



**UNIVERSITÀ
DI PADOVA**

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea Triennale

**Mobilità e tempi di primo passaggio di un anello
infilato in un polimero semiflessibile: un approccio
combinato analitico e computazionale**

Relatore

Prof. Enzo Orlandini

Laureanda

Giulia Borgatello

Anno Accademico 2025/2026

Sommario

Le dinamiche di primo passaggio sono fondamentali in molti processi fisici e biologici, in cui il tempo necessario a superare una barriera o a lasciare una configurazione vincolata può influenzare le proprietà macroscopiche del sistema. In questo elaborato viene studiata la dinamica di sfilamento di un anello rigido infilato in un polimero semiflessibile, un modello rappresentativo dei sistemi topologicamente vincolati nella materia soffice e ispirato a complessi biologici che scorrono lungo filamenti, ad esempio le sliding clamps del DNA. L'analisi combina un approccio teorico e uno computazionale. Dal punto di vista analitico, il problema viene ricondotto all'equazione di Smoluchowski, che permette di descrivere il tempo di primo passaggio in termini di diffusione ed energia potenziale efficace. Dal punto di vista numerico, il sistema è simulato tramite dinamica di Langevin con LAMMPS, modellando il polimero con interazioni FENE e WCA e l'anello come corpo rigido. Le traiettorie ottenute consentono di ricostruire la survival probability e di analizzare come la geometria dell'anello, la flessibilità del polimero e le interazioni tra essi influenzino la dinamica di sfilamento, fornendo un quadro quantitativo utile per comprendere fenomeni analoghi in sistemi biologici e in fluidi complessi.

Indice

1	Introduzione	3
2	FPT e survival probability	5
2.1	Processi di Markov gaussiani continui	6
2.1.1	Soluzione analitica per un processo di Wiener lungo un segmento . .	7
2.1.2	Equazione di Smoluchowski	10
3	Simulazioni numeriche	11
3.1	Modellizzazione e analisi del sistema	11
3.2	Caso 1d e confronto analitico	12
3.3	Survival probability al variare della rigidità del polimero	18
3.3.1	Potenziale efficace $U(x)$	23
4	Conclusioni	26

1 Introduzione

I fluidi complessi, come ad esempio i gel o le soluzioni polimeriche, sono caratterizzati da dinamiche su scala nanometrica e micrometrica delle loro componenti, le quali danno luogo a proprietà macroscopiche come la viscosità. Al fine di studiare questi sistemi viene utilizzata la microreologia, una tecnica che consente di determinare le proprietà reologiche di un mezzo attraverso la misurazione della traiettoria di una particella detta tracciante di flusso, la quale, nel caso della microreologia passiva, si muove grazie all'energia termica del sistema. L'analisi di tali traiettorie permette di evidenziare fenomeni di scorrimento e confinamento dovuti alla microstruttura del materiale, rivelando come il moto delle particelle sia spesso guidato o limitato da vincoli interni [1] [2].

Questi fenomeni non sono esclusivi dei materiali soffici: dinamiche analoghe emergono anche in diversi sistemi biologici. Un esempio emblematico è rappresentato dalle sliding clamps del DNA, come PCNA (antigene nucleare di proliferazione cellulare) negli eucarioti e la β -clamp nei batteri [3]. Tali complessi formano anelli proteici chiusi che abbracciano la doppia elica e, una volta posizionati, scorrono liberamente lungo il DNA e fungono da piattaforme processive per le DNA polimerasi, stabilizzando l'enzima e permettendo una replicazione veloce e continua. Nei lieviti, un ruolo analogo di interazione topologica è svolto dal complesso Dam1/DASH, che durante la mitosi può assemblarsi in anelli attorno ai microtubuli. Questi anelli scorrono passivamente mentre il microtubulo si depolimerizza, convertendo l'energia della depolimerizzazione in forza meccanica [4]. Un ulteriore esempio è costituito dai complessi SMC (Structural Maintenance of Chromosomes), come coesina e condensina. Queste proteine sono le componenti principali dei cromosomi in tutti gli organismi viventi; studi recenti ([5]) hanno mostrato che le SMC agiscono come motori molecolari ATP-dipendenti capaci di creare loop di DNA: legandosi topologicamente al filamento, scorrono lungo il suo scheletro e tirano il DNA formando asole sempre più ampie. Attraverso questo processo di *loop extrusion*, controllano fondamentali attività quali la condensazione cromosomica e la coesione dei cromatidi fratelli, che ha l'importante funzione di garantire l'ottimale separazione dei cromatidi durante le anafasi di mitosi e meiosi e di proteggere il DNA da eventuali rotture dovute al movimento dei cromosomi.

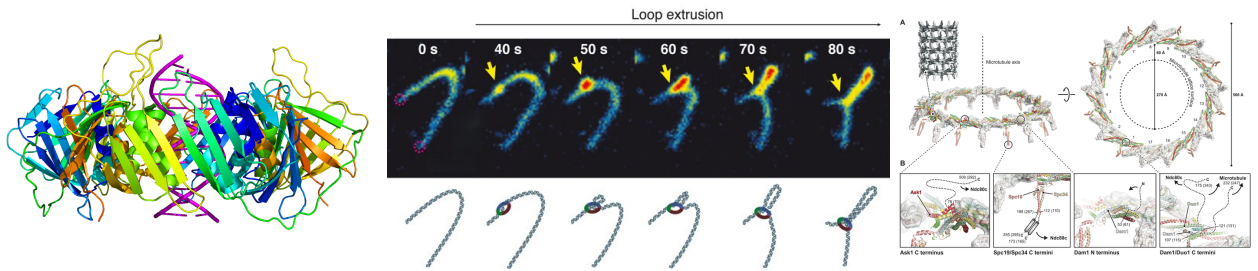


Figura 1: Struttura proteica della pinza scorrevole di PCNA umana vista in sezione laterale [6], immagini del processo di *loop extrusion* del DNA [5] e complesso Dam1/DASH [4]

Partendo da tali esempi biologici, in questo elaborato verrà studiato un sistema composto da un anello rigido infilato in un polimero semiflessibile; la dinamica di entrambi i corpi è regolata dal rumore termico tramite l'equazione di Langevin e l'anello diffonde lungo il polimero.

Questo sistema può anche essere ricollegato alla microreologia stessa, dove l'anello rappresenta il tracciante che si muove in un ambiente complesso (il polimero) che introduce vincoli, barriere entropiche, attriti interni, torsioni. Il processo di sfilamento dell'anello dal polimero, il quale avviene ad

un tempo denominato *first passage time* (FPT), permette di ricavare informazioni sulla struttura e dinamica del mezzo e più in generale di comprendere il ruolo delle fluttuazioni termiche nei sistemi complessi. Di particolare interesse è lo studio della survival probability, ovvero una funzione che indica la frazione di processi che sopravvivono oltre un determinato periodo di tempo, complementare alla distribuzione di probabilità del *first passage time*. L'analisi della survival probability è cruciale perché permette di quantificare in modo diretto la stabilità temporale di un sistema, per comprendere i tempi caratteristici dei processi fisici e biologici basati su eventi di primo passaggio. Poiché la diffusione dell'anello è vincolata, lo studio della sua mobilità diventa essenziale per interpretare correttamente il comportamento temporale della survival probability. Si possono in questo modo ottenere risultati quantitativi che descrivono come la geometria dell'anello, la rigidità del polimero e le interazioni tra essi influenzino l'evoluzione del sistema.

Inizialmente verrà trattato il caso riconducibile a un processo di Wiener lungo un segmento, in cui il polimero è analogo a una sbarra rigida e l'anello può essere considerato un punto materiale e si farà un confronto tra la soluzione analitica e quella ottenuta dalle simulazioni numeriche, effettuate tramite il software LAMMPS. Successivamente si andrà a variare la lunghezza del polimero e la sua rigidità, osservando come questo vada a influire sul *first passage time* e di conseguenza sulla survival probability. Verranno inoltre effettuate ulteriori analisi per comprendere i processi diffusivi del sistema, arrivando a definire un potenziale efficace.

2 FPT e survival probability

Nel processo stocastico che viene preso in considerazione è di nostro interesse calcolare il *first passage time* (FPT), ovvero il primo istante temporale in cui l'anello si sfilava dal polimero passando attraverso una delle due estremità. In modo più generale, si definisce il *first passage time* come l'istante di tempo in cui un dato processo stocastico $X(t)$ definito su $\Omega \subseteq \mathbb{R}^d$ raggiunge per la prima volta il bordo $\partial\Omega$ [7].

Questa quantità ha numerose applicazioni pratiche oltre a quella studiata in questo elaborato, che spaziano dalla teoria della velocità delle reazioni chimiche al targeting proteico, dove si quantifica il tempo necessario affinché una proteina individui il proprio bersaglio all'interno dell'ambiente cellulare. In ambito finanziario, il FPT trova applicazione nella statistica dei valori estremi, fornendo una misura del tempo con cui un titolo o un indice tocca soglie critiche. Ulteriori utilizzi emergono in epidemiologia, dove il tempo di primo passaggio viene utilizzato per stimare quando un'epidemia raggiunge determinate soglie di diffusione, fornendo indicazioni sulla dinamica dei processi di contagio, e in neuroscienze per descrivere ad esempio il momento in cui il potenziale di membrana di un neurone arriva alla soglia di attivazione.

Essendo collegato ad un processo probabilistico, il FPT risulta essere una variabile casuale, che dipende dalla posizione iniziale $X(t=0) = x_0$ e dalle condizioni al contorno imposte. Nel caso 1d con condizioni al contorno assorbenti $\partial\Omega = [\xi_L, \xi_R]$, si ha:

$$T([\xi_L, \xi_R] \mid x_0) = \sup\{t \geq 0 \mid \xi_L < X(\tau) < \xi_R, 0 \leq \tau < t\} \quad (1)$$

o anche

$$T([\xi_L, \xi_R] \mid x_0) = \inf\{t \geq 0 \mid X(\tau) = \xi_L \text{ o } X(\tau) = \xi_R\} \quad (2)$$

Esso ha una distribuzione di probabilità $\mathcal{T}(\partial\Omega; t \mid x_0)$ che rappresenta la frazione di processi usciti da Ω nell'intervallo $[0, t]$:

$$\mathcal{T}(\partial\Omega; t \mid x_0) = \mathbb{P}\{T(\partial\Omega \mid x_0) < t \mid X(0) = x_0\} \quad (3)$$

La funzione densità di probabilità è quindi:

$$p_T(\partial\Omega; t \mid x_0)dt = \mathbb{P}\{t \leq T(\partial\Omega \mid x_0) \leq t + dt \mid X(0) = x_0\} \equiv d\mathcal{T}(\partial\Omega; t \mid x_0) \quad (4)$$

Si può così introdurre la survival probability, ovvero la frazione di processi sopravvissuti al tempo t , che sarà data semplicemente da:

$$S(\partial\Omega; t \mid x_0) \equiv 1 - \mathcal{T}(\partial\Omega; t \mid x_0) = \mathbb{P}\{T(\partial\Omega \mid x_0) > t \mid X(0) = x_0\} \quad (5)$$

con

$$p_T(\partial\Omega; t \mid x_0) = d(1 - S(\partial\Omega; t \mid x_0)) = -dS(\partial\Omega; t \mid x_0) \quad (6)$$

e quindi

$$p_T(\partial\Omega; t \mid x_0) = -\frac{\partial}{\partial t} S(\partial\Omega; t \mid x_0) \quad (7)$$

Considerando la densità di probabilità del processo stocastico $X(t)$, $p(x, t \mid x_0, t_0)dx = \mathbb{P}\{x \leq X(t) \leq x + dx \mid X(0) = x_0\}$ con condizioni al contorno assorbenti $p(x = \xi_L, t \mid x_0, 0) = p(x = \xi_R, t \mid x_0, 0) = 0$, vale inoltre che:

$$S(t | x_0) = \int_{\Omega} p(x, t | x_0, t_0) dx \quad (8)$$

Tutte le funzioni $S(t | x_0)$ devono rispettare tre condizioni:

- $S(0 | x_0)=1$
- $\lim_{t \rightarrow +\infty} S(t | x_0)=0$
- $S(t | x_0)$ è decrescente

Una quantità che verrà spesso usata in questa trattazione è il *mean first passage time* (MFPT), definito come:

$$E\{T(x_0)\} = T^{(1)}(x_0) = - \int_0^{\infty} t \frac{\partial}{\partial t} S(t | x_0) dt = \int_0^{\infty} S(t | x_0) dt \quad (9)$$

ove nell'ultimo passaggio si è integrato per parti:

$$T^{(1)}(x_0) = -tS(t | x_0)|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} S(t | x_0) dt \quad (10)$$

Dato che $S(0 | x_0)=1$ per ogni x_0 , allora $\lim_{t \rightarrow 0} S(t | x_0)=1$. Per il limite a ∞ , come esplicitato nella condizione precedente, si ha che $\lim_{t \rightarrow +\infty} S(t | x_0) = 0$, ma bisogna vedere quanto rapidamente accade rispetto a t : se $S(t | x_0)$ decresce almeno come $\frac{1}{t^{1+\epsilon}}$ allora si può assumere che il limite sia nullo, per cui $tS(t | x_0)|_0^{\infty} = 0$ e si ottiene l'espressione per il MFPT sopra riportata.

2.1 Processi di Markov gaussiani continui

Consideriamo ora un processo di Markov gaussiano continuo, dove quindi ogni insieme finito di variabili aleatorie ha distribuzione di probabilità gaussiana multivariata e la probabilità di transizione ad un nuovo stato del sistema dipende soltanto dal valore corrente del processo e non da come si è giunti a questo stato. Questa ultima caratteristica, detta proprietà di Markov, si scrive:

$$p(x_{n+1}, t_{n+1} | x_n, t_n; x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_0, t_0) = p(x_{n+1}, t_{n+1} | x_n, t_n).$$

Applicando la proprietà di Markov alla decomposizione della densità di probabilità congiunta come prodotto di densità condizionate si ottiene l'equazione di Chapman-Kolmogorov, la quale esprime il fatto che la transizione di stato dal tempo t_3 al tempo t_1 può essere vista come la composizione di due transizioni successive attraverso un tempo intermedio t_2 :

$$p(x_1, t_1 | x_3, t_3) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x_1, t_1 | x_2, t_2) p(x_2, t_2 | x_3, t_3) dx_2 \quad t_1 > t_2 > t_3 \quad (11)$$

Per ottenere una forma differenziale della Chapman-Kolmogorov, si considera un intervallo temporale infinitesimo Δt e si espande in serie $p(x, t + \Delta t | x_0, 0)$. L'equazione generale contiene termini di deriva $D^{(1)}(x, t)$, di diffusione $D^{(2)}(x, t)$ e di salto W .

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p(x, t | x_0, 0) = & - \frac{\partial}{\partial x} [D^{(1)}(x, t) p(x, t | x_0, 0)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D^{(2)}(x, t) p(x, t | x_0, 0)] + \\ & \int_{-\infty}^{+\infty} [W(x | z, t) p(z, t | x_0, 0) - W(z | x, t) p(x, t | x_0, 0)] dz \end{aligned} \quad (12)$$

Nel caso in cui il processo sia continuo, la probabilità di compiere un salto finito in un intervallo infinitesimo Δt è trascurabile, quindi il termine W è nullo. In questo caso la funzione di densità di probabilità condizionata del processo $p(x, t \mid x_0, 0)$ è una soluzione dell'equazione generale di Fokker-Planck:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t \mid x_0, 0) = -\frac{\partial}{\partial x} [D^{(1)}(x, t) p(x, t \mid x_0, 0)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D^{(2)}(x, t) p(x, t \mid x_0, 0)] \quad (13)$$

con la condizione iniziale $p(x, t \rightarrow 0 \mid x_0, 0) = \delta(x - x_0)$.

L'equazione di Fokker-Planck si può scrivere in termini dell'operatore differenziale di Fokker-Planck $\hat{L}_{FP}(x, t) = D^{(1)}(x, t) \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2} D^{(2)}(x, t) \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, ovvero l'operatore matematico che descrive come evolve nel tempo la probabilità di trovare una particella in un certo punto, quando la particella segue una dinamica stocastica:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t \mid x_0, 0) = \hat{L}_{FP}(x, t) p(x, t \mid x_0, 0) \quad (14)$$

oppure nella forma di equazione di continuità,

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t \mid x_0, 0) + \frac{\partial}{\partial x} j(x, t \mid x_0, 0) = 0 \quad (15)$$

dove la quantità

$$j(x, t \mid x_0, 0) = D^{(1)}(x, t) p(x, t \mid x_0, 0) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} [D^{(2)}(x, t) p(x, t \mid x_0, 0)] \quad (16)$$

rappresenta la densità di corrente del processo. Integrando entrambi i membri dell'equazione di continuità sul dominio Ω , è possibile esprimere la variazione temporale della survival probability $S(t \mid x_0)$ trattata nel precedente paragrafo in funzione della densità di corrente:

$$\frac{\partial}{\partial t} S(t \mid x_0) = - \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial x} j(x, t \mid x_0, 0) dx = j(x, t \mid x_0, 0)|_{\partial\Omega} \quad (17)$$

Di conseguenza, il tempo medio di primo passaggio (MFPT) può essere scritto come

$$T^{(1)}(x_0) = - \int_0^\infty t \frac{\partial}{\partial t} S(t \mid x_0) dt = \int_0^\infty t [j(x, t \mid x_0, 0)|_{\partial\Omega}] dt \quad (18)$$

2.1.1 Soluzione analitica per un processo di Wiener lungo un segmento

Limitandosi al caso di processi diffusivi in una regione finita, si può considerare il processo di Wiener definito sulla regione $x \in [0, L]$, la descrizione continua del processo di *random walk*. Tale processo può essere definito a partire dalla sua incrementazione infinitesima, che nella formulazione differenziale assume la forma

$$\Delta x = \sqrt{2D} \Delta W \quad (19)$$

dove D è la costante di diffusione e ΔW è un incremento del processo di Wiener standard, caratterizzato da media nulla e varianza unitaria. Gli incrementi del processo sono gaussiani, indipendenti e con varianza proporzionale al tempo. La varianza degli incrementi è data da:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D \Delta t \quad (20)$$

mentre il valor medio è nullo:

$$\langle \Delta x \rangle = 0 \quad (21)$$

Il processo di Wiener è descritto dall'equazione di Fokker-Plank con il solo termine diffusivo:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t | x_0, 0) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D(x, t) p(x, t | x_0, 0)] \quad (22)$$

Per tale processo è possibile determinare il tempo medio di primo passaggio per l'uscita attraverso $x = 0$ o $x = L$ a partire da una posizione iniziale x_0 . Per farlo si usa la (22) con le condizioni al contorno assorbenti $p(x = \xi_L, t | x_0, 0) = p(x = \xi_R, t | x_0, 0) = 0$.

In questo caso la soluzione completa della probabilità $p(x, t | x_0, t_0)$, trovata separando le variabili e risolvendo due ODE per la parte temporale e spaziale, è:

$$p(x, t | x_0, t_0) = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{L}x_0\right) e^{-D\lambda_n^2(t-t_0)} \quad (23)$$

dove

$$\lambda_n^2 = \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad (24)$$

La survival probability $S(t | x_0)$ si ottiene integrando $p(x, t | x_0, t_0)$ su tutto il dominio tramite la (8):

$$S(t | x_0) = \int_0^L p(x, t | x_0, t_0) dx \quad (25)$$

Poiché in $p(x, t | x_0, t_0)$ le variabili x e t sono separate, l'integrazione rispetto a x non modifica il fattore temporale. Di conseguenza, la dipendenza temporale della survival probability coincide con quella della soluzione $p(x, t | x_0, t_0)$. Inoltre, i termini con n grande decadono più rapidamente; quindi, nel limite dei tempi lunghi ($t \gg \frac{L^2}{D}$), sopravvive solo il termine con il decadimento più lento.

Si ottiene così:

$$S(t | x_0) \sim e^{-\frac{\pi^2 D}{L^2}(t-t_0)} \sim e^{-t/\tau} \quad (26)$$

La costante $\tau = \frac{L^2}{D\pi^2}$ caratterizza il decadimento esponenziale asintotico della survival probability e in generale non coincide con il MFPT, che dipende dall'intera distribuzione dei tempi di primo passaggio. Tuttavia, considerando la coda della distribuzione, si ha:

$$T^{(1)}(x_0) \sim \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} t e^{-t/\tau} dt = \tau \quad (27)$$

Si può anche ricavare l'espressione completa di $T^{(1)}(x_0)$, inserendo la soluzione completa della Fokker-Plank in:

$$-dS(t | x_0) = -\left(\int_0^L \partial_t p(x, t | x_0, t_0) dx\right) dt \quad (28)$$

Questo porta a:

$$\begin{aligned} -\frac{dS(t | x_0)}{dt} &= \int_0^L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2D\lambda_n^2}{L} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{L}x_0\right) e^{-D\lambda_n^2(t-t_0)} dx = \\ &= \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ dispari}}}^{\infty} \frac{2D\lambda_n^2}{L} \frac{2L}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x_0\right) e^{-D\lambda_n^2(t-t_0)} \end{aligned} \quad (29)$$

Da cui si ottiene:

$$\begin{aligned}
 T^{(1)}(x_0) &= - \int_{t_0}^{\infty} t dS(t | x_0) = \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ dispari}}}^{\infty} \frac{D\lambda_n^2}{L} \frac{4L}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x_0\right) \int_{t_0}^{\infty} t e^{-D\lambda_n^2(t-t_0)} dt = \\
 &= \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ dispari}}}^{\infty} \frac{4}{D\lambda_n^2 n\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x_0\right) = \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ dispari}}}^{\infty} \frac{4L^2}{Dn^3\pi^3} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x_0\right)
 \end{aligned} \tag{30}$$

che è una serie di Fourier che converge a un valore ben definito per $T^{(1)}(x_0)$.

Un altro approccio, invece di partire dalla funzione di distribuzione $p(x, t | x_0, t_0)$ e usare la relazione $S(t | x_0) = \int_{\Omega} p(x, t | x_0, t_0) dx$, consiste nel risolvere l'equazione differenziale ordinaria per il MFPT. Infatti è sufficiente integrare nel tempo la quantità

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} S(t | x_0) dt = S(\infty | x_0) - S(0 | x_0) = -1 \tag{31}$$

e sfruttare la definizione di MFPT (9), applicando l'operatore backward $\hat{L}_{FP}^{\dagger}$, ovvero l'aggiunto dell'operatore di Fokker-Planck:

$$\hat{L}_{FP}^{\dagger}(x_0) T^{(1)}(x_0) = -1 \tag{32}$$

Nel caso di un processo diffusivo unidimensionale, l'operatore backward di Fokker-Planck è $\hat{L}_{FP}^{\dagger}(x_0) = D \frac{d^2}{dx_0^2}$, da cui si ottiene l'equazione differenziale ordinaria per il *mean first passage time*:

$$\hat{L}_{x_0}^{\dagger} T^{(1)}(x_0) = -1 \quad \Longleftrightarrow \quad D \frac{d^2 T^{(1)}(x_0)}{dx_0^2} = -1 \tag{33}$$

con vincoli al contorno

$$T^{(1)}(0) = 0, \quad T^{(1)}(L) = 0.$$

La soluzione generale dell'equazione differenziale è data dalla somma della soluzione omogenea e di una particolare:

$$T_h(x_0) = Ax_0 + B \tag{34}$$

$$T_p(x_0) = -\frac{x_0^2}{2D} \tag{35}$$

e la soluzione completa è quindi:

$$T^{(1)}(x_0) = -\frac{x_0^2}{2D} + Ax_0 + B \tag{36}$$

Applicando le condizioni al contorno e sostituendo A e B nella soluzione generale, si ricava il MFPT:

1. $T^{(1)}(0) = 0 \Rightarrow B = 0$
2. $T^{(1)}(L) = 0 \Rightarrow -\frac{L^2}{2D} + AL = 0 \Rightarrow A = \frac{L}{2D}$

$$T^{(1)}(x_0) = \frac{1}{2D} x_0(L - x_0) \tag{37}$$

La serie di Fourier ottenuta in precedenza converge proprio a questa funzione e si fa notare che per $x_0 = \frac{L}{2}$:

$$T^{(1)}(x_0) = \frac{L^2}{8D} \tag{38}$$

2.1.2 Equazione di Smoluchowski

Consideriamo ora una particella browniana soggetta ad un potenziale simmetrico $U(x) = U(-x)$, il quale genera una velocità di deriva

$$v(x) = -\mu U'(x) \quad (39)$$

dove $\mu = \frac{D}{k_B T}$ è la mobilità e D la costante di diffusione. Supponiamo che il potenziale presenti un minimo $U = 0$ in $x = 0$ con $U''(0) > 0$ e due massimi simmetrici $U = E > 0$ in $x = \pm x_M$, con $U''(x_M) < 0$. Si può calcolare il tempo medio di primo passaggio $T^{(1)}(0)$ necessario per raggiungere una delle due barriere in $x = \pm x_M$ e quindi scappare dal pozzo, considerando che la particella parte dall'origine.

Nel limite sovra-smorzato, l'equazione di Fokker-Planck per una particella browniana in un campo esterno $F(x) = -U'(x)$ è data dall'equazione di Smoluchowski:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t | 0, 0) = \frac{D}{k_B T} \frac{\partial}{\partial x} [U'(x) p(x, t | 0, 0)] + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t | 0, 0) \quad (40)$$

Imponendo la condizione iniziale $p(x, 0) = \delta(x)$ e condizioni al bordo assorbenti $p(\pm x_M, t | 0, 0) = 0$ come fatto nella sezione precedente e definendo l'operatore di Fokker-Planck, $\hat{L}_{FP}(x) = D \frac{\partial}{\partial x} \left[e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} \frac{\partial}{\partial x} \left(e^{\frac{U(x)}{k_B T}} \right) \right]$, si può riscrivere l'equazione di Smoluchowski nella forma già presentata:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t | 0, 0) = \hat{L}_{FP}(x) p(x, t | 0, 0) \quad (41)$$

Applicando l'operatore $\hat{L}_{FP}(x)$ ad entrambi i membri della relazione che definisce la funzione $g_0(x | x_0) = \int_0^\infty p(x, t | x_0, 0) dt$, si ottiene

$$\hat{L}_{FP}(x) g_0(x | 0) = \int_0^\infty \hat{L}_{FP}(x) p(x, t | 0, 0) dt = \int_0^\infty \frac{\partial p}{\partial t} dt = -p(x, 0 | 0, 0) = -\delta(x) \quad (42)$$

Utilizzando l'espressione dell'operatore $\hat{L}_{FP}$, si ricavano quindi le espressioni per $g_0(x | 0)$ e per il tempo medio di primo passaggio.

$$g_0(x | 0) = \frac{e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}}{D} \int_{-x_M}^{x_M} e^{\frac{U(y)}{k_B T}} \left[\int_0^y \delta(z) dz \right] dy \quad (43)$$

$$\begin{aligned} T^{(1)}(0) &= \int_{-x_M}^{x_M} g_0(x | 0) dx = 2 \int_0^{x_M} g_0(x | 0) dx = \frac{1}{D} \int_0^{x_M} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} \left[\int_{-x_M}^{x_M} e^{\frac{U(y)}{k_B T}} dy \right] dx = \\ &= \frac{1}{D} \int_0^{x_M} dx e^{\frac{U(x)}{k_B T}} \int_0^x dy e^{-\frac{U(y)}{k_B T}} \end{aligned} \quad (44)$$

dove nell'ultimo passaggio si è integrato per parti e usate le condizioni $U(0) = 0$, $U'(0) = 0$.

- F_c è la forza conservativa calcolata tramite le usuali interazioni interparticellari, date dal tipo di legami impostati
- $F_f = -\frac{m}{\tau_D}v$ è un termine di attrito o smorzamento viscoso proporzionale alla velocità della particella
- $F_r \propto \sqrt{\frac{k_b T m}{dt \tau_D}}$ è una forza dovuta agli atomi di solvente a una determinata temperatura che urtano casualmente la particella

Il timestep dt è impostato a 0.005 per tutte le simulazioni, quindi il "tempo reale" di simulazione è dato dal numero di timesteps moltiplicato per dt .

3.2 Caso 1d e confronto analitico

Nel caso in cui il polimero sia rigido e il raggio dell'anello sia poco maggiore della dimensione trasversale del polimero, in modo da ridurre al minimo le torsioni, il sistema studiato può essere considerato analogo a un punto materiale che diffonde lungo un segmento di lunghezza L con agli estremi condizioni assorbenti. Ci si attenderebbe perciò di ritrovare i risultati analitici relativi al processo di Wiener esposti in sezione [2.1.1].

In tali simulazioni il polimero è reso un corpo rigido ed è mantenuto fisso in un punto dello spazio tramite i comandi LAMMPS `{fix freeze polymer setforce 0.0 0.0 0.0}` e `{velocity polymer set 0.0 0.0 0.0}` e l'anello, con raggio $R=1.1\sigma$, si trova inizialmente a $\frac{L}{2}$.

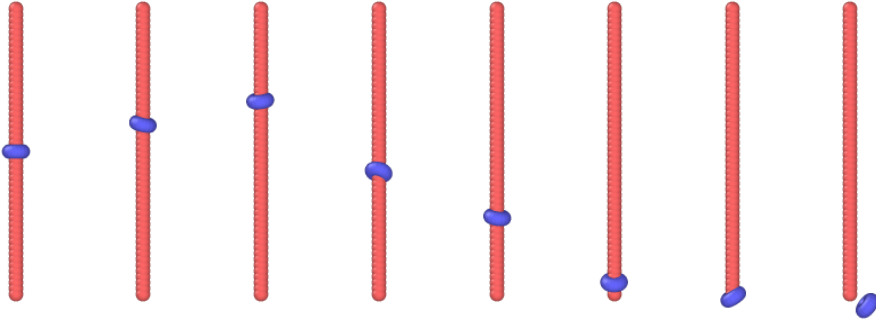


Figura 2: Sistema nella sua configurazione iniziale e sequenza di immagini della traiettoria dell'anello

Vengono realizzate 100 simulazioni al fine di calcolare la curva $S(t)$, funzione a gradino che esprime a ogni istante di tempo la frazione di sistemi con l'anello ancora infilato nel polimero, partendo da 1 (tutti i 100 anelli infilati) e arrivando a 0 (quando sono tutti usciti). Questo viene fatto per 5 lunghezze del polimero ($L=50, L=40, L=30, L=20, L=10$), che si ottengono variando il numero di monomeri del polimero, i quali hanno diametro pari a 1σ . Ciascuna delle funzioni della survival probability presenta un andamento esponenziale decrescente che segue la legge precedentemente esposta (26), da cui tramite fit si può quindi ricavare τ e di conseguenza il coefficiente di diffusione D ($D = \frac{L^2}{\pi^2 \tau}$). Il coefficiente D può anche essere ricavato direttamente dalla media dei tempi di primo passaggio sulle 100 simulazioni utilizzando la (38): $D = \frac{L^2}{8T^{(1)}(x_0, L)}$.

I fit realizzati sono lineari (prendendo il logaritmo di $S(t)$, $\log(S(t)) = -\frac{t}{\tau} + \log A$), e a fianco di essi si riporta la curva della survival probability con in sovrapposizione la curva esponenziale $y = Ae^{-x/\tau}$.

Si sottolinea che l'espressione completa della survival è data da una serie di esponenziali secondo la (25), mentre quella usata è un'approssimazione.

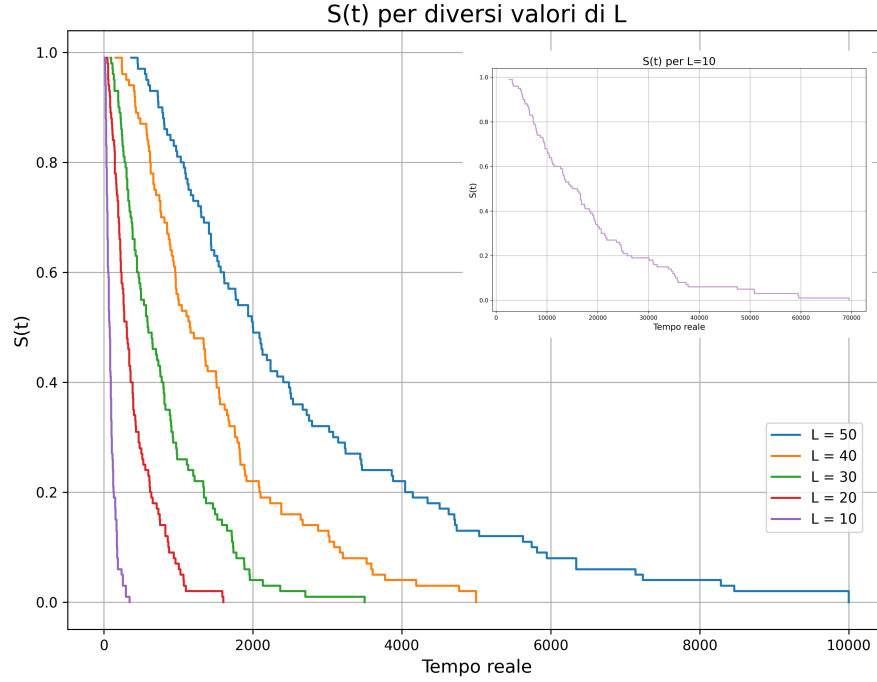
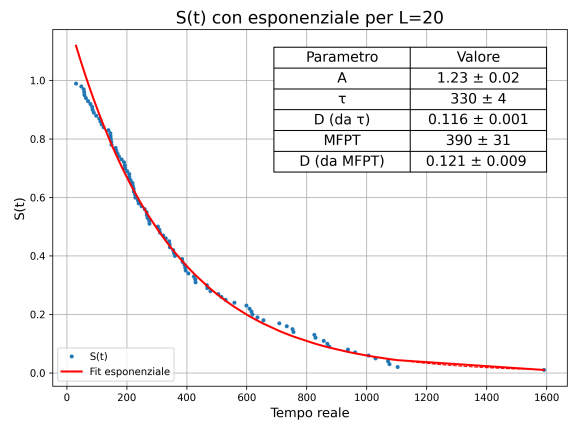
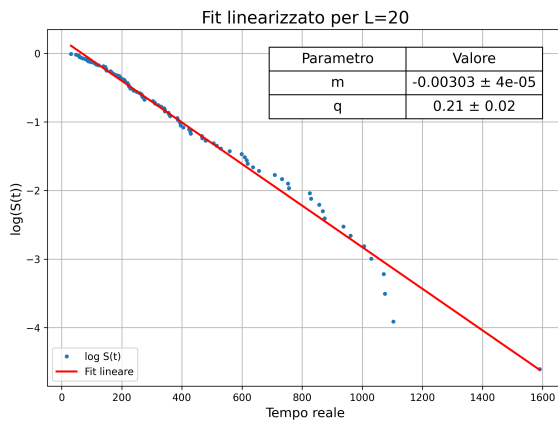
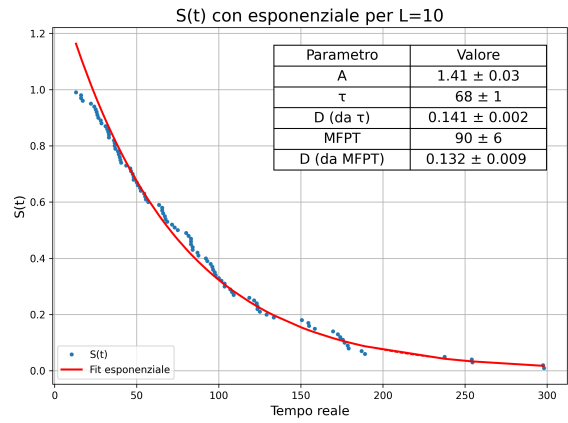
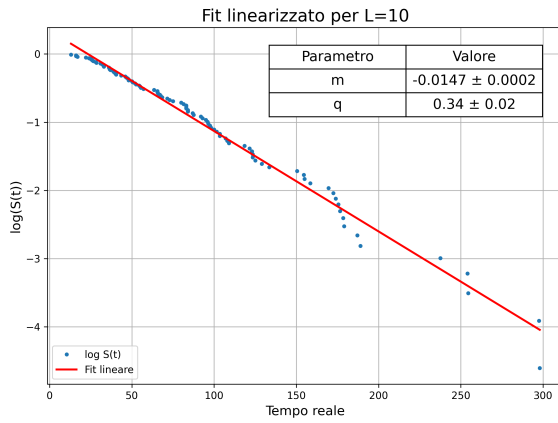


Figura 3: Curve della survival probability ottenute dalle simulazioni al variare della lunghezza del polimero. Per tempo reale si intende il numero di timesteps moltiplicati per dt . Nell'immagine in sovrapposizione è riportata la curva per $L=10$.



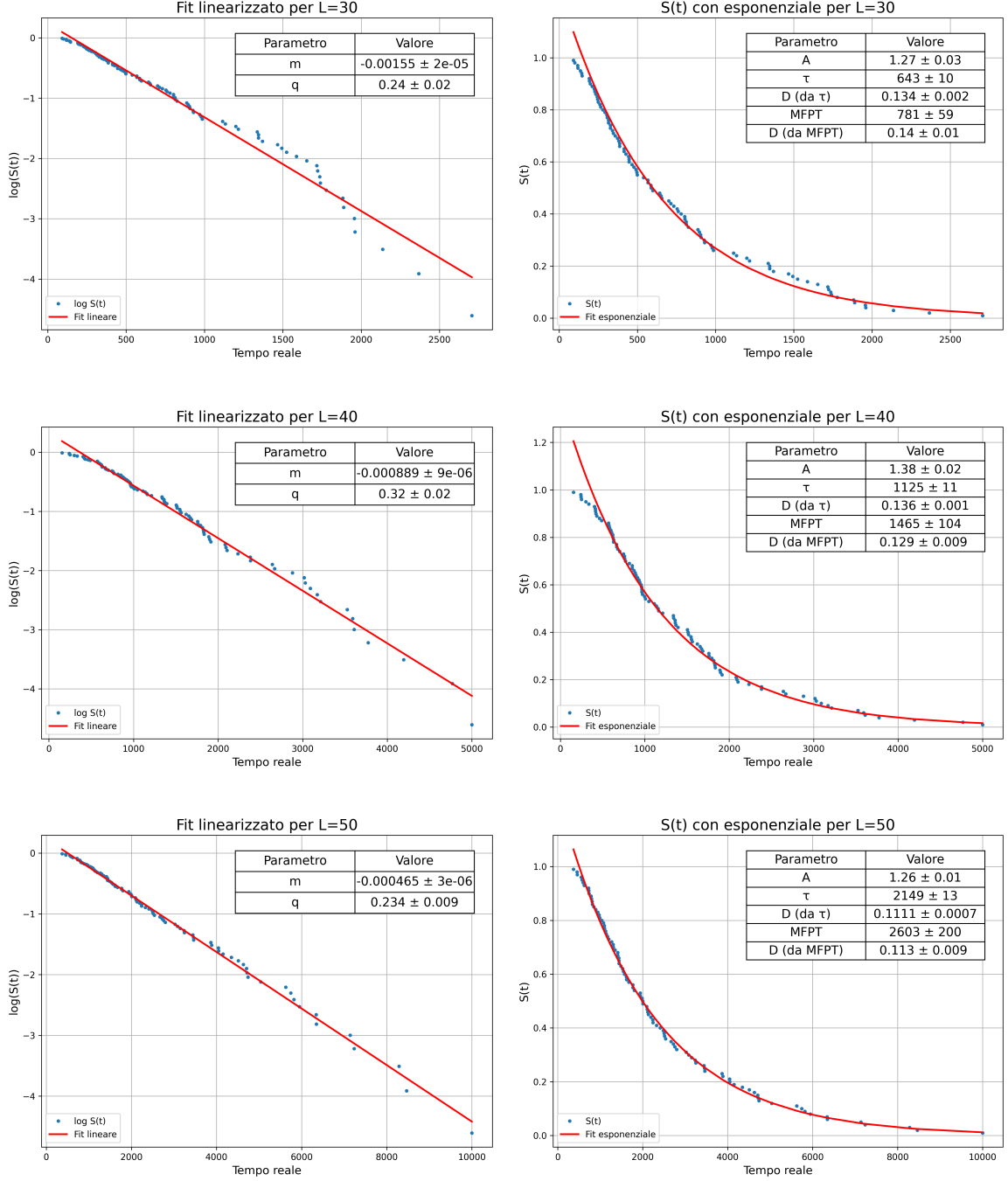


Figura 4: Fit linearizzato e curva esponenziale per 5 diverse lunghezze del polimero. Nelle tabelle sono riportati i parametri ottenuti. Gli errori sui coefficienti della retta si ricavano tramite il modulo python `curve_fit`, quelli dei parametri A , τ e D per propagazione, mentre l'errore sul MFPT è dato dall'errore sulla media.

Si osserva che per tutte e 5 le lunghezze le due stime del coefficiente di diffusione, ottenute rispettivamente dal fit linearizzato della survival probability e dal MFPT, risultano essere compatibili entro gli errori statistici con compatibilità ottima, dove $\lambda = \frac{|D_1 - D_2|}{\sqrt{\sigma_{D_1}^2 + \sigma_{D_2}^2}}$ e la compatibilità è ottima se $\lambda < 1$.

Tuttavia, al variare di L , il valore di D estratto con entrambi i metodi cambia leggermente, benchè non sia evidente alcuna relazione sistematica tra le due grandezze. Le variazioni osservate potrebbero quindi essere spiegate sia da fluttuazioni statistiche dovute al numero relativamente ridotto di simulazioni effettuate (100 per ciascun valore di L), sia dalla non-idealità del sistema, ovvero il fatto

che l'anello non è un punto materiale, ma conserva una libertà rotazionale che verrà successivamente studiata. Approssimando alla prima cifra significativa si ottiene come stima finale di D un valore pari a $D \approx 0.1$.

Si può inoltre osservare che, come atteso, aumentando la lunghezza del polimero cresce anche il *mean first passage time*. Per un processo diffusivo ideale confinato in un intervallo di lunghezza L , la teoria prevede una relazione quadratica (38), da cui segue che, rappresentando il MFPT in funzione di L^2 , ci si aspetta una dipendenza lineare, con coefficiente angolare pari a $\frac{1}{8D}$. La dipendenza lineare è confermata dal grafico sotto riportato, dove il χ^2 ridotto pari a circa 1 suggerisce che il fit è statisticamente coerente con i dati e gli errori sperimentali. Il coefficiente di diffusione conferma i valori precedentemente trovati.

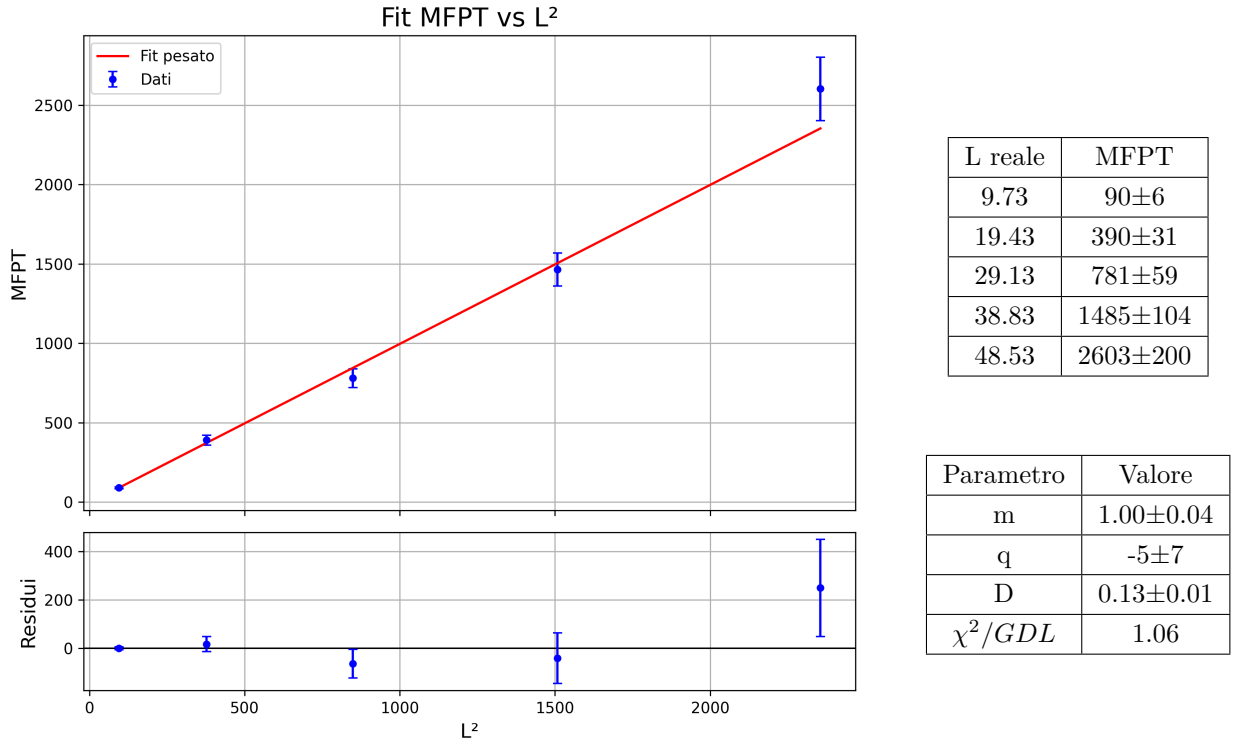


Figura 5: Fit lineare del MFPT in funzione di L^2 realizzato con il metodo dei minimi quadrati e grafico dei residui. Si fa notare che è stata usata la lunghezza reale del polimero, pari a $L = (n_{\text{monomeri}} - 1)b_l + \sigma$ con $b_l = 0.97\sigma$ lunghezza del legame tra monomeri. Sono riportati gli errori sul MFPT e l'intercetta risulta essere compatibile con 0, come atteso dalla teoria. L'errore su D si ricava tramite propagazione.

Un altro modo di ricavare il coefficiente di diffusione dell'anello è computare lo spostamento quadratico medio del centro di massa dell'anello (*mean square displacement* MSD), il quale nel caso unidimensionale segue la legge temporale

$$\langle (R_{cm}(t) - R_{cm}(0))^2 \rangle = 2Dt \quad (48)$$

e si può quindi ricavare D tramite fit lineare. Dato che D non dipende in modo significativo da L , in questo caso il MSD è stato calcolato facendo la media sulle 100 simulazioni del sistema con il polimero lungo $L=300$ monomeri, in modo da poter osservare un tempo di simulazione abbastanza lungo (800000 timesteps) senza che l'anello si sfilasse dal polimero. Negli altri casi, superato il tempo di primo passaggio, l'anello si muove nello spazio tridimensionale e quindi il MSD sarà proporzionale

a $6Dt$. Si osserva che D estratto dal MSD è compatibile con il valore ricavato dal fit lineare ($\lambda=2$, compatibilità buona).

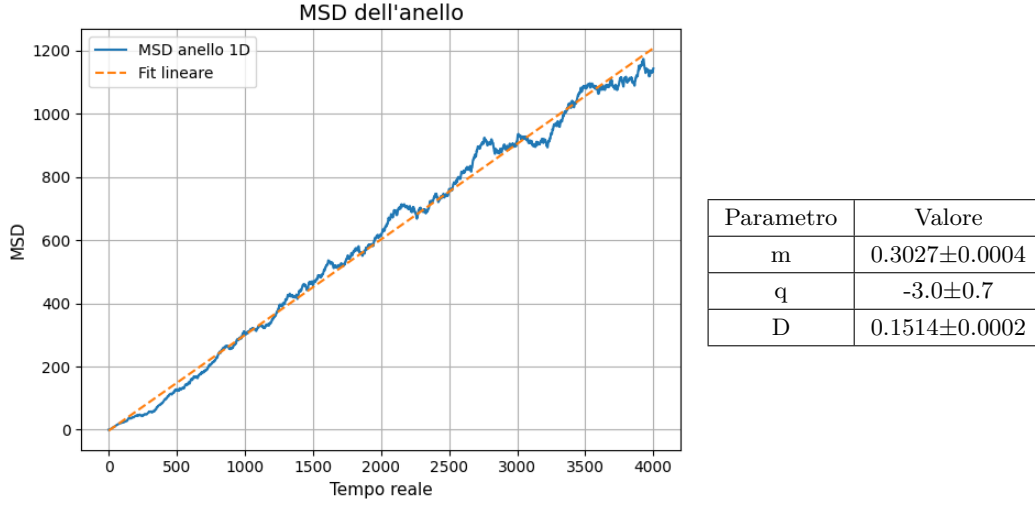


Figura 6: Gli errori sui parametri sono gli errori statistici del fit lineare e non includono le correlazioni temporali della curva MSD; sono quindi una stima inferiore dell'incertezza complessiva e questo vale per ogni grafico MSD riportato. σ_D si ricava per propagazione.

Infine, è interessante osservare quanto buona è effettivamente l'approssimazione dell'anello a punto materiale, computando l'andamento temporale del modulo dell'angolo tra la normale al piano dell'anello e l'asse del polimero. Nel caso ideale, quando l'anello è infilato nel polimero, ci si aspetterebbe un grafico con $\theta = 0$ costante, mentre si osserva un andamento oscillatorio con un angolo massimo di circa 0.5 radianti.

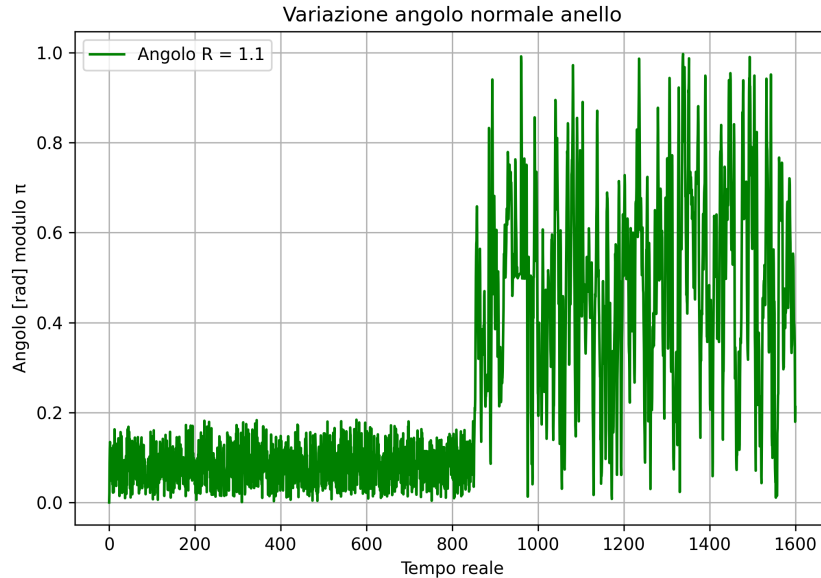
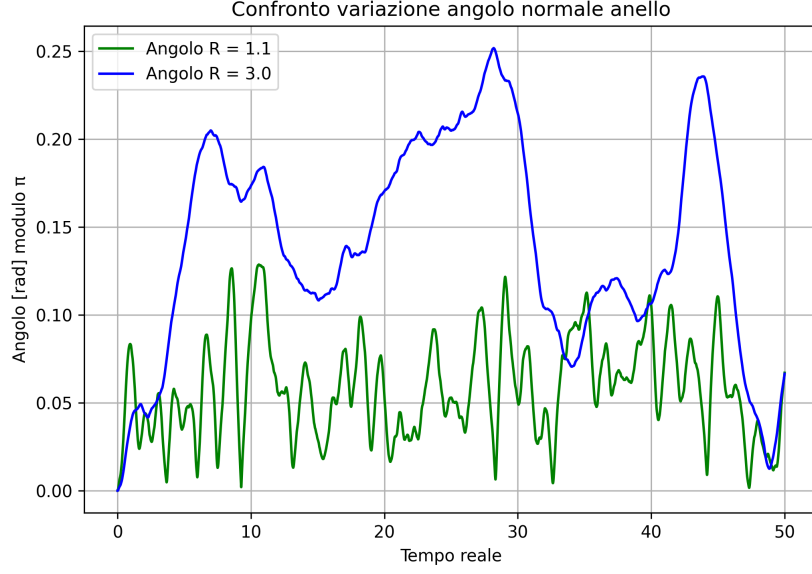
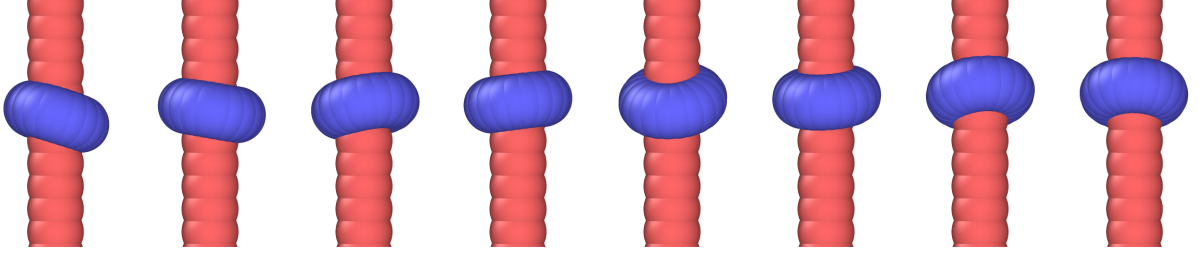
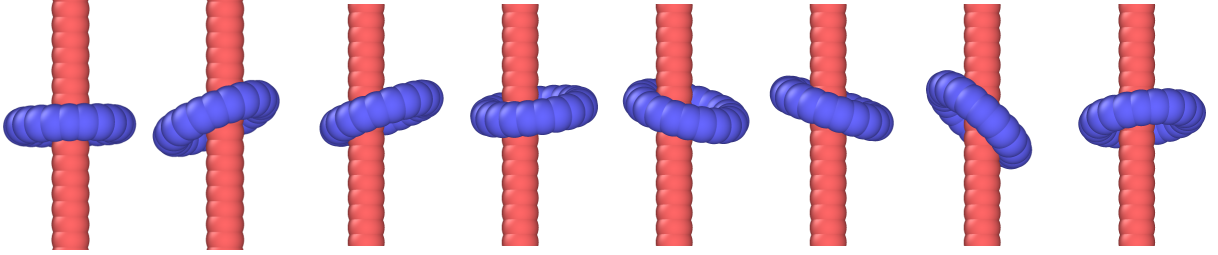
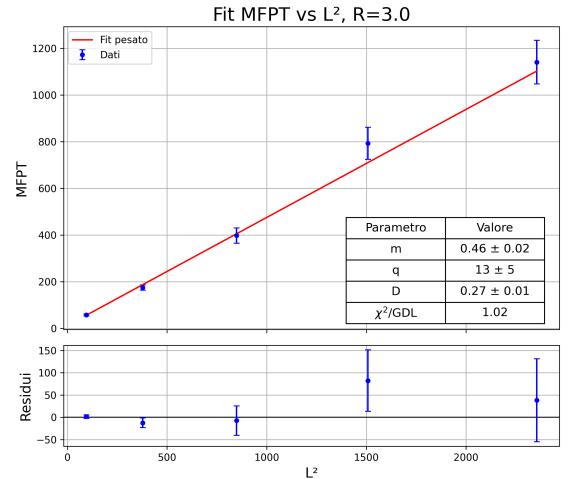


Figura 7: Andamento temporale dell'angolo per una simulazione con $L=50$ e $R=1.1$. L'angolo è riportato diviso per π . Si può notare il momento esatto in cui l'anello si sfilava dal polimero e diventa libero di ruotare e l'angolo θ raggiunge i valori massimi di π (1 nel grafico).

Se si aumenta il raggio dell'anello a $R=3.0$, le fluttuazioni sono notevolmente più significative, come si può notare dal grafico di confronto di seguito presentato.


 Figura 8: Confronto tra i casi con $R=3.0$ e $R=1.1$ dei primi 10000 timesteps della simulazione sopra analizzata

 Figura 9: Torsioni dell'anello con $R=1.1$

 Figura 10: Torsioni dell'anello con $R=3.0$

Andando a studiare con maggiore precisione il sistema nel caso in cui l'anello presenti raggio $R=3.0$, assumendo che il sistema sia ideale e rispetti quindi i risultati analitici esposti, si trova che $D = (0.27 \pm 0.01)$. Sebbene il MFPT mantenga una dipendenza quadratica dalla lunghezza del polimero, in questo caso il coefficiente di diffusione estratto dal MFPT non risulta compatibile da quello ottenuto dal MSD, che vale $D = (0.3298 \pm 0.0005)$. Ciò indica che per $R=3.0$ il grado di libertà rotazionale dell'anello influenza la dinamica di primo passaggio e l'approssimazione a particella puntiforme non è più quantitativamente valida.


 Figura 11: Fit lineare e grafico dei residui, $R=3.0$

Considerando invece il nostro sistema per $R=1.1$, esso si può con buona approssimazione ricondurre ad un processo diffusivo monodimensionale lungo l'asse del polimero, nonostante l'analisi delle torsioni mostri che la dinamica reale dell'anello si discosta comunque dal caso ideale. L'anello non si muove come un punto materiale vincolato rigidamente a diffondere lungo una linea, ma conserva un grado di libertà aggiuntivo. Per distinguere con maggiore chiarezza questi effetti fisici reali di non-idealità (ben visibili per $R=3.0$) dalle fluttuazioni statistiche si potrebbe ampliare il numero di simulazioni.

3.3 Survival probability al variare della rigidità del polimero

Successivamente è stata studiata la funzione della survival probability togliendo il comando di rigidità al polimero e utilizzando il potenziale armonico sugli angoli regolato dal valore della costante di bending k_{bend} , dove a costanti più alte corrisponde una maggior rigidità del polimero. Il sistema è stato studiato per 5 valori di k_{bend} : 0, 5, 10, 50 e 100, mantenendo il numero di monomeri pari a 50 e impostando un raggio dell'anello pari a $R=3.0$.

Nonostante il numero di monomeri sia lo stesso, a diversi valori della costante k_{bend} corrispondono diversi valori della estensione spaziale media del polimero. Per trovare tale grandezza è stata calcolata la distanza end-to-end del polimero, ovvero la distanza dal primo monomero all'ultimo

$$|Ree(t)| = |r_N(t) - r_1(t)| \quad (49)$$

che, partendo dalla configurazione iniziale dove tutti gli angoli tra monomeri del polimero sono 180° , si rilassa a un valore costante. Inizialmente quindi sono state effettuate 100 simulazioni del solo polimero sottoposto alla dinamica di Langevin, ancorato in un punto dello spazio tramite il monomero centrale. Questo è stato fatto per ogni valore di k_{bend} ed è poi stata calcolata la media di $|Ree(t)|$ su tutte le simulazioni, da cui si può ricavare il tempo di rilassamento.

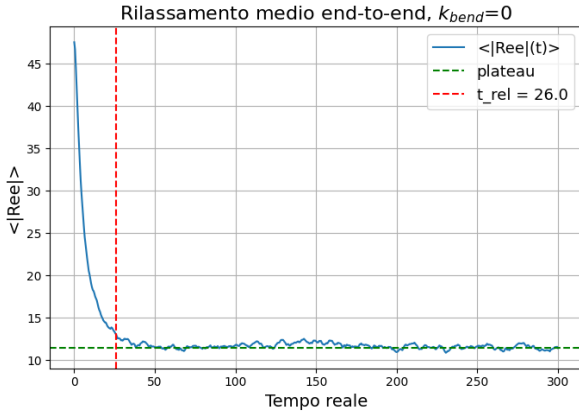


Figura 12: $|Ree(t)|$ per $k_{bend}=0$. Si nota chiaramente il raggiungimento di un valore circa costante.

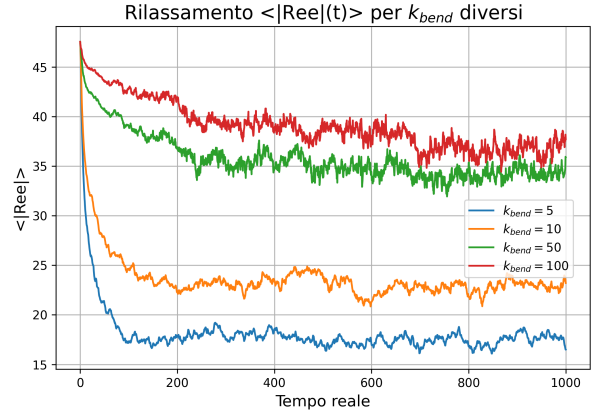


Figura 13: Rilassamento medio end-to-end per gli altri valori della costante elastica.

Da questi grafici si può notare che per valori elevati della rigidità del polimero, in particolare $k_{bend} = 50$ e $k_{bend} = 100$, il polimero presenta tempi di rilassamento decisamente maggiori rispetto ai casi più flessibili. Inoltre la dinamica del polimero rigido mostra fluttuazioni lente e di grande ampiezza; infatti i suoi movimenti non sono piccoli aggiustamenti locali che coinvolgono uno o due

monomeri, ma oscillazioni di interi tratti della catena. Questi moti collettivi richiedono tempi molto lunghi per dissiparsi e, anche facendo 100 simulazioni, la media non riesce a livellarli del tutto. È per questo che, anche allungando la simulazione, la curva della distanza end-to-end rimane più rumorosa e più difficile da far convergere.

Una volta ottenuta la lunghezza a riposo per i vari valori della costante del potenziale armonico, sono state effettuate le 100 simulazioni per ogni valore di k_{bend} in modo da trovare il *mean first passage time* e la curva della survival probability. La configurazione iniziale è data dal polimero lineare con l'anello infilato a metà lunghezza, come avveniva per il caso studiato in sezione [3.2]. L'anello viene mantenuto fisso rispetto al monomero centrale del polimero grazie a 4 legami armonici con costante elastica molto elevata (che simulano delle sbarrette rigide) e viene lasciato libero di muoversi assieme al polimero solo una volta raggiunto il tempo di rilassamento.

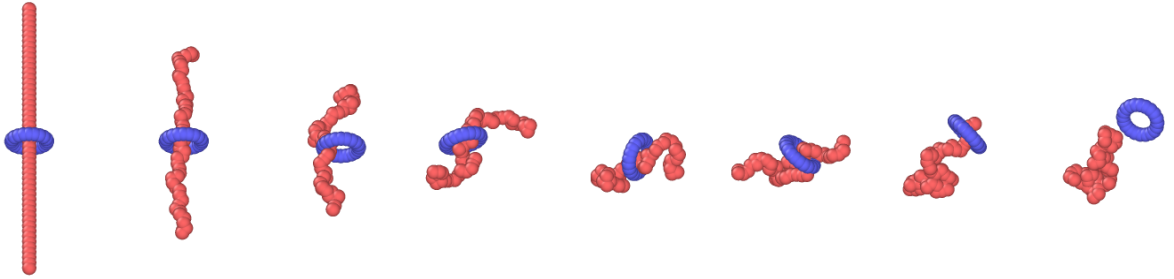


Figura 14: Sequenza della traiettoria del sistema per $k_{bend}=0$. La configurazione iniziale è con tutti gli angoli tra monomeri a 180° e l'anello a metà lunghezza.

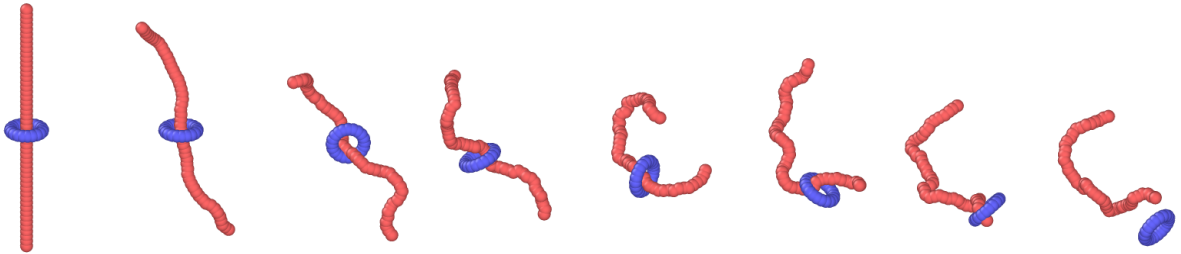


Figura 15: Sequenza della traiettoria del sistema per $k_{bend}=10$

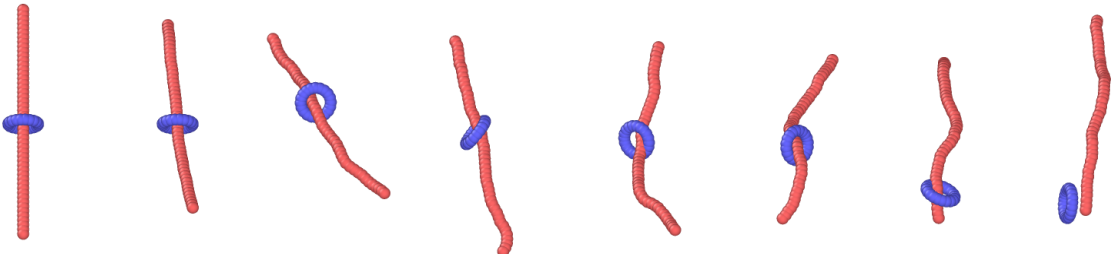


Figura 16: Sequenza della traiettoria del sistema per $k_{bend}=100$

Si riportano la curva della survival probability ottenuta, dove il tempo $t=0$ corrisponde a quando l'anello viene lasciato libero di muoversi, e il grafico del MFPT in funzione del valore di k_{bend} con alcuni fit.

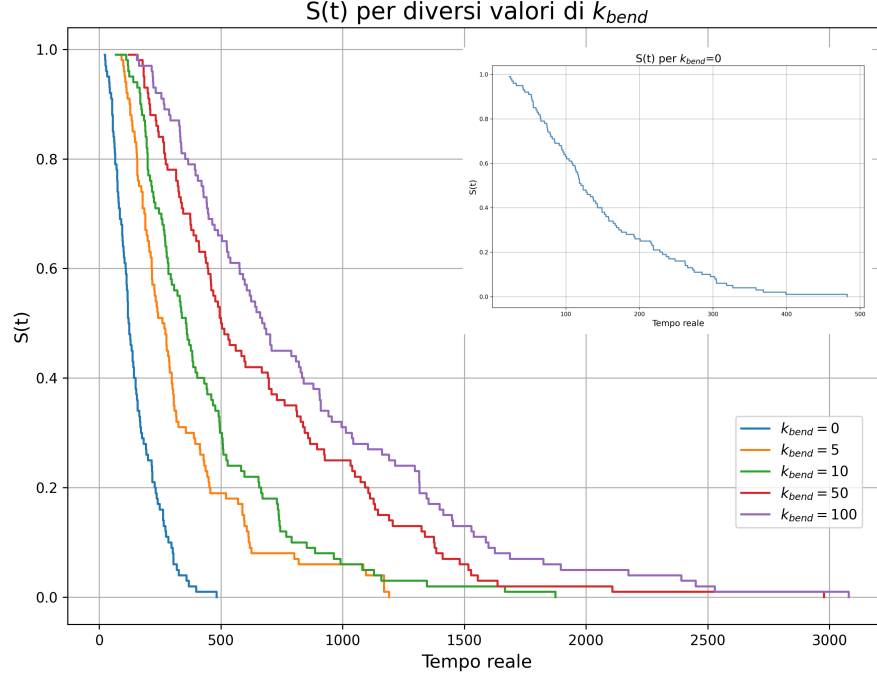


Figura 17: Curve della survival probability per i vari valori di k_{bend} . Nell'immagine in sovrapposizione è riportata la curva con $k_{bend}=0$.

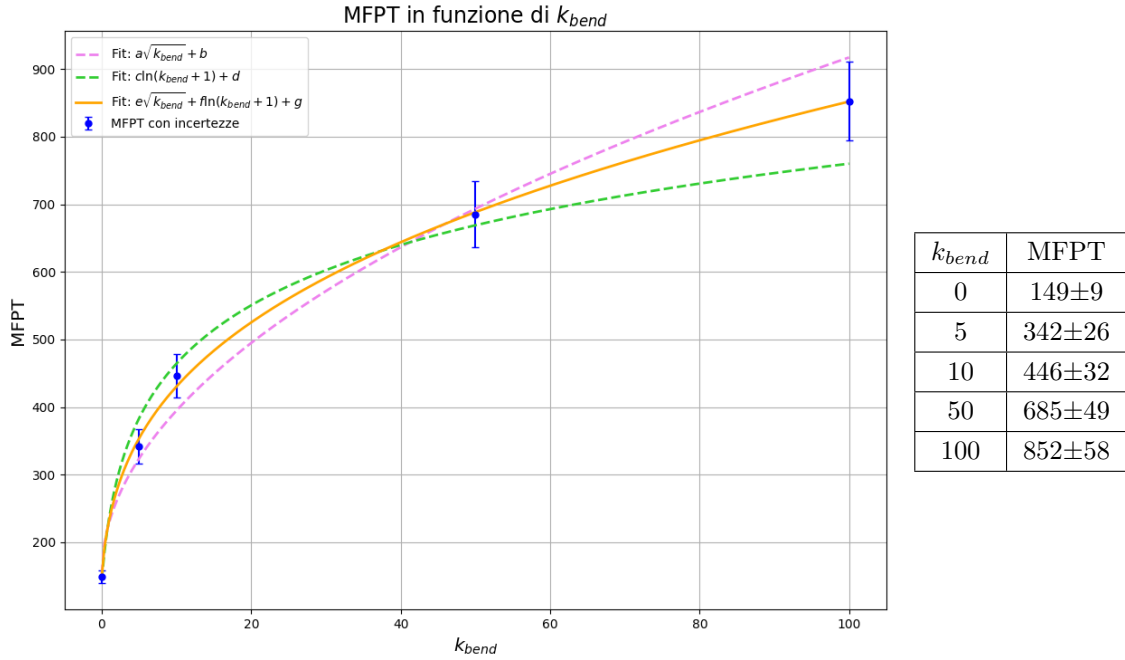


Figura 18: Grafico del tempo medio di primo passaggio in funzione della costante di bending per $R=3.0$ a parità di lunghezza del polimero $L=50$ e tentativi di fit. I valori del *mean first passage time* sono riportati con gli errori associati, dati dall'errore sulla media.

L'osservazione principale è che il MFPT aumenta con la rigidità del polimero; una possibile interpretazione è che il polimero rigido fluttua meno, quindi fornisce meno movimenti trasversali che aiutano l'anello ad avanzare. Un polimero flessibile invece presenta fluttuazioni maggiori che rendono più facile trovare configurazioni favorevoli allo sfilamento. Sono stati realizzati anche dei tentativi di fit con funzioni elementari come la radice quadrata o il logaritmo naturale e la loro combinazione,

al fine di individuare una dipendenza funzionale semplice del MFPT dalla rigidità del polimero. I fit basati su singole funzioni riescono a descrivere solo porzioni limitate dell'intervallo di rigidità esplorato, riflettendo la presenza di diversi meccanismi dinamici. Al contrario, la combinazione $e\sqrt{k_{bend}} + f\ln(k_{bend} + 1) + g$ sembra riflettere bene l'andamento dei dati; ciò è anche confermato dal valore del χ^2 normalizzato, pari a 0.23 per questo fit e superiore a 1 per gli altri.

Si sottolinea che nel caso di $k_{bend} = 0$, per via della grande flessibilità del polimero che lo porta a ripiegarsi su sè stesso, possono presentarsi effetti di *double-threading*, nei quali all'interno dell'anello possono scorrere due monomeri contemporaneamente. Si possono formare quindi delle asole che accorciano la lunghezza efficace di $L=50$ che deve percorrere l'anello. Questi effetti osservati sono però rari e non sembrano dominare la statistica del MFPT, sebbene non sia stata effettuata una quantificazione separata del loro contributo.

Per comprendere meglio la dinamica del sistema sono inoltre state computate alcune quantità dinamiche aggiuntive, come lo spostamento quadratico medio del centro di massa del polimero. Esso segue la legge temporale già precedentemente presentata $\langle R_{cm}(t) - R_{cm}(0) \rangle^2 = 6D_{cm}t$, consentendo l'estrazione del coefficiente di diffusione del polimero tramite fit lineare, di cui si riporta un grafico d'esempio per $k_{bend} = 0$.

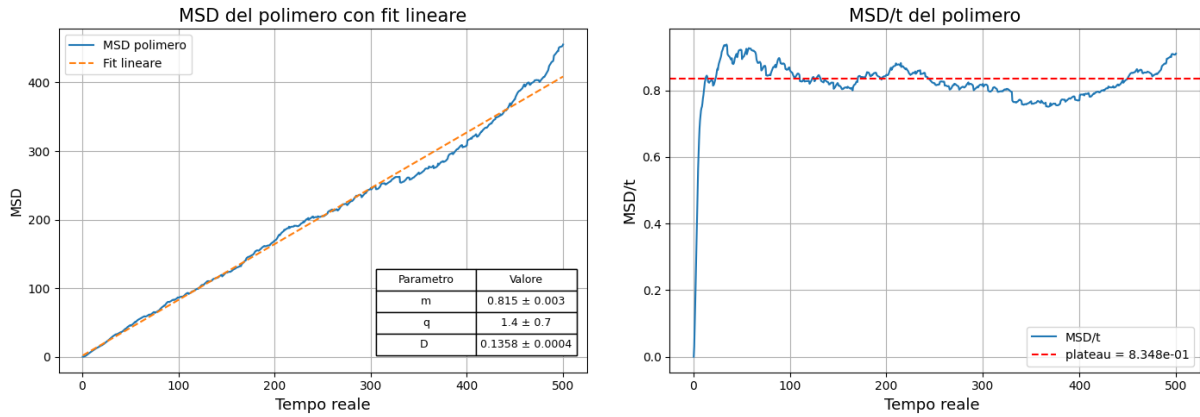


Figura 19: MSD del polimero analizzata per le traiettorie con $k_{bend} = 0$ e grafico di MSD/t , con t tempo reale. Non viene riportata la fase transitoria iniziale. Si ricorda quanto detto sulle incertezze del MSD in Figura 6.

Analizzando anche le simulazioni per gli altri valori di k_{bend} , si ricava che il coefficiente di diffusione del centro di massa del polimero risulta pressoché indipendente dalla costante di bending, con valori di $D_{CM} \approx 0.1$ per tutte le rigidità considerate. Questo indica che la flessibilità influisce principalmente sulla dinamica interna e sui tempi di sfilamento dell'anello, mentre la diffusione traslazionale del polimero è dominata dal bilancio tra tempo di damping e rumore termico descritto dall'equazione di Langevin.

Oltre alla mobilità del polimero, è interessante studiare la mobilità dell'anello, in modo analogo a quanto discusso nella sezione [3.2]. In questo caso il moto del centro di massa dell'anello viene proiettato lungo l'asse definito dai due monomeri più vicini all'anello, così da ottenere un MSD efficace lungo il polimero. Idealmente, sarebbe più naturale studiare questa quantità per la stessa lunghezza del polimero utilizzata nel resto delle analisi, ovvero $L=50$; tuttavia per questo valore di lunghezza l'anello tende a sfilarsi rapidamente e la finestra temporale utilizzabile per l'analisi

è troppo breve per estrarre una stima solida del coefficiente di diffusione. Infatti lo studio dello spostamento del centro di massa fornisce informazioni su quanto l'anello diffonda lungo il vincolo topologico; quindi, per definizione, ha senso computarlo solo quando l'anello è infilato. Per tale ragione si è scelto di utilizzare una lunghezza maggiore, ovvero $L=100$, che comporta dei valori più elevati di tempi di primo passaggio e permette di analizzare un numero sufficiente di timesteps; in questo modo il coefficiente di diffusione efficace (D_{eff}) può essere stimato con buona accuratezza tramite fit lineare della relazione (48).

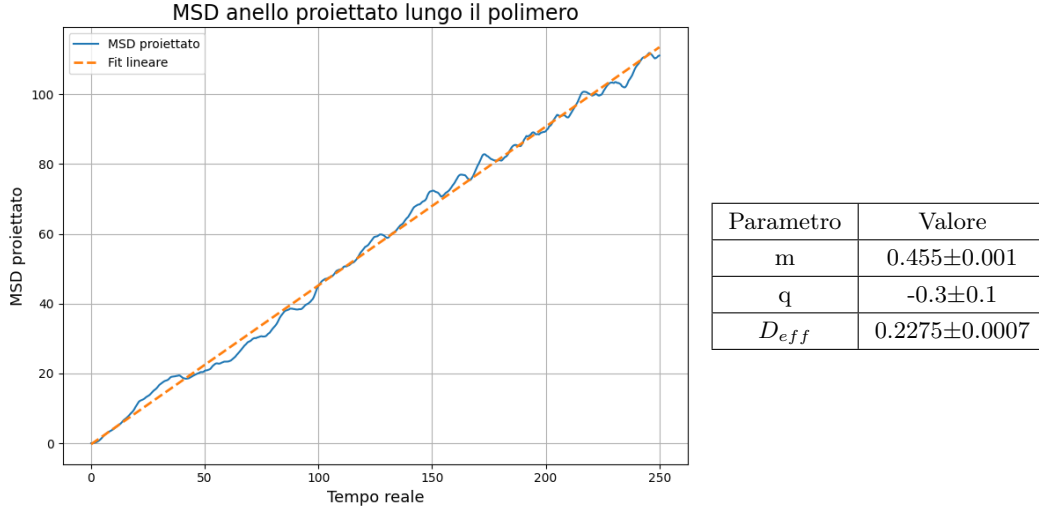


Figura 20: MSD per $k_{bend}=10$, $L=100$

Da fit lineari analoghi vengono estratti i 5 valori del coefficiente di diffusione efficace per ogni valore della costante di bending.

Realizzando le stesse analisi anche per $L=150$ e $L=200$, è stata osservata una lieve dipendenza dei valori estratti di D_{eff} da L , ma l'andamento dei coefficienti in funzione di k_{bend} mostra un andamento simile: l'uso di $L=100$ al posto di $L=50$, motivato esclusivamente da esigenze numeriche, quindi non influisce sull'interpretazione qualitativa dei risultati, che mira a comprendere la dipendenza del coefficiente di diffusione efficace dell'anello dalla costante di bending. Nel caso di $L=100$ si ottiene il seguente grafico; a fianco di esso è riportato il confronto tra i valori ottenuti del MFPT e quelli attesi se si fosse usata l'approssimazione a caso 1d (38).

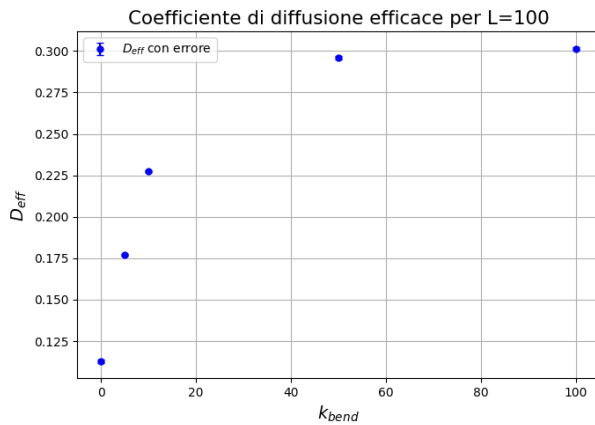


Figura 21: D_{eff} in funzione di k_{bend} ; sono presenti le barre d'errore ma sono più piccole dei punti

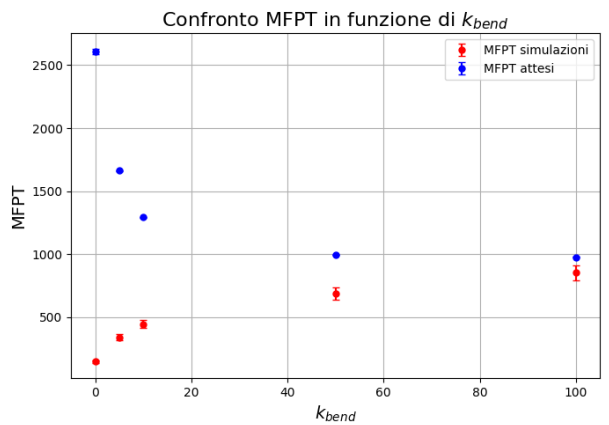


Figura 22: Confronto tra il MFPT atteso usando l'approssimazione 1d e quello ricavato dalle simulazioni

Si nota quindi, similmente a quanto accadeva per il MFPT, una crescita del coefficiente di diffusione in funzione di k_{bend} , che sembra poi saturare verso un limite asintotico nel regime rigido. Questo comportamento può sembrare controintuitivo, perché una diffusione più efficiente lungo il polimero non si traduce in un tempo di primo passaggio più breve, al contrario di quanto accadeva nel caso 1d dove, a parità di lunghezza, il coefficiente di diffusione e il MFPT sono inversamente proporzionali e l'andamento dovrebbe essere quello riportato in blu in Figura 22. La ragione è che D_{eff} descrive la dinamica locale dell'anello mentre è infilato, cioè quanto rapidamente il suo centro di massa si sposta lungo il vincolo topologico, mentre il processo di sfilamento è controllato da meccanismi diversi: dipende dalla geometria globale del polimero e dalla frequenza delle fluttuazioni che creano configurazioni favorevoli allo sfilamento. I dati suggeriscono che quando il polimero è più rigido l'anello diffonde più facilmente lungo di esso, producendo un valore di D_{eff} maggiore. Tuttavia, la rigidità riduce le fluttuazioni trasversali del polimero che facilitano l'uscita e così le configurazioni che permettono lo sfilamento diventano più rare e il tempo di primo passaggio aumenta.

3.3.1 Potenziale efficace $U(x)$

Le osservazioni della sezione precedente suggeriscono che una descrizione mediante una coordinata unidimensionale soggetta a un potenziale efficace potrebbe essere accurata; in particolare si può ipotizzare un riferimento all'equazione di Smolouchowski analizzata in sezione [2.1.2]: tale equazione per una particella browniana in un potenziale simmetrico con minimo al centro e massimi agli estremi mostra che il tempo medio di primo passaggio dipende dal coefficiente di diffusione D , ma è anche fortemente modulato dalla presenza di barriere energetiche: $T^{(1)}(x_0) = \frac{1}{D} \int_{x_0}^{x_M} dx e^{\frac{U(x)}{k_B T}} \int_{x_0}^x dy e^{-\frac{U(y)}{k_B T}}$. Nonostante l'anello con $R=3.0$ possieda dei gradi di libertà interni per cui è scorretta l'approssimazione a punto materiale, come già osservato dall'analisi delle torsioni per il caso 1d, lo studio della sua dinamica proiettata lungo il polimero rende possibile ricondursi a una sola coordinata, come richiesto dalla teoria.

Per verificare l'ipotesi sono quindi state realizzate altre simulazioni, al fine di controllare se la forma del potenziale $U(x)$ è quella richiesta dall'equazione di Smolouchowski. Per il polimero è stata impostata la lunghezza $L=50$ e costante di bending $k_{bend}=0$ e ai suoi estremi sono state posizionate delle barriere, in modo da poter raggiungere una condizione stazionaria senza che l'anello si sfilasse.

L'anello è stato fatto partire da 5 diverse posizioni iniziali: $x_0 = \frac{L}{6}, \frac{L}{3}, \frac{L}{2}, \frac{2}{3}L, \frac{5}{6}L$ e, oltre alla fase transitoria iniziale, sono stati scartati anche i primi 10000 timesteps dei 1000000 di ogni simulazione, in modo che l'anello non conservasse memoria della posizione di partenza. Per ogni timestep è stato selezionato il monomero più vicino all'anello ed è stato costruito un istogramma sommando tutti i conteggi delle simulazioni, il quale rispecchia la probabilità dell'anello di trovarsi in una determinata posizione. L'istogramma è stato costruito cambiando la statistica per verificare la sua robustezza, prendendo un timestep ogni 50, poi ogni 500 e infine ogni 2000.

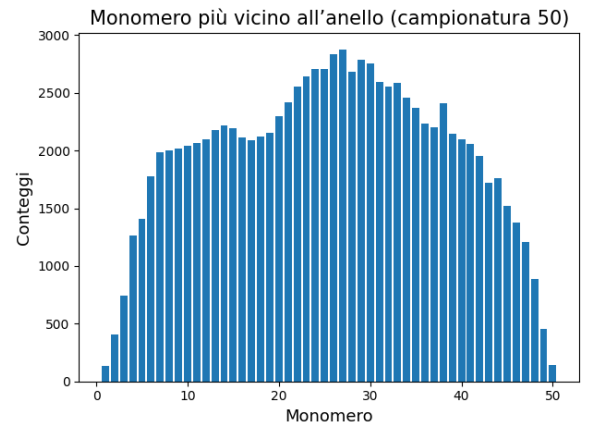


Figura 23: Istogramma delle posizioni dell'anello, ogni bin corrisponde a un monomero. Campionatura ogni 50 timesteps.

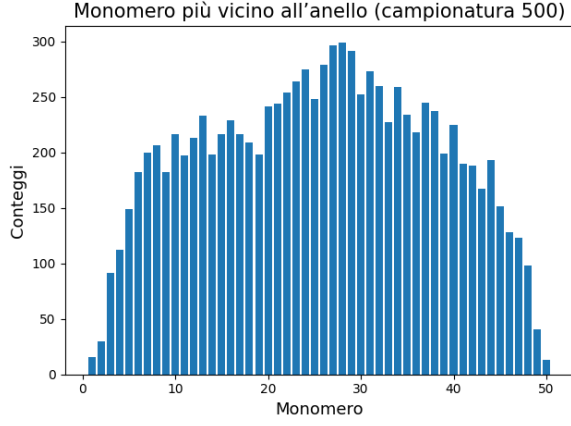


Figura 24: Campionatura ogni 500 timesteps

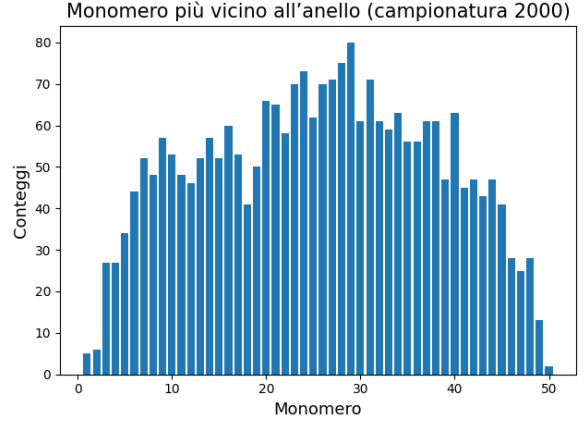


Figura 25: Campionatura ogni 2000 timesteps

Dagli istogrammi si nota una forma a campana, con una probabilità maggiore nelle regioni centrali e minore agli estremi. Questo comportamento indica che la dinamica dell'anello non è uniforme lungo la catena, ma è influenzata da un potenziale efficace che presenta un minimo al centro e massimi ai bordi. Per andare a graficare questo potenziale, si può calcolare

$$U(x) = -k_B T \ln P(x) \quad (50)$$

dove la probabilità discreta $P(x)$ è data da $\frac{N(x)}{N_{tot}}$. Si ottiene così:

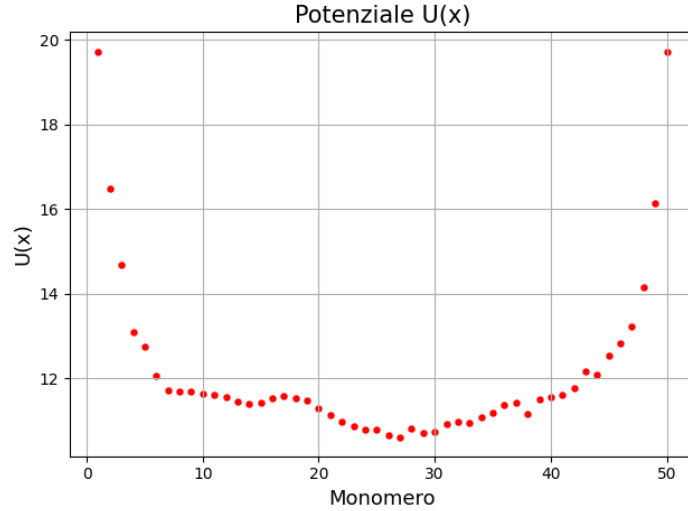


Figura 26: Grafico del potenziale dalla Figura 23. Si ricorda che T è impostata a 3.0 in unità LJ.

Al contrario, ripetendo le simulazioni con le barriere agli estremi del polimero per il caso di polimero rigido e anello con $R=1.1$, si osserva che questa tendenza non è più visibile: l'istogramma non mostra preferenze spaziali evidenti. Questo sistema è infatti ben descritto dall'equazione di Fokker-Planck con solo termine diffusivo (22), caso particolare dell'equazione di Smoluchowski con $U'(x)$ pari a zero.

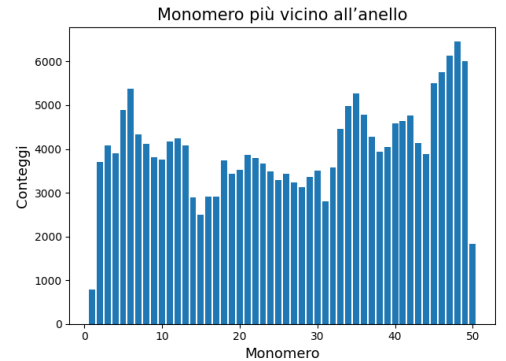


Figura 27: Istogramma caso 1d

Il confronto tra i due casi porta alla conclusione che il sistema composto dall'anello infilato nel polimero semiflessibile può essere descritto da un potenziale efficace che riflette la geometria e i vincoli del polimero. Tale potenziale $U(x)$ non è imposto dall'esterno, ma nasce dall'interazione tra la struttura del polimero e i gradi di libertà dell'anello, i quali contribuiscono a generare un profilo di energia libera efficace che favorisce le regioni centrali rispetto agli estremi.

4 Conclusioni

Il lavoro svolto in questo elaborato si è concentrato sullo studio di un sistema composto da un anello rigido infilato in un polimero semiflessibile, sottoposto a rumore termico. Si è mostrato che tale sistema segue la dinamica di un processo di Wiener lungo un segmento se il polimero è fisso e rigido e l'anello ha raggio poco più grande della dimensione trasversale del polimero, in modo che le torsioni siano limitate. In questo caso il tempo medio di primo passaggio con cui l'anello si sfilava dal polimero è direttamente proporzionale al quadrato della lunghezza di quest'ultimo, come atteso dalla teoria. Con diverse analisi è stato ricavato il coefficiente di diffusione dell'anello, risultando pari a $D \approx 0.1$.

Nel caso di raggio maggiore e polimero flessibile invece il *mean first passage time* aumenta monotonicamente con l'aumentare della costante di bending. Alcune funzioni semplici, come la combinazione di un logaritmo e una radice quadrata, forniscono un fit soddisfacente dei dati; tuttavia, il numero limitato di valori di rigidità disponibili non consente di identificare una legge funzionale definitiva. Anche il coefficiente di diffusione del centro di massa dell'anello subisce una crescita in funzione di k_{bend} , rendendo possibile la spiegazione di quanto osservato riguardo il MFPT solo tramite l'introduzione di un potenziale efficace, che è stato verificato avere la forma richiesta dall'equazione di Smoluchowski. Infatti la complessità tridimensionale del sistema, data dalla possibilità di ripiegamento del polimero e dalle torsioni dell'anello, incide sul tempo medio di primo passaggio.

Bibliografia

- [1] Thomas G. Mason and David A. Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Physical Review Letters*, 74(7):1250–1253, 1995.
- [2] Enzo Orlandini. Research proposal: [topological micro-rheology].
- [3] Irina Bruck and Mike O’Donnell. The ring-type polymerase sliding clamp family. *Genome Biology*, 2(1):reviews3001.1, 2001.
- [4] Sabrina Jenni and Stephen C. Harrison. Structure of the dash/dam1 complex shows its role at the yeast kinetochore-microtubule interface. *Science*, 360(6389):552–558, 2018.
- [5] M. Ganji, I. A. Shaltiel, S. Bisht, E. Kim, A. Kalichava, C. H. Haering, and C. Dekker. Real-time imaging of dna loop extrusion by condensin. *Science*, 360(6384):102–105, 2018.
- [6] Wikipedia contributors. Dna clamp image.
- [7] Enzo Orlandini. Lecture notes on first passage time. Course notes, Università di Padova.
- [8] Sandia National Laboratories. *LAMMPS Users Manual*, 2024.
- [9] Masao Doi. *Soft Matter Physics*. Oxford University Press, 2013.
- [10] N. G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland, 3rd edition, 1992.
- [11] Sidney Redner. A first look at first-passage processes. *Santa Fe Institute Working Papers*, 2023.