

Simpósio de Integração Acadêmica

“Ciências Básicas para o Desenvolvimento Sustentável”

SIA UFV 2023



ADSORÇÃO DE POLÍMEROS EM SUPERFÍCIES

Modalidade: Pesquisa | Área de Conhecimento: Ciências Exatas e Tecnológicas | Área Temática: Física Estatística

Guido P. Valadao (guido.valadao@ufv.br)¹; Tiago J. Oliveira (tiago@ufv.br)²

¹⁻²Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, UFV

Introdução

A adsorção é um processo físico ou químico em que átomos, íons ou moléculas são retidos na superfície de um material sólido ou líquido. Através de forças intermoleculares, como ligações químicas, a substância adsorvida se liga à superfície do material, formando uma camada adsorvida. Um polímero é uma macromolécula composta por várias unidades básicas, chamadas monômeros, que se ligam formando cadeias longas. O fenômeno de adsorção de polímeros em superfícies é de grande relevância para diversas áreas do conhecimento devido a sua gama de aplicações. Grande parte dos trabalhos teóricos consideram superfícies sólidas, perfeitamente lisas e homogêneas. Há poucos trabalhos que consideram o fenômeno em superfícies heterogêneas, onde há terraços, degraus e pequenas ilhas dispostas na superfície.

Objetivos

Estudar o processo de adsorção de polímeros em superfícies que apresentam ilhas, fazendo o uso de simulações computacionais utilizando o algoritmo PERM (*Pruned-Enriched Rosenbluth Method*).

Metodologia

Supondo que um polímero exista em uma rede cúbica, onde cada monômero ocupa um vértice da rede, utiliza-se o crescimento de caminhadas aleatórias auto-excludentes (SAWs - que ocupam uma única vez um vértice livre da rede), com uma ilha de dimensões $L \times L \times 1$ disposta simetricamente na origem do sistema de coordenadas, (x, y, z) , para simular suas interações com a superfície. A caminhada possui as interações do tipo *polímero-terraço*, *polímero-borda*, *polímero-topo*, que representam as difentes regiões da superfície com que ele pode interagir.

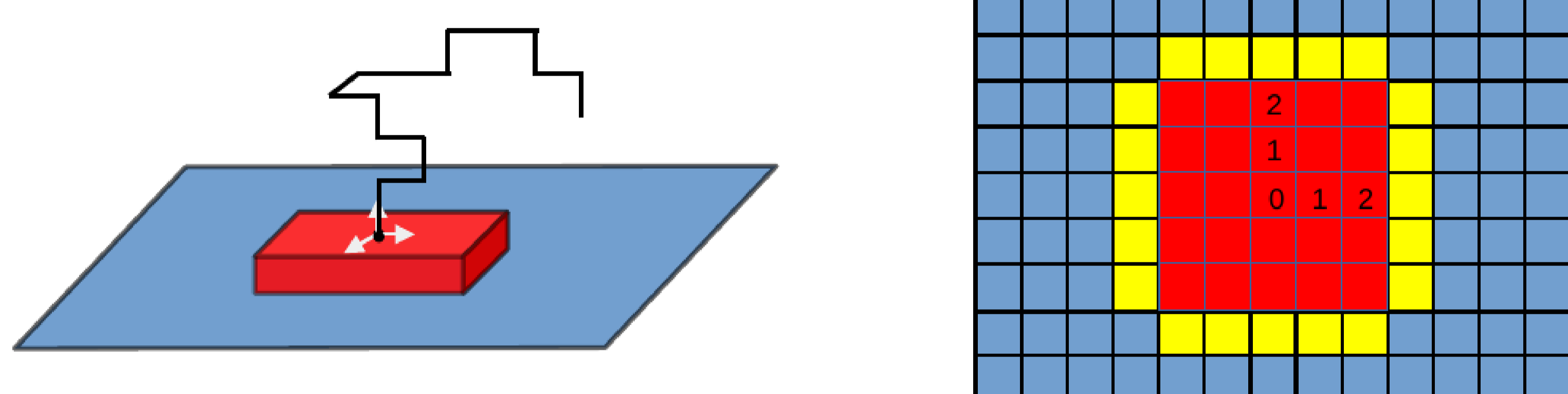


Figura 1: Ilustração da ilha na superfície com uma caminhada partindo de seu topo. Regiões: terraço (azul) abaixo da ilha, ilha e seu topo (vermelho), regiões de borda da ilha estão em amarelo.

Para contabilizar a energia de interação no PERM, utiliza-se o peso de Boltzmann, $\kappa = e^{E/(K_B \cdot T)}$, onde E é a energia de interação (que depende de qual região a interação ocorre), K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. O peso de Boltzmann vai sendo implementado durante o crescimento da SAW, onde cada passo dela possui um peso estatístico de acordo com os vértices livres da rede. A equação (1) representa o peso associado a uma caminhada de n passos, onde s_i é o número de vizinhos adjacentes (vértices) livres no passo i . Dependendo da região de interação, a equação (1) é multiplicada pelo fator associado à energia de interação. Por exemplo, se o monômero interagir com a borda da ilha, multiplica-se s_i por κ_B e por κ_T , que são, respectivamente, os pesos de Boltzmann associados às energias de interação de borda e de terraço (E_B, E_T).

$$W_n = \prod_{i=1}^{n-1} s_i. \quad (1)$$

A técnica fundamental do método PERM é o processo de duplicação e poda de caminhadas, que são feitas para garantir maior eficiência das simulações sem afetar a estatística envolvida. Basicamente, caminhadas com peso grande - que possuem maior probabilidade de chegarem ao fim sem ficarem presas - são duplicadas e, para manter a estatística correta, esse peso é dividido por dois. Caminhadas com peso pequeno podem ser podadas (excluídas) e, caso tenham um peso pequeno mas não sejam podadas de acordo com uma probabilidade de aceitação, essas caminhadas tem seu peso multiplicado por dois.

Apoio Financeiro



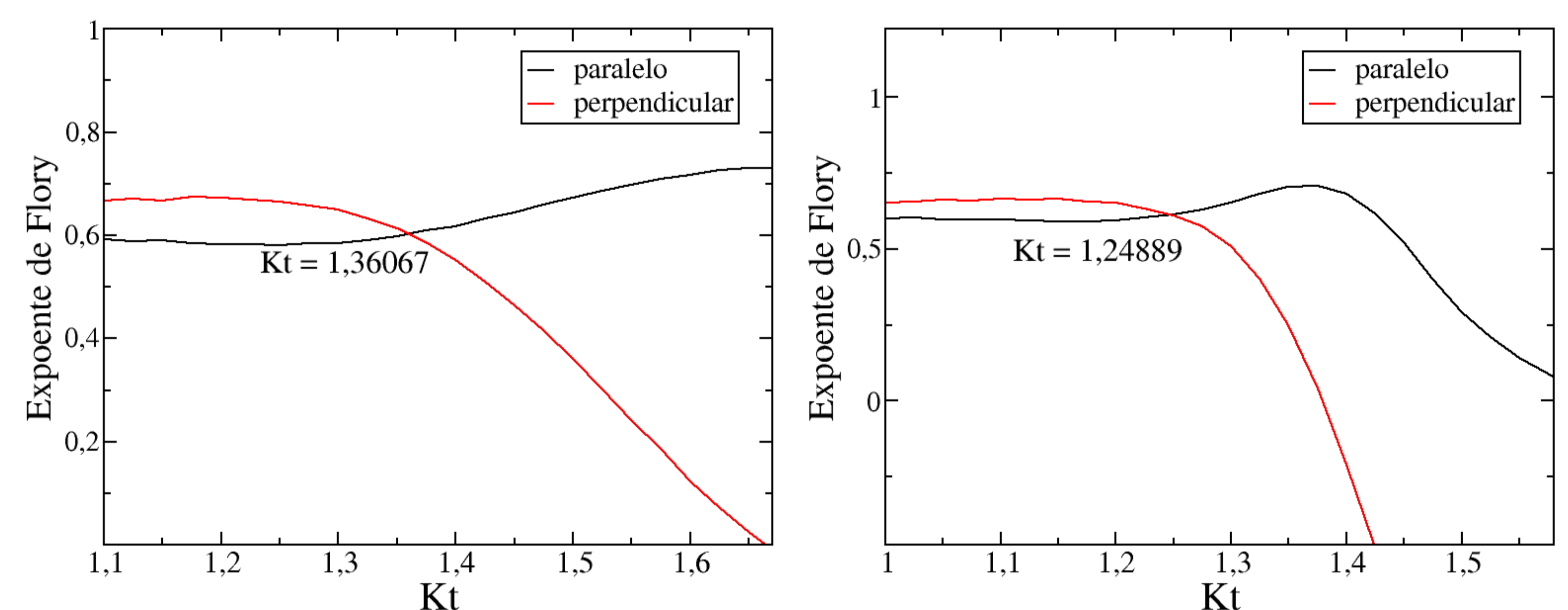
Para verificar a transição para a fase adsorvida de um polímero nas simulações, pode-se usar duas ferramentas: o expoente de Flory e o cálculo da função Γ_n , respectivamente:

$$\nu_{\perp/\parallel, n} = \frac{1}{2 \log 2} \log \left(\frac{R_{\perp/\parallel, n}^2}{R_{\perp/\parallel, n/2}^2} \right); \quad \Gamma_n = \frac{\langle m_s^2 \rangle - \langle m_s \rangle^2}{\langle m_s \rangle}. \quad (2)$$

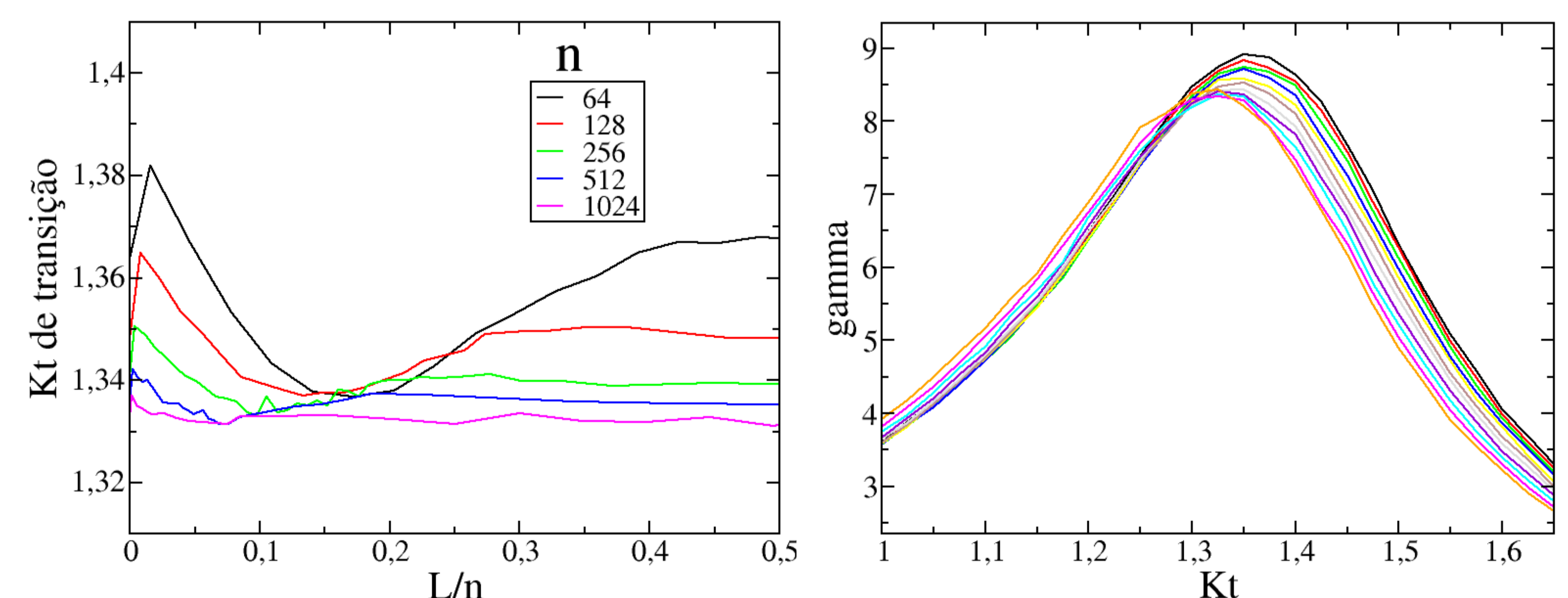
O expoente de Flory usa informações do vetor distância de ponta a ponta da caminhada \vec{R} . Tomando como ponto de partida das caminhadas a origem da rede cúbica, o polímero, perto do ponto de transição, vai ficando retido na superfície. Deste modo, sua componente em z (perpendicular à superfície) vai tender para zero, enquanto a componente no plano xy (paralela) vai aumentando. O ponto de transição de adsorção é observado pela interseção das curvas dos expoentes em função da energia de interação associada com o peso de Boltzmann. A função Γ_n utiliza o número de contatos na superfície, m_s , que a caminhada tem no passo n e seu pico indica uma transição de fase.

Resultados

Atribuindo energias para as interações de borda, E_B , e de topo ou terraço, E_T , através do peso de Boltzmann κ e considerando uma ilha de lado L , foram feitas cerca de 10^6 amostras para diferentes tamanhos de caminhadas n . As figuras abaixo mostram a interseções dos expoentes de Flory, paralelo e perpendicular para uma caminhada de tamanho $n = 64$ com uma ilha de lado $L = 21$ e uma energia de interação de borda $E_B = 2E_T$ (à esquerda) e $E_B = 4E_T$ (à direita). Os respectivos pontos de transição são $\kappa_T = 1,36067$ e $\kappa_T = 1,24889$.



Considerando fixa a energia de borda como $E_B = 2E_T$, foi variado o lado L da ilha para alguns tamanhos de caminhadas. Foi feito o gráfico dos pontos de transição κ_T para cada caminhada em função do tamanho L , este normalizado para cada valor de n . Utilizando o cálculo de Γ_n , para um tamanho de ilha fixado em $L = 25$, mas variando o valor da energia de interação de borda para $n = 100$ e tomando como origem das caminhadas em uma das bordas da ilha neste caso, obteve-se o gráfico abaixo à direita, onde o peso de Boltzmann, que relaciona a energia E_B foi variado em $\kappa_B \in [1.0, 2.0]$. O deslocamento para à esquerda dos picos de Γ_n ocorre devido ao aumento da energia E_B .



Conclusões

A presença de uma ilha disposta na rede influencia favoravelmente a adsorção do polímero. Uma aumento da energia de interação também ajuda favoravelmente o polímero adsorver.

Agradecimentos

