Análisis y simulación computacional de difusión por reptación

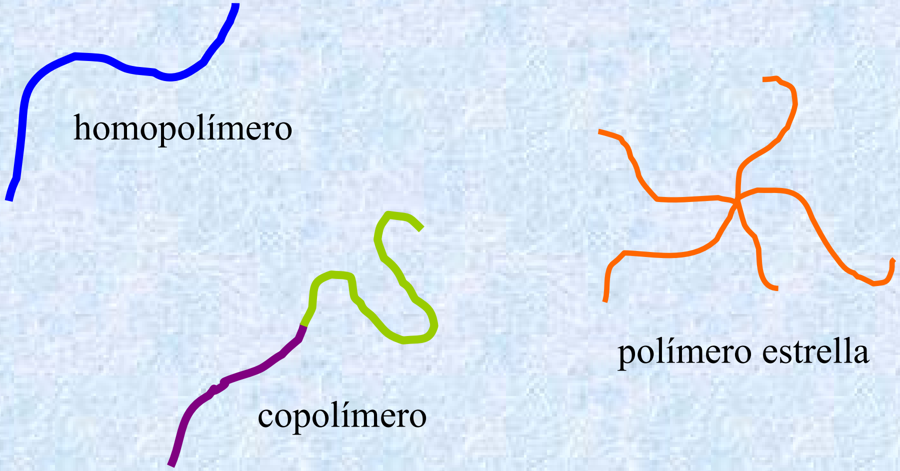
Tesista: *Guillermo R. Terranova*

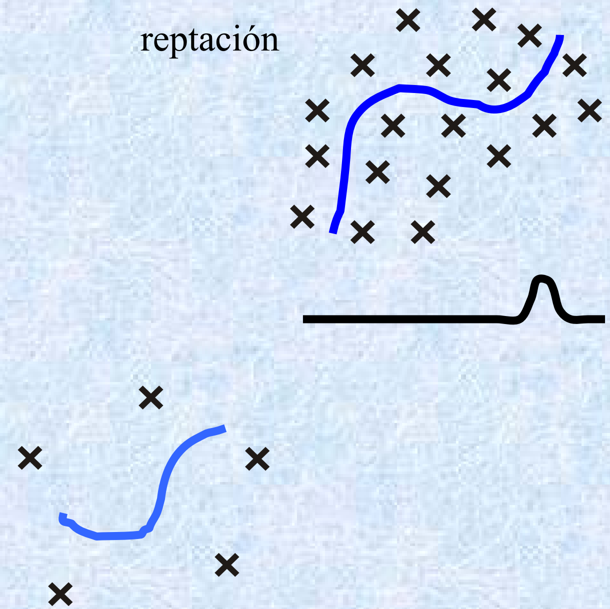
Director de Tésis: *Héctor O. Mártin*

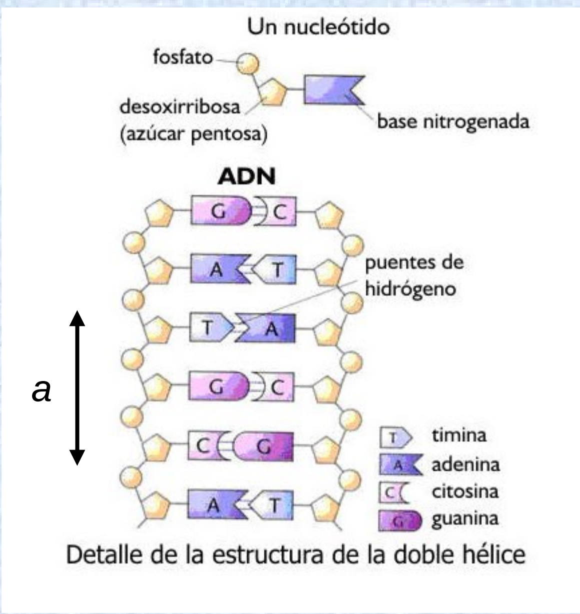
Co-Director de Tésis: *Celso M. Aldao*

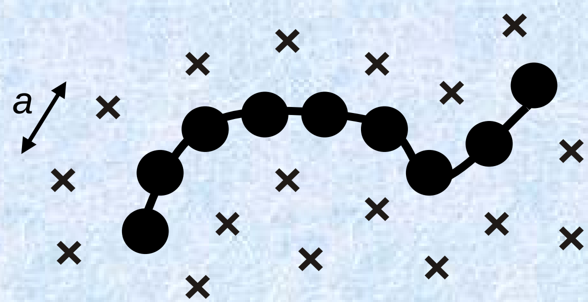
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

Introducción

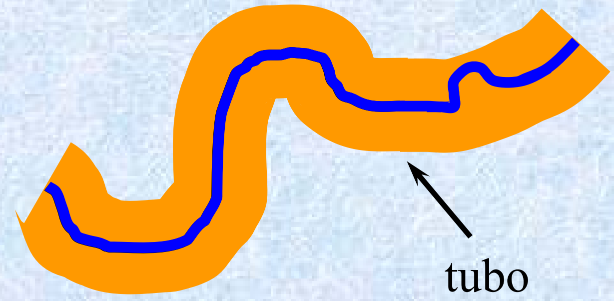








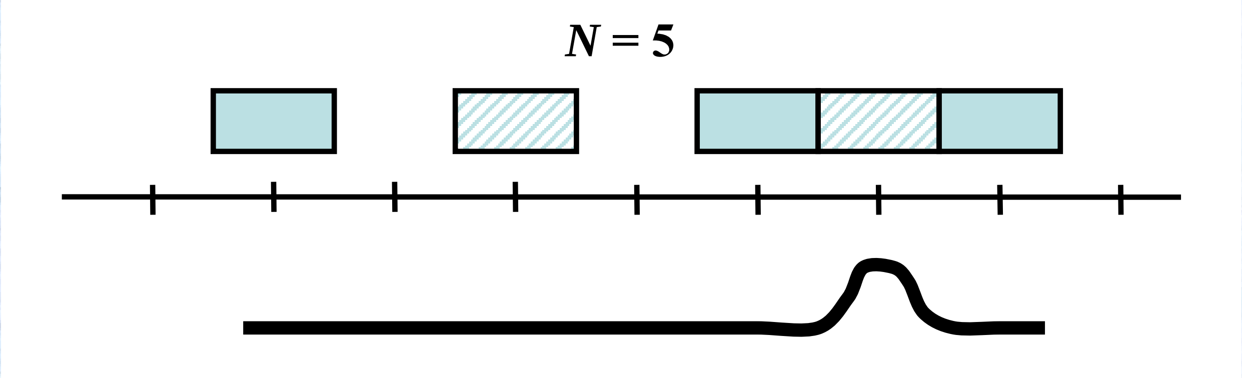
Introducción

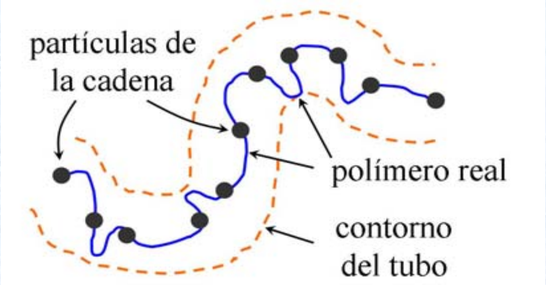


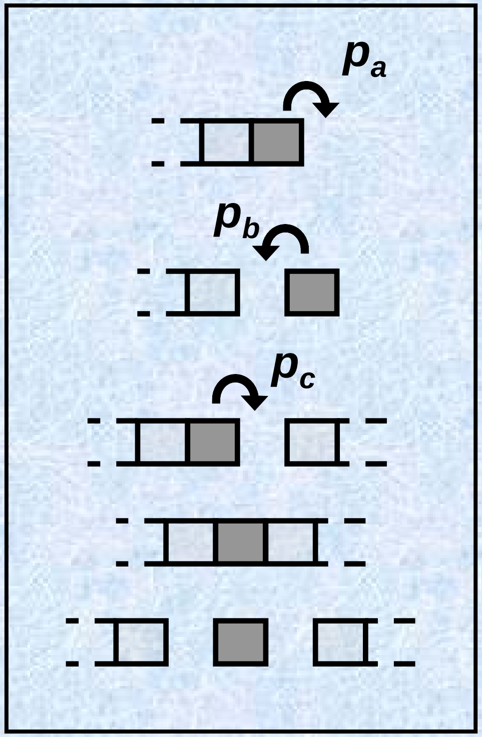
La cadena difunde unidimensionalmente a lo largo del tubo

Separar cadenas poliméricas de diferentes longitudes

Modelo en una dimensión







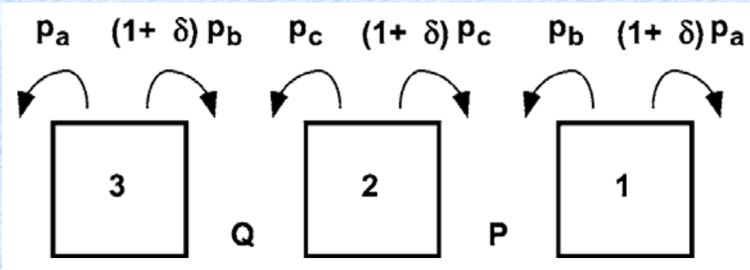
El modelo posee tres parámetros libres
p_a, p_b y p_c

$$p_a (1\text{-}P_h) = p_b P_h$$

$$P_h = \frac{p_a}{p_a + p_b}$$

$$l = N + P_h (N-1)$$

Coeficiente de difusión en una dimensión



$$v = \mu\,\delta \qquad\qquad \mu \sim D$$

$$\delta << 1 \quad \begin{cases} P = \dfrac{p_a}{p_a + p_b}(1+\Delta) \\[2ex] Q = \dfrac{p_a}{p_a + p_b}(1-\Delta) \\[2ex] \Delta = \dfrac{p_b}{p_a + p_b}\delta - \dfrac{v}{p_a} \end{cases}$$

$$v_1 = (1+\delta)p_a(1-\mathrm{P}) - p_b\mathrm{P}$$

$$v_2 = (1+\delta)p_c(1-\mathrm{Q})\mathrm{P} - p_c(1-\mathrm{P})\mathrm{Q}$$

$$v_3 = (1+\delta)p_b\mathrm{Q} - p_a(1-\mathrm{Q})$$

$$v_{N=3} = \frac{(3\delta)p_a p_b p_c}{(p_a + p_b)[p_a + p_b + 2p_c]}$$

Relac. de Einstein

$$D_{N=3} = \frac{p_a p_b p_c}{(p_a + p_b)[p_a + p_b + 2p_c]}$$

$$v_1 = v_3 = v \quad \begin{cases} P = \dfrac{(1+\delta)p_a - v}{(1+\delta)p_a + p_b} \\[2ex] Q = \dfrac{p_a + v}{p_a + (1+\delta)p_b} \end{cases}$$

$$\boxed{D_N = \frac{p_a p_b p_c}{(p_a + p_b)[(N-2)(p_a + p_b) + 2p_c]}}$$

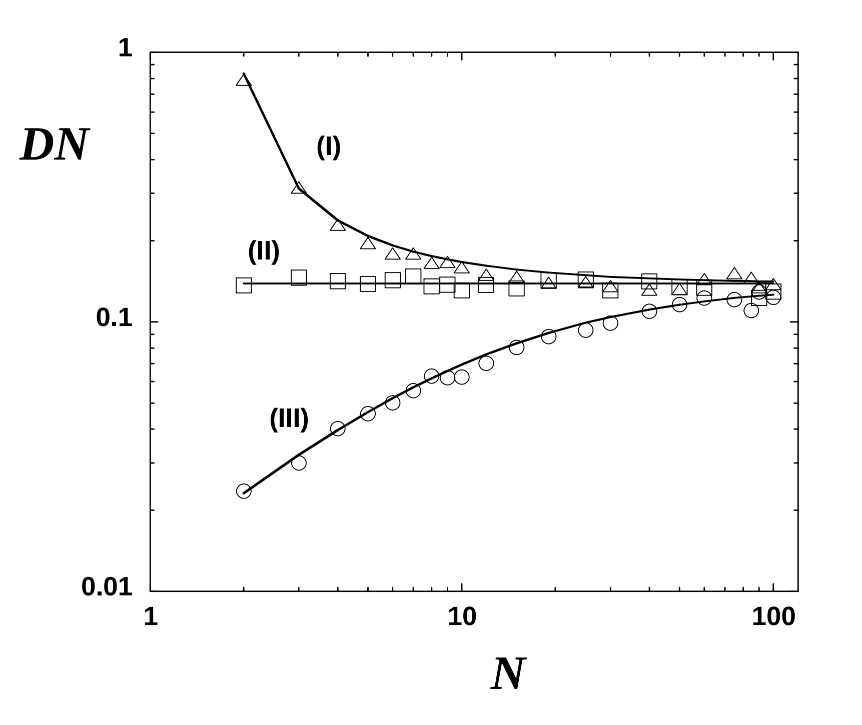
Si p_a+p_b=p_c, entonces la cadena no se deforma. Es decir que P_h es uniforme.

Coeficiente de difusión en una dimensión

$$\boxed{D = \frac{p_a p_b p_c}{(p_a + p_b)\left[(N-2)(p_a+p_b) + 2p_c\right]}}$$

Para $N \to \infty$

$$D = \frac{p_a p_b p_c}{N(p_a+p_b)^2} \sim \frac{1}{N}$$



(p_a, p_b, p_c)	
(1, 1/5, 1/5)	**(I)**
(5/6, 1/6, 1)	**(II)**
(5/36, 1/36, 1)	**(III)**

$p_a + p_b = p_c$

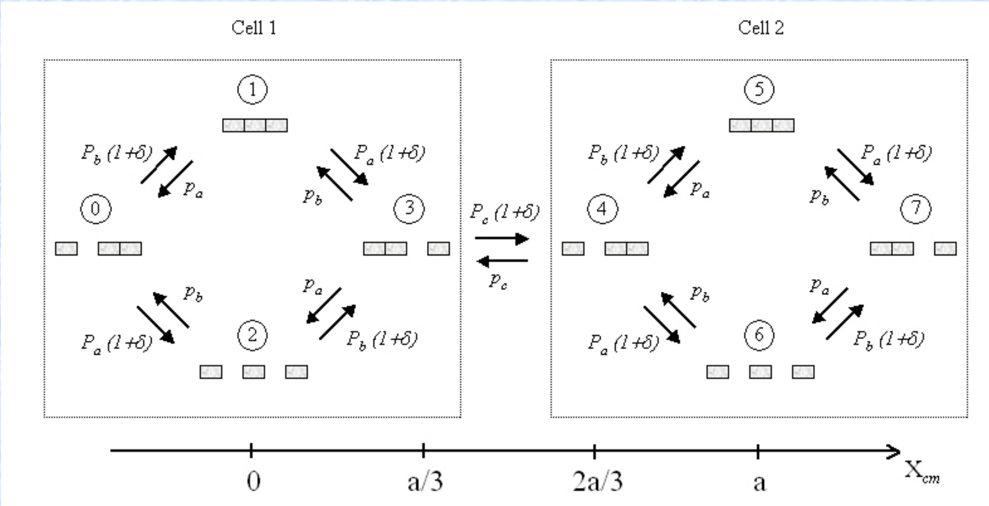
$$P_h = \frac{p_a}{p_a + p_b} = \frac{5}{6}$$

Terranova, Mártin, Aldao. Phys. Rev. E. 72, 61108 (2005).

A. Buhot, Eur. Phys. J. E **18**, 239 (**2005**).

A. Drzewinski y J. M. J. van Leeuwen, Phys. Rev. E **73**, 051801 (**2006**).

Velocidad de arrastre en una dimensión



$$[n_0(1+\delta)+n_3]p_b = n_1 p_a(2+\delta)$$

$$[n_0(1+\delta)+n_3]p_a = n_2 p_b(2+\delta)$$

$$(n_1 p_a + n_2 p_b)(1+\delta)+n_0 p_c = n_3[p_a + p_b + p_c(1+\delta)]$$

$$n_1 p_a + n_2 p_b + n_3 p_c(1+\delta) = n_0[(p_a+p_b)(1+\delta)+p_c]$$

$$J_{drift} = [n_3(1+\delta)-n_0]p_c = cv$$

$$v_{N=3} = \frac{p_a p_b p_c}{(p_a+p_b)p_c + \frac{(p_a+p_b-p_c)}{(p_a+p_b)}\left[\frac{(p_a+p_b)^2(1+\delta)+p_a p_b \delta^2}{3+3\delta+\delta^2}\right]}\delta \longrightarrow \text{si } p_a + p_b = p_c$$

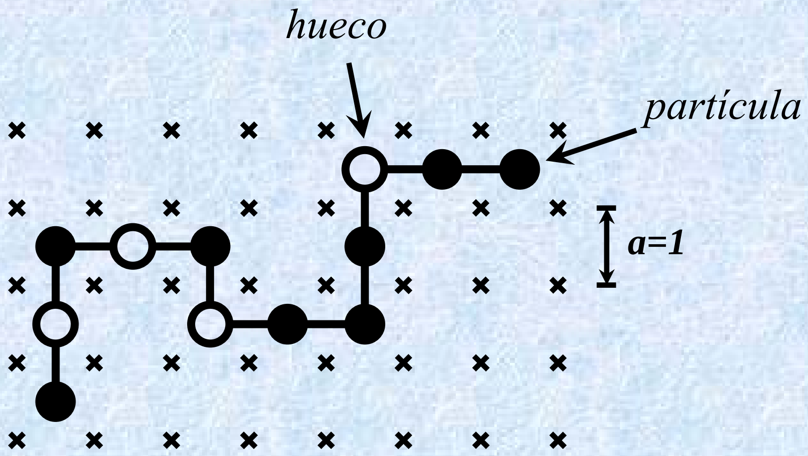
$$v_N = \frac{p_a p_b p_c}{[p_a(2+\delta)+2p_b]p_c + (N-2)[(p_a+p_b)(p_a(1+\delta)+p_b)]}\delta \longleftarrow \text{tira}$$

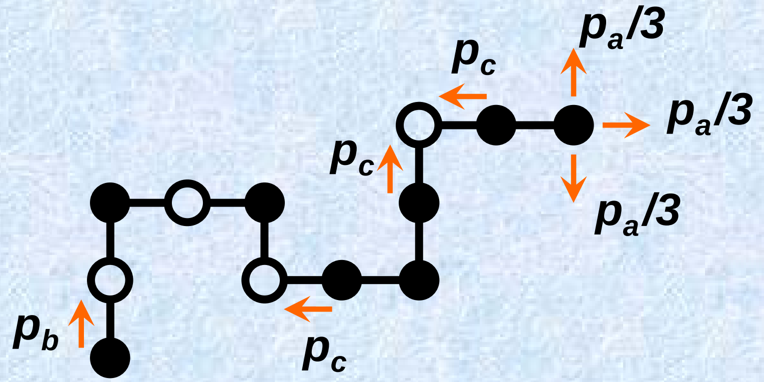
$$v_N = \frac{p_a p_b p_c}{[2p_a + p_b(2+\delta)]p_c + (N-2)[(p_a+p_b)(p_a+p_b(1+\delta))]}\delta \longleftarrow \text{empuja}$$

$$v_N = \frac{p_a p_b}{(p_a+p_b)}\delta$$

Terranova, Mártin, Aldao. Phys. Rev. E. 74, 21116 (2006).

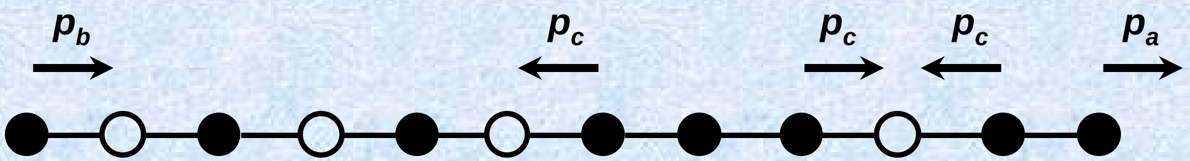
Modelo en dos dimensiones





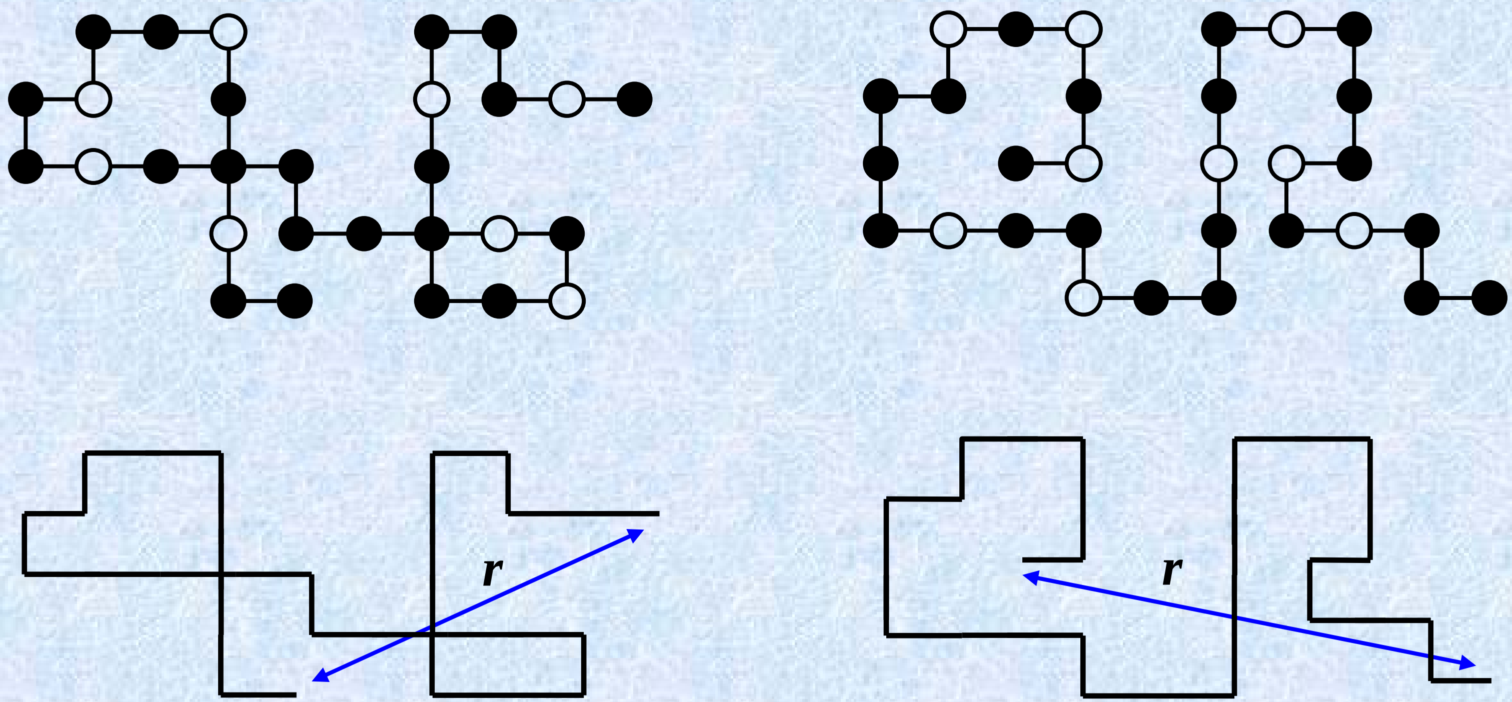
$$P_h = \frac{p_a}{p_a + p_b}$$

$$l = N + P_h(N-1)$$



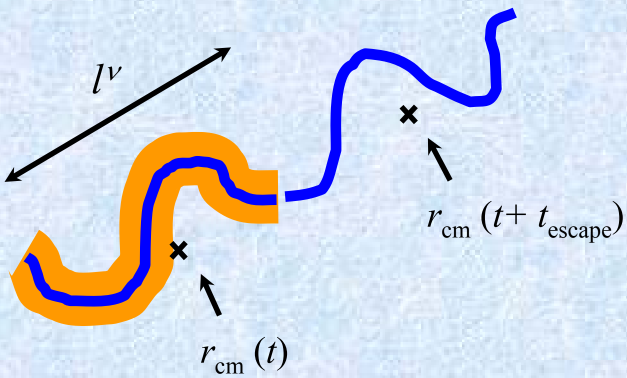
Casos analizados para la difusión

cadenas sin interacción | cadenas con interacción



Para $N >> 1 \rightarrow r \sim l^{\nu} \begin{cases} \nu = \tfrac{1}{2}, \text{ cadenas sin interacción} \\ \nu = \tfrac{3}{4}, \text{ cadenas con interacción} \end{cases}$

Coeficiente de difusión en dos dimensiones



Para $N >> 1$

$$l^2 \sim D_{1d}\, t_{escape}$$

$$\Delta r_{cm}^{\;2} \sim D_{2d}\, t_{escape}$$

$$\Delta r_{cm}^{\;2} \sim r^2 \qquad \text{y} \qquad r \sim l^\nu$$

$$\boxed{D_{2d} \sim l^{2\nu-2}\, D_{1d}}$$

Se propone la siguiente aproximación para todo valor de N

Para cadenas sin interacción, $\nu = ½$ $\longrightarrow$ $\boxed{D_{2d} = \text{A}\, l^{-1}\, D_{1d}}$

Para cadenas con interacción, $\nu = ¾$ $\longrightarrow$ $\boxed{D_{2d} = \text{B}\, l^{-½}\, D_{1d}}$

$l = N + (N\text{-}1)\, p_a/(p_a+p_b)$ $\longleftarrow$ valor exacto para cadenas sin interacción

Resultados

- Para cadenas sin interacción

$$D_{2d} = A\frac{p_a p_b p_c}{[(N-2)(p_a+p_b)+2p_c][N(p_a+p_b)+(N-1)p_a]}$$

En el límite $N \to \infty$

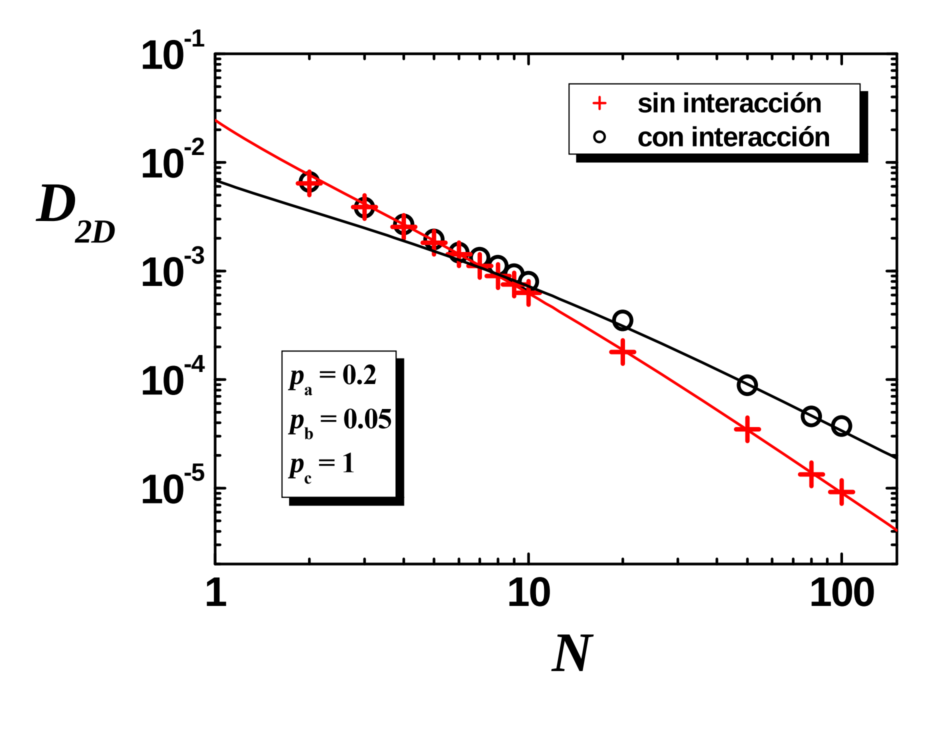
$$D_{2d} = A\frac{p_a p_b p_c}{N^2(p_a+p_b)(2p_a+p_b)} \sim \frac{1}{N^2}$$

- Para cadenas con interacción

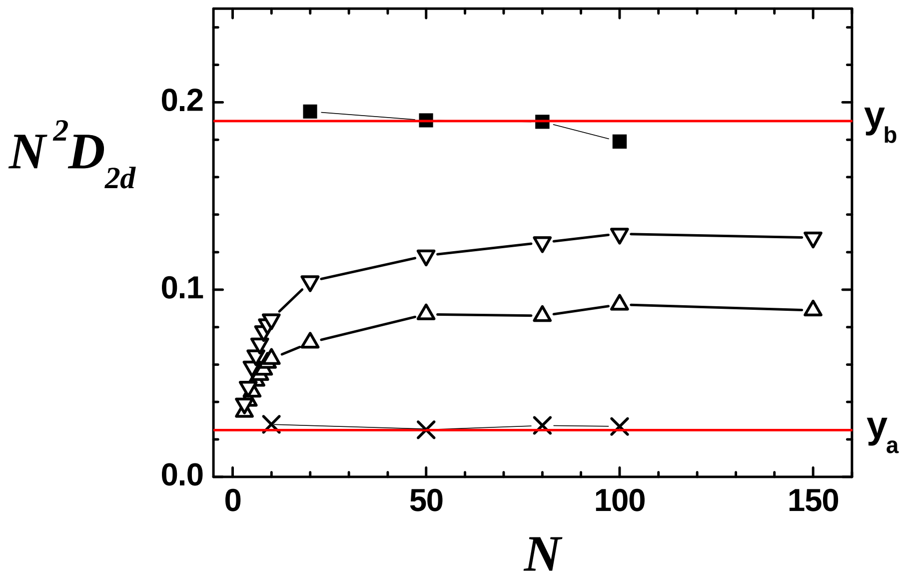
$$D_{2d} = B\frac{p_a p_b p_c}{[(N-2)(p_a+p_b)+2p_c][N(p_a+p_b)^2+(N-1)p_a(p_a+p_b)]^{1/2}}$$

En el límite $N \to \infty$

$$D_{2d} = B\frac{p_a p_b p_c}{N^{3/2}(p_a+p_b)^{3/2}(2p_a+p_b)^{1/2}} \sim \frac{1}{N^{3/2}}$$

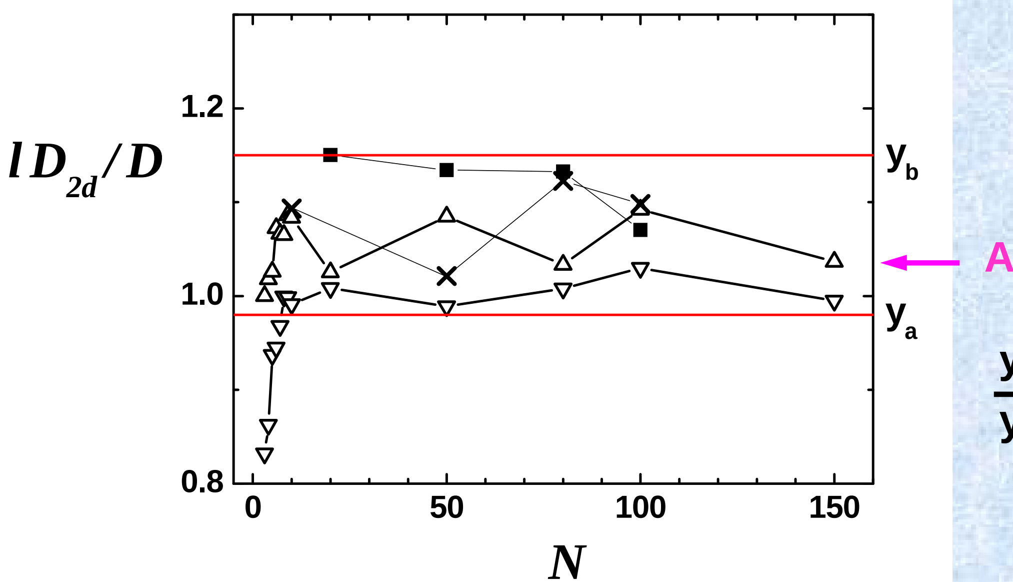


Terranova, Mártin, Aldao. Phys. Rev. E. 76, 31111 (2007).



$$\frac{y_b}{y_a} = 7.6$$

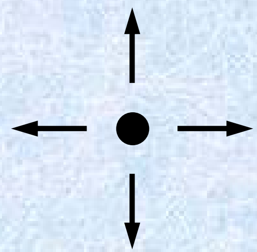
$$\boxed{D_{2d} \sim 1 / N^2}$$

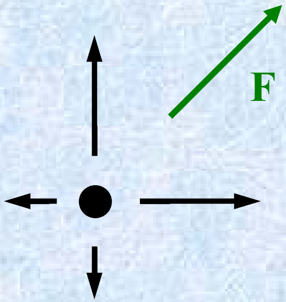


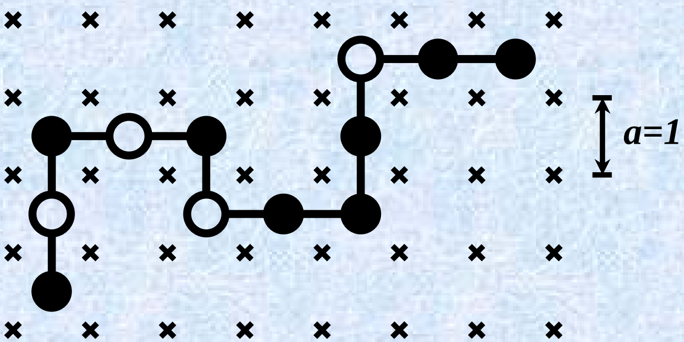
$$\boxed{D_{2d} = A\, D / l}$$

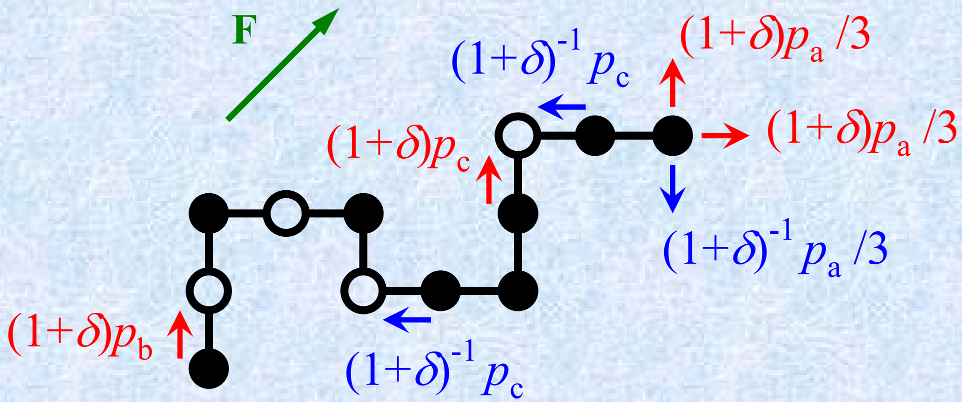
$$\frac{y_b}{y_a} = 1.15$$

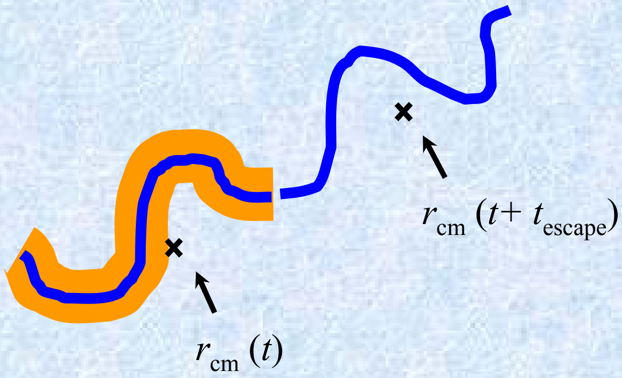
Velocidad de arrastre en dos dimensiones











Para $N >> 1$

$$\Delta r_{cm}{}^2 \sim D_{2d}\, t_{escape}$$

$$l^2 \sim D_{1d}\, t_{escape}$$

$$\Delta r_{cm}{}^2 \sim r^2 \qquad \cancel{r \sim l^{\nu}}$$

$$\boxed{D_{2d} = C\left(\frac{r}{l}\right)^2 D_{1d}}$$

Sin fuerzas externas $\longrightarrow$ $r \sim l^{1/2}$

$\downarrow$

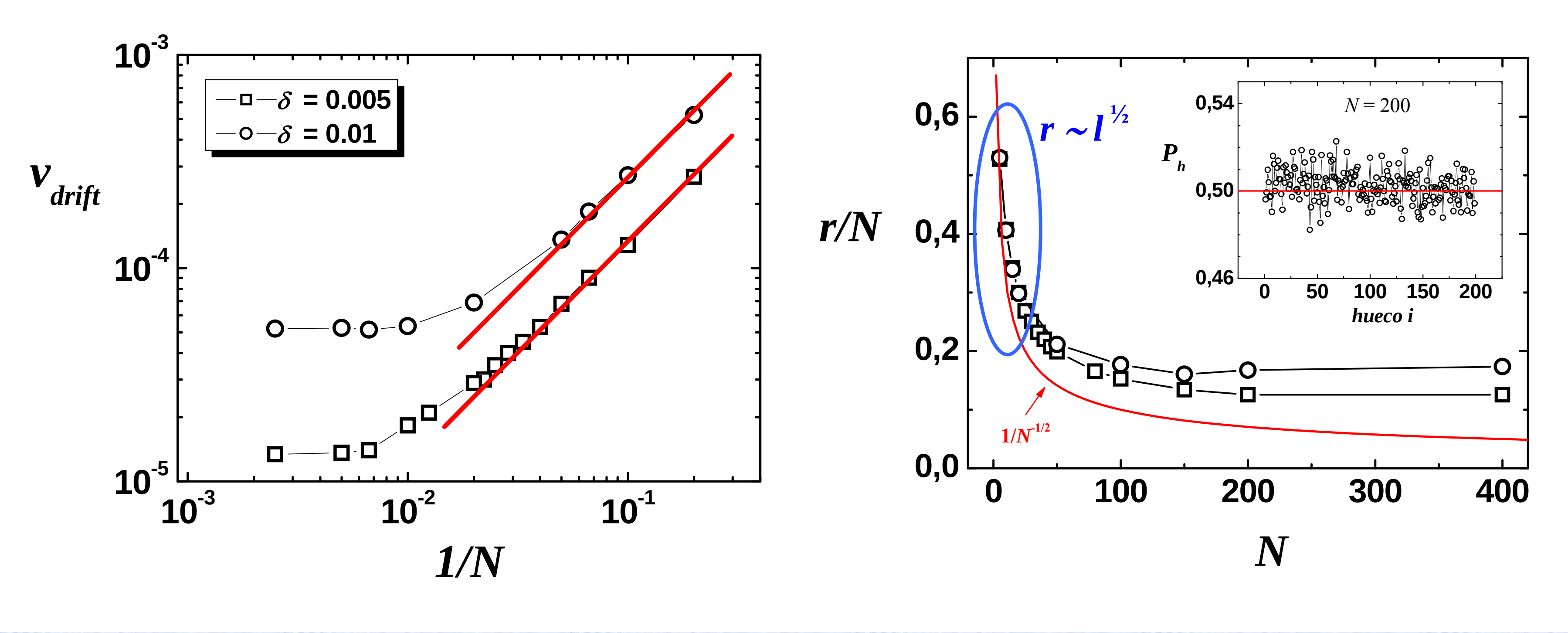
$$D_{2d} = A\frac{p_a p_b p_c}{[(N-2)(p_a+p_b)+2p_c][N(p_a+p_b)+(N-1)p_a]}$$

Resultados para el caso $N\delta << 1$

$$v_{drift} = \underbrace{D_{2D} 2\sqrt{2} N\delta}_{\text{Fuerza total aplicada a la cadena}}$$

← Relación de Einstein

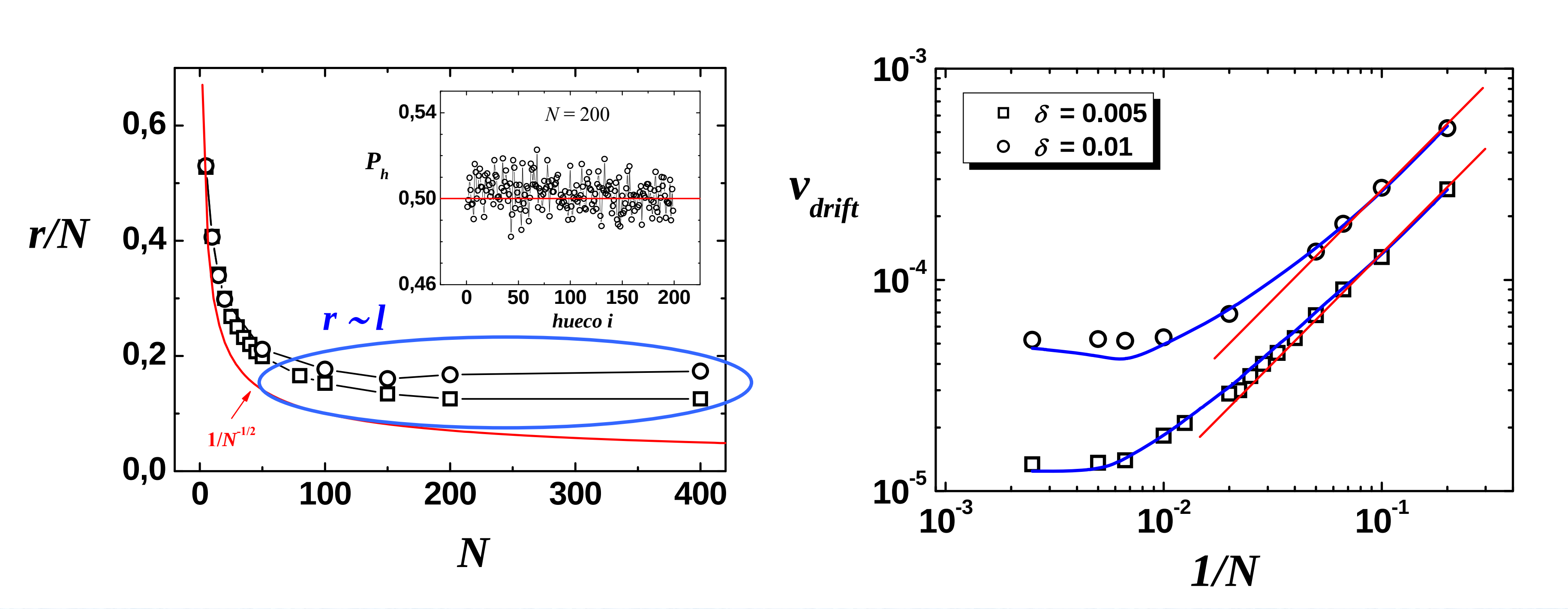
$$\boxed{v_{drift} = A \frac{p_a p_b p_c}{\left[(N-2)(p_a + p_b) + 2p_c\right]\left[N(p_a + p_b) + (N-1)p_a\right]} 2\sqrt{2} N\delta}$$



Resultados para $\delta << 1$ y $N >> 1$

$$\left.\begin{aligned} D_{2d} &= C\left(\frac{r}{l}\right)^2 D_{1d} \\ v_{drift} &= D_{2D}\, 2\sqrt{2}N\delta \end{aligned}\right\} \quad \boxed{v_{drift} = C\left(\frac{r}{l}\right)^2 D_{1d}\, 2\sqrt{2}N\delta} \longleftarrow$$

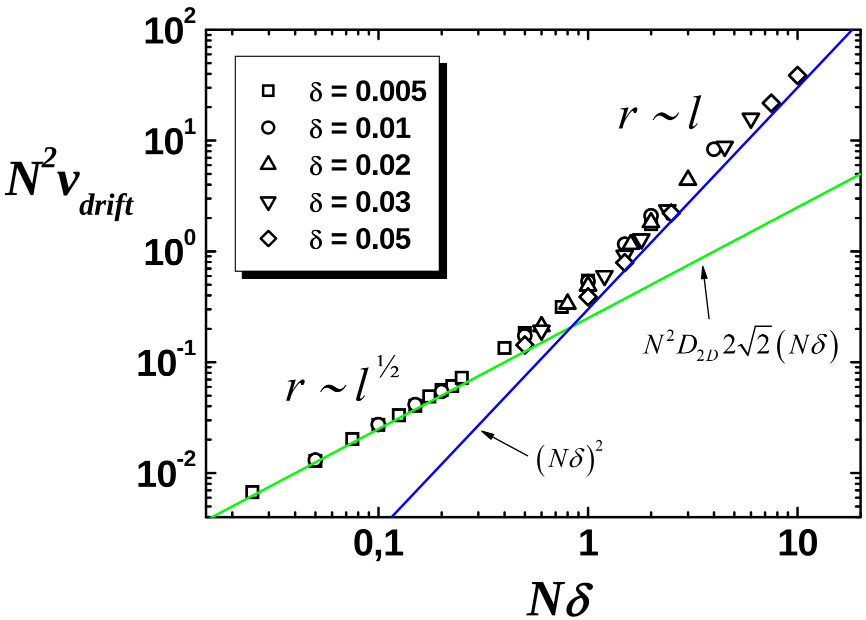
"*Relación de Einstein extendida*"



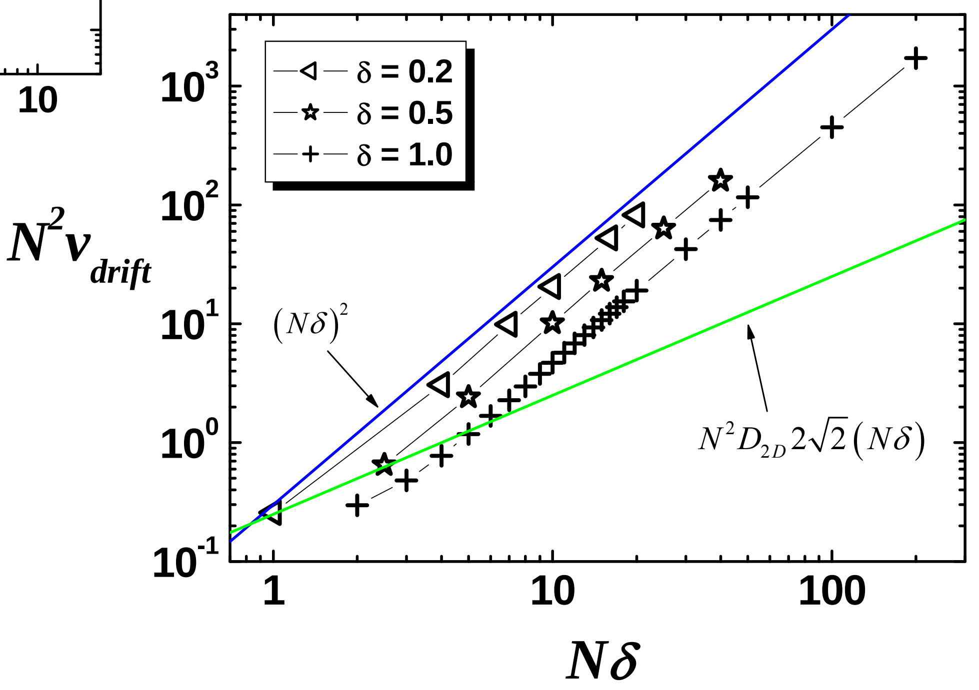
Terranova, Mártin, Aldao. Physica A. 238, 2149 (2009).

Fuerzas grandes

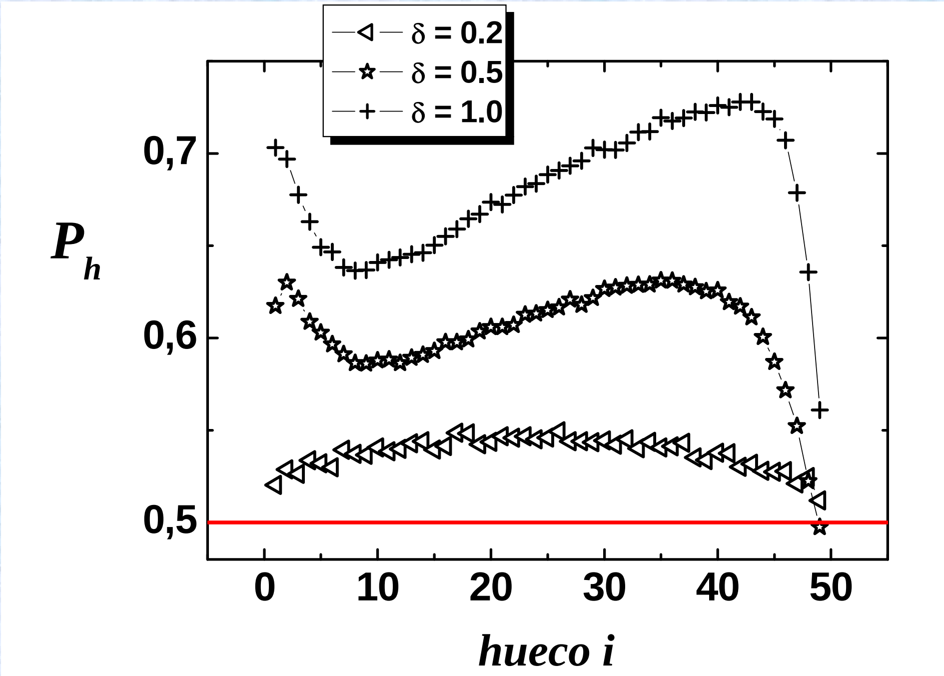
$\boxed{\delta \ll 1}$ $\boxed{P_h = \frac{p_a}{p_a + p_b}}$



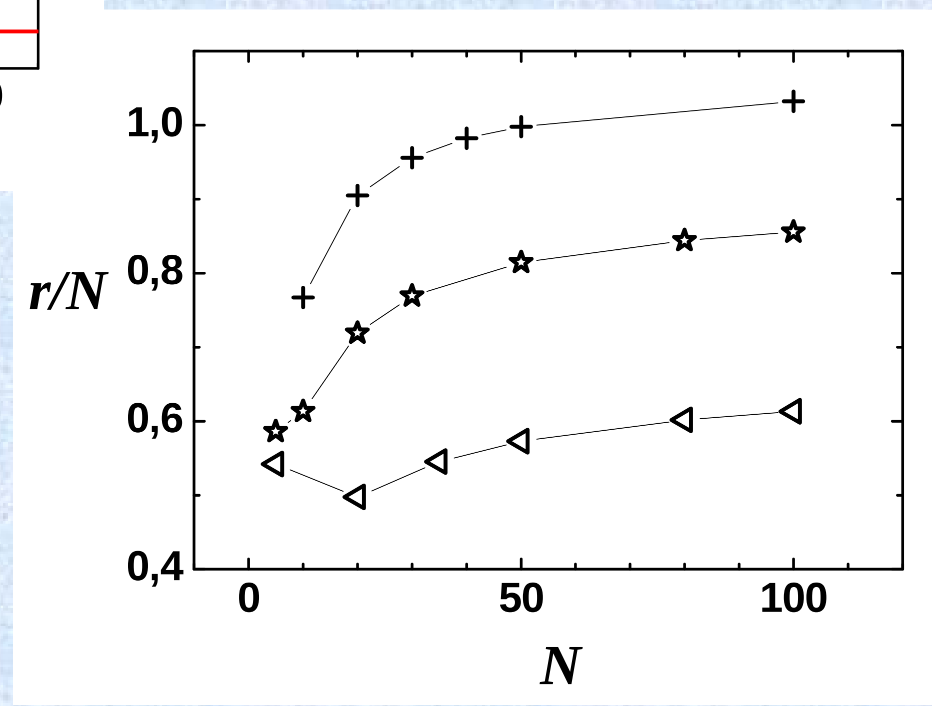
$\cancel{\delta \ll 1}$ $\cancel{P_h = \frac{p_a}{p_a + p_b}}$

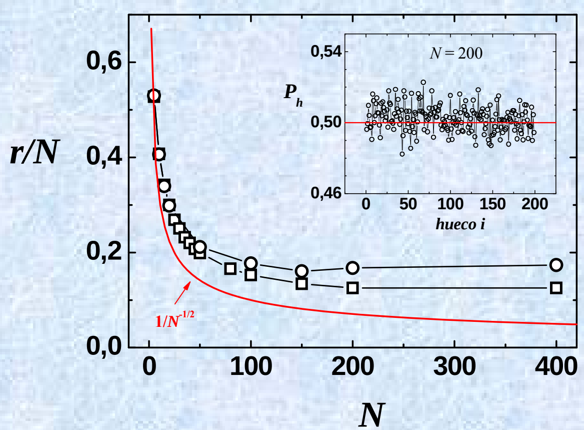


Deformación de la cadena

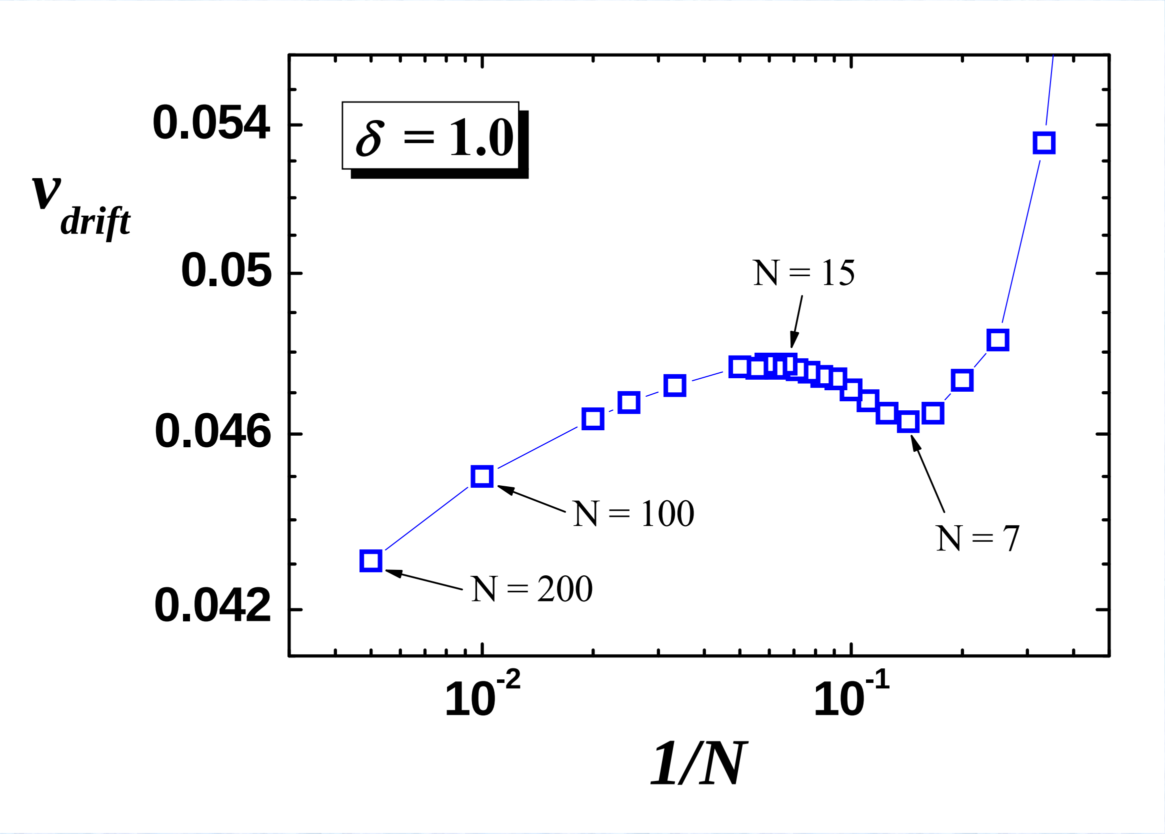


En una dimensión, si $p_a + p_b = p_c$,
la cadena no se deforma.
Es decir, P_h es uniforme.

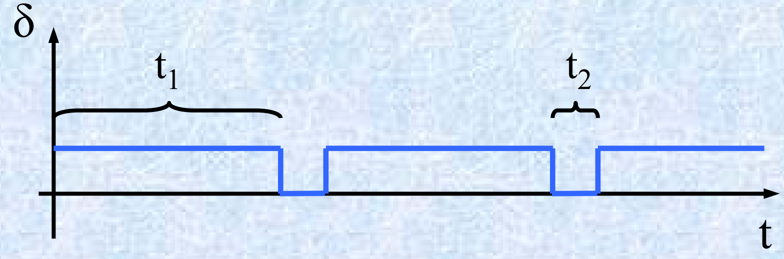


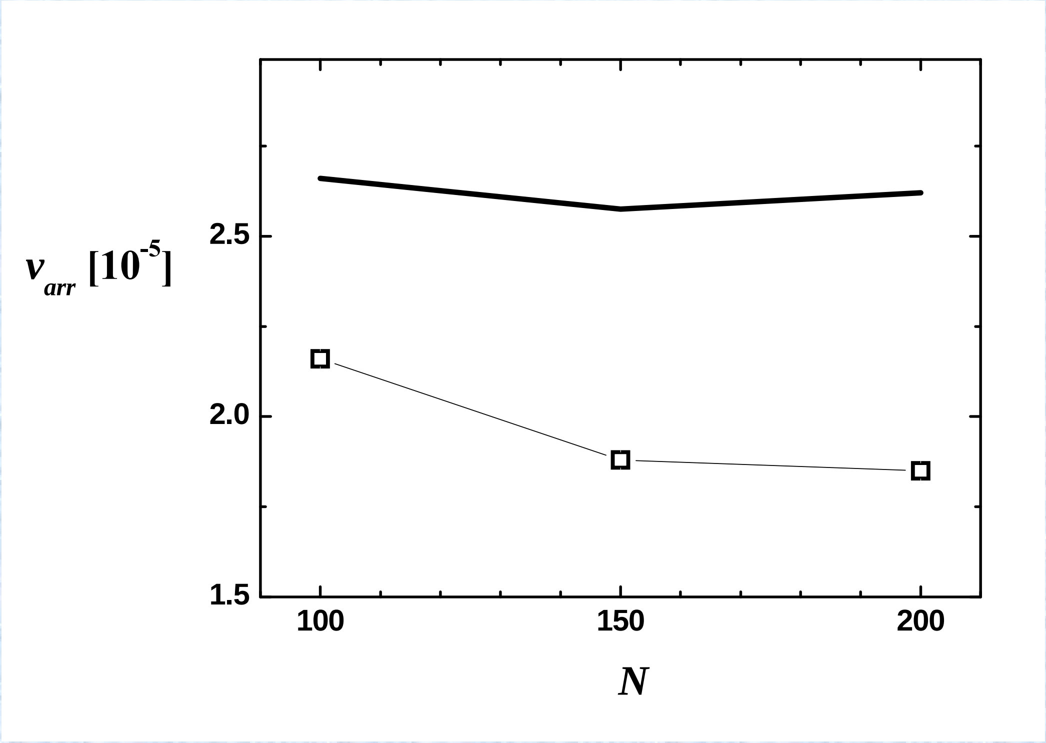


Velocidad de arrastre para fuerzas muy grandes

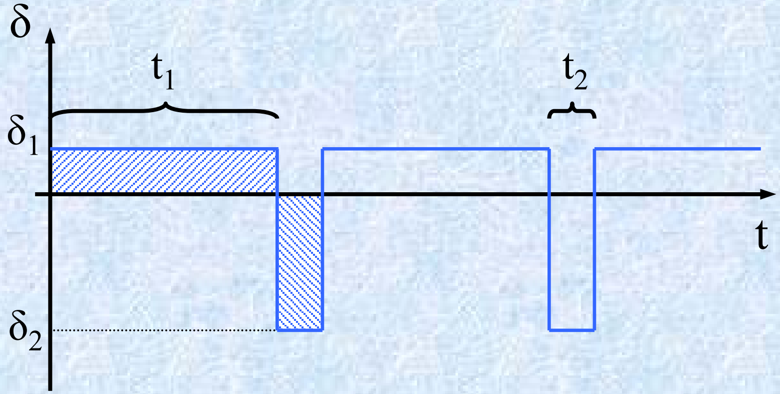


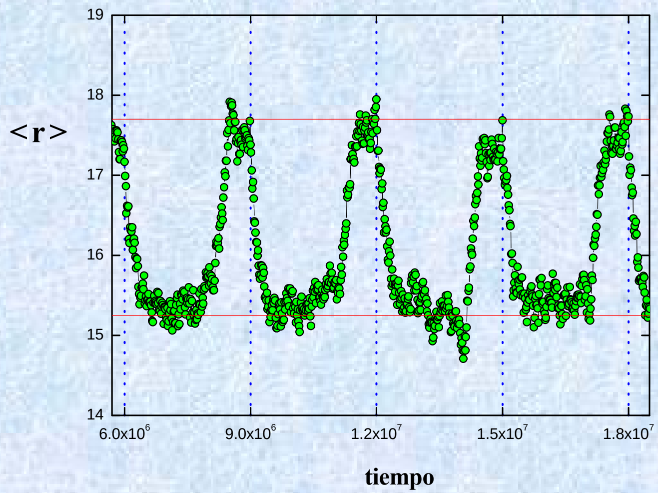
Velocidad de arrastre con fuerzas variables

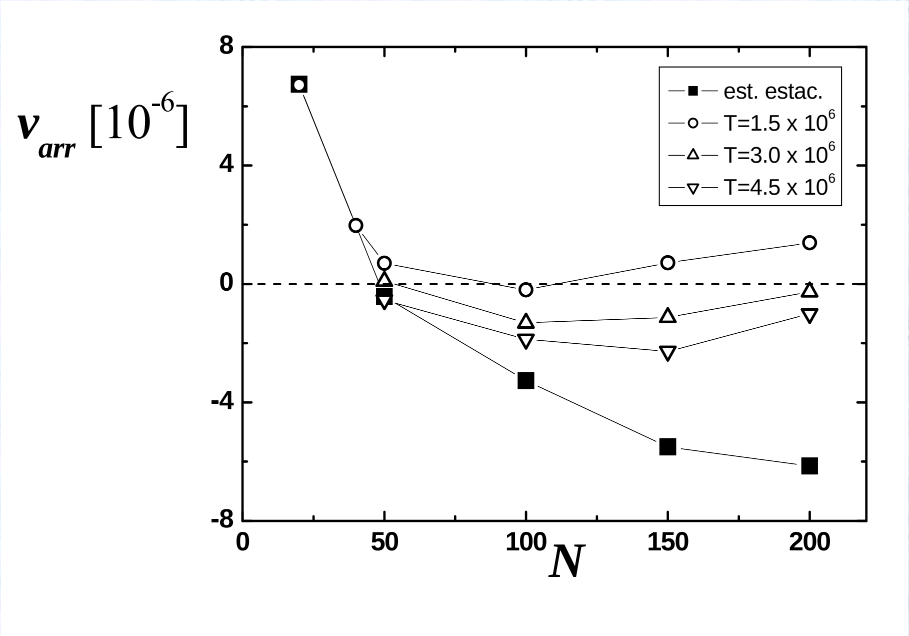




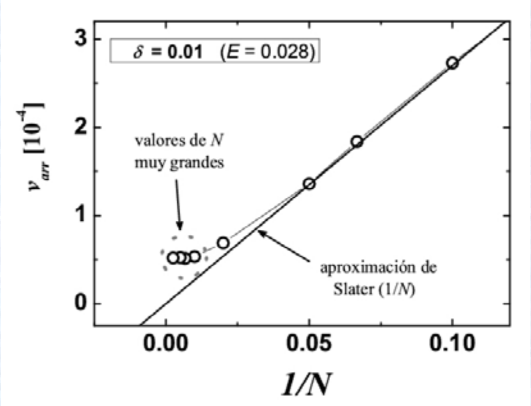
Velocidad de arrastre con fuerzas variables



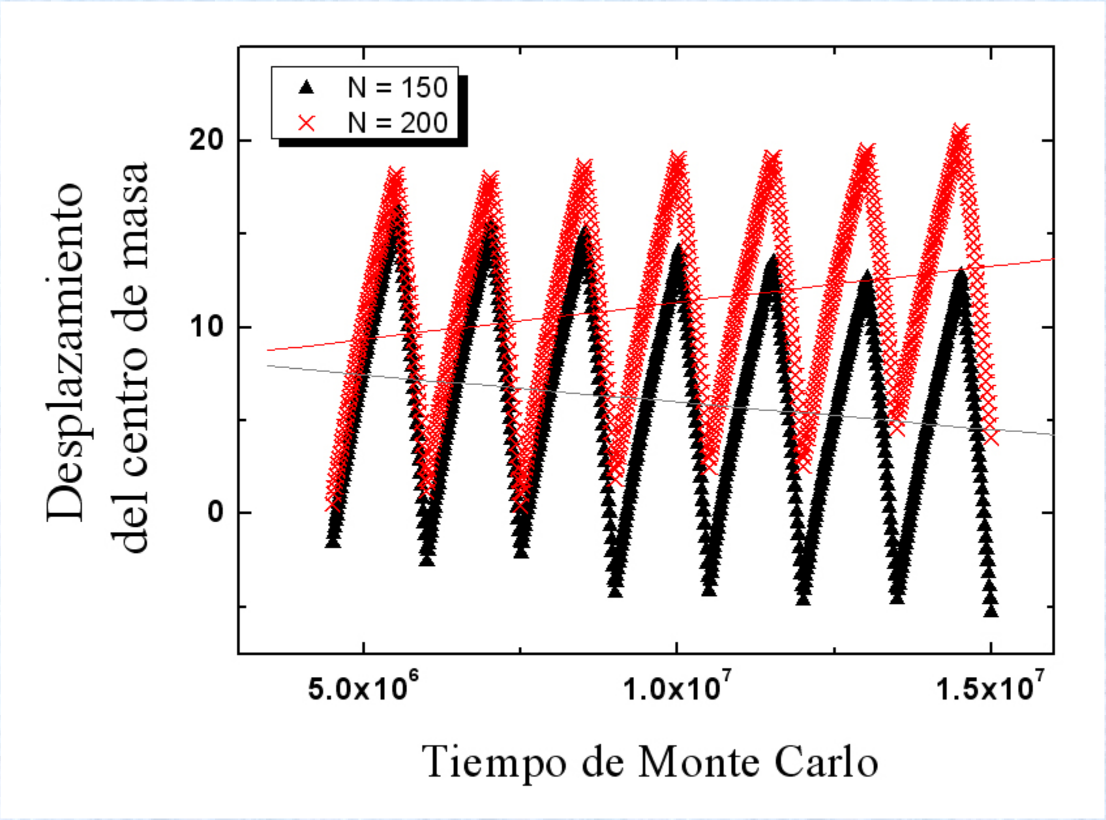


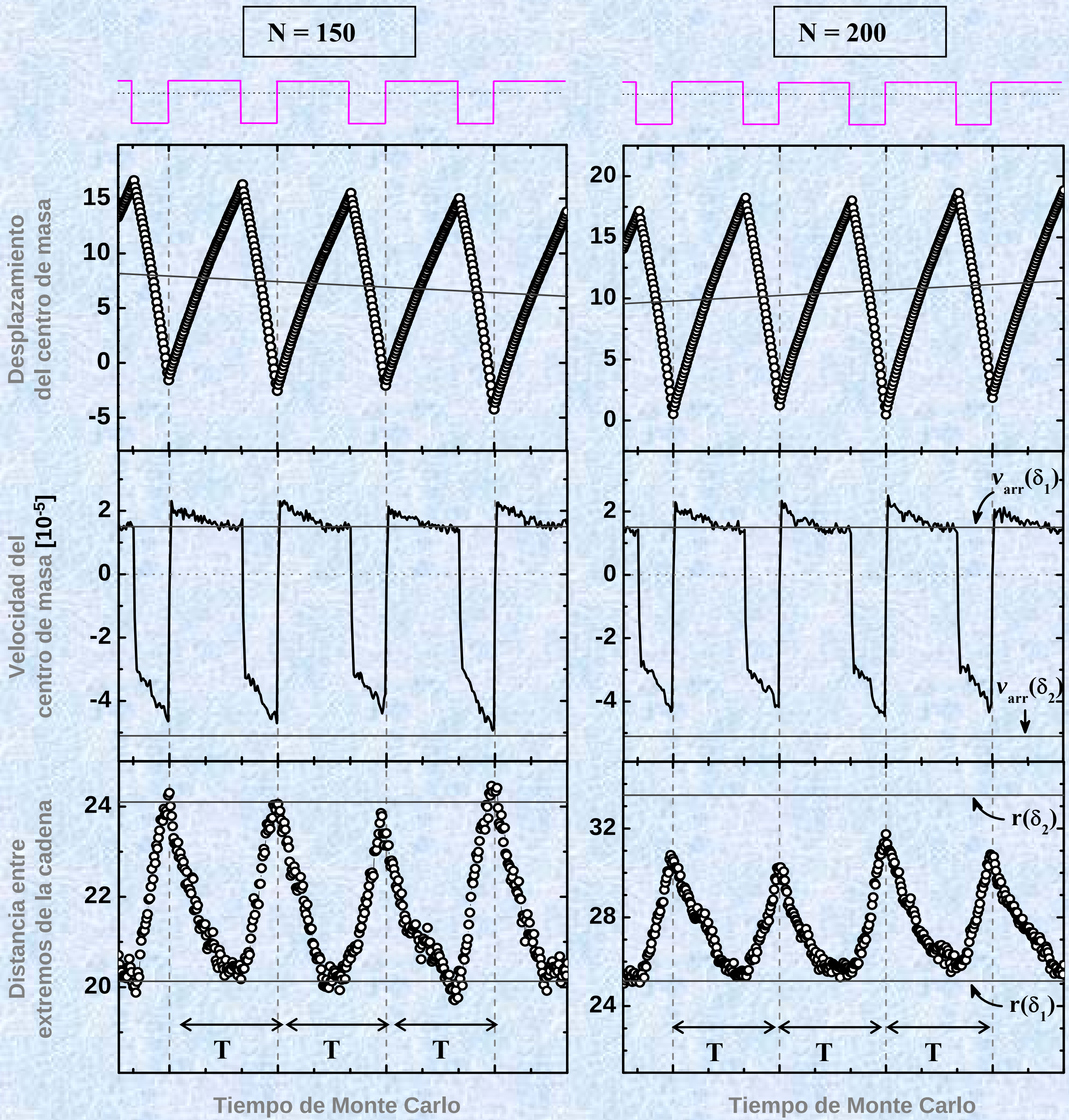


$$\boxed{v = \mathrm{a}\, E/N + \mathrm{b}\, E^2}$$



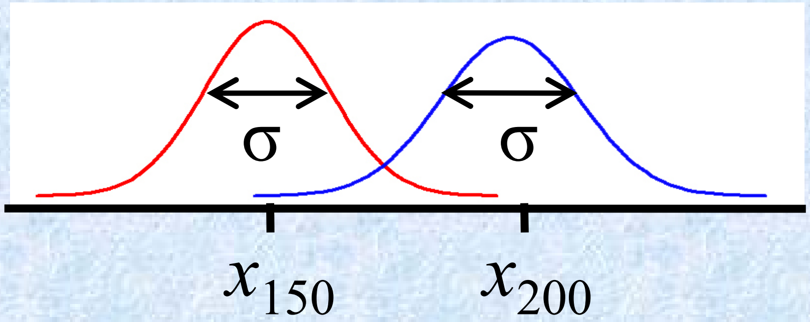
Velocidad de arrastre con fuerzas variables

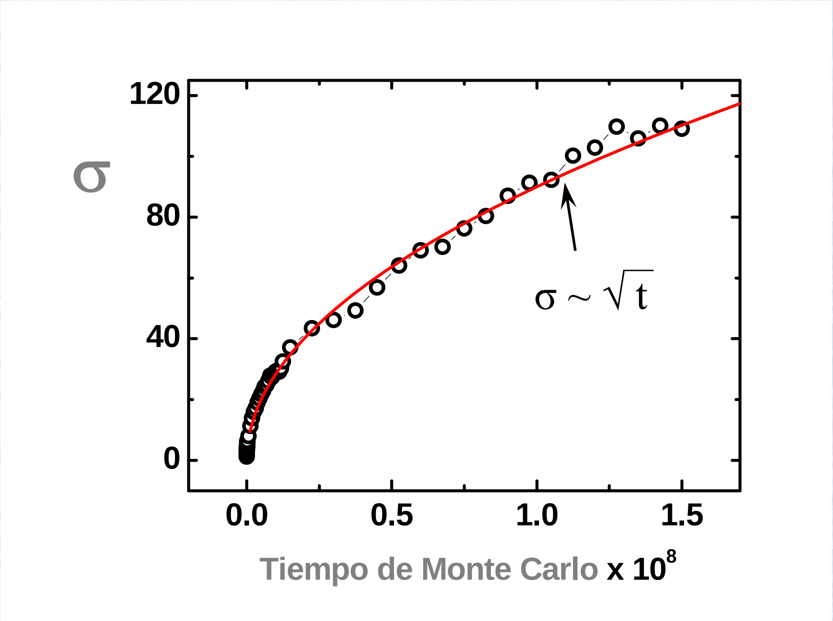


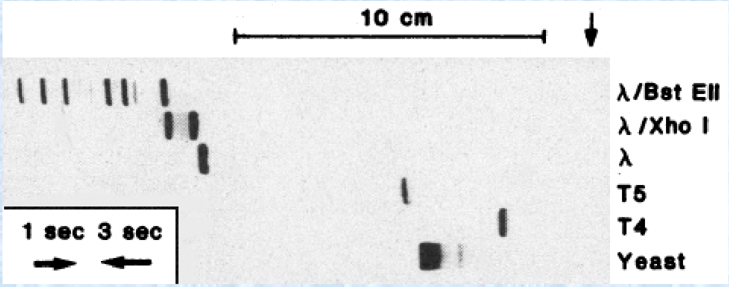


N = 150
N = 200
Desplazamiento del centro de masa
15
10
5
0
-5
20
15
10
5
0
Velocidad del centro de masa [10⁻⁵]
2
0
-2
-4
$v_{arr}(\delta_1)$
$v_{arr}(\delta_2)$
Distancia entre extremos de la cadena
24
22
20
32
28
24
$r(\delta_2)$
$r(\delta_1)$
T
T
T
T
T
T
Tiempo de Monte Carlo
Tiempo de Monte Carlo

Dispersión de las cadenas.







Conclusiones

- Se obtuvo una expresión analítica exacta para el coeficiente de difusión en una dimensión para todo valor de N y para cadenas formadas por distintos tipos de partículas.
- Se propuso una aproximación analítica para el coeficiente de difusión en dos dimensiones.
  Buen acuerdo con los resultados de las simulaciones de Monte Carlo.
- Expresión analítica para la velocidad de arrastre en una y dos dimensiones.
  Acuerdo cualitativo con los resultados de los experimentos de electroforesis.
- El modelo permitió identificar distintos factores que afectan la dinámica de las cadenas (deformaciónes dentro del tubo, fluctuaciones en la longitud, etc.).
- Se analizaron y explicaron algunos fenómenos relacionados con la dinámica de las cadenas cuando se encuentran sometidas a fuerzas externas variables en el tiempo.

FIN