



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”
Corso di Laurea Triennale in Fisica

Tesi di Laurea

**Modellizzazione di polimeri semi-flessibili e
ripartizione dell’energia in condizioni di non-equilibrio**

Relatore:
Prof. Fulvio Baldovin

Laureando:
Riccardo Sanson
Matr. 1103480

Anno Accademico 2016–2017

Abstract

Le recenti tecniche di manipolazione di singole molecole polimeriche, ad esempio attraverso l'uso di "optical tweezers", aprono nuove prospettive alla modellazione teorica in Meccanica Statistica, in contesti dove aspetti di non-equilibrio possono essere direttamente testati sperimentalmente.

Dopo aver introdotto un modello "coarse grained" di polimero debolmente flessibile denominato "weakly bending rod", in questa tesi si studia una condizione di non-equilibrio determinata dal gradiente termico imposto da bagni termici locali.

Considerando condizioni al contorno incernierate per entrambi gli estremi del polimero, viene determinato analiticamente come l'energia si distribuisca tra i diversi modi normali della catena polimerica. Sorprendentemente si scopre che, a seconda del profilo di temperatura imposto, è possibile ottenere violazioni dell'equipartizione dell'energia sia a grandi che a piccole lunghezze d'onda.

Indice

Introduzione	1
1 Concetti fondamentali	3
1.1 Proprietà generali dei polimeri	3
1.2 Teorema di equipartizione dell'energia	5
1.3 Equazione di Langevin	5
2 Modelli di Polimeri Semi-flessibili	9
2.1 Modello Worm-like Chain	9
2.2 Modello Weakly Bending Rod	11
3 Studio delle Oscillazioni Trasversali	13
3.1 Studio delle condizioni al contorno	13
3.2 Soluzione per sistema isolato	15
3.3 Discretizzazione del sistema	16
3.3.1 Metodo delle differenze finite	16
3.3.2 Espressione e Diagonalizzazione di B	17
3.4 Ripartizione dell'energia	18
Conclusioni	23
A Diagonalizzazione di B	25
Bibliografia	29

Introduzione

I polimeri sono lunghe molecole unidimensionali che consistono nella ripetizione di una o poche unità (i monomeri) legati insieme da legami covalenti. Ciò che distingue queste molecole da tutte le altre è l'alto numero di monomeri, tipicamente $\sim 10^2 - 10^4$ [1]. I polimeri costituiscono molti dei materiali che ci circondano: prodotti artificiali come la plastica, la gomma sintetica e il nylon, o naturali come molte macromolecole tipiche dei sistemi viventi, ad esempio il DNA e le proteine. Lo studio dei polimeri ricade nell'ambito della meccanica statistica in quanto le fluttuazioni termiche hanno un ruolo importante nel modificare continuamente la forma del polimero e modellizzare il loro effetto richiede l'uso di metodi statistici, mentre un approccio deterministico è impossibilitato dall'elevato numero di particelle di cui tenere conto. Negli ultimi anni molti sviluppi sono stati effettuati nello studio di singole molecole, grazie soprattutto al miglioramento di tecniche di manipolazione di biopolimeri, attraverso gli optical tweezers e i microscopi a forza atomica, che hanno permesso ai ricercatori di studiare e visualizzare il moto di polimeri semi-flessibili come il DNA, l'actina e i microtubuli (costituenti delle cellule) sotto l'influenza di rumore termico o di flussi di solvente [2][3]. Un primo passo per capire le proprietà meccaniche di questi filamenti elastici è studiarne le oscillazioni caratteristiche.

Questa tesi studierà la dinamica delle oscillazioni di un singolo polimero semi-flessibile. Prendendo spunto dallo studio [4] sulla ripartizione dell'energia tra i modi vibrazionali longitudinali di una catena di oscillatori armonici a contatto con bagni termici locali, si vuole estendere l'analisi al caso di oscillazioni trasversali di un polimero. Per esempio si è trovato che l'energia viene immagazzinata in modi normali a grande o piccola lunghezza d'onda, secondo una modalità che dipende solo dal profilo di temperatura e dalle condizioni al contorno scelte, ed è possibile intensificare o diminuire le oscillazioni a certe lunghezze d'onda scegliendo opportunamente il profilo temperatura.

Lo scopo della tesi è quello di scrivere l'equazione del moto per le oscillazioni trasversali di un polimero rigido e studiare come viene ripartita l'energia tra i modi normali di oscillazione. Nel capitolo 1 vengono esposte le principali proprietà dei polimeri, distinguendoli in base alla loro flessibilità; viene poi presentata in forma generale l'equazione del moto stocastica (equazione di Langevin) per i polimeri chiarendo il ruolo delle fluttuazioni termiche. Nel capitolo 2 viene presentato il modello per i polimeri rigidi, con l'obiettivo di trovare l'hamiltoniana che caratterizza il sistema per poter scrivere esplicitamente l'equazione del moto. Nel capitolo 3 viene studiata questa equazione, definendo delle condizioni al contorno interessanti, e poi risolvendola in un caso specifico prima per sistemi isolati poi discretizzandola e trovando i modi normali; si conclude trovando come viene ripartita l'energia tra i modi.

Capitolo 1

Concetti fondamentali

1.1 Proprietà generali dei polimeri

Lo studio meccanico-statistico dei polimeri è caratterizzato da un approccio “coarse grained” (a grana grossa) in cui si modella un polimero come una corda omogenea, senza entrare nel dettaglio della chimica dei legami tra i monomeri. Il vantaggio di questo approccio è chiaramente quello di poter studiare una grande varietà di polimeri usando pochi parametri. Di seguito vengono esposti gli aspetti principali dei polimeri, come la differenza tra flessibili e semi-flessibili e la loro natura elastica.

Si considerino per ora polimeri isolati, in uno spazio isotropo. Indichiamo con \mathbf{R} il vettore che unisce i due estremi del polimero, con L la sua lunghezza di contorno, con s la coordinata che ne percorre il contorno ($s \in [0, L]$), e con $\mathbf{t}(s)$ il versore tangente alla catena nel punto s . In questa tesi ci interesseremo ai polimeri detti semi-flessibili, cioè quelli per cui la correlazione tra le direzioni dei vettori tangenti a due punti diminuisce esponenzialmente con la loro distanza, ossia:

$$\langle \mathbf{t}(s) \cdot \mathbf{t}(s') \rangle = e^{-(s-s')/l_p}, \quad (1.1)$$

dove la media è presa tra le configurazioni possibili (cfr. sezione 2.1). La lunghezza di decadimento l_p è detta lunghezza di persistenza. Polimeri più corti della loro lunghezza di persistenza sono pressoché dritti, perché la direzione dei vettori tangenti è fortemente correlata, mentre polimeri con $L \gg l_p$ possono formare avvolgimenti. I polimeri semiflessibili sono comuni in ambiente biologico, e tra i più importanti ci sono il DNA a doppia elica con $l_p \approx 50nm$ e l'actina, una proteina che costituisce il citoscheletro, con $l_p \approx 17\mu m$. Polimeri che hanno $L \gg l_p$ sono detti flessibili, e i più comuni sono le catene idrocarburiche, come il polietilene, in cui è possibile ruotare liberamente il legame tra monomeri adiacenti [1].

Calcoliamo ora la lunghezza caratteristica di un polimero. In assenza di una direzione preferenziale nello spazio $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$, mentre per trovare la dimensione quadratica media $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ si può

sfruttare la (1.1) insieme a $\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{t}(s) ds$:

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \int_0^L \int_0^L \langle \mathbf{t}(s_1) \mathbf{t}(s_2) \rangle ds_1 ds_2 = \int_0^L \int_0^L \exp\left(-\frac{1}{l_p} |s_1 - s_2|\right) ds_1 ds_2 \\ &= 2(l_p)^2 \left(\frac{L}{l_p} - 1 + e^{-L/l_p} \right). \end{aligned} \quad (1.2)$$

Nel caso di polimero rigido ($L \ll l_p$) si ha $\langle R^2 \rangle \simeq L^2 \left(1 - \frac{L}{3l_p}\right)$; per $l_p \rightarrow \infty$ il quadrato medio $\langle R^2 \rangle$ tende, come è naturale, al quadrato L^2 della lunghezza totale della molecola: questi polimeri assomigliano a una sbarra rigida. Se invece $L \gg l_p$, allora $\langle R^2 \rangle = 2Ll_p$ e in questo caso $\langle R^2 \rangle$ è proporzionale alla lunghezza della molecola: in questo caso il polimero è pensabile come una spirale di conformazione casuale, cioè un random walk nello spazio con passo $2l_p$ (detta lunghezza di Kuhn [1]).

Passiamo ora ad introdurre una direzione preferenziale applicando una forza F ad un estremo del polimero. Sperimentalmente un singolo polimero può essere studiato e manipolato usando uno strumento detto optical tweezer («pinza ottica»), che funziona nel modo seguente. Un estremo del polimero viene legato chimicamente a una sferetta mentre l'altro estremo di solito viene fissato a una superficie; la sferetta viene poi messa in una trappola ottica, ossia viene immersa in un fascio laser che crea una forza attrattiva tale da mantenere la sferetta ferma in una posizione di equilibrio (vedere figura 1.1). In questo modo, variando la distanza R tra la sferetta e la superficie su cui è incastrato l'altro estremo (distanza tra i due estremi, inteso nella direzione della forza) si può studiare come varia la forza elastica di richiamo F del polimero [5].

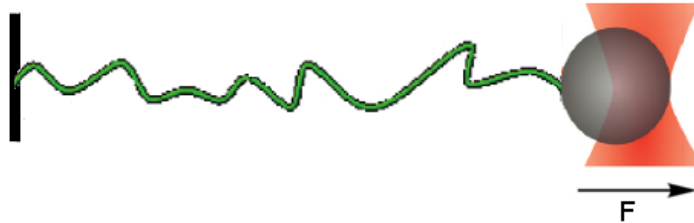


Figura 1.1: Schema di polimero trattenuto tra una superficie e una pinza ottica. Spostando la pinza si applica una forza F al polimero.

Questa forza ha una duplice natura, a seconda della conformazione del polimero in esame: una componente entropica e una entalpica. Un polimero con $L \gg l_p$ tende ad essere il più aggrovigliato possibile per aumentare la sua entropia, infatti all'aumentare di R diminuiscono le configurazioni accessibili. Questo spiega perché serve una forza per allungare il polimero: questo genera una forza $F_{entropica}$, detta di natura entropica, che tende ad accorciarlo e che è data dalla formula:

$$F_{entropica} = -\frac{3k_B T}{\langle R^2 \rangle} R, \quad (1.3)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, T la temperatura [1]. La molecola si comporta quindi come una molla di costante elastica $\frac{3k_B T}{\langle R^2 \rangle}$. La seconda componente della forza emerge quando si applica

una forza abbastanza grande da allineare il polimero lungo l'asse della forza e allungarlo oltre la sua lunghezza di contorno a riposo L , oppure se si sta studiando un polimero rigido che ha una conformazione già rettilinea ($L \ll l_p$). In questo caso la sua elasticità non ha più a che fare con la variazione di entropia ma con la deformazione dei legami chimici della molecola: questa forza, detta di natura entalpica, è ancora armonica ma con costante elastica α dipendente solo da proprietà intrinseche della molecola (in particolare è indipendente dalla temperatura) [6]:

$$F_{entalpica} = -\alpha\Delta L, \quad (1.4)$$

dove ΔL è la variazione di lunghezza.

Tra i polimeri semiflessibili studieremo quelli rigidi secondo il modello detto “weakly bending rod”. Questi polimeri sono descrivibili come delle sbarre semi-rigide, ed allora si potrà discutere la dinamica delle loro oscillazioni, che sono di natura entalpica.

1.2 Teorema di equipartizione dell'energia

Il teorema di equipartizione dell'energia è un risultato della meccanica statistica classica che permette di valutare i contributi all'energia media di un sistema per i gradi di libertà quadratici. Consideriamo un sistema nell'insieme canonico, cioè in equilibrio con un bagno termico a temperatura T . Sia x_1 un grado di libertà che compare nell'hamiltoniano con la seguente forma:

$$H(\mathbf{x}_0, x_1) = H_0(\mathbf{x}_0) + Ax_1^2,$$

dove \mathbf{x}_0 e x_1 sono le variabili nello spazio delle fasi e A è una costante. La densità di probabilità di uno stato è data da:

$$w = \mathcal{N}e^{-\beta H},$$

dove $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e \mathcal{N} è una costante di normalizzazione [7]. Allora il valore medio dell'energia associata a x_1 è:

$$\begin{aligned} \langle Ax_1^2 \rangle &= \frac{\int Ax_1^2 w dx_1 dx_0}{\int w dx_1 dx_0} = A \frac{\int x_1^2 e^{-\beta Ax_1^2} dx_1}{\int e^{-\beta Ax_1^2} dx_1} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln \left(\int e^{-\beta Ax_1^2} dx_1 \right) \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta A}} \right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}. \end{aligned}$$

Il risultato trovato è il teorema di equipartizione dell'energia, ed afferma che l'energia media associata ad un grado di libertà quadratico è $\frac{1}{2}k_B T$.

1.3 Equazione di Langevin

Prima di iniziare a discutere i modelli è opportuno caratterizzare le forze in gioco. In questa sezione si ricava l'equazione del moto di una particella, pensata come unità fondamentale del polimero (monomero). Viene posta attenzione all'interazione della particella con il solvente e al ruolo delle fluttuazioni.

Si consideri una particella di massa m immersa in un fluido stazionario (costituito da molecole di massa minore) a temperatura T e sottoposta a un potenziale $V(\mathbf{r})$. Oltre alla forza dovuta a questo potenziale $-\nabla V(\mathbf{r})$, la particella interagisce anche con il fluido tramite collisioni con le molecole \mathbf{F}_{urti} . Poiché non è possibile descrivere deterministicamente la dinamica di queste collisioni è necessario usare un approccio statistico, cioè la forza dovuta agli urti viene trattata come una forza stocastica. Questa forza si può ragionevolmente approssimare nel modo seguente: se si suppone che la scala temporale di evoluzione del moto delle molecole del fluido sia molto minore di quella della particella (ragionevole perché hanno massa minore), allora poiché la particella collide più spesso nel lato frontale che nel retro si può concludere che la forza media (sistematica) è proporzionale alla velocità \mathbf{v} ed è diretta nel verso opposto alla velocità:

$$\langle \mathbf{F}_{urti} \rangle = -m\gamma\mathbf{v}, \quad (1.5)$$

dove γ ($[\gamma] = \mathbb{T}^{-1}$) è detto coefficiente d'attrito viscoso [8]. La parte restante $\boldsymbol{\xi} := \mathbf{F}_{urti} - \langle \mathbf{F}_{urti} \rangle$, poiché è dovuta a molti urti indipendenti tra loro (in questa approssimazione) si può concludere per il teorema del limite centrale che si tratta di una forza stocastica gaussiana. Si può descrivere questa forza con i primi due momenti:

$$\langle \boldsymbol{\xi}(t) \rangle = 0 \quad (1.6)$$

e

$$\langle \boldsymbol{\xi}(t) \cdot \boldsymbol{\xi}(t') \rangle = C\delta(t - t'). \quad (1.7)$$

La prima equazione è ovvia dalla definizione, la seconda invece discende dall'indipendenza degli urti nel tempo. Per calcolare la costante C , che quantifica l'ampiezza delle fluttuazioni, si procede nel modo seguente: si consideri l'equazione del moto in funzione della velocità tenendo solo le forze dovute al fluido (si può dimostrare che il risultato è indipendente dalla presenza di un potenziale [9])

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt}(t) = -m\gamma\mathbf{v}(t) + \boldsymbol{\xi}(t). \quad (1.8)$$

Questa è detta equazione di Langevin. La sua soluzione formale con dato iniziale $\mathbf{v}(0) = \mathbf{v}_0$ è:

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t d\tau e^{-\gamma(t-\tau)} \boldsymbol{\xi}(\tau). \quad (1.9)$$

Si vede come la velocità media $\langle \mathbf{v}(t) \rangle = \mathbf{v}_0 e^{-\gamma t}$ tende a 0 per $t \rightarrow \infty$, cioè nel caso stazionario. La velocità quadratica media $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle = v_0^2 e^{-2\gamma t} + \frac{C}{2\gamma m^2} (1 - e^{-2\gamma t})$ invece non è nulla nel caso stazionario, ma dal confronto con il teorema di equipartizione dell'energia $\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$ si ricava l'equazione:

$$C = 6k_B T m \gamma, \quad (1.10)$$

detto teorema fluttuazione-dissipazione [8]. In generale se il sistema si muove in D dimensioni, l'equazione che si trova è: $C = 2Dk_B T m \gamma$.

Descritto il sistema costituito da una singola particella, possiamo passare a descrivere un polimero come costituito da una catena di N particelle, che avranno quindi l'equazione del moto seguente:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_n}{dt^2} = -m\gamma \dot{\mathbf{r}}_n(t) - \nabla V_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \boldsymbol{\xi}_n(t) \quad (1.11)$$

con $V_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ il potenziale che è funzione della posizione di tutte le particelle, e

$$\langle \boldsymbol{\xi}_n(t) \cdot \boldsymbol{\xi}_m(t') \rangle = 2Dk_B T m \gamma \delta_{nm} \delta(t - t') \quad (1.12)$$

(non c'è correlazione tra forze stocastiche di monomeri diversi). Approssimando il polimero come un sistema continuo, si deve sostituire ai punti discreti \mathbf{r}_n la curva continua $\mathbf{r}(s)$, cambiando di conseguenza il potenziale, che diventa un funzionale di $\mathbf{r}(s)$, e il termine stocastico.

Per completare la descrizione del polimero è dunque necessario specificare solo il potenziale V , che dipende dal modello che si vuole usare. Trovare questo potenziale è l'obiettivo del prossimo capitolo.

Capitolo 2

Modelli di Polimeri Semi-flessibili

2.1 Modello Worm-like Chain

In questa tesi considereremo polimeri semi-flessibili descritti dal modello Worm-like chain, che ne è uno dei modelli matematicamente più semplici [7][10]. Questo modello considera il polimero come una molecola isolata di struttura longitudinale omogenea e per spiegarne la resistenza a flessione assume l'esistenza di un potenziale V funzione della curvatura della molecola. Interessandoci soltanto alla sua forma, possiamo considerare una molecola come un filo sottile continuo omogeneo. La forma di questo filo è determinata dall'assegnazione della posizione $\mathbf{r}(s)$ in funzione del parametro d'arco s che si muove lungo il contorno della curva ($s \in [0, L]$), scelto in modo che $\|\frac{d\mathbf{r}}{ds}\| = 1$. Definiamo inoltre il versore tangente $\mathbf{t}(s) = \frac{d\mathbf{r}}{ds}(s)$ di modulo unitario, e il vettore di curvatura $\boldsymbol{\rho}(s) = \frac{d^2\mathbf{r}}{ds^2}(s)$ diretto lungo la normale principale alla curva e di modulo uguale all'inverso del raggio di curvatura.

Le flessioni subite dalla molecola sono localmente piccole nel senso che la sua curvatura in ogni punto è piccola (data la grande lunghezza della molecola, questo ovviamente non esclude affatto che gli spostamenti relativi dei suoi punti lontani possano risultare assai sensibili). Per piccoli valori del vettore $\boldsymbol{\rho}$ il potenziale per unità di lunghezza $\frac{dV}{ds}$ di una molecola flessa può essere sviluppato in serie di potenze delle componenti di questo vettore. Poiché l'energia è minima nella posizione di equilibrio (forma rettilinea, si ha $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{0}$ in tutti i punti), i termini lineari sono assenti nello sviluppo, e otteniamo

$$\frac{dV}{ds}(s) = \frac{1}{2}a\rho^2(s), \quad (2.1)$$

dove il coefficiente a ($[a] = \text{MT}^{-2}\text{L}^3$) è detto rigidità flessionale ed è caratteristico della molecola e rappresenta la sua resistenza alla flessione. Poiché la molecola è supposta omogenea, a è costante per tutta la sua lunghezza. Misure di questo parametro hanno portato a valori di $a \sim 10^{-23}\text{Nm}^2$ per i microtubuli e $a \sim 10^{-25}\text{Nm}^2$ per l'actina [2].

Integrando su tutta la lunghezza della molecola, troviamo quindi la sua energia potenziale dovuta a deboli flessioni locali:

$$V = \frac{a}{2} \int_0^L \rho^2(s) ds. \quad (2.2)$$

Calcoliamo ora la lunghezza di persistenza della molecola [7]. Consideriamo un piccolo tratto di molecola compreso tra i punti $s = p$ e $s = q$ con $0 < q - p \ll 1$. Siano $\mathbf{t}(p)$ e $\mathbf{t}(q)$ i versori tangenti in questi punti e indichiamo con θ_{pq} l'angolo fra loro, cioè

$$\mathbf{t}(p) \cdot \mathbf{t}(q) = \cos \theta_{pq}. \quad (2.3)$$

Chiaramente, poiché la distanza tra p e q è infinitesima, l'angolo è piccolo: $\theta_{pq} \ll 1$. Il modulo del vettore di curvatura si può scrivere come $\rho(s) = \frac{d\theta}{ds}(s)$, dove $\theta(s)$ è l'angolo tra $\mathbf{t}(s+p)$ e $\mathbf{t}(p)$; il potenziale in questo tratto per una flessione della molecola assume allora la forma

$$V_{pq} = \frac{a}{2} \int_p^q \left(\frac{d\theta}{ds} \right)^2 ds. \quad (2.4)$$

Cerchiamo il valore minimo del potenziale, che corrisponde alla situazione di equilibrio, dato θ_{pq} . L'integrale della forma (2.4) per il valore dato della funzione $\theta(s)$ nei due estremi di integrazione ($\theta(p) = \theta_0$, $\theta(q) = \theta_0 + \theta_{pq}$) ha un valore minimo se $\theta(s)$ varia secondo una legge lineare. Allora

$$V_{pq} = \frac{a\theta_{pq}^2}{2(q-p)}. \quad (2.5)$$

Si può ora calcolare il valore medio del potenziale, e quindi del quadrato dell'angolo, usando il teorema di equipartizione dell'energia: detta T è la temperatura del bagno termico a contatto con il polimero, e tenendo conto che l'angolo θ_{pq} in realtà contiene due gradi di libertà quadratici indipendenti, cioè $\theta_{pq}^2 \simeq \phi_{pq}^2 + \psi_{pq}^2$ (valida per $\theta_{pq} \ll 1$), dove ϕ e ψ sono gli angoli in due piani ortogonali, si trova

$$\langle \theta_{pq}^2 \rangle = \frac{2(q-p)kT}{a}. \quad (2.6)$$

Per passare a considerare tutta la catena, si può procedere nel seguente modo: gli angoli fra le tangenti $\mathbf{t}(a)$, $\mathbf{t}(b)$ e $\mathbf{t}(c)$ ai tre punti a , b e c del filo sono legati dalla relazione trigonometrica

$$\cos \theta_{ac} = \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} - \sin \theta_{ab} \sin \theta_{bc} \cos \varphi, \quad (2.7)$$

dove φ è l'angolo compreso fra i piani $(\mathbf{t}(a), \mathbf{t}(b))$ e $(\mathbf{t}(b), \mathbf{t}(c))$. Prendendo la media di questa espressione e tenendo presente che le fluttuazioni della flessione dei diversi domini ab e bc della molecola (per una data direzione della tangente $\mathbf{t}(b)$ al punto di mezzo) sono statisticamente indipendenti, otteniamo

$$\langle \cos \theta_{ac} \rangle = \langle \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} \rangle = \langle \cos \theta_{ab} \rangle \langle \cos \theta_{bc} \rangle, \quad (2.8)$$

in quanto il termine in $\cos \varphi$ scompare quando si prende la media. Questa relazione significa che il valore medio $\langle \cos \theta(s) \rangle$ deve essere una funzione moltiplicativa della lunghezza s del dominio della molecola compreso fra due punti dati. D'altra parte, per piccoli valori di s ci deve essere accordo con la (2.6), quindi:

$$\langle \cos \theta(s) \rangle \approx 1 - \frac{\langle \theta^2 \rangle}{2} = 1 - \frac{skT}{a}. \quad (2.9)$$

La funzione che soddisfa le due condizioni appena date è:

$$\langle \cos \theta (s) \rangle = \exp \left(-\frac{skT}{a} \right). \quad (2.10)$$

Questa è la formula richiesta. E' da notare che per grandi distanze s il valore medio è $\langle \cos \theta (s) \rangle \simeq 0$, il che corrisponde all'indipendenza statistica delle direzioni dei domini sufficientemente lontani della molecola. Inoltre, dal confronto con la formula (1.1), si trova una relazione dei parametri finora introdotti con la lunghezza di persistenza l_p [7]:

$$l_p = \frac{a}{kT}. \quad (2.11)$$

Quindi la lunghezza di persistenza dipende fortemente dalla temperatura, come ci si aspetta dal fatto che è quest'ultima la causa delle flessioni della molecola.

Nel seguito ci interesseremo al caso limite $L \ll l_p$, che prende il nome di modello Weakly Bending Rod.

2.2 Modello Weakly Bending Rod

Il modello Weakly Bending Rod si inserisce all'interno del modello worm-like chain, e ne è l'approssimazione per polimeri rigidi, cioè quelli con lunghezza L molto minore della lunghezza di persistenza l_p , tanto che il polimero è pensabile come una sbarra rigida, da cui il nome del modello [10]. Il nome è anche motivato dal fatto che la trattazione che faremo è la stessa che si applica a una sottile sbarra elastica debolmente flessa in cui la rigidità flessionale a è data dal prodotto del modulo di Young e del secondo momento dell'area [11]. Vogliamo quindi approssimare l'equazione (2.2) nelle condizioni $l_p \gg L$, in modo da poter scrivere la forza dovuta alle flessioni e l'equazione del moto completa.

Scomponiamo il vettore $\mathbf{r}(s)$ in una componente longitudinale lungo l'asse del polimero e due componenti trasversali:

$$\mathbf{r}(s) = (s - r_{\parallel}, \mathbf{r}_{\perp}), \quad (2.12)$$

dove $\mathbf{r}_{\perp}(s)$ e $r_{\parallel}(s)$ sono rispettivamente lo spostamento trasversale e parallelo dalla posizione di equilibrio (cioè polimero rettilineo $\mathbf{r}(s) = (s, \mathbf{0})$). Poichè in prima approssimazione il polimero è inestensibile si ha $\left\| \frac{d\mathbf{r}}{ds} \right\| = 1$, da cui

$$\frac{dr_{\parallel}}{ds} = 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{d\mathbf{r}_{\perp}}{ds} \right)^2} = O \left(\left(\frac{d\mathbf{r}_{\perp}}{ds} \right)^2 \right), \quad (2.13)$$

e siccome siamo interessati al caso di piccole flessioni assumiamo $\left(\frac{d\mathbf{r}_{\perp}}{ds} \right)^2 \ll 1$, cioè $\frac{dr_{\parallel}}{ds} \simeq 0$. Ciò permette di scrivere l'energia di flessione solo in funzione dello spostamento trasversale:

$$V = \frac{a}{2} \int ds \left(\frac{d^2 \mathbf{r}_{\perp}}{ds^2} \right). \quad (2.14)$$

E' possibile ora ricavare la forza di flessione per unità di lunghezza \mathbf{F}_{\perp} ($[\mathbf{F}_{\perp}] = \text{MT}^{-2}$, da qui in avanti la forza sarà sempre intesa per unità di lunghezza) come derivata funzionale dell'energia (l'apice indica derivazione rispetto al parametro d'arco):

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\perp(s) &= -\frac{\delta V}{\delta \mathbf{r}_\perp} = -\frac{a}{2} \int \frac{\delta}{\delta \mathbf{r}_\perp(s)} (\mathbf{r}_\perp''(t))^2 dt = -a \int \mathbf{r}_\perp''(t) \cdot \frac{\delta}{\delta \mathbf{r}_\perp(s)} \mathbf{r}_\perp''(t) dt = \\ &= -a \int \mathbf{r}_\perp''''(t) \cdot \frac{\delta}{\delta \mathbf{r}_\perp(s)} \mathbf{r}_\perp(t) dt = -a \int \mathbf{r}_\perp''''(t) \delta(s-t) dt = -a \mathbf{r}_\perp''''(s). \end{aligned} \quad (2.15)$$

I termini di superficie nell'integrazione per parti sono nulli per le condizioni al contorno che verranno usate. Si è trovato dunque che la forza è proporzionale alla derivata quarta dello spostamento trasversale. Si può notare inoltre che le direzioni trasversali sono indipendenti tra loro nel sistema di riferimento curvilineo definito, perciò d'ora in poi si guarderà alla dinamica in una sola direzione definendo per semplicità r_\perp lo spostamento in questa direzione.

Ora passiamo a scrivere l'equazione del moto per il sistema che ci interessa: un polimero rigido che compie piccole flessioni, immerso in un solvente caratterizzato da un coefficiente d'attrito viscoso ζ costante e con temperatura non necessariamente uniforme $T(s)$. Consideriamo inoltre per ragioni di generalità la presenza di un termine di potenziale armonico $V_\kappa = \frac{\kappa}{2} \int r_\perp^2 ds$ che causa una forza per unità di lunghezza $F_\kappa = -\kappa r_\perp$: questo potenziale appare spesso per modellizzare un'interazione che limita le fluttuazioni, come ad esempio nel modello a tubo usato per tenere conto dell'interazione con polimeri vicini [10]. Inserendo quindi i potenziali appena trovati nella versione continua dell'equazione del moto (1.11) si trova:

$$\rho \ddot{r}_\perp(s, t) = -a \frac{\partial^4 r_\perp}{\partial s^4}(s, t) - \kappa r_\perp(s, t) - \zeta \dot{r}_\perp(s, t) + \xi(s, t), \quad (2.16)$$

dove ρ è la densità lineare di massa ($[\rho] = \text{ML}^{-1}$) e ζ è il coefficiente di attrito viscoso per unità di lunghezza ($[\zeta] = \text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$). Il termine stocastico ha le proprietà:

$$\langle \xi(s, t) \rangle = 0 \quad (2.17)$$

$$\langle \xi(s, t) \xi(s', t') \rangle = 2k_B T(s) \zeta \delta(s-s') \delta(t-t') \quad (2.18)$$

Capitolo 3

Studio delle Oscillazioni Trasversali

In questa sezione andremo a studiare l'equazione differenziale per le oscillazioni trasversali appena trovata cominciando a discutere le condizioni al contorno. Successivamente si risolverà l'equazione nel limite di sistema isolato, in cui non agiscono il termine viscoso e le fluttuazioni. Infine verrà studiata la rispettiva equazione overdamped usando il metodo delle differenze finite.

3.1 Studio delle condizioni al contorno

L'equazione appena trovata per le oscillazioni trasversali

$$\rho \ddot{r}_\perp(s, t) = -a \frac{\partial^4 r_\perp}{\partial s^4}(s, t) - \kappa r_\perp(s, t) - \zeta \dot{r}_\perp(s, t) + \xi(s, t), \quad (3.1)$$

è un'equazione differenziale alle derivate parziali. Per risolverla sono necessari la posizione e la velocità al tempo iniziale $r_\perp(s, 0) =: r_{\perp,0}(s)$ e $\dot{r}_\perp(s, 0) =: \dot{r}_{\perp,0}(s)$, ed inoltre quattro condizioni al contorno, cioè valori di r_\perp o di sue derivate ad esempio al bordo del dominio ($s = 0$ e $s = L$). Per capire come legare specifiche situazioni sperimentali alle derivate di r_\perp si possono risolvere le equazioni per il bilancio delle forze e dei momenti. Definendo \mathbf{M} il momento delle forze e \mathbf{Q} la forza di scorrimento, risolvendo il bilancio delle forze trasversali in una sezione del polimero tra s e $s + ds$ si trova:

$$\mathbf{F}_\perp ds + \mathbf{Q}(s + ds) - \mathbf{Q}(s) = 0 \implies \mathbf{Q} = - \int ds \mathbf{F}_\perp \propto \mathbf{r}_\perp'''. \quad (3.2)$$

Il bilancio del momento risultante delle forze rispetto alla base in $s + ds$ invece dà:

$$\mathbf{M}(s + ds) - \mathbf{M}(s) + \mathbf{Q}(s) ds - \mathbf{F}_\perp ds \frac{ds}{2} = 0 \implies \mathbf{M} = - \int ds \mathbf{Q} \propto \mathbf{r}_\perp''. \quad (3.3)$$

Quindi la derivata seconda e terza dello spostamento trasversale sono proporzionali rispettivamente al momento delle forze e alla forza di scorrimento [11]. La derivata prima invece è chiaramente proporzionale all'inclinazione a cui è tenuto un estremo. Di seguito per ogni estremità si elencano quattro possibili condizioni al bordo, scelte per soddisfare un'importante proprietà matematica: l'autoaggiuntezza dell'operatore derivata quarta.

Estremità incastrata Se l'estremità è incastrata la posizione e l'inclinazione sono nulli, e ciò si traduce nelle condizioni $r_{\perp} = r'_{\perp} = 0$.

Estremità libera Nel caso di estremità libera la posizione è arbitraria e le condizioni da applicare sono l'annullamento del momento delle forze \mathbf{M} e della forza di scorrimento \mathbf{Q} . Quindi per un'estremità libera $r''_{\perp} = r'''_{\perp} = 0$.

Estremità incernierata Un altro caso è quello di estremità detta incernierata, in cui l'estremo viene fissato ma viene lasciato libero di ruotare: il momento delle forze deve essere nullo quindi le condizioni sono $r_{\perp} = r''_{\perp} = 0$.

Estremità serrata Infine se la forza di scorrimento e l'inclinazione sono nulli l'estremità è detta serrata, e queste condizioni si scrivono $r'_{\perp} = r'''_{\perp} = 0$.

Mostriamo ora che con queste condizioni l'operatore di derivata quarta è autoaggiunto: in termini generali se f e g sono due funzioni $f, g : [0, L] \rightarrow \mathbb{R}$ di classe \mathcal{C}^{∞} , allora

$$\int_0^L g(x) f''''(x) dx = [g(x) f''''(x) - g'(x) f'''(x) + g''(x) f''(x) - g'''(x) f'(x)] \Big|_0^L + \int_0^L f(x) g''''(x) dx. \quad (3.4)$$

Per definizione l'operatore ∂_s^4 è autoaggiunto nel dominio \mathcal{D} se i due integrali in (3.4) sono uguali per ogni scelta delle funzioni f e g in \mathcal{D} [12]. Tenendo conto che siamo interessati a condizioni indipendenti in $s = 0$ e $s = L$, l'autoaggiuntezza implica che il termine tra parentesi quadre in (3.4) sia nullo sia in 0 sia in L , e considerando che f e g devono avere le stesse condizioni (stanno nello stesso dominio) ciò implica:

$$\begin{cases} f(0) = 0 & \text{oppure} & f'''(0) = 0 \\ f'(0) = 0 & \text{oppure} & f''(0) = 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

(e lo stesso in L). Mettendo assieme queste condizioni si trovano le quattro possibilità precedentemente illustrate. Il vantaggio di lavorare con un operatore autoaggiunto è che questo ha, per il teorema spettrale [12], autovalori reali e autovettori che formano un insieme completo, quindi è per esempio possibile poter scrivere la soluzione generale dell'equazione differenziale come combinazione lineare degli autovettori, come si farà nella prossima sezione.

Riassumendo nella seguente tabella abbiamo le condizioni che può soddisfare ogni estremità: naturalmente considerando entrambe le estremità si hanno 10 possibili scelte di condizioni al contorno se si tiene conto della simmetria per riflessione.

	r_{\perp}	r'_{\perp}	r''_{\perp}	r'''_{\perp}
incastrata	0	0		
libera			0	0
incernierata	0		0	
torqued		0		0

Tabella 3.1: Condizioni al contorno

3.2 Soluzione per sistema isolato

Per semplicità iniziamo a studiare l'equazione per un sistema isolato, cioè per un polimero che non interagisce con il solvente:

$$\rho \ddot{r}_{\perp}(s, t) = -a \frac{\partial^4 r_{\perp}}{\partial s^4}(s, t) - \kappa r_{\perp}(s, t). \quad (3.6)$$

Effettuando una separazione delle variabili nel modo seguente $r_{\perp}(s, t) = X(s) e^{-i\omega t}$, dove i è l'unità immaginaria e $\omega \in \mathbb{C}$ una frequenza, si trova:

$$-\rho \omega^2 X(s) e^{-i\omega t} = -a X''''(s) e^{-i\omega t} - \kappa X(s) e^{-i\omega t}, \quad (3.7)$$

e come si vede il termine $e^{-i\omega t}$ si elimina lasciando un'equazione in solo s :

$$X''''(s) = \frac{\rho \omega^2 - \kappa}{a} X(s) = \chi^4 X(s), \quad (3.8)$$

dove si è definito $\chi := \sqrt[4]{\frac{\rho \omega^2 - \kappa}{a}} \in \mathbb{C}$. Ipotizzando $\chi \neq 0$ (il caso $\chi = 0$ porta solo alla soluzione nulla) la soluzione di (3.8) è:

$$X(s) = A e^{\chi s} + B e^{-\chi s} + C e^{i\chi s} + D e^{-i\chi s}, \quad (3.9)$$

che si può riscrivere rinominando le costanti in

$$X(s) = A \cos(\chi s) + B \sin(\chi s) + C \cosh(\chi s) + D \sinh(\chi s). \quad (3.10)$$

Di seguito verrà usata quest'ultima espressione perchè più conveniente. Il valore delle costanti A , B , C , D e i possibili valori di χ (e di conseguenza di ω) si determinano imponendo le condizioni al contorno. In vista della successiva discretizzazione del problema, trattiamo esplicitamente un caso in cui le autofunzioni assumono una forma particolarmente semplice, quello di entrambe le estremità incernierate (gli altri casi sono analoghi [13]).

Imponendo le condizioni

$$r_{\perp}(0, t) = 0, r'_{\perp}(0, t) = 0, r_{\perp}(L, t) = 0, r'_{\perp}(L, t) = 0, \quad (3.11)$$

valide per ogni t , che diventano

$$X(0) = 0, X''(0) = 0, X(L) = 0, X''(L) = 0, \quad (3.12)$$

nell'equazione (3.10), si ottiene il sistema di equazioni

$$\begin{cases} A + C = 0 \\ -A\chi^2 + C\chi^2 = 0 \\ A \cos(\chi L) + B \sin(\chi L) + C \cosh(\chi L) + D \sinh(\chi L) = 0 \\ -A\chi^2 \cos(\chi L) - B\chi^2 \sin(\chi L) + C\chi^2 \cosh(\chi L) + D\chi^2 \sinh(\chi L) = 0 \end{cases} \quad (3.13)$$

che risolto dà:

$$X_m(s) = B_m \sin(\chi_m s), \quad (3.14)$$

con la condizione sugli χ data da:

$$\chi_m = \frac{m\pi}{L} \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (3.15)$$

In queste condizioni al contorno quindi χ è reale (in accordo con il fatto che ∂_s^4 sia autoaggiunto), così come le frequenze possibili

$$\omega_{m,\pm} = \pm \sqrt{\frac{\kappa + a \left(\frac{m\pi}{L}\right)^4}{\rho}}, \quad (3.16)$$

e la soluzione completa può essere scritta come serie

$$r_\perp(s, t) = \sum_{m \in \mathbb{Z}} 2B_m \sin(\chi_m s) \cos(\omega_m t), \quad (3.17)$$

con i B_m determinati dal dato a tempo iniziale.

3.3 Discretizzazione del sistema

Siccome siamo interessati al caso particolare di polimeri in ambiente biologico, di seguito verrà studiata la seguente equazione, limite overdamped di (2.16):

$$\zeta \dot{r}_\perp(s, t) = -a \frac{\partial^4 r_\perp}{\partial s^4}(s, t) - \kappa r_\perp(s, t) + \xi(s, t) \quad (3.18)$$

valido per numeri di Reynolds piccoli, situazione tipica in ambienti biologici [13]. Ponendoci nelle condizioni al contorno in cui entrambi gli estremi sono incernierati, applicheremo un metodo, detto delle differenze finite, per discretizzare la parte spaziale dell'equazione. In questo modo troveremo un insieme di N equazioni accoppiate tra loro, che andranno successivamente disaccoppiate diagonalizzando la matrice B responsabile dell'accoppiamento.

3.3.1 Metodo delle differenze finite

Il metodo delle differenze finite è una strategia utilizzata per risolvere equazioni differenziali che si basa sull'approssimazione delle derivate, nel nostro caso ∂_s^4 , con equazioni alle differenze finite. Procediamo dividendo il dominio spaziale $[0, L]$ in N intervalli di lunghezza $l := L/N$, e scriviamo in serie di Taylor lo sviluppo di $r_\perp(s + \frac{l}{2}, t)$ e $r_\perp(s - \frac{l}{2}, t)$ per $l \ll 1$:

$$\begin{cases} r_{\perp}(s + \frac{l}{2}, t) = r_{\perp}(s, t) + \frac{l}{2} \frac{\partial r_{\perp}}{\partial s}(s, t) + \frac{l^2}{8} \frac{\partial^2 r_{\perp}}{\partial s^2}(s, t) + O(l^3) \\ r_{\perp}(s - \frac{l}{2}, t) = r_{\perp}(s, t) - \frac{l}{2} \frac{\partial r_{\perp}}{\partial s}(s, t) + \frac{l^2}{8} \frac{\partial^2 r_{\perp}}{\partial s^2}(s, t) + O(l^3) \end{cases} \quad (3.19)$$

Sottraendo le due equazioni troviamo un'approssimazione per la derivata prima (si omette di seguito di scrivere la dipendenza dal tempo):

$$\frac{\partial r_{\perp}}{\partial s}(s) \approx \frac{r_{\perp}(s + \frac{l}{2}) - r_{\perp}(s - \frac{l}{2})}{l}. \quad (3.20)$$

In notazione ancor più sintetica, $r_n := r_{\perp}(nl)$, per $n = 0, 1, \dots, N$, gli operatori differenziali di interesse ∂_s^2 e ∂_s^4 , legati rispettivamente alle condizioni al contorno e alla forza, divengono:

$$\partial_s^2 r_n = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial r_n}{\partial s} \right) = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{r_{n+1/2} - r_{n-1/2}}{l} \right) = -\frac{1}{l^2} (-r_{n+1} + 2r_n - r_{n-1}), \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \partial_s^4 r_n &= \frac{\partial^2}{\partial s^2} \left(\frac{\partial^2 r_n}{\partial s^2} \right) = \frac{1}{l^2} \left(\frac{\partial^2 r_{n+1}}{\partial s^2} - 2 \frac{\partial^2 r_n}{\partial s^2} + \frac{\partial^2 r_{n-1}}{\partial s^2} \right) \\ &= \frac{1}{l^4} (r_{n-2} - 4r_{n-1} + 6r_n - 4r_{n+1} + r_{n+2}). \end{aligned} \quad (3.22)$$

L'equazione (3.18) discretizzata quindi diventa il seguente insieme di equazioni per $n = 0, 1, \dots, N$:

$$\zeta \dot{r}_n(t) = -\frac{a}{l^4} \sum_{m=0}^N B_{nm} r_m(t) - \kappa r_n(t) + \xi_n(t), \quad (3.23)$$

dove la matrice B contiene i termini dovuti a (3.22) che accoppiano gli r_n tra loro. L'espressione di B e la sua diagonalizzazione saranno importanti per lo studio della ripartizione dell'energia, quindi sono il tema della prossima sezione.

3.3.2 Espressione e Diagonalizzazione di B

Come si deduce dall'equazione (3.22) la matrice per $n = 2, 3, \dots, N-2$ è fatta in questo modo:

$$B_{nm} = \delta_{n-2,m} - 4\delta_{n-1,m} + 6\delta_{nm} - 4\delta_{n+1,m} + \delta_{n+2,m}; \quad (3.24)$$

per quanto riguarda gli altri n , cioè le prime e ultime due righe della matrice, invece bisogna ragionare sulle condizioni al contorno, che nel caso considerato consistono in entrambi gli estremi incernierati.

Concentrandoci sul primo estremo sappiamo che le condizioni sono $r_0 = r_0'' = 0$. La prima riga della matrice è quindi nulla in quanto il punto è sempre fermo:

$$B_{0m} = 0. \quad (3.25)$$

La seconda riga si trova inserendo le condizioni $r_0 = 0$ e $r_0'' = r_{-1} - 2r_0 + r_1 = 0$ in $r_1'''' = r_{-1} - 4r_0 + 6r_1 - 4r_2 + r_3$, e risulta:

$$B_{1m} = 5\delta_{1,m} - 4\delta_{2,m} + \delta_{3,m}. \quad (3.26)$$

Le ultime due righe si trovano in modo analogo, e quindi la matrice è:

$$B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & & 0 \\ 0 & 5 & -4 & 1 & \ddots & & \vdots \\ 0 & -4 & 6 & \ddots & \ddots & & \\ 0 & 1 & \ddots & \ddots & & & \\ \vdots & \ddots & \ddots & & & & 1 & 0 \\ & & & & & & 6 & -4 & 0 \\ & & & & & & 1 & -4 & 5 & 0 \\ 0 & \cdots & & & & & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

La diagonalizzazione della matrice è stata fatto con un metodo riportato in Appendice A. Gli autovalori λ_k e gli autovettori Φ_{jk} definiti da:

$$\sum_j B_{jl} \Phi_{l,k} = \lambda_k \Phi_{j,k}, \quad (3.28)$$

dove gli indici vanno da 0 a N , risultano:

$$\lambda_k = \left[6 + 2 \cos \left(2\pi \frac{k}{N} \right) - 8 \cos \left(\pi \frac{k}{N} \right) \right] (1 - \delta_{k,N}) \quad (3.29)$$

$$\Phi_{jk} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{N}} \sin \left(\frac{\pi j k}{N} \right) & k = 1, \dots, N-1 \\ \delta_{jN} & k = 0 \\ \delta_{j0} & k = N \end{cases} \quad (3.30)$$

3.4 Ripartizione dell'energia

Conoscendo ora l'espressione degli autovettori di B è possibile, partendo dalle equazioni del moto (3.23), calcolare come viene ripartita l'energia nel caso stazionario tra le diverse lunghezze d'onda. Per prima cosa verrà fatto un cambio di variabile che disaccoppia il moto di ogni monomero, poi verrà associata un'energia potenziale ad ogni modo normale ed infine si calcolerà il valore medio di tale energia [4].

Se definiamo i modi normali $x_k(t) := \sum_i \Phi_{ki}^{-1} r_i(t)$, ricordando che $\sum_{ij} \Phi_{ki}^{-1} B_{ij} \Phi_{jk'} = \lambda_k \delta_{kk'}$, allora applicando Φ^{-1} a (3.23) troviamo l'equazione:

$$\begin{aligned} \zeta \dot{x}_k(t) &= - \left(\frac{a}{l^4} \lambda_k + \kappa \right) x_k(t) + \eta_k(t) \\ &= -\omega_k^2 x_k(t) + \eta_k(t) \end{aligned} \quad (3.31)$$

con $\eta_k := \sum_i \Phi_{ki}^{-1} \xi_i$ e $\omega_k^2 := \frac{a}{l^4} \lambda_k + \kappa$. Il nuovo termine stocastico ha ancora media nulla ma covarianza

$$\langle \eta_k(t) \eta_{k'}(t') \rangle = 2\zeta k_B \mathcal{T}_{kk'} \delta(t-t'), \quad (3.32)$$

dove definiamo $\mathcal{T}_{kk'} = \sum_i \Phi_{ki}^{-1} \Phi_{k'i}^{-1} T_i$. Come si vede, l'unico termine che accoppia i modi normali è questo rumore stocastico.

E' possibile scrivere l'energia potenziale del sistema come

$$V = \frac{1}{2} \frac{a}{l^4} \sum_{n,m} B_{nm} r_m r_n + \frac{\kappa}{2} \sum_n r_n^2, \quad (3.33)$$

in quanto si verifica facilmente che $-\frac{\delta V}{\delta r_n}$ riproduce la forza voluta (notare che B è simmetrica). Sostituendo $r_n = \sum_l \Phi_{nl} x_l$ nella precedente, dopo qualche passaggio si trova

$$V = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k^2 x_k^2, \quad (3.34)$$

ed è quindi naturale associare ad ogni singolo modo la seguente energia:

$$V_k = \frac{1}{2} \omega_k^2 x_k^2. \quad (3.35)$$

E' possibile ottenere l'energia media $\langle V_k \rangle$ in termini di \mathcal{T}_{kk} procedendo nel seguente modo. Se si moltiplica (3.31) per x_k e si prende la media, si trova:

$$\frac{\zeta}{2} \frac{d}{dt} \langle x_k^2 \rangle = -\omega_k^2 \langle x_k^2 \rangle + \langle \eta_k x_k \rangle. \quad (3.36)$$

Il primo membro di questa equazione è nullo perché assumiamo condizioni stazionarie, mentre il secondo membro si può rimaneggiare usando la soluzione formale di (3.31)

$$x_k(t) = \frac{1}{\zeta} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\omega_k^2(t-t')/\zeta} \eta_k(t'), \quad (3.37)$$

ed allora

$$\langle \eta_k x_k \rangle = \frac{1}{\zeta} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\omega_k^2(t-t')/\zeta} \langle \eta_k(t') \eta_k(t) \rangle \quad (3.38)$$

$$= 2k_B \mathcal{T}_{kk} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\omega_k^2(t-t')/\zeta} \delta(t-t') = k_B \mathcal{T}_{kk} \quad (3.39)$$

Quindi (3.36) implica $\omega_k^2 \langle x_k^2 \rangle = k_B \mathcal{T}_{kk}$, e ricordando la forma dell'energia V_k (3.35) si vede che

$$\langle V_k \rangle = k_B \mathcal{T}_{kk} / 2. \quad (3.40)$$

Infine usando l'espressione degli autovettori (3.30) trovata in precedenza e la relazione $\Phi_{kj}^{-1} = \Phi_{jk}$, si trova a partire dalla definizione di \mathcal{T}_{kk} la seguente formula:

$$\mathcal{T}_{kk} = \frac{2}{N} \sum_j \sin^2 \left(\frac{\pi j k}{N} \right) T_j, \quad (3.41)$$

per $k = 1, \dots, N-1$, mentre $\mathcal{T}_{00} = T_N$ e $\mathcal{T}_{NN} = T_0$.

Le formule (3.40) e (3.41) sono il risultato voluto: con esse è possibile scrivere l'energia associata ad ogni modo normale una volta imposto il profilo di temperatura. E' interessante notare che la ripartizione dell'energia non dipende dai parametri del modello che abbiamo definito (come a , ζ o κ), ma solo dalla temperatura e dalla forma della matrice Φ , dunque dalle condizioni al contorno.

Risolviamo di seguito qualche caso particolare. Se il profilo di temperatura è costante si ritrova $\mathcal{T}_{kk} = T = cost$, e ciò è in accordo con il teorema di equipartizione dell'energia. Non è però ovvio a priori che lo stesso accade se il profilo di temperatura è lineare o, più in generale, è dispari rispetto a $(\frac{N}{2}, T_{N/2})$, cioè tale che $T_j = 2T_{N/2} - T_{N-j} \forall j$, come si può invece notare dalla simmetria di (3.41). Per profili non simmetrici invece alcuni modi hanno più energia di altri. La situazione è stata esemplificata in tre casi imponendo come temperatura $T_j = T_0 + (j/N)^\alpha (T_N - T_0)$ con $N = 100, T_0 = 10, T_N = 1$ e $\alpha = 0,1$ nel primo (concavità positiva), $\alpha = 1$ nel secondo (lineare) e $\alpha = 10$ nel terzo (concavità negativa). Nelle figure seguenti sono riportati i profili di temperatura con a fianco il rispettivo \mathcal{T}_{kk} .

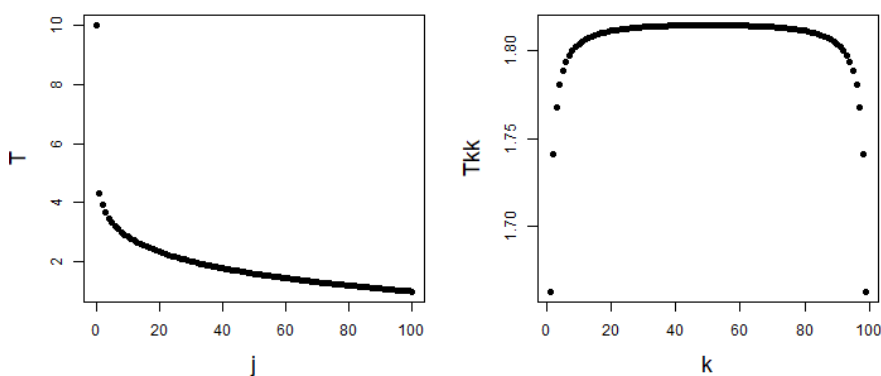


Figura 3.1: $\alpha = 0,1$

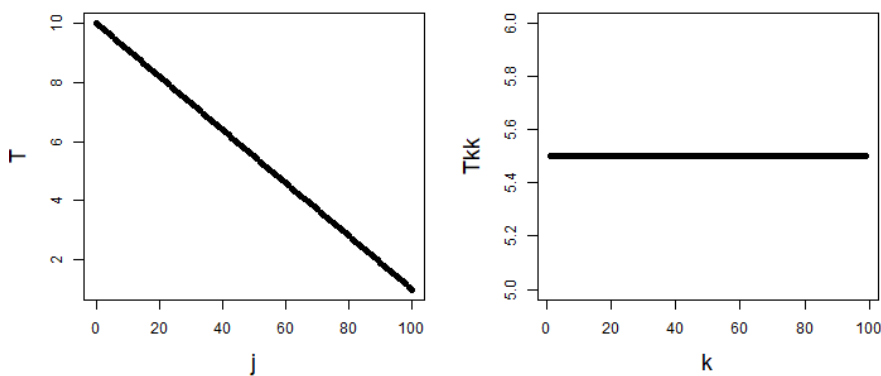
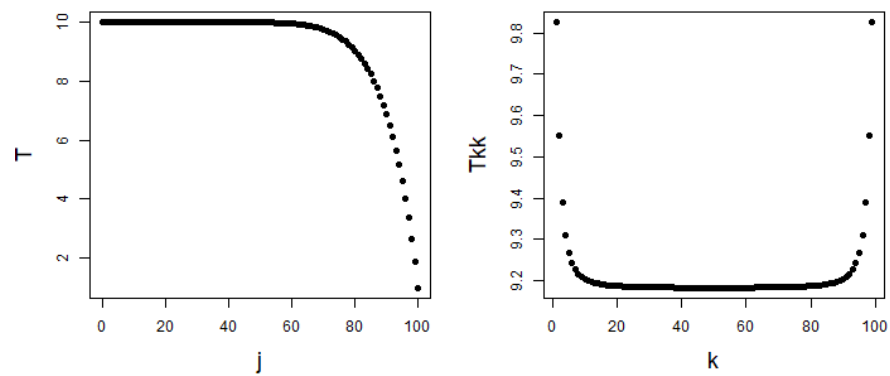


Figura 3.2: $\alpha = 1$

Figura 3.3: $\alpha = 10$

Come si può vedere dal secondo grafico, con il profilo di temperatura lineare c'è equipartizione dell'energia, come spiegato precedentemente. Gli altri due profili invece causano una ripartizione non uniforme: un profilo con concavità positiva (primo grafico) riduce le oscillazioni a piccole e grandi lunghezze d'onda, mentre un profilo con concavità negativa (terzo grafico) le accentua. Poiché ci sono deviazioni significative dall'equipartizione anche per scale piccole, si può concludere che la condizione di equilibrio locale in realtà non è rispettata. Si può notare comunque dai grafici che queste variazioni di energia per modo sono relativamente molto piccole rispetto al gradiente di temperatura imposto.

Conclusioni

In questa tesi abbiamo derivato l'equazione del moto per i monomeri di un polimero semi-rigido attraverso il modello denominato "weakly bending rod". Studiando tali equazioni in una condizione di non-equilibrio determinata da un gradiente di temperatura imposto da bagni termici locali, abbiamo mostrato in modo esatto come si ripartisca l'energia tra i diversi modi normali. Il modo in cui viene ripartita l'energia dipende esclusivamente dal profilo di temperatura e dalle condizioni al contorno, ed è possibile aumentare o ridurre le oscillazioni a certe lunghezze d'onda agendo su questo profilo. Si è visto in particolare che si ritrova il teorema di equipartizione dell'energia anche in condizioni di non-equilibrio se il profilo è lineare o se gode di specifiche condizioni di simmetria.

In questo lavoro abbiamo studiato l'equazione solo per delle possibili scelte delle condizioni al contorno: entrambi gli estremi incernierati. Sarebbe interessante estendere questo lavoro agli altri casi, diagonalizzando opportunamente le matrici di interazione. E' possibile che, a parità di profilo di temperatura, l'energia venga ripartita diversamente. Questo risultato allora mostrerebbe che le condizioni al contorno hanno un ruolo importante nella fisica del non-equilibrio anche a livello globale, cioè legato alle grandi lunghezze d'onda, e sono quindi un parametro sperimentale di cui tenere conto.

Un ulteriore passo in avanti nello studio della dinamica dei polimeri semi-flessibili consisterebbe nell'analizzare l'equazione del moto con dei termini non lineari dovuti ad approssimazioni all'ordine successivo delle oscillazioni.

Appendice A

Diagonalizzazione di B

L'equazione agli autovalori per B è:

$$\sum_l B_{jl} \Phi_{l,k} = \lambda_k \Phi_{j,k}$$

che per $j = 2, 3, \dots, N - 1$ diventa

$$\Phi_{j+2,k} - 4\Phi_{j+1,k} + (6 - \lambda) \Phi_{j,k} - 4\Phi_{j-1,k} + \Phi_{j-2,k} = 0. \quad (\text{A.1})$$

Cerchiamo una soluzione della forma $\Phi_{j,k} = \rho^j$, da cui

$$\rho^4 - 4\rho^3 + (6 - \lambda) \rho^2 - 4\rho + 1 = 0$$

$$\implies (\rho - 1)^4 = \lambda \rho^2.$$

Le quattro soluzioni sono:

$$\begin{cases} \rho_{1,k} = \frac{1}{2} \left(+\sqrt{\lambda_k} + \sqrt{\lambda_k + 4\sqrt{\lambda_k} + 2} \right) \\ \rho_{2,k} = \frac{1}{2} \left(-\sqrt{\lambda_k} + \sqrt{\lambda_k - 4\sqrt{\lambda_k} + 2} \right) \\ \rho_{3,k} = \frac{1}{2} \left(+\sqrt{\lambda_k} - \sqrt{\lambda_k + 4\sqrt{\lambda_k} + 2} \right) \\ \rho_{4,k} = \frac{1}{2} \left(-\sqrt{\lambda_k} - \sqrt{\lambda_k - 4\sqrt{\lambda_k} + 2} \right) \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

E' utile osservare le seguenti proprietà:

$$\begin{cases} \rho_{1,k} \rho_{2,k} = 1 \\ \rho_{3,k} \rho_{4,k} = 1 \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

La soluzione di (A.1) è allora della forma

$$\Phi_{j,k} = \alpha_1 \rho_{1,k}^j + \alpha_2 \rho_{2,k}^j + \alpha_3 \rho_{3,k}^j + \alpha_4 \rho_{4,k}^j,$$

con i coefficienti $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ determinati dalle condizioni al contorno. Lavoriamo per ora assumendo $\lambda \neq 0$ (il caso $\lambda = 0$ verrà trattato più sotto). Omettendo per un attimo l'indice k per

semplicità di notazione, dalla condizione $\Phi_0 = 0$ troviamo

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 0. \quad (\text{A.4})$$

La condizione $\Phi_0'' = 0$, equivalente a $\Phi_{-1} = -\Phi_1$, invece implica

$$\frac{\alpha_1}{\rho_1} + \frac{\alpha_2}{\rho_2} + \frac{\alpha_3}{\rho_3} + \frac{\alpha_4}{\rho_4} = -(\alpha_1\rho_1 + \alpha_2\rho_2 + \alpha_3\rho_3 + \alpha_4\rho_4),$$

ed usando le equazioni (A.3) e (A.4) diventa

$$(\alpha_1 + \alpha_2) 2\lambda^{1/2} = 0,$$

che per $\lambda \neq 0$ comporta

$$\alpha_2 = -\alpha_1, \quad \alpha_4 = -\alpha_3.$$

La condizione $\Phi_N = 0$ diventa (tenendo conto anche delle equazioni appena trovate)

$$\alpha_1 (\rho_1^N - \rho_2^N) + \alpha_3 (\rho_3^N - \rho_4^N) = 0. \quad (\text{A.5})$$

Infine dalla condizione $\Phi_N'' = 0$, cioè $\Phi_{N+1} = -\Phi_{N-1}$, si trova

$$\alpha_1 (\rho_1^{N+1} - \rho_2^{N+1}) + \alpha_3 (\rho_3^{N+1} - \rho_4^{N+1}) = -\alpha_1 (\rho_1^{N-1} - \rho_2^{N-1}) + -\alpha_3 (\rho_3^{N-1} - \rho_4^{N-1}). \quad (\text{A.6})$$

Se ora scriviamo $\rho_1 =: e^{\beta_1}$, $\rho_2 =: e^{-\beta_1}$, $\rho_3 =: e^{\beta_3}$, $\rho_4 =: e^{-\beta_3}$, in accordo con (A.3), posso interpretare le condizioni

$$(\rho_1^{N+1} - \rho_2^{N+1}) = -(\rho_1^{N-1} - \rho_2^{N-1}); \quad (\rho_3^{N+1} - \rho_4^{N+1}) = -(\rho_3^{N-1} - \rho_4^{N-1}) \quad (\text{A.7})$$

rispettivamente come

$$\sin((N+1)i\beta_1) = -\sin((N-1)i\beta_1); \quad \sin((N+1)i\beta_3) = -\sin((N-1)i\beta_3).$$

Ognuna di queste condizioni può essere soddisfatta solo se l'angolo $\beta_{1,3}$ è complesso, ma guardando all'espressione di ρ_1 e ρ_3 in (A.2) e assumendo che λ sia positivo (verificabile a posteriori) si nota che solo β_3 può essere complesso. Pertanto l'unico modo di verificare (A.6) assumendo valida (A.7) è porre $\alpha_1 = 0$.

Riprendendo (A.5) si trova

$$\alpha_3 (\rho_3^N - \rho_4^N) = 0,$$

e assumendo $\alpha_3 \neq 0$ per trovare una soluzione non banale si conclude

$$\rho_{3,k} = e^{i\pi k/N}$$

$$\rho_{4,k} = e^{-i\pi k/N}$$

prendendo k in $0, 1, \dots, N-1$.

A questo punto possiamo trovare gli autovalori:

$$\begin{aligned}\lambda_k &= \frac{(\rho_{3,k} - 1)^4}{\rho_{3,k}^2} \\ &= 6 + 2 \cos\left(2\pi \frac{k}{N}\right) - 8 \cos\left(\pi \frac{k}{N}\right),\end{aligned}$$

e i corrispondenti autovettori

$$\begin{aligned}\Phi_{j,k} &= \alpha_3 \left(\rho_{3,k}^j - \rho_{4,k}^j \right) \\ &= 2i\alpha_3 \sin\left(\pi \frac{jk}{N}\right)\end{aligned}$$

per $j = 0, 1, \dots, N$. Il valore di α_3 può essere scelto per normalizzare l'autovettore. Si può notare che gli autovalori come assunto sono positivi.

Riprendiamo il caso $\lambda = 0$ lasciato precedentemente fuori. Evidentemente questo autovalore ha molteplicità due (si può notare dal fatto che la matrice ha due righe nulle): definendo quindi $\lambda_0 = \lambda_N = 0$, i due autovettori associati sono $\Phi_{j,0} = \delta_{j,N}$ e $\Phi_{j,N} = \delta_{j,0}$. I risultati ricavati in questo modo possono essere facilmente verificati inserendoli nell'equazione caratteristica di partenza.

Bibliografia

- [1] K. Sneppen and G. Zocchi, *Physics in molecular biology* (Cambridge University Press, New York, 2005).
- [2] F. Gittes, B. Mickey, J. Nettleton, and J. Howard, Flexural rigidity of microtubules and actin filaments measured from thermal fluctuations in shape, *J. Cell Biol.* **120**, 923 (1993).
- [3] T. T. Perkins, D. E. Smith, and S. Chu, Direct observation of tube-like motion of a single polymer chain, *Science* **264**, 819 (1994).
- [4] G. Falasco, M. Baiesi, L. Molinaro, L. Conti, and F. Baldovin, Energy repartition for a harmonic chain with local reservoirs, *Phys. Rev E* **92**, 022129 (2015).
- [5] M. Ribezzi-Crivellari and F. Ritort, Force spectroscopy with dual-trap optical tweezers: molecular stiffness measurements and coupled fluctuations analysis, *Biophysical Journal* **103**, 1919-1928 (2012).
- [6] M. Rief, F. Oesterhelt, B. Heymann, and H. E. Gaub, Single molecule force spectroscopy on polysaccharides by atomic force microscopy, *Science* **275** (5304), 1295-1297 (1997).
- [7] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fisica statistica* (Editori Riuniti, Roma, 1986).
- [8] W. J. Briels, *Theory of polymer dynamics (Lectures, 1998)*.
- [9] R. Kubo, The fluctuation-dissipation theorem, *Reports on Progress in Physics*, **29**, 255 (1966).
- [10] M. Doi and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics* (Clarendon Press, New York, 1988).
- [11] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Teoria dell'elasticità* (Editori Riuniti, Roma, 1979).
- [12] S. Lang, *Algebra lineare* (Bollati Boringhieri, Torino, 1992).
- [13] C. Wiggins, D. Riveline, A. Ott, and R. Goldstein, Trapping and wiggling: elastohydrodynamics of driven microlaments, *Biophysical Journal* **74** (1998), 1043-1060.