

Estados de equilibrio de un polímero anillo por medio del tensor de radio de giro.

Brandon Geovany Calamaco-Alanis^a, Jessica Judit Perez-Torres^a y Omar Gonzalez-Amezcu^{a*}

^a Facultad de Ciencias Físico Matemáticas - UANL, Av. Universidad S/N, San Nicolás de Los Garza, Nuevo León.

*omar.gonzalezmez@uanl.edu.mx

<https://orcid.org/0000-0003-2420-0069>.

Recibido 17 de marzo de 2025, Aceptado 15 de abril de 2025

Resumen

En este trabajo, utilizando la técnica de simulación por dinámica molecular en un ensamble canónico, se muestra como la matriz de radio de giro R_g de un polímero anillo nos permite caracterizar las diversas configuraciones de equilibrio que adquiere el sistema, en función de las interacciones que tiene con una superficie atractiva y el tipo de solvente. Los resultados muestran el cambio sistemático que sufre la matriz de radio de giro R_g en función de los valores de interacción con la superficie y el solvente, permitiendo con ello generar la caracterización de las posibles configuraciones del polímero anillo.

Palabras clave: Polímero anillo. Simulación. Radio de giro. Estados equilibrio.

Abstract

In this work, we use molecular dynamics simulations in a canonical ensemble to show how the radius of the gyration matrix of a ring polymer can be used to characterize the various equilibrium configurations. Our results, which highlight the systematic change in the radius of the gyration matrix, have potential applications in predicting the configurations of ring polymer based on their interactions with an attractive surface and a specific type of solvent.

Keywords: Ring polymer. Simulation. Radius of gyration. Equilibrium states.

1. Introducción

La interacción de un polímero anillo o lineal con una superficie plana es esencial para comprender una amplia gama de procesos físicos y químicos, como el diseño de superficies funcionales, la fabricación de recubrimientos poliméricos [1], la prevención de adsorción de proteínas en lentes de contacto [1,2] y la fabricación de biosensores [3]. Los polímeros se encuentran generalmente contenidos en soluciones, donde adquieren diferentes conformaciones de equilibrio, dependiendo del tipo de solvente: el polímero se extiende en solventes buenos y al reducir la calidad del solvente (solventes malos), se produce un colapso en el polímero, adquiriendo una configuración globular. En este trabajo se analiza la configuración de un **polímero anillo** cuando interacciona en diferentes solventes y además se encuentra ligado atractivamente con una superficie plana. La contribución simultánea de estos dos efectos produce una amplia variedad de conformaciones, sumada a la competencia producida por los efectos de temperatura. En este tipo de sistemas: polímero, superficie y medio, es imposible contar con soluciones analíticas de sus propiedades; por ello, es indispensable recurrir a soluciones numéricas (generadas por algoritmos de simulación). Este tipo de simulaciones se han utilizado para estudiar la configuración de equilibrio de polímero-superficie [4, 5] y sistemas con otras geometrías más complejas [6]. Un aspecto central de estos estudios es determinar las diferentes fases presentes en el sistema, en función de sus

interacciones (calidad del solvente, la temperatura, longitud del polímero, fuerza de atracción con la superficie). En este trabajo se modeló un polímero anillo el cual interactúa atractivamente con una superficie plana, tomando en cuenta el efecto que tiene el tipo de solvente. Se realizan simulaciones sistemáticas por el método de dinámica molecular, lo cual permite encontrar las configuraciones de equilibrio del sistema, mismas que se utilizan para calcular una propiedad (tensor de radio de giro) que ayuda a determinar la configuración del polímero. Estos estudios son clave para poder encontrar el diagrama de fase de este tipo de sistemas [7].

2. Metodología

Se implementa el algoritmo de dinámica molecular para realizar la simulación del polímero anillo utilizando al termostato de Nosé-Hoover [8]. La parte fundamental de la dinámica son el tipo de interacciones que se consideran entre los elementos del sistema, es decir las fuerzas entre el solvente, la superficie y el polímero anillo [9]. Los monómeros de la cadena polimérica se mantienen unidos mediante la utilización de potenciales de interacción atractivos y repulsivos. Se modela el efecto de exclusión de volumen entre dos monómeros, por medio de un potencial repulsivo de Lennard-Jones (LJ) y una interacción atractiva determinada por medio del potencial *FENE* [10] (por sus siglas en inglés, "Finite Extensible Nonlinear Elastic"), la suma de estas dos interacciones determina la conectividad entre dos



monómeros, y está dado por:

$$E_m(r) = 4\epsilon_{LJ} \sum_{i=1}^{N-1} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{i,i+1}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,i+1}} \right)^6 \right] - \frac{1}{2} k r_0^2 \sum_{i=1}^{N-1} \ln \left[1 - \left(\frac{r_{i,i+1}}{r_0} \right)^2 \right] \quad (1)$$

La contribución energética de la superficie plana con los monómeros del polímero se obtiene por medio de un potencial modificado **LJ** [11], el cual se calcula de la siguiente forma:

$$E_w(x; U_w) = U_w \sum_{i=1}^N \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma}{x_i} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{x_i} \right)^3 \right] \quad (2)$$

donde U_w representa la fuerza de interacción de los monómeros con la superficie. La interacción entre el solvente y los monómeros del polímero se establece por un potencial de campo medio, dado por un potencial tipo **LJ**:

$$E_{LJ}(r; U_{LJ}) = U_{LJ} \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+2}^N \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

donde $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia de interacción entre el monómero N_i y N_j , σ determina el tamaño de los monómeros, y $U_{LJ} = n\epsilon_{LJ}$ es un parámetro libre que representa la fuerza de interacción de Lennard-Jones, donde ϵ_{LJ} fija la escala de energías a utilizar en el sistema.

Para determinar los estados de equilibrio de polímeros, es fundamental comprender cómo cambian su forma y estructura en función de las interacciones, un parámetro que permite calcular estos cambios es el tensor de Radio de Giro $\mathbf{R}_g$, el cual es sensible monitorear los cambios del polímero en las diferentes direcciones (ejes coordenados). El tensor de $\mathbf{R}_g$ queda definido en tres dimensiones por la matriz:

$$\mathbf{R}_g = \begin{pmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{pmatrix} \quad (4)$$

donde cada componente se calcula como el radio de giro en las direcciones correspondientes, por ejemplo:

$$R_{xx}^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j=1}^N (x_i - x_j)(x_i - x_j) \quad (5)$$

con definiciones análogas para las otras componentes (direcciones).

El algoritmo de simulación consiste básicamente en resolver la ecuación diferencial modificada de Newton en forma numérica [8, 10], lo cual implica discretizar el

tiempo en unidades de paso Δt , de forma tal que se tiene tiempos sucesivos dados por: $t_{i+1} = t_i + \Delta t$. Entonces la solución a la ecuación de movimiento permite conocer la dependencia en el tiempo de la posición y la velocidad para cada tiempo t_i , esto se implementa el método de Verlet [12], que parte de las siguientes ecuaciones:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right)$$

$$v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{m} F_i(t) \quad (6)$$

El cálculo de la fuerza $F_i(t)$ está dada por medio del potencial:

$$\mathbf{F}_i(t) = -\nabla E_i(r) \quad (7)$$

donde $E(t)$ es la suma de los potenciales de interacción presente en el sistema, ecuaciones (1-3). Los parámetros específicos que se utilizaron en la simulación son los siguientes: el paso de iteración 0.005, se utilizaron tres millones de pasos para equilibrar el sistema y diez millones más de pasos para generar el promedio de las observables del sistema. La configuración inicial del polímero fue un anillo completamente circular y se corrieron veinte condiciones iniciales a diferentes alturas de la superficie. La longitud del polímero es de $N=120$. En todas las simulaciones se mantuvo constante la temperatura en un valor $T=0.25\epsilon_{LJ}$. Todas las unidades que se utilizan en el sistema están adimensionadas, para más detalles de este proceso y su implementación numérica se puede consultar la referencia [7].

3. Resultados y discusión

Para analizar la importancia de la matriz de radio de giro en la determinación de las configuraciones de equilibrio del polímero anillo, se realizaron dos análisis. En el primero de ellos se mantiene sin cambios el valor de la interacción entre el polímero anillo y la superficie U_w (se fijó un valor alto que garantice que el polímero anillo se encuentra absorbido en la superficie) y se analiza el efecto que tiene cambiar las propiedades del solvente, entre un mal solvente (valor de U_{LJ} pequeño) a un buen solvente (valor de U_{LJ} grande). Para el segundo análisis se invierten los valores, se deja fijo el valor de la interacción con el solvente U_{LJ} (valor intermedio) y se varía sistemáticamente el valor de interacción entre el polímero anillo y la superficie U_w . En todos los casos se calculó el promedio sobre todas las configuraciones de equilibrio del polímero anillo en la matriz de radio de giro $\mathbf{R}_g$.

Primeramente, se considera un sistema donde el polímero anillo se encuentra fuertemente ligado a una superficie plana. El valor de interacción en el potencial de superficie que se utilizó es $U_w=2.4$. Se permitió entonces variar las características del solvente, modificando el valor de su interacción U_{LJ} (ver ec. (3)). Se tomaron valores en el siguiente intervalo (0.001 a

2.0). La secuencia de gráficas en la Figura 1 (A-D) muestra los resultados del cálculo de la matriz de radio de giro. Para una identificación más clara se ha colocado en la parte inferior izquierda una imagen específica de una configuración de equilibrio del polímero anillo.

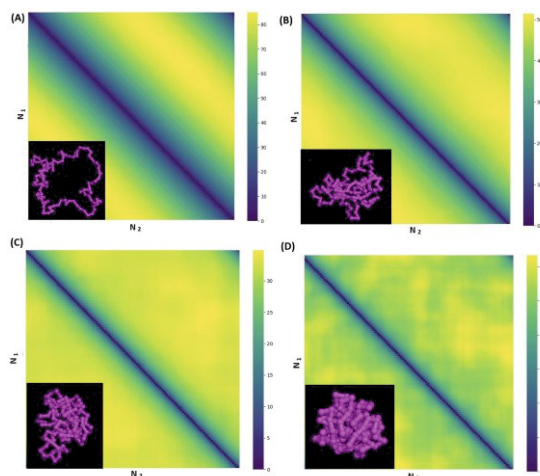


Figura 1. Cálculo del Tensor de radio de Giro R_g , para un sistema con parámetros fijo de interacción con la superficie plana $U_w=2.4$, e interacción con el solvente, Figura (A) con $U_{LJ}=0.01$. Figura (B) con $U_{LJ}=0.037$. Figura (C) con $U_{LJ}=0.073$. Figura (D) con $U_{LJ}=2.0$. La escala de valores varía en cada figura. En la parte inferior izquierda, se ha colocado una configuración típica que adquiere el polímero.

Se puede notar como la matriz R_g es simétrica (con respecto a la diagonal), es importante observar como va cambiando la escala de valores de cada figura con los distintos parámetros de interacción del solvente, en la Figura 1(A) se puede notar como en la zona marcada con amarillo se toman valores aproximados de $R_g \approx 80$ los cuales se encuentran muy bien definidos, estos valores indican que las distancias son grandes y regulares entre los diferentes monómeros del polímero anillo, lo cual implica que el polímero se encuentra extendido e igualmente espaciado entre los monómeros, en la esquina inferior izquierda se puede observar una configuración típica de polímero. Esta regularidad se va perdiendo a la vez que la escala se va reduciendo (ver Figura B y C). En la Figura 1(D) la escala de valores de la matriz de R_g es aproximadamente un tercio de la Figura 1(A). Lo cual corresponde a un polímero que ha adquirido una conformación globular, es decir, el polímero se encuentra inmerso en un mal solvente, el valor de $U_{LJ}=2.0$, de la Figura 1 (D) se puede calcular el valor de $R_g \approx 28$ para el tensor de radio de giro, el cual se encuentra disperso sobre un intervalo mayor de monómeros (la zona amarilla es más difusa y extendida). Se puede observar entonces, de la secuencia de figuras de A a D, como el polímero anillo cambia su configuración y como este cambio se ve reflejado en la matriz de radio de giro. Por una cuestión de espacio y claridad, solo se han

presentado cuatro figuras características (los cálculos se realizaron para un número mayor de valores y parámetros, con iguales resultados).

La Figura 2 muestra el segundo caso de análisis, donde se dejó fijo el valor de interacción entre el medio y los monómeros del polímero, $U_{LJ}=0.73$, y analizan cuatro valores de interacción entre el polímero anillo y la

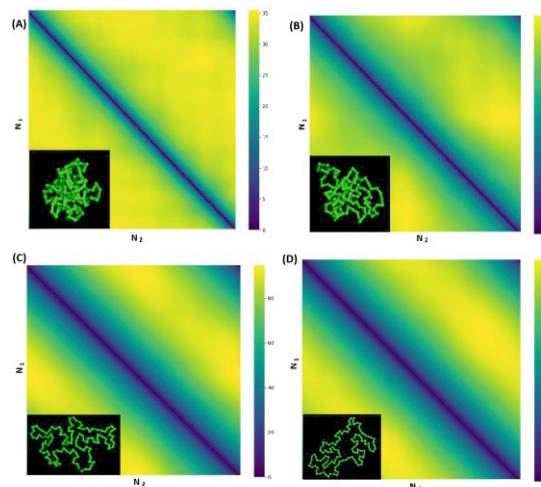


Figura 2. Cálculo del Tensor de radio de Giro R_g , para un sistema con parámetro fijo de interacción del solvente $U_{LJ}=0.73$ e interacción con la superficie, Figura (A) con $U_w=0.3$. Figura (B) con $U_w=0.65$. Figura (C) con $U_{LJ}=1.5$. Figura (D) con $U_{LJ}=3.8$. La escala de valores varía en cada figura. En la parte inferior izquierda, se ha colocado una configuración típica que adquiere el polímero.

superficie, Figura 2(A) para $U_{LJ}=0.3$ un mal solvente, Figura 2(B) para $U_{LJ}=0.6$, Figura 2(C) para $U_{LJ}=1.5$, Figura 2(D) para $U_{LJ}=3.8$ un buen solvente. En las Figuras 2(A) y 2(B) se puede notar un cambio importante en la escala de valores, mientras que para las Figura 2(C) y en la Figura 2(D), la escala de valores permanece aproximadamente constante. Esto muestra un cambio importante en la conformación del polímero anillo entre el valor $U_{LJ}=0.6$ y $U_{LJ}=1.5$, probablemente en este intervalo de valores se tenga un cambio de fase del polímero, pasando de una estructura globular (compacta) a una estructura extendida. Estos cambios se pueden notar con relativa facilidad en el análisis de las gráficas de la matriz de radio de giro. En la Figura 2(A) el valor de radio de giro cercano a $R_g = 33.0$ (la zona con color amarillo) es más uniforme y se extiende sobre un número grande de interacciones entre monómeros, lo cual indica que las distancias entre los diversos monómeros del polímero anillo son pequeñas y por tanto el polímero anillo adquiere una configuración globular. Por otra parte, a medida que el valor de U_{LJ} aumenta, el valor de las distancias entre los diversos monómeros también aumenta, lo cual es un indicativo de que el polímero se está extendiendo, esto se puede apreciar fácilmente en las gráficas del radio de giro, Figuras 2(B) a 2(D) y en el

hecho de como estos valores están más localizados (por ejemplo: la zona color amarillo en la Figura 2(D) es menos extensa).

Del análisis de las Figuras 1 y 2 se puede entonces destacar como la configuración que se muestra en la parte inferior izquierda del polímero anillo corresponde con la información que se muestra en el tensor de radio de giro, sin embargo, hay una diferencia importante entre estas dos imágenes. La figura de la configuración específica del polímero anillo (imagen inferior izquierda) es solo una de muchas posibles configuraciones que puede presentar el polímero, mientras que la matriz del tensor de radio de giro se obtuvo calculando el promedio sobre todas las configuraciones del equilibrio del polímero (en los cálculos se promediaron un total de 3500 configuraciones). La matriz de radio de giro condensa la información de muchas configuraciones de equilibrio del polímero anillo.

La idea a futuro es entonces analizando estas imágenes poder determinar la configuración del polímero anillo que le corresponde y determinar valores específicos de los parámetros de interacción, por ejemplo, los valores de U_{LJ} y U_w . Esto se podría realizar, por ejemplo, entrenando a un modelo de inteligencia artificial para que logre la clasificación de las imágenes del tensor de radio de giro.

4. Conclusiones

Utilizando simulaciones de dinámica molecular se calculó el tensor de radio de giro R_g para un sistema de polímero anillo en función de una combinación de parámetros de interacción con una superficie plana y distintas propiedades del solvente. Se mostró como la matriz de radio de giro puede ayudar a generar una idea de la configuración de equilibrio que adquiere el polímero anillo. El tensor de radio de giro tiene la ventaja de ser una representación más completa del sistema, dado que se calcula a partir del promedio de todo el conjunto de configuraciones que adquiere el polímero anillo (no es solo una configuración). Esta información puede ser útil para calcular el diagrama de fases del sistema [7, 13] y establecer en función de los parámetros de interacción el estado final que adquiere el polímero anillo.

5. Agradecimientos

B. G. Calamaco-Alanis y J. J. Pérez-Torres agradecen al SECIHTI por la beca otorgada para realizar sus estudios.

6. Referencias

[1] Szleifer, I. (1997). Protein adsorption on surfaces with grafted polymers: A theoretical approach. *Biophys. J.*, 72(2, Part 1), 595–612.

[2] Rabe, M., Verdes, D., and Seeger, S. (2011). Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 162(1), 87–106.

[3] Besteman, K., Lee, J.-O., Wiertz, F. G. M., Heering H. A., and Dekker, C. (2003). Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors. *Nano Lett.*, 3(6):727–730.

[4] Egorov, S. A., Milchev, A., Virnau, P., and Binder, K. (2016). Semiflexible polymers under good solvent conditions interacting with repulsive walls. *J. Chem. Phys.*, 144(17), 174902-174103.

[5] Milchev, A. and Binder, K. (2019). Linear dimensions of adsorbed semiflexible polymers: What can be learned about their persistence length? *Phys. Rev. Lett.*, 123, 128003.

[6] Milchev, A., Egorov, S., Nikoubashman, A., and Binder, K. (2017). Conformations and orientational ordering of semiflexible polymers in spherical confinement. *J. Chem. Phys.*, 146, 194907.

[7] Gomez, D. y Gonzalez-Amezcu, O. (2023). Evolution of phase diagrams of polymer adsorption over attractive surfaces as a function of flexibility and solvent quality. *Molecular Simulation*, 49, (13), 1350-1364.

[8] Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31, 1695–1697.

[9] M. Moddel, Bachmann, M., and W. Janke. (2009) Conformational Mechanics of polymer adsorption transitions at attractive substrates. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 113(11), 3314–3323.

[10] Bird, R. B., Armstrong, R. C., and Hassager, O. (1987). *Dynamics of polymeric liquids. Volume 1: fluid mechanics*. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, 2 edition

[11] Moddel, M., Janke, W., and Bachmann, M. (2011). Comparison of the adsorption transition for grafted and nongrafted polymers. *Macromolecules*, 44(22), 9013–9019.

[12] Daan Frenkel, B. S. (2001). *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 2 edition.

[13] Reddy, G. and Yethiraj, A. (2006). Implicit and explicit solvent models for the simulation of dilute polymer solutions. *Macromolecules*, 39(24), 8536–8542.