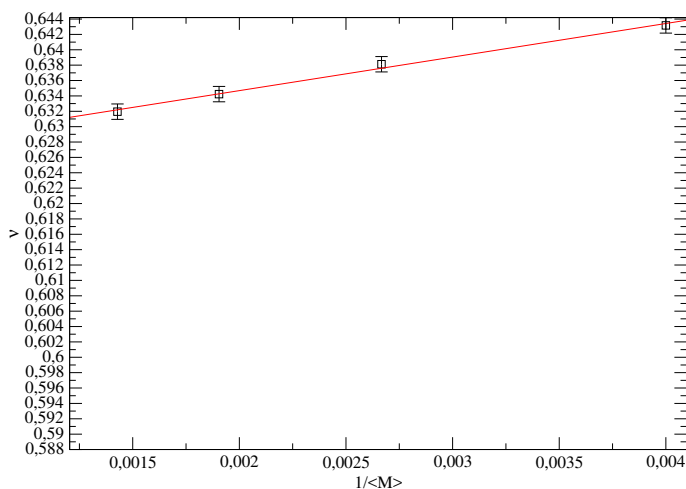


Figura 4.6: Fit lineare per ottenere la stima finale del numero di Flory ν

4.2 Transizione di fase

Dopo aver verificato la bontà del nostro modello, cerchiamo ora di studiarne le proprietà termodinamiche. Abbiamo visto nella sezione precedente, in particolare in Fig. 4.2, che il nostro sistema presenta due regimi nella fase “swollen” ma con due diversi prefattori nella legge di scala. Vogliamo capire come avviene il passaggio al variare della temperatura. Un tipico set di configurazioni a differenti valori di β è mostrato in Fig. 4.7 per $N = 200$. Nel caso il passaggio tra i due regimi avvenga con una transizione di secondo ordine esisterà una temperatura critica $T_c = 1/\beta_c$ e cercheremo di stimarla insieme agli esponenti critici che descrivono le leggi di scala. Per ottenere informazioni sulla possibile transizione del secondo ordine, sul valore di β_c e in sul valore degli esponenti critici associati studiamo la densità di energia U/N e la capacità termica C ottenuti dalle simulazioni Monte Carlo per ottenere una statistica dei dati.

Con il metodo che descriveremo tra poco andremo ad esplorare il diagramma di fase del modello andando a variare dell’inverso della temperatura β . Si nota chiaramente dalla Fig. 4.7 che ci sono due regimi presenti: a bassi valori di β abbiamo un regime in cui la struttura è compatta e si hanno molte curvature della catena, mentre ad alti valori di β si ha un regime in cui la catena è molto allungata e il numero di curvature (ovvero l’energia) viene ridotto al minimo possibile.

La transizione tra questi due regimi è suggerito dal comportamento della densità dell’energia U/N e dalla capacità termica C in funzione dell’inverso della temperatura β . Infatti dalla Fig. 4.8 notiamo che, per $\beta \geq 1.5$, U/N tende a 0 per $N \rightarrow \infty$ mentre U/N tende a un valore finito per $\beta \rightarrow 0$. Dal grafico si nota che

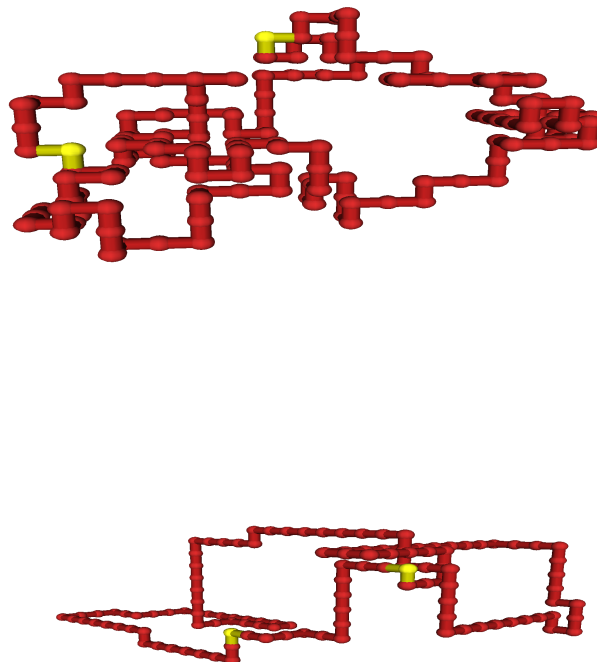


Figura 4.7: Tipiche configurazioni della catena a $\beta = 0$ e $\beta = 2.3$. I monomeri gialli rappresentano i “difetti” flessibili.

le curve della densità di energia per catene di diverse lunghezze N si intersecano a $\beta \approx 1.75$: questo ci suggerisce che la densità di energia potrebbe obbedire alla seguente legge di scala a β fissato,

$$U/N = \begin{cases} N^{-1} & \text{per } \beta \geq \beta_c \\ N^{\phi-1} & \text{per } \beta = \beta_c, \\ \text{cost} & \text{per } \beta \leq \beta_c \end{cases} \quad (4.9)$$

e quindi

$$U/N \sim (\beta - \beta_c)^{\frac{1}{\phi}-1} \quad \text{per } \beta \lesssim \beta_c, \quad (4.10)$$

dove ϕ è l'esponente di crossover.

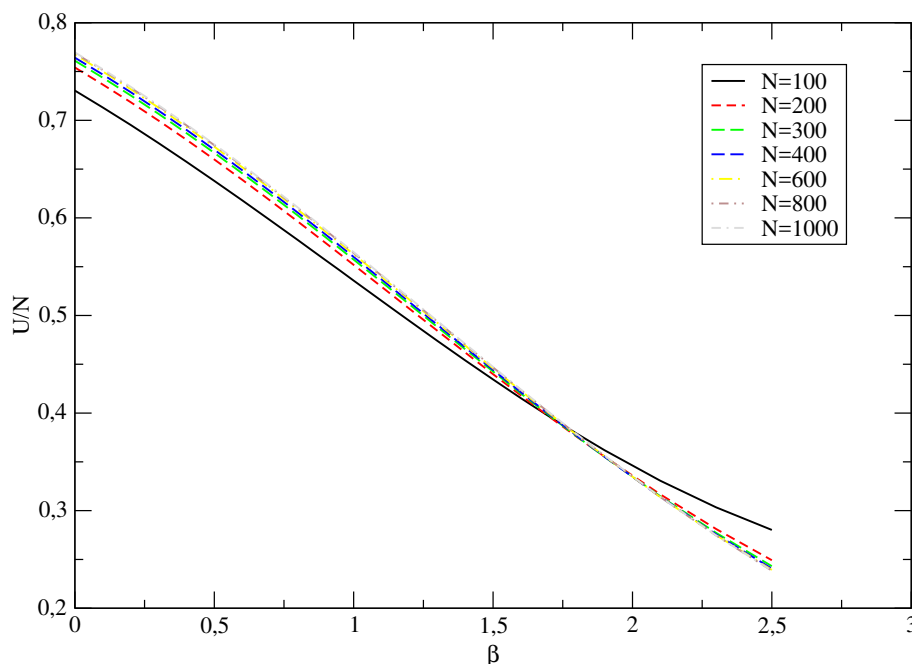


Figura 4.8: Densità di energia in funzione dell'inverso della temperatura.

Il comportamento del calore specifico C in funzione di β è riportato in Fig. 4.9. Ricordiamo che in caso di transizione di secondo ordine, ci si aspetta che per β_c la parte singolare della calore specifico scali come

$$C \sim N^{2\phi-1} f((\beta - \beta_c)N^\phi), \quad (4.11)$$

dove f è la funzione di scala. Se $\phi > 1/2$ uno si aspetta che il massimo di C , a β fissato, sia funzione monotona crescente di N . Dato che $C = \beta^2 \Delta U$ dove con ΔU si intende la varianza della densità di energia $\Delta U = N^{-1}(\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)$, ci si aspetta che le due quantità soddisfino la medesima legge di scala.

Nel caso in cui ci fosse una transizione di fase del secondo ordine, il calore specifico, dovrebbe avere un massimo h_N centrato in β_c e il valore di questo massimo dovrebbe aumentare all'aumentare della lunghezza N delle catene. Se si va ad analizzare la varianza della densità di energia ΔU (Fig. 4.10), si osservano dei picchi ingannevoli che aumentano con N e ci potrebbe portare ad affermare che il passaggio tra la fase globulare e la fase "swollen" avvenga con una transizione di fase termodinamica. Invece, facendo una analisi più accurata delle simulazione Monte Carlo e andando ad analizzare direttamente il calore specifico C si vede immediatamente che esso non presenta dei picchi che scalano con N ma cresce in modo continuo all'umentare di β fino a raggiungere un calore costante. Dunque

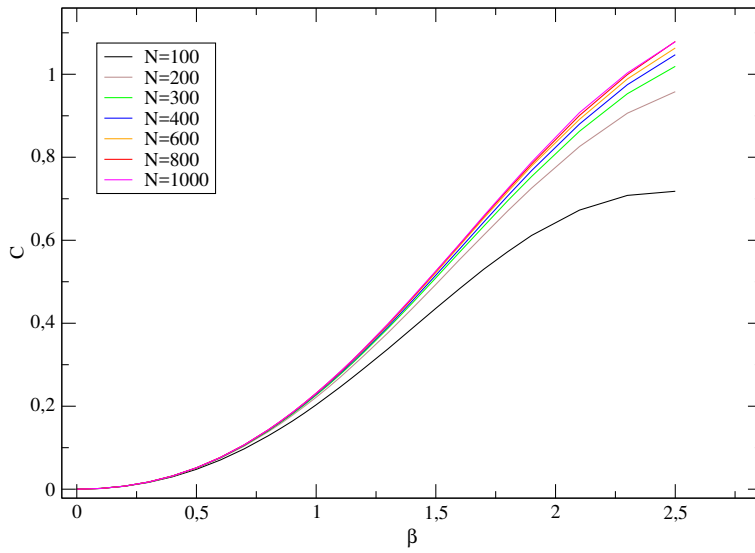


Figura 4.9: Calore specifico in funzione dell'inverso della temperatura.

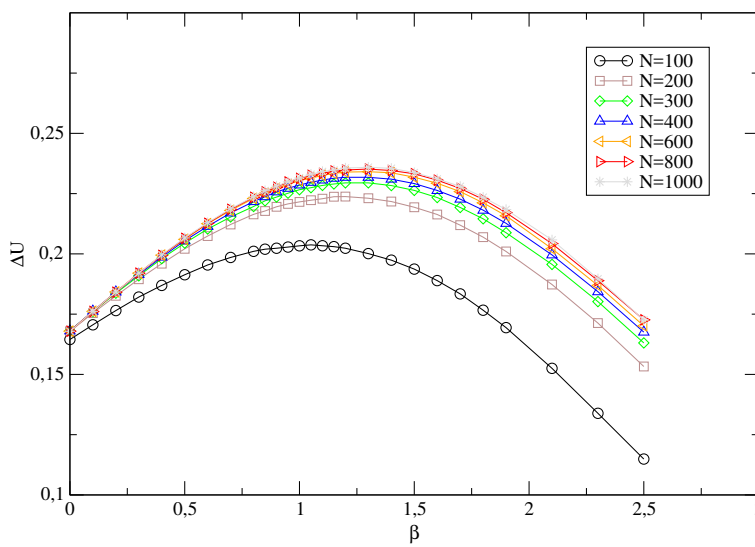


Figura 4.10: Varianza della densità di energia in funzione di β .

possiamo affermare che il sistema passa da un regime all'altro in modo continuo senza discontinuità. Dato che non c'è transizione di fase del secondo ordine, possiamo dire che non esistono né la temperatura critica β_c , né gli esponenti critici ipotizzati sopra studiando l'andamento della densità di energia in Fig. 4.8.

4.3 Distribuzione dei flessibili

Nelle sezioni precedenti abbiamo verificato che il modello fosse in grado di descrivere dei polimeri, abbiamo verificato la legge di Flory e successivamente abbiamo studiato la termodinamica del sistema. Invece ora, vogliamo studiare le caratteristiche specifiche del modello e verificare la nostra idea principale, quella per cui è nata questa tesi. In questa sezione cercheremo di capire se a basse temperature le caratteristiche del nodo, ossia dimensione e posizione, dipendano dalla presenza dei “difetti” nel polimero oppure se la sua posizione e dimensione non sono influenzati dalla eterogeneità della catena. Nel nostro modello, l'Hamiltoniana è funzione del numero di curvature nella parte rigida della catena ed è data dall'eq (2.28). Dunque a basse temperature, quando la catena è nella fase allungata e ci sono poche curvature, per lo più dovute alla presenza del nodo, ci si aspetta che i flessibili si posizionino in modo da minimizzare l'energia e quindi si dispongano nei punti di bending del polimero.

Per verificare questa idea abbiamo svolto delle simulazioni Monte Carlo e abbiamo fatto una statistica sulla distribuzione dei flessibili lungo la catena. In particolare, siamo andati a studiare la distanza (espressa in unità reticolare) $dist(F_i, F_{i+1})$ con F_i il difetto flessibile i -esimo tra i monomeri flessibili: seguendo la catena, andiamo a contare quanti monomeri rigidi ci sono tra due monomeri flessibili. Praticamente partendo da uno dei “difetti”, andiamo a contare quanti monomeri lungo la catena ci sono tra lui e il “difetto” successivo, si riparte dal secondo flessibile e si ripete l'operazione. Questo viene fatto per tutti i flessibili presenti lungo la catena: dato che studiamo catene chiuse, andiamo a calcolare anche la distanza tra l'ultimo e il primo dei flessibili. In questo modo la somma di tutte le distanze tra flessibili corrisponde alla lunghezza della catena.

Un esempio è riportato in Fig. 4.11 dove abbiamo riportato un pezzo di polimero con due flessibili (colore blu). In questo caso $dist(F_i, F_{i+1}) = 6$ mentre se si guarda la loro distanza nel reticolo è molto più bassa. Noi siamo interessati a capire se questi flessibili condensano in una regione della catena quindi non ha molto significato misurare la distanza spaziale nel reticolo tra due flessibili: può succedere molto facilmente che due “difetti” siano vicini spazialmente ma siano separati da molti monomeri rigidi e in questo caso i due non sarebbero nella stessa regione del nodo. Per avere una buona statistica abbiamo analizzato la distanza dei “difetti” su almeno 10^5 configurazioni a diverse temperature, partendo da $\beta = 0$

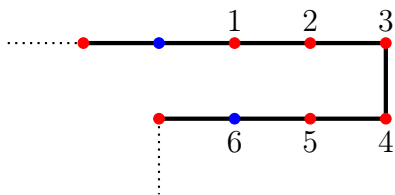


Figura 4.11: Esempio di distanza tra due monomeri flessibili: in questo caso i flessibili sono molto vicini spazialmente ma sono separati da ben sei monomeri rigidi.

fino a $\beta = 2.5$. I dati sulla distribuzione dei flessibili sono stati raccolti e riportati su istogrammi dove abbiamo riportato nell'asse delle ascisse la distanza tra due flessibili $dist(F_i, F_{i+1})$ (F_i indica l' i -esimo flessibile) e nelle ordinate il numero di volte che compare. Se il nodo, a basse temperature, è localizzato e i flessibili ne sono attratti, ci si aspetta che gli istogrammi del sistema a basse temperature della distanza abbiano un picco per distanze molto piccole.

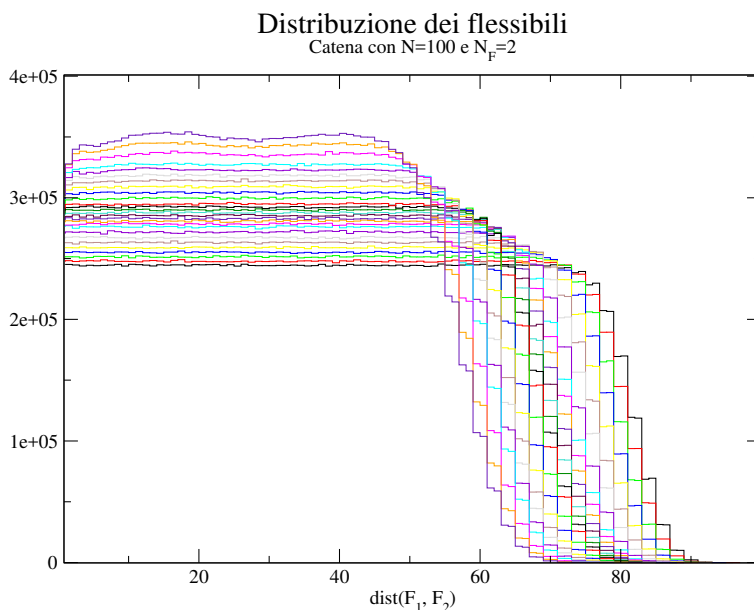


Figura 4.12: Istogrammi della distribuzione dei flessibili per catene con $N = 100$. La distribuzione delle distanze, più aumenta β più si restringe e si alza.

Iniziamo lo studio andando ad analizzare il sistema più semplice possibile: una catena con solo due “difetti” flessibili. Se la nostra teoria viene verificata per questo semplice caso, andremo a studiare casi più complessi con un numero maggiore di flessibili.

In Fig. 4.12 sono stati riportati gli istogrammi delle distanze tra i due flessibili per un polimero con lunghezza massima $N = 100$ e a diversi valori β . Come si nota facilmente, la distanza ha una distribuzione uniforme a β fissato e sembra di capire che a valori di bassa temperatura i “difetti” tendano a stare più vicini rispetto al sistema ad alta temperatura e questo sembrerebbe valorizzare la nostra ipotesi di partenza. Tuttavia, il sistema è descritto da un modello IELP in cui la lunghezza della catena non è fissata ed è funzione di β (Fig. 4.13). Se ogni

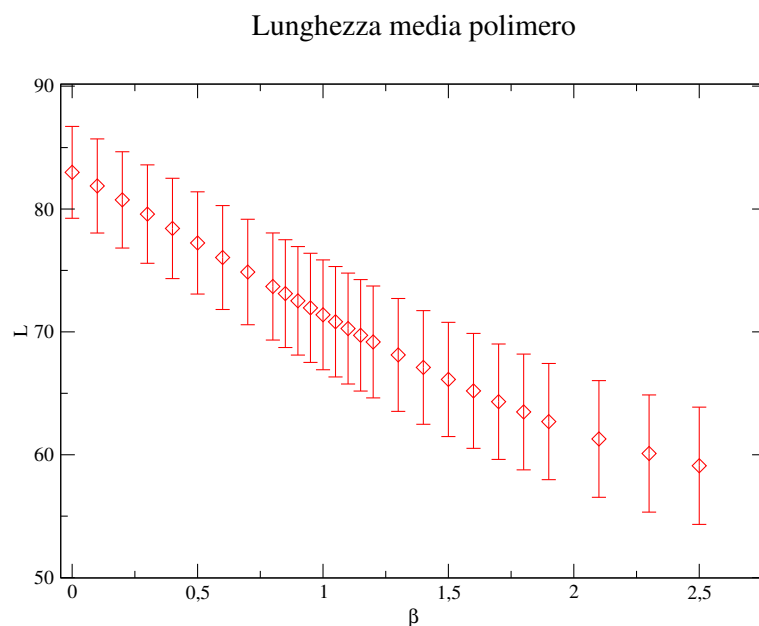


Figura 4.13: *Istogrammi della distribuzione dei flessibili per $N = 100$ riscaldato rispetto alla lunghezza media della catena $\langle N(\beta_i) \rangle$.*

istogramma riportato in Fig. 4.12 relativo a β_i , lo andiamo a riscaldare rispetto alla lunghezza media della catena $\langle N(\beta_i) \rangle$ otteniamo il risultato in Fig. 4.14⁽²⁾.

Dopo aver effettuato il riscaldamento si nota che la distribuzione dei “difetti” è omogenea e non dipende dalla temperatura $1/\beta$. Dalla Fig. 4.14 abbiamo dedotto che i monomeri flessibili si dispongono lungo la catena in modo casuale con probabilità uniforme per ogni $dist(F_i, F_{i+1})$ e che non risentano della temperatura a cui si trova il sistema. Con tali risultati, la nostra idea di paratezza sembrerebbe essere sbagliata. Tuttavia, al momento abbiamo analizzato solamente una catena con lunghezza massima $N = 100$, ma in realtà a causa del modello basato su IELP, la lunghezza reale della catena è molto più corta (Fig. 4.13). Ricordiamo che per avere un nodo del tipo 3_1 su reticolo cubico sono necessari almeno 24 siti e ciò

⁽²⁾Abbiamo riportato solo alcuni istogrammi per far risultare chiaro il grafico.

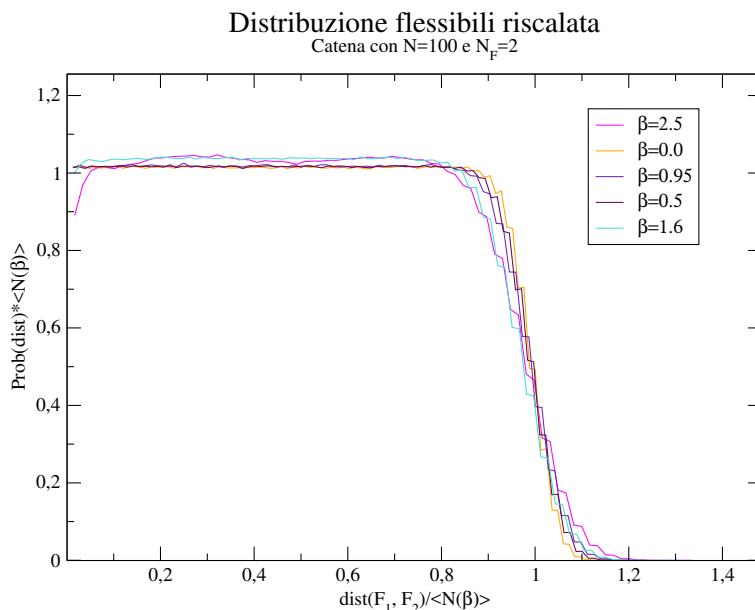


Figura 4.14: Istogrammi della distribuzione dei flessibili per $N = 100$ riscalato rispetto alla lunghezza media della catena $\langle N(\beta_i) \rangle$.

sta a significare che in catene con $N = 100$, ad alti valori di β dove $\langle N \rangle \approx 60$, la regione del nodo molto probabilmente sarebbe quasi tutta la catena.

Con queste condizioni, non possiamo arrivare a delle conclusioni e dobbiamo andare a studiare la distribuzione dei flessibili per catene più lunghe. Abbiamo ripetuto le stesse operazioni per catene con lunghezza massima $N = 200, 300, 600$ e 800 , in modo da avere polimeri sufficientemente lunghi. Purtroppo, come si nota in Fig. 4.15 le distribuzioni dei flessibili rimangono invariate e i “difetti” tendono ancora disporsi in modo casuale lungo la catena senza alcuna dipendenza dalla temperatura.

Dalle distribuzioni dei flessibili abbiamo trovato che questi si dispongono lungo la catena in modo casuale e non si concentrano in una regione del polimero. Dato che la loro posizione è importante per l’energia del sistema (se si dispongono in un punto di curvatura l’energia diminuisce) abbiamo confrontato l’energia di polimeri con la stessa lunghezza massima N ma con numero di flessibili N_F differente.

Dalla Fig. 4.16 si nota che la catena con il maggior numero di “difetti” risulta avere una densità di energia minore rispetto al polimero senza “difetti” e questo ci porta a pensare che i monomeri flessibili si dispongano sempre nei punti di curvatura della catena. Se così fosse, la differenza di energia di una configurazione della catena con diverso numero di flessibili dovrebbe essere, dovrebbe essere:

$$\Delta H(\omega) = \Delta N_F, \quad (4.12)$$

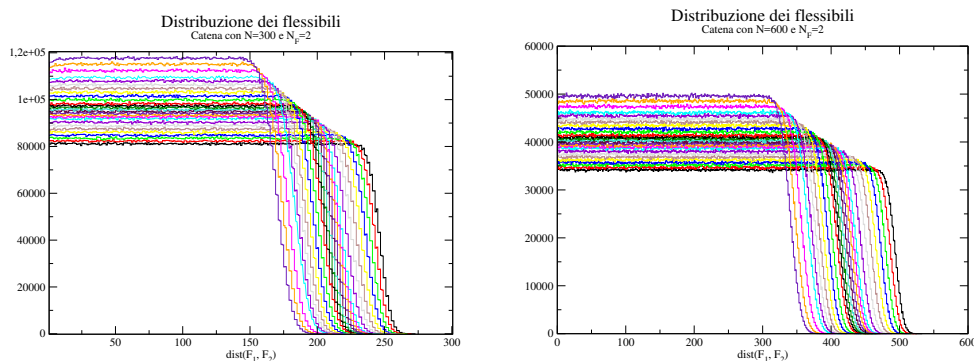


Figura 4.15: Istogrammi della distribuzione dei flessibili per $N = 300$ e $N = 600$ in funzione di β .

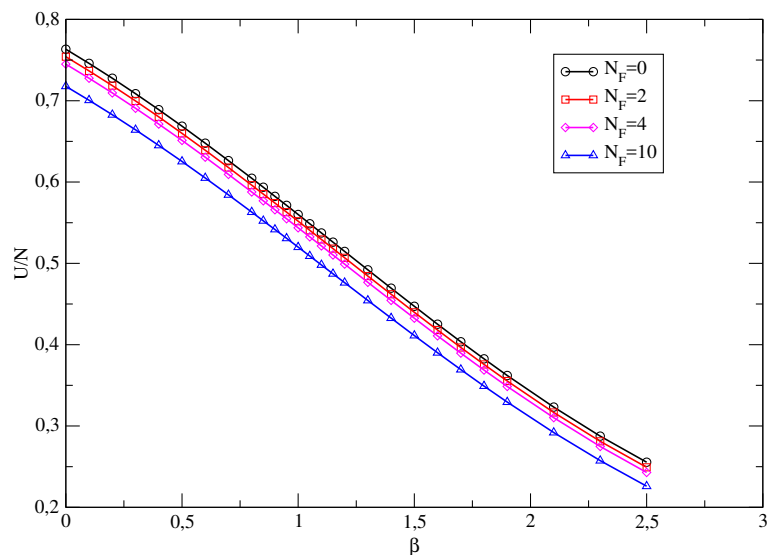


Figura 4.16: Differenza tra le densità di energia di catene con lunghezza massima uguale ($N = 200$) ma con differente numero di flessibili.

quindi i flessibili non si disporrebbero più in modo casuale in uno dei punti della catena, ma si disporrebbero in modo casuale in uno dei punti di curvatura del polimero. In realtà andando a fare uno studio della differenza di energia tra le catene con differente numero di difetti, si trova (Fig. 4.17) che ad alte temperatura ΔH_n (la differenza di energia ottenuta dalle simulazioni numeriche) si avvicina molto al ΔH_t (il valore teorico) mentre a basse temperature i due valori si discostano parecchio. Guardando la Fig. 4.17 si capisce facilmente, che ad alte temperature i flessibili si dispongono quasi sempre in punti di curvatura del polimero mentre a

basse temperature solo la metà dei flessibili lo fanno. Questo risultato è alquanto sorprendente: dato che risulta più complicato piegare un oggetto rigido a basse temperature, ci si aspetta lo scenario inverso, ovvero che ad alti valori di β quasi tutti i flessibili siano in punti in cui si formano le curve nella catena. Le configura-

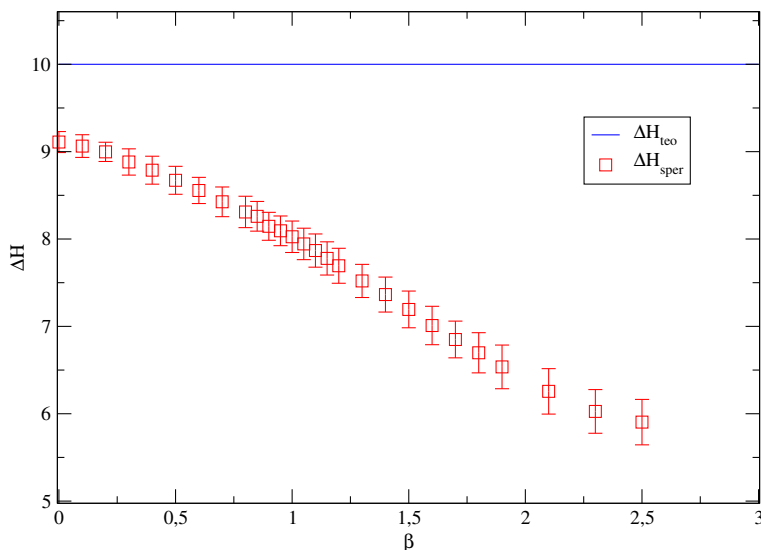


Figura 4.17: Differenza di energia tra la catena con $N_F = 0$ e $N_F = 10$.

zioni del polimero ad alte temperature sono nella fase globulare e queste hanno un numero di curvature molto maggiore rispetto al numero di bending del polimero nella fase “swollen” (ovvero a bassa temperatura). Dunque se i flessibili si dispongono in modo casuale lungo la catena, la probabilità che il flessibile finisca in una curva ad alta temperatura risulta molto più alta della probabilità di finire in una curva a bassa temperatura e questo andrebbe a spiegare lo scenario che abbiamo trovato.

In conclusione, possiamo affermare che i “difetti” flessibili si dispongono in modo casuale con la stessa probabilità in ogni sito della catena e dunque le configurazioni più frequenti sono quelle in cui i monomeri flessibili si trovano equidistribuiti lungo tutta la catena. Questo significa che la nostra ipotesi di partenza non è verificata e il nodo, in questo modello, non viene influenzato dalle disomogeneità.

CAPITOLO 5

Conclusioni

In questa tesi abbiamo studiato un modello relativamente semplice, ma molto istruttivo di eteropolimeri, con il quale è possibile descrivere alcune caratteristiche del DNA, mediante tecniche numeriche avanzate.

Ci siamo focalizzati sul modello di polimero rigido con dei “difetti” flessibili per capire il comportamento dei flessibili e vedere se si localizzavano in una regione della catena. Per prima cosa siamo andati a verificare se il nuovo modello introdotto rispetta le caratteristiche principali dei polimeri e quindi abbiamo cercato di verificare il principio di universalità. Abbiamo trovato che la legge di scala viene soddisfatta e siamo riusciti a trovare una stima del numero di Flory pari a

$$\nu = 0.6258(6), \tag{5.1}$$

che risulta essere molto diversa al valore che si trova in letteratura utilizzando la teoria del gruppo di rinormalizzazione [9, 21] dove $\nu = 0.5877(6)$. Siamo giunti alla conclusione, che la differenza tra le due stime dev’essere dovuta alla lunghezza troppo limitata dei polimeri simulati. Infatti, in questo lavoro ci siamo limitati a studiare polimeri con lunghezza massima $N = 1000$, mentre per avere una buona stima del numero di Flory sarebbero servite simulazioni di catene molto più lunghe. Purtroppo, non abbiamo potuto farlo perchè i tempi delle simulazioni sarebbero stati troppo lunghi e non saremmo riusciti a rimanere nei tempi limite per questo lavoro.

Una volta verificata la legge di scala, siamo andati a studiare la termodinamica del sistema per verificare in quale modo avvenisse il passaggio del polimero dal regime globulare a quello allungato. Studiando l’energia in funzione dell’inverso

della temperatura ci aveva fatto pensare ad una discontinuità nel passaggio dalla fase globulare a quella “swollen” e quindi avremmo avuto una transizione di secondo ordine. Nel caso di transizione del secondo ordine avremmo determinato delle stime della temperatura critica T_c e degli esponenti critici delle leggi di scala. Tuttavia, dal grafico della capacità termica siamo giunti alla conclusione che il passaggio tra i due regimi avviene in modo continuo e dunque non esiste una temperatura T_c alla quale l’energia e la capacità termica divergono.

Infine, abbiamo cercato di verificare l’ipotesi centrale di questa tesi, ovvero cercare di capire come si dispongono i flessibili e vedere se a basse temperature questi vengono “attratti” dal nodo. Abbiamo studiato la loro distribuzione lungo la catena ma abbiamo trovato che la nostra ipotesi di partenza è sbagliata. Abbiamo notato che i “difetti” si dispongono in maniera casuale con la stessa probabilità lungo tutta la catena. A rafforzare questa situazione, abbiamo notato che la differenza di energia tra due catene con differente numero di flessibili, ha un andamento in funzione di β anomalo in cui a basse temperature i “difetti” non si dispongono nei punti di curvatura per minimizzare l’energia.

Per concludere, possiamo affermare che oltre a non condensare nella regione del polimero nel quale è presente il nodo, i flessibili si distribuiscono in maniera casuale. Con questi risultati possiamo affermare che nel DNA le bolle di denaturazione che vengono create dalle fluttuazioni termiche dell’ambiente, si formano in modo casuale lungo la catena senza essere influenzate dalla presenza del nodo. Per i lavori futuri si potrebbe cercare di migliorare il modello che abbiamo costruito, magari aggiungendo nuovi termini nell’Hamiltoniana per definire meglio l’energia del sistema. Infatti, a posteriori, appena il flessibile si posiziona in un punto di bending della catena questo tenderà a rimanere fermo lì perchè risulta essere in una posizione energeticamente favorevole. Oltre a migliorare il modello, si potrebbe implementare l’algoritmo del codice di simulazione implementandolo, aggiungendo oltre alle mosse locali delle mosse globali. Questa implementazione non è facile da ottenere perchè ci sono molti fattori da prendere in considerazione, come la possibilità di violare il volume escluso.

Bibliografia

- [1] P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1979).
- [2] C. Vanderzande, *Lattice Models of Polymers* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [3] J. des Cloizeaux and G. Jannink, *Polymers in Solution* (Oxford, Clarendon Press, 1986).
- [4] M. Doi and S.E. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford, Clarendon Press, 1990).
- [5] L. Schäfer, *Excluded Volume Effects in Polymer Solutions* (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- [6] P. Flory, *Principles of Polymers Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca NY, 1971).
- [7] N. Madras and G. Slade, *The self-avoiding walk* (ed Birkhause, 1993).
- [8] B. Nienhuis, in *Phase Transition and Critical Phenomena*, ed. by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, New York, 1976), vol. 6.
- [9] E. Brezin, J.C. Le Guillou, and J. Zinn-Justin, in *Phase Transition and Critical Phenomena*, ed. by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, New York, 1987), vol. 14.

-
- [10] S. M. Bhattacharjee, *Critical Phenomena: an introduction from a modern perspective*,
cond-mat/0011011 (2000).
- [11] A. D. Sokal, *Monte Carlo methods for th self-avoiding walk*,
help-lat/9405016 (1994).
- [12] G.T. Barkema and M.E.J. Newman, *Monte Carlo methods in Statistical Physics*
(Oxford University Press, 1999).
- [13] E. Orlandini, *Monte Carlo Study of Polymer systems by Multiple Markov Chain Method*,
("numerical methods for Polymeric Systems", ed. S. Whittington, IMA Volumes in in Mathematical and its Application, Vol. **102**, Springer-Verlag, 1998).
- [14] C. D. Sfatos and E. I. Shakhnovich, *Phys. Rep.* **288**, 32 (1997).
- [15] S. F. Bates and G. H. Fredrickson, *Physics Today* **52**, Vol. 2, 32 (1999).
- [16] K. Binder, *Application of Monte Carlo methods to Statistical Mechanics*,
*Rep. Prog. Phys.***80**, 487 (1997).
- [17] P. Poland and H. A. Sharega, *Theory of Helix-Coil Transition is Biopolymers*,
(Accademic Press, New York, 1970).
- [18] R. M. Wartell and A. S. Benight, *Phys. Rep.* **126**, 67 (1985).
- [19] S. Caracciolo. M. S. Causo, A. Pelissetto, *Phys. Rev.* **E57**, R1215 (1998).
- [20] B. Nienhuis, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1062 (1982).
- [21] B. Li, N. Madras, and A.D Sokal,*J. Stat. Phys.***80**, 661 (1995).
- [22] I. Jensen and A. J. Guttmann, *J. Phys. A* **32**, 4867 (1999).
- [23] D. MacDonald *et al*, *J. Phys. A* **33**, 5973 (2000).
- [24] P.G. de Gennes, *J. Physique (Lett.)* **38**, 339 (1972).
- [25] R. Vilanove and F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1502 (1980).
- [26] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Telles and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).

-
- [27] P. Grassberger and R. Hegger, *J. Physique I* **5**, 597 (1995).
- [28] M.C. Tesi, E.J. Janse van Rensburg, E. Orlandini, and S. G. Whittington, *J.Stat:Phys.* **29**, 2451 (1996).
- [29] K. Hukushima and K. Nemoto, *J-Phys. Soc. Japan* **65**, 1604 (1996).
- [30] P. Grassberger, *Phys. Rev. E* **56**, 3682 (1997).
- [31] A. M. Ferremberg and R. H. Swendensen, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2635 (1988).
63, 1195 (1989).
- [32] T. Vrbova and S.G. Whittington, *J. Phys. Rev. E***51**, 1791 (1995).
- [33] R.R. dos Santos and R. B. Stinchcombe, *J. Phys. A* **14**, 2741 (1981).
- [34] P. Monari, E. Orlandini. A. L. Stella and C. Vanderzande, *Phys. REv. Lett.* **83**, 112 (1999).
- [35] P. Leoni, C. Vanderzande and L. Vandeurzen, *J. Phys. A* **34**, 9777 (2001),
- [36] M. J. Stephens, *Phys. Lett. A* **53**, 363 (1975).
- [37] Orlandini, E.; Whittington, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 611–642 (2007).
- [38] P. G. de Gennes, *J. Physique (lett.)* **36**, L55 (1975).
- [39] M. Aizenman, B. Duplantier and A. Aharony, *Phys. Rev. Lett* **83**, 1359 (1999).
- [40] K. Kremer, A. Baumgärtner and K. Binder, *J. Phys. A* **15**, 2879 (1981);
H. Meirovitch and H. A. Lim, *L. Chem. Phys.* **91**, 2544 (1989);
F. Seno and A. L. Stella, *L. Phys. France* **49**, 739 (1988).
- [41] B. Derrida, *J. Phys. A* **14**, L5 (1981).
- [42] B. Duplantier, *J. Phys. France* **43**, 991 (1982).
- [43] I. Golding and Y. Kantor, *Phys. Rev. E* **56**, R1318 (1997);
P. Monari and A. L. Stella, *Phys. Rev. E* **59**, 1887 (1999).
- [44] B. Derrida and H. Saleur, *J. Phys. A* **18**, L1075 (1985).
- [45] C. Micheletti, D. Marenduzzo and E. Orlandini, *Phys. Rep.* **1**, 504 (2011).
- [46] R. D. Schram, G.T. Barkema and H. Schiessel, *J. Chem. Phys.* **138**, 224901 (2006).

-
- [47] M. Baiesi and E. Orlandini, Phys. Rev. E **89**, 062601 (2014).
- [48] E. Orlandini, M. Baiesi and F. Zonta, Macromolecules **49**, 4656 (2016).
- [49] B. H. Zimm and J. K Bragg, J. Chem. Phys. **31**, 526 (1959).
B. H. Zimm, J. Chem. Phys. **33**, 1349 (1960).
- [50] P. Poland and H. A. Sheraga, J. Chem. Phys. **45**, 1456 and 1464 (1966).
- [51] B. Duplantier, Phys. Rev. Lett. **57**, 941 (1986). J. Stat. Phys. **54**, 581 (1989).
- [52] L. Schäfer, C. von Ferber, U. Lehr and B. Duplantier, Nucl. Phys. B. **374**, 473 (1992).
- [53] M. S. Causo, B. Coluzzi and P. Grassberger, Phys. Rev. E. (2000).
- [54] E. Carlon. E. Orlandini and A. L. Stella, cond-mat/0108308 (2001).
- [55] P. H. Verdier and W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **36**, 227 (1961).
- [56] K. Kremer and K. Binder, Comput. Phys. Rep. **7**, 259 (1988).
- [57] K. a: Dill, *et al*, Protein Sci. textbf4, 561 (1995);
V. S. Pande, A. Y. Grosberg and T. Tanaka, Rev. of Mod. Phys. **72**, 259 (2000);
C. Micheletti, F. Seno, A. Maritan and J. R. Banavar, Ann. of Combinatorics **3**, 431 (1999).
- [58] A. van Heukelum and G. T. Barkema, J. Chem. Phys. **119**, 8197 (2003).
- [59] J. K. Wolterink, G. T. Barkema and D, Panja, Phys. Rev. Lett. **96**, 208301 (2006).
- [60] M. Baiesi, G. T. Barkema and E. Carlon, Phys. Rev E **81**, 061801 (2010).
- [61] Manoel Manghi, DNA bubbles and bending: how conformational fluctuation modify its thermal denaturaion, (2017).