



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Estudio por simulación del flujo confinado por cepillos poliméricos semi-flexibles

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en
el área Ciencias Físicas

Kevin Speyer

Director de Tesis: Dr. Claudio Pastorino

Consejera de Estudios: Dra. Marta Ferrado

Lugar de Trabajo: Departamento de la Materia Condensada, CAC, CNEA

Buenos Aires, 2019

Resumen

En este trabajo de tesis se estudió un sistema compuesto por un fluido confinado en un canal blando, mediante simulaciones de dinámica molecular. El medio confinante está formado por cadenas poliméricas semi-flexibles, fijadas a la pared del canal por un monómero terminal. Se genera de esta forma una monocapa de polímeros fijados a la pared denominada cepillo polimérico. La rigidez local de flexión de los polímeros es uno de los elementos originales principales de esta tesis. Esta favorece configuraciones de cadena más estiradas, oponiéndose a las configuraciones de forma globular, favorecidas por la maximización de entropía configuracional, para cadenas totalmente flexibles. El sistema es de interés en aplicaciones de microfluídica, nano-estructuración de superficies y en sistemas biológicos. Se utilizaron modelos de grano grueso que describen con potenciales sencillos las características principales de la cadena polimérica y que permiten simular tiempos muchos más largos que los de relajación del sistema. Se implementó un potencial de flexión armónico en los ángulos formados entre uniones de monómeros sucesivos, para estudiar los sistemas en función de la rigidez del cepillo polimérico. Se utilizó el termostato de *dissipative particle dynamics* para realizar simulaciones en el ensamble canónico (N, V, T) o a temperatura constante, en simulaciones fuera del equilibrio. En gran parte del trabajo de tesis se utilizó una interacción hidrofóbica entre el solvente que llena el canal y los cepillos poliméricos, de manera que el líquido no moja el interior del cepillo. El trabajo está dividido en tres partes, según las características del sistema estudiado. Primero se investigó el canal lleno por un líquido simple en equilibrio y moviendo las paredes a velocidad constante para inducir un flujo tipo Couette, es decir, con un perfil de velocidades lineal. Se estudió la estructura y la dinámica del medio confinante, utilizando diferentes valores de rigidez para los polímeros. También se varió la cantidad de polímeros fijados a la pared del canal por unidad de área y la velocidad de las paredes. Se caracterizó la interfase líquido-cepillo y se analizó la penetración del fluido en los intersticios del medio confinante. Se cuantificó el deslizamiento del líquido sobre el medio confinante, observando siempre un resbalamiento (*slip*)apreciable. Adicionalmente, se estudió cómo se modifica la estructura y la dinámica del cepillo polimérico ante la presencia del flujo.

En otro estudio se analizó el flujo multifásico en un nano-canal, recubierto por cepillos poliméricos. En este caso, el fluido forma una gota en el canal, que coexiste con su vapor en equilibrio termodinámico. Se hizo énfasis en la influencia de la rigidez de las cadenas en las propiedades de fricción y transporte del líquido. Se halló una estrecha y compleja relación entre la dinámica interna del cepillo polimérico y el flujo sobre el mismo. También se estudió la deformación del cepillo en función de la constante de rigidez local de los polímeros, obteniendo una respuesta no trivial.

Por último, se estudió el comportamiento del sistema cuando el ancho del canal es menor al doble de la longitud de contorno de los polímeros anclados en su interior. De esta manera, se permite la interacción directa entre cadenas ancladas a paredes opuestas, generando estructuras que atraviesan el ancho del canal. Imponiendo una fuerza externa, se investigó el flujo del líquido que llena el canal en función de la intensidad de la fuerza impuesta. Se encontró una respuesta no lineal muy rica, debido al rompimiento de los enlaces entre polímeros de paredes opuestas y la desobstrucción del canal. Luego, se estudió esta respuesta en función de parámetros físicos relevantes: la rigidez de las cadenas, la calidad del solvente y la cantidad de cadenas por unidad de área.

En el trabajo de tesis doctoral se estudian en profundidad los mecanismos de interacción entre un solvente y los cepillos poliméricos que lo confinan. Se utiliza la detallada información provista por las simulaciones numéricas para desentrañar el complejo acoplamiento entre el medio confinante blando y el solvente, y comprender la reología del sistema y las propiedades de flujo.

Palabras clave: Nanofluídica, Cepillos Poliméricos, Dinámica Molecular

A Simulation study of flow confined between semiflexible polymer brushes

Abstract

A system composed by a fluid confined in a soft matter channel is studied, by means of molecular dynamics simulations. Semiflexible polymer chains tethered by one end to the channel form a polymer brush that confines the solvent inside the channel. The inclusion of the local rigidity of the polymers is one of the key original elements in this thesis. Fully flexible polymers tend to adopt globular configurations, due to entropic effects, while semiflexible polymers tend to adopt stretched configurations, due to the bending rigidity. The influence of the bending rigidity in the flow across the channel is thoroughly studied in this work. This system is of great interest in microfluidics, nanopatterning of surfaces, and in biological systems. Coarse-grain models were used to describe the main features of the polymers, which allows to simulate times much larger than the relaxation times of the system. A harmonic bending potential between consecutive beads was implemented to study the system as a function of the stiffness of the grafted polymers. The Dissipative Particle Dynamycs thermostat was used to perform simulations in the canonical ensemble (N, V, T) or at constant temperature, in non-equilibrium simulations. For a large part of this work, a hydrophobic interaction between polymer brush and solvent was used, such that the liquid does not wet the interior of the brush. This work is divided in three parts, according to the characteristics of the system studied. First, a channel filled by a simple liquid is studied in equilibrium and under linear shear conditions (Couette flow). The structure and dynamics of the confining matter was investigated, exploring different values for the bending constant of the polymers. The number of tethered chains per unit area and the shear rate was also varied in this system. A detailed study of the brush-liquid interface was performed, and the penetration of the liquid in the brush was analyzed. The slip of the solvent over the polymer brush was quantified, observing a significant slippage. Additionally, the structure and the dynamics of the grafted polymer chains are studied for a wide rage of shear rates.

A second studied system is composed of multiphasic flow in a nanochannel, coated by semiflexible polymer brushes. In this case, the fluid is a liquid droplet in coexistence with its vapor in thermodynamic equilibrium. The focus of this study was put in the friction mechanism and in the flow properties of the system. A close and complex connection between the internal brush dynamics and the flow found. Also, the deformation of the polymer brush was studied as a function of the bending rigidity, observing a non-trivial response.

Lastly, the behavior of the system was studied for a channel whose width is less than two times the contour length of the polymers grafted to the inside walls. This allows the chains tethered to opposing walls to interact among each other, forming stable structures across the channel. An external force is imposed over all particles in the system, inducing a net flow of liquid that fills the channel. A non-linear behavior of the flow as a function of the external force was observed, due to the polymer structures breaking apart and unclogging the channel. The response of the system is studied as a function of the relevant parameters: the polymer stiffness, the quality of the solvent and the grafting density.

The mechanisms of interaction between the solvent and the confining polymer brush are deeply studied in this doctoral thesis. The detailed information provided by the numerical simulations is utilized to unravel the complex coupling between the confining soft matter and the solvent, and understand the rheology of the system.

keywords: Nanofluidics, Polymer Brushes, Molecular Dynamics

Índice General

1	Introducción	7
2	Técnica de simulación	19
2.1	Dinámica Molecular	19
2.2	Modelado de interacciones	22
2.3	Termostato y conexión con Mecánica Estadística	29
2.4	Tratamiento de incertezas	31
3	Cepillos poliméricos en equilibrio y bajo flujo en régimen superhidrofóbico	33
3.1	Sistema estudiado	33
3.2	Detalles del sistema y método	33
3.3	Resultados	38
3.3.1	Estudio en equilibrio	38
3.3.2	Estudio en condiciones de flujo	40
3.4	Resumen	50
4	Estudio del flujo bifásico en un nanocanal revestido por cepillos poliméricos semi-flexibles	53
4.1	Sistema estudiado	53
4.2	Detalles del sistema y metodología	53
4.2.1	Seguimiento de las gotas	55
4.2.2	Determinación del alto del canal	57
4.3	Resultados	58
4.3.1	Interacción líquido-cepillo	58
4.3.2	Comportamiento del cepillo polimérico	65
4.3.3	Dinámica del fluido	68
4.4	Resumen	71
5	Cepillos poliméricos como válvulas en nanocanales	73
5.1	Sistema estudiado	73
5.2	Formaciones de estructuras en cepillos poliméricos semi-flexibles en un solvente pobre	73
5.3	Detalles del sistema estudiado	77
5.4	Resultados	78
5.4.1	Influencia de la rigidez de las cadenas	81
5.4.2	Efecto de la densidad de fijado de cadenas	85
5.4.3	Comportamiento en función de la calidad del solvente	87
5.5	Resumen	89
6	Conclusiones	91

Capítulo 1

Introducción

Los polímeros son moléculas omnipresentes en la vida cotidiana. Desde el núcleo de las células, hasta los neumáticos de los vehículos, los polímeros se encuentran en una cantidad innumerable de materiales, tanto naturales como sintéticos. Estás moléculas están compuestas por unidades básicas (monómeros) enlazadas entre sí, que se repiten formando cadenas de distintos largos y formas. Los polímeros son piezas fundamentales de la biología. El ADN, el ARN, las proteínas y los polisacáridos son todos biopolímeros que se encuentran en organismos vivos y son necesarios para su funcionamiento. Existe una gran cantidad de materiales que utilizan polímeros sintéticos, como plásticos, elastómeros, fibras (nylon), pinturas y adhesivos.

La física de polímeros es un área de investigación que explora un amplio rango de escalas espaciales y temporales. Desde las interacciones interatómicas ($\sim 1\text{nm}$, 10^{-13}seg) hasta el comportamiento macroscópico de un condensado ($\sim 1\text{cm}$, 1seg). El modelo a elegir para representar correctamente su comportamiento depende de las longitudes típicas del sistema y de las propiedades que se quieren estudiar. Sería imposible atacar este tipo de problemas con un modelo que detalle las uniones químicas entre cada átomo, debido a la numerosa cantidad de cadenas y las diferentes escalas de tiempo involucradas. Todos los modelos tienen codificados en sus parámetros los detalles estructurales de la molécula de manera promediada.

Para definir el rango de validez de los modelos es importante tener en cuenta la naturaleza fractal de estas moléculas [1]. Los polímeros tienen la particularidad de presentar una conformación espacial similar en diferentes escalas de longitud (ver figura 1.1). Esto sugiere que un modelo que describe correctamente las propiedades de una cadena en una determinada escala espacial, también funciona en otras, siempre que se reasignen correctamente los parámetros.

Para fijar ideas es conveniente considerar el modelo más sencillo: la cadena equivalente libremente unida (*freely jointed chain*), en la cual la distribución espacial de un polímero está dada por una caminata al azar de N pasos, de longitud b cada uno. Si bien este modelo es muy crudo, ya que ignora totalmente las interacciones entre monómeros, excepción de la conectividad de la cadena, predice correctamente algunas propiedades en determinadas condiciones experimentales. No es esperable que N sea la cantidad de unidades químicas elementales y b la distancia media entre las mismas, pues se sabe que las orientaciones de los enlaces no son independientes entre sí. Para cada polímero existe una longitud de persistencia que da cuenta cuenta de la extensión de la correlación espacial entre uniones. La clave del éxito del modelo radica en identificar correctamente los parámetros b y N , que están dados por las ecuaciones:

$$\begin{cases} Nb = R_{max} \\ Nb^2 = \langle \mathbf{R}_{end}^2 \rangle \end{cases}, \quad (1.1)$$

donde R_{max} es el estiramiento máximo de la cadena, b se denomina longitud estadística de Kuhn y N es la cantidad de monómeros de Kuhn. Es notable que dos polímeros con distinta longitud total y longitud de persistencia, puedan ser descritos por el modelo, con la misma cantidad de monómeros de Kuhn y la misma longitud estadística de Kuhn. Esta representación es válida siempre que la longitud de persistencia sea mucho menor a la longitud de contorno del polímero. Para polímeros rígidos existen otros modelos más adecuados como, por ejemplo, el modelo de varilla elástica (modelo de Kratky-Porod[2]).

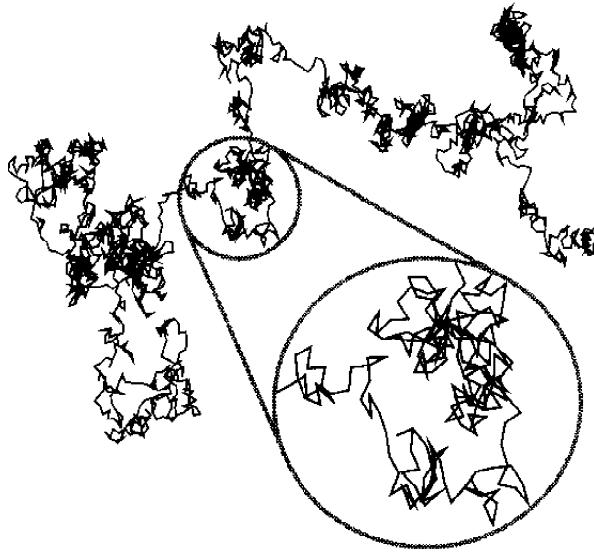


Figura 1.1: Se observa la estructura fractal de un polímero ideal obtenido mediante simulaciones computacionales. Figura extraída de [1].

Para adentrarse en la física de polímeros, es conveniente calcular que fuerza debe realizarse para estirar una cadena ideal. Es un sencillo ejercicio de mecánica estadística calcular, en el ensamble isotérmico-isobárico, la función de partición del sistema $Z(T, f, N)$, en función de la temperatura T , la fuerza f y la cantidad monómeros de Kuhn N . De aquí se obtiene la energía libre de Gibbs $G(T, f, N)$ del sistema y, diferenciando con respecto a f , se obtiene la distancia media entre los extremos de la cadena x

$$-\left. \frac{\partial G}{\partial f} \right)_{N,T} = \langle x \rangle = bN \left[\coth\left(\frac{fb}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{fb} \right] \quad (1.2)$$

y para apartamientos pequeños ($x \ll Nb$) se tiene que

$$f(x, T, N) = -\frac{k_B T}{b^2 N} \cdot x = -K_{\text{eff}}(T) \cdot x \quad (1.3)$$

Esta es la ley de Hooke, en la cuál se enuncia que la fuerza ejercida por un resorte es proporcional a su estiramiento, con una constante de fuerza efectiva $K_{\text{eff}}(T) = \frac{k_B T}{b^2 N}$. Lo primero que se puede advertir de esta deducción, es que la configuración de equilibrio para el polímero corresponde a un estiramiento nulo. Para maximizar la energía libre y maximizar la cantidad de configuraciones compatibles con las condiciones termodinámicas, los polímeros se disponen en forma de glóbulo y es poco probable encontrarlos totalmente estirados. Con el aumento de la temperatura, las cadenas se contraen de manera más marcada. Por el contrario, al disminuir la temperatura es más fácil estirar las cadenas. Se conoce a los polímeros como resortes entrópicos, ya que el carácter de la fuerza restitutiva que tiende a contraer las cadenas nace del término entrópico de la energía libre que maximiza la cantidad de configuraciones posibles.

Bajo este régimen ($x \ll Nb$), la cadena se puede pensar como una secuencia de g segmentos de longitud ξ , como se puede observar en la figura 1.2. Dentro de cada una de estas burbujas (*blobs*) de dimensión típica ξ , la conformación de la cadena no se ve afectada y sigue la estadística de una caminata al azar. Es decir que si se examina la distribución espacial del polímero en distancias menores que ξ , no se observan los efectos de la fuerza externa. Cada burbuja se puede interpretar entonces como la unidad mínima no deformable. Para distancias mayores a ξ se puede apreciar el estiramiento en la dirección de la fuerza. De esta manera, se maximiza la cantidad de configuraciones accesibles a la cadena y por lo tanto se logra maximizar la entropía configuracional del sistema.

Fijando muchos polímeros a una superficie por un monómero terminal se obtiene un sustrato blando estable, denominado cepillo polimérico (ver figura 1.3). Los cepillos poliméricos son sistemas altamente

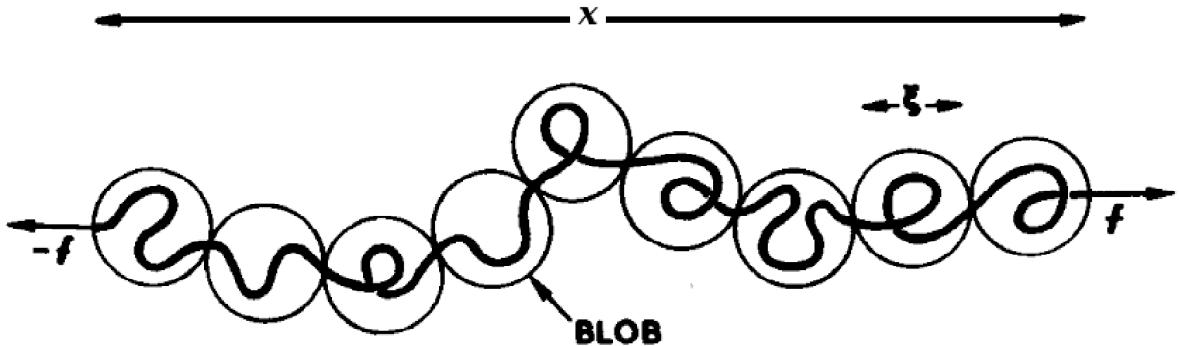


Figura 1.2: Se muestra el estiramiento de un polímero ante la acción de una fuerza externa f , en el régimen de apartamientos pequeños. A distancias menores que ξ , la conformación de la cadena sigue una caminata al azar y no se aprecia la acción de la fuerza. Para distancias mayores que ξ se observa el estiramiento, dado por la distancia entre extremos x , en la dirección de la fuerza. De esta manera se maximiza la entropía configuracional de la cadena. Figura adaptada de [3].

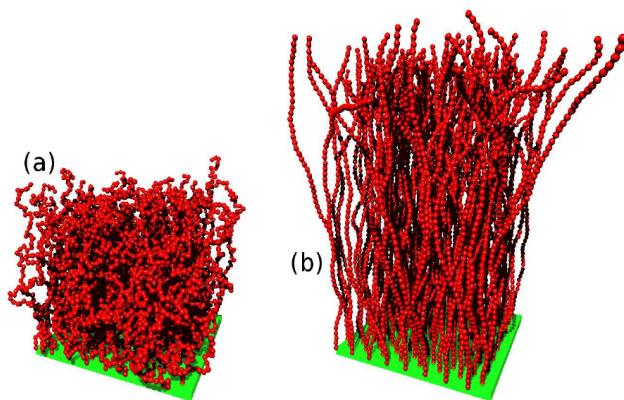


Figura 1.3: Poliméros (en rojo) fijados a un sustrato (verde) que conforman un cepillo polimérico. En la figura a), las cadenas son totalmente flexibles, mientras que en b) las cadenas son semi-flexibles. Figura extraída de la referencia [13].

versátiles, cuyas propiedades pueden ser ajustadas química y físicamente[4]. Estos han sido estudiados ampliamente debido a su potenciales aplicaciones tecnológicas, su importancia en el área de la biofísica y su complejidad teórica[5, 6, 7, 8, 9]. Los cepillos poliméricos son empleados en estabilización de coloides, lubricación, y en desarrollos en los cuales la fricción[7], adhesión y las propiedades de mojado son relevantes[4]. Estos también son utilizados en las denominadas "superficies inteligentes", capaces de modificar de manera reversible las propiedades de una interfase a partir de estímulos externos, como por ejemplo, pH[10], temperatura o calidad del solvente[11]. Los cepillos poliméricos se encuentran en los desarrollos científicos más avanzados, desde biointerfaces, sistemas de suministro y liberación controlado de medicamentos, films delgados y partículas que actúan como sensores de cantidades pequeñas de analito[11]. Una particularidad de estos sistemas es que los polímeros se pueden fijar a diversas superficies, como la cara exterior de nanopartículas o en la columna vertebral de otros polímeros (*bottle-brushes*)[4, 5], variando la geometría y curvatura del cepillo[12].

Los cepillos poliméricos han sido ampliamente estudiados en condiciones de flujo y en equilibrio[14, 15, 5] mediante simulaciones computacionales y teóricamente[16]. Sin embargo, la mayoría de los trabajos se concentran en cadenas totalmente flexibles. Si el segmento estadístico de Kuhn es comparable con la longitud de contorno total del polímero, entonces la rigidez de la cadena no es despreciable ya que modifica el comportamiento físico del polímero. En estos casos es necesario modelar la rigidez de flexión del polímero mediante un potencial actuante entre dos ligaduras consecutivas, que le de dureza y reproduzca la correlación orientacional de los segmentos. Como se aprecia en la figura 1.3, las con-

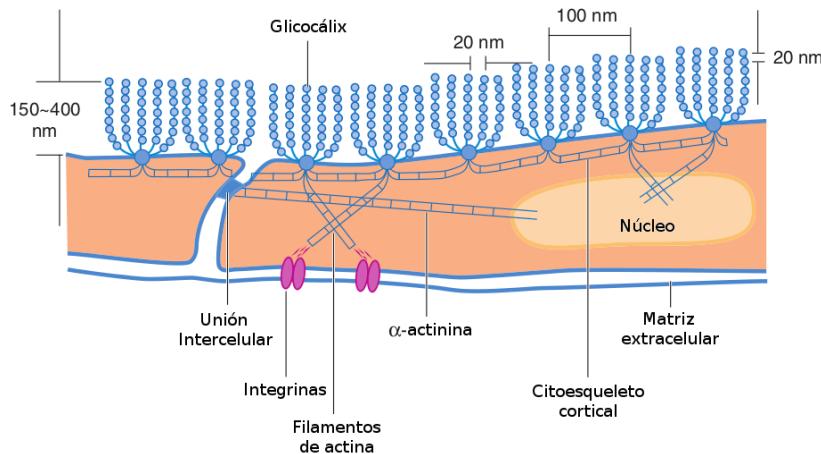


Figura 1.4: Se muestra un esquema estructural del glicocálix endotelial. Las proteínas ancladas al citoesqueleto cortical subyacente, toman un arreglo en forma de cepillo. Figura adaptada de [32].

figuraciones adoptadas por polímeros totalmente flexibles en el panel a), son sensiblemente distintas a las adoptadas por polímeros semi-flexibles en el panel b). Algunos ejemplos de polímeros semi-flexibles son el ADN, que presenta una longitud de persistencia de aproximadamente 40nm, y los filamentos de actina ($17\mu m$).

Utilizando simulaciones numéricas de grano grueso se ha estudiado la fricción entre superficies revestidas por cepillos poliméricos[17, 18, 19, 20], y el flujo de líquidos simples o complejos confinados en canales recubiertos por cepillos, en función de la densidad de fijado, propiedades de la interfase e intensidad del flujo[21, 22, 8, 23, 24]. Recientemente, Milchev y Binder estudiaron la estructura de cepillos integrados por polímeros semi-flexibles, mediante simulaciones de Monte Carlo y Dinámica Molecular[25], utilizando un modelo similar al implementado en este trabajo de tesis. Milchev y Binder describen una transición de fase del sistema al ser comprimido de manera axial, en la que los polímeros se combinan a presiones moderadas y se flexionan a presiones altas[26]. Utilizando el esquema de simulación de potenciales blandos y termostato DPD, varios grupos estudiaron diferentes aspectos de los cepillos poliméricos en condiciones de flujo[27, 22, 28]. Kim et al.[29] estudiaron, utilizando teoría de campo medio y simulaciones numéricas, la respuesta de cepillos poliméricos semi-flexibles en flujo y observaron un buen acuerdo entre ambos métodos en el régimen de alta rigidez. Römer y Fedosov[30] extendieron el trabajo de Kim et al.[29] para altas densidades, pero restringiéndose a polímeros rígidos. En este trabajo[30] desarrollaron un modelo teórico, que también comparan con simulaciones, de un cepillo semi-flexible bajo flujo y encuentran un buen acuerdo entre los modelos teóricos y las simulaciones para un amplio rango de altura del cepillo, velocidad del flujo y densidades de fijado. Deng et al.[27] realizaron simulaciones de flujo de líquido en microcanales revestidos con polímeros semi-flexibles, para estudiar el flujo sobre el glicocálix, en un contexto de relevancia biológica. En este trabajo se compara el flujo manteniendo constante la altura de canal, y variando la rigidez de las cadenas. En este contexto observaron una disminución del flujo al aumentar la rigidez de los polímeros anclados. En un estudio reciente, Singh et al.[31] estudiaron la tribología de bicapas revestidas por polímeros mediante simulaciones de dinámica molecular, y observaron que el coeficiente de fricción para cepillos poliméricos semi-flexibles es mayor que para polímeros totalmente flexibles. La comparación es realizada a igual alto efectivo del canal, pero con diferentes densidades de fijado.

Un sistema biofísico de importancia que presenta polímeros semi-flexibles fijados por un extremo a una superficie, es el glicocálix endotelial, presente en el sistema vascular de animales y plantas[32]. El glicocálix posee una estructura compleja, formada por una matriz macromolecular de carbohidratos, que consiste en proteoglicanos y glucoproteínas, que revisten la superficie de las células endoteliales[27, 32] (ver figura 1.4). Estas formaciones tienen funciones importantes como moduladores de la permeabilidad en el intercambio de agua y como regulador de la adherencia de los glóbulos rojos y blancos[32].

Desde un punto de vista mesoscópico, estas estructuras pueden ser modeladas como un cepillo polimérico semi-flexible, donde el tamaño de los sitios de interacción representa el ancho de las

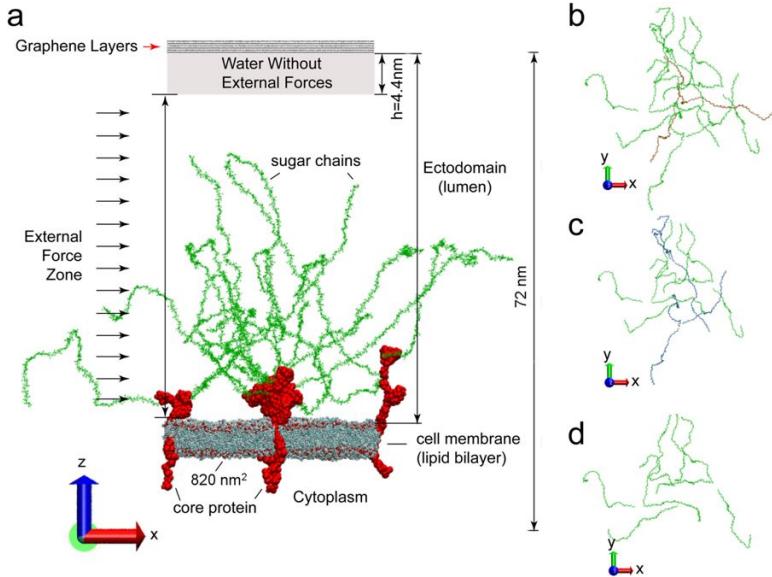


Figura 1.5: Simulaciones de dinámica molecular realizadas por Zhuo et al. del flujo y su interacción con el glicocálix endotelial. En verde se observan las proteínas ancladas a la membrana celular, formando un cepillo polimérico. Figura tomada de la referencia[35]

cadenas[27] (ver figura 1.5). Varios grupos están investigando teórica y experimentalmente estos sistemas, para comprender la interacción entre estas estructuras "peludas" y el fluido confinado[33, 27, 32, 34, 30, 35]. Lanotte et al. [36] estudiaron el flujo de glóbulos rojos en microcapilares de vidrio revestidos por un cepillo polimérico, hallando que el glicocálix es el factor más importante para explicar la gran resistencia al caudal observado en los experimentos *in vivo*.

El comportamiento de fluidos en la nano y micro escala no es solamente relevante para la biología, ya que abre un sinnúmero de posibilidades tecnológicas. La reducción de las dimensiones espaciales en los dispositivos electrónicos ha llevado a una revolución en el campo de la computación, cambiando profundamente la manera en que se vive y se hace ciencia. Cabe preguntarse si es posible automatizar procesos químicos y biológicos, en una forma similar a la que la electrónica automatizó los procesos lógicos, y las consecuencias que esto podría tener. En las últimas décadas se han incrementado notablemente los esfuerzos en esta dirección. En los campos de micro- y nanofluídica, grupos experimentales y teóricos de diversas disciplinas, investigan el flujo de líquidos confinados en pequeños canales. Se busca generar dispositivos capaces de ejecutar operaciones bioquímicas complejas. La microfluídica intenta aprovechar las técnicas de la madura industria electrónica para elaborar circuitos integrados por los que circulan líquidos complejos, con diferentes especies moleculares, en lugar de electrones. Aplicaciones como los dispositivos *Lab-on-Chip* [37], con los cuales pueden realizarse síntesis de proteínas o diagnósticos médicos, o las denominadas superficies funcionalizadas, son sólo algunos ejemplos de desarrollos de interés actual.

Un aspecto importante en el que se diferencia la microfluídica de la microelectrónica es que los fundamentos físicos cambian rápidamente al disminuir las escalas espaciales. A pesar de la reducción de tamaño de los transistores y la alta densidad alcanzada en la electrónica de los semiconductores, la industria no ha llegado aún a escalas suficientemente pequeñas como para observar un cambio cualitativo en el comportamiento de los fenómenos físicos. Por el contrario, en sistemas de fluidos, este tipo de cambios se alcanzan rápidamente al disminuir las dimensiones espaciales. El comportamiento de sistemas fluidos está caracterizado por los valores que toma el número de Reynolds. Esta cantidad adimensional da una idea de la influencia de las fuerzas iniciales con respecto a las fuerzas viscosas. En sistemas típicos de estudio de la microfluídica los efectos iniciales son despreciables frente a los efectos de disipación viscosa. Al ser despreciable el término no lineal en la ecuación de Navier-Stokes, no se esperan ver inestabilidades o turbulencia en el flujo. Si bien esto parece simplificar el comportamiento del fluido, existen otros fenómenos, despreciables en la escala macroscópica, que juegan un rol importante en este contexto.

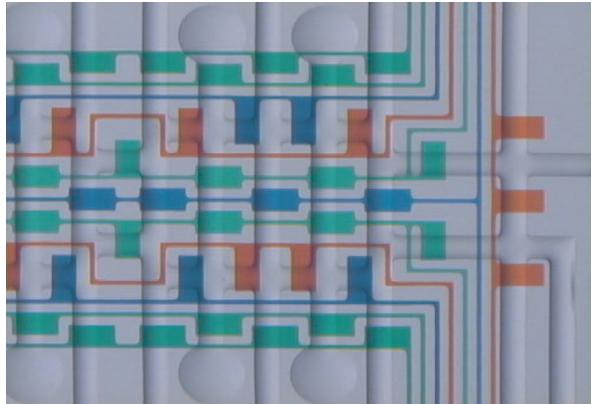


Figura 1.6: Una sofisticada red de microcanales permite la parallelización y automatización de procesos químicos y biológicos. En la figura se muestra un chip integrado para medir interacciones proteicas. Las líneas de color manipulan las válvulas, que al cerrarse y abrirse dirigen soluciones reactivas a través de los canales sin colorear, hacia las cámaras circulares para ser almacenadas para reacciones subsiguientes. Figura tomada de [38].

Bajo estas condiciones, el sustrato tiene una gran influencia en el flujo, determinando las condiciones de contorno del mismo. La condición de no deslizamiento de un fluido en contacto con una pared, usualmente aceptada para condiciones macroscópicas, es una aproximación que no es válida en la microescala[39]. Velocidades de deslizamiento de distintos órdenes de magnitud han sido reportadas sobre sustratos sólidos en la bibliografía [40, 41, 15, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48]. Este deslizamiento del líquido sobre el sustrato modifica sustancialmente el caudal y domina el comportamiento en el régimen de alto confinamiento. En un caso ideal, si se cumple con la condición de no deslizamiento del líquido, el caudal en un canal cilíndrico se calcula como:

$$Q_{NS} = \frac{\Delta P \pi R^4}{8L\eta}, \quad (1.4)$$

donde $\Delta P/L$ es el gradiente de presión en el largo L del canal, η es la viscosidad del fluido y R el radio del canal cilíndrico. Si la velocidad del fluido sobre la superficie (v_s) no es nula, al caudal se le agrega un término $Q_{\text{slip}} = v_{\text{slip}}\pi R^2$. Experimentos en nanocanales han arrojado valores de $Q_{\text{slip}}/Q_{NS} \sim 10^3$ [49]. Es decir, que en condiciones de alto confinamiento, la interacción entre fluido y sustrato pasa a jugar un rol fundamental para determinar las propiedades de transporte.

Desde distintas disciplinas se están realizando esfuerzos para entender y controlar líquidos en la escala de los picolitros, modificando las propiedades del revestimiento interno de las superficies, para modificar la interacción con el fluido confinado. Existen numerosos factores que afectan el deslizamiento del líquido sobre una superficie, incluyendo la mojabilidad, rugosidad, presión, temperatura y presencia de gases y nanoburbujas[44]. Varios estudios indican que la rugosidad de la superficie tiene una gran influencia sobre las condiciones de contorno del flujo [50, 51, 52, 47, 44]. Se ha reportado que una estructuración jerárquica, donde hay rugosidades en diferentes escalas de longitud, reduce notablemente la fricción con el líquido. Al día de hoy existe un consenso generalizado que sostiene que un recubrimiento hidrofóbico reduce la fricción, debido a la interacción repulsiva entre el fluido y el sólido[53, 43], pero el mecanismo subyacente aún no está esclarecido[45].

El flujo de diferentes tipos de fluidos en alto confinamiento ha ganado atención en los últimos años, debido al interés en diferentes áreas, como la biología[32, 36, 33], medicina[54] y biotecnología[55]. Dispositivos tipo *lab-on-chip*, en los cuales se realizan complejas operaciones de manera automática, son un ejemplo promisorio de aplicaciones en este campo. A pesar de que no haya implementaciones industriales a gran escala aún[56], los dispositivos de microfluídica son ampliamente utilizados en el contexto de la investigación y desarrollo[57, 55, 54].

Los flujos con múltiples fases son relevantes para aplicaciones químicas y biotecnológicas, ya que permiten fenómenos complejos, como reacciones químicas, emulsiones e interfases[58, 59], con el potencial de ajustarse a las necesidades de las aplicaciones tecnológicas. Al tener más de una fase, ya sea un líquido y un gas o dos líquidos, existen varias interfaces que inciden en el comportamiento del sistema, en-

riqueciendo la física del problema. El transporte de gotas en micro y nano canales ha sido extensamente estudiado en la última década, tanto teórica[50, 60, 61, 62] como experimentalmente[63, 64, 65, 66, 67]. Por medio de simulaciones de dinámica molecular, Cao et al.[50] estudiaron el flujo de una gota líquida en coexistencia con su vapor de gas en un nanocanal rugoso. En este estudio se reporta que el deslizamiento depende de la nano estructuración de las paredes hidrofóbicas. Los flujos bifásicos gas-líquido también están presentes en las membranas de electrolito polimérico para celdas de combustible[60, 68, 69, 70], en las que el agua debe ser eliminada de microcanales a un ritmo controlado para maximizar la eficiencia del dispositivo. En este contexto, Fukushima et al[60] estudiaron la fricción entre una gota y las paredes confinantes de un microcanal, y su dependencia con el ancho del canal. En la referencia [71], se puede encontrar una revisión del estado del campo de la microfluídica basada en gotas.

Los cepillos poliméricos son buenos candidatos para ser utilizados en revestimientos de microcanales, debido a su sensibilidad frente a distintos estímulos (pH, temperatura, campo eléctrico, etc) y su capacidad para modificar las condiciones reológicas.[72, 73, 74, 75, 12, 76]. Los cepillos poliméricos están presentes en un amplio rango de aplicaciones, como nanoporos controlados por pH[77], catálisis de microreactores[78] y control de adhesión y repulsión celular [79]. En este límite de alto confinamiento, caracterizado por un alto cociente de área sobre volumen (S/V), la dinámica del líquido es influenciada significativamente por lo que ocurre en la interfase con el medio lindante. Los grados de libertad moleculares tienen un rol importante en la dinámica del líquido y su interfase con el medio confinante, que puede ser muy diferente a la esperada en fluidos macroscópicos [38][80][9]. Adicionalmente, la litografía blanda permite generar circuitos integrados de canales, utilizando complejos poliméricos como medio confinante y es una de las vías tecnológicas para los dispositivos de microfluídica [81]. En éstos, se tiene un líquido complejo o solución fluyendo en canales formados por fases poliméricas, que proveen un confinamiento blando, con posibilidad de acoplamiento entre el líquido y la matriz polimérica. La comprensión básica de los detalles de la interfase entre el líquido y el medio confinante deformable, es de gran interés actual y las simulaciones numéricas constituyen una herramienta importante para su estudio.

Una propiedad bien estudiada, tanto teórica como experimentalmente[23, 82, 83, 84] de los cepillos poliméricos, es la reducción de fricción. Para comprender este fenómeno, se ha investigado extensamente las condiciones de contorno líquidos sobre cepillos de polímeros totalmente flexibles, y se han reportado distancias de deslizamiento de distintos órdenes de magnitud. En la referencia[85], se proveé una revisión reciente y detallada de las propiedades lubricantes de los cepillos poliméricos.

Un ejemplo de interés práctico de utilización de polímeros para funcionalizar superficies en nanocanales son las nanoválvulas. En este caso se disponen cepillos poliméricos sujetos a un sustrato y, variando algún parámetro externo, se modifica el estado del caudal en el canal entre alto y bajo. El parámetro externo puede ser el pH del solvente, o la temperatura, o las condiciones lumínicas. Estos sistemas tienen un funcionamiento que tiene una semejanza al de un transistor eléctrico, en el cual la conducción entre dos de sus terminales puede ser ajustada al modificar un estímulo externo (corriente sobre sus otras terminales). El cambio en el estado de conducción en este caso se produce por una alteración en la morfología del cepillo polimérico. Por ejemplo, al variar el pH del solvente, los polímeros sufren una transición conocida como *coil-to-globule transition*[86] en la cual las cadenas pasan de un estado contraído contra el sustrato a estar estiradas y ocupar el centro del canal, como se aprecia en la figura 1.7.

Esta clase de nano-válvulas, reguladas por cepillos poliméricos han sido estudiadas previamente, tanto experimental como teóricamente. Adiga y Brenner estudiaron teóricamente en una serie de trabajos, nanoválvulas activadas por cepillos poliméricos sensibles a la calidad del solvente[87, 88, 89, 90]. En esta serie de trabajos estudian, mediante simulaciones numéricas, la influencia de la geometría del canal, el largo de las cadenas, la densidad de fijado de cadenas y la diferencia de presión en el flujo de líquido. El resultado más notable, es el cambio significativo en el caudal al cambiar la afinidad entre el líquido y los polímeros.

Fortin y Klok ensamblaron un sensor hidráulico utilizando cepillos poliméricos sensibles a la glucosa, que se expanden al entrar en contacto específicamente con esta molécula[91]. La glucosa se une a los polímeros funcionalizados, obligándolos a estirarse y aumentando la altura de los cepillos. Esto genera una reducción en el ancho efectivo del canal, observándose una disminución sensible del caudal a través del canal.

Yameen et al. diseñaron un nanoporo cónico, cuyas paredes están revestidas con cepillos poliméri-

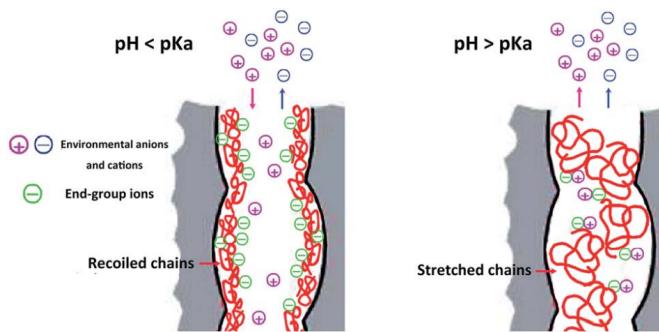


Figura 1.7: Regulando el nivel de pH en el nano-canal se logra un cambio morfológico en el cepillo polimérico, y logrando que las cadenas se retraigan sobre el sustrato o que ocupen la mitad del canal, cambiando radicalmente el caudal. Figura tomada de la referencia [86].

cos, obteniendo un dispositivo funcionalizado, altamente sensible a cambios químicos [77]. En este caso, se utilizaron polímeros compuestos por monómeros zwitteriónicos cuya carga es regulada por medio de las condiciones del pH del medio, logrando así rectificar el flujo de iones.

También se han investigado experimental [92] y teóricamente[93] nanoválvulas activadas por medio de la temperatura, alcanzando una alta sensibilidad de la compuerta. Estos resultados significan grandes avances hacia el desarrollo de nano dispositivos con aplicaciones medicinales, donde el transporte de drogas encapsuladas a través de nanoporos revestidos con polímeros es regulado por medio de cambios en parámetros fisiológicos [90, 94, 95, 96].

Huang et al. [97] estudiaron, por medio de simulaciones de dinámica molecular, un canal en forma de hendidura (*slit channel*), con polímeros fijados a la pared y solvente en el seno del sistema. Ellos estudiaron el proceso de apertura y cerrado del canal para diferentes afinidades solvente-cepillo, densidad de fijado de las cadenas y longitud de las mismas. En ese trabajo también se encuentra una relación cercana entre los cambios morfológicos del cepillo polimérico y el cambio en el caudal que atraviesa el canal.

Por otra parte, el interés por superficies super-hidrofóbicas produjo un intenso trabajo de investigación en los últimos 10 años, y sus propiedades son muy promisorias tecnológicamente. Se define como super-hidrofóbica una superficie sobre la cual una gota allí depositada, marca un angulo mayor a 150° (ver figura 1.8). De esta manera se reduce el área de contacto y la gota resbala sobre el sustrato. La forma que toma la gota depende de las tensiones superficiales generadas en las interfas líquido-sólido, líquido-vapor y sólido-vapor. En el campo experimental se generaron y estudiaron superficies con propiedades morfológicas y funcionales notables, mediante la estructuración micro- y nanoscópica. Se combinaron jerarquías de estructuras en escalas micro y nano para conseguir estructuración biomimética, típica de superficies biológicas, como la flor de loto, pétalos de flores, o alas de mariposas [98, 99]. La utilidad tecnológica de estas superficies es muy amplia, con propiedades auto-limpiantes, hielo-fóbicas, anti-corrosivas y de reducción de fricción, por citar sólo algunas[100, 98]. Reducir la corrosión inorgánica (óxidos) o contaminación biológica (*biofouling*) son aplicaciones importantes de las superficies super-hidrofóbicas para muy diversas aplicaciones industriales como los catéteres hospitalarios, cañerías y cascos de embarcaciones.

A pesar de los avances en este campo de investigación, aún quedan preguntas fundamentales por responder sobre este fenómeno. Si se logra depositar una gota de líquido sobre una superficie rugosa, de manera que esta no moje al sustrato (efecto Fakir o Cassie-Baxter), entonces se reduce el área efectiva de contacto con la gota y con ella la fricción (ver figura 1.9). Existe una relación estrecha entre la superhidrofobicidad y la reducción de la fricción de los objetos moviéndose sobre el agua, que ha sido confirmada experimentalmente[101, 47]. También se han realizado experimentos en los cuales se observó un aumento notable en el caudal al recubrir las paredes de nanocanales con revestimientos superhidrofóbicos[102, 103]. Sin embargo, no está clara la influencia de las diferentes escalas de rugosidad del material, en el deslizamiento de líquidos sobre este tipo de superficies [50, 104, 105]. Por otro lado, se ha investigado la importancia de la repulsión dada por la incompatibilidad química entre el líquido y la superficie. Esto puede producir una merma en la densidad del líquido en la

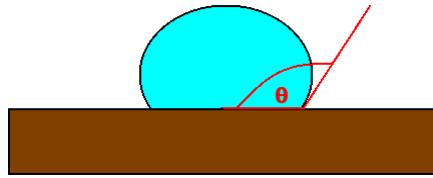


Figura 1.8: Una gota de líquido depositada sobre una superficie super-hidrofóbica. En rojo se muestra cómo se define el ángulo de apoyo de la gota. Un ángulo de $\theta = 0$ corresponde a una superficie completamente mojada y un ángulo de $\theta = 180^\circ$ corresponde a la gota perfectamente esférica.

interfase, generando burbujas y produciendo que el mismo se deslice sobre una fina capa de vapor [98, 106, 43, 48, 46].

Es posible obtener superficies superhidrofóbicas utilizando polímeros fijados por un monómero terminal a la superficie[10, 107]. Recientemente, se han desarrollado nuevos métodos para elaborar superficies superhidrofóbicas a pequeña y gran escala, adecuadas para investigación básica y para producción industrial. A pesar de esto, aún no están claros los mecanismos subyacentes de los fenómenos superhidrofóbicos, más allá de los conceptos desarrollados hace tiempo por Wenzel, Cassie y Baxter[108, 109].

El abordaje en esta tesis de doctorado se realizó mediante simulaciones computacionales, lo cual presenta varias ventajas por sobre otros métodos[110]. Por un lado, se tiene acceso a información que de otra manera es imposible obtener, como las posiciones o velocidades de partículas individuales. Esto permite estudiar ciertas propiedades de los sistemas de manera más profunda y con la posibilidad de entender determinados mecanismos a escalas moleculares. Por otro lado, se puede atacar un problema con un gran número de grados de libertad, sin realizar mayores simplificaciones. Excepto en situaciones particularmente simples, la gran mayoría de los problemas físicos no pueden ser resueltos exactamente de manera analítica. Si bien es cierto que realizando aproximaciones es posible describir ciertas situaciones físicas sin el uso de computadoras, esto conlleva un nuevo problema. Si la solución analítica obtenida no retrata correctamente los resultados experimentales, no es fácil determinar si se está cometiendo un error al hacer alguna aproximación inadecuada, o si se planteó incorrectamente el problema. Realizando las simulaciones correspondientes al problema inicialmente planteado, se puede determinar la bondad del resultado hallado analíticamente. Si este no se corresponde con las simulaciones, entonces se ha realizado una aproximación incorrecta en el algún punto del procedimiento analítico. En este sentido, las simulaciones juegan el rol de experimentos computacionales. Es decir que la alta capacidad de cómputos se puede usar tanto para predecir resultados sobre sistemas físicos reales, como para verificar una teoría.

Llevando un paso más adelante la idea de experimentos computacionales, se puede investigar el comportamiento de sistemas físicos que pueden ser muy difíciles o costosos de lograr en un laboratorio. Incluso se pueden realizar simulaciones para predecir propiedades de materiales que aún no han sido fabricados. Este es un caso de especial interés cuando existe una teoría que describe un sistema físico aún no realizable. En este caso las simulaciones proveen la primera prueba para contrastar la teoría.

Las simulaciones presentan también algunas limitaciones. Una, es la calidad y repetitividad de los modelos de interacción utilizados. También puede ser difícil simular tiempos o tamaños experimentalmente relevantes con el grado de descripción adecuado. Esto podría significar tiempos de simulación muy largos, que harían al estudio imposible de abordar.

En esta tesis de doctorado se estudian exhaustivamente sistemas compuestos por nanocanales revestidos en su interior con cepillos poliméricos solvofóbicos, que confinan fluidos en equilibrio y en condiciones de flujo. Para abordar el tema, se utilizaron simulaciones numéricas mediante la técnica de dinámica molecular, utilizando modelos de grano grueso que permiten acelerar los tiempos de cómputo, reteniendo las propiedades físico-químicas esenciales de los sistemas. Se investigaron diferentes sistemas, utilizando flujos bifásicos, induciendo perfiles de velocidad tipo Couette (lineal) y Poiseuille (cuadrático), variando la densidad y rigidez polimérica de los cepillos para comprender de una manera abarcativa la interacción entre los polímeros y el fluido confinado. El estudio sistemático

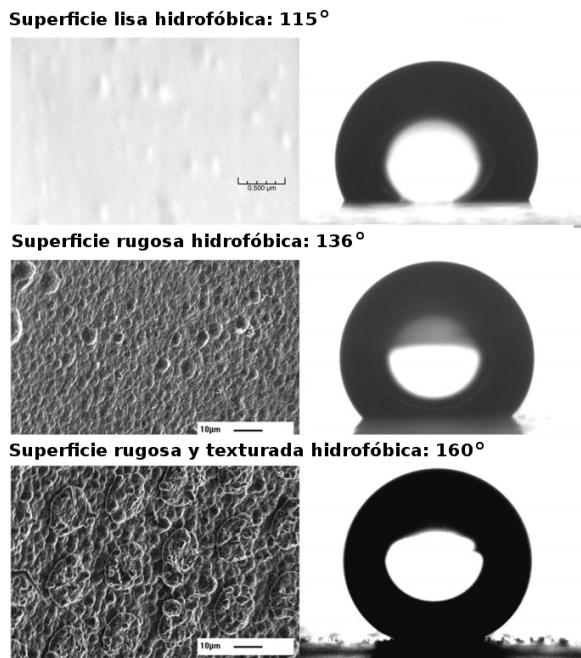


Figura 1.9: Se muestran gotas depositadas sobre sustratos con diferentes rugosidades. La superficie lisa hidrofóbica presenta el menor ángulo de contacto. Al aumentar la rugosidad, el líquido se deposita sobre los pilares, sin penetrarlos, y aumentando el ángulo de contacto. Al agregar una textura en una escala diferente se logra un mayor ángulo, reduciendo el área de contacto líquido superficie. Se espera que el líquido resbale sobre esta superficie superhidrofóbica, debido a la baja fricción entre ambos. Figura obtenida de [102].

de los sistemas en función de la rigidez de las cadenas que componen los cepillos poliméricos es una de las características distintivas de este trabajo de doctorado, que dio lugar a tres publicaciones originales en revistas de primer nivel internacional[111, 112, 113].

En el capítulo 2 se detalla la técnica de simulación, así como los modelos utilizados para representar las fuerzas y el tratamiento de la incertezas. Allí se explica la elección de cada modelo de interacción elegido y se introduce el potencial de flexión polimérico desarrollado, que se utilizó para estudiar la influencia de la rigidez de las cadenas en las condiciones de flujo y en la física de los polímeros. También se describe el marco teórico en el que se encuadra este trabajo y se precisa la conexión entre la mecánica estadística y las simulaciones numéricas. Dentro de la técnica de simulación se discuten y comparan brevemente las técnicas de aceleración de los cómputos numéricos, para minimizar los tiempos de las corridas. Cabe mencionar que gran parte del tiempo y esfuerzo en este trabajo fue dirigido a desarrollar y mejorar programas (*software*) para agilizar los tiempos de cómputo, aumentando la eficiencia de los algoritmos en las supercomputadoras disponibles.

En el capítulo 3 se estudia un nanocanal, revestido por cepillos poliméricos, lleno de un líquido simple en condiciones de equilibrio y en flujo. Una particularidad de este sistema es la incompatibilidad química entre los polímeros anclados a la pared y el líquido que llena el canal, describiendo un cepillo polimérico superhidrofóbico. En este capítulo se caracteriza exhaustivamente el sistema con baja afinidad líquido-cepillo y sirve como base para enmarcar el resto del trabajo de tesis doctoral, en el cual se trabaja mayoritariamente dentro de este régimen hidrofóbico. Se indagó el comportamiento en función de variables experimentalmente accesibles del sistema: la cantidad de polímeros fijados por unidad de área y la intensidad del flujo. En este trabajo se estudió por primera vez un sistema de cepillos poliméricos superhidrofóbicos semi-flexibles, lo que permitió publicar los resultados hallados en la revista *Soft Matter*[113]. La semiflexibilidad de las cadenas fue impuesta mediante un potencial de flexión cuadrático que permite controlar la rigidez los segmentos. Aparte de estudiar los grados de libertad moleculares de las cadenas y la morfología del cepillo, también se indagó en su influencia sobre el flujo de líquido dentro del nanocanal. Explorando el espacio de parámetros del sistema se

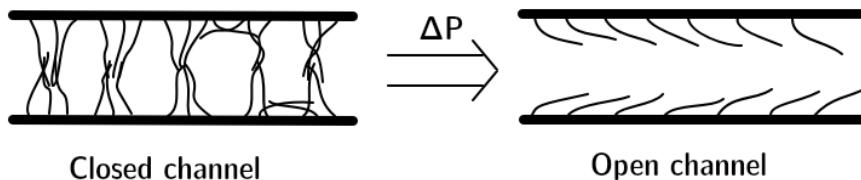


Figura 1.10: Esquema de la nanoválvula estudiada en el capítulo 5. A bajos gradientes de presión los polímeros anclados a las paredes forman estructuras que dificultan el flujo de líquido. A partir de algún valor límite de presión, las formaciones poliméricas se desarman y aumenta sensiblemente el caudal.

hallaron las magnitudes relevantes a la reología del sistema y las condiciones en las cuales la rigidez de las cadenas tienen un efecto notable sobre el flujo.

Utilizando los resultados hallados en el capítulo 3, en el capítulo 4 se estudia un nanocanal revestido por cepillos semi-flexibles superhidrofóbicos, con un fluido bifásico. En este caso el fluido está compuesto por una gota líquida que fluye por el canal, en coexistencia con su vapor de gas. Es importante comprender el comportamiento de flujos mutifásicos, ya que son relevantes para aplicaciones químicas y biotecnológicas, permitiendo fenómenos complejos, como reacciones químicas, emulsiones e interfases[58, 59], con el potencial de ajustarse a las necesidades de aplicaciones tecnológicas. En este caso se realizó un estudio sistemático del flujo en función de la rigidez de las cadenas del cepillo polimérico, profundizando en la interfase líquido-medio confinante. Hasta este trabajo, no existía en la bibliografía un estudio exhaustivo y sistemático de cepillos poliméricos semi-flexibles en flujo, que analice los aspecto reológicos y las propiedades de las cadenas, cubriendo todo el rango de durezas de las cadenas, desde polímeros totalmente flexibles, hasta varillas rígidas. Se observó que bajo ciertas condiciones, la rigidez de las cadenas tiene un influencia significativa en la velocidad de la gota. En este sistema se halló un acoplamiento no trivial entre la dinámica cíclica de las cadenas, que esta limitada por su rigidez, y la velocidad de transporte de la gota a lo largo del nanocanal. También se estudió la interacción entre la gota líquida y el gas circundante, evaluando la validez del modelo de fuerza de arrastre proporcional a la velocidad relativa entre la gota y el vapor de gas. Los resultados hallados en este sistema bifásico fueron publicados en 2017 en la revista *Langmuir* [111].

En el capítulo 5 se presenta el último sistema estudiado extensivamente, que consiste en una nanoválvula. Este sistema tiene una configuración similar a los estudiados en los capítulos anteriores, nanocanales en forma de hendidura revestidos en su interior por cepillos poliméricos, pero en este caso la distancia entre las paredes del canal permite que las cadenas fijadas a paredes opuestas entren en contacto directo. Los enlaces entre cadenas fijadas a paredes opuestas dan lugar a formaciones que atraviesan perpendicularmente el canal. Al inducir el flujo de líquido mediante un gradiente de presión, estas formaciones obstruyen el flujo de líquido a través del canal, dando lugar a un estado de bajo caudal. Bajo ciertas condiciones, estas formaciones poliméricas que ocupan el centro del canal se desarman al imponer un gradiente de presión suficientemente grande, liberando el centro del nanocanal y amplificando sensiblemente el caudal (ver figura 1.10). Se encontró que la rigidez de los polímeros juega un rol destacable en el efecto de apertura del canal y de la amplificación del flujo. También se estudió la respuesta del canal en función de la cantidad de cadenas fijadas por unidad de área y en función de la afinidad química relativa entre polímeros y el líquido. Los resultados se comparan con los hallados en la literatura y se proponen sistemas experimentales para poner a prueba los resultados predichos en nuestras simulaciones numéricas de grano grueso. Los principales resultados fueron publicados a principio de 2019 en *Soft Matter*[112].

La tesis de doctorado concluye con un balance del trabajo realizado durante estos 5 años, repasando los resultados más importantes y poniéndolos en contexto. En el capítulo 6 también se proponen líneas de investigación para seguir construyendo conocimiento a partir de los resultados encontrados a lo largo de este trabajo.

Capítulo 2

Técnica de simulación

En este capítulo se aborda la metodología y los fundamentos de la técnica de simulación de Dinámica Molecular[110], que fue la utilizada para estudiar los sistemas físicos de interés. Se discuten brevemente los algoritmos más importantes, las dificultades en su implementación y sus soluciones. También se desarrollan los modelos de interacciones de grano grueso, utilizados para simular las fuerzas entre las partículas del sistema estudiado y se introducen cantidades de interés que serán utilizadas a lo largo de todo el trabajo. Luego se presenta el termostato con el cuál se mantuvo la condición termodinámica de temperatura constante y su conexión con la mecánica estadística. Más adelante se explica cómo es el proceso de medición de una cantidad física y la estimación de su incertezza en una corrida.

2.1 Dinámica Molecular

En este trabajo se realizaron simulaciones numéricas de grano grueso con la técnica de dinámica molecular (MD). Esta técnica consiste en resolver las ecuaciones de movimiento para todas las partículas presentes en el sistema y seguir su evolución en el tiempo, mediante la integración numérica de dichas ecuaciones. Primero se inicializa el sistema, ubicando cada partícula en una posición inicial. Para moléculas lineales, la posición inicial de cada monómero es elegida de acuerdo a una caminata al azar en el espacio, de manera de obtener una configuración cercana a al equilibrio. Para partículas sueltas, se puede elegir simplemente un punto aleatorio dentro de la caja de simulación como posición inicial. Las velocidades iniciales son seleccionadas de una distribución Maxwell-Boltzmann con la temperatura deseada. Dado el estado inicial de todas las partículas del sistema, se calculan las fuerzas y se integran las ecuaciones de movimiento mediante el esquema *Velocity Verlet*, obteniendo así las trayectorias de las partículas en el espacio de fases.

El esquema de integración *Velocity Verlet* utiliza un punto medio temporal, como los métodos de salto de rana (*leapfrog*). Conocidas la posición $\mathbf{r}(t)$, velocidad $\mathbf{v}(t)$ y fuerzas $\mathbf{f}(t)$ actuantes sobre una partícula en un instante de tiempo t , hallar la posición y velocidad luego de un paso temporal Δt se reduce a :

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \quad (2.1)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (2.2)$$

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = \mathbf{f}(\mathbf{r}(t + \Delta t))/m \quad (2.3)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)\frac{1}{2}\Delta t \quad (2.4)$$

En el paso correspondiente a la ecuación 2.3, se calculan las fuerzas utilizando las coordenadas $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ actualizadas.

Si bien este algoritmo no es particularmente preciso para incrementos temporales grandes, presenta dos ventajas por sobre el resto. La primera es la rapidez, aunque esto no es determinante, debido a

que el mayor consumo de tiempo se da en el cálculo de las fuerzas. La segunda y más importante, es que la energía total del sistema no sufre desviaciones sistemáticas para tiempos largos. Esto es destacable, ya que para disminuir la contribución del error estadístico en las mediciones es necesario tomar tiempos largos de simulación. Cabe mencionar que la trayectoria en el espacio de fases del sistema de estudio, como de la gran mayoría tratados mediante el método de Dinámica Molecular, es sensible a las condiciones iniciales. Esto significa que ante condiciones iniciales muy cercanas, las trayectorias divergen exponencialmente[110]. Como consecuencia, es de esperar que las trayectorias de las partículas obtenidas difieran apreciablemente de las reales. Sin embargo esto no representa un verdadero problema, pues no son las trayectorias de cada una de las partículas las que se quieren conocer con exactitud, sino las magnitudes físicas macroscópicas y comportamiento medio de las partículas. Por esta razón es importante que la trayectoria del sistema en el espacio de fases sea compatible con las restricciones dadas en el ensamble en el cuál se esté trabajando. Si se trabaja en el ensamble canónico, que la temperatura se mantenga constante durante toda la experiencia, es una condición necesaria para saber que se están integrando correctamente las ecuaciones de movimiento.

Si bien la idea del método es simple, su implementación trae algunas complicaciones. Para inicializar el sistema es necesario dar las posiciones y velocidades de cada partícula en un instante. Fijar las velocidades no trae mayores inconvenientes, ya que se si se pretende estudiar el sistema en equilibrio, se pueden tomar de la distribución de Maxwell-Boltzmann. Imponer las posiciones iniciales es más difícil, pues si dos partículas están muy cerca, la fuerza de repulsión es demasiado grande y las ecuaciones de movimiento no se integran correctamente. Si se trabaja con densidades bajas, se puede sortear esta complicación, reasignando la posición de la partícula si esta cae demasiado cerca de otra. Esta estrategia funciona de manera eficaz para situar el primer monómero de un polímero anclado a una superficie. Para asignar las posiciones iniciales de todos los monómeros de un cepillo polimérico, primero se sitúan los monómeros terminales sobre la superficie, de manera tal que no haya solapamientos con otros monómeros terminales, y luego se crecen los monómeros subsiguientes de cada cadena polimérica, siguiendo una caminata al azar.

Sin embargo, para densidades altas, como es el caso al tratar líquidos, este método no es eficiente, porque la probabilidad de que la partícula sea reasignada a una posición suficientemente lejana a las demás es pequeña. Para resolver el inconveniente se utilizó una técnica denominada *Force Switch on* (Encendido de Fuerza). Primero se distribuyen las partículas al azar dentro de la caja de simulación y se define un radio r_{min} como la distancia de equilibrio entre entre dos partículas. Se hace evolucionar el sistema según las ecuaciones de movimiento, pero en vez de usar la distancia real entre partículas (d) para calcular la fuerza, se utiliza el máximo valor entre d y r_{min} . El valor de r_{min} disminuye lentamente con el tiempo hasta llegar a cero, y a partir de ese momento la fuerza utilizada es la correspondiente al modelo. Es conveniente elegir un tiempo de encendido suficientemente largo, para que no haya superposición entre partículas al finalizar al rutina de encendido de fuerza. Por el contrario, si se elige un tiempo excesivamente largo, se está desperdiando tiempo de cómputo, ya que el sistema demora más en alcanzar el estado de equilibrio.

Para hacer evolucionar al sistema temporalmente, es necesario conocer las fuerzas actuantes sobre cada partícula. En principio cada partícula interactúa con las demás $N - 1$, por lo que en cada paso de tiempo es necesario computar tantas fuerzas como pares existen en el sistema: $N(N - 1)/2$. El hecho de que este algoritmo sea de orden N^2 , hace que sea muy costoso agrandar el tamaño de la caja de simulación, imposibilitando el estudio de algunos sistemas. Aumentar la eficiencia de esta etapa del programa es muy importante, ya que la rutina de cálculo de fuerzas puede llegar a consumir hasta un 90% del tiempo total de simulación.

En este caso se combinaron dos métodos (*Verlet List* y *Cell List*) que logran que el cálculo total de fuerzas escalee como $N \cdot \log(N)$, tomando ventaja de que todas las interacciones en el sistema estudiado son de corto alcance. Esto quiere decir que la fuerza disminuye rápidamente al aumentar la distancia entre partículas, por lo tanto, a fines prácticos, ésta es no nula solamente si la distancia de interacción es menor a un determinado valor, llamado radio de corte (r_C). La idea básica del algoritmo consiste en generar dos listas para cada partícula, una con todos los vecinos que se encuentren a una distancia menor al radio de corte, y otra con todos los vecinos que se encuentren a una distancia mayor al radio de corte y menor a un determinado valor (r_V) (ver figura 2.1). Luego, es suficiente con computar las interacciones con los vecinos que se encuentran en la primera lista, lo cual es un algoritmo de orden N . La ganancia de este método radica en que no es necesario actualizar las listas de vecinos en todos los pasos, pues revisando solamente la posición de las partículas en la segunda lista, se puede saber

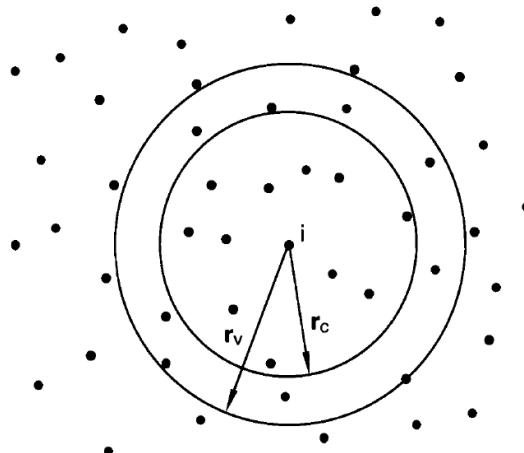


Figura 2.1: Se representa gráficamente como se realizan las listas de vecinos en el algoritmo Verlet List para la partícula i-ésima. La primera lista contiene a todas las partículas a una distancia menor al radio de corte de las interacciones r_C . Solamente las partículas pertenecientes a esta lista son capaces de realizar fuerza sobre la partícula i-ésima. La segunda lista comprende a los vecinos que están a una distancia mayor que el radio de corte, y menor al radio de Verlet (r_V). Revisando exclusivamente las posiciones de las partículas correspondientes a esta lista, es posible determinar si existen nuevos vecinos interactuando con la partícula en cuestión. Este método permite disminuir considerablemente la cantidad de cálculos, ya que solamente hay que computar la distancia de cada partícula con un pequeño número de vecinos y no con todas las existentes en el sistema. Figura extraída de la referencia [110].

si habrá nuevas partículas interactuando. Renovar la lista de vecinos es un algoritmo que escala como el cuadrado de la cantidad de partículas, pero típicamente esto se realiza cada diez pasos de MD. El método de la lista de celdas sirve para agilizar el llenado de las listas de Verlet y funciona dividiendo la caja de simulación en celdas cuyo lado sea parecido a r_C . De esta manera, cada vez que se quieren renovar las listas de Verlet, solamente es necesario inspeccionar la distancia de las partículas pertenecientes a la misma celda o a celdas vecinas, lo cual es nuevamente un algoritmo de orden N .

Para aprovechar los recursos de cómputo en paralelo disponibles en CNEA, se exploraron otros algoritmos para agilizar el cálculo de fuerzas entre pares de partículas. Un método que resultó ser particularmente ventajoso para el cálculo en un esquema de memoria compartida y múltiples núcleos de cálculo, es el denominado *cell linked-lists*. Este método es más eficiente en manejo de memoria, ya que no requiere de un buffer de posibles vecinos como el método anterior. El método consiste en dividir el espacio en celdas cúbicas, y generar una lista enlazada (*linked-list*) de partículas para cada una de estas. Si se elige el largo de las celdas cúbicas igual al radio de corte de las interacciones ($r_{cell} = r_{cut}$), entonces para calcular las interacciones con una partícula es suficiente con explorar todas las partículas que se sitúan en la misma celda o en cualquiera de las 26 celdas lindantes. En principio este método es más costoso que el descrito anteriormente (*Verlet List*), ya que para cada partícula se tienen que barrer más vecinos. Esto es fácil de ver en un sistema homogéneo con densidad ρ . Para el caso de *Verlet List*, el volumen a barrer es $V = \frac{4}{3}\pi r_c^3$, lo cual da una cantidad de vecinos $N_{verlet} = \rho \frac{4}{3}\pi r_c^3$, mientras que el método de listas enlazadas (*Cell Linked List*) por celda da un volumen $V_{celdas} = 27r_c^3$ y en consecuencia, una cantidad media de vecinos $N_{celdas} = \rho 27r_c^3$. Es decir, que en promedio, el método de celdas realiza $N_{linked-list}/N_{verlet} = \frac{3 \cdot 27}{4\pi} \simeq 6.5$ veces más cálculos de distancias. Sin embargo, el método de listas enlazadas tiene la ventaja de no tener que rearrancar nunca la lista de vecinos completa. Cada vez que una partícula sale de una celda y entra en otra, simplemente se quita la partícula de una lista enlazada y se agrega en una nueva lista, que es una operación $O(1)$. Por otro lado, rearrancar la lista de vecinos en el método de Verlet, es una operación $O(N)$ y no es trivial de paralelizar.

En la figura 2.2 a) se compara el tiempo que tardan en completar una simulación utilizando los dos métodos descritos, en función de la cantidad de núcleos utilizados. Es interesante ver que el programa serial (un solo núcleo) utilizando del método *Verlet List* es mucho más rápido que el de listas enlazadas.

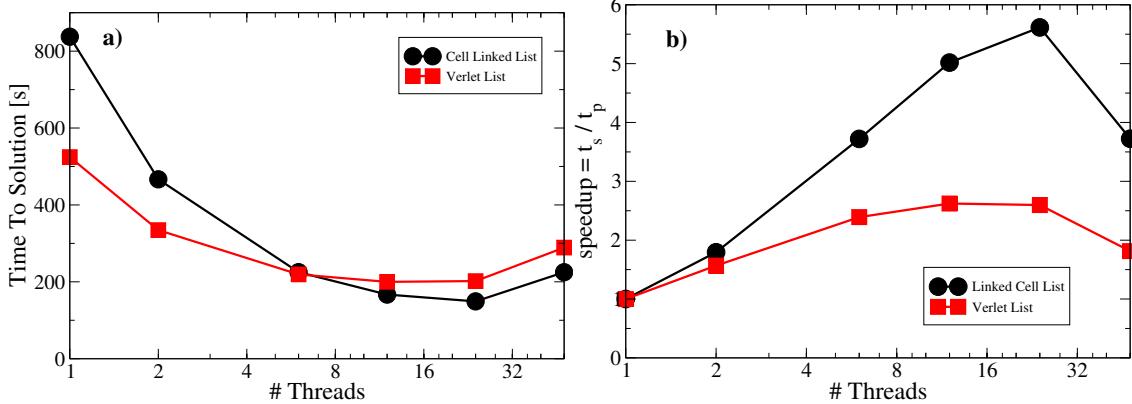


Figura 2.2: Comparación entre los métodos de listas enlazadas y lista de Verlet para optimizar el cálculo de interacciones entre pares. El sistema está compuesto por 90000 partículas, que interactúan por medio de un potencial de Lennard-Jones en una caja cúbica de lado 50σ . a) Se grafica el tiempo que tarda en finalizar 5000 pasos de simulación en función de la cantidad de procesadores utilizados. b) Se muestra la curva de *speed-up* para ambos métodos.

A medida que se utilizan más nucleos para los cálculos, el tiempo para completar la simulación baja rápidamente en el caso de celdas enlazadas, llegando a ser un 25% más rápido que el método de Verlet para 12 hilos (*threads*). Esto también se puede ver en la figura 2.2 b), en la que se muestra la curva de *speedup*. En ésta, se calcula cuantas veces más rápido corre el programa, a medida que se utilizan más hilos en paralelo, mientras se mantiene igual el tamaño del sistema (strong scaling). El *speedup* se define como cociente entre el tiempo que tarda el programa serie y el tiempo que tarda el programa paralelo. Como el tiempo que tarda en correr el programa en paralelo es menor al tiempo que tarda el programa serie, este número es normalmente mayor a uno. En el caso de paralelización ideal, el tiempo de ejecución de un programa en paralelo en n nucleos, tarda n veces menos que el programa serie, por lo que el *speedup* ideal es exactamente la cantidad de *threads* o núcleos de procesamiento. En casos reales el la curva de *speedup* crece por debajo de este régimen lineal, ya que la totalidad del programa de simulación no puede parallelizarse. Se aprecia que para el esquema de listas enlazadas, la curva crece rápidamente con la cantidad de núcleos de cálculo, mientras que el método *Verlet List*, la curva se aplana rápidamente. Este último esquema fue desarrollado y optimizado para agilizar los cálculos en un programa serial y no hace un uso eficiente de los diferentes núcleos de computo al parallelizar el programa. En conclusión, para decidir que esquema de aceleración usar para recorrer pares, es conveniente saber las propiedades del nodo en el cual se corren las simulaciones.

2.2 Modelado de interacciones

Se utilizaron potenciales clásicos de grano grueso (*coarse-grain*) para modelar las interacciones entre partículas. El objetivo es utilizar un modelo de interacción simplificado que contenga todos los ingredientes necesarios para representar la física del sistema, y que permita acortar los tiempos de cálculo. Para esto se recurrió a la bibliografía y se implementaron potenciales ampliamente respaldados en el campo de las simulaciones en materia blanda.

Para representar las interacciones de Van der Waals y de volumen excluido se utilizó un potencial de Lenard-Jonnes truncado y desplazado según la ecuación:

$$U(r) = U_{LJ}(r) - U_{LJ}(r_c), \quad (2.5)$$

donde U_{LJ} es el potencial de Lennard-Jonnes:

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon^{(ab)} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & ; \quad \text{si } r \leq r_C^{(ab)} \\ 0 & ; \quad \text{si } r > r_C^{(ab)} \end{cases}, \quad (2.6)$$

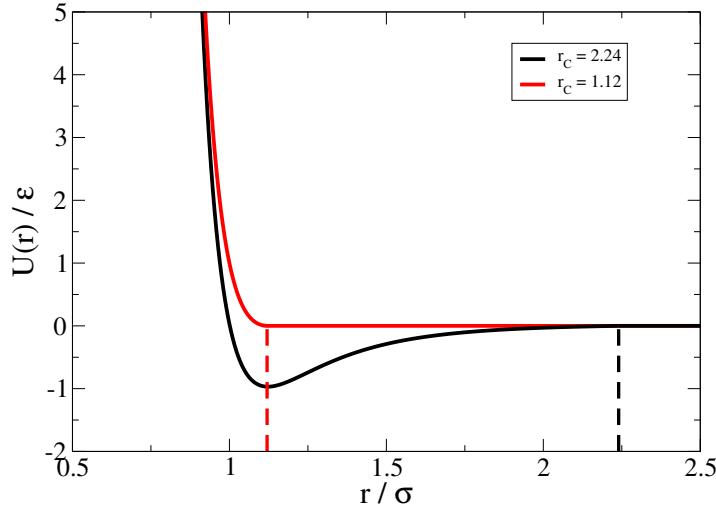


Figura 2.3: Potencial de interacción de Lennard-Jonnes truncado y desplazado. En negro se aprecia el potencial con radio de corte $r_C = 2 \cdot \sqrt[6]{2}$, que incluye una zona de fuerza atractiva. En rojo se grafica el potencial de interacción con radio de corte $r_C = \sqrt[6]{2}$, que resulta puramente repulsivo. Las líneas punteadas indican la distancia a la cual el potencia se hace cero.

donde r es la distancia entre partículas, $r_C^{(ab)}$ es el radio de corte de la interacción y los super-índices a y b refieren a las diferentes especies de partículas. Estas especies pueden ser distintos tipos de polímeros o distintos fluidos.

Como se discutió en la sección 2.1, truncar el potencial es necesario para lograr que cada partícula interactúe con un número finito de vecinos, pues de otra manera habría que computar la fuerza con todos los monómeros, que en el caso de usar condiciones periódicas de contorno, serían infinitos. El desplazamiento del potencial es necesario para que el mismo sea continuo y no haya saltos en el cálculo de la energía. En todos los casos se utilizó $\sigma = 1$, valor que define la unidad para medir longitudes. Este parámetro del potencial está directamente relacionado con el diámetro de las partículas, por lo que esta elección corresponde a monómeros de distintas especies con igual volumen. De la misma manera, se escogieron las masas de todas las especies iguales y se tomó como unidad de medida $m = 1$.

Utilizando diferentes valores para el radio de corte de esta interacción se pueden simular distintas condiciones físico-químicas. Como se aprecia en la figura 2.3, si se toma un radio de corte que coincide con el mínimo del potencial, todas las fuerzas serán repulsivas. De esta manera pueden modelarse un *melt* polimérico en buen solvente, donde las cadenas no forman aglomerados y presentan una repulsión efectiva entre ellas, debida a la atracción polímero-solvente. Esta elección para el radio de corte de la interacción suele utilizarse para simular la presencia de un buen solvente, sin colocar explícitamente las partículas del mismo, por lo que lleva el nombre de solvente implícito. La ventaja de esta elección radica en ahorrarse los cálculos de las fuerzas entre las partículas del solvente, que pueden ser muchos más que las fuerzas entre monómeros, y así agilizar sensiblemente el programa de simulación. La desventaja del modelado con solvente implícito, es que se pierde el movimiento del solvente, que puede ser importante para entender el comportamiento del sistema.

Por otro lado, si se toma como radio de corte el doble del valor para el cual el potencial alcanza el mínimo $r_C = 2 \cdot \sqrt[6]{2}\sigma$, se incluye la parte atractiva de la interacción. Esta elección da lugar a un diagrama de fases más rico, ya que permite la formación de una fase líquida en el sistema, como se aprecia en la figura 2.4. A lo largo de este trabajo de tesis doctoral se han utilizado partículas sueltas (monómeros) con este valor de r_C , para simular líquidos simples en condiciones de flujo y en equilibrio.

Al incluir interacciones atractivas entre polímeros anclados a una superficie, la agregación de las cadenas es energéticamente favorable, dando lugar a formaciones, como las que se pueden observar en el esquema de la figura 2.5. La formación de estas estructuras está ampliamente estudiada en la bibliografía y depende, entre otros parámetros, de la densidad de fijado de cadenas por unidad de superficie, la intensidad de la interacción y la rigidez de los polímeros [115, 116, 117]. En el capítulo 5 se desarrolla como pueden utilizarse estas estructuras para generar válvulas sensibles a la presión en

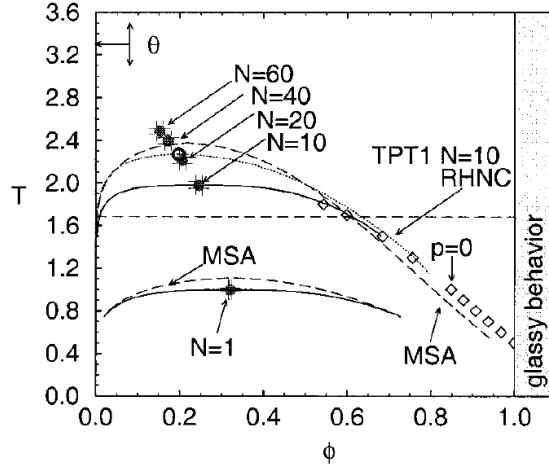


Figura 2.4: Diagrama de fases del potencial descrito en la ecuación 2.6, para polímeros compuestos por N sitios de interacción. $N=1$ corresponde a partículas sueltas y se utilizó como modelo de líquido simple. Figura tomada de la referencia [114].

nanocanales.

La intensidad de la interacción del potencial 2.6 se tomó como $\varepsilon^{(ll)} = \varepsilon^{(cc)} \equiv \varepsilon = 1$, donde los superíndices l y c indican si la interacción es entre partículas pertenecientes al líquido o al cepillo, y define la unidad de medida de la energía. Estas tres cantidades ε , σ y m son las unidades básicas a partir de las cuales quedan definidas todas las demás magnitudes físicas. Por ejemplo, la unidad temporal queda definida como $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$ y la unidad de fuerza $F = \varepsilon/\sigma$. El parámetro $\varepsilon^{(lc)}$ da la intensidad de la interacción entre partículas pertenecientes al cepillo y partículas pertenecientes al fluido. Este parámetro cambia la afinidad entre las diferentes especies y sirve para explorar diferentes condiciones físico-químicas. Un valor frecuentemente utilizado a lo largo de este trabajo fue $\varepsilon^{(lc)} = 1/3$, para modelar una incompatibilidad química entre cepillo y líquido. Este valor fue tomado de la bibliografía[118, 46, 119, 48, 106, 43, 41, 120], con el fin de estar cerca de la condición hidrofóbica de efecto “Fakir”. En este contexto, se denomina efecto Fakir al estado en el cual el líquido reposa sobre un cepillo poco denso, manteniendo una baja interpenetración entre ambas fases. Cabe notar que la interacción líquido-cepillo no es puramente repulsiva, ya que el radio de corte para esta fuerza fue el mismo que para la interacción líquido-líquido. Es decir que la atracción entre dos monómeros de distintas especies es la tercera parte de la fuerza que se ejercen dos partículas pertenecientes a la fase líquida, a la misma distancia.

El modelo elegido para modelar la conectividad de las cadenas poliméricas se debe a Kremer y Grest [121, 122, 123]. Las interacciones entre monómeros contiguos, pertenecientes a un mismo polímero, es representada por un potencial elástico no lineal de extensión finita (FENE, por las siglas en inglés), que viene dado por la ecuación:

$$U_{FENE}(r) = \begin{cases} -\frac{1}{2}kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right] & ; \quad \text{si } r \leq R_0 \\ \infty & ; \quad \text{si } r > R_0 \end{cases}, \quad (2.7)$$

donde $R_0 = 1.5\sigma$, la constante del resorte $k = 30\varepsilon/\sigma^2$. Este modelo está ampliamente estudiado en la bibliografía[121, 122, 123] y es una elección frecuente para estudiar la dinámica de líquidos poliméricos. En la figura 2.6 se grafica este potencial de interacción y se lo compara con un potencial armónico $U_{ARM} = 1/2kr^2$, con la misma constante elástica k . Se puede apreciar que para apartamientos pequeños ambas fuerzas son similares, pero difieren a medida que la distancia entre partículas es comparable con $r = 1.5\sigma$, que es el valor máximo posible para la separación entre monómeros consecutivos. La interacción provocada por el potencial U_{FENE} es mayor que U_{ARM} a medida que la separación se acerca a este límite, para imponer los efectos de extensión finita de las cadenas. Este potencial es más realista que el potencial armónico, ya que junto con la repulsión del potencial LJ, evita los cruzamientos de ligaduras (*bond crossings*). Estos entrecruzamientos no ocurren entre las

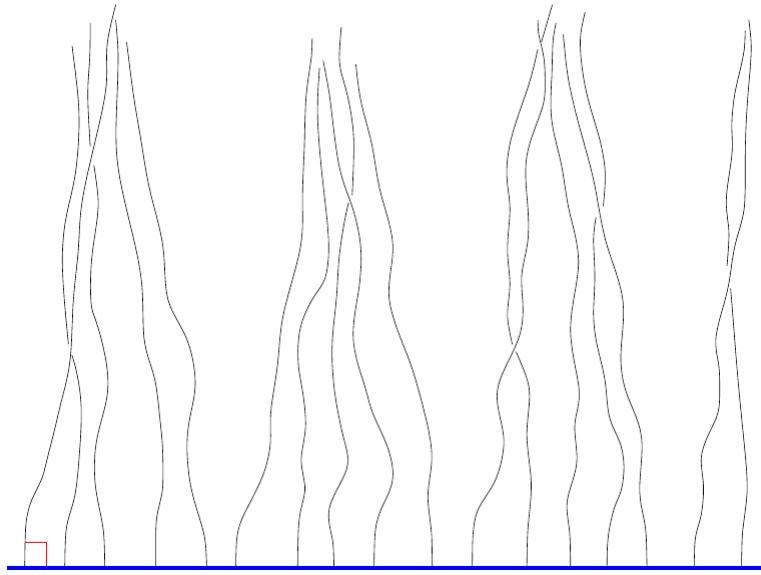


Figura 2.5: En el esquema se aprecia la formación de cúmulos en el cepillo polimérico, debido a la fuerza atractiva entre las cadenas. Es interesante estudiar bajo qué condiciones se forman las aglomeraciones, su dependencia con la rigidez de las cadenas y cómo varía la distancia típica entre estas. Figura extraída de la referencia [115].

unión covalentes de los polímeros reales.

Uno de los puntos distintivos de este trabajo es el estudio de las propiedades del sistema líquido-cepillo en función de la rigidez local de los polímeros. Esta se impuso mediante un potencial de flexión armónico entre tres monómeros sucesivos.

$$U_{flex}(\theta) = \frac{1}{2}k_f\theta^2, \quad (2.8)$$

donde θ es el ángulo (medido en radianes) formado por los vectores que unen a monómeros contiguos. Para comprender la naturaleza de la fuerza conviene pensar inicialmente en una cadena formada por 3 eslabones, ya que esta es la cantidad de partículas necesaria para determinar θ (ver figura 2.7). Si bien la dependencia del potencial con el ángulo es simple, se necesita expresar la fuerza en coordenadas cartesianas para acoplarla a la estructura del programa de dinámica molecular. El ángulo se puede escribir en función de las coordenadas de los monómeros según la relación:

$$\cos(\theta) = \frac{(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2) \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2| |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \Rightarrow \theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \cos^{-1} \left[\frac{(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2) \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2| |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \right] \quad (2.9)$$

Las fuerzas actuantes sobre cada masa pueden ser calculadas tomando las derivadas parciales correspondientes del potencial $U_{flex}[\theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)]$. Para hallar la fuerza actuante sobre la partícula 3, hay que tomar el gradiente con respecto a las coordenadas \mathbf{r}_3 :

$$\mathbf{F}_3 = -\nabla_3 U_{flex}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{k_f\theta}{|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2|} \left[\frac{(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \sin(\theta)} - \frac{\cos(\theta)(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)}{|\sin(\theta)| |\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2|} \right] \quad (2.10)$$

Se puede demostrar que el corchete en la ecuación 2.10 anterior es un vector de módulo unidad, que está contenido en el plano formado por los versores $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2$, y que es ortogonal a este último. Teniendo esto en cuenta, la fuerza se puede escribir de manera más compacta.

$$\mathbf{F}_3 = \frac{k_f\theta}{|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2|} \mathbf{n}_3; \quad \mathbf{n}_3 \equiv \left[\frac{(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \sin(\theta)} - \frac{\cos(\theta)(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)}{|\sin(\theta)| |\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2|} \right] \quad (2.11)$$

La fuerza sobre la masa 3 es directamente proporcional al ángulo, e inversamente proporcional a la distancia al primer vecino, mientras que la dirección esta contenida en el plano formado por las tres partículas y perpendicular a la línea que une a los eslabones 3 y 2 (ver figura 2.7).

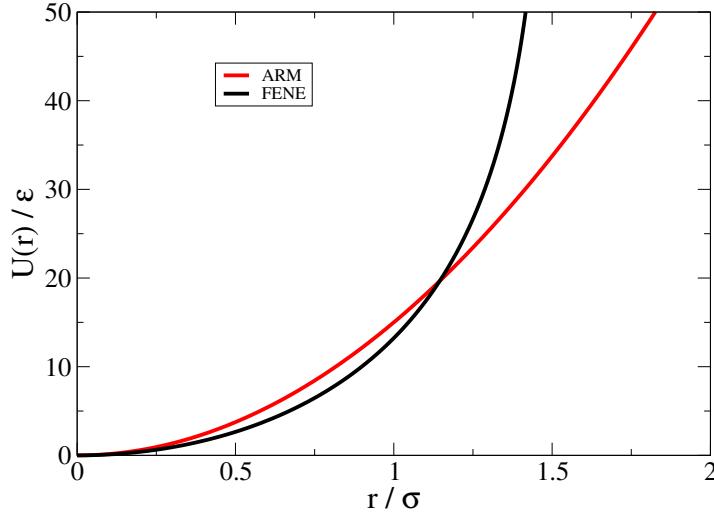


Figura 2.6: En negro se aprecia el potencial de interacción U_{FENE} , dado por la ecuación 2.7. En rojo se grafica también un potencial armónico $U_{ARM} = 1/2kr^2$, con el mismo valor de constante elástica $k = 30\epsilon/\sigma^2$. Se observa que las fuerzas difieren a medida que la distancia entre partículas r se acerca a la longitud máxima del polímero $r_{max} = 1,5\sigma$, debido al efecto de extensión finita.

Cabe mencionar que el ángulo de equilibrio corresponde a $\theta = 0$, por lo que puede traer inconvenientes evaluar el versor \mathbf{n}_3 de la ecuación (2.11), debido a que aparece la función $\text{sen}(\theta)$ en el denominador. A la hora de implementar esta rutina se evitó esta divergencia, haciendo una aproximación a primer orden para ángulos pequeños $\theta < 0.002$. Tomando el límite para ángulos pequeños, la expresión anterior queda:

$$\mathbf{F}_3 = \frac{k_f}{|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2|} \left[\frac{(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} - \frac{(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2|} \right], \quad (2.12)$$

donde los denominadores corresponden a las distancias entre monómeros consecutivos y no se anulan nunca debido a la interacción de volumen excluido.

De la misma manera se puede hallar la fuerza sobre el primer monómero para todo ángulo, obteniendo:

$$\mathbf{F}_1 = \frac{k_f \theta}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \mathbf{n}_1; \quad \mathbf{n}_1 \equiv \left[\frac{(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3| |\text{sen}(\theta)|} - \frac{\cos(\theta)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{|\text{sen}(\theta)| |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \quad (2.13)$$

La fuerza sobre la partícula 2 se calcula del mismo modo y se cumple la relación

$$\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 + \mathbf{F}_3 = 0 \quad (2.14)$$

Esta ecuación indica que la sumatoria de fuerzas internas es nula, lo que implica que ante la ausencia de fuerzas externas, el momento total de la cadena se conserva. Si bien esta es una característica física esperable, cabe notar que no se deduce de la cancelación de pares de interacción, pues la fuerza sobre cada partícula depende la posición de los dos primeros vecinos de la cadena. Esto es fácil de ver fijando la posición de las dos últimas masas y notando que al mover el primer monómero varía la apertura angular y por tanto la intensidad de la fuerza ejercida sobre el último eslabón.

Si ahora se considera una cadena más larga, el cálculo de la fuerza de flexión sobre la i -ésima partícula puede computarse considerando los tripletes en los cuales esta masa está contenida. Es decir, que hay que tener en cuenta las contribuciones asociadas a los tripletes $(i-2, i-1, i)$, $(i-1, i, i+1)$ y $(i, i+1, i+2)$ correspondientes a los ángulos $\theta_{i-1}; \theta_i; \theta_{i+1}$, respectivamente. Es interesante notar que la fuerza no depende solamente de la posición de las masas adyacentes, sino también de los segundos vecinos.

Cabe mencionar que este no es el único potencial utilizado para modelar la rigidez en moléculas lineales. Otra opción comúnmente utilizada es tomar la energía de flexión como $U(\theta) = k_f(1 -$

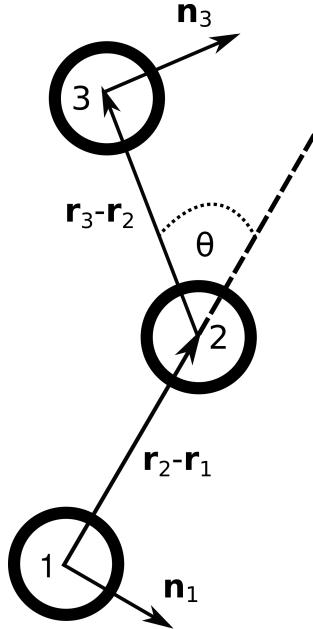


Figura 2.7: El esquema muestra la acción del potencial de flexión, sobre una cadena de 3 monómeros. θ es el ángulo formado por los vectores $r_3 - r_2$ y $r_2 - r_1$, que unen a los monómeros y la posición de equilibrio está dada por $\theta = 0$. La fuerza de flexión sobre el monómero 3 (arriba), esta contenida en el plano formado por las tres partículas y es perpendicular al vector que une los monómeros 2 y 3. Es decir que la fuerza sobre este monómero es la dirección y sentido de n_3 . De la misma manera la fuerza de flexión sobre el monómero 1 (abajo), es en la dirección y sentido de n_1 .

$\cos \theta$). Esta elección tiene la ventaja de tener una expresión sencilla cuando se toma el límite al continuo, en el que los polímeros son modelados como curvas de longitud finita, conformados por infinitos monómeros. Esta aproximación es ampliamente utilizada para desarrollos analíticos en el que se pasa de una descripción de partícula a una descripción de campo medio (*mean field theory*)[1]. Es conveniente destacar que ambos potenciales de flexión presentados tienen una forma funcional similar y exhiben un comportamiento muy parecido. Esto queda claro al desarrollar el potencial alrededor del valor de equilibrio y recuperar lo mismo que en la ecuación 2.8:

$$U(\theta) = k_f(1 - \cos \theta) = \frac{1}{2}k_f\theta^2 + O(\theta^4) \quad (2.15)$$

Es decir, que un potencial utilizado en este trabajo se puede pensar como la aproximación alrededor del ángulo de equilibrio a tercer orden de $U(\theta) = k_f(1 - \cos \theta)$.

Durante las simulaciones, el primer monómero de cada polímero permanece fijo al sustrato para simular el anclaje de las cadenas, mientras que el segundo se mueve según las ecuaciones de movimiento. Las fuerzas de flexión aplicadas sobre esta partícula son debidas a los tripletes (1,2,3) y (2,3,4). Sin embargo, de esta manera no se está teniendo en cuenta la fuerza que, en una situación real, le haría el monómero fijo al sustrato, a la segunda partícula de la cadena. Para incluir esta interacción en el sistema, se programó una rutina que calcule la fuerza de flexión entre los eslabones 0,1 y 2, donde la posición del eslabón 0 fue arreglada de manera que la orientación de equilibrio fuera perpendicular al sustrato (ver figura 2.8). Esta partícula, se sitúa a una distancia de 1σ , directamente debajo del monómero sujeto a la pared. La fuerza sobre la segunda partícula fue hallada como se explicó anteriormente, aplicando los desarrollos explicados a esta terna.

La constante de flexión k_f tiene unidades de energía y es adecuada para el estudio teórico de la rigidez de los polímeros, sin embargo esta no es un parámetro accesible directamente en los experimentos. Para presentar los resultados, es conveniente utilizar otra medida de la rigidez que sea físicamente más relevante y, preferiblemente, adimensional. La cantidad utilizada para medir la rigidez es el cociente entre la longitud de persistencia l_p y la longitud de contorno l_c . La longitud de contorno es

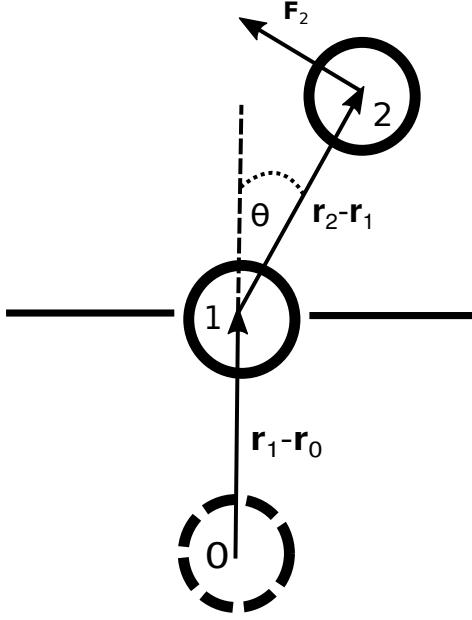


Figura 2.8: Fuerza orientacional de la cadenas fijada al sustrato. Directamente debajo del monómero fijo al sustrato (1), se ubica una partícula en línea punteada (0), que facilita el cálculo de la fuerza sobre el último eslabón de la cadena (2). La posición de equilibrio de esta terna corresponde a las partículas alineadas en posición vertical, de forma perpendicular al sustrato. La fuerza sobre el monómero 2 se calculó tomando en cuenta el ángulo formado entre los vectores $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0$. La fuerza sobre el monómero fijo a la pared es $\mathbf{F}_1 = -\mathbf{F}_2$, para que la sumatoria de fuerzas internas sobre la cadena sea nula.

simplemente el largo total del polímero y puede ser calculado de la siguiente manera:

$$l_c = \sum_{i=1}^{N-1} |\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i| , \quad (2.16)$$

donde N es la cantidad de monómeros del polímero.

La longitud de persistencia l_p o segmento estadístico de Kuhn[1], es la distancia a la cual se pierde la correlación orientacional de los segmentos de un polímero. A medida que aumenta la constante de flexión, la orientación de los segmentos a lo largo de la cadena se mantiene similar por una distancia mayor. La forma de cuantificar este fenómeno es mediante la ecuación:[124]

$$l_p = -\frac{a}{\ln \langle \cos \theta \rangle} , \quad (2.17)$$

donde $\langle \cos \theta \rangle$ es el valor medio sobre toda la cadena del coseno del ángulo definido por la ecuación 2.9, y a es distancia media entre monómeros consecutivos, que para este modelo es alrededor de $a \approx 0.97\sigma$. Esta ecuación se deduce del modelo de varilla elástica (*Worm-like chain*), dónde la correlación orientacional a k segmentos de distancia está dada por

$$\langle \cos \theta_k \rangle \equiv \left\langle \frac{(\mathbf{r}_{i+k} - \mathbf{r}_{i+k-1}) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})}{|\mathbf{r}_{i+k} - \mathbf{r}_{i+k-1}| |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}|} \right\rangle_i = e^{-a \cdot k / l_p} , \quad (2.18)$$

donde $\langle \rangle_i$ representa el promedio sobre todos los segmentos de la cadena. Si se evalúa la expresión anterior para monómeros consecutivos, es decir $k = 1$, se puede despejar la longitud de persistencia l_p en función de $\langle \cos \theta \rangle$ y obtener la ecuación 2.17. Bajo este modelo, la relación entre la longitud de persistencia y la constante de flexión es lineal[125] y esta depende de la temperatura:

$$l_p = k_b \sigma / k_B T \quad (2.19)$$

En este trabajo siempre se utilizó la ecuación 2.17 para determinar la longitud de persistencia de los polímeros. Para valores de rigidez $k_f \gg k_B T$, la ecuación 2.19 representa una muy buena estimación de los resultados que se obtienen de las simulaciones.

Las simulaciones en nanocanales se llevaron a cabo en un paralelepípedo de dimensiones $L_x \times L_y \times L_z$, utilizando condiciones de contorno periódicas en las direcciones en dos direcciones (\hat{x} e \hat{y}) e imponiendo paredes sólidas en \hat{z} . Este canal en forma de hendidura (*slit-like channel*) supone una dirección de confinamiento (\hat{z}) mucho menor a las otras dos y es ampliamente utilizada tanto experimental como teóricamente. La idea de utilizar condiciones de contorno periódicas es reproducir el comportamiento en el seno de la muestra, minimizando los efectos de superficie no deseados. Entender la implementación de esta técnica es sencillo si se imaginan celdas vecinas adyacentes, idénticas a la original (ver figura 2.9), como una celda primitiva en un sólido. Las partículas pertenecientes a la celda original pueden interactuar con las demás, contenidas en la misma celda o con las imágenes de las mismas, en las celdas vecinas. Si una partícula escapa a través de uno de los límites de la celda de dinámica molecular, simultáneamente entra a la misma la imagen de esta partícula por el lado opuesto, conservando el impulso lineal y la cantidad de monómeros en la caja de simulación.

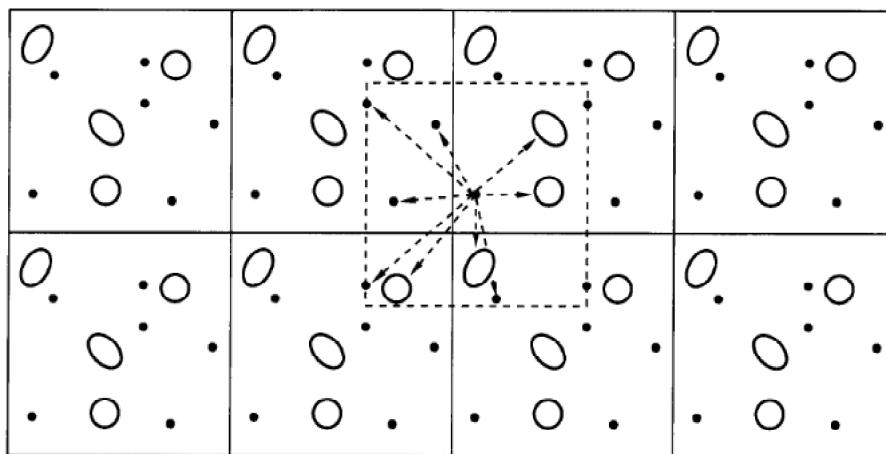


Figura 2.9: Se muestra, de manera esquemática, cómo se aplican las condiciones periódicas de contorno en las simulaciones de dinámica molecular. Cada rectángulo es una imagen exacta de la caja de simulación original. Las partículas en la caja de simulación original puede interactuar con los vecinos en la misma celda o con las imágenes de las mismas, en las celdas adyacentes. Figura adaptada de [110].

Los límites del canal confinante se imponen sobre los planos definidos por las ecuaciones $z = 0$ y $z = L_z$, donde L_z define el ancho del canal. El sustrato fue modelado como una pared ideal impenetrable sin rugosidad, cuya interacción con los monómeros viene dada por un potencial de Lennard-Jones integrado:

$$U_{sus}(z) = A \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 + \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right], \quad (2.20)$$

donde z es la distancia a la pared y se tomó $A = 3.2\epsilon$ [8]. Este potencial representa una pared netamente repulsiva, de manera tal de no favorecer la penetración del líquido en los intersticios del cepillo. La simetría de traslación en las direcciones paralelas a la pared implican que la misma no realiza esfuerzos de corte y no es capaz de arrastrar al líquido. En la figura 2.10 se grafica el potencial correspondiente al sustrato, en función de la distancia al mismo. Se aprecia que el alcance efectivo del potencial es de 3σ .

2.3 Termostato y conexión con Mecánica Estadística

Si se llevaran a cabo las simulaciones integrando directamente las ecuaciones de movimiento dadas por el modelo, la energía total del sistema sería una constante de movimiento y no la temperatura. Este

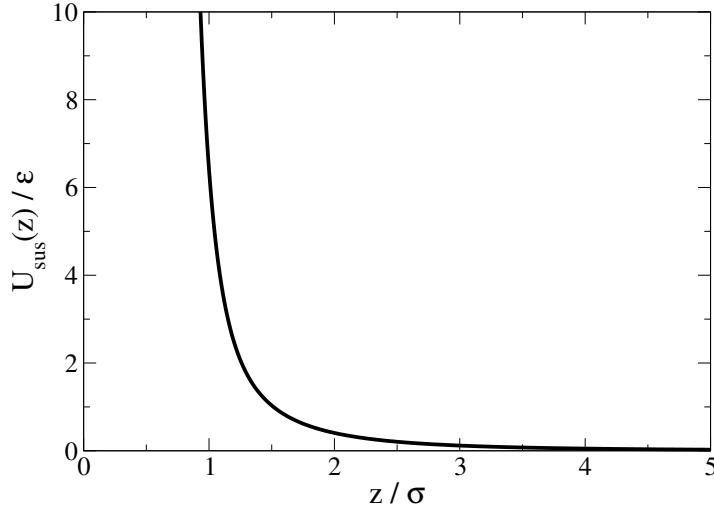


Figura 2.10: Se muestra la dependencia del potencial de interacción entre la pared y los monómeros, en función de la distancia. Se aprecia que la fuerza es altamente repulsiva hasta $z = 3\sigma$, y para distancias mayores se cumple $F_{sus} \leq 0.1\epsilon/\sigma$.

esquema corresponde al ensamble microcanónico, pero los experimentos se realizan mayoritariamente manteniendo constante la temperatura, lo cual se corresponde con el ensamble canónico. Para satisfacer esta condición en las experiencias, la muestra se pone en contacto con un baño térmico, de manera tal, que se permite el intercambio de calor con el exterior. La técnica para llevar a cabo simulaciones en el ensamble canónico es parecida. En el termostato utilizado, se agregan fuerzas externas al sistema para que se cumplan las condiciones termodinámicas compatibles con el ensamble. Se llaman termostatos a las diferentes técnicas que logran esto. El termostato elegido en este caso fue el denominado Dissipative Particle Dynamics (DPD), que consiste en modificar la fuerza para la partícula i -ésima de la siguiente manera:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_c + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}^D(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{v}_{ij}) + \mathbf{F}^R(\mathbf{r}_{ij}), \quad (2.21)$$

donde \mathbf{F}_c son las fuerzas conservativas del modelo sobre la partícula i -ésima. \mathbf{F}^D y \mathbf{F}^R son las fuerzas disipativas y estocásticas que se agregan, y su expresión es:

$$\mathbf{F}^D(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{v}_{ij}) = -\gamma w^D(r_{ij})(\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{F}^R(\mathbf{r}_{ij}) = \beta w^R(r_{ij}) \xi_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (2.23)$$

donde $\mathbf{a}_{ij} \equiv \mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j$ y $\hat{\mathbf{a}}_{ij} \equiv (\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j) / |\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j|$. γ es el coeficiente de fricción, β la intensidad de la fuerza aleatoria, ξ_{ij} es un número aleatorio, tomado de una distribución normal de media cero y varianza unidad, que cumple

$$\langle \xi_{ij}(t) \xi_{kl}(t') \rangle = \delta_{tt'} (\delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (2.24)$$

Para que se cumpla la relación de fluctuación-disipación, se requiere que las funciones que dan el peso de cada fuerza estén relacionadas de la siguiente manera: $w^D = [w^R]^2$. La dependencia de estas funciones fue la usada comúnmente en la literatura [110][126]:

$$w^D = [w^R]^2 = \begin{cases} (1 - r/r_c)^2 & , r < r_c \\ 0 & , r \geq r_c \end{cases}, \quad (2.25)$$

donde r_c es el radio de corte y puede ser distinto al radio de corte de la interacción descrita en la ecuación 2.6.

Hay varias razones para la elección de este termostato. La primera es que las fuerzas introducidas en el termostato DPD cumplen la tercera ley de Newton, por lo que conserva localmente el momento lineal. Esto es esencial para recobrar el comportamiento hidrodinámico adecuado a grandes escalas. Ésta es la gran ventaja que presenta este método por sobre otros como el de Langevin y fue esencial en este trabajo, ya que se realizaron simulaciones con flujos, fuera del equilibrio. La segunda es la eficiencia computacional, pues con esta elección de w^D y w^R las fuerzas son de corto alcance y la cantidad de operaciones escala con el número de partículas (y no con la cantidad de pares). La tercera es que induce correctamente el movimiento browniano. Una desventaja del método DPD es que las fuerzas dependen de la cercanía de otras partículas, por lo tanto en zonas de baja densidad las fuerzas del termostato son débiles y no actúan eficientemente. Por último, cabe destacar que este termostato está extensamente estudiado en la literatura, dando resultados satisfactorios en sistemas parecidos al estudiado en este trabajo [126].

De esta manera se logra obtener una trayectoria del sistema en el espacio de fases, compatible con las condiciones termodinámicas impuestas. Más importante aún, es saber que mediante esta técnica se están obteniendo configuraciones según la distribución de probabilidad correspondiente al ensamble canónico:

$$P[\{\mathbf{r}, \mathbf{v}\}] = \frac{e^{-\frac{1}{k_B T} H[\{\mathbf{r}, \mathbf{v}\}]}}{\int e^{-\frac{1}{k_B T} H[\{\mathbf{r}, \mathbf{v}\}]}} \quad (2.26)$$

Español y Warren[127] demostraron que para la elección de funciones hechas en las ecuaciones 2.24 y 2.25, efectivamente se obtienen configuraciones compatibles con la distribución de Maxwell-Boltzmann, haciendo posible simular al sistema en el ensamble correcto.

Para verificar que el termostato este funcionando correctamente, es conveniente monitorear la temperatura del sistema. Utilizando el teorema de equipartición, podemos obtener una expresión de la temperatura instantánea del sistema en función de las velocidades de todas las partículas:

$$\langle T \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \langle \mathbf{v}_i^2 \rangle}{3Nk_B} \quad (2.27)$$

Típicamente las muestras examinadas no son homogéneas, por lo cual se calculan perfiles de densidad en función de alguna coordenada del canal, y así controlar una temperatura uniforme a lo largo de la caja de simulación.

En condiciones de no equilibrio la fórmula 2.27 no es válida en general y no se puede hallar la temperatura mediante esa ecuación. En este caso los sistema fueron perturbados ligeramente fuera del equilibrio, en el régimen lineal, por lo cual se espera que no haya acoplamientos en las diferentes direcciones. Por esta razón se utilizó la velocidad cuadrática media en las direcciones perpendiculares al estímulo (siempre aplicado en \hat{x}) que aparta del equilibrio al sistema, para medir la temperatura:

$$\langle T \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \langle v_{yi}^2 \rangle}{Nk_B} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \langle v_{zi}^2 \rangle}{Nk_B} \quad (2.28)$$

2.4 Tratamiento de incertezas

Hasta ahora se ha discutido cómo obtener las posiciones y velocidades en función del tiempo para determinadas condiciones termodinámicas. Sin embargo, estas cantidades no son accesibles en los experimentos y por lo tanto no sirven para comparar con las simulaciones. Para obtener cantidades macroscópicas contrastables con experiencias en un laboratorio, es necesario escribir a las mismas como función de las velocidades y posiciones de las partículas, como se hizo en la ecuación 2.27. Luego es posible tomar el promedio temporal para obtener un valor más preciso:

$$\bar{A}_\tau \equiv \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t)) dt, \quad (2.29)$$

Al lector atento puede llamarle la atención la falta del factor $e^{-\frac{1}{k_B T} H[\{\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)\}]}$ al tomar el promedio, dado que se quieren obtener cantidades dentro del ensamble canónico. Podemos pensar que el

factor de probabilidad de la distribución de Maxwell-Boltzmann se encuentra presente implícitamente, ya que, como se explicó en la sección 2.3, las configuraciones $\{\mathbf{r}, \mathbf{v}\}$ son sorteadas de la distribución de probabilidad apropiada. Es decir, que los microestados con mayor peso $e^{-\frac{1}{k_B T} H[\{\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)\}]}$ se realizan con mayor frecuencia que los que tienen menor peso.

Por otro lado, se puede argumentar que este promedio no es exacto, pues en principio depende del tiempo de integración y de las condiciones iniciales. Incluso tomando el límite $\tau \rightarrow \infty$ es posible que el promedio temporal no coincida con el promedio estadístico sobre el ensamble $\langle A \rangle$. Sin embargo, si la trayectoria del sistema en el espacio de fases recorre una cantidad significativa de puntos compatibles con las restricciones termodinámicas, entonces se cumple que

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \bar{A}_\tau = \langle A \rangle \quad (2.30)$$

Esta igualdad es conocida como hipótesis de ergodicidad y durante esta tesis se trabajó bajo esta suposición. En estas condiciones, es válido tomar a \bar{A}_τ como estimador de $\langle A \rangle$. Naturalmente esta cantidad depende del tiempo total de la simulación y no dará exactamente igual si se realiza la experiencia varias veces. Es necesario poder estimar la varianza de \bar{A}_τ , para saber la bondad del promedio estadístico. Por definición esto es

$$var(\bar{A}_\tau) = \langle (\bar{A}_\tau)^2 \rangle - \langle \bar{A}_\tau \rangle^2 = \int_0^\tau \int_0^\tau dt dt' \langle [\bar{A}(t) - \langle A \rangle][\bar{A}(t') - \langle A \rangle] \rangle = \int_0^\tau \int_0^\tau dt dt' C(t, t') \quad (2.31)$$

donde $C(t, t') = \langle [\bar{A}(t) - \langle A \rangle][\bar{A}(t') - \langle A \rangle] \rangle$ es la función de autocorrelación de $A(t)$. Estimar esta cantidad requiere un número de cálculos mucho mayor que el necesario para realizar los promedios temporales. Por esta razón es que en la práctica se hace un análisis por bloques de los datos para estimar la varianza del estimador \bar{A}_τ . El análisis por bloques consiste en dividir el tiempo total de la corrida τ , en L bloques de igual duración $t_B = \tau/L$. Si se elige la cantidad de bloques de manera tal que t_B sea mayor al tiempo de correlación, entonces los promedios tomados dentro de cada bloque estarán descorrelacionados entre sí¹. Llamando \bar{A}_i a la media del bloque i -ésimo y suponiendo que sigue una distribución gaussiana de esperanza $\langle A \rangle$ y varianza σ^2 , se tiene que

$$\bar{A}_\tau = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \bar{A}_i \quad (2.32)$$

$$Var(\bar{A}_\tau) = \frac{1}{(L-1)^2} \sum_{i=1}^L (\bar{A}_i - \bar{A}_\tau)^2 = \frac{\sigma^2}{L-1} \quad (2.33)$$

Cabe notar que muchas de las cantidades medidas pueden ser calculadas en cada instante como el promedio sobre varias partículas, es decir:

$$A(t) = \sum_{i=1}^N a(\mathbf{r}_i(t), \mathbf{v}_i(t)) \quad (2.34)$$

Esto hace que el tiempo de correlación disminuya fuertemente, siempre que las funciones $a(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)$ sean independientes entre sí.

¹Se define el tiempo de correlación t_C como $\frac{\int_0^\infty \langle A(o)A(t) \rangle^2 dt}{\langle A^2(0) \rangle}$ y caracteriza al tiempo mínimo para considerar dos mediciones de la magnitud A como estadísticamente independientes

Capítulo 3

Cepillos poliméricos en equilibrio y bajo flujo en régimen superhidrofóbico

3.1 Sistema estudiado

En este capítulo se estudia mediante simulaciones numéricas el flujo de un líquido simple en un nanocanal en forma de hendidura, revestido por cepillos poliméricos semi-flexibles. El sistema es estudiado en equilibrio y en condiciones de flujo, en función de la cantidad de cadenas fijadas por unidad de área y de la velocidad del flujo, utilizando distintos valores de rigidez de las cadenas. La interacción entre el cepillo polimérico y el solvente es compatible con condiciones superhidrofóbicas, donde una gota depositada sobre esta superficie forma ángulos cercanos a los $\Theta \approx 150^\circ$. En el panel izquierdo de la figura 3.1 se puede apreciar una captura del sistema, en la que el líquido (esferas blancas) llena el interior del canal de ancho D , y dónde los polímeros (en rojo) están anclados por un monómero terminal (en verde) a una de las dos paredes del canal. Para estudiar al sistema fuera del equilibrio, las paredes se mueven a velocidad constante y en sentido contrario, induciendo un perfil de velocidad tipo Couette en el líquido. Se utilizan cuatro valores distintos de dureza de los polímeros, cubriendo un amplio rango de rigideces, desde cadenas totalmente flexibles, hasta varillas rígidas. De esta manera se puede estudiar al sistema para cadenas cuyo segmento estadístico de Kuhn es mucho menor, del mismo orden, o mucho mayor a la longitud de contorno de la cadena.

En la sección 3.2 se presentan los detalles del sistema estudiado, así como la metodología para los medir las distintas cantidades. En la sección 3.3 se exhiben los resultados hallados del estudio sistemático del sistema en equilibrio y en condiciones de flujo. Por último, en la sección 3.4 se da un breve resumen de los hallazgos más importantes del capítulo. Los resultado que se exponen en este capítulo fueron publicados por el autor de este trabajo en 2015 en la revista *Soft Matter*[113].

3.2 Detalles del sistema y método

Los polímeros se anclan a la pared, asegurando un monómero terminal de la cadena a una posición fija del sustrato. La conectividad entre los monómeros pertenecientes a un mismo polímero se da mediante el potencial FENE, descrito en la sección 2.2. Para modelar las interacciones entre todas las partículas (pertenezcan al fluido o al cepillo polimérico), se utilizó un potencial de Lennard-Jones truncado y desplazado:

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon^{(ab)} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & ; \quad si \ r \leq r_C^{(ab)} \\ 0 & ; \quad si \ r > r_C^{(ab)} \end{cases}, \quad (3.1)$$

donde los superíndices (ab) , indican si las partículas corresponden a un polímero o al fluido. Para las interacciones entre partículas de la misma especie se utilizó un valor $\epsilon^{(ll)} = \epsilon^{(pp)} \equiv 1\epsilon$, mientras que para interacciones polímero-líquido se utilizó un valor $\epsilon^{(lp)} = 1/3\epsilon$ para dar cuenta de la incompatibilidad entre ambos. El radio de corte de las interacciones se fijó en $r_C^{(ll)} = r_C^{(lp)} = 2.24\sigma$ para incluir la parte atractiva del potencial, mientras que para las interacciones polímero-polímero el radio de corte

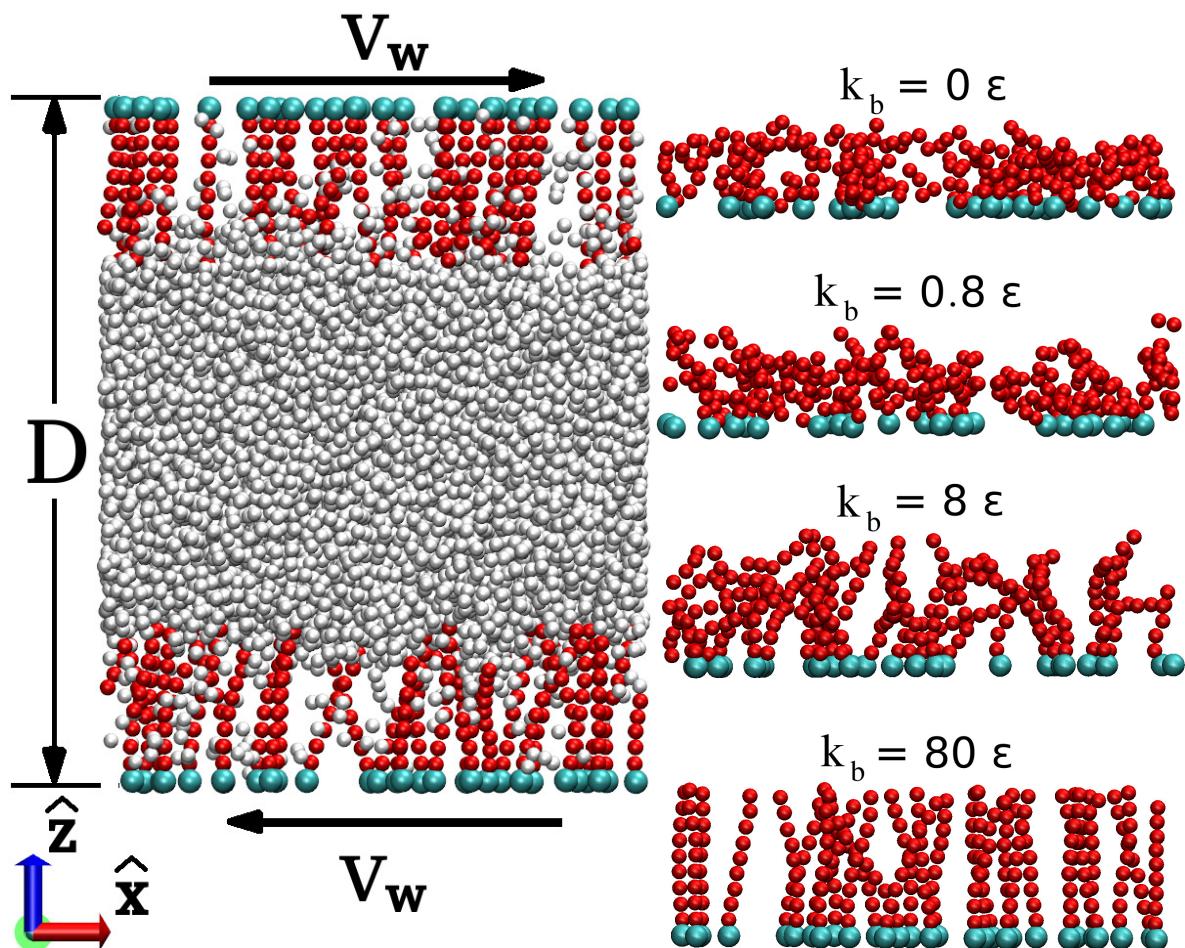


Figura 3.1: En el panel izquierdo se presenta una captura lateral del sistema de estudio. Las paredes del canal, separadas por una distancia D , sujetan a los polímeros (en rojo) por un monómero terminal (verde). Las partículas de líquido están representadas en blanco. Esta figura corresponde a una densidad de fijado $\rho_g = 0.05\sigma^{-2}$ y una constante de flexión $k_f = 80\epsilon$ del sistema en equilibrio. En el panel derecho se aprecian las configuraciones del cepillo polimérico para los cuatro valores de constante de flexión utilizados.

es puramente repulsivo $r_C^{(pp)} = 1.12\sigma$. Con esta elección de parámetros los polímeros no se atraen entre sí, describiendo una condición de buen solvente, mientras las partículas de fluido forman una fase líquida y una gaseosa en coexistencia, en equilibrio termodinámico.

La rigidez de las cadenas poliméricas se impuso mediante un potencial de flexión de la forma $U_b = 1/2k_b\theta^2$ en cada unión entre monómeros. El ángulo θ se mide desde la columna del polímero, siendo $\theta = 0$ el ángulo de equilibrio que corresponde a la cadena totalmente estirada. Como se explicó en la sección 2.2, la orientación perpendicular a la pared de fijado es favorecida mediante este potencial. Los valores de la constante de flexión utilizados fueron $k_b = 0; 0.8\epsilon; 8\epsilon; 80\epsilon$, que corresponden a un cociente de longitud de persistencia sobre longitud de contorno $l_p/l_c = 0.16; 0.22; 1.12; 10.1$.

La interacción entre las partículas y las paredes, situadas en $z = 0$ y $z = 40\sigma$, se modeló mediante un potencial de Lennard-Jones integrado:

$$U_{wall}(z) = |A_w| \left(\frac{\sigma}{r}\right)^9 + A_w \left(\frac{\sigma}{r}\right)^3, \quad (3.2)$$

donde $A = 3.2\epsilon$ [23, 24, 113]. Este potencial no tiene rugosidad y no tiene capacidad de arrastrar al líquido.

La temperatura se mantuvo constante en las simulaciones $k_B T = 0.8\epsilon$ mediante el termostato DPD, descrito en la sección 2.3. Este termostato conserva localmente el momento lineal, por lo que reproduce correctamente las interacciones hidrodinámicas. La constante de fricción para el termostato fue $\gamma = 1$, y el radio de corte para esta interacción se fijó en $r_C = 2.24\sigma$. A esta temperatura el fluido forma una fase líquida y una fase de vapor de gas en equilibrio con densidades $\rho_l = 0.69\sigma^{-3}$ y $\rho_v = 0.03\sigma^{-3}$ respectivamente[114].

En función de los parámetros de los potenciales σ y ϵ y de la masa de las partículas, que en todos los casos se fijó en $m = 1$, se puede definir la unidad temporal $\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$. Se utilizó el esquema de *Velocity Verlet*[110] para integrar las ecuaciones de movimiento, con intervalos temporales en el rango $2 \cdot 10^{-4}\tau \leq dt \leq 5 \cdot 10^{-4}\tau$. La conservación de la temperatura se verificó analizando los perfiles de velocidad cuadrática media de las partículas en el sistema.

La cantidad de cadenas fijadas por unidad de área fue variada entre $0.02\sigma^{-2} \leq \rho_g \leq 0.6\sigma^{-2}$. Estos valores corresponden a una distancia media entre sitios de fijado entre $1.3\sigma \leq l \leq 7.1\sigma$. Los sitios de fijado fueron sorteados al azar en todos los casos, con una distribución uniforme. Cada polímero tiene $N = 10$ monómeros. Teniendo en cuenta que la longitud de contorno de los polímeros es $l_c \simeq 8.5\sigma$ ($|\mathbf{R}_{end}| \simeq 4.5\sigma$) para cadenas totalmente flexibles aisladas), el rango de ρ_g seleccionado abarca distintos regímenes del comportamiento de las cadenas, desde glóbulos hasta cepillos de alta densidad. La distancia entre paredes del canal se fijo en $L_z = D = 40\sigma$, mientras que las dimensiones laterales con condiciones periódicas de contorno se fijaron en $L_x = 30\sigma$ y $L_y = 20\sigma$.

En este capítulo se estudian sistemas con distintas densidades de fijado y rigideces de cadenas. Para poder comparar cuantitativamente el comportamiento de los distintos sistemas, es conveniente definir una magnitud para mantener constante en todas las muestras. En este caso se decidió mantener constante la densidad de partículas de líquido en el seno de la muestra ρ_l . La cantidad de partículas de fluido fue variada para satisfacer la condición $0.693\sigma^{-3} \leq \rho_l \leq 0.697\sigma^{-3}$ en todos los sistemas en equilibrio. La baja tolerancia en la densidad del líquido es debido a que la presión es una función rápidamente creciente con la densidad del líquido. La diferencia de cantidad de partículas entre sistemas con igual ρ_g y distinto k_b fue de hasta 25%.

El sistema se perturbó fuera del equilibrio moviendo ambas paredes a velocidad constante en la dirección \hat{x} y en sentido contrario. Los polímeros fijados a la pared por su monómero terminal se mueven solidarios con el sustrato, induciendo un flujo lineal en el líquido que llena el canal. La velocidad de las paredes se varió en el rango $0 \leq v_W = 1.0\sigma/\tau$, que corresponde a velocidades de cizalla (*shear rate*) $0 \leq \dot{\gamma} \leq 0.05\tau^{-1}$ y número de Weissenberg $0 \leq We \leq 12$, de acuerdo a la definición de *We* que se da a continuación.

Los tiempos de relajación de los polímeros para cada constante de flexión fueron estimados en simulaciones sin líquido y a baja densidad de fijado, para tener condiciones de cadenas aisladas. El tiempo característico de las cadenas se puede extraer, analizando la función de correlación temporal de las componentes del vector \mathbf{R}_{end} :

$$C_i(t) = \frac{\langle (R_i(0) - \langle R_i \rangle)(R_i(t) - \langle R_i \rangle) \rangle}{\langle (R_i - \langle R_i \rangle)^2 \rangle} \quad (3.3)$$

$k_b [\varepsilon]$	l_p/l_c	$l_p/\langle a \rangle$	$k_b/k_B T$	$\tau_R [\tau]$
0	0.16 ± 0.01	1.4 ± 0.1	0	17
0.8	0.22 ± 0.03	2.0 ± 0.3	1	18
8	1.12 ± 0.06	10.1 ± 0.5	10	50
80	10.1 ± 1.7	91 ± 15	100	260

Tabla 3.1: Cociente entre la longitud de persistencia l_p y la longitud de contorno l_c para todos los valores de constante de flexión k_b utilizados. En la tercera columna se presenta la longitud de persistencia sobre el largo medio de cada segmento de la cadena $\langle a \rangle$. Se aprecia que los valores de k_b elegidos cubren un amplio rango de valores de rigidez l_p/l_c , desde cadenas totalmente flexibles hasta varillas rígidas. La última columna muestra un valor estimado del tiempo de relajación de las cadenas, obtenidas a partir del análisis de la función de autocorrelación temporal del vector \mathbf{R}_{end} . Estos valores fueron obtenidos en simulaciones sin líquido y a baja densidad de fijado, para eliminar las influencias externas.

Para las constantes de flexión $k_b = 0; 0.8\varepsilon; 8\varepsilon; 80\varepsilon$ esta función toma la forma de un decaimiento exponencial y el tiempo de relajación puede estimarse mediante un ajuste del tipo $C(t) = \exp(-t/\tau_R)$. Para los polímeros más rígidos $k_b = 80$ ($l_p/l_c \gg 1$) la forma funcional es más complicada. A tiempos cortos se observa un decaimiento exponencial, pero a tiempos largos presenta una cola que decresce más lento de lo esperado. Esto sugiere una dinámica compleja de los grados de libertad internos de la cadena, excitados por las fluctuaciones térmicas. Para obtener una estimación del tiempo de relajación de estas cadenas, se ajustó el comportamiento por una exponencial hasta un valor $C(t) = 0.05$. Esto da un τ_R que es aproximadamente el doble que el tiempo de relajación que se obtiene ajustando a tiempos cortos ($\tau_R = 125\tau$). No se pretende estudiar en profundidad la compleja dinámica interna de estas cadenas, sino obtener una estimación del tiempo de relajación de las mismas. Sería interesante conducir en un futuro una investigación profunda sobre la dinámica de estas cadenas rígidas.

Al desplazar las paredes a una tasa constante los polímeros interactúan con el líquido, generando un flujo que puede ser analizado observando el perfil de velocidades del fluido. De este gráfico se puede extraer información sobre la dinámica del sistema fuera del equilibrio. Primeramente, es importante analizar la linealidad del perfil de velocidad en el seno del líquido, para verificar que efectivamente se está en presencia de un flujo de Couette, condición que se cumplió en todos los casos.

Dos cantidades de gran interés en simulaciones fuera del equilibrio son la velocidad de deslizamiento (*slip velocity*, v_s) y la longitud de deslizamiento (*slip length*, δ). Estas cuantifican la violación de las condiciones de contorno macroscópicas, que igualan la velocidad del fluido en la interfase a la velocidad del sustrato. La velocidad de deslizamiento es la diferencia entre la velocidad de la pared y la extrapolación del comportamiento lineal de la velocidad del líquido a la interfase (ver figura 3.2). Para hallar la longitud de deslizamiento primero hay que encontrar la posición en la cual el ajuste lineal de la velocidad es igual a la velocidad de la pared. Luego, al valor hallado se le resta la posición de la interfase y se obtiene la distancia de deslizamiento. Esta magnitud da cuenta de cuánto dista la condición de contorno real del caso ideal.

A partir del perfil de densidad se puede estimar la posición de la interfase líquido-cepillo. Cabe destacar que en la gran mayoría de los casos hay una región de coexistencia entre las fases, en la cual las densidades de ambas son similares, por lo que es difícil distinguir únicamente la posición de la interfase. Existen diferentes criterios en la bibliografía para calcularla, en este caso se usó el máximo de la función $f(z)$ definida como el producto de las densidades de ambas fases[8]

$$f(z) = \rho_b(z) \cdot \rho_l(z), \quad (3.4)$$

donde $\rho_b(z)$ es la densidad del cepillo y $\rho_l(z)$ es la densidad del fluido. Esta función es diferente de cero solamente en la zona de la interfase y presenta dos picos, como se puede apreciar en la figura 3.3. De esta manera se obtiene una estimación de la distancia pared-interfase y el error que se comete es la resolución del perfil de densidad, que puede tomarse como el ancho de los picos.

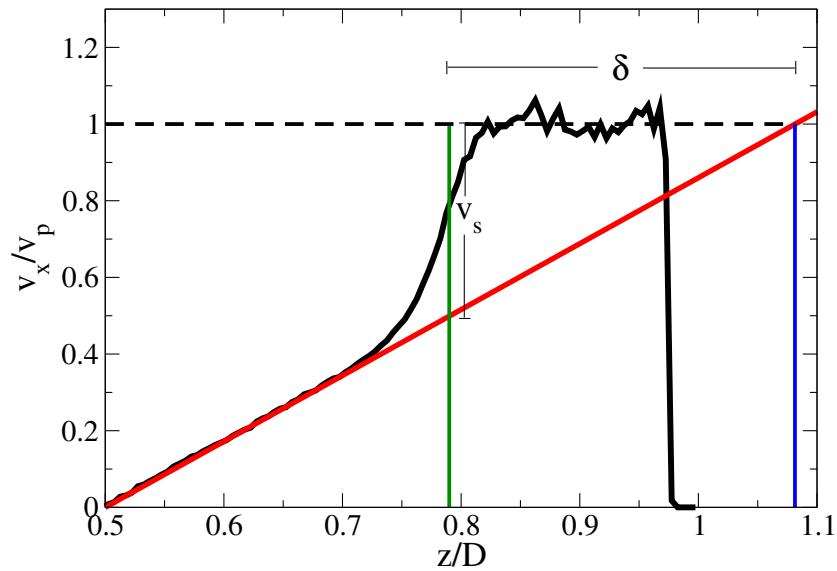


Figura 3.2: En línea llena negra se grafica la velocidad del líquido, normalizada con respecto a la velocidad de la pared, en función de la coordenada perpendicular al sustrato. En rojo se aprecia el ajuste lineal del perfil de velocidad. El ajuste debe hacerse en el seno de la muestra, lejos de los efectos de la interfase. La línea verde vertical da la posición de la interfase. La diferencia entre el valor del ajuste lineal en la interfase y la velocidad de la pared de la velocidad de deslizamiento v_s . En azul se señala la posición en la cual el ajuste lineal de la velocidad (en rojo) alcanza la velocidad de la pared (línea negra punteada). La diferencia entre este valor y la posición de la interfase, da la longitud de deslizamiento δ .

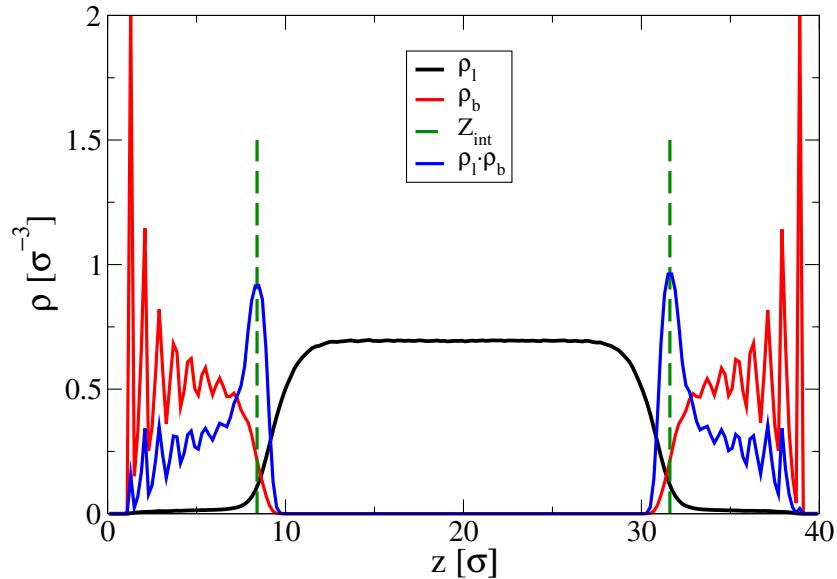


Figura 3.3: En este gráfico se muestra el método para determinar la posición de las interfasas. En rojo se aprecia el perfil de densidad polimérico ρ_b , en negro, el perfil de densidad del fluido ρ_l . La línea punteada azul es la función $f(z) = \rho_b \cdot \rho_l$. Las posiciones de las interfasas (marcadas en líneas punteadas, verdes, verticales) se definen como los máximos absolutos de la función $f(z)$ para cada cepillo.

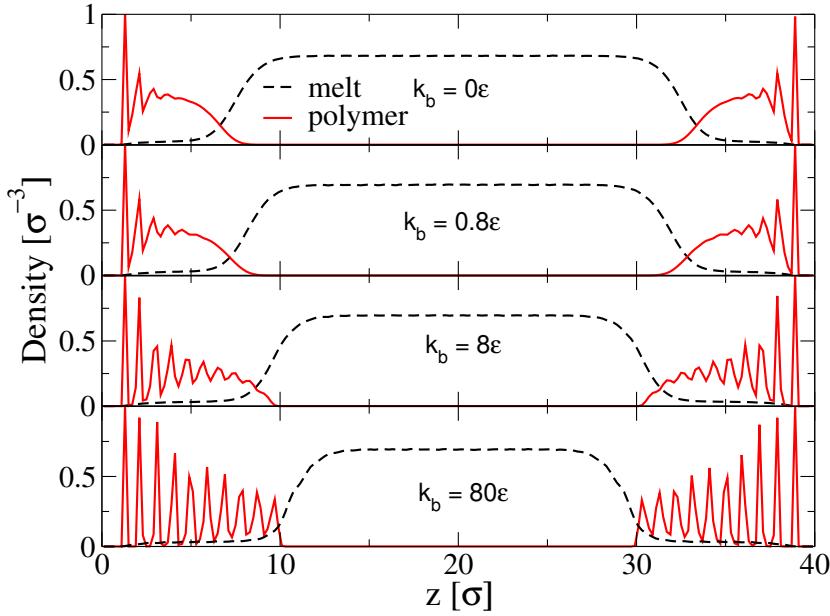


Figura 3.4: Perfiles de densidad del fluido (lineas negras punteadas) y del cepillo polimérico (lineas rojas) para distintos valores de la constante de flexión. Al incrementar la rigidez de las cadenas, estas se estiran en la dirección perpendicular a la pared y se observa una mayor estructuración del cepillo. La densidad de fijado en este caso es $\rho_g = 0.2\sigma^{-2}$

3.3 Resultados

3.3.1 Estudio en equilibrio

Primero se estudió al sistema en ausencia de fuerzas externas, dejándolo relajarse al equilibrio. En la figura 3.4 se grafica el perfil de densidad de los monómeros y del líquido en función de la coordenada z perpendicular a las paredes del canal. Se aprecia que el líquido alcanza una densidad constante en el seno del canal y decrece hasta cero al acercarse al cepillo polimérico. Por otro lado, la densidad de los polímeros es alta cerca de las paredes del canal, situadas en $z = 0$ y $z = 40\sigma$, y decrece hacia el centro del canal. En todos los casos se observan picos en los perfiles de densidad de los monómeros cercanos a la pared, debido a la estructuración de las capas de monómeros. Al aumentar la constante de flexión, los polímeros se estiran en la dirección perpendicular a la pared. Cabe recordar que los polímeros están sometidos a un potencial de orientación, que favorecen esta dirección de estiramiento, como se describió en la sección 2.2. Para el mayor valor de constante de flexión estudiado $k_f = 80\epsilon$, se aprecia una estructuración de los monómeros más parecida a un sólido que a un líquido. En este caso las fuerzas de flexión dominan ampliamente sobre los efectos entrópicos en la cadena.

También se puede observar una interfase bien marcada en todos los casos. Esto es indicio de que el líquido no moja el cepillo polimérico, sino que el mismo reposa sobre las cadenas en un estado Cassie-Baxter[109] y compatible con superficies nano-estructuradas superhidrofóbicas[109, 128, 129]. También se observa que la densidad del fluido dentro del cepillo no es nula, sino que adopta un valor muy pequeño. Esto se debe a que algunas partículas del vapor de gas en coexistencia con el líquido logran penetrar los intersticios del cepillo.

Un factor importante en la morfología del cepillo es la cantidad de cadenas fijadas por unidad de área ρ_g . Esta es una propiedad accesible tanto en los experimentos como en el abordaje teórico. En la figura 3.5 se grafica la componente vertical z del vector \mathbf{R}_{end} en función de la densidad de fijado ρ_g , para los cuatro valores de rigideces utilizados en este capítulo. Cada polímero tiene un vector \mathbf{R}_{end} asociado, que va desde el monómero terminal fijado a la pared, hasta el monómero terminal libre. Para cadenas flexibles $k_b \ll k_B T$ (curvas negra y roja), se aprecia un crecimiento de la altura del cepillo lineal con la cantidad de cadenas fijadas por unidad de área ρ_g . Al haber mas cadenas en el mismo volumen, las interacciones de volumen excluido fuerzan a los monómeros a buscar más espacio

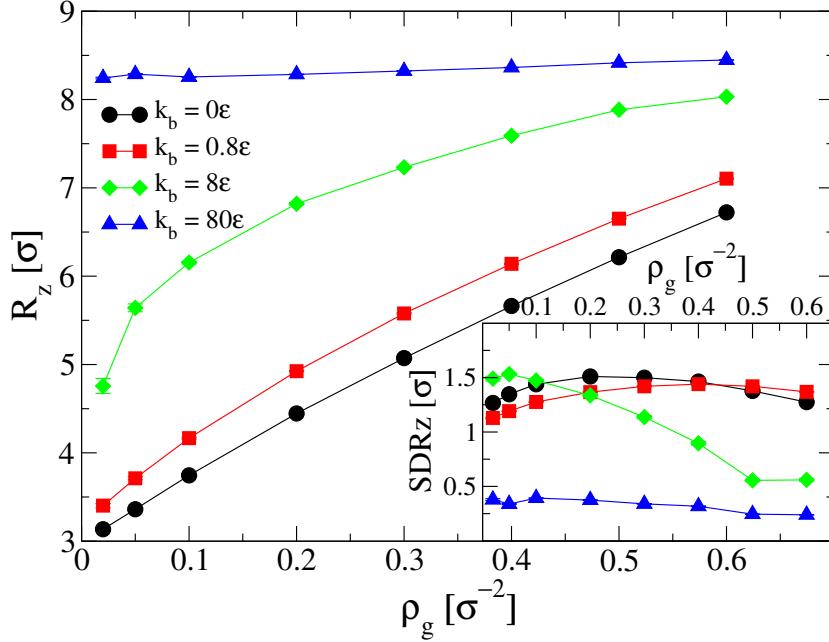


Figura 3.5: Componente perpendicular a la pared del vector \mathbf{R}_{end} en función de la densidad de fijado ρ_g , para los distintos valores de rigidez estudiados. La altura de las cadenas más flexibles crece linealmente con la cantidad de polímeros anclados por unidad de área (curva negra), mientras que la altura de las cadenas más rígidas es independiente de la presencia de vecinos cercanos. En el recuadro se observa la desviación estándar de R_z en función de la densidad de fijado de las cadenas. Se aprecia que la movilidad de las cadenas con $l_p/l_c \simeq 1$ ($k_b = 8\epsilon$) depende fuertemente de la interacción con los vecinos cercanos.

y separarse, creciendo hacia el centro del canal[8, 23]. Para las cadenas más rígidas ($k_b = 80\epsilon$), en cambio, la altura del cepillo varía muy levemente con ρ_g . Esto se debe a que las cadenas más rígidas se estiran en la dirección perpendicular al sustrato debido al potencial de flexión, y no debido a un efecto inducido por las interacciones de volumen excluido. Las cadenas cuya longitud de persistencia es igual a su longitud de contorno ($l_p/l_c \simeq 1$ o $k_b = 8\epsilon$, en verde en la figura 3.5) tienen un comportamiento más complejo. Para densidades de fijado bajas, la altura del cepillo crece rápidamente con ρ_g , mientras que a densidades de fijado altas, la altura del cepillo crece lentamente con ρ_g . También se aprecia que para todas la densidades de fijado, la altura del cepillo crece monótonamente con la rigidez de las cadenas.

En el recuadro de la figura 3.5 se grafica la desviación estándar de la componente vertical de \mathbf{R}_{end} en función de la densidad de fijado ρ_g . Esta cantidad se puede asociar al movimiento típico del monómero libre en la dirección z . Se aprecia que para altos valores de rigidez (curva azul), la movilidad de este último monómero es baja con respecto a las cadenas más flexibles. Esto es esperable, ya que el potencial de flexión duro le impide a la cadena flexionarse localmente. La movilidad de las cadenas más flexibles (curvas negra y roja) son más altas que la más rígida, y se mantienen relativamente constantes para todo el rango de densidad de fijado explorado. La movilidad del monómero terminal para las cadenas con $l_p/l_c \simeq 1$ varía ampliamente con ρ_g . Al tener pocos vecinos cercanos (ρ_g bajo) la desviación estándar es alta, mientras que para ρ_g alto, la desviación estándar decrece.

En la figura 3.6 se aprecia la energía de flexión media ($U_b = 1/2k_b\theta_i^2$) almacenada en cada unión de la cadena en función de la densidad de fijado de las cadenas ρ_g . Este gráfico permite comprender el comportamiento de los grados internos de libertad de los polímeros. Las uniones en la leyenda de la figura están numeradas desde la mas cercana a la pared ($i = 2$), hasta la más lejana ($i = 9$). En el caso de polímeros totalmente flexibles, se grafica el ángulo cuadrático medio de flexión θ^2 , ya que la constante de flexión es nula $k_b = 0$. El ángulo del primer eslabón ($i = 1$) es el que le da la orientación inicial a la cadena y no se muestra.

La tendencia general para las cadenas más flexibles es que θ^2 se incrementa para cada unión, al recorrer la cadena desde el extremo fijo hacia el extremo libre. El extremo libre es el que presenta el

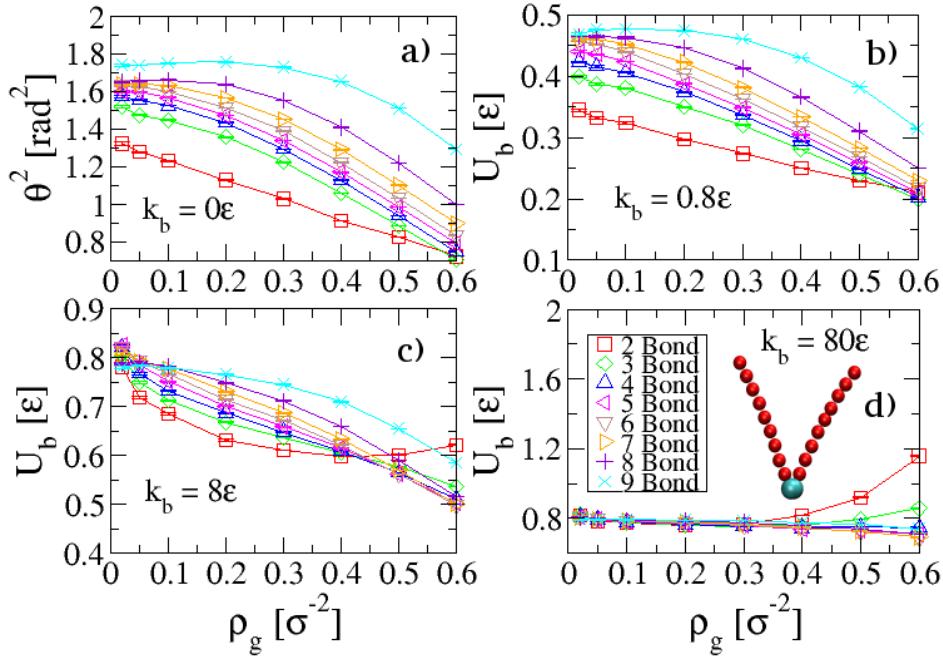


Figura 3.6: Panel a): valor cuadrático medio del ángulo formado en cada unión de las cadenas en función de la densidad de fijado ρ_g . Paneles b) - d): Energía de flexión U_b almacenada en las uniones de las cadenas en función de ρ_g . Al aumentar la cantidad de cadenas por unidad de área las cadenas se estiran en la dirección vertical, disminuyendo el valor cuadrático medio θ^2 . También se observa que U_b crece a medida que aumenta la distancia del polímero con la pared. Dentro de la figura d) se aprecian dos polímeros cuyos monómeros fijados a la pared se solapan.

máximo valor de θ^2 en el rango de cadenas menos duras ($k_b \ll k_B T$). Esto es razonable si se tiene en cuenta que sobre los monómeros terminales se aplica la fuerza de flexión desde el único monómero vecino, a diferencia del resto de la cadena, que tienen dos primeros vecinos que le aplican fuerzas de flexión.

Otra tendencia general es que la energía de flexión almacenada en todas las uniones decrece con la densidad de fijado de cadenas ρ_g . Al aumentar el número de vecinos cercanos a cada cadena, las interacciones entre monómeros pertenecientes a polímeros de distintas cadenas aumenta, aumentando el estiramiento de las cadenas. Esto se ve reflejado en los valores más acotados que toma θ^2 al aumentar ρ_g . Se pueden observar excepciones a este fenómeno, en la segunda unión de las cadenas más rígidas (rectángulos rojos en los gráficos correspondientes a $k_b = 8\epsilon$ y $k_b = 80\epsilon$). En estos casos excepcionales, se observa un aumento en la energía de flexión de la unión de las cadenas más próxima a la pared. Luego de realizar inspecciones visuales, se llegó a la conclusión de que este efecto proviene de ubicar dos monómeros terminales a la pared en lugares muy próximos. Al haber un solapamiento en sitios de fijado de dos polímeros, el segundo monómero se inclina forzado por las interacciones de volumen excluido de la cadena vecina. Este es un efecto espurio que aparece en las simulaciones numéricas, pero no tiene correlación experimental, ya que no podría haber solapamiento en los sitios de fijado de distintas cadenas.

3.3.2 Estudio en condiciones de flujo

El sistema se sacó del equilibrio moviendo las paredes del canal en la dirección \hat{x} y en sentido contrario, generando un perfil de velocidad tipo Couette en el seno de la muestra. En la figura 3.7 se aprecia el perfil de velocidad del líquido en función de la altura (z) del canal. Para obtener mayor precisión en las cantidades medidas, se promediaron los valores del perfil de velocidad para $z < L_z/2$ y $z > L_z/2$, aprovechando la simetría de reflexión del sistema. El centro del canal en este gráfico se ubica en $z = 0$ y en $z = 20\sigma$ se encuentra la pared del canal. El intervalo donde se ubica interfase está marcado con líneas punteadas horizontales, y se calculó a partir de la multiplicación de los perfiles de densidad

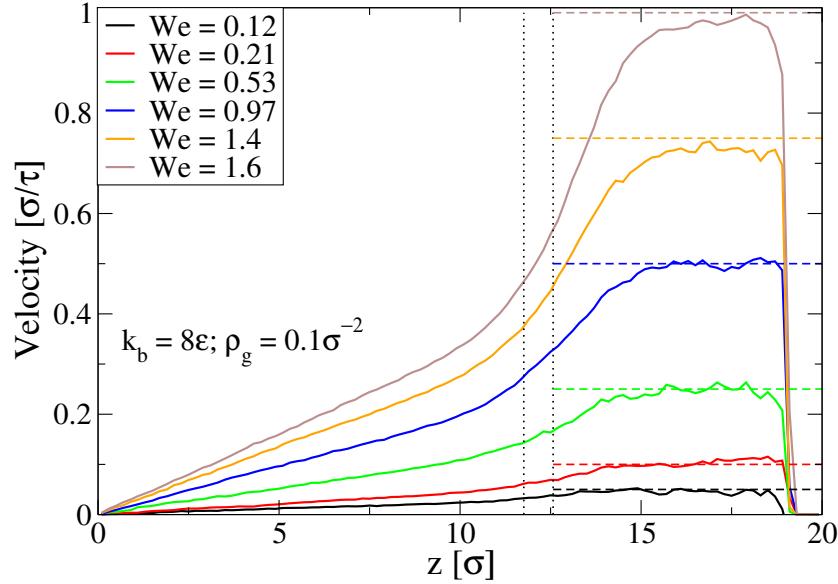


Figura 3.7: Perfil de velocidad del fluido en la dirección x en función de la altura del canal z , para diferentes velocidades de las paredes. En este caso la constante de flexión es de $k_b = 8\varepsilon$ y densidad de fijado $\rho_g = 0.1\sigma^{-2}$. El eje horizontal comienza en el centro del canal $z = 0$ y termina en la pared $z = 20\sigma$. Las líneas punteadas verticales indican la posición de la interfase líquido-cepillo. Se observa una relación lineal entre la velocidad y la coordenada z en el seno del canal, y luego un crecimiento rápido de la misma cerca de la interfase. La velocidad de la pared se muestra con líneas discontinuas horizontales para cada caso de v_w .

$\rho_g(z)\rho_l(z)$, como se explicó en la sección 3.2.

Para valores alejados de la interfase se observa una relación lineal entre la velocidad y la coordenada z , como es de esperarse para un flujo de Couette. Al acercarse a la interfase, el comportamiento del líquido de desvía del comportamiento lineal, aumentando rápidamente con z . Las partículas del fluido que penetran dentro del líquido en estado gaseoso, toman la velocidad de la pared, marcada en líneas punteadas horizontales. De este gráfico puede observarse que existe una velocidad de deslizamiento mayor a cero en todos los casos (ver sección 3.2). Es decir, que la interpolación lineal del perfil de velocidad del líquido a la altura de la intersección del líquido con el cepillo es menor a la velocidad de la pared.

La pendiente del perfil de velocidad ($\dot{\gamma}$) se obtuvo haciendo una regresión lineal sobre la parte lineal del perfil de velocidad. $\dot{\gamma}$ incrementa con la velocidad de la pared, pero también depende de la densidad de fijado y de la constante de flexión k_b de las cadenas. Se utiliza el número de Weissenberg We para cuantificar $\dot{\gamma}$ en función del tiempo de relajación natural de los polímeros. We se define como la velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ multiplicada por el tiempo del relajación (τ_R) propio de los polímeros aislados a la misma temperatura $We = \dot{\gamma}\tau_R$. Como se observa en la tabla 3.1, el tiempo de relajación de las cadenas depende fuertemente de su rigidez.

Es interesante analizar la morfología del cepillo en función de la velocidad de las paredes. En la figura 3.8 se grafica la componente vertical del vector \mathbf{R}_{end} en función del número de Weissenberg We para los distintos valores de densidad polimérica de fijado ρ_g , en el caso de los polímeros más rígidos $k_b = 80\varepsilon$. Para las densidades de fijado bajas $\rho_g \leq 0.2\sigma^{-2}$ se observa una decrecimiento de la altura del cepillo al aumentar la velocidad de la pared. Las cadenas son chocadas por el líquido y en consecuencia se inclinan en la dirección del flujo, disminuyendo su altura media. Además, para el caso de estos polímeros rígidos ($l_p/l_c \gg 1$) la movilidad de las cadenas en la dirección vertical crece con We . Para evidenciar este efecto, en el recuadro de la figura 3.8 se grafica la desviación estándar (SDR_z) de la distribución de R_z de las cadenas. Una mayor desviación estándar está asociada a una distribución más amplia de valores de R_z y una mayor movilidad de las cadenas. Al aumentar la velocidad de la pared, las cadenas son empujadas a mayor velocidad y por lo tanto toman valores más extremos de R_z , aumentando SDR_z . Para la densidad de fijado más baja $\rho_g = 0.02\sigma^{-2}$, SDR_z duplica su valor al pasar

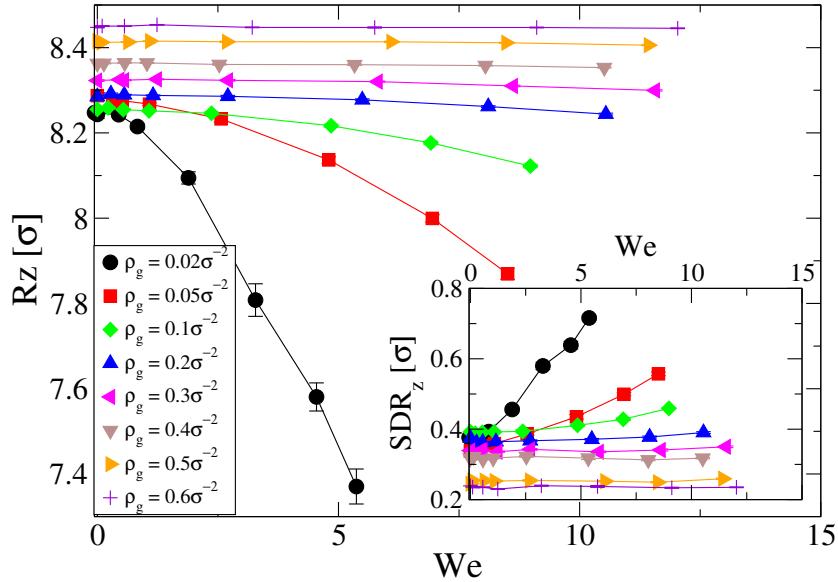


Figura 3.8: Componente vertical del vector \mathbf{R}_{end} en función del número de Weissenberg, para diferentes valores de ρ_g , en el caso de los polímeros más rígidos $l_p/l_c = 10$. A densidades de fijado bajas, las cadenas se inclinan en la dirección del flujo y su altura decrece. A densidades de fijado altas, la presencia de vecinos cercanos impide la inclinación de las cadenas y en consecuencia no se observa un decrecimiento de la altura del cepillo. En el recuadro se observa la desviación estándar de la distribución de R_z en función del We , para distintos valores de densidad de fijado de las cadenas. Se puede apreciar el incremento de la movilidad de las cadenas al incrementar la velocidad de las paredes para densidades de fijado bajas.

de $We = 0$ a $We = 10$. Este último efecto no se vio para los demás valores de $l_p/l_c = 0.16; 0.22; 1.1$ utilizados, ya que la dinámica de la cadena está menos restringida por el potencial de flexión. Este comportamiento concuerda con el modelo y las simulaciones numéricas llevadas a cabo por Römer y Fedosov[30] en un sistema similar, pero en condiciones hidrofílicas.

En la figura 3.9 se presenta la inclinación de las cadenas en la dirección del flujo en función del número de Weissenberg We , para todos los valores de rigidez (k_b) y de densidad de fijado (ρ_g) estudiados. El ángulo es calculado a partir del vector *end-to-end*, como se aprecia en el recuadro superior derecho de la figura 3.9:

$$\tan(\Theta_{end}) = R_z/R_x, \quad (3.5)$$

donde R_x y R_z son las componentes del vector \mathbf{R}_{end} en la dirección del flujo \hat{x} y perpendicular a las paredes del canal \hat{z} , respectivamente. Se puede observar que en todos los casos el aumento de ρ_g implica una disminución del ángulo de inclinación de las cadenas Θ_{end} . Al aumentar la cantidad de cadenas vecinas, las interacciones de volumen excluido dificultan la inclinación de las cadenas. Este es el mismo efecto que causa el estiramiento de las cadenas en la dirección vertical, al aumentar la densidad de fijado[1].

Por otro lado, al incrementar la velocidad de las paredes (que se ve reflejado en un incremento en We), aumenta el ángulo de inclinación de las cadenas en la dirección del flujo. Para $\rho_g \geq 0.2\sigma^{-2}$ la inclinación de las cadenas es siempre $\Theta_{end} \leq 20^\circ$ y la del ángulo de inclinación mantiene una relación lineal con We . En cambio, para $\rho_g \leq 0.2\sigma^{-2}$ se observa una saturación de Θ_{end} en función de We , que se ve reflejada en una relación no lineal.

La dependencia de Θ_{end} con la rigidez de las cadenas es más compleja. Se aprecian dos comportamientos distintos, dependiendo del cociente entre la longitud de persistencia y la longitud de contorno de las cadenas l_p/l_c . Para cadenas flexibles $l_p/l_c \leq 1$, incrementar la rigidez de los polímeros produce ángulos de inclinación mayores de los mismos en condiciones de flujo. En este caso, el potencial de flexión induce la orientación coherente de las cadenas en una misma dirección. El líquido presiona verticalmente sobre las cadenas, forzándolas a doblarse y tomar la forma de un arco de curva, maximizando Θ_{end} . Para cadenas más duras $l_p/l_c \geq 1$, el potencial de flexión duro limita la aparición de

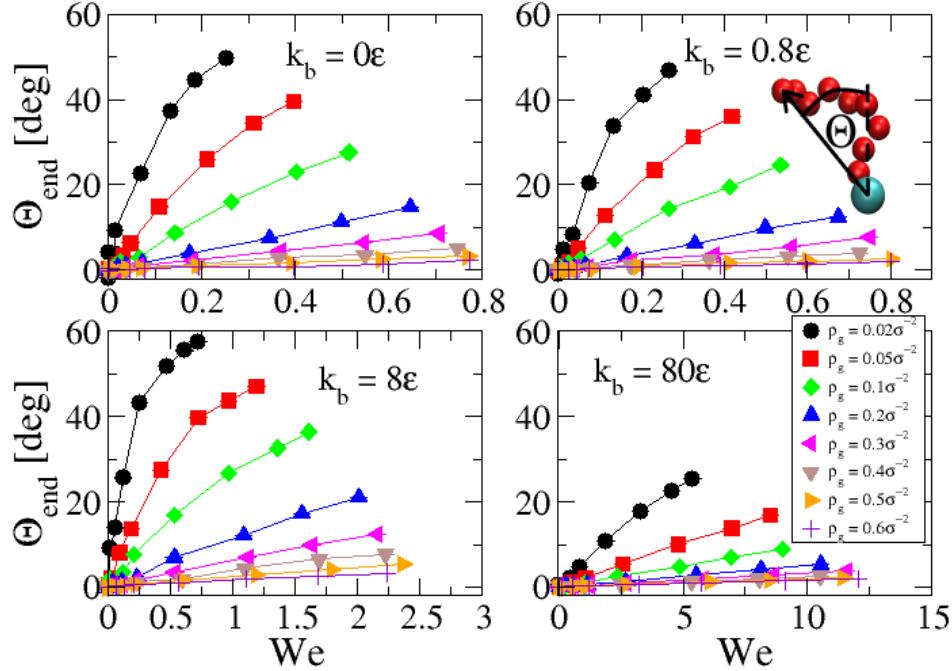


Figura 3.9: Ángulo medio de inclinación de las cadenas en función del número de Weissenberg para todos los valores de densidad de fijado ρ_g y rigidez utilizados k_b . En el cuadro superior derecho se muestra la definición gráfica de Θ_{end} . A densidades de fijado altas se observa una menor inclinación de las cadenas, debido al incremento en las interacciones de volumen excluido con las cadenas vecinas. La inclinación de las cadenas presenta un comportamiento no monótono con la rigidez, alcanzando un máximo para $l_p/l_c = 1$

ángulos locales grandes, dificultando la inclinación de las cadenas en la dirección del flujo. Como se puede apreciar en la figura 3.5, las cadenas más rígidas $l_p/l_c = 10$ se estiran verticalmente en equilibrio, para todos los valores de ρ_g . Cabe destacar que en este modelo existe un ángulo de orientación privilegiado, que es el ángulo de equilibrio $\Theta_{end} = 0^\circ$, debido al potencial de flexión orientacional que se aplica sobre el primer monómero.

Otra cantidad que ayuda a entender el comportamiento de los polímeros es la desviación estándar del vector \mathbf{R}_{end} en la dirección del flujo SDR_x . Esta cantidad da información acerca de la movilidad de los monómeros terminales alrededor de la posición de equilibrio, en la dirección de la velocidad de las paredes. En la figura 3.10 se presenta SDR_x en función de la densidad de fijado ρ_g , para distintos valores de velocidad de la pared v_w y rigidez k_b .

Se puede apreciar que en el rango $l_p/l_c \leq 1$, la desviación estándar de R_x aumenta con la rigidez de las cadenas. Las cadenas cuya longitud de contorno es igual a su longitud de persistencia $l_p/l_c = 1$ se inclinan coherentemente en una dirección al ser presionadas verticalmente por el líquido, maximizando el desplazamiento comparado con las demás cadenas. Las cadenas más rígidas $l_p/l_c > 1$ ven su movilidad reducida debido a la dureza del potencial de flexión. Por otro lado, las cadenas más blandas $l_p/l_c < 1$ permiten grandes ángulos locales de flexión, disminuyendo la probabilidad de encontrarlas totalmente estiradas en la dirección del flujo. Un comportamiento similar fue observado por Milchev y Binder[13] para cepillos poliméricos en equilibrio, simulados con solvente implícito.

Otra característica interesante de esta cantidad SDR_x , es que para We altos la dependencia con la densidad de fijado no es monótona. A densidades de fijado bajas las cadenas se inclinan en la dirección del flujo y no llegan a relajar hacia la configuración de equilibrio, dando lugar a una movilidad baja. Al incrementar la cantidad de cadenas vecinas ρ_g , se produce un efecto de apantallamiento y el monómero terminal gana recorrido espacial. La desviación estándar de R_x alcanza un máximo a densidades de fijado intermedias, ya que a altas ρ_g las interacciones con las cadenas vecinas limitan la movilidad de las cadenas.

Es conveniente comparar el desplazamiento medio SDR_x con la distancia media entre los sitios de

fijado de los polímeros, presentada como línea punteada en la figura 3.10. Se puede observar que para altas densidades de fijado $\rho_g \geq 0.4\sigma^{-2}$, el movimiento de las cadenas está fuertemente limitado por la presencia de polímeros vecinos y SDR_x se acerca al valor de la distancia media entre vecinos. A densidades de fijado bajas, SDR_x está limitado por la longitud finita de los polímeros y los efectos entrópicos, que tienden a contraer la cadena. Es interesante notar que en el caso de las cadenas semi-flexibles ($0.2 < l_p/l_c \leq 1$), la desviación estándar de R_x es mayor a la distancia media entre vecinos a densidades de fijado intermedias $0.3\sigma^{-2} \leq \rho_g \leq 0.5\sigma^{-2}$. En cambio, las cadenas más rígidas $l_p/l_c \gg 1$ presentan valores de SDR_x por debajo de la distancia media entre sitios de fijado, para todo el rango de ρ_g estudiado. Esto indica que la dinámica de las cadenas más rígidas está dominada por el potencial de flexión, incluso para densidades de fijado altas.

También se verificó la existencia de movimiento dinámico cíclico de los monómeros terminales en cadenas semi-flexibles en flujo, como se observó en otros trabajos para cadenas aisladas y para cepillos poliméricos[21, 24]. El movimiento cíclico de las cadenas comienza cuando el monómero terminal de una cadena visita sitios de alta velocidad del líquido debido a fluctuaciones espontáneas y se estira en la dirección del flujo, debido a las colisiones. Luego, la cadena se repliega y vuelve por una trayectoria más cercana a la pared de fijado, completando el ciclo[24]. De acuerdo a esta descripción, las cadenas más rígidas deberían presentar un movimiento cíclico menos visible, ya que la dinámica de las cadenas está dominada por el potencial de flexión. Esto es exactamente lo que se puede observar en estos casos. Se calculó el perfil de densidad de momento lineal $p(z) = \langle m\rho(z)v(z) \rangle$, para verificadas las cadenas, excepto las más rígidas, se observaron indicios de movimiento cíclico de las cadenas, incluso para densidades de fijado $\rho_g \leq 0.3\sigma^{-2}$. Para altos valores de rigidez $l_p/l_c \gg 1$, no se observó la dinámica cíclica de los monómeros terminales.

En la figura 3.9 se presenta la distribución de la probabilidad del ángulo de inclinación de las cadenas Θ_{end} para distintos valores de We (que corresponden a diferentes valores de la velocidad de las paredes), distintos valores de rigidez de los polímeros y una densidad de fijado baja $\rho_g = 0.02\sigma^{-2}$. Para esta densidad de fijado, la distancia media entre sitios de anclaje es de $1/\sqrt{\rho_g} = 7.1\sigma$, mientras que la longitud de contorno de las cadenas es de $l_c = 8.7\sigma$. Por lo tanto, las interacciones entre cadenas son poco frecuentes y las interacciones de volumen excluido entre cadenas es despreciable. En los caso de equilibrio, la media de la distribución es $\langle \Theta_{end} \rangle = 0$ y presenta una gran varianza $var(\Theta_{end}) = \langle \Theta_{end}^2 \rangle - \langle \Theta_{end} \rangle^2$. Al incrementar la velocidad de la pared, las cadenas se inclinan en la dirección del flujo y decrece la varianza de la distribución, indicando una menor movilidad de las cadenas alrededor de su valor medio. Se puede observar que fuera del equilibrio las distribuciones de densidad de Θ_{end} son altamente no simétricas con respecto a la moda. Para las cadenas más rígidas $l_p/l_c \gg 1$ esta característica es menos evidente que en los caso de cadenas más flexibles. Cabe destacar que todas las distribuciones de probabilidad se desvían de la distribución normal, y en particular las colas decaen más lentamente que en una distribución gaussiana. Este comportamiento no gaussiano ya fue observado tanto en experimentos como teóricamente en casos de cadena aislada en flujo[130].

La configuración particular de las cadenas con rigidez $l_p/l_c = 1$ ($k_b = 8\varepsilon$) puede observarse de la distribución de probabilidad de Θ_{end} en equilibrio (panel inferior izquierdo, en círculos negros de la figura 3.9). En este caso se pueden apreciar dos máximos alrededor de $\Theta_{end} = \pm 40^\circ$, y un mínimo local en $\Theta_{end} = 0$ que se corresponde con la posición de equilibrio de las cadenas. El líquido ejerce presión sobre la cadenas, comprimiéndolas axialmente. Las uniones del polímero comprimido se flexionan en una dirección coherente, minimizando la energía de flexión, dadas las restricciones del sistema, adoptando un configuración de arco de curva, como se puede observar en el recuadro del panel inferior izquierdo de la figura 3.11. Este efecto es evidente para cadenas cuya longitud de persistencia es similar a la longitud de contorno, debido al persistencia de la orientación de los segmentos del polímero. Para longitudes de persistencia más bajas se observa una meseta en el máximo, en vez de una distribución bimodal. Las distribución de probabilidad de Θ_{end} para las cadenas más rígidas se asemeja más a una distribución normal.

Es interesante analizar el comportamiento de los grados de libertad internos al imponer un flujo de líquido sobre las cadenas. En la figura 3.12 se presenta la energía de flexión U_b para cada unión en función del número de Weissenerg We , para cada valor de constante de flexión utilizado k_b , en el caso de menor densidad de fijado ($\rho_g = 0.02\sigma^{-2}$). Se pueden distinguir dos regímenes, uno para $l_p/l_c \ll 1$ y otro para $l_p/l_c \gg 1$. En el primer régimen (paneles a y b), el ángulo de orientación (Bond 1) es considerablemente menor a los ángulos internos de la cadena. En este régimen también se cumple que los ángulos decrecen al incrementar la velocidad de la pared, incrementando así la distancia entre los

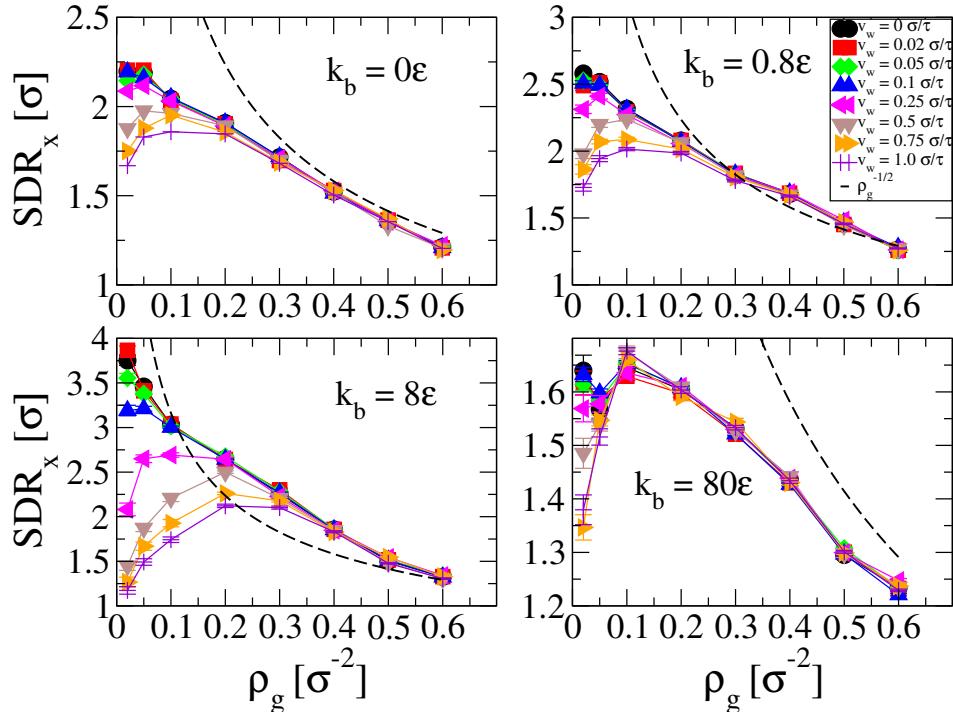


Figura 3.10: Desviación estándar de la componente paralela al flujo del vector *end-to-end* en función de la densidad de fijado de las cadenas, para los cuatro valores de rigidez polimérica estudiados. La distancia media entre sitios de fijado se grafica como referencia en línea discontinua. Para We bajos, la movilidad de las cadenas en la dirección del flujo decrece monótonamente con ρ_g . Para valores más altos de velocidad de las paredes (alto We), el comportamiento cambia y se aprecia un máximo de SDR_x en función de la densidad de fijado. A densidades de fijado bajas y alta velocidad de la pared, las cadenas se inclinan en la dirección del flujo y no logran relajarse a su configuración de equilibrio, debido a las frecuentes colisiones con las partículas del fluido. Al incrementar el número de cadenas por unidad de área, se presenta un efecto de apantallamiento y las cadenas ganan movilidad en la dirección del flujo. Este efecto alcanza un pico a densidades de fijado intermedias, y luego SDR_x decrece debido que las interacciones de volumen excluido con las cadenas vecinas limitan el movimiento de los polímeros.

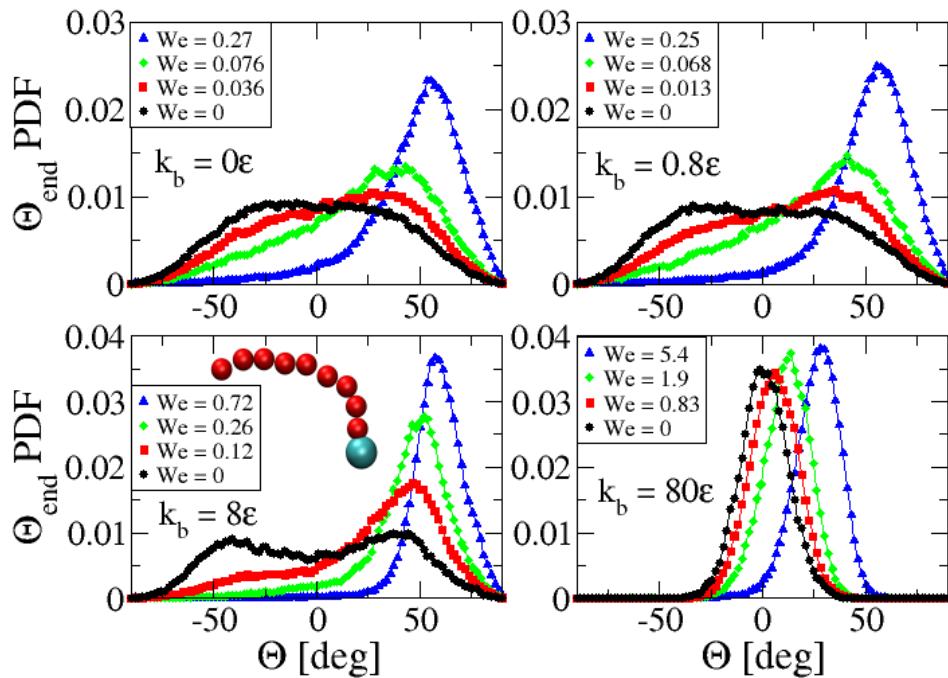


Figura 3.11: Distribución de probabilidad del ángulo de inclinación de las cadenas Θ_{end} , para distintos valores de rigidez y de velocidad de flujo. Solo se muestran las distribuciones de densidad para el caso de densidades de fijado muy bajas $\rho_g = 0.02\sigma^{-2}$, en los cuales pueden despreciarse los efectos de interacción entre cadenas vecinas. Para $k_b = 8$ ($l_p/l_c = 1$), se observa una distribución bimodal en equilibrio. La presión ejercida por el líquido sobre las cadenas impide el estiramiento de las mismas en al dirección vertical, favoreciendo ángulos de inclinación no nulos.

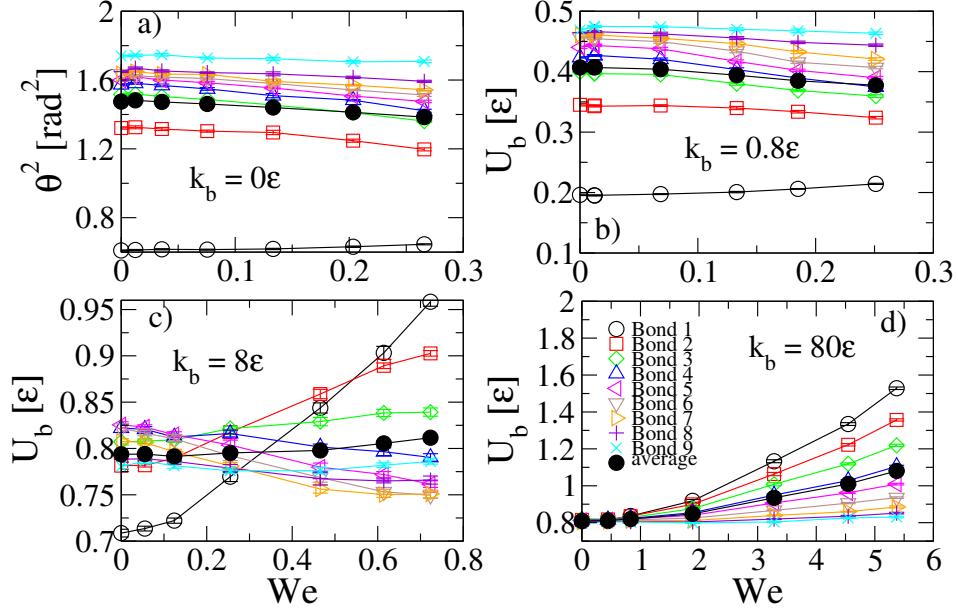


Figura 3.12: a) Valor cuadrático medio del ángulo en cada unión de las cadenas en función del número de Weissenberg We . En los paneles b), c) y d) se presenta la energía media de flexión de cada unión de las cadenas en función de We . Los símbolos vacíos corresponden a los diferentes ángulos internos de la cadena, mientras que los círculos negros llenos son la energía de flexión por cadena. Los gráficos corresponden a una muestra con densidad de fijado de cadenas baja ($\rho_g = 0.02\sigma^{-2}$). Para las cadenas más flexibles ($k_b = 0$ y $k_b = 0.8$), la energía total de flexión decrece con el flujo, mientras que la distancia *end-to-end* de las cadenas crece con We . El ángulo de orientación (Bond 1) crece, ya que las cadenas se inclinan en la dirección del flujo. En cambio, para $k_b = 80\epsilon$ ($l_p/l_c \gg 1$) todos los ángulos internos de las cadenas incrementan con We .

monómeros terminales de los polímeros y disminuyendo la energía total de flexión por cadena.

Para $l_p/l_c \gg 1$ (panel d), los ángulos de orientación son mayores a los ángulos internos y la energía de flexión de todas las uniones incrementa con We . También se observa un decrecimiento en el módulo de \mathbf{R}_{end} , ya que las cadenas se flexionan con el flujo, perdiendo altura.

Los polímeros con $k_b = 8$ ($l_p/l_c = 1$, panel c), son un caso límite en el cual la longitud de persistencia es similar a la longitud de contorno. La energía de flexión media por cadena y la distancia entre los monómeros terminales de las cadenas se mantiene constante para todas las condiciones de flujo estudiadas. En este caso ($l_p/l_c = 1$) no se ven grandes cambios en la estructura interna de los polímeros con la velocidad del flujo, excepto un crecimiento del ángulo de la primera unión con We , lo cual le da un mayor ángulo de inclinación a la cadenas.

Como se mencionó anteriormente, la condición de no deslizamiento se vio violada en todos los casos estudiados. La reducción de la fricción en sistemas con cepillos poliméricos se ha venido estudiando desde hace décadas[7]. En este caso se investiga la influencia de la rigidez de las cadenas en el deslizamiento del líquido sobre el cepillo polimérico. Para cuantificar este fenómeno, se muestra en la figura 3.13 la longitud de deslizamiento δ en función de la densidad de fijado ρ_g , para las distintas intensidades de flujo We y valores de rigidez. La longitud de deslizamiento δ se define como la distancia a la cual la extrapolación del perfil de velocidad del líquido coincide con la velocidad del sustrato[128]. La posición de la interfase líquido-cepillo se determina como el valor z que maximiza la función $f(z) = \rho_l(z) \cdot \rho_p(z)$, donde ρ_l y ρ_p son las densidades del líquido y del cepillo, respectivamente, y z es la coordenada espacial perpendicular a las paredes del canal.

A densidades de fijado bajas, la longitud de deslizamiento del líquido es altamente dependiente de la propiedades del sustrato. En general, δ decrece rápidamente al incrementar la densidad de fijado de cadenas. A partir de densidades de fijado intermedias $\rho_g \geq 0.1\sigma^{-2}$, la longitud de deslizamiento parece saturar y alcanza un valor constante, para todos los valores de rigidez e intensidad del flujo. Solamente para las cadenas más rígidas $k_b = 80\epsilon$ ($l_p/l_c \gg 1$) se observa un decrecimiento de δ a altas

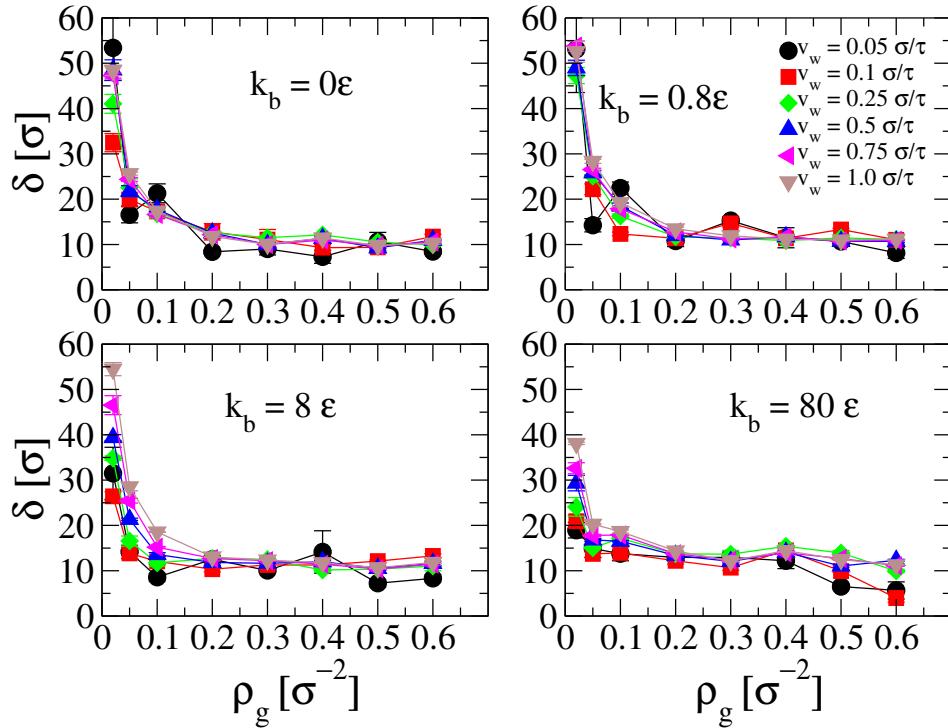


Figura 3.13: Longitud de deslizamiento δ en función de la densidad de fijado ρ_g para distintos valores de We y rigidez. En todos los casos, la longitud de deslizamiento decrece con la densidad de fijado. A partir de $\rho_g \geq 0.1\sigma^{-2}$, la longitud de deslizamiento toma aproximadamente el mismo valor $\delta \approx 11\sigma$, para todos los valores de velocidad de pared y rigidez. En todos los casos la δ fue mayor a cero, indicando que la condición de no deslizamiento no se cumple en ningún caso. Los polímeros más rígidos $k_b = 80\epsilon$ ($l_p/l_c = 10$) son los que ofrecen más resistencia al flujo de líquido para todas las intensidades de flujo.

densidades de fijado y para $We \leq 1$. Creemos que para $\rho_g \geq 0.1\sigma^{-2}$, la longitud de deslizamiento está fuertemente determinada por la compatibilidad entre el los polímeros y el líquido, que en todos los casos se fijó en $\varepsilon_{lp} = 1/3\varepsilon_{ll} = 1/3\varepsilon_{pp}$. Por otro lado, la dependencia de δ con la rigidez de las cadenas parece ser no-monótona.

En la figura 3.14 se presenta la longitud de deslizamiento δ en función del número de Weissenberg We , para todos los valores de rigidez explorados, en un sistema de densidad de cadenas baja $\rho_g = 0.05\sigma^{-2}$. En todos los casos δ aumenta con la velocidad de las paredes. Esto ya había sido observado para cadenas totalmente flexibles y con líquidos complejos[8].

Es interesante notar que las cepillos semi-flexibles con constante de flexión $k_b = 0.8\epsilon$ ($l_p/l_c \approx 0.2$) inducen una mayor longitud de deslizamiento que las cadenas totalmente flexibles, para todos los valores de We . Al aumentar la longitud de persistencia, las cadenas se estiran y adoptan configuraciones que pueden presentar menos resistencia que las cadenas más flexibles, que adoptan configuraciones tipo globo. Se puede apreciar que la dependencia de δ con k_b no es monótona. Al aumentar aún más la rigidez de las cadenas, de $l_p/l_c = 0.2$ a $l_p/l_c = 1$, la longitud de deslizamiento decrece a igual We . A pesar de que la longitud de deslizamiento para los cepillos con $k_b = 8\epsilon$ es menor que para las cadenas más flexibles, la tasa de crecimiento de δ con We es aproximadamente igual en el rango $We \geq 0.5$.

El cepillo compuesto por polímeros muy rígidos $k_b = 80$ ($l_p/l_c \gg 1$) muestra una gran capacidad de arrastre contra el líquido comparado con las cadenas más flexibles. La longitud de deslizamiento en este caso es menor que para los demás cepillos en todo el rango de We estudiado y crece más lentamente. Se sabe que la longitud de deslizamiento depende de la presión normal, y cuando esta aumenta, disminuye el deslizamiento[128]. En este caso, la presión normal sobre el cepillo en los diferentes casos varió menos del 15%, y decrece monótonamente con la constante de flexión. Esto implica que el comportamiento de la longitud de deslizamiento no puede ser atribuido a variaciones de la presión normal.

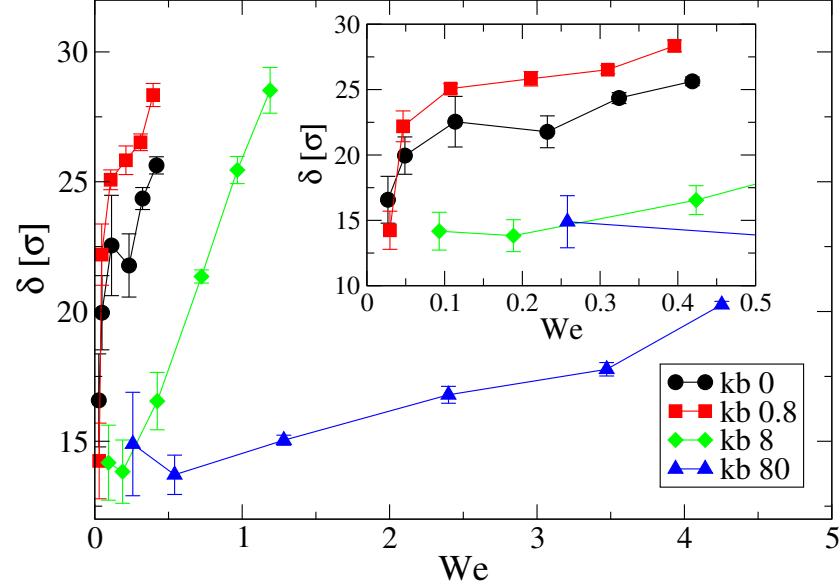


Figura 3.14: Longitud de deslizamiento δ en función del número de Weissenberg We , para un sistema de densidad de fijado baja $\rho_g = 0.05\sigma^{-2}$. A densidades de fijado baja, la longitud de deslizamiento depende de la rigidez de las cadenas. Las cadenas más rígidas $k_b = 80\varepsilon$ ($l_p/l_c \gg 1$) presentan la menor longitud de deslizamiento de todos los casos. Se puede observar un comportamiento no monótono de δ con la rigidez k_b de las cadenas. En el recuadro se presentan los mismos datos, con un acercamiento para valores bajos de We .

Es importante aclarar que la comparación se hace a igual número de Weissenberg, pero no a igual velocidad de la pared. El número de Weissenberg sirve para adimensionalizar la intensidad del flujo, teniendo en cuenta el tiempo propio de relajación del polímero.

También se analizó la fuerza aplicada sobre las paredes en la dirección del movimiento en función de la velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$. Los datos de las ocho diferentes densidades de fijado, cuatro distintas constantes de flexión y cinco velocidades de pared distinas colapsan en una única línea recta, como es esperable para un líquido simple. Se da entonces que la relación entre la fuerza necesaria para mover las paredes F_x y $\dot{\gamma}$ es independiente del cepillo polimérico y depende únicamente del líquido. De esta relación lineal es posible obtener la viscosidad del líquido, mediante la relación $F_x = \eta \cdot A \cdot \dot{\gamma}$ [22, 8]. En este caso se obtuvo una viscosidad de $\eta = 1.28\varepsilon\tau\sigma^{-3}$. El fluido se comporta como un fluido simple newtoniano con una viscosidad definida para todo el rango de flujos estudiado y tanto los fenómenos de la interfase como el contenido de gas en el cepillo, no modifican significativamente la difusión de momento en el líquido.

Por último, se analiza el coeficiente de fricción dinámico (μ), definido como el cociente entre la fuerza paralela y la fuerza normal aplicada sobre la pared $\mu = F_x/F_z$. En la figura 3.15 se presenta μ en función de $\dot{\gamma}$ para los distintos valores de densidad de fijado de cadenas ρ_g y rigidez $k_b = 0$. Las curvas para los restantes valores de k_b son muy parecidos y no se muestran para una mejor visualización. Al incrementar la densidad de fijado, μ decrece. Como se encontró en otros trabajos [17, 22], μ crece con la velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$. En este caso se observa una relación lineal entre μ y $\dot{\gamma}$ para altas densidades de fijado $\rho_g \geq 0.1\sigma^{-2}$, porque las fuerzas normales al flujo varían muy poco con $\dot{\gamma}$.

Para comprender mejor la dependencia de μ con los distintos parámetros del sistema, en la figura 3.16 se grafica en escala log – log el coeficiente de fricción en función de la densidad de fijado de cadena ρ_g a una velocidad de cizalla constante $\dot{\gamma} = 0.01\tau^{-1}$ para todos los valores de rigidez polimérica k_b utilizados. Es interesante notar como todas las curvas en este gráfico parecen colapsar en una sola, indicando que la rigidez no incide fuertemente en el coeficiente de fricción. También puede observarse de la figura 3.16, que existe una relación lineal entre $\log(\mu)$ y $\log(\rho_g)$, manteniendo $\dot{\gamma}$ constante. A partir de las figuras 3.15 y 3.16, se puede proponer una forma funcional para el coeficiente de fricción,

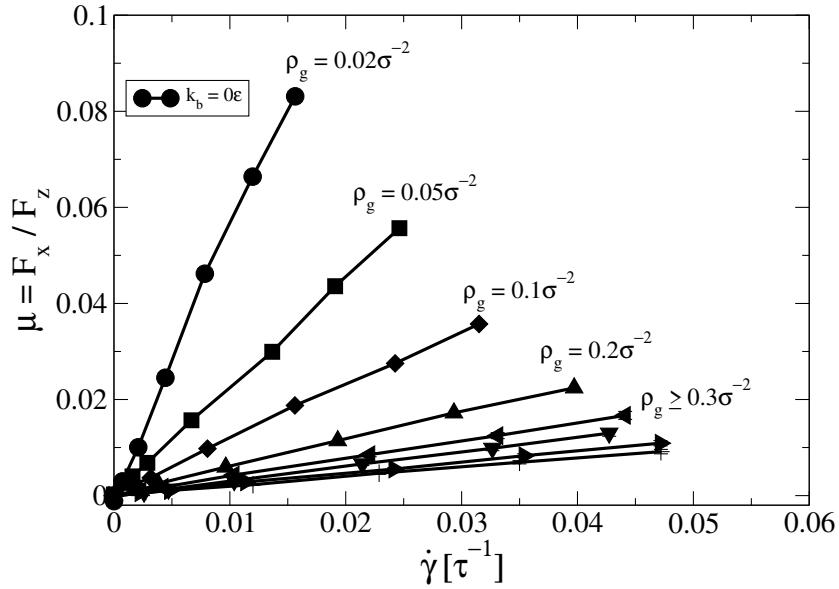


Figura 3.15: Coeficiente de fricción μ del sistema en función de la velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$. Cada curva corresponde a una densidad de fijado ρ_g distinta. Puede observarse que μ es proporcional a $\dot{\gamma}$, y la pendiente es altamente dependiente de la densidad de fijado. Para sistemas con la misma ρ_g , el coeficiente de fricción es mayor al aumentar la rigidez de las cadenas.

de la forma:

$$\mu \sim B(k_b)\dot{\gamma}\rho_g^{-\alpha}, \quad (3.6)$$

donde $B(k_b)$ es una función que depende solamente de la rigidez de las cadenas y α es un exponente a determinar. Haciendo un ajuste lineal al gráfico 3.16, se obtiene un valor para $\alpha = -1$ en todos los casos. Por lo tanto la formula 3.6 queda:

$$\mu \sim B(k_b)\dot{\gamma}\rho_g^{-1} \quad (3.7)$$

Es interesante notar que la fricción decrece con el número de cadenas por unidad de área. Creemos que al incrementar ρ_g el líquido es menos propenso a penetrar el cepillo polimérico. Al aumentar la cantidad de cadenas en este sistema superhidrofóbico, la interfase líquido-cepillo se vuelve más marcada, reduciendo μ . El comportamiento de la fuerza aplicada externa aplicada sobre las paredes (F_x y F_z) tienen una dependencia distinta con la densidad de fijado. Mientras que F_z crece linealmente con ρ_g , F_x crece rápidamente a bajos ρ_g y para valores altos de $\rho_g \geq 0.3\sigma^{-2}$ toma un valor constante. De todas maneras, cabe mencionar que los fenómenos de fricción dependen de la escala en la que se trabaje y arrojan resultados distintos en escalas nanoscópicas y macroscópicas[131]. Existen contribuciones de procesos disipativos a varias escalas de longitud. También es importante notar que los conceptos macroscópicos de fricción no son fácilmente extrapolables a escalas pequeñas [128].

3.4 Resumen

En este capítulo se realizó un estudio exhaustivo de un nanocanal revestido por cepillos poliméricos hidrofóbicos, lleno de un líquido simple, en equilibrio y en condiciones de flujo. Se hizo un análisis sistemático del sistema en función de la cantidad de cadenas por unidad de área y de la intensidad del flujo. También se modificó la dureza del sustrato, utilizando cuatro valores distintos de rigidez de las cadenas, para investigar el efecto en el flujo y en la morfología del cepillo. En todos los casos se comprobó que el líquido permaneció en un estado Cassie-Baxter, es decir, que no penetró los intersticios del cepillo polimérico (ver figura 1.8). . También se realizaron simulaciones con las cadenas aisladas para calcular el tiempo de relajación de las mismas, que es altamente dependiente de la rigidez de los polímeros.

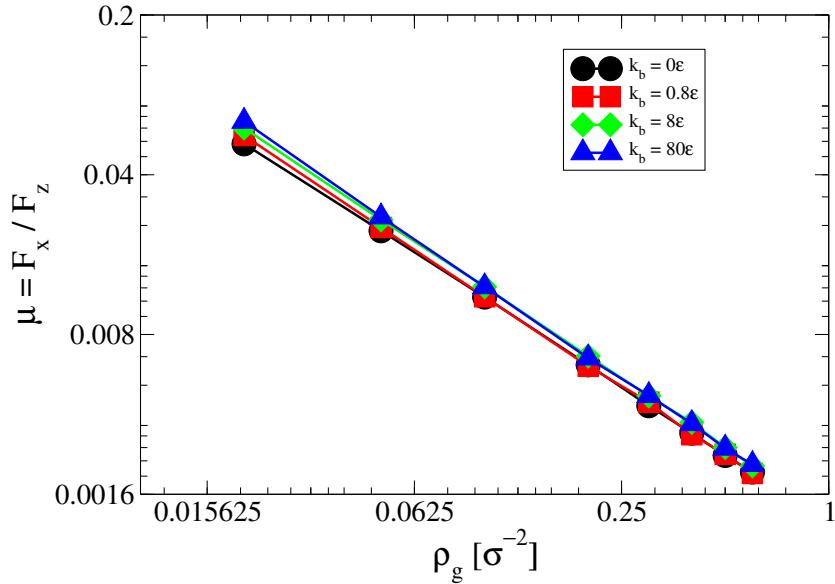


Figura 3.16: Coeficiente de fricción en función de la densidad de fijado de cadenas, en escala log-log. Se muestran los datos para todas las valores de rigidez utilizados (k_b), a un *shear rate* constante $\dot{\gamma} = 0.01\tau^{-1}$. El comportamiento lineal indica que la dependencia del coeficiente de fricción con la densidad de fijado sigue una ley de potencias.

En equilibrio se analizó la estructura del cepillo polimérico, el comportamiento de los monómeros terminales, los ángulos medios de inclinación de las cadenas y la energía de flexión almacenada en cada unión de los polímeros. Encontramos que para cadenas flexibles ($l_p/l_c \leq 1$) la energía total de flexión se incrementa con la dureza, mientras que para $l_p/l_c \geq 1$ la energía total de flexión alcanza un valor de saturación y no aumenta con la constante de flexión. También se estudió la distribución de probabilidad del ángulo de inclinación de las cadenas en equilibrio y en condiciones de flujo, y se observaron distribuciones no gaussianas. Se halló un comportamiento distinto según la rigidez de las cadenas poliméricas, estudiando el sistema a bajas densidades de fijado. Estas distribuciones de inclinación de las cadenas permiten comprender las configuraciones típicas que adoptan las cadenas al ser comprimidas por el líquido presente en el canal. Las cadenas más flexibles se repliegan sobre sí mismas, permaneciendo en un estado globular a bajas densidades de fijado. Para valores de rigidez $l_p/l_c = 1$ los polímeros se arquean coherentemente, formando un arco de circunferencia al ser presionados por el líquido. Esto lleva a un mayor estiramiento de las cadenas en la dirección paralela a las paredes del sustrato. En el límite de alta rigidez $l_p/l_c \gg 1$ las cadenas adoptan una configuración estirada verticalmente y son ligeramente flexionadas por el líquido.

Al mover las paredes del canal en sentidos opuestos y a velocidad constante, se genera un perfil de velocidad lineal en el seno del canal, que permite estudiar las propiedades reológicas del sistema en función de la densidad de fijado de cadenas y de la intensidad del flujo. Se observó que la longitud de deslizamiento del líquido disminuye con la densidad de fijado de cadenas y a alta ρ_g es independiente de la rigidez de las cadenas y de la velocidad de las paredes. A bajas densidades de fijado el perfil de velocidad del líquido varía con la rigidez de las cadenas de manera no monótona.

Capítulo 4

Estudio del flujo bifásico en un nanocanal revestido por cepillos poliméricos semi-flexibles

4.1 Sistema estudiado

El sistema estudiado en este capítulo está compuesto por un canal tipo rendija, cuyas paredes están revestidas por polímeros semi-flexibles y lleno por un fluido bifásico líquido-gas, como se aprecia en la figura 4.1. Debido a las condiciones de contorno utilizadas en las direcciones paralelas a la pared del canal plano, este sistema puede pensarse como un tren de gotas atravesando un canal revestido por cepillos de polímeros semi-flexibles. Se analiza la velocidad de la gota variando la distancia entre las gotas consecutivas en la dirección del flujo y modificando la rigidez de las cadenas. Se investigan las fuerzas de fricción actuando sobre la gota líquida debido a la presencia del gas circundante y de las cadenas, para un amplio rango de longitudes de persistencia. También se estudió la deformación del sustrato blando y los cambios morfológicos inducidos por la gota, y como varía la interacción líquido-cepillo con la rigidez de las cadenas poliméricas. Por último, se analiza la dinámica de los monómeros terminales de las cadenas, tanto individual como colectivamente. En la sección 4.2 se proveen los detalles del sistema estudiado, la técnica de simulación y los algoritmos desarrollados específicamente para este trabajo. En la sección 4.3, se presentan los resultados más relevantes encontrados, focalizándose en la dinámica de la gota y las propiedades de la cadena. El capítulo termina con un resumen y una discusión final, en la sección 4.4.

4.2 Detalles del sistema y metodología

La metodología para abordar el estudio de este sistema fue similar a la descrita en el capítulo anterior 3. Se realizaron simulaciones de dinámica molecular fuera del equilibrio, utilizando el termostato DPD para mantener la temperatura de la muestra constante en el valor deseado $k_B T = 0.8\epsilon$. La constante de fricción para el termostato fue $\gamma = 0.5$, y se tomaron las funciones de pesos detalladas en las ecuaciones 2.24 y 2.25.

Los lados de la caja de simulación utilizados fueron L_x en la dirección del flujo, L_z la distancia entre las paredes sólidas y $L_y = 13.42\sigma$ en la dirección restante paralela a las paredes. El largo de la caja de simulación en la dirección del flujo fue variada, para estudiar los efectos del mismo, pero el estudio sistemático se realizó con un valor fijo de $L_x = 107\sigma$. El valor del alto del canal L_z fue variado en el rango $30\sigma < L_z < 40\sigma$, como se detalla en la sección 4.2.2, para comparar los sistemas estudiados manteniendo constante la forma de la gota. En las direcciones paralelas a las paredes \hat{x} e \hat{y} se utilizaron condiciones periódicas de contorno. Se utilizó una fuerza externa constante $f_{ext} = 0.002\epsilon/\sigma$ aplicada sobre cada una de las partículas del sistema, para perturbarlo fuera del equilibrio, e inducir un flujo en la dirección \hat{x} .

Polímeros de $N = 10$ monómeros fueron anclados por un monómero terminal a una de las dos

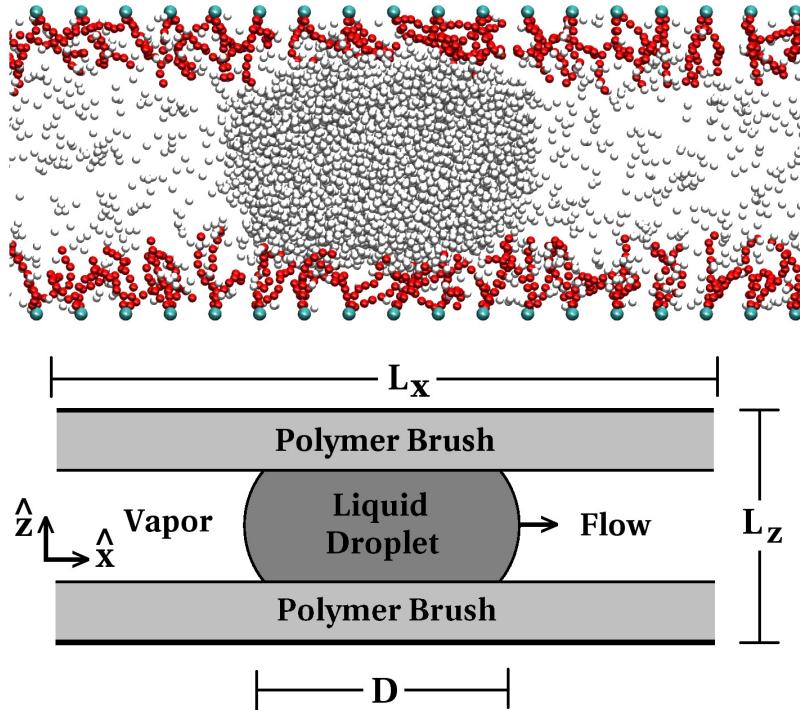


Figura 4.1: Se exhibe el sistema de estudio, compuesto por un nanocanal plano, cuyas paredes están separadas por una distancia L_z . Los polímeros hidrofóbicos están anclados por un monómero terminal al sustrato, generando un medio confinante blando. Se tiene una gota líquida en coexistencia con su vapor de gas, que llenan el interior del canal. Se impone una fuerza externa constante sobre cada partícula del sistema para inducir el flujo en la dirección \hat{x} . D es la extensión de la gota en la dirección del flujo, y L_x es el largo de la caja de simulación en la misma dirección. Arriba: configuración del sistema según se observa de las simulaciones numéricas con el software VMD. Abajo: representación esquemática del sistema estudiado explicitando las coordenadas y los parámetros relevantes.

paredes internas del canal, situadas en $z = 0$ y $z = L_z$. Se tomó una densidad de cadenas fijadas por unidad de área $\rho_g = 0.05\sigma^{-2}$. Los sitios de anclado de las cadenas fueron dispuestos en una red cuadrada, para evitar efectos espurios, provenientes de eventuales inhomogeneidades en la densidad de fijado, al ser distribuidos de manera aleatoria. Esto da una distancia media entre cadenas $a_l = 1/\sqrt{\rho_g} = 4.47\sigma$. Para tener una mejor idea de cuán grande es esta distancia entre primeros vecinos, conviene compararla con la longitud de contorno $l_c = 8.7\sigma$ de las cadenas: $a_l/l_c \simeq 0.5$. Es decir, que dependiendo de la inclinación de las cadenas en la dirección del flujo, estas pueden llegar a entrar en contacto con polímeros vecinos.

Se realizó un estudio sistemático del sistema en función de la rigidez de las cadenas poliméricas, variando la constante de flexión k_f del potencial que la controla. Cómo se describió en la sección 2.2, se utilizó una potencial armónico para modelar la rigidez de las cadenas

$$U_{flex}(\theta) = \frac{1}{2}k_f\theta^2, \quad (4.1)$$

donde θ es el ángulo formado en la intersección de dos segmentos consecutivos. La orientación vertical de las cadenas es favorecida, utilizando el mismo potencial de la ecuación 4.1, como se detalla en la figura 2.8. Los valores de constante de flexión utilizados fueron variados en el rango $1\varepsilon < k_f < 200\varepsilon$, que corresponden valores de longitud de persistencia $0.1 < l_p/l_c < 23$. De esta manera se explora todo el rango de valores, desde una cadena totalmente flexible $l_p/l_c \ll 1$, hasta un comportamiento más parecido al de una varilla rígida $l_p/l_c \gg 1$. La conectividad entre monómeros para describir el modelo de cadena polimérica fue descrita por el modelo de Kreme-Grest[132, 122], detallado en la sección 2.2.

En el interior del canal se simularon partículas sueltas que constituyen el fluido. Las interacciones partícula-partícula y partícula-monómero fueron simuladas mediante un potencial de Lennard-Jones

truncado y desplazado.

$$U(r) = U_{LJ}(r) - U_{LJ}(r_c), \quad (4.2)$$

donde U_{LJ} es el potencial de Lennard-Jonnes:

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon^{(ab)} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & ; \quad \text{si } r \leq r_C^{(ab)} \\ 0 & ; \quad \text{si } r > r_C^{(ab)}, \end{cases} \quad (4.3)$$

donde los superíndices describen el tipo de partícula: f para el fluido y m para los monómeros. Los parámetros para las interacciones fluido-fluido y partícula-partícula fueron $\epsilon^{(ff)} = \epsilon^{(mm)} \equiv 1\epsilon$, mientras que para la interacción fluido-monómero se utilizó $\epsilon^{(lf)} = 1/3\epsilon$, para imponer una incompatibilidad química entre el cepillo y el líquido, que permite estudiar a la gota en un estado "Fakir", en que la gota no moja al cepillo (Cassie-Baxter). Los valores elegidos para los radios de corte de esta interacción fueron los mismos que en el capítulo anterior. Se utilizó $r_C^{(ff)} = r_C^{(fm)} = 2.24\sigma$, que incluye una zona de atracción entre las partículas, mientras que para las interacciones monómero-monómero se excluyeron las interacciones atractivas, utilizando $r_C^{(mm)} = 1.12\sigma$. La inclusión de la parte atractiva del potencial para las interacciones entre partículas del fluido permite la formación de la fase líquida en equilibrio termodinámico. Bajo estas condiciones, la fase líquida adopta una densidad de $\rho_l = 0.7\sigma^{-3}$ y la fase gaseosa $\rho_v = 0.03\sigma^{-3}$. La cantidad de partículas de fluido fue alrededor $n_f \sim 6 \cdot 10^3$ y fue ajustada, junto al ancho del canal L_z , para mantener la gota del canal similar para todos los valores de rigidez polimérica utilizados. En la subsección 4.2.2 se explica minuciosamente como se determinaron estas cantidades.

Se utilizó el esquema de Velocity-Verlet para integrar las ecuaciones de movimiento. Primero se dejó estabilizar al sistema hasta llegar a un estado estacionario en $\sim 10^6$ pasos temporales, con un paso de $\delta t = 3 \times 10^{-4}$, y luego se comenzaron a medir las cantidades de interés. En las condiciones descritas, la velocidad de la gota siempre estuvo en el rango $0.1\sigma/\tau < v < 0.5\sigma/\tau$, donde la unidad de tiempo se define como $\tau \equiv \sigma\sqrt{m/\epsilon}$.

4.2.1 Seguimiento de las gotas

Un problema técnico de trabajar con distintas fases, es poder discriminárlas de manera automática en el programa de simulación. Por inspección visual es inmediato distinguir la gota líquida del vapor, como se puede apreciar en la figura 4.1, pero como veremos, no es una tarea trivial para un algoritmo eficiente. Los algoritmos existentes son computacionalmente muy demandantes[133], o requieren parámetros *ad-hoc* que dependen de las características del sistema[134].

La localización precisa de la gota de líquido es necesaria para obtener la velocidad de la misma, y para la descripción de la gota desde un sistema de referencia solidario a la fase líquida. Un requerimiento importante que debe cumplir el algoritmo de localización de la gota, es la rapidez. El algoritmo más costoso en el programa de dinámica molecular, es el encargado de computar los pares de fuerzas de interacción entre todas las partículas del sistema. El tiempo de que consume este algoritmo depende del número total de partículas N_{tot} según $O(N_{tot} \log N_{tot})$, por lo tanto. Un algoritmo de localización de la gota que sea más lento que el algoritmo de cálculo de fuerzas, ralentizaría considerablemente el programa de dinámica molecular.

Un primer acercamiento al problema planteado, es tomar el centro de masa de todas las partículas de fluido y esperar que el promedio coincida con el centro de masa del líquido. El problema de este enfoque, es que la contribución de las partículas pertenecientes al vapor puede ser comparable al de las partículas de líquido, y el el promedio puede caer fuera de la gota, como se muestra en la figura 4.2. El efecto del vapor en este cálculo puede estimarse sencillamente. Utilizando valores típicos empleados en este sistema: $k_B T = 0.8\epsilon$, $L_x = 322\sigma$, número de partículas de líquido $N_{liq} = 4000$. La relación entre partículas de vapor y partículas en el líquido es aproximadamente:

$$\frac{n_v}{n_l} = \frac{\rho_v V_v}{\rho_l V_l} \approx \frac{\rho_v (L_x - D)}{\rho_l D} = 0.42,$$

donde D es la extensión de la gota en la dirección del flujo y $\rho_{l,v}$ son las densidades de líquido y de gas de las partículas. Alrededor de un 30% de todas las partículas de fluido pertenecen al vapor, y tienen un peso considerable en el cálculo del centro de masa del fluido en el nanocanal.

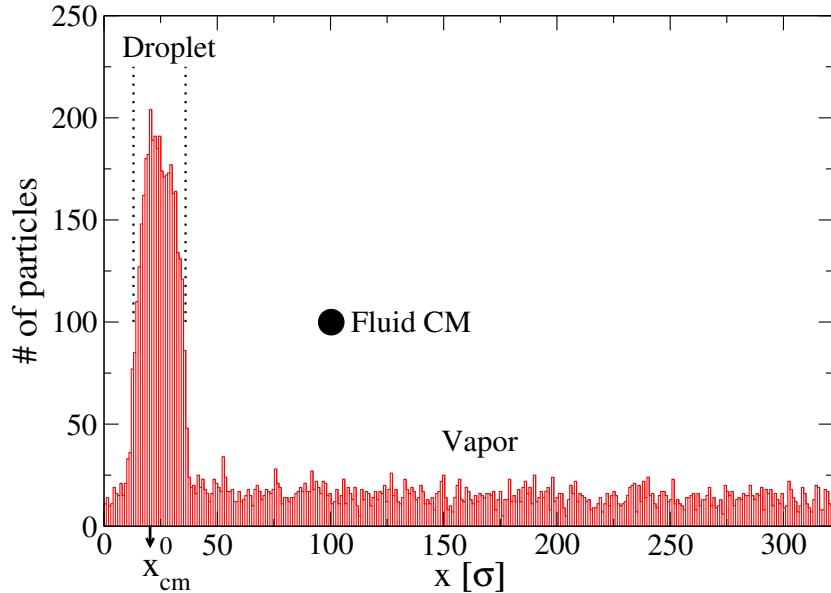


Figura 4.2: Histograma de la posición de las partículas de fluido a lo largo del canal. Se puede apreciar claramente la diferencia en la densidad de partículas de la gota y las de vapor. El centro de masa del fluido, teniendo en cuenta todas las partículas, cae fuera de la gota líquida, debido a la gran contribución de las partículas de vapor. Por otro lado, la moda de la distribución (x_{cm}^0) es un mejor estimador y siempre toma un valor dentro de la gota de líquido.

En este trabajo hemos desarrollado un algoritmo eficiente $O(N)$ para calcular el centro de masa de la gota, a partir de la posición de todas las partículas de fluido. El algoritmo funciona de manera iterativa, alcanzando en cada iteración un valor más preciso. Para iniciar el algoritmo, es necesario una primera estimación del centro de masa de la gota, y para esto se tomó la moda de la distribución de partículas x_{cm}^0 , como se aprecia en la figura 4.2.

De este histograma se puede estimar también el tamaño de la gota en la dirección del flujo. Sea h_{max} la altura máxima del histograma, entonces habrá al menos un valor de x , para el cual $h[x_{inicio}] < h_{max}/2$ y $h[x_{inicio} + 1] \geq h_{max}/2$. El valor x_{inicio} corresponde al extremo izquierdo de la gota. Análogamente, se puede calcular la posición del extremo derecho de la gota x_{fin} , para el cual se cumple $h[x_{min}] > h_{max}/2$ y $h[x_{fin} + 1] \leq h_{max}/2$. De esta manera se puede computar el largo de la gota $D = x_{end} - x_{start}$, teniendo cuidado con las condiciones periódicas de contorno.

El siguiente paso del algoritmo es trasladar todas las partículas de fluido, según $x^{(i+1)} = x^{(i)} - x_{cm}^{(i)} + L_x/2$, donde el superíndice i es el número de iteración. Nuevamente, en este paso, es importante corregir la traslación con las condiciones periódicas de contorno. Luego de esta traslación, la siguiente iteración tendrá un centro de masa del fluido más cerca de la mitad de la caja de simulación.

Para calcular nuevamente el centro de masa, se filtran las partículas que están lejos del centro de la caja, para dejar afuera a las partículas de vapor y obtener un valor más preciso de la posición del centro de masa de la gota. Si la ventana para filtrar las partículas se elige correctamente, entonces todas las partículas en la fase líquida serán tenidas en cuenta, mientras que la mayoría de las partículas de la fase gaseosa quedan fuera. La elección que tuvo buenos resultados, en todos los sistemas estudiados, fue $L_x/2 - D < x < L_x/2 + D$. Con esta nueva estimación del centro de masa de la gota, puede realimentarse el algoritmo, y así completar una nueva estimación. En la figura 4.3 se aprecia la estimación del centro de masa según el algoritmo y el perfil de densidad de la gota en la coordenada \hat{x} . En la figura 4.4 se aprecia que al seleccionar las partículas mediante el refinamiento de la ventana de filtrado, la estimación de la posición cambia de manera brusca y el algoritmo converge a un valor más preciso.

Es importante observar que el valor $x_{cm} = L_x/2$ es un punto fijo del algoritmo. Esto quiere decir, que una vez que el valor estimado es efectivamente $x_{cm}^{(i)} = x_{cm}$, entonces la siguiente estimación entregará la misma estimación correcta. Para valores $x_{cm}^0 \neq L_x/2$, el algoritmo converge siempre

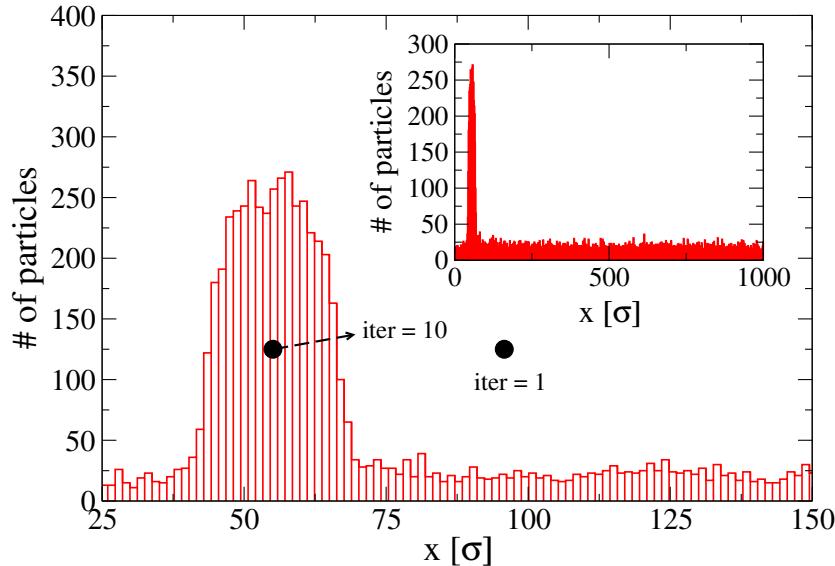


Figura 4.3: Perfil de cantidad de partículas de líquido en función de la coordenada \hat{x} . Los círculos negros dan la estimación del algoritmo del centro masa de la gota para la primera y la última iteración. En el recuadro se muestra el perfil de cantidad de partículas de líquido para el largo total del canal.

$\lim_{i \rightarrow \infty} x_{cm}^i = L/2$. Para computar la posición del centro de masa de la gota en la iteración j , se utiliza la formula $x_{cm} = L/2 + \sum_{i=0}^j (x_{cm}^i - L/2)$. El número total de iteraciones depende de la precisión deseada en la estimación final. El criterio tomado en este trabajo para finalizar el proceso iterativo fue que se cumplan las condiciones $|x_{cm}^i - L/2| < D/200$ y $|x_{cm}^i - L/2| \leq |x_{cm}^{i-1} - L/2|$. La primera condición da la precisión en términos de la extensión de la gota. La segunda condición garantiza que la corrección en la última iteración es menor que al corrección en la iteración anterior. Esta última condición es importante cuando se trabaja con condiciones periódicas de contorno. Típicamente se necesitan alrededor de 8 iteraciones, para localizar el centro de masa de la gota, con una precisión de 0.1σ .

Cabe notar que existe otro punto fijo en este algoritmo, en el caso de que una mitad de la gota este en el extremo derecho de la caja de simulación y la otra este en el extremo izquierdo, cruzando el límite de la caja con condiciones periódicas de contorno. Este punto fijo del algoritmo es inestable, por lo cual en la práctica nunca ocurre. Es por este motivo, que es necesario ambos criterios de convergencia detallados en el párrafo anterior y asegurarse de no obtener una solución indeseada.

Este algoritmo presenta la ventaja de ser veloz $O(N)$, tener una precisión ajustable, y se puede generalizar trivialmente para muchas dimensiones.

4.2.2 Determinación del alto del canal

El alto del canal L_z se ajustó para cada valor de rigidez de los polímeros, para comparar las mediciones manteniendo constante la forma de la gota líquida. Al aumentar la dureza de las cadenas, estas se estiran en la dirección perpendicular a las paredes y comprimen a la gota en \hat{z} . Para compensar el estiramiento de las cadenas, es necesario ampliar la distancia entre las paredes de nanocanal L_z .

Para esto, se tomó una gota de referencia y se compararon todos los casos contra esta. La comparación se realizó cuantificando la diferencia entre los perfiles de las densidades de las gotas. Mediante el algoritmo de localización de la gota se logró utilizar un sistema de referencia fijo al centro de masa de la gota y obtener perfiles bidimensionales de densidad de las gotas $\rho_l(x, y)$ estáticas.

Con estos perfiles de densidad bidimensionales, se calculó la desviación con respecto a la gota de referencia, como: $\chi^2 = \sum_{\text{bins}} (\rho_{Lz}(x, y) - \rho_{\text{ref}}(x, y))^2$. Para cada valor de rigidez, se fue variando la distancia entre las paredes L_z , y se calculó χ^2 , como puede observarse en la figura 4.5. Del gráfico se puede observar que existe un valor de L_z para el cual la diferencia entre la forma de las gotas alcanza

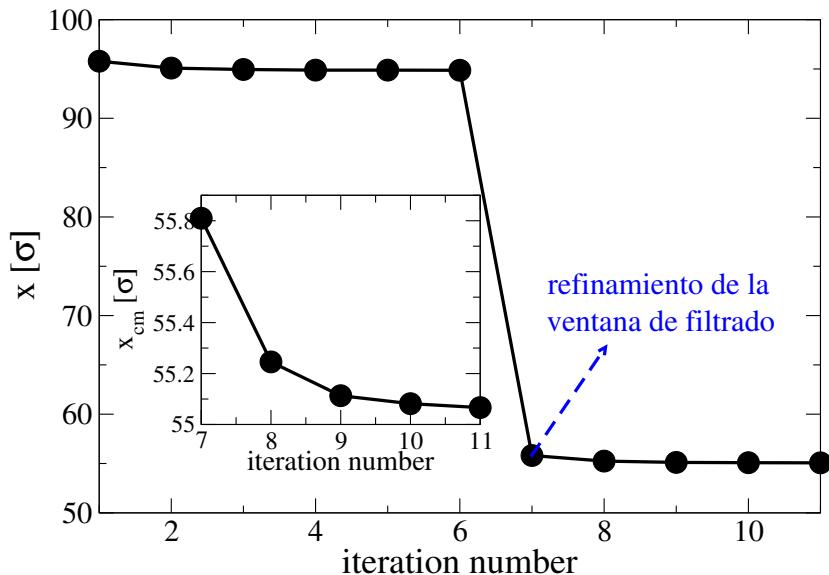


Figura 4.4: Se muestra la estimación del centro de masa de la gota en función del número de iteración. Al refinar la ventana de filtrado de partículas, mejora notablemente la estimación de x_{cm} . En el recuadro se muestra la estimación del centro de masa de la gota en función del número de iteración, luego del refinamiento de la ventana de filtrado.

un mínimo. Este procedimiento fue realizado para cada valor de rigidez de flexión de los polímeros y se eligió el valor de L_z para el cual se minimiza χ^2 .

4.3 Resultados

4.3.1 Interacción líquido-cepillo

En esta sección se analiza la interacción entre cepillos poliméricos anclados a las paredes interiores de un nanocanal y gotas que fluyen a través del mismo.

En la figura 4.6 se grafica la velocidad de la gota en el nanocanal, en función de la rigidez de los polímeros. Las barras de error grande provienen de la incerteza en la determinación del ancho del canal L_z , para obtener gotas similares en los distintos casos, como se explicó en la sección 4.2.2. Es importante recordar que la comparación en este caso no se hace manteniendo el ancho del canal constante, sino que se decidió preservar la forma de la gota similar en todos los casos, variando el ancho del canal. De la figura 4.6 se puede apreciar que la velocidad de la gota decrece rápidamente al aumentar la rigidez de los polímeros en el rango $l_p/l_c \leq 1$, mientras que para valores mayores de longitudes de persistencia, la velocidad de la gota parece disminuir con la rigidez, aunque es difícil ver una tendencia definida.

Para comprender el comportamiento de la gota en función de la longitud de persistencia de las cadenas, se presentan los perfiles de densidad bidimensionales del líquido y de los monómeros en la figura 4.7. En la figura superior se puede observar la forma de la gota en el centro del canal y su contorno bien definidos. En la figura central se aprecia el perfil de densidad de los monómeros y su deformación debido a la presencia de la gota líquida. Es interesante notar el efecto doble que causa el líquido sobre el cepillo: por un lado se observa la compresión del cepillo hacia las paredes del canal, y por otro la acumulación de monómeros cercana al centro de la gota, debido a la inclinación de las cadenas en la dirección del flujo. También se puede observar una baja en la densidad del cepillo cercana a la retaguardia de la gota (borde izquierdo), que también se debe a la inclinación de las cadenas en la dirección del flujo. En la imagen inferior de la figura 4.7 se grafica el producto entre el perfil de densidad monomérico y el perfil de densidad del líquido. El producto de estos perfiles de densidad es no nulo, sólo en los lugares donde coexisten monómeros y partículas de fluido. De esta manera se tiene una representación de la zona de interacción entre el cepillo y la gota. Para descartar

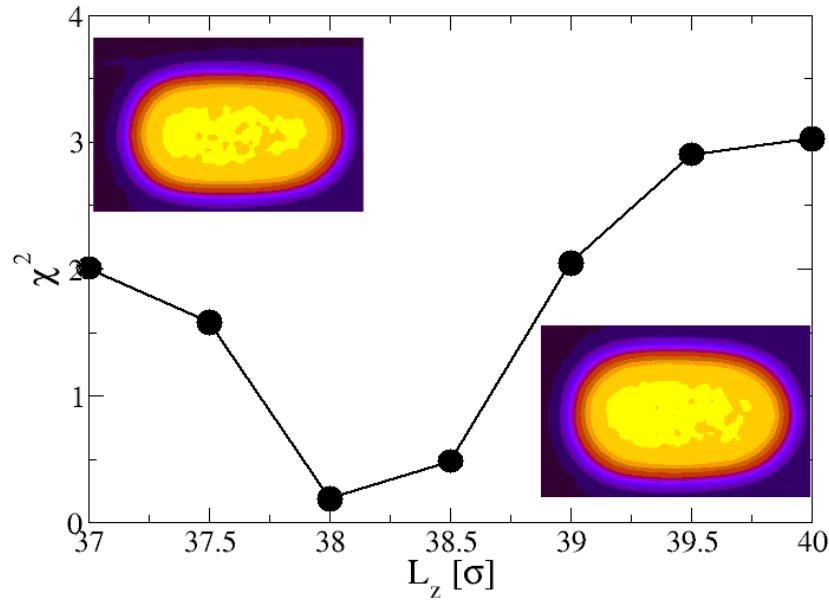


Figura 4.5: Para seleccionar la distancia apropiada entre paredes L_z , se comparan los perfiles de densidad bidimensionales de la gota contra una forma de gota de referencia. χ^2 es la métrica que cuantifica la diferencia entre la gota que se está evaluando y la gota de referencia. Un valor más pequeño de χ^2 indica una mayor similitud entre las gotas. Un valor de $\chi^2 = 0$ señala una coincidencia perfecta entre los perfiles de ambas gotas. En los recuadros se muestra perfiles de densidad de las gotas, para los valores más pequeños y más grande de L_z explorados.

la interacción gas-monómero, se tomó como nula la densidad de partículas de fluido, cuyo valor fuera menor al promedio entre la densidad de equilibrio de gas y el líquido. De esta manera, se eliminó la contribución del gas y sólo se tomó en cuenta la gota líquida para los cálculos.

A partir del gráfico inferior de la figura 4.7 se puede estimar la cantidad de interacciones entre monómeros y partículas del líquido, tomando el promedio espacial del producto de las densidades de monómeros ρ_b y de líquido ρ_l . En la figura 4.8 se presenta este promedio $\langle \rho_b \rho_l \rangle$, que es proporcional a la cantidad de interacciones líquido-monómero[135], en función de la longitud de persistencia de los polímeros que forman el cepillo. Se puede apreciar en esta figura que, para $l_p/l_c \leq 1$, la cantidad de interacciones crece con la rigidez de las cadenas, mientras que para $l_p/l_c > 1$, la cantidad de interacciones entre el cepillo y la gota decrece con la longitud de persistencia. El número de interacciones entre el líquido y el cepillo presenta un máximo marcado para polímeros cuya longitud de persistencia es igual a su longitud de contorno $l_p/l_c = 1$. Para polímeros totalmente flexibles $l_p/l_c \ll 1$, la entropía configuracional domina el comportamiento de las cadenas, y estas se retuerzan sobre si mismas, en una configuración tipo "glóbulo". Esta disposición de las cadenas hace que sólo unos pocos monómeros entren en contacto con el líquido, y la mayor cantidad de interacciones de los monómeros se dé con otros monómeros pertenecientes a la misma cadena, como puede observarse en el recuadro inferior izquierdo de la figura 4.6. El cepillo que presenta el mayor número de interacciones con el líquido, es el que está conformado por cadenas con longitud de persistencia $l_p/l_c = 1$. Esto se debe a que estas cadenas se inclinan coherentemente en la dirección del flujo en forma de arco de curva, exponiendo varios monómeros a la superficie con la gota de líquido, como puede apreciarse en el recuadro central superior de la figura 4.8. Las cadenas más rígidas $l_p/l_c \gg 1$ se estiran de manera perpendicular a la superficie de fijado, forzadas por el potencial de orientación, y solamente el último monómero libre entra en contacto con el líquido. Por esta razón, el número de interacciones disminuye al aumentar la longitud de persistencia más allá de $l_p/l_c > 1$. Cabe notar que en todos los casos estudiados, la gota líquida se mantuvo en un estado Cassie-Baxter, sin penetrar el cepillo polimérico, debido a la hidrofobicidad del mismo.

Es interesante contrastar el comportamiento de la velocidad de la gota (ver figura 4.6), que decrece con l_p/l_c , contra la cantidad de interacciones en función de la rigidez, que presenta un comportamiento

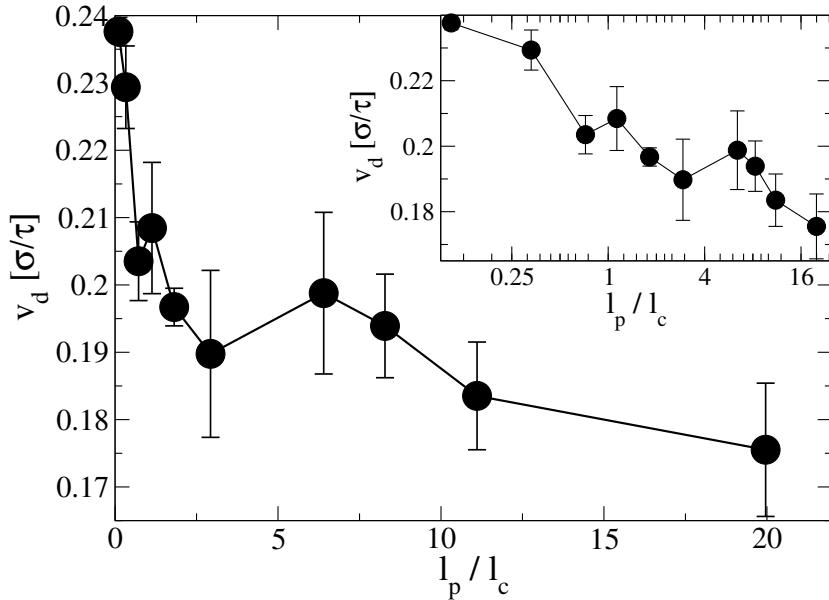


Figura 4.6: Velocidad de la gota en función de la longitud de persistencia de las cadenas. En el recuadro se observa el mismo grafico, pero el eje horizontal esta en escala logarítmica para una mejor visualización.

no monótono. Esta diferencia indica que la fricción que sufre la gota no depende solamente de la cantidad de choques con el cepillo, y que es necesario ahondar en la naturaleza de las interacciones.

Con el fin de profundizar en la naturaleza de las interacciones líquido-cepillo, se grafica en la figura 4.9 el perfil de densidad bidimensional de los monómeros terminales de las cadenas y la densidad de momento lineal de los mismos para distintos valores de rigidez l_p/l_c . El eje vertical, corresponde al eje perpendicular a la superficie de anclaje de las cadenas (\hat{z}) y el eje horizontal corresponde al eje paralelo a la dirección del flujo de la gota \hat{x} . El perfil de densidad está tomado desde el sistema de referencia solidario a la gota, con el centro de masa de la gota en el centro del canal $x_{drop} = L_x/2 = 53\sigma$. Solo se muestra el cepillo inferior, pero por simetría el cepillo anclado a la pared superior es similar. Las zonas coloreadas de azul muestran la ausencia de monómeros terminales, mientras que las zonas con colores más cercanos al rojo en el espectro, denotan una mayor presencia de monómeros. Las flechas en las mismas figuras indican la dirección, sentido e intensidad del impulso lineal de estos monómeros terminales. Los gráficos corresponden a valores de rigidez $l_p/l_c = 0.1; 0.72; 2.9; 8.3$, desde arriba hacia abajo, respectivamente.

La morfología y dinámica del cepillo varían ampliamente con la rigidez de las cadenas. En el caso de cadenas más flexibles (gráfico superior de la figura 4.9) se aprecia que los monómeros terminales son empujados por la gota hacia las paredes del canal, apreciándose una alta densidad alrededor de $z = 5\sigma$. Al aumentar la rigidez, el cepillo se expande en la dirección vertical y , como se puede observar en el segundo gráfico de la figura 4.9 ($l_p/l_c = 0.72$), el cepillo es menos compacto. Las cadenas totalmente flexibles son comprimidas con mayor facilidad por la gota que las cadenas semi-flexibles, hasta el punto en que las interacciones de volumen excluido entran en juego. Estas interacciones impiden que el cepillo compuesto por cadenas totalmente flexibles siga comprimiéndose, alcanzando una alta densidad. Por el contrario, las cadenas semi-flexibles presentan una mayor resistencia a la compresión debido al potencial de flexión, por lo que estas logran ocupar más espacio y configuran un cepillo polimérico menos denso. Al seguir aumentando la rigidez de los polímeros, se observa que los monómeros terminales se estiran hacia el centro del canal y visitan infrecuentemente el seno del cepillo. De los perfiles bidimensionales de densidad de los monómeros terminales también se desprende que cerca del frente de avance de las gotas se acumulan los monómeros, debido a la inclinación de las cadenas en la dirección del flujo.

El campo vectorial de momento lineal de los monómeros terminales del cepillo (flechas negras en la figura 5.12) graficado sobre los perfiles bidimensionales de densidad, muestra que los monómeros en contacto con la gota son arrastrados en la dirección del flujo y tienden a acompañar su movimiento.

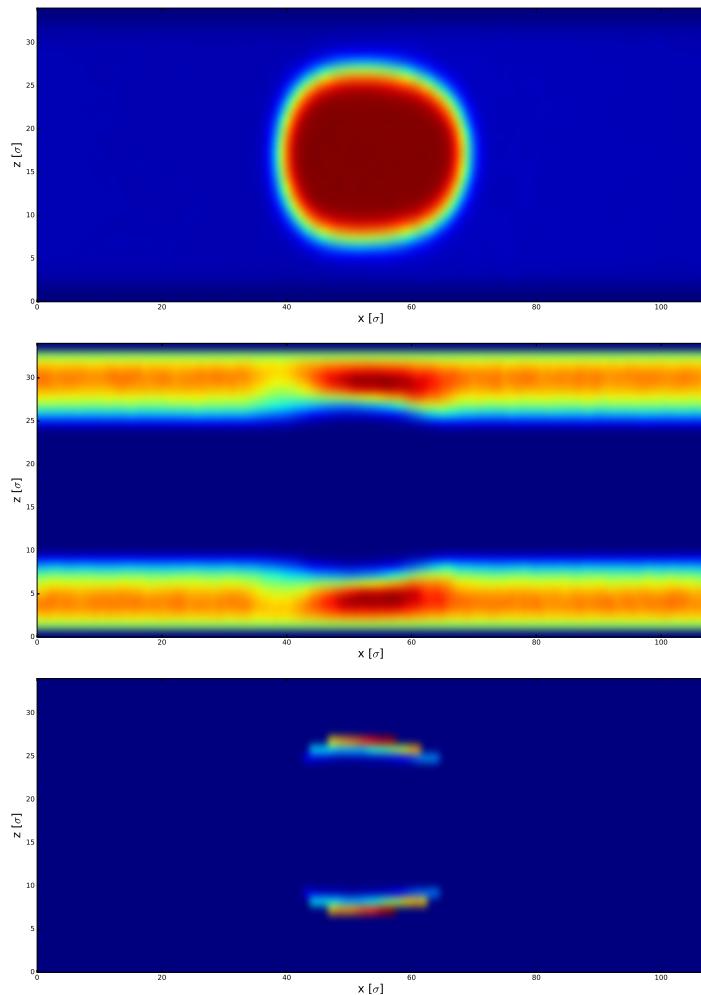


Figura 4.7: Perfiles de densidad del sistema visto en un corte en un plano y constante. La imagen superior corresponde la perfil del fluido y la imagen del centro corresponde al perfil de densidad de los polímeros. La imagen inferior es el producto de las densidades poliméricas y del fluido, y muestra el área donde las cadenas y el líquido interactúan. Los colores cercanos al azul representan una baja densidad, mientras los colores cercanos al rojo representan una alta densidad.

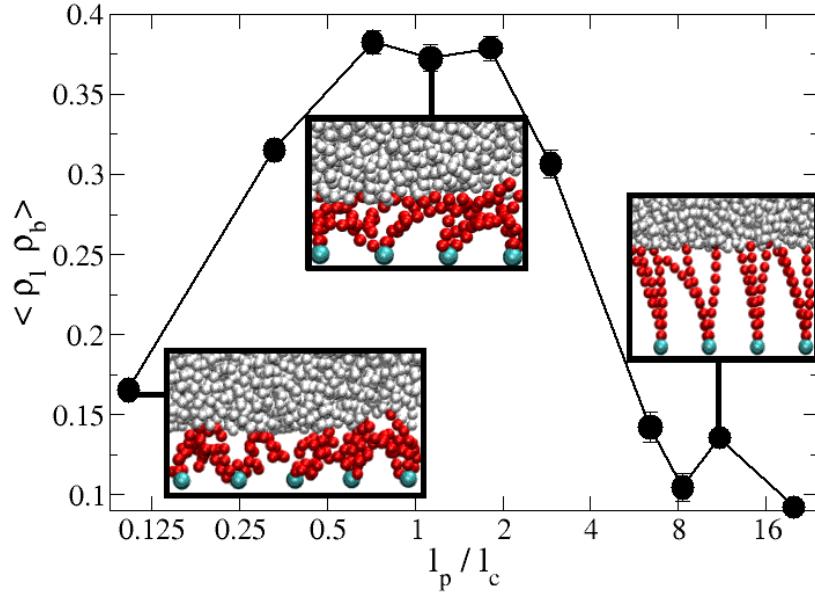


Figura 4.8: Se muestra el valor medio del producto de la densidad de monómeros y densidad de líquido, en función de la longitud de persistencia. Este valor medio $\langle \rho_b \rho_l \rangle$ es proporcional a la cantidad de interacciones entre monómeros y partículas de líquido. En los recuadros se muestran imágenes del sistema líquido-cepillo, para diferentes valores de rigidez $l_p/l_c = 0.1$, $l_p/l_c = 1.1$, $l_p/l_c = 11$. Las partículas de gas fueron borradas para una mejor visualización de estos recuadros.

Los monómeros cercanos al frente de avance de la gota se mueven también hacia la pared de anclaje, sujetados por las cadenas fijadas al sustrato. Por otro lado, los monómeros cercanos al extremo izquierdo de la gota poseen una velocidad positiva en el eje z . Esto indica que luego del paso de la gota, las cadenas que estaban comprimidas por la misma, se expanden en la dirección perpendicular al sustrato.

Del gráfico superior de la figura 4.9 se puede observar como los monómeros terminales cercanos a la pared poseen una velocidad negativa, es decir contraria a la dirección del flujo. Los monómeros terminales visitan la parte superior del cepillo, entran en contacto con la gota y son arrastrados por la misma en la dirección del flujo. Luego de estirarse, las cadenas se retraen hacia la pared del canal y vuelven cerca de su posición de anclaje tomando una velocidad negativa en \hat{x} . Este movimiento colectivo del cepillo, que se asemeja al de una cinta en una maquina caminadora, es compatible con el ya estudiado movimiento cíclico[9, 24]. Como se explica en las referencias[9, 24], el movimiento cíclico describe la dinámica de las cadenas individuales en flujo (ver figura 4.10). En este caso se aprecia que los monómeros cercanos al líquido en movimiento tienden a acompañar el movimiento del fluido, mientras que los monómeros más cercanos al sustrato de fijado se mueven en la dirección contraria. Al aumentar la rigidez de las cadenas, este movimiento colectivo deja de ser visible, ya que la fuerza de flexión impide a los monómeros terminales plegarse hacia el sustrato. Los cadenas más rígidas describen un movimiento similar al de un parabrisas de un auto, en el que la trayectoria de ida y vuelta, al ser empujados por la gota, son similares.

Para comprender la influencia de esta dinámica del cepillo sobre la dinámica de la gota, se calculó la velocidad del cepillo en la zona de interacción con el líquido. Se tomó el promedio de la velocidad de los monómeros, ponderado por el producto de las densidades del líquido ρ_l y el cepillo ρ_b . Como se mencionó anteriormente el producto $\rho_l(\mathbf{r})\rho_b(\mathbf{r})$ es no nulo, solo en las zonas del espacio en las que las densidades del líquido y los monómeros son mayores a cero. Se define entonces $v_b^{(BL)}$, como la velocidad del cepillo en la capa lindante con el líquido y se calcula según la siguiente ecuación:

$$v_b^{(BL)} \equiv \frac{\int d\mathbf{r} \rho_l(\mathbf{r})\rho_b(\mathbf{r}) v_b(\mathbf{r})}{\int d\mathbf{r} \rho_l(\mathbf{r})\rho_b(\mathbf{r})}, \quad (4.4)$$

donde $v_b(\mathbf{r})$ es la velocidad del cepillo en la dirección del flujo. De la misma manera, se puede definir

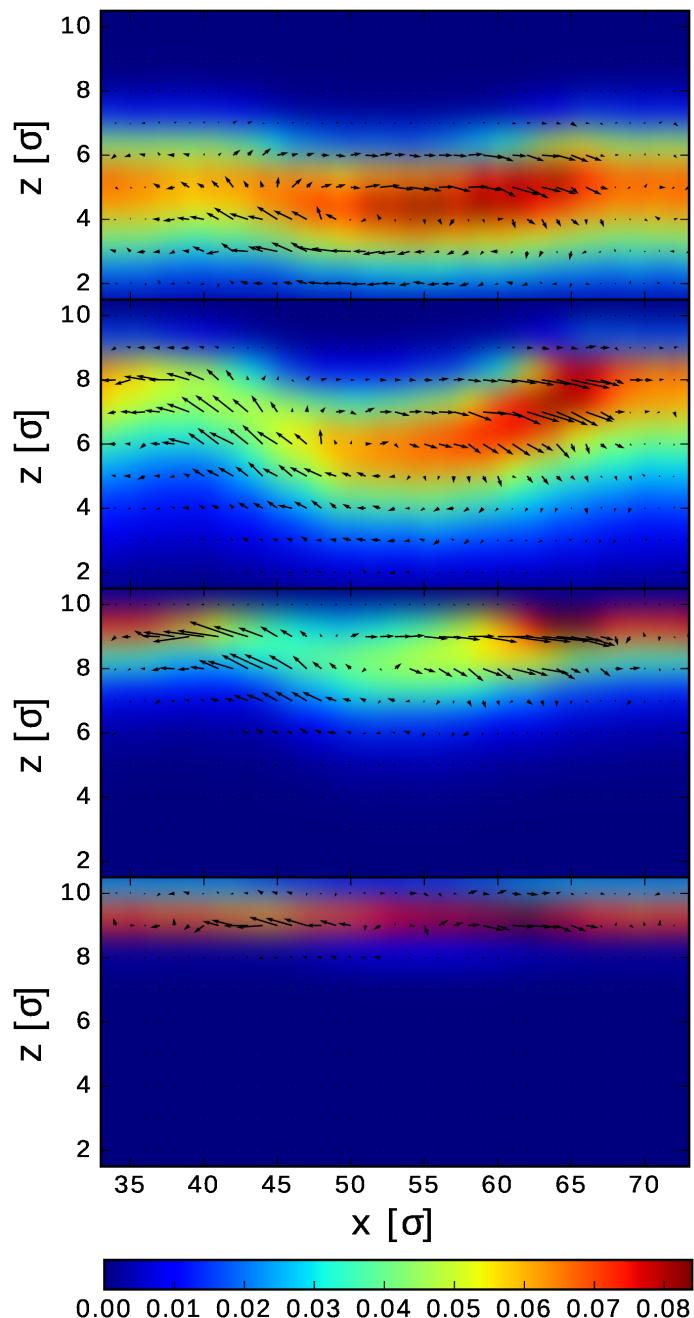


Figura 4.9: Perfil de densidad bidimensional de los monómeros terminales del cepillo polimérico. La correspondencia entre los colores y los valores de densidad se explica en la leyenda al pie de las figuras(en unidades de σ^{-3}). Las flechas negras sobre las figuras representan la densidad de momento de los monómeros terminales. Los valores de rigidez mostrados son $l_p/l_c = 0.1; 0.72; 2.9; 8.3$ desde arriba hacia abajo, respectivamente.

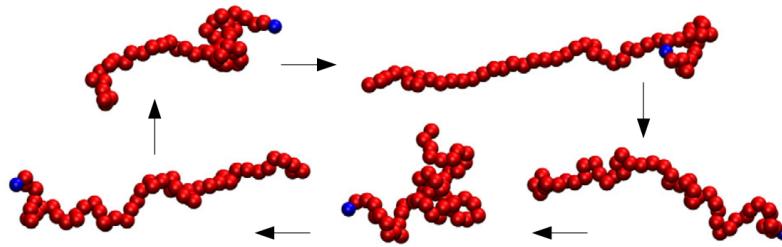


Figura 4.10: Se muestra la dinámica cíclica de un polímero anclado a un sustrato por un monómero terminal bajo un gradiente de flujo externo. Cuando el monómero libre explora la zona más alejada al sustrato, ese es arrastrado por el flujo (figura superior derecha). Luego, la cadena se retrae mientras el monómero libre permanece cerca del sustrato. Figura tomada de la referencia[136]

la velocidad del líquido en la capa lindante con el cepillo:

$$v_l^{(BL)} \equiv \frac{\int d\mathbf{r} \rho_l(\mathbf{r}) \rho_b(\mathbf{r}) v_l(\mathbf{r})}{\int d\mathbf{r} \rho_l(\mathbf{r}) \rho_b(\mathbf{r})}, \quad (4.5)$$

donde $v_l(\mathbf{r})$ es el campo de velocidad del líquido en la dirección del flujo. Nuevamente se tomo $\rho_l = 0$, si la densidad del fluido es menor al promedio entre la densidad del líquido y la densidad de vapor de gas, para tomar en cuenta solamente la fase líquida y anular la contribución del vapor.

En la figura 4.11 se grafican las velocidades del cepillo (en negro) y la velocidad del líquido (en rojo) en la zona de interacción cepillo líquido en función de la rigidez de las cadenas. Se puede apreciar que la velocidad del cepillo cercano al líquido decrece monótonamente con la rigidez de las cadenas. Como se aprecia en el perfil de momento lineal para las cadenas totalmente flexibles (ver figura superior 4.9), los monómeros en contacto con la gota son arrastrados en la dirección del flujo, y luego estos monómeros vuelven a su posición de equilibrio por una trayectoria mas cercana a la pared del canal. Al aumentar la rigidez de los polímeros, estos no logran flexionarse y volver a otra altura, luego de ser arrastrados por la gota. Este movimiento de las cadenas rígidas, en el cual la trayectoria de ida es la misma que la de la vuelta, hace que el promedio de la velocidad de los monómeros en contacto con el líquido sea cercano a cero.

El comportamiento de la velocidad del líquido en contacto con el cepillo $v_l^{(BL)}$ es similar al de $v_b^{(BL)}$. Aunque de manera más ruidosa, la velocidad del líquido en la zona interfacial disminuye monótonamente con la rigidez de las cadenas. En la figura 4.11 se grafica en rombos verdes la diferencia entre $v_l^{(BL)}$ y $v_b^{(BL)}$, y allí se puede observar que esta cantidad se mantiene relativamente constante hasta $l_p/l_c = 6$. Esto indica que la velocidad de deslizamiento del líquido sobre el cepillo mantiene un valor similar para los distintos valores de rigidez, pero lo que se modifica es la velocidad de del cepillo en la interfase. Es decir, que al incrementar la rigidez de los polímeros, la velocidad de la capa de monómeros en contacto con el líquido disminuye, frenando de manera más eficaz a la gota, mientras que la velocidad relativa de la gota sobre la capa de monómeros en contacto con el líquido se mantiene relativamente constante. Es interesante notar que el efecto de frenado del cepillo sobre la gota es de naturaleza dinámica y no estática. Es la forma de moverse del cepillo, la que determina en gran medida la velocidad de la gota en el nanocanal.

Para cuantificar esta última afirmación se calculó la correlación entre la velocidad de la gota v_d y la velocidad de los monómeros en contacto con el líquido $v_b^{(BL)}$, obteniendo un valor $\text{corr}(v_d, v_b^{(BL)}) = 0.91$. Esto refuerza la hipótesis, de que la velocidad de la gota está influenciada en gran medida por la capacidad del cepillo de acompañar el movimiento del líquido. Se grafica en el recuadro de la figura 4.11 la velocidad de la gota en función de la velocidad del líquido en la interfase $v_l^{(BL)}$. Como es de esperarse, existe una relación lineal entre la velocidad de la gota y la velocidad del líquido en contacto con el cepillo polimérico. De esta manera, se puede identificar aproximadamente a $v_l^{(BL)}$ como la velocidad de deslizamiento efectiva de la gota.

Para $l_p/l_c > 4$, la diferencia entre $v_l^{(BL)}$ y $v_b^{(BL)}$ (llamémosla δv_s) sufre un incremento repentino. Este incremento en la velocidad de deslizamiento entre el líquido y el cepillo se produce simultáneamente con una reducción en la cantidad de interacciones entre el cepillo y la gota, como se aprecia en la figura

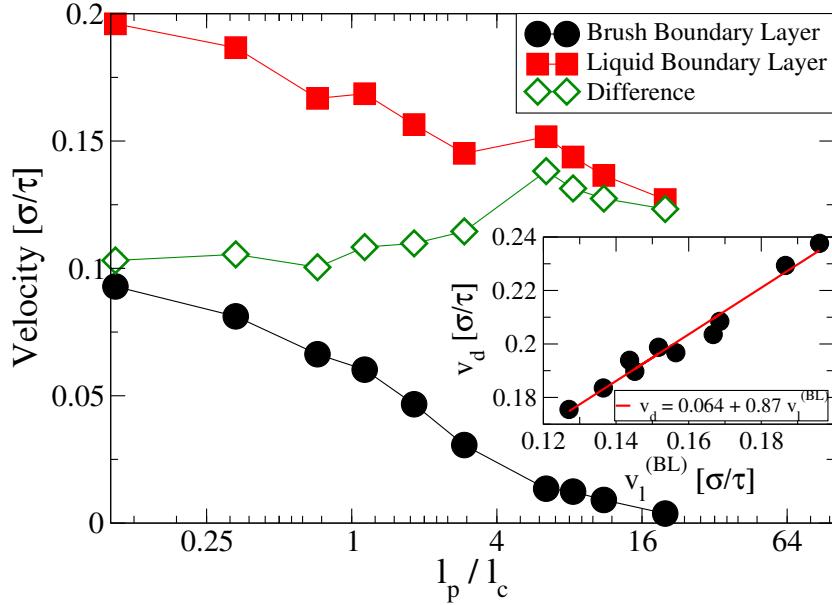


Figura 4.11: Se grafican la velocidad del cepillo (círculos negros) y del líquido (cuadrados rojos) en la interfase líquido-cepillo en función de la longitud de persistencia dividida por la longitud de contorno de las cadenas. La diferencia entre estas velocidades cuantifica el deslizamiento de la gota sobre el cepillo polimérico y está presentada en rombos verdes. En el recuadro se muestra la velocidad de la gota en función de la velocidad de la capa de líquido en contacto con el cepillo, apreciándose una relación lineal entre ambos.

4.8. Creemos que al decrecer la cantidad de interacciones entre el líquido y el cepillo, disminuye la fricción entre ambos y se produce un aumento en la velocidad de deslizamiento δv_s .

Para resumir, existen dos efectos que determinan la velocidad de la gota en el nanocanal. Por un lado, la dinámica interna del cepillo polimérico. Las cadenas totalmente flexibles permiten un movimiento que se asemeja al de una cinta de una máquina caminadora y acompañan al líquido. Al aumentar la rigidez, la dinámica del cepillo amaina, reduciendo la velocidad final de la gota. La otra cantidad importante, es la velocidad de deslizamiento del líquido sobre los monómeros δv_s . Esta cantidad permanece relativamente constante, hasta $l_p/l_c = 4$ y luego crece abruptamente con la rigidez de las cadenas. Estos factores compiten entre sí, y el efecto de la dinámica interna del cepillo parece dominar.

4.3.2 Comportamiento del cepillo polimérico

Hasta ahora se ha estudiado la interacción entre el cepillo y la gota líquida, y se ha mostrado cómo la dinámica interna del cepillo puede influir sobre las propiedades reológicas del sistema. En estudios recientes [137] se ha establecido una relación entre las deformaciones del cepillo polimérico y las fuerzas de fricción sobre líquidos en nanocanales. Por lo tanto, es preciso profundizar en el estudio de la conformación de las cadenas y su dinámica.

En la figura 4.12 se grafica la extensión media de las cadenas en la dirección del flujo en función de la posición de anclaje de las mismas. Estas mediciones se realizaron en un sistema solidario a la gota, en el cual $x = 0$ corresponde al centro de masa de la misma. Se normalizó el eje horizontal, dividiendo la posición por la mitad del ancho de la gota $D/2$, de manera que $2x/D = \pm 1$ corresponde al frente o a reverso de la gota.

Para todos los valores de rigidez se cumple que cerca del centro de la gota, las cadenas presentan un máximo en del estiramiento en la dirección del flujo. Las cadenas alejadas de la gota presentan una pequeña inclinación en la dirección del flujo, debido a la fuerza externa constante aplicada sobre todas las partículas $F_{ext} = 0.002\varepsilon/\sigma$.

Se puede observar que R_x varía ampliamente con el valor de l_p/l_c . Para observar mejor esta dependencia, se grafica en el recuadro de la figura 4.12, el máximo del perfil de R_x , en función de la

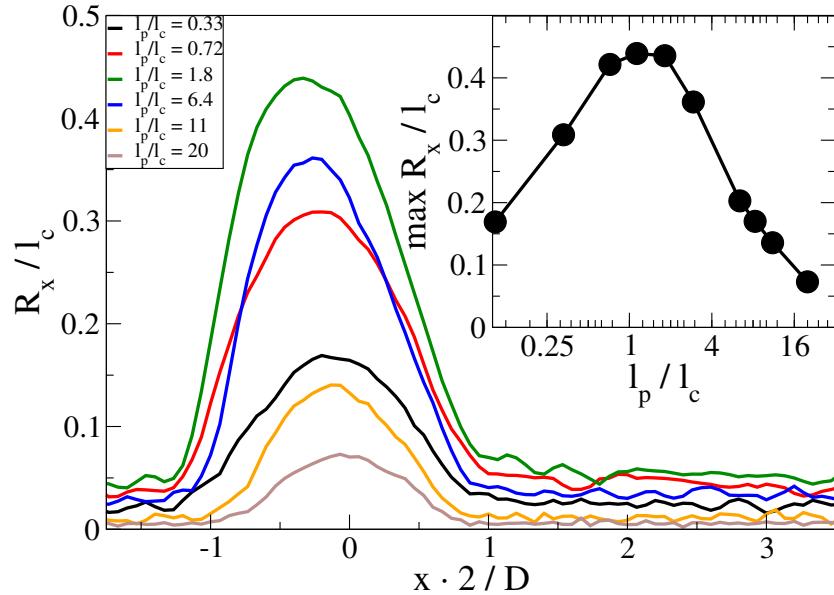


Figura 4.12: Se muestra la componente del vector \mathbf{R}_{end} medio de los polímeros en la dirección del flujo \hat{x} , en función de la posición de la cadena con respecto a la gota. El eje horizontal está normalizado por la mitad del ancho de la gota $D/2$, mientras que el eje vertical está normalizado por la longitud de contorno de las cadenas. Los datos son medidos en el sistema de referencia de la gota, cuyo centro de masa está en $x = 0$. En el recuadro se muestra el valor de estiramiento máximo de las cadenas para cada valor de rigidez estudiado.

rigidez de las cadenas l_p/l_c . Primero cabe notar el comportamiento no monótono del estiramiento de las cadenas en la dirección del flujo en función de la longitud de persistencia. La física de las cadenas totalmente flexibles es dominado por la entropía configuracional, y tienden a permanecer en un estado de glóbulo, flexionadas sobre si mismas, impidiendo el estiramiento. En el otro lado del espectro, la física de las cadenas muy rígidas $l_p/l_c \gg 1$ es dominado por la energía de flexión y estas se estiran verticalmente, penalizando la inclinación en las direcciones paralelas a la pared. Para valores de rigidez $l_p/l_c \simeq 1$, las cadenas son suficientemente rígidas para mantener una orientación coherente a lo largo de todo el contorno, y suficientemente flexibles para extenderse en la dirección del flujo. Para este valor de longitud de persistencia l_p/l_c , la inclinación de las cadenas alcanza su valor máximo.

En la figura 4.13 se presenta la componente z del vector \mathbf{R}_{end} de las cadenas, en función de la posición de las cadena con respecto a la gota, para los distintos valores de longitud de persistencia estudiados l_p/l_c . Las datos del cepillo superior e inferior fueron promediados para hacer esta análisis y disminuir el error estadístico, aprovechando la simetría del problema. Como en la figura 4.12, el eje vertical de la figura 4.13 está normalizado por la longitud de contorno de las cadenas l_c , y el eje vertical está normalizado por la mitad del ancho de la gota.

En esta figura se aprecia el perfil de altura del cepillo a lo largo del canal, en el sistema de referencia solidario a la gota. Cerca de $x = 0$, donde se encuentra el centro de masa de la gota, se observa la compresión del cepillo hacia la pared. Lejos de la gota, la altura de las cadenas alcanza un valor constante, que varía sensiblemente con longitud de persistencia l_p . Como es de esperarse, al aumentar la rigidez de las cadenas, estas se expanden en la dirección perpendicular al sustrato, incrementando la altura promedio del cepillo. En el recuadro de la figura 4.13, se muestra la altura media del cepillo lejos de la gota en círculos negros y la altura media del cepillo ubicado directamente bajo la gota en cuadrados rojos en función de la longitud de persistencia en escala logarítmica. El comportamiento de la altura del cepillo sin perturbar y la altura del cepillo debajo de la gota se comportan de manera similar a simple vista. Ambos crecen con la longitud de persistencia, ajustándose a una ley de potencias $h_{brush} \propto l_p^{1/4}$, como muestra la línea punteada verde cortada. Esta relación fue hallada por primera vez por Birshtein y Zhulina[138] en 1983, utilizando teoría de campo medio. Para $l_p/l_c > 4$ se aprecia una saturación de este comportamiento, debido a que R_z se acerca al valor máximo que puede tomar, que corresponde a la cadena estirada completamente en la dirección perpendicular al sustrato $R_z = l_c$.

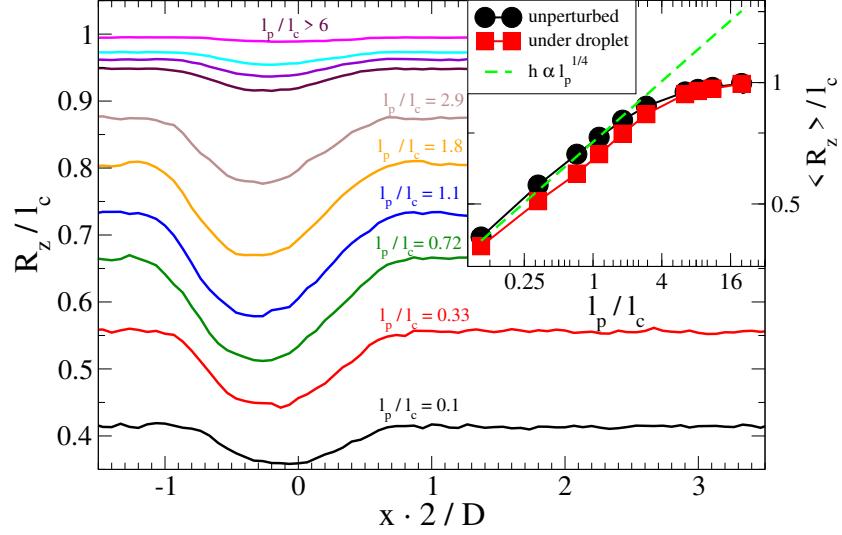


Figura 4.13: Perfil de la componente vertical (z) del vector \mathbf{R}_{end} en función de la posición de las cadenas relativas al centro de masa de la gota, para distintos valores de rigidez l_p/l_c de los polímeros. El eje horizontal está normalizado por la mitad del ancho de la gota $D/2$, y el eje vertical está normalizado por la longitud de contorno de las cadenas l_c . En el recuadro se grafica el valor medio de R_z para el cepillo directamente debajo de la gota (círculos negros) y para el cepillo lejos de la gota (cuadrados rojos) en función de la longitud de persistencia l_p/l_c . La linea punteada verde es el ajuste con la ley de potencias predicha por Birshtein y Zhulina[138].

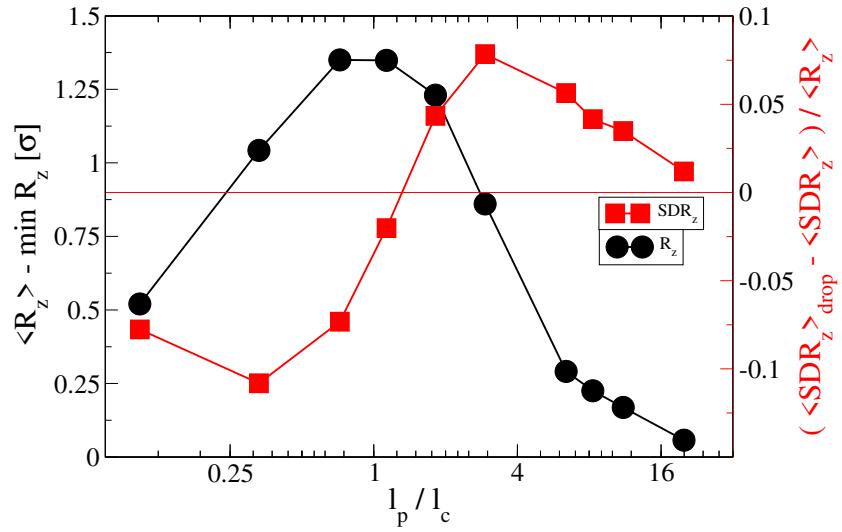


Figura 4.14: En círculos negros se muestra la diferencia entre el valor medio de la altura del cepillo lejos de la gota y el valor mínimo de altura de las cadenas comprimidas por el líquido en función del parámetro de rigidez l_p/l_c de los polímeros. Esta magnitud cuantifica cuan deformable es el cepillo polimérico en la dirección perpendicular al sustrato al cual está anclado. En cuadrados rojos se muestra la diferencia entre el desplazamiento medio en la dirección z del monómero terminal bajo la gota y lejos de la misma, normalizado por la altura media del cepillo sin perturbar por la gota.

Del recuadro de la figura 4.13 no parece haber una gran diferencia entre el comportamiento del cepillo comprimido por la gota y el cepillo lejos de la gota, a medida que aumenta la rigidez de las cadenas. Sin embargo, en una inspección más cercana, puede notarse que existen desviaciones entre ambas curvas, que están relacionadas a la compresibilidad de los cepillos con cadenas de distintas rigideces.

En la figura 4.14 se grafica (círculos negros) la diferencia entre el valor medio del estiramiento de las cadenas en la dirección vertical R_z lejos del cepillo y el valor mínimo de R_z bajo la compresión de la gota líquida en función de l_p/l_c . Esta magnitud cuantifica la compresibilidad del cepillo ante la presión ejercida por la gota. Dado que la forma de la gota es similar para todos los valores l_p/l_c , los valores de deformación son comparables entre sí. De este gráfico puede observarse un resultado anti intuitivo: la compresibilidad del cepillo no es monótona con la rigidez de las cadenas. Las cadenas totalmente flexibles son difíciles de comprimir, una vez que los monómeros están suficientemente cerca, ya que las interacciones de volumen excluido son muy duras. Por otro lado, las cadenas más rígidas $l_p/l_c \gg 1$ permanecen estiradas en la dirección perpendicular al sustrato por el potencial de orientación y soportan la presión inclinándose ligeramente. En el medio del espectro de dureza, las cadenas con $l_p/l_c \approx 1$ presentan la mayor deformación ante la misma presión ejercida por la gota. Para equilibrar la fuerza ejercida por la gota, estas cadenas deben inclinarse más que en el caso $l_p/l_c \gg 1$, ya que poseen una constante de flexión más baja. En este caso se observa que las cadenas semi-flexibles $l_p/l_c = 1$ se deforman más fácilmente que las totalmente flexibles $l_p/l_c = 0.1$, porque en estas últimas domina la interacción de volumen excluido, mientras que en las semi-flexibles domina la energía de flexión.

Los círculos rojos en la figura 4.14 muestran la diferencia entre la desviación estándar de R_z debajo de la gota y la desviación estándar de R_z lejos de la gota, normalizado por el R_z lejos de la gota. Esta cantidad da una idea de la diferencia entre la movilidad perpendicular al sustrato de las cadenas debajo de la gota y alejada de la misma. Las cadenas más flexibles $l_p/l_c < 1$ presentan un valor negativo, indicando que los monómeros terminales pierden movilidad al ser comprimidos por el líquido. Para valores mayores de rigidez $l_p/l_c > 1$ se aprecia que $\langle SDR_z \rangle_{drop} < \langle SDR_z \rangle$, lo cual indica que la movilidad de las cadenas es mayor al estar en contacto con la gota líquida, que al estar libres. Este resultado se puede comprender de la siguiente manera: la gota empuja a los monómeros terminales hacia el sustrato, fuera de su posición de equilibrio. El potencial de flexión actúa forzando las cadenas a expandirse en la dirección z , y los monómeros terminales se estiran visitando el líquido. Esto explica la amplia movilidad de las cadenas al ser presionadas por la gota. En las zonas ausentes de líquido, las cadenas permanecen cerca de su posición de equilibrio y no alcanzan ciertos valores de z que si alcanzan al ser forzados por la gota. A medida que aumenta la rigidez de las cadenas más allá de $l_p/l_c > 4$, la movilidad de las cadenas debajo de la gota disminuye, ya que estas son cada vez menos compresibles y se mueven en un rango de valores de z más acotado.

Para expandir el entendimiento de la dinámica individual de las cadenas, en la figura 4.15 se grafica la función de autocorrelación temporal de la componente x del vector $\mathbf{R}_{end}(t)$, para diferentes valores de rigidez. Esta cantidad se calculó de la siguiente manera:

$$C_x(t) = \frac{\langle R_x(0) \cdot R_x(t) \rangle - \langle R_x^2 \rangle}{\langle R_x \rangle^2 - \langle R_x^2 \rangle}, \quad (4.6)$$

donde $\langle f \rangle$ denota el promedio temporal de la cantidad f . El efecto del potencial de flexión queda en evidencia para las cadenas más rígidas, al observar las oscilaciones en la función de autocorrelación. Como es de esperar, al aumentar la rigidez de las cadenas, incrementa la frecuencia de oscilación. Para las cadenas menos rígidas $l_p/l_c < 3$ no se observan oscilaciones en $C_x(t)$. Para tiempos largos se aprecia la tendencia de la función de autocorrelación $C_x(t) \rightarrow 0$; $t \rightarrow \infty$, que indica la descorrelación del movimiento de las cadenas para tiempos largos. También se puede observar que las cadenas totalmente flexibles tienen un tiempo característico de decaimiento mas corto que las cadenas semi-flexibles.

4.3.3 Dinámica del fluido

En esta última subsección se analizará el comportamiento del fluido en el nanocanal. Una de las particularidades del sistema estudiado en este capítulo es que el fluido está compuesto por dos fases. El líquido, por un lado, y el vapor de gas en coexistencia por el otro. Para analizar la dinámica del fluido, se grafica en la figura 4.16 un perfil de la velocidad del fluido en la dirección x , a la altura media del canal $z = L_z/2$, en función de la coordenada x . La gota se encuentra en valores $x < 48\sigma$, dónde se

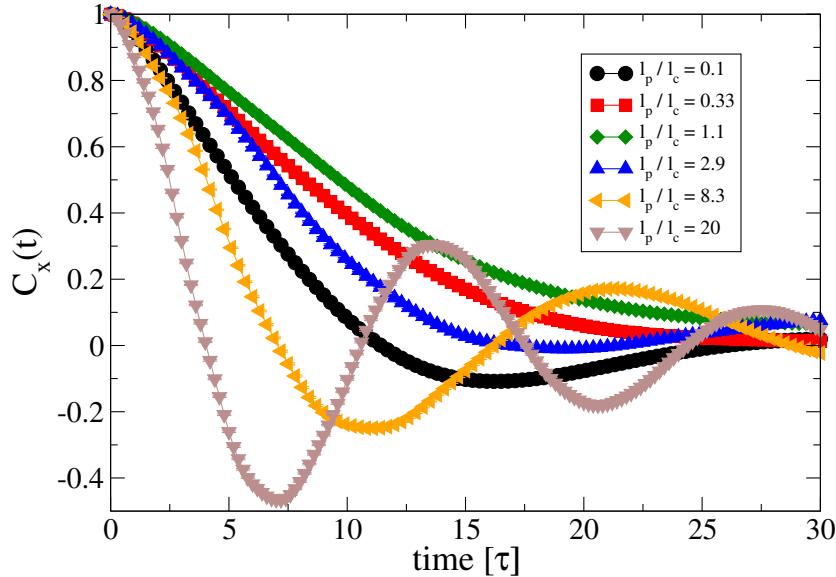


Figura 4.15: Función de autocorrelación temporal de la posición del monómero libre de las cadenas, para diferentes valores de rigidez. Para altos valores de rigidez, se pueden apreciar las oscilaciones de $C_x(t)$, que corresponde al vaivén de las cadenas

aprecia la linea verde punteada que la divide de la fase gaseosa para $x > 48\sigma$. En primer lugar, puede observarse la diferencia en la amplitud de las fluctuaciones de la velocidad para la gota y para el gas. Naturalmente, la velocidad del líquido es menos ruidosa, ya que al ser una fase más densa, se tienen más partículas y en consecuencia promedios más robustos. Por el otro lado, el gas es poco denso y la cantidad de partículas es mucho menor, aumentando la incertidumbre en el perfil de velocidad.

También se puede observar que la velocidad media de la gota es mucho mayor que la velocidad media del gas. Esto se entiende si recordamos que la fuerza externa es aplicada por partícula y la gota es considerablemente más densa que el gas. La fuerza aplicada por unidad de volumen sobre el líquido es más de un orden de magnitud mayor que la fuerza por unidad de volumen aplicada sobre el gas. La velocidad del gas cerca de la gota $x = 48\sigma$ es igual a la velocidad del líquido y luego decrece exponencialmente, como se puede ver del ajuste (curva roja). Del ajuste del decaimiento exponencial de la velocidad del vapor, se puede extraer una longitud característica del relajamiento del gas en el nanocanal, $l_{rel} = 107\sigma$. Lejos de la gota, la velocidad del gas tiende a la velocidad terminal $v_\infty = 0.085\sigma/\tau$.

En el recuadro de la figura 4.16 se exhibe el perfil de densidad lateral ($y \equiv L_y/2$) bidimensional de la gota y el campo de velocidades dentro de la gota para el sistema solidario a la misma. Se aprecia la recirculación dentro del líquido, con dos nodos cerca de la interfase líquido cepillo. Günther et al.[63] midieron y capturaron campos vectoriales de velocidad similares para segmentos de líquido en microcanales, en coexistencia con gas (ver figura 5b de la referencia [63]). Este flujo interno de líquido dentro de la gota afecta su velocidad media, debido a los efectos de disipación viscosa.

Por la diferencia de velocidades entre el gas y la gota, se puede afirmar que el líquido se mueve relativo al vapor de gas, y, por lo tanto, la gota sufre una fuerza de arrastre aplicada por el gas. Si el canal no es lo suficientemente largo, como para dejar relajar al gas ($L_x \leq 2l_{rel}$) y adoptar su velocidad final, entonces la velocidad media del gas será más parecida a la velocidad de la gota. La fuerza de arrastre es proporcional a la diferencia de velocidad entre el gas y el líquido, y en consecuencia, en un canal corto, la fuerza de arrastre que sufrirá la gota será menor, tal como puede apreciarse en la figura 4.17.

Otra manera de pensar esto, es notando que dado a las condiciones periódicas de contorno en la dirección del flujo \hat{x} , se puede pensar a este sistema como un tren infinito de gotas consecutivas, donde L_x es la distancia constante entre gotas. Si la distancia entre gotas es suficientemente grande, el gas alcanza su velocidad terminal v_∞ y opone una mayor resistencia al flujo de la gota.

Para estudiar más a fondo la interacción entre el vapor y el líquido, se realizaron simulaciones

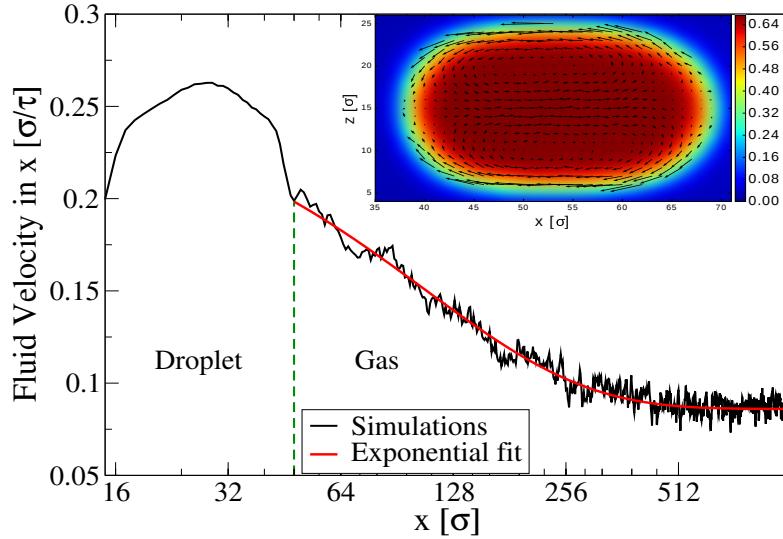


Figura 4.16: Perfil de velocidad del fluido en la dirección del flujo, para $z = L_z/2$, en función de la coordenada x . Se puede apreciar que la gota ($x < 48\sigma$) viaja más rápido que la fase gaseosa del fluido. La curva roja es el ajuste del decaimiento exponencial en la velocidad del gas. En el recuadro se observa el perfil de densidad bidimensional de la gota, a y constante. Sobre el mismo, se grafica el campo de velocidad de las partículas de líquido dentro de la gota, para un sistema de referencia solidario a la misma.

variando el largo de la caja de simulación en la dirección del flujo L_x . Para poder comparar las simulaciones, se utilizaron polímeros totalmente flexibles para revestir el canal, y una gota líquida compuesta por $n_d \simeq 4200$ partículas. En la figura 4.17 se muestra la velocidad media de la gota en función de la longitud de la caja de simulación en la dirección del flujo L_x . Se puede observar que, a pesar de mantener la masa de la gota constante y aplicar la misma fuerza externa en todos los casos, existe una disminución notable ($\sim 16\%$) de la velocidad media de la gota al aumentar L_x .

Se propuso estudiar el modelo de fuerza de arrastre en el gas y líquido, según la cual, la fuerza ejercida por el gas sobre el líquido es proporcional a la diferencia de velocidad entre la gota y el gas:

$$f_g = -\gamma_{\text{gas}}(v_d - v_{\text{gas}}), \quad (4.7)$$

donde v_d es la velocidad de la gota, v_{gas} es la velocidad del gas y γ es un constante de fricción. Las fuerzas disipativas sobre la gota son proporcionales a su velocidad[62, 139, 60] $f_{\text{dis}} = -\alpha\eta Av_d/\delta$, donde η es la viscosidad del líquido, A es el área de contacto entre el líquido y el cepillo, δ es la distancia de deslizamiento del líquido y α es una constante de orden uno. La fuerza externa total aplicada sobre la gota es la suma de las fuerzas externas aplicadas a cada partícula perteneciente a la gota $F_{\text{ext}} = n_{\text{drop}}f_{\text{ext}}$. La velocidad de la gota es constante, por lo que la sumatoria de todas las fuerzas aplicadas sobre la gota deben ser nulas:

$$0 = n_{\text{drop}}f_{\text{ext}} - \gamma_{\text{gas}}(v_d - v_{\text{gas}}) - \alpha\eta Av_d/\delta \quad (4.8)$$

Despejando la velocidad de la gota:

$$v_d = v_{\text{gas}}\gamma_{\text{gas}}/(\gamma_{\text{gas}} + \eta\alpha) + n_{\text{drop}}f_{\text{ext}}/(\gamma_{\text{gas}} + \eta A\alpha/\delta) \quad (4.9)$$

En el recuadro de la figura 4.17, se grafica la velocidad de la gota v_d en función de la velocidad del gas circundante v_g . La relación lineal entre las variables (ver regresión lineal en rojo), está de acuerdo con la ecuación 4.9 y sostiene el modelo de arrastre propuesto. Según la ecuación 4.9, el coeficiente

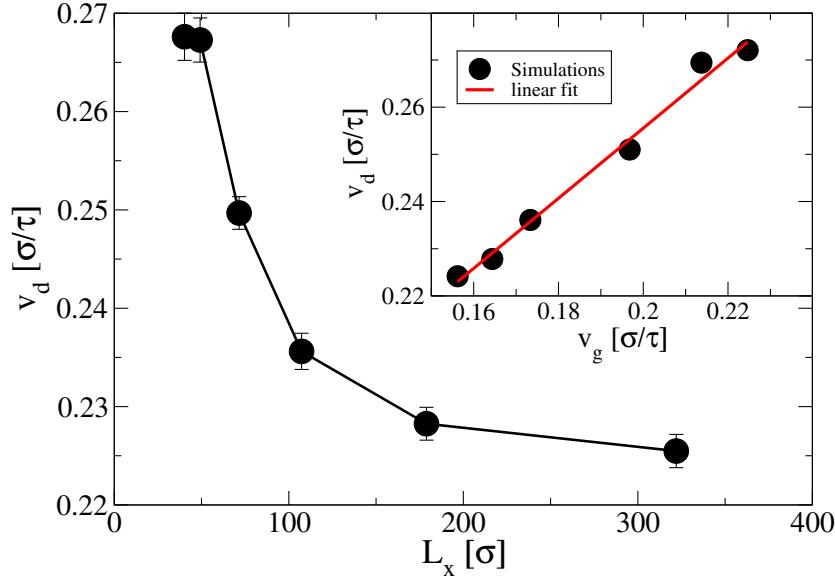


Figura 4.17: Velocidad de la gota, en función del largo de la caja de simulación en la dirección del flujo L_x . Se aprecia que la velocidad de la gota decrece con L_x , debido a que al aumentar L_x , disminuye la velocidad media del gas, lo cual resulta en menos fricción. En el recuadro se muestra la velocidad de la gota (círculos negros) en función de la velocidad del gas circundante a la misma. La linea roja es la regresión lineal de los datos, que validan la relación proporcional entre las variables

de fricción γ_{gas} puede ser estimado de este ajuste. Cabe notar que la influencia del gas en la dinámica de la gota depende de la relación entre las densidades de vapor ρ_v y el líquido ρ_l a la temperatura dada. En este caso, la temperatura se mantuvo fija a $k_B T = 0.8\varepsilon$, y la relación entre las densidades del líquido y del vapor fue $\rho_l/\rho_v = 0.7\sigma^{-3}/0.03\sigma^{-3} \simeq 23$. Vale remarcar que la fricción entre el líquido y el gas puede tener una gran influencia en flujos bifásicos en nanocanales, y debe ser tenida en cuenta en los cálculos reológicos. Este resultado es muy interesante porque indica que puede controlarse la velocidad de un tren de gotas en un dispositivo de microfluídica por el que circulen gotas en coexistencia con gas, variando simplemente la distancia entre gotas.

4.4 Resumen

Se estudió un sistema compuesto por una gota en coexistencia con su vapor, en un nanocanal revestido por un cepillo polimérico semi-flexible. El sistema fue sacado del equilibrio, imponiendo una fuerza constante sobre cada partícula del fluido e induciendo el flujo. Es importante mencionar que la gota no moja al cepillo, sino que se sostiene sobre los polímeros.

En este capítulo se focalizó en la influencia de la rigidez de los polímeros en el flujo, manteniendo la forma de la gota constante. Un amplio rango de valores de rigidez fue explorado, desde cadenas totalmente flexibles, hasta varillas rígidas $0.1 < l_p/l_c < 23$. En estas condiciones, se observó que la velocidad del centro de masa de la gota decrece al incrementar la rigidez de las cadenas. Específicamente, en el rango $l_p/l_c < 3$, la velocidad de la gota decrece rápidamente con la rigidez, mientras que para $l_p/l_c > 3$ decrece suavemente.

Para entender el comportamiento del flujo con la rigidez, se estudió el campo de velocidades de los monómeros terminales del cepillo. Las cadenas más flexibles ($l_p/l_c < 3$) presentan un movimiento colectivo particular, en que los monómeros cercanos a la gota se mueven en la dirección del flujo, mientras los monómeros cercanos a la pared poseen una velocidad negativa. Este movimiento colectivo da lugar a un campo de velocidad positivo cerca de la gota, permitiendo un transporte más rápido de la gota a través del canal. Para $l_p/l_c > 3$, el espacio explorado por los monómeros terminales se ve reducido debido al potencial de flexión duro, y no se observa el movimiento cíclico que se aprecia para cadenas más flexibles. Esto se refleja en una velocidad menor de la gota, ya que la capa del cepillo en contacto con la gota posee una velocidad menor que en el caso de las cadenas más flexibles.

Algo destacable de este estudio, es que se vio que la dinámica interna del cepillo tiene una influencia significativa en el flujo.

También se analizó la deformación del cepillo polimérico debido a la presencia de la gota, en función de la rigidez de las cadenas. Las cadenas con rigidez $l_p/l_c \simeq 1$ son las que se más se estiran en la dirección del flujo, y las que más se comprimen al ser presionadas por la gota. La altura del cepillo lejos de la gota líquida en función del parámetro de rigidez l_p/l_c fue medida, mostrando un acuerdo con las teorías de campo medio desarrolladas en la literatura [138, 140] para $l_p/l_c \leq 4$.

Por otro lado, se observó que la velocidad del vapor en coexistencia con el líquido decrece exponencialmente a medida que la distancia del vapor con la gota crece. Se realizaron simulaciones para distintos valores de largo de la caja de simulación, para variar la velocidad a la cual el vapor se encuentra con la gota. Se comprobó que la fuerza entre el vapor y la gota depende linealmente de la diferencia de velocidad entre la gota y el gas circundante a la misma, como se espera en un modelo de fuerza de arrastre. Al reducir la longitud de la caja (o reducir la distancia entre gotas consecutivas, pensando en un canal infinito), disminuye la diferencia de velocidad entre las fases, y consecuentemente se ve incrementada la velocidad de la gota.

Capítulo 5

Cepillos poliméricos como válvulas en nanocanales

5.1 Sistema estudiado

A partir de los resultados obtenidos y de lo aprendido a lo largo del trabajo de esta tesis de doctorado, se propuso investigar como la rigidez de los polímeros pueden mejorar la eficiencia en dispositivos de nanofluídica. Controlar el flujo en condiciones de alto confinamiento es de gran interés para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas. Poder manejar líquido en la micro y nano escala permite implementar nuevos y mejores dispositivos a nivel industrial y biológico. Un campo en pleno crecimiento que se apoya sobre estos conocimientos, es el de suministro de medicamentos en la micro y nano escala (*drug delivery*). Uno de los objetivos es poder enviar pequeñas cantidades de fármacos a sitios específicamente localizados, de manera de aumentar la eficacia de los tratamientos.

En este capítulo se estudia el flujo de líquido simple en una nanoválvula, como está esquematizado en la figura 5.1. En este caso las paredes del nanocanal están suficientemente cerca para que las cadenas ancladas a paredes opuestas interactúen entre sí, obstruyendo el nanocanal. Al inducir un flujo suficientemente grande, las formaciones poliméricas que obstruyen el nanocanal se rompen, y el flujo de solvente aumenta notablemente. Como se estudió en el capítulo 4, la rigidez de las cadenas induce cambios sensibles en la morfología del cepillo, por lo que es natural pensar que la dureza de los polímeros pueda modificar el fenómeno de apertura y cierre en nano válvulas. A pesar de la cantidad de trabajos hechos alrededor de este sistema, no se había, hasta este trabajo, estudiado la influencia de la rigidez de los polímeros en la respuesta morfológica de los cepillos poliméricos y el efecto reológico en el solvente. También se estudió la respuesta del sistema en función de la cantidad de cadenas por unidad de área. Al variar la densidad de fijado ρ_g , se modifican los cúmulos que forman los polímeros y esto repercute en el proceso de apertura y cerrado del canal. Para completar el estudio de este sistema, se varió la afinidad entre el solvente y las cadenas poliméricas. Este análisis en función de la calidad del solvente sirve también para comparar nuestros resultados con la bibliografía existente y validarlos. Los resultados presentados en este capítulo fueron publicados y pueden encontrarse de manera resumida en la referencia [112].

5.2 Formaciones de estructuras en cepillos poliméricos semi-flexibles en un solvente pobre

A diferencia del resto del trabajo de tesis de doctorado, en este capítulo se utiliza una interacción atractiva entre monómeros para modelar la condición de un solvente pobre. Al entrar en contacto entre si, los polímeros forman estructuras estables, que dan lugar a una rica morfología. Las formaciones originadas son variadas y dependen de la distancia entre los polímeros, la longitud de contorno de los mismos, la temperatura y la rigidez de las cadenas, entre otros.

Antes de analizar el comportamiento de este cepillo en un nanocanal, se estudió un sistema con una sola pared y sin líquido, para observar a los polímeros de manera aislada. Se exploró el comportamiento

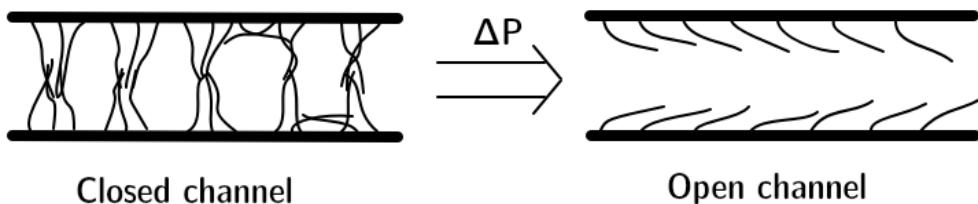


Figura 5.1: Esquema del nanocanal estudiado en este capítulo. Los polímeros anclados a paredes opuestas logran tocarse, formando obstrucciones en el seno del canal. Al inducir una diferencia de presión suficientemente grande entre los extremos del canal, las formaciones poliméricas se desarman, liberando el flujo de solvente.

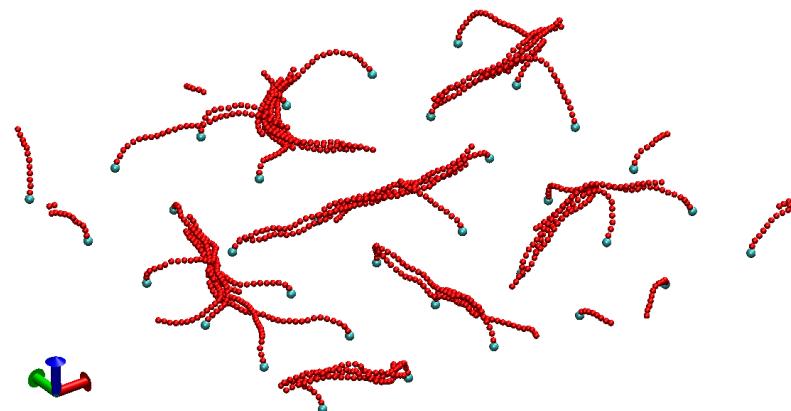


Figura 5.2: Sistema de estudio para explorar los distintos agregados que surgen de las interacciones atractivas entre polímeros anclados a una pared plana. Se observan algunas formaciones que se desarrollan en contacto con el sustrato ("hormigueros") y otras estructuras en forma de arco, que se elevan sobre la pared.

y los agregados formados por las cadenas, variando la densidad de fijado ρ_g y la rigidez de las cadenas l_p/l_c . El sistema de estudio en este apartado consiste en polímeros fijados a una pared lisa en un arreglo ordenado de sitios, que interactúan entre sí mediante un potencial tipo Lennard-Jones. A diferencia de los casos anteriores, este sistema tiene una sola pared a la cual se fijan los polímeros y no es un canal, como se aprecia en la figura 5.2. El objetivo de estas simulaciones es explorar las formaciones que se dan en un cepillo polimérico sin solvente explícito y cómo dependen de los parámetros relevantes del sistema. Se realizaron simulaciones de dinámica molecular en equilibrio, fijando la temperatura en $k_B T = 1\epsilon$ mediante el termostato de Langevin y sin partículas de solvente. Las dimensiones de la caja de simulación fueron $L_x = L_y = 90$, con condiciones periódicas de contorno en \hat{x} e \hat{y} . En $z = 40\sigma$ se impuso una pared lisa perfectamente reflectiva, equivalente a un potencial infinito. La constante de fricción se fijó en $\gamma = 0.1$ y se utilizó un paso temporal de $dt = 0.5 \cdot 10^{-2}$. La intensidad de la interacción entre monómeros se fijó en $\epsilon = 1$ y el radio de corte de la interacción $r_C = 2.24\sigma$, de manera de incluir el segmento atractivo del potencial. Se utilizaron cadenas largas, de $N = 32$ monómeros, que corresponde a una longitud de contorno alrededor de $l_c = 30\sigma$. Para adimensionalizar la densidad de fijado se puede multiplicar la misma por el cuadrado de la longitud de contorno de las cadenas, y obtener una magnitud que puede ser fácilmente comparable con otros sistemas $\rho_g l_c^2$. Se realizaron 25 simulaciones, con todas las combinaciones posibles de densidad de fijad $\rho_g l_c^2 = 2.5; 3.4; 8.5; 23; 93$ y los valores de rigidez $l_p/l_c = 0.01; 0.25; 1; 10; 30$. Se dejó relajar al sistema y luego se realizó una inspección visual de cada uno para determinar que clase de agregados formaron las cadenas.

De esta manera se obtuvo un diagrama con las distintas morfologías de las formaciones posibles en un cepillo polimérico en solvente pobre en función de dos parámetros relevantes del sistema: la densidad de fijado de cadenas $\rho_g l_c^2$ y la rigidez de los polímeros l_p/l_c . En la figura 5.3 se describen los distintos agregados que se forman en el sistema, según la rigidez y la cantidad de cadenas por

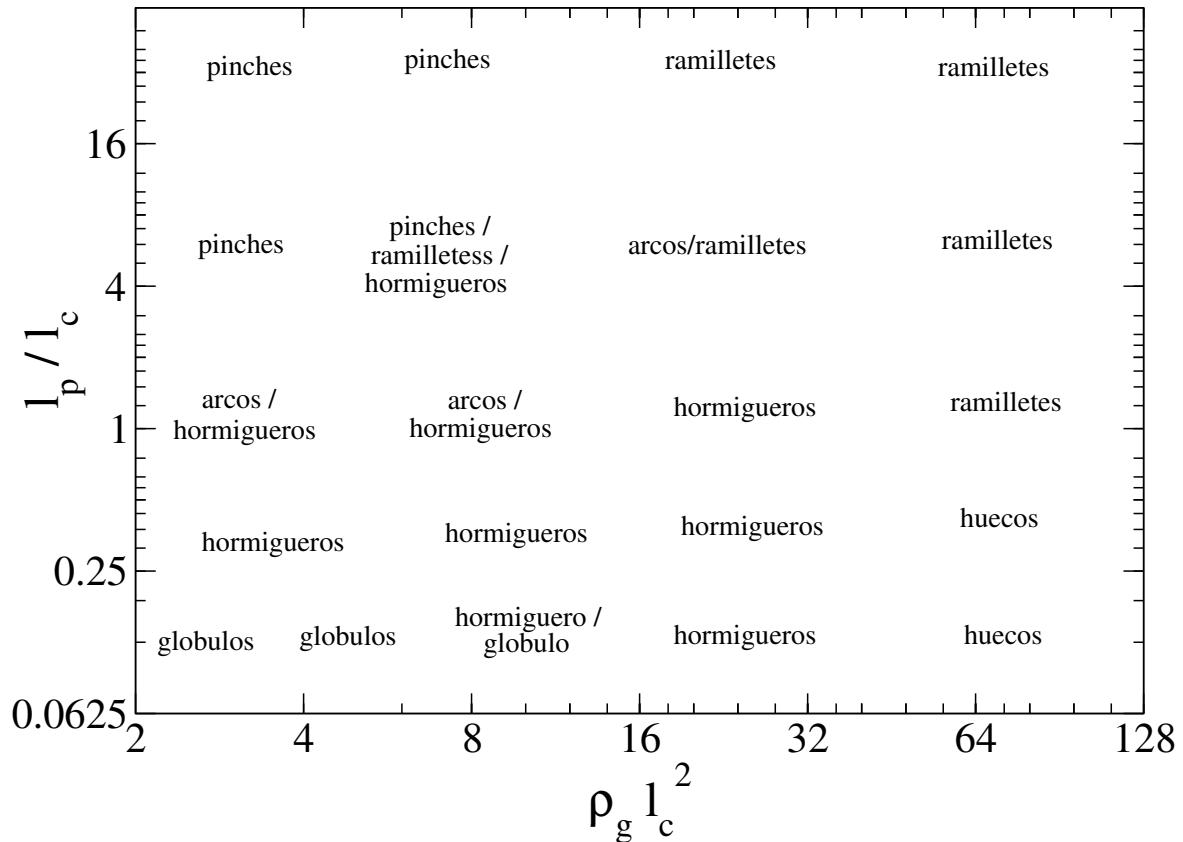


Figura 5.3: Diagrama de las formaciones poliméricas observadas en solvente pobre, en función de la rigidez de las cadenas (eje vertical) y de la densidad de fijado (eje horizontal).

unidad de área. Las formaciones descritas están representadas gráficamente en la figura 5.4, donde se aprecia la disposición geométrica de los polímeros con una vista lateral y otra superior. A bajas densidades de fijado y altos valores de rigidez, las cadenas están totalmente estiradas en la dirección perpendicular al sustrato y no entran en contacto entre si. Estas configuraciones en forma de pinches aislados pueden ser utilizadas para simular pilares en sistemas nanoscópicos. Al bajar la rigidez y a ρ_g bajo, las cadenas logran inclinarse en el sentido lateral y entrar en contacto con otras cadenas, formando "arcos" y "hormigueros". Denominamos "hormigueros" a los agregados formados por polímeros anclados a sitios vecinos que se configuran en contacto con el sustrato, sin crecer en la dirección perpendicular al mismo, como se aprecia en la figura 5.4. Vale aclarar que en estas simulaciones se utilizó un potencial de pared del tipo Lennard-Jones integrado, con un segmento atractivo, lo cual favorece la formación de agregados cerca del sustrato. Los "arcos" son estructuras que se dan del encuentro de cadenas que describen curvas de una circunferencia elevándose del sustrato, donde están fijados los monómeros terminales.

En el caso totalmente flexible y a baja densidad de fijado, los polímeros se doblan sobre sí mismos, maximizando la entropía configuracional y formando glóbulos aislados. Al aumentar la densidad de fijado y a valores altos de rigidez $l_p/l_c \geq 1$, comienzan a verse las formaciones en forma de ramillete (ver figura 5.4), donde varios polímeros entran en contacto y crecen verticalmente. Para altas densidades de fijado y polímeros flexibles se observa que los polímeros cubren toda la superficie sobre la cual están fijados, dejando pequeños huecos. Estos huecos y su dependencia del tamaño con la intensidad de la fuerza atractiva fueron estudiados por Lappala et al.[141] recientemente.

Cabe mencionar que en varias simulaciones coexisten dos o más de este tipo de formaciones. Para analizar si estas configuraciones con distintas formaciones poliméricas son estables, es necesario un estudio más profundo, dónde se mida y compare la energía libre de las distintas estructuras halladas para cada conjunto de parámetros. Con las técnicas utilizadas en este trabajo es difícil discernir en este caso entre un estado metaestable y un estado de equilibrio. Una línea de investigación a futuro

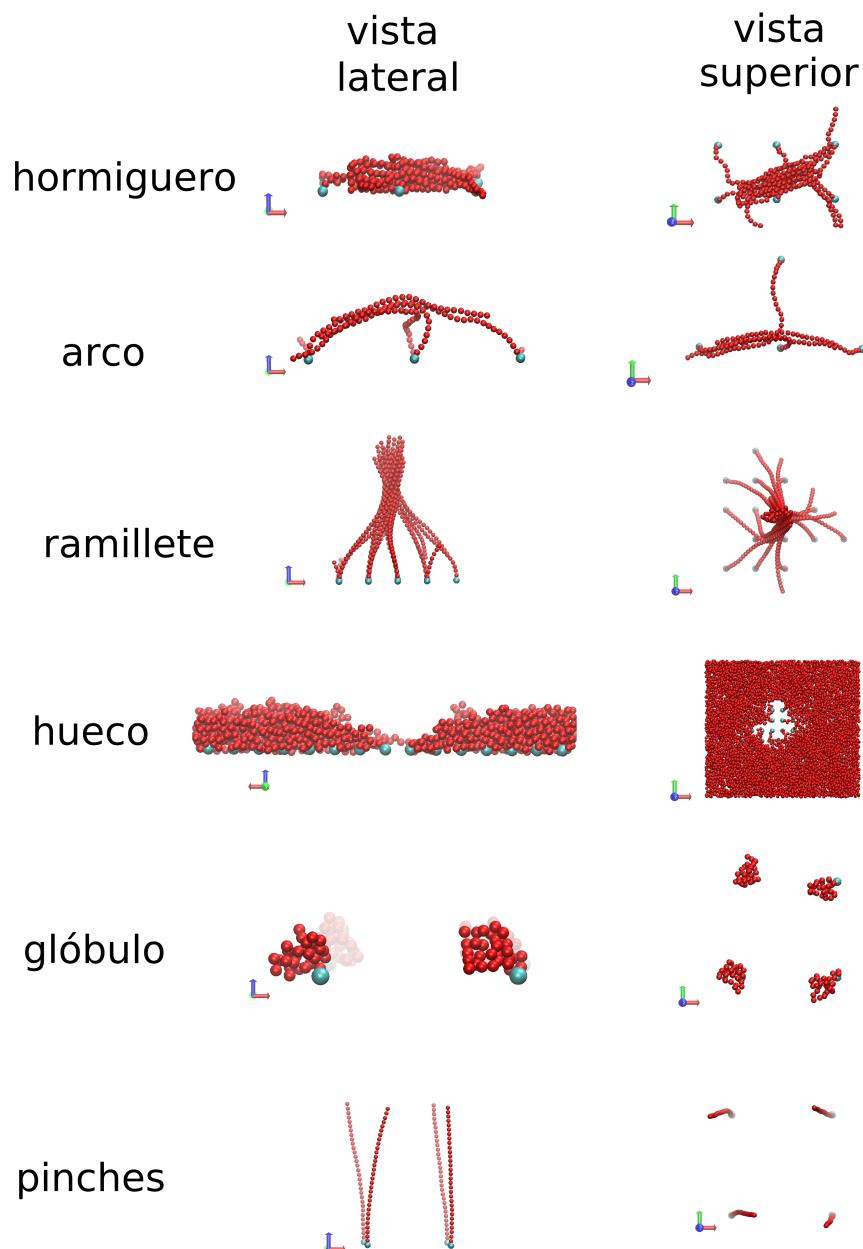


Figura 5.4: Se muestran las vistas laterales y superiores de las diferentes configuraciones de agregados poliméricos observados para los distintos valores de densidad de fijado y rigidez de las cadenas.

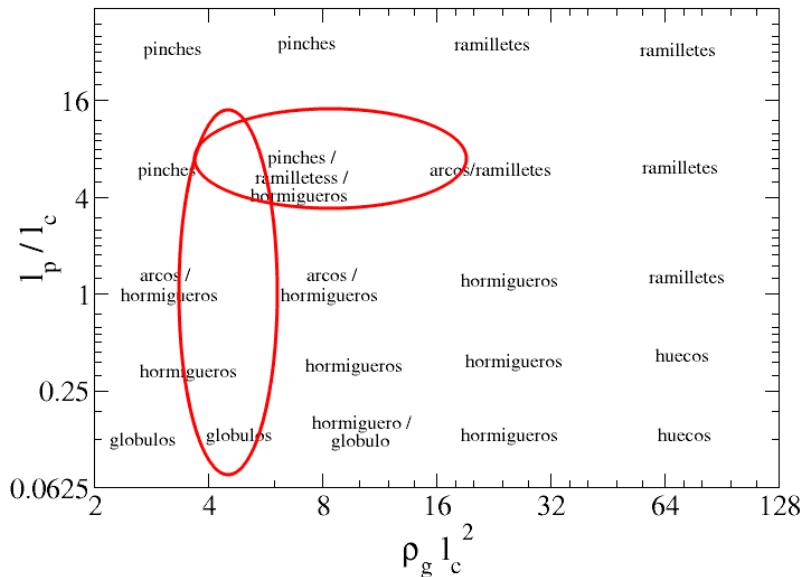


Figura 5.5: Las zonas delimitadas en rojo muestra el rango de valores en el espacio de parámetros que se decidió utilizar para estudiar el nanocanal revestido con cepillos poliméricos en solvente pobre (ver sección 5.3).

es analizar la estabilidad y el equilibrio de este tipo de sistemas e intentar dilucidar si existen fases separadas entre algunas de estas formaciones y cómo se dan las transiciones. También puede ser de interés estudiar cómo varían el ancho o la cantidad de cadenas de las formaciones en función de ρ_g y de l_p/l_c . Por ejemplo, para los ramilletes, se apreció una gran variabilidad en la cantidad de cadenas que forman parte de estos aglomerados en función de los parámetros explorados.

Sin embargo, el objetivo en este caso fue explorar el espacio de parámetros relevantes, e investigar las posibles configuraciones del cepillo polimérico, para luego utilizar lo aprendido para simular un nanocanal revestido por cepillos poliméricos en condiciones de solvente pobre. El rango de parámetros que hemos utilizado para el caso de nanocanales, y cuyos resultados serán presentados en la próxima sección, puede observarse en el diagrama 5.5, en elipses rojas. Las formaciones vistas en estas simulaciones son similares a las encontradas por Pham y Pattanayek [116], que estudiaron la formación de agregados poliméricos fijados a la pared en solvente pobre, variando la densidad de fijado ρ_g y de la longitud de las cadenas utilizando la técnica de simulación *bond fluctuation model*.

Si se tiene un nanocanal revestido con cepillos poliméricos en sus paredes internas, con un ancho de canal que permita el contacto entre cadenas fijadas a paredes opuestas, entonces se verán nuevos aglomerados debido a la presencia de polímeros en la segunda pared confinante. De particular interés es el encuentro de los denominados "ramilletes" anclados a paredes opuestas. Estos nuevos aglomerados forman estructuras estables a lo ancho del canal (ver figura 5.6), que obstruyen el transporte de líquido a través del mismo. A continuación se estudiará como influyen estas configuraciones poliméricas en la reología de nanocanales.

5.3 Detalles del sistema estudiado

El sistema estudiado puede observarse en la figura 5.6. La muestra consiste en un canal plano, con paredes rígidas en $z = 0$ y $z = 18\sigma$, y polímeros anclados al sustrato, formando un cepillo. Partículas sueltas que interactúan mediante el potencial tipo Lennard-Jones (ver ecuación 2.6) llenan el seno del canal, formando un líquido. Las paredes lisas interactúan con el potencial descrito en la ecuación 2.20 con el resto de las partículas en la caja de simulación.

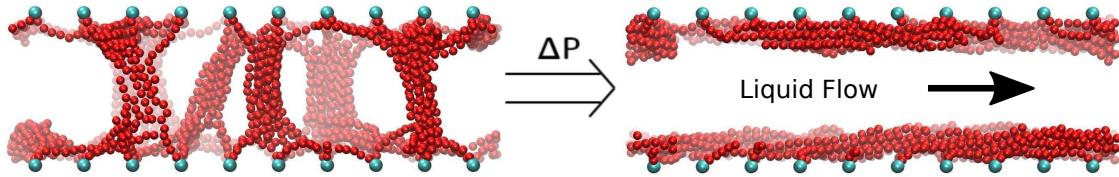


Figura 5.6: En la figura se muestra un esquema del sistema estudiado en equilibrio (izquierda) y luego al aplicarle un gradiente de presión (derecha). Se aprecia el sistema estudiado mediante el software VMD[142], que permite visualizar las simulaciones numéricas. En rojo se presentan los polímeros y en verde los monómeros terminales anclados al sustrato. Las partículas de fluido no se muestran para una mejor visualización de la morfología de los polímeros.

La conectividad de las cadenas se impuso mediante el potencial FENE, dado por la ecuación 2.7. Se utilizaron cadenas de $N = 16$ monómeros, que según el modelo utilizado, da una distancia de equilibrio para los segmentos de $a = 0.97\sigma$ y una longitud de contorno de las cadenas de $l_c \simeq 15\sigma$. Dado que la distancia entre las paredes es menor a el doble de la longitud de contorno de los polímeros ($L_z < 2l_c$), estos entrarán en contacto en el interior del canal. En condiciones de solvente pobre, los polímeros anclados a paredes opuestas podrán unirse, formando estructuras y ocupando el seno del sistema. La calidad del solvente fue regulada por el parámetro $\varepsilon^{(lc)}$ (ver ecuación 2.6), mientras que la intensidad de la interacción entre partículas del solvente se mantuvo constante $\varepsilon^{(ll)} = 1$, al igual que para las interacciones monómero-monómero $\varepsilon^{(cc)} = 1$. El radio de interacción entre todas las partículas fue fijado en $r_C = 2.24\sigma$, excepto en el caso de buen solvente ideal, en el cual la interacción entre monómeros fue puramente repulsiva, fijando $r_C = 1.12\sigma$.

La temperatura se mantuvo constante $k_B T = 0.8\varepsilon$, como a lo largo de todo el trabajo de doctorado. Se utilizó el termostato DPD con una constante de fricción de $\gamma = 0.5$. El canal fue llenado con partículas, hasta alcanzar la densidad de equilibrio en estas condiciones termodinámicas $\rho_l = 0.67\sigma^{-3}$. Usualmente el numero de partículas de solvente fue de alrededor de $N_{liq} = 9000$. Para relajar el sistema se realizaron 10^7 pasos, con un intervalo temporal $dt = 2 \cdot 10^{-3}\tau$ hasta que este alcanzó claramente el equilibrio. Para las simulaciones fuera del equilibrio, el paso temporal fue de $dt = 2 \cdot 10^{-4}\tau$, para mantener la temperatura constante en toda la muestra.

Se aplicó una fuerza externa constante \mathbf{F}_{ext} sobre todas las partículas del sistema para inducir un flujo y estudiarlo fuera de equilibrio. La fuerza se impuso en la dirección \hat{x} y con una intensidad constante en el intervalo $0 \leq |\mathbf{F}_{ext}| \leq 0.02\varepsilon/\sigma$. Esto equivale a tener un gradiente de presión $\Delta P/L_x$ en la dirección \hat{x} del canal con el valor

$$F_{ext}\rho_l = \Delta P/L_x \quad (5.1)$$

La densidad de cadenas por unidad de área ρ_g fue variada entre $0.02\sigma^{-2} \leq \rho_g \leq 0.06\sigma^{-2}$ y los sitios de fijado fueron elegidos para formar una red cuadrada, con parámetro de red $a_l = 1/\sqrt{\rho_g}$. Se eligió una distribución ordenada en lugar de una aleatoria, como se hizo en otros trabajos[30, 111, 84], para evitar inhomogeneidades que pudieran introducir efectos espurios que no se verían en un sistema real de mayor tamaño. De todas maneras, se realizaron también simulaciones con una distribución de sitios de fijado al azar, para comparar la respuesta del sistema, obteniendo comportamientos cualitativamente similares. Los detalles se dan en la siguiente sección.

Los lados de la caja de simulación fueron alrededor de $L_x = 49\sigma$ y $L_y = 28\sigma$ y se ajustaron ligeramente para utilizar condiciones periódicas de contorno con una red ordenada de sitios de fijado de polímeros. Es decir, que para mantener una muestra uniforme con condiciones periódicas de contorno, es necesario que la longitud de la caja en las direcciones \hat{x} y \hat{y} sea un número entero de veces el parámetro de red de los sitios de interacción a_l .

5.4 Resultados

En la figura 5.7 se aprecian los perfiles de densidad de los monómeros (en negro) y del solvente (en rojo) para a) el sistema en equilibrio y b) en condiciones de flujo en función de la coordenada

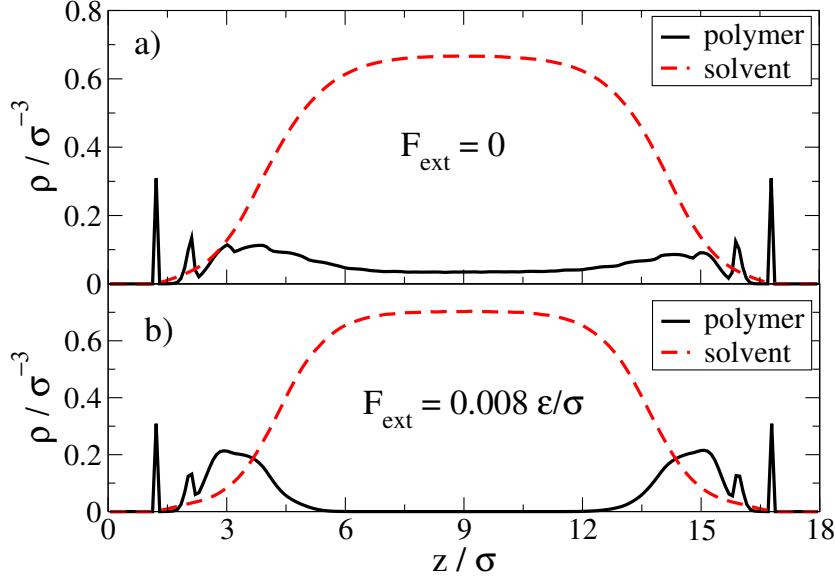


Figura 5.7: Perfiles de densidad del solvente líquido (lineas punteadas rojas) y de los monómeros (lineas llenas negras) en función de la coordenada perpendicular al sustrato (z). En la figura superior a), se aprecian los perfiles de densidad del sistema en equilibrio, sin fuerzas externas, mientras que en b), el sistema se encuentra fuera de equilibrio, en estado estacionario, con una fuerza externa $F_{ext} = 0.008\varepsilon/\sigma$.

perpendicular al sustrato z . La densidad fue integrada y promediada en las direcciones paralelas al sustrato, aprovechando la simetría de traslación en estas direcciones. En equilibrio se observa la presencia de monómeros cerca del centro del canal ($z = 9\sigma$), mientras que en condiciones de flujo, la densidad de monómeros en el centro del canal desaparece y la misma aumenta cerca de las paredes. De estas figuras se puede deducir que, pasado cierto umbral de fuerza externa, los polímeros se retraen hacia las paredes del canal, dejando libre el centro del mismo. La densidad de fijado de esta muestra es de $\rho_g = 0.03\sigma^{-2}$, la rigidez de las cadenas corresponde a $l_p/l_c = 1$ y una baja afinidad entre solvente y polímeros $\varepsilon^{(lc)} = 1/3\varepsilon$.

Para comprender la influencia de los cambios morfológicos del cepillo en el flujo, se midió el caudal Q en función de la fuerza constante externa F_{ext} impuesta sobre todas las partículas del sistema. El caudal Q se refiere a la cantidad de partículas que atraviesa un plano dado por la ecuación $x = cte$ por unidad de tiempo y se calcula de la siguiente manera:

$$\tilde{Q} = \iint \rho_s(y, z) v_x(y, z) dy dz, \quad (5.2)$$

donde $v_x(y, z)$ es la componente \hat{x} de la velocidad del solvente y ρ_s es la cantidad de partículas solvente por unidad de volumen. Para obtener un valor más preciso, se puede tomar el promedio a lo largo del canal en la dirección \hat{x} , ya que por continuidad, el caudal es el mismo a lo largo del mismo.

$$Q = \frac{1}{L_x} \int \tilde{Q}(x) dx = \frac{1}{L_x} \iiint \rho_s(x, y, z) v_x(x, y, z) dx dy dz \quad (5.3)$$

Esta cantidad se puede relacionar con la velocidad media del solvente en la dirección del flujo,

$$\langle v \rangle \equiv \frac{\int \rho_s(x, y, z) v_x(x, y, z) dy dz}{\int \rho_s(x, y, z) dx dy dz} \quad (5.4)$$

El denominador de esta ecuación es simplemente la cantidad total de partículas de solvente N_s , y el numerador es QL_x , según la ecuación 5.3. De esta manera, la relación entre el caudal y la velocidad media es una constante de proporcionalidad:

$$\langle v \rangle = \frac{L_x}{N_s} Q \quad (5.5)$$

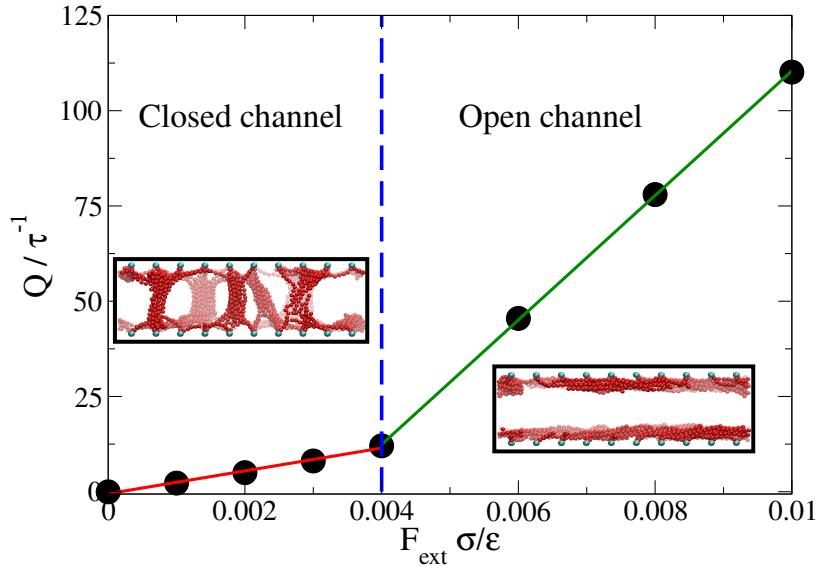


Figura 5.8: Caudal del solvente a través del canal en función de la fuerza externa. La línea punteada azul divide dos regímenes: a la izquierda el canal obstruido y a su derecha, el canal liberado. Las líneas roja y verde son ajustes lineales para cada régimen (canal abierto / canal cerrado). En los recuadros se observa un corte lateral del sistema para el canal cerrado (izquierda) y para el canal abierto (derecha).

En la figura 5.8, se observa la respuesta del sistema en función de F_{ext} . Se aprecian dos regímenes distintos, separados por un valor de fuerza externa $F^* = 0.004\epsilon/\sigma$. Para valores $F_{ext} < F^*$, el caudal crece lentamente con el gradiente de presión y a partir de $F_{ext} > F^*$, el caudal crece a un ritmo mucho mayor con la fuerza externa. Para entender este cambio de comportamiento, conviene observar los recuadros de la figura 5.8, que presentan una vista lateral del canal, en cada uno de los regímenes. Para flujos pequeños se aprecia que las cadenas fijadas a paredes opuestas del canal se encuentran en la mitad de la muestra, formando estructuras. La presencia de estas estructuras dificultan el flujo del solvente a través del nanocanal. Al imponer una fuerza externa mayor al umbral $F_{ext} > F^*$, las estructuras se rompen y el centro del canal queda liberado, amplificando rápidamente el caudal. En el recuadro de la derecha de la figura 5.8 se aprecia que para $F_{ext} > F^*$ las cadenas se inclinan en la dirección del flujo y hacia la pared, desobstruyendo el canal.

Para analizar el comportamiento del sistema y evitar efectos espurios provenientes de inhomogeneidades, se eligió utilizar sitios de fijado ordenados en una red cuadrada para los polímeros. En la figura 5.9 se grafica el caudal en función de la fuerza para una distribución ordenada de sitios de fijado (en negro) y para una distribución desordenada (en rojo). Se aprecia un comportamiento cualitativamente igual, con una quiebre en la curva, que divide el régimen de canal cerrado con el de canal abierto. Es esperable que haya diferencias menores en la respuesta de los dos sistemas, ya que para muestras pequeñas la distribución de los sitios de fijado puede modificar las formaciones de las estructuras poliméricas. Sin embargo, cabe destacar que el umbral de fuerza para el cual las formaciones se rompen y el canal se abre, es el mismo en ambos casos. Esto indica que los resultados hallados en este capítulo se sostienen también para cepillos poliméricos fijados de manera desordenada o para sitios de fijado ordenados con otra geometría.

Una magnitud conveniente para analizar estos sistemas, en los cuales hay un cambio en el caudal, es la permeabilidad κ (*permeability*). La permeabilidad es una magnitud adimensional que se define como el cociente entre el caudal con el canal abierto Q sobre el caudal con el canal cerrado Q_0 , $\kappa \equiv Q/Q_0$. Para el canal cerrado los valores de fuerza externa son pequeños ($F_{ext} < F^*$), y el caudal se approxima bien por una relación lineal con la fuerza externa, como se aprecia en la figura 5.8. Tomando este ajuste lineal de Q_0 en función de F_{ext} , se puede calcular la permeabilidad del canal para el régimen

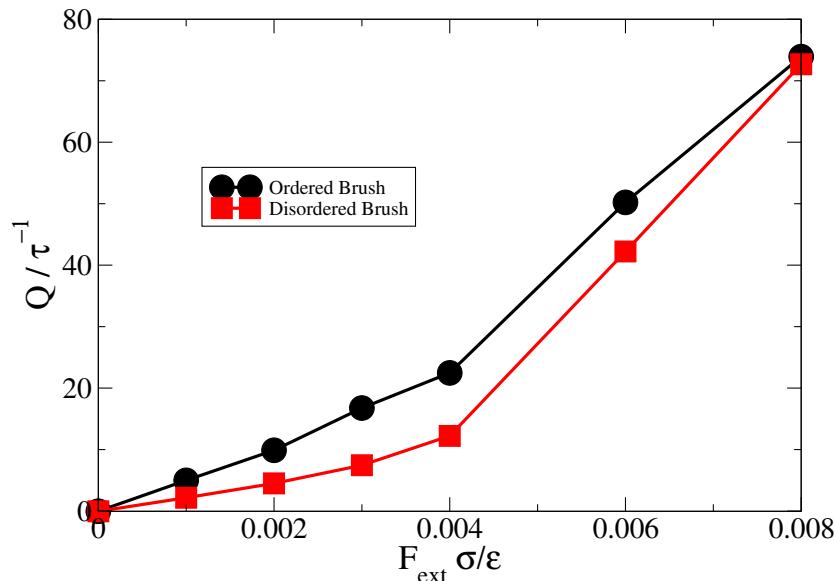


Figura 5.9: Caudal de solvente en función de la fuerza externa impuesta para sitios de fijado de polímeros ordenados (en negro) y desordenados (en rojo). Si bien las curvas no se solapan exactamente, se aprecia el mismo cambio de comportamiento y los regímenes abierto/cerrado del canal.

abierto ($F_{ext} > F^*$). En caso de no haber un cambio en el flujo, κ exhibirá un comportamiento plano para todos los valores de F_{ext} , en cambio, si existe un cambio brusco en el caudal para cierto valor de fuerza externa F^* , κ será constante hasta $F_{ext} = F^*$ y luego crecerá rápidamente.

5.4.1 Influencia de la rigidez de las cadenas

Primero se estudió como la rigidez de las cadenas afecta el proceso de apertura del canal. En este caso se mantuvieron constantes la afinidad química entre el cepillo y el líquido $\varepsilon^{(lc)} = 1/3\varepsilon$ y la cantidad de cadenas fijadas por unidad de área $\rho_g = 0.02\sigma^{-2}$. Se tomaron 7 valores distintos de constantes de flexión $k_f = 0; 3.5\varepsilon; 8.1\varepsilon; 12.4\varepsilon; 18.53\varepsilon; 34.75\varepsilon; 116\varepsilon$ para estudiar un amplio rango de valores de rigidez. El valor físicamente relevante para evaluar la rigidez de los polímeros es la longitud de persistencia l_p , que cuantifica la distancia a la cual las cadenas pierden la correlación orientacional. Se realizaron simulaciones auxiliares con polímeros aislados, en las mismas condiciones termodinámicas, con la sola finalidad determinar el valor de l_p , según la ecuación 2.17. Los valores obtenidos para el cociente fueron $l_p/l_c = 0.1; 0.3; 0.7; 1; 1.6; 3; 10$.

En la figura 5.10 se presenta el caudal Q en función de la fuerza externa F_{ext} , para 7 valores de rigidez distintos. Cabe remarcar que los sistemas son idénticos, excepto por la rigidez de las cadenas. Todas las simulaciones se dejaron relajar al equilibrio y luego se les impuso la fuerza externa constante, hasta llegar al estado estacionario. Se observa que en el caso de cadenas totalmente flexibles $l_p/l_c = 0$, el caudal crece linealmente con F_{ext} . Esta curva sugiere que, para este caso, no existe una transición abierto/cerrado del canal. Las cadenas permanecen en un estado de "glóbulo", maximizando así su entropía configuracional, y no llegan a hacer contacto con los polímeros anclados a la pared opuesta. Para este caso de cadenas totalmente flexibles, el canal nunca está en un estado cerrado, ya que no hay formaciones de polímeros en el medio del canal. Al aumentar la rigidez, se comienza a apreciar un quiebre en la curva del caudal que corresponde al paso del régimen de bajo caudal al de alto caudal. El potencial de flexión obliga a las cadenas a estirarse en la dirección perpendicular a las paredes, venciendo la fuerza entrópica y logrando contactar a los polímeros fijados al sustrato opuesto para formar estructuras estables. Estas formaciones se rompen para algún valor de fuerza externa F^* y el canal se abre, amplificando notablemente el caudal. Para valores más altos de la constante de flexión $l_p/l_c \geq 3$, se aprecia nuevamente una respuesta plana del caudal en función del gradiente de presión. En este caso, las estructuras poliméricas que obstruyen el flujo a través del canal son más difíciles de romper, y en el rango de fuerzas estudiado, el canal no llega a abrirse completamente.

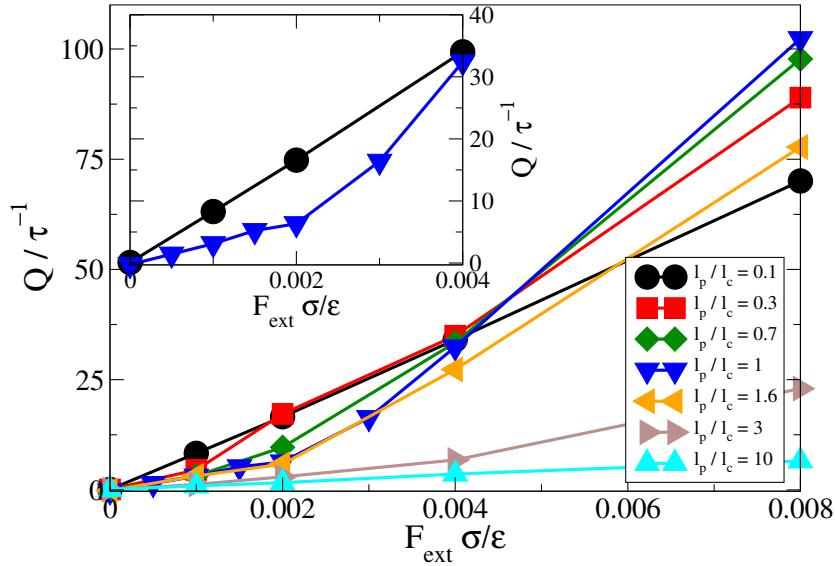


Figura 5.10: Caudal de líquido en función de la fuerza externa, para diferentes valores de rigidez de las cadenas. Para valores muy bajos $l_p/l_c \ll 1$ y valores altos $l_p/l_c \gg 1$ de dureza, se aprecia una respuesta lineal de Q para todo el rango de F_{ext} explorados. En cambio para valores intermedios de rigidez (l_p/l_c) se ve una rápida subida del caudal a partir de algún valor de F_{ext} . En el recuadro se observa la misma curva, para los casos de polímeros totalmente flexibles ($l_p/l_c = 0$ en negro) y semi-flexibles ($l_p/l_c = 1$ en azul), para mostrar la diferencia de comportamiento entre ambos. Las líneas son guías para el ojo.

De la figura 5.10 se desprende que para valores bajos $l_p/l_c \ll 1$ y valores altos $l_p/l_c \gg 1$ de rigidez, la respuesta del sistema es plana y no se observan estados de flujo distinguibles. Para valores intermedios de rigidez ($0 < l_p/l_c < 10$) existe un cambio notable en la dependencia del caudal con la fuerza externa. Es de gran interés encontrar el valor de longitud de persistencia que maximiza este cambio de comportamiento de flujo. En la figura 5.11 se grafica el caudal en función del parámetro de rigidez l_p/l_c de las cadenas. Para mejorar la visualización, el valor del caudal está normalizado de manera tal de que sea 1 para el caso de las cadenas totalmente flexibles. Se presentan los resultados para una fuerza que en ningún caso logra abrir el canal (curva roja) y para una fuerza que logra romper las formaciones poliméricas y despejar el canal (curva negra). Mientras el canal permanece cerrado (curva roja), el caudal disminuye con la rigidez de la cadenas. Esto se debe a que al aumentar la dureza de los polímeros, estos se estiran hacia el centro de canal, incrementando así la población de monómeros en el centro del canal y obstruyendo el flujo de solvente. En condiciones de canal abierto (curva negra), el comportamiento es distinto y se aprecia un valor máximo de caudal. En este caso, el caudal crece con la rigidez en el intervalo $l_p/l_c \leq 1$ y para el intervalo $l_p/l_c \geq 1$ el caudal decrece rápidamente con la dureza de las cadenas. La merma del caudal con la creciente rigidez de las cadenas, para el intervalo $l_p/l_c \geq 1$ fue también observada por Deng et al. por simulaciones de dinámica molecular[27]. Es interesante notar que el caudal alcanza un máximo cuando la longitud de persistencia de las cadenas es igual a la longitud de contorno de las mismas, en condiciones de canal abierto.

Para observar este fenómeno de manera experimental es necesario usar polímeros muy rígidos, dado que la longitud de persistencia de un polímero es del orden de 1nm . Una posibilidad es utilizar cadenas cortas de ADN ($l_c \sim 80\text{nm}$ y $l_p \sim 40\text{nm}$) [143] en un canal estrecho ($L_z \sim 100\text{nm}$), y densidades de fijado bajas ($\rho_g \sim 0.003\text{ nm}^{-2}$). Si se utiliza una diferencia de potencial para inducir el flujo (flujo electrocinético), es posible achicar el ancho de canal a $L_z \sim 50\text{nm}$ [144], donde los efectos de la semiflexibilidad de la cadena sobre el caudal son máximos para $l_p \sim l_c \sim 40\text{nm}$. Otra posibilidad es utilizar polielectrolitos de ADN monocatenario, cuyo grosor/dureza puede variarse con la fuerza iónica [145]. Estas cadenas también pueden ser hibridizadas con cadenas complementarias, logrando una gran variación en la longitud de persistencia [146, 147].

Para comprender cómo la rigidez de los polímeros modifica el flujo dentro del canal, es conveniente analizar la morfología del cepillo y los grados de libertad moleculares. En la figura 5.12 se observan la

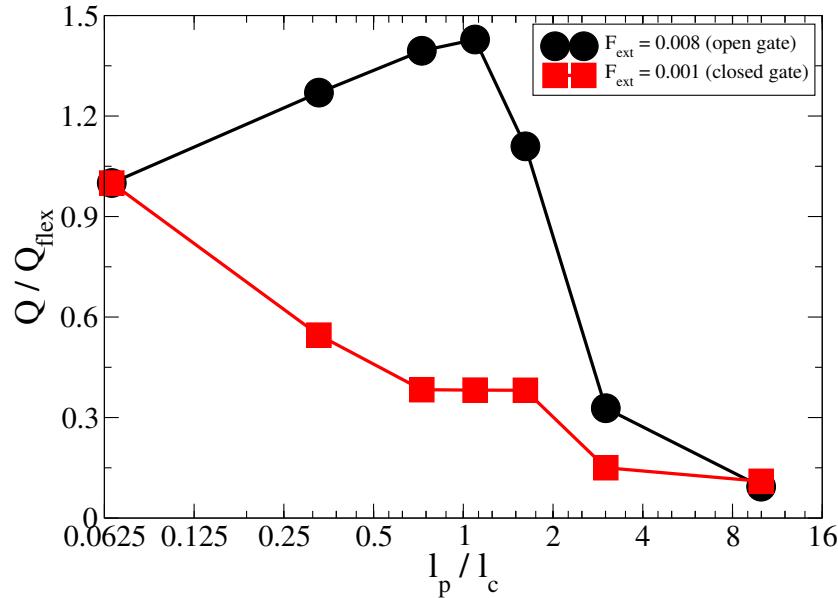


Figura 5.11: Caudal en función del parámetro de rigidez de las cadenas, para el canal abierto (curva negra) y el canal cerrado (curva roja). El caudal está normalizado para una mejor visualización de ambos casos. Se aprecia en el caso del canal abierto, el caudal alcanza un máximo para $l_p/l_c = 1$.

inclinación media de las cadenas θ en la dirección del flujo y la componente vertical del vector \mathbf{R}_{end} en función de la rigidez de los polímeros para el canal abierto ($F_{ext} = 0.008\varepsilon/\sigma$). La altura media de los polímeros (curva roja) permanece constante para $l_p/l_c \leq 1.6$ y luego crece rápidamente con la rigidez. Mientras el canal permanece abierto $l_p/l_c \leq 1.6$, la altura media del cepillo no varía significativamente con la rigidez de las cadenas. La altura media del cepillo sí cambia notablemente al cerrarse el canal ($l_p/l_c > 1.6$), cuando algunos polímeros logran cruzar la mitad del canal. Es interesante observar que en el intervalo $l_p/l_c \leq 1.6$, la altura de los polímeros permanece constante, pero se aprecia un notable crecimiento del caudal (ver figura 5.11). Esto implica que las variaciones del caudal no están dadas solamente por la variación en el ancho efectivo del canal.

La variable que muestra un comportamiento similar al caudal en el rango de longitudes de persistencia estudiados, es la inclinación de las cadenas en la dirección del flujo. El ángulo está medido desde la vertical, es decir que $\theta = 0^\circ$ corresponde al polímero perpendicular al sustrato, y $\theta = 90^\circ$ corresponde al polímero inclinado paralelo a la dirección del caudal. El ángulo de inclinación se midió tomando en cuenta solamente la diferencia entre la posición de los monómeros terminales y los monómeros fijados a la pared. El ángulo queda definido por la ecuación $\tan \theta = R_x/R_z$, donde R_x y R_z son las componentes del vector \mathbf{R}_{end} .

Se puede apreciar que θ tiene una alta correlación con el caudal para todo el rango de valores de rigidez explorado. Esta relación entre la inclinación de las cadenas y el caudal fue observada anteriormente por Qiao y He [148] en el contexto de flujo electroosmótico para cepillos poliméricos totalmente flexibles. El comportamiento no monótono de la inclinación en función de la dureza de los polímeros es muy interesante. Las cadenas totalmente flexibles permanecen en un régimen de glóbulo, dobladas sobre si mismas para maximizar su entropía configuracional, resistiéndose a la inclinación en la dirección del flujo, como se observa en el recuadro izquierdo de la figura 5.12. Al aumentar la constante de flexión, aumenta la persistencia orientacional a lo largo de las cadenas y estas logran estirarse coherentemente en una dirección, maximizando el ángulo de inclinación. Si la distancia entre sitios de fijado es menor a la longitud de contorno de los polímeros, estos entran en contacto, formando hileras ordenadas en la dirección del flujo, como se observa en el recuadro superior de la figura 5.12. Este ordenamiento es menos eficiente para quitarle momento al líquido, comparado con la configuración globular correspondiente a los polímeros totalmente flexibles, y por lo tanto, la velocidad del líquido en este caso es mayor. Al aumentar la rigidez de las cadenas más allá de $l_p/l_c > 1$, estas comienzan a orientarse de manera perpendicular al sustrato, estirándose hacia el centro del canal y obstruyendo el

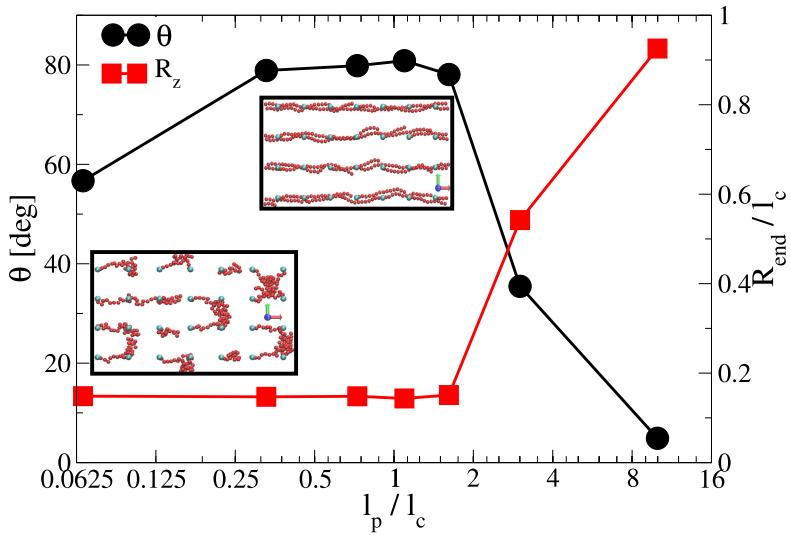


Figura 5.12: Se grafica el ángulo de inclinación de las cadenas en la dirección del flujo (curva negra) y la altura media del cepillo en función de la rigidez de las cadenas (curva roja), para una fuerza externa constante de $F_{ext} = 0.008\varepsilon/\sigma$, que corresponde al canal abierto. Los recuadros corresponden vistas del cepillo polimérico desde arriba, para los casos de cadena totalmente flexible ($l_p/l_c = 0.1$, recuadro inferior) y para $l_p/l_c = 1$ (recuadro superior). La disposición de las cadenas modifica la fricción sobre el fluido y afecta directamente a la cantidad de solvente que atraviesa el canal por unidad de tiempo.

flujo del solvente.

La distribución de las cadenas en el canal modifica sustancialmente el comportamiento reológico del sistema. Para tener una imagen más acabada de la morfología del cepillo, se calculó la función de distribución de pares $g(r)$ de los monómeros en condición de equilibrio. En la figura 5.13 se presenta la función de distribución de pares bidimensional de monómeros a mitad de altura $z = L_z/2$ para distintos valores de rigidez de las cadenas.

La función $g(r)$ bidimensional se calcula contando la cantidad media de monómeros vecinos a una distancia comprendida en el intervalo $(r, r + dr)$, y a una altura en el intervalo $L_z/2 - 0.25\sigma < z < L_z/2 + 0.25\sigma$ y luego dividiendo este valor por el área de la corona. Al estar usando condiciones periódicas de contorno, hay que ser cauteloso en el cálculo, para no contar dos veces la misma partícula. Esto se puede lograr limitando el dominio de la función $g(r)$ entre $0 < r < 1/2\min(L_x, L_y)$. Para adimensionalizar la $g(r)$, se dividió esta cantidad por la densidad de fijado de las cadenas, que fue la misma en todos los sistemas: $\rho_g = 0.02\sigma^{-2}$.

Para cadenas totalmente flexibles ($l_p/l_c = 0.1$), no hay presencia de monómeros a mitad de altura del canal, y por lo tanto no hay formación de estructuras poliméricas. Al aumentar la rigidez de las cadenas, la cantidad de formaciones crece (ver recuadro de la figura 5.13), pero el ancho de las mismas no cambia significativamente en el rango $l_p/l_c \leq 1.6$. Para $l_p/l_c = 3$, la función de distribución de pares presenta un pico marcado cerca de $r = 2\sigma$, que corresponde a la presencia de segundos vecinos en las estructuras poliméricas. Estas formaciones están compuestas por una cantidad mayor de monómeros, y son más difíciles de romper que las formaciones observadas para $l_p/l_c \leq 1.6$. En la figura 5.11 se aprecia que para $l_p/l_c \geq 3$ el caudal decrece rápidamente, ya que la fuerza externa no es suficiente para romper los enlaces de los polímeros en el centro de canal y pasar hacia un estado abierto.

Otro aspecto que cabe mencionar de la figura 5.11 es que para el límite de varillas rígidas $l_p/l_c = 10$, la función $g(r)$ carece de picos secundarios marcados. El primer pico en $r \approx 1\sigma$ corresponde al primer vecino y está bien marcado, pero para distancias mayores, la función de correlación de pares decrece sin máximos marcados. Esto es un indicio de que en este caso la fuerza de flexión es tan alta, que

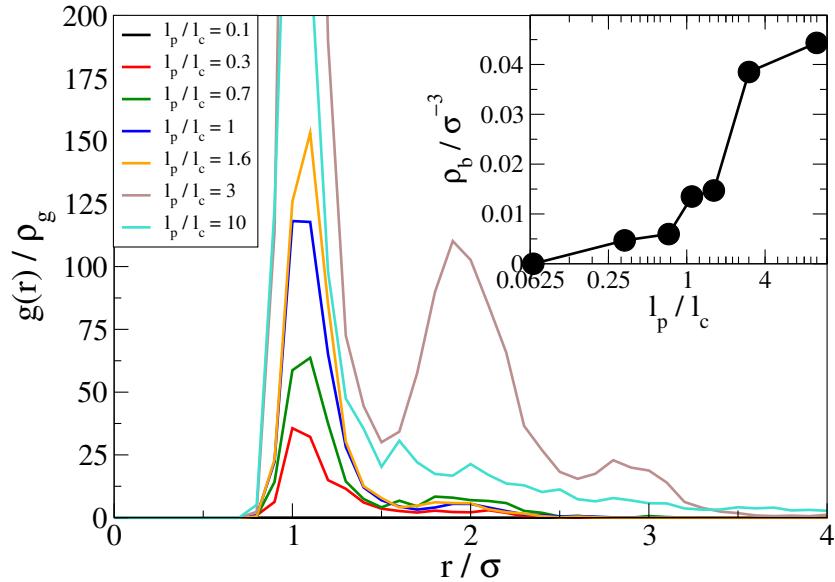


Figura 5.13: Se grafica la distribución bidimensional de pares de los monómeros en condiciones de equilibrio, para distintos valores de l_p/l_c . En el recuadro se muestra la densidad de monómeros en el centro del canal en función de la rigidez de las cadenas. Se observa como la cantidad de cadenas que alcanzan la mitad del canal crece monótonamente con la dureza de los polímeros.

no permite que las cadenas se doblen para formar estructuras estables de muchas cadenas. De la inspección visual de las simulaciones se puede observar que la mayoría de las formaciones, en este caso, se componen de dos cadenas ancladas a paredes opuestas. Si bien se dan momentáneamente formaciones con más de 2 cadenas, la rigidez y el potencial que obliga a las cadenas a orientarse perpendicular a las paredes, impide que estas sean estables.

En el recuadro de la figura 5.11 se muestra la densidad monomérica promedio en el centro del canal (ρ_b) para los sistemas en equilibrio en función de la dureza de los polímeros. En este recuadro se observa cómo la cantidad de monómeros crece monotonamente con la rigidez de las cadenas. Como se mencionó anteriormente, las cadenas totalmente flexibles no alcanzan el seno del canal y no hay formaciones que obstruyan el flujo del solvente. A medida que aumenta la rigidez, las cadenas ancladas a paredes opuestas se encuentran y forman las estructuras que dificultan el flujo. Para $l_p/l_c \geq 3$ se observa un salto en la población de monómeros en el centro del canal. Para este valor, la longitud de persistencia supera ampliamente a la longitud de contorno y las cadenas se estiran en la dirección perpendicular al sustrato.

5.4.2 Efecto de la densidad de fijado de cadenas

Hasta ahora se exploró el comportamiento del sistema variando solamente la longitud de persistencia de las cadenas, dejando la densidad de fijado constante en $\rho_g = 0.02\sigma^{-2}$. En esta sección se analiza la respuesta del sistema estudiado en función de la cantidad de cadenas por unidad de área ρ_g . La rigidez de las cadenas para este estudio se dejó fija en $l_p/l_c = 1$, que corresponde al valor que maximiza el caudal mientras el canal permanece abierto. Se utilizaron cinco valores de densidad de fijado $\rho_g = 0.02\sigma^{-2}; 0.03\sigma^{-2}; 0.04\sigma^{-2}; 0.05\sigma^{-2}; 0.11\sigma^{-2}$. Para el valor más grande de $\rho_g = 0.11\sigma^{-2}$ no se observó un transición de canal cerrado a canal abierto, por lo cual se excluyó del análisis.

En la figura 5.14a) se muestra la permitividad del canal κ en función de la fuerza externa, para distintos valores de densidad de fijado ρ_g . Las curvas presentan un comportamiento similar en todos los casos: para fuerzas externas bajas la permitividad permanece constante y a partir de algún valor umbral $F_{ext} = F^*$, κ aumenta súbitamente. El salto en la permitividad describe un crecimiento del caudal por encima del valor esperado para un comportamiento lineal y corresponde a la apertura del canal. A medida que aumenta la cantidad de cadenas por unidad de área ρ_g , la fuerza necesaria para romper las formaciones poliméricas incrementa.

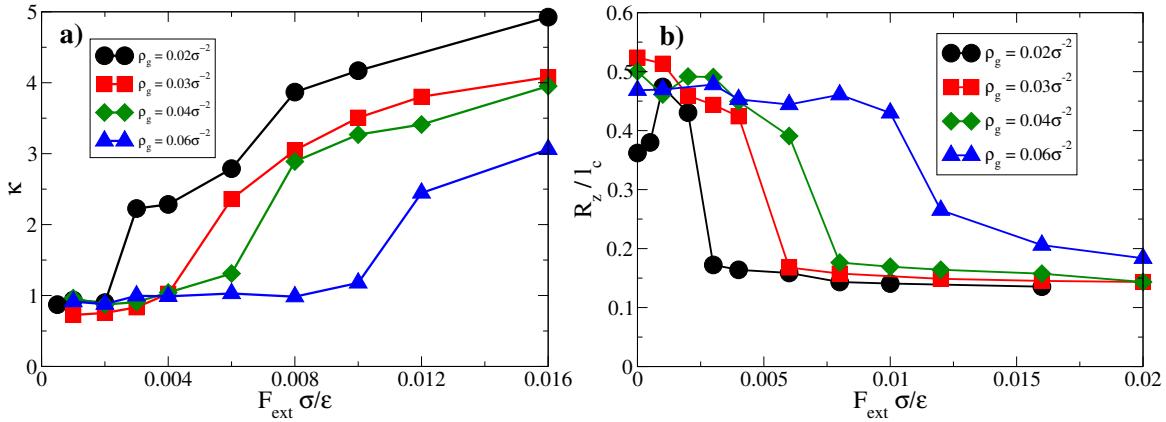


Figura 5.14: En el cuadro inzquierdo a) se grafica la permitividad κ en función de la fuerza externa, para distintos valores de cadenas por unidad de área. En esta figura se aprecia que para cada ρ_g existe algún umbral de fuerza F^* para el cual el caudal crece de manera no lineal con la fuerza externa. En la figura derecha b) se muestra el valor medio de la componente vertical de las cadenas, en función de F_{ext} . Es importante notar que la disminución repentina en la altura del cepillo coincide con el aumento súbito del caudal en el canal, exponiendo la conexión entre la morfología del cepillo polimérico y la dinámica del fluido.

Es interesante analizar como se observan estos cambios en la morfología del cepillo. En la figura 5.14 b) se aprecia la altura media del cepillo polimérico R_z en función de la fuerza externa para cada un de los distintos valores de ρ_g explorados. Se observa cómo el valor medio de la altura de las cadenas decrece al mismo tiempo que se produce el aumento repentino en la permitividad. Esto muestra que la altura del cepillo es un buen indicador para determinar el estado (abierto o cerrado) del canal. El valor de R_z varía rápidamente cerca de $F_{ext} = F^*$, que corresponde al valor para el cual se desarman las estructuras poliméricas que obstruyen el canal y las cadenas se acuestan hacia las paredes del canal. Esto se corresponde con lo observado experimentalmente por Castro et al.[149]. Mientras el canal permanece en cualquiera de los estados, ya sea abierto o cerrado, R_z no varía sensiblemente con la fuerza externa. En este gráfico 5.14 b), se observa claramente una dependencia de F^* con ρ_g .

También puede apreciarse en la figura 5.14 a), que la permitividad es mayor, cuanto menor es ρ_g . Este comportamiento coincide con lo reportado en la literatura por Huang et al.[97], por Li et al.[150] y por Zuo et al. [93] para polímeros totalmente flexibles.

Se puede estudiar la dependencia de la fuerza de umbral F^* (fuerza necesaria para desarmar las formaciones que atraviesan el ancho del canal) con la densidad de fijado de las cadenas ρ_g . En la figura 5.15 se grafica F^* en función ρ_g . Para determinar el valor de F^* para cada curva presentada en la figura 5.14 b), se tomó el valor de F_{ext} para el cual la curva de R_z cruza el valor promedio de R_z entre el canal abierto y el canal cerrado. Primero se calculan los promedios de R_z para el canal en el estado abierto y el canal en el estado cerrado, obteniendo los valores $\langle R_z \rangle_{abierto}$ y $\langle R_z \rangle_{cerrado}$ para cada ρ_g . Luego se extrae el valor de F_{ext} de las curvas en la figura 5.14, para el cual R_z alcanza el valor promedio entre $\langle R_z \rangle_{abierto}$ y $\langle R_z \rangle_{cerrado}$. Las incertezas en la determinación de F^* provienen de tomar valores discretos para la fuerza externa en vez de un continuo de F_{ext} . Las barras de error en el gráfico 5.15 se toman de manera tal de incluir el intervalo entre la mayor fuerza para la cual el canal permanece cerrado y la menor fuerza para la cual el canal está abierto.

Se observa en la curva negra de la figura 5.15 que la fuerza F^* crece monótonamente con la cantidad de polímeros fijados. Al incrementar el número de polímeros, es necesario más fuerza para romper los enlaces que unen las cadenas en el medio del canal. Este comportamiento es esperable, ya que al aumentar ρ_g , incrementa el número de cadenas y consecuentemente aumenta la cantidad de enlaces que son necesarios romper para abrir el canal. La fuerza umbral F^* se puede pensar como la fuerza necesaria para romper un enlace polimérico, multiplicado por la cantidad de enlaces. Esto es apoyado por la curva roja de la figura 5.15, en la que se muestra la densidad monomérica en el centro del canal en función de la densidad de fijado de cadenas. La presencia de cadenas en el centro del canal para $\rho_g \geq 0.03\sigma^{-2}$ crece linealmente con la densidad de fijado de polímeros.

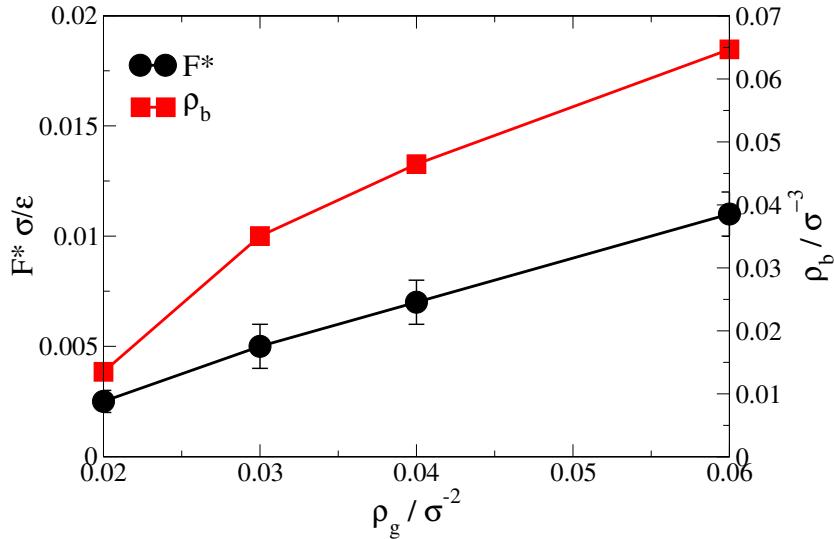


Figura 5.15: La curva negra muestra la dependencia de la fuerza necesaria para la realizar la transición abierto/cerrado en función de la densidad de fijado de cadenas. Se aprecia que la F^* crece linealmente con la cantidad de cadenas en el sistema. La curva roja muestra la densidad de monómeros en el centro del canal, en función de la densidad de fijado de las cadenas. Como es de esperarse, a mayor cantidad de monómeros en el centro del canal, mayor es la fuerza necesaria para romper todas las formaciones poliméricas

5.4.3 Comportamiento en función de la calidad del solvente

Para tener una mirada más amplia sobre la respuesta del sistema, se varió la afinidad entre el solvente y el cepillo polimérico. En este caso se fijó la densidad de cadenas por unidad de área en $\rho_g = 0.02\sigma^{-2}$ y la rigidez polimérica en $l_p/l_c = 1$ y se varió el parámetro $\varepsilon^{(lc)}$ para controlar la intensidad de la interacción líquido-cepillo. Los valores utilizados fueron $\varepsilon^{(lc)} = 1\varepsilon$, que corresponde a buen solvente, $\varepsilon^{(lc)} = 0.66\varepsilon$, que corresponde a un solvente intermedio, $\varepsilon^{(lc)} = 0.33\varepsilon$, que corresponde a una interacción solvofóbica y, para completar el estudio se simuló un solvente pobre ideal, modelando una interacción puramente repulsiva imponiendo el radio de corte de la fuerza en un valor $r_C = 1.12\sigma$. Cabe recordar que el parámetro correspondiente a las interacciones solvente-solvente y monómero-monómero es $\varepsilon^{(ll)} = \varepsilon^{(cc)} = 1\varepsilon$ y la temperatura quedó siempre fija en $k_B T = 0.8\varepsilon$.

En la figura 5.16 se grafica la permitividad del canal κ en función de la fuerza externa F_{ext} , para diferentes valores de afinidad solvente-polímero. En el caso de buen solvente (curva azul) se aprecia una respuesta plana de κ para todo el rango de F_{ext} estudiado. Esto indica que el caudal crece linealmente con el gradiente de presión y no se produce una transición abierto/cerrado. En este caso la atracción entre polímeros es similar a la atracción polímero-solvente, por lo cual no se produce la formación de estructuras que atraviesan el ancho del canal. De aquí se desprende que la incompatibilidad entre cepillo y solvente es un elemento indispensable para obtener una respuesta no lineal del caudal con la fuerza externa.

Al disminuir la afinidad monómero-solvente, se aprecia el aumento de κ con la fuerza externa. El aumento del caudal entre el estado cerrado y el estado abierto del canal es mayor, cuanto menor es la afinidad entre el solvente y el cepillo. Esto coincide con lo reportado por Adiga y Brenner [89] y Huang et al.[97] en la literatura. Sin embargo, este resultado discrepa con el estudio de Suo el al.[151], en el que observan una disminución en la permitividad, debido a un incremento en la altura del cepillo, al aumentar el gradiente de presión. Para el caso de solvente pobre ideal, el caudal alcanza a ser 10 veces mayor en el estado abierto comparado con el canal cerrado.

Es interesante notar que el valor de la fuerza para la cual se abre el canal y crece el flujo de manera no lineal, no depende de la calidad del solvente. En todos los casos presentados, la apertura del canal se produce alrededor de $F_{ext} = 0.003\varepsilon/\sigma$.

En la figura 5.17 se presenta el valor medio del estiramiento de los polímeros en la dirección perpendicular al sustrato, en función de la fuerza externa, para diferentes calidades de solvente. En

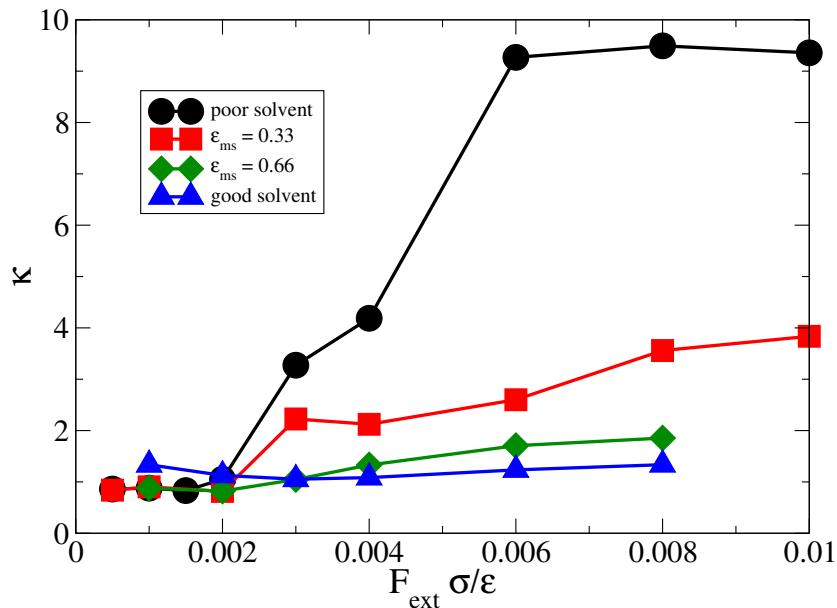


Figura 5.16: Se grafica la permitividad $\kappa = Q/Q_0$ del canal en función de la fuerza externa, para distintas afinidades entre solvente y cepillo polimérico. En azul se observa una respuesta plana del sistema para condiciones de buen solvente, ya que no se forman estructuras poliméricas a lo ancho del canal. En el otro extremo, en negro, se aprecia el rápido crecimiento del caudal para un solvente químicamente incompatible con los polímeros.

todos los casos se aprecia que las cadenas se retraen hacia las paredes del canal a medida que aumenta el gradiente de presión a lo largo del canal. Esto se debe a que las cadenas se inclinan en la dirección del flujo, arrastradas por el solvente, disminuyendo la distancia con el sustrato. Para los casos de menor afinidad polímero-solvente (curvas roja y negra) se aprecia una disminución repentina de R_z alrededor de $F_{ext} = 0.003\epsilon/\sigma$, que corresponde a la transición del canal cerrado al estado abierto. Este resultado contrasta con lo observado por Huang et al.[97] en condiciones de solvente pobre, donde la altura del cepillo no se ve afectada significativamente por la fuerza que induce el flujo. Cabe mencionar que en el trabajo citado, las densidades de fijado son considerablemente mayores a las utilizadas en este trabajo, y ellos usan polímeros totalmente flexibles, mientras aquí las cadenas son semi-flexibles. Se puede observar nuevamente en la figura 5.17 la correspondencia entre la disminución de la altura del cepillo y el crecimiento en el caudal. Esta correlación negativa entre la altura del cepillo y la permitividad del canal fue observada también por Posel et al.[152], variando la calidad del solvente.

Para condiciones de buen solvente, la altura del cepillo disminuye suavemente con la fuerza externa. Resultados similares fueron observados por Adiga y Brenner, en simulaciones de dinámica molecular en un canal cilíndrico, para polímeros totalmente flexibles (ver la figura 5 de la referencia [89]).

Se puede apreciar también que la altura del cepillo es mayor en el caso de buen solvente. Para condiciones de solvente pobre, los polímeros tienden a formar estructuras por la atracción efectiva entre ellos, y algunas de estas estructuras se dan entre cadenas ancladas a la misma pared. Estas formaciones en configuración de arco no se desarrollan en la dirección perpendicular al canal, sino paralelo al mismo, por lo cual el valor medio de R_z en estos casos es menor. La disminución de la altura del cepillo a medida que la calidad del solvente se hace más pobre fue observada experimentalmente por Constable y Brittan[153]. En este estudio utilizaron cepillos de ácido poliacrílico (PAA) en capilares de ancho 50 μm , y se indujo el flujo con distintos solventes: agua, etanol, acetona, decano, hexano y cloruro de metileno.

Para ahondar en el estudio morfológico del cepillo, en la figura 5.18 se muestra la función de correlación de pares de monómeros $g(r)$ bidimensional del sistema en equilibrio en $z = L/2$ para diferentes calidades de solvente. En el caso de solvente pobre ideal (curva negra) se observan dos picos en la $g(r)$, que corresponden a la presencia de monómeros vecinos alrededor de $r = 1\sigma$ y $r = 1.9\sigma$. Esto indica que para el caso de solvente pobre, las estructuras poliméricas que atraviesan el canal

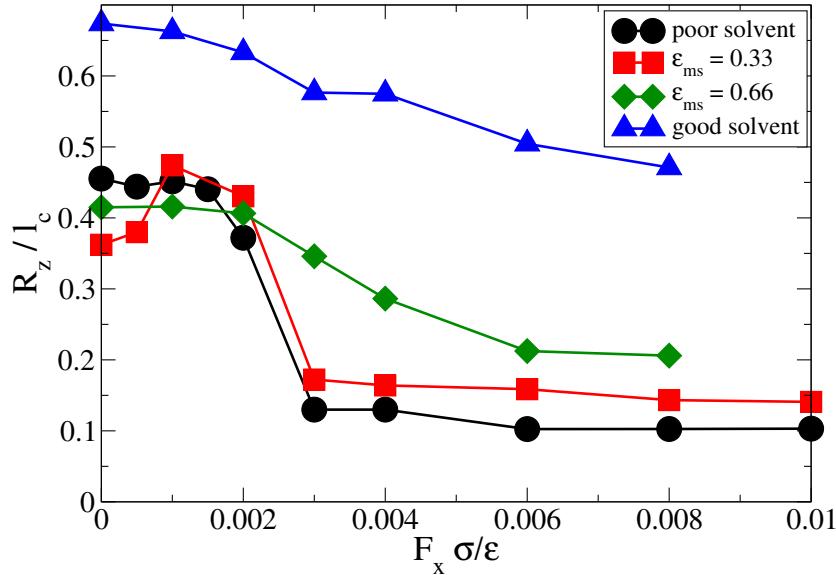


Figura 5.17: Valor medio de la componente vertical del vector \mathbf{R}_{end} en función de la fuerza externa F_{ext} , para distintas calidades del solvente. La caída abrupta de R_z en los casos de solvente pobre corresponde a pasajes de canal cerrado a canal abierto.

están constituidas por varias cadenas. Para el caso de $\varepsilon^{(lc)} = 1/3\varepsilon$ (curva roja), se puede observar que el segundo pico en la $g(r)$ es mucho más bajo que para el solvente pobre ideal, indicando que en este caso las estructuras poliméricas son mas delgadas y están formadas por menor cantidad de cadenas. Esto es esperable, ya que en el caso de solvente pobre, las interacciones monómero-solvente son puramente repulsivas y la atracción efectiva entre los polímeros es mayor. En el caso de buen solvente (curva azul), la $g(r)$ presenta características distintas a los casos anteriores. En la curva azul de la figura 5.18 se aprecia que la función $g(r)$ no se anula para ningún valor en el intervalo $r \geq 1$. Esto se entiende luego de hacer una inspección visual del movimiento de los polímeros, y notando que no se forman estructuras poliméricas que perduren en el tiempo. Para el caso de buen solvente, las cadenas son atraídas con la misma intensidad por otras cadenas que por el solvente, por lo cual no se forman estructuras estables, como se vio anteriormente.

En el recuadro de la figura 5.18 se muestra la densidad de monómeros en la mitad del canal $z = L_z/2$ para las distintas calidades de solvente estudiadas. Se observa que la presencia de monómeros en el centro del canal no varía significativamente para solventes pobres y crece rápidamente para el caso de buen solvente. En condiciones de buen solvente, los polímeros no forman estructuras y debido a la rigidez impuesta por el potencial de flexión, estas se estiran verticalmente. Para solventes con una afinidad química menor con el cepillo, las cadenas forman estructuras en forma de arco entre polímeros fijados a la misma pared. Las estructuras en forma de arco no se extienden en la dirección perpendicular al sustrato y no alcanzan el centro del canal, por lo que en $z = L_z/2$ hay menor población de monómeros.

5.5 Resumen

En este capítulo se estudió el flujo de líquido en un nanocanal con geometría plana, cuyas paredes están revestidas por cepillos poliméricos. Una particularidad del sistema, es que las cadenas ancladas a paredes opuestas llegan a tocarse en el interior de canal, es decir $2l_c < L_z$. Variando diferentes parámetros del sistema, se encontró que en determinadas condiciones el caudal presenta dos regímenes de caudal distintos. Para gradientes de presión bajos, el caudal crece lentamente con la fuerza externa impuesta sobre el sistema y a partir de cierto valor umbral de fuerza F^* , el caudal incrementa rápidamente. Se demostró que este cambio en el flujo se debe a un cambio morfológico del cepillo polimérico. En condiciones de equilibrio o para F_{ext} bajas, los polímeros entran en contacto, formando estructuras que atraviesan el ancho del canal y obstruyen el paso del líquido. Al aumentar la fuerza por encima

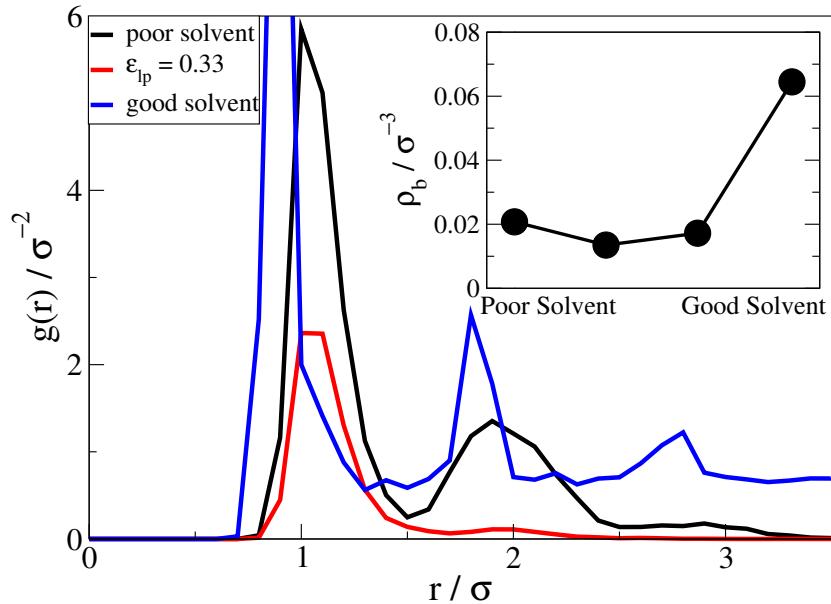


Figura 5.18: Función de distribución de pares de monómeros bidimensional en el centro del canal $z = L_z/2$ en equilibrio. La curva negra corresponde a condiciones de solvente pobre ideal, donde la interacción líquido-monómeros es puramente repulsiva. La azul corresponde a un buen solvente, y la curva roja es un caso intermedio. El recuadro muestra la densidad monomérica en el centro del canal ($L_z/2 - 2\sigma < z < L_z/2 + 2\sigma$) de estos sistemas en equilibrio, en función de la calidad del solvente.

del umbral $F_{ext} > F^*$, los polímeros se inclinan en la dirección del flujo, rompiendo estas formaciones y liberando el seno del canal, incrementando sensiblemente el caudal.

Primero se estudió el rol de la rigidez de las cadenas en este proceso de apertura/cierre del nanocanal. Se observó que para cadenas totalmente flexibles, los polímeros no forman estructuras a lo ancho del canal y el caudal crece linealmente con F_{ext} . En el caso de polímeros extremadamente rígidos $l_p/l_c \gg 1$ ocurre lo contrario: estos forman estructuras muy estables y para el rango de fuerzas estudiado el canal permanece en un estado de caudal bajo. Para valores intermedios de rigidez se observa la transición cerrado/abierto del canal y un cambio sensible en el caudal de solvente. En particular, se observó que el efecto encuentra un máximo para un valor de rigidez polimérica tal que $l_p/l_c = 1$.

Con la rigidez fija en $l_p/l_c = 1$, se procedió a investigar cómo varía la respuesta del sistema para diferentes valores de densidad de fijado de cadenas ρ_g . Al aumentar la cantidad de polímeros en el sistema, se observó que la fuerza umbral necesaria para romper las formaciones incrementa. Es decir que la fuerza umbral F^* depende de ρ_g y es una función monótonamente creciente. También se observó que la respuesta del sistema al abrirse el canal es mayor, cuanto menor es la densidad de fijado de cadenas ρ_g , en el intervalo de valores estudiado en este trabajo.

Por último se estudió la respuesta del sistema para distintas afinidades entre el solvente y el cepillo polimérico. En este caso se vio que la respuesta del sistema se maximiza cuanto menor es la afinidad, es decir en condiciones de solvente pobre. Al disminuir la incompatibilidad química entre el cepillo y solvente, el caudal cambia de manera continua con la fuerza externa y no se ve una transición del canal entre el estado abierto y el estado cerrado. Por lo tanto, concluimos que la incompatibilidad cepillo-solvente es necesaria para obtener una respuesta no lineal en el sistema.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo de tesis doctoral se estudió en profundidad la física de una nanocanal revestido con cepillos poliméricos semi-flexibles lleno de fluido, mediante simulaciones de dinámica molecular. La investigación se centró en cepillos poliméricos hidrofóbicos con una baja afinidad con el solvente que llena el canal. A pesar de su relevancia, los nanocanales en estas condiciones no habían sido estudiados exhaustivamente hasta este trabajo. En esta tesis se busca analizar y comprender el comportamiento desde los grados de libertad moleculares, hasta las cantidades más macro, como el caudal y el ancho efectivo del canal. El trabajo comienza analizando el comportamiento general del sistema, compuesto por un líquido simple confinado entre cepillos poliméricos, y a medida que se comprende la fenomenología, nacen nuevas preguntas que guían la investigación. Si bien han quedado varias puertas abiertas para continuar la línea de investigación, consideramos que hemos logrado correr, aunque sea infinitesimalmente, la frontera del conocimiento, logrando avances significativos en la comprensión de estos sistemas. Los resultados más relevantes han sido reportados en tres publicaciones en revistas internacionales de primer nivel con referato. Estos aportes al entendimiento de la materia blanda, nanofluídica y física de polímeros servirán para seguir construyendo más conocimiento y para el desarrollo nuevas aplicaciones tecnológicas.

En el primer capítulo de esta tesis se estudia de manera exhaustiva al nanocanal lleno de líquido simple y revestido con cepillos poliméricos hidrofóbicos en equilibrio y fuera del mismo. Se exploraron algunos valores de rigidez de las cadenas y se realizó un estudio sistemático del sistema en función de la densidad polimérica de fijado y de la velocidad de paredes. En este primer acercamiento al sistema se obtuvieron resultados interesantes para continuar explorando el comportamiento en otros contextos. Se observó que el líquido no moja al cepillo en ningún caso y, aún fuera del equilibrio, el líquido fluye sobre los polímeros sin penetrar el seno del medio confinante. El líquido nunca entra contacto con las paredes sólidas del canal, por lo tanto no es necesario modelar su rugosidad. También se observó que a altas densidades de fijado la rigidez de las cadenas no es relevante en la respuesta reológica del sistema, mientras que a bajas densidades de fijado hay una dependencia del flujo con la rigidez de flexión de los polímeros. En este sistema se observó que al presionar a los polímeros axialmente, estos adoptan configuraciones muy distintas según su rigidez. Es interesante notar que el estiramiento de las cadenas en las direcciones paralelas al sustrato depende de manera no monótona de la constante de flexión. Esto lleva a que el cepillo polimérico formado por cadenas poliméricas semi-flexibles sea menos resistente a las deformaciones que el cepillo polimérico totalmente flexible. Estos cambios morfológicos dependientes de la rigidez invitaron a continuar investigando el sistema en profundidad en función de la dureza de las cadenas.

A partir de los resultados obtenidos, se decidió estudiar el flujo bifásico en un nanocanal, en función de la rigidez de los polímeros. En este caso el fluido está compuesto por una gota que viaja a través del canal en coexistencia con su vapor de gas. El ancho del canal fue ajustado para mantener la forma de la gota similar en todos los casos y hacer las mediciones comparables entre polímeros con distintos valores de rigidez. En este contexto, se observó un decrecimiento de la velocidad de transporte del líquido al incrementar la rigidez de los polímeros. Se observó que este fenómeno no estaba ligado a un cambio morfológico, sino al comportamiento dinámico colectivo de las cadenas. Gracias al estudio sistemático en función de la rigidez de las cadenas, se observó que las cadenas más flexibles acompañan el movimiento del líquido cuando entran en contacto con el mismo, disminuyendo el rozamiento. En

cambio, las cadenas más rígidas no tienen la flexibilidad para realizar el movimiento cíclico, frenando de manera más eficiente el flujo de la gota.

Al medir la compresibilidad de los cepillos ante la presión axial, se encontró que las cadenas cuya longitud de persistencia l_p era igual a su longitud de contorno l_c presentaron la mayor deformación. Estas cadenas son las más fáciles de comprimir, ya que los segmentos se estiran coherentemente en la dirección paralela a la pared. Este resultado es anti-intuitivo, ya que es de esperarse que las cadenas más flexibles formen cepillos más deformables. Sin embargo las cadenas totalmente flexibles se resisten a la compresión, ya que al adoptar configuraciones globulares, son las fuerzas de volumen excluido las que evitan la compresión. La utilización del parámetro adimensional de rigidez l_p/l_c resultó de gran ayuda para entender el comportamiento morfológico del cepillo. El valor de rigidez $l_p/l_c = 1$ divide la fenomenología del cepillo en dos regímenes distintos.

También se estudió la interacción líquido-gas y cómo varía esta con la longitud del nanocanal. El gas adopta un perfil de velocidad que decrece exponencialmente a lo largo del canal. Gracias a las condiciones periódicas de contorno, se puede pensar al sistema como un tren de gotas que son transportadas a través del canal. Se confirmó que la fuerza de fricción gota-vapor es proporcional a la velocidad relativa entre ambos, por lo cual la distancia entre gotas modifica esta fuerza de fricción.

Por último se decidió incluir las interacciones atractivas entre monómeros y estudiar las formaciones poliméricas en el cepillo. Primero se estudiaron las formaciones de un cepillo polimérico en una superficie abierta no confinada, observando una rica diversidad de estructuras en función de la rigidez de las cadenas y de la densidad de fijado. Luego, se estudió este cepillo como revestimiento en un nanocanal lleno de líquido, dónde la distancia entre paredes permite el contacto entre cadenas fijadas a sustratos opuestos. El comportamiento de este sistema cambia cualitativamente con la dureza de las cadenas. Se estudió la conformación de estructuras en equilibrio e imponiendo un gradiente de presión a lo largo del canal para inducir un flujo tipo Poiseuille. En equilibrio, los polímeros semi-flexibles se estiran en la dirección perpendicular a las paredes, formando estructuras que atraviesan el canal, mientras que las cadenas totalmente flexibles toman una configuración espacial en forma de globo y no forman estructuras. Al inducir el flujo en el canal, las formaciones poliméricas obstruyen el transporte de líquido, dejando al canal en un estado de bajo caudal. Si el gradiente de presión es suficientemente grande, las estructuras que obstruyen el flujo se rompen, las cadenas se inclinan en la dirección de las paredes y el caudal aumenta rápidamente. Este sistema se comporta como una válvula sensible a la diferencia de presión entre los extremos del canal. Se observó que la respuesta de la válvula se maximiza para un cepillo con cadenas cuyo parámetro de rigidez es $l_p/l_c = 1$. Este es un resultado interesante para ser contrastado experimentalmente. Un resultado interesante de esta serie de simulaciones es que la magnitud del cepillo polimérico que mejor correlaciona con el caudal de solvente que atraviesa el canal, es el ángulo de inclinación de las cadenas en la dirección del flujo.

Luego se estudió la respuesta del sistema en función de la cantidad de cadenas por unidad de área y de la afinidad entre el solvente y el cepillo polimérico. Se encontró que al aumentar la afinidad solvente-cepillo, la diferencia entre los estados de caudal alto y bajo disminuye, empobreciendo la respuesta de la válvula. Este resultado coincide con otros estudios en los que investigan el caudal de nanocanales revestidos con cepillos poliméricos en función de la calidad del solvente. Por otro lado, incrementar la densidad de fijado de cadenas aumenta, casi de manera lineal, el valor del gradiente de presión para el cual se abre la nanoválvula.

Durante este trabajo de tesis se iniciaron otras líneas de investigación que no se continuaron debido a restricciones de tiempo. Una de estas es el estudio de gotas de líquido depositadas en un sustrato formado por cepillos poliméricos. En este caso es interesante estudiar el ángulo de contacto de la gota con el cepillo, en función de la rigidez de las cadenas. Otra variable interesante para investigar, es la incidencia de la geometría en la reología de los nanocanales. Por ejemplo, estudiar el flujo de líquido simple en un nanocanal cilíndrico revestido por cepillos poliméricos semi-flexibles. Otra línea de investigación que se comenzó y puede continuarse en el futuro, es el estudio de la sincronización de polímeros activos. La idea en este caso es investigar el acoplamiento por medio del solvente en cadenas con un movimiento autosustentable.

Reflexiones finales

Más allá de los aportes científicos concretos, plasmados en las publicaciones en revistas y en esta misma tesis, el trabajo de estos cinco años ha dejado otras consecuencias irreversibles. Una de ellas es el desarrollo de software de punta. Para realizar eficientemente las simulaciones numéricas y analizar los datos, se han desarrollado técnicas de cómputo de alto rendimiento. Este conocimiento acumulado durante años en el trabajo de doctorado seguirá siendo utilizado por el grupo de teoría y simulación de materia blanda y se encuentra en repositorios públicos. En particular, se destaca el desarrollo de la paralelización de los cómputos en un esquema de memoria compartida, que apunta a ser usado en nodos con varios núcleos. Los programas desarrollados en este trabajo utilizan eficientemente los procesadores en paralelo para disminuir el tiempo de simulación, en concordancia con la tendencia de sumar más núcleos de procesamiento, en vez de aumentar la velocidad de los procesadores.

Otra consecuencia de estos años de trabajo es la formación de recursos humanos. A lo largo del doctorado he aprendido a hacer ciencia, lo cual implica abordar un tema de investigación, saber filtrar las publicaciones relevantes en el océano de revistas, proponer experiencias relevantes y aprender a analizar los datos para extraer conclusiones bajo el mayor rigor crítico. Para hacer ciencia también es importante pulir las formas de comunicación, y utilizar los métodos que sean más eficaces para hacer llegar una idea. En el proceso de envío y publicación de un artículo se aprende que la presentación de los resultados y de un hilo conductor puede ser determinante su aceptación e impacto.

Por otro lado, he aprendido a aplicar a becas y subsidios para continuar líneas de investigación o para profundizar el conocimiento en algunas técnicas relevantes al trabajo de doctorado. En 2018 accedí a una beca del Servicio Alemán de Intercambio Académico (*DAAD*) para estudiar por un período de dos meses cepillos poliméricos activos en un grupo alemán, especializado en teoría y simulación e materia blanda, encabezado por el Dr. Marcus Müller. También tuve la oportunidad de viajar becado dos veces a Italia, para participar de Workshops de programación en paralelo y manejo de paquetes de código abierto. Aprender a aplicar para recursos y exhibir de manera convincente que esos fondos están siendo bien destinados es una habilidad importante también fuera del ambiente científico.

Agradecimientos

A mi familia por el aguante incondicional.

A mi compañera por contenerme.

A mis amigos por la alegría.

A Claudio, mi padre académico, que supo guiarme en todo momento.

A las políticas que priorizan la ciencia.

A Alexandra Elbakyan, creadora de sci-hub, por romper las barreras del conocimiento.

Bibliografía

- [1] Michael Rubinstein and Ralph H. Colby. *Polymer physics*. Oxford university press, New York, 2003. Reimpression : 2004.
- [2] Mingge Deng, Ying Jiang, Haojun Liang, and Jeff Z. Y. Chen. Wormlike polymer brush: A self-consistent field treatment. *Macromolecules*, 43(7):3455–3464, 2010.
- [3] P.G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. G - Reference,Information and Interdisciplinary Subjects Series. Cornell University Press, 1979.
- [4] Rigoberto Advincula. *Polymer brushes synthesis, characterization, applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [5] K. Binder and A. Milchev. Polymer brushes on flat and curved surfaces: How computer simulations can help to test theories and to interpret experiments. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50(22):1515–1555, 2012.
- [6] Jörg Baschnagel, Kurt Binder, Pemra Doruker, AndreiA. Gusev, Oliver Hahn, Kurt Kremer, WayneL. Mattice, Florian Müller-Plathe, Michael Murat, Wolfgang Paul, Serge Santos, UlrichW. Suter, and Volker Tries. Bridging the gap between atomistic and coarse-grained models of polymers: Status and perspectives. In *Viscoelasticity, Atomistic Models, Statistical Chemistry*, volume 152 of *Advances in Polymer Science*, pages 41–156. Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [7] Jacob Klein, Eugenia Kumacheva, Diana Mahalu, and Lewis J. Perahia, Dvoraand Fetter. Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes. *Nature*, 636, Aug 1994.
- [8] C. Pastorino, K. Binder, T. Kreer, and M. Müller. Static and dynamic properties of the interface between a polymer brush and a melt of identical chains. *The Journal of Chemical Physics*, 124(6):064902, 2006.
- [9] M. Müller and C. Pastorino. Cyclic motion and inversion of surface flow direction in a dense polymer brush under shear. *EPL (Europhysics Letters)*, 81(2):28002, 2008.
- [10] Emmanuel Stratakis, Anca Mateescu, Marios Barberoglou, Maria Vamvakaki, Costas Fotakis, and Spiros H. Anastasiadis. From superhydrophobicity and water repellency to superhydrophilicity: smart polymer-functionalized surfaces. *Chem. Commun.*, 46:4136–4138, 2010.
- [11] Shunjin Peng and Bharat Bhushan. Smart polymer brushes and their emerging applications. *RSC Adv.*, 2:8557–8578, 2012.
- [12] Omar Azzaroni. Polymer brushes here, there, and everywhere: Recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(16):3225–3258, 2012.
- [13] Andrey Milchev and Kurt Binder. Unconventional ordering behavior of semi-flexible polymers in dense brushes under compression. *Soft Matter*, 10:3783–3797, 2014.
- [14] Kurt Binder, Torsten Kreer, and Andrey Milchev. Polymer brushes under flow and in other out-of-equilibrium conditions. *Soft Matter*, 7:7159–7172, 2011.

- [15] Thomas Lee, Eric Charrault, and Chiara Neto. Interfacial slip on rough, patterned and soft surfaces: A review of experiments and simulations. *Advances in Colloid and Interface Science*, (210):21 – 38, 2014.
- [16] S. T. Milner. Hydrodynamics of semidilute polymer-solutions. 66:1477–1480, 1991.
- [17] A. Galuschko, L. Spirin, T. Kreer, A. Johner, C. Pastorino, J. Wittmer, and J. Baschnagel. Frictional forces between strongly compressed, nonentangled polymer brushes: Molecular dynamics simulations and scaling theory. *Langmuir*, 26(9):6418–6429, 2010. PMID: 20102157.
- [18] T. Kreer, M. H. Müser, and K. Binder. Frictional drag between polymer bearing surfaces. *Comp. Phys. Comm.*, 147:358, 2002.
- [19] T. Kreer, M. H. Müser, K. Binder, and J. Klein. Frictional drag mechanisms between polymer-bearing surfaces. *Langmuir*, 17:7804–7813, DEC 11 2001.
- [20] GaryS. Grest. Normal and shear forces between polymer brushes. In S. Granick, K. Binder, P.-G. Gennes, E.P. Giannelis, G.S. Grest, H. Hervet, R. Krishnamoorti, L. Léger, E. Manias, E. Raphaël, and S.-Q. Wang, editors, *Polymers in Confined Environments*, volume 138 of *Advances in Polymer Science*, pages 149–183. Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [21] M. Müller and C. Pastorino. Cyclic motion and inversion of surface flow direction in a dense polymer brush under shear. 81:28002, 2008.
- [22] A. Gama Goicochea, E. Mayoral, J. Klapp, and C. Pastorino. Nanotribology of biopolymer brushes in aqueous solution using dissipative particle dynamics simulations: an application to peg covered liposomes in a theta solvent. *Soft Matter*, pages 166–174, 2014.
- [23] C. Pastorino, K. Binder, and M. Müller. Coarse-grained description of a brush-melt interface in equilibrium and under flow. *Macromolecules*, 42(1):401–410, 2009.
- [24] C. Pastorino and M. Müller. Mixed brush of chemically and physically adsorbed polymers under shear: Inverse transport of the physisorbed species. *The Journal of Chemical Physics*, 140(1):–, 2014.
- [25] A. Milchev and Kurt Binder. Semiflexible polymers grafted to a solid planar substrate: Changing the structure from polymer brush to “polymer bristle”. *The Journal of Chemical Physics*, 136(19):194901, 2012.
- [26] Andrey Milchev and Kurt Binder. Bending or buckling: Compression-induced phase transition in a semi-flexible polymer brush. *EPL (Europhysics Letters)*, 102(5):58003, 2013.
- [27] Mingge Deng, Xuejin Li, Haojun Liang, Bruce Caswell, and George Em Karniadakis. Simulation and modelling of slip flow over surfaces grafted with polymer brushes and glycocalyx fibres. *Journal of Fluid Mechanics*, 711:192–211, 10 2012.
- [28] Florent Goujon, Patrice Malfreyt, and Dominic J. Tildesley. Dissipative particle dynamics simulations in the grand canonical ensemble: Applications to polymer brushes. *ChemPhysChem*, 5(4):457–464, 2004.
- [29] Yong Woon Kim, V. Lobaskin, C. Gutsche, F. Kremer, Philip Pincus, and Roland R. Netz. Nonlinear response of grafted semiflexible polymers in shear flow. *Macromolecules*, 42(10):3650–3655, 2009.
- [30] F. Römer and D. A. Fedosov. Dense brushes of stiff polymers or filaments in fluid flow. *EPL (Europhysics Letters)*, 109(6):68001, 2015.
- [31] Manjesh K. Singh, Patrick Ilg, Rosa M. Espinosa-Marzal, Nicholas D. Spencer, and Martin Kröger. Influence of chain stiffness, grafting density and normal load on the tribological and structural behavior of polymer brushes: A nonequilibrium-molecular-dynamics study. *Polymers*, 8(7), 2016.

- [32] Sheldon Weinbaum, John M. Tarbell, and Edward R. Damiano. The structure and function of the endothelial glycocalyx layer. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 9(1):121–167, 2007. PMID: 17373886.
- [33] Eduardo R. Cruz-Chu, Alexander Malafeev, Tautrimas Pajarskas, Igor V. Pivkin, and Petros Koumoutsakos. Structure and response to flow of the glycocalyx layer. *Biophysical Journal*, 106(1):232 – 243, 2014.
- [34] Xi Zhuo Jiang, Haipeng Gong, Kai Hong Luo, and Yiannis Ventikos. Large-scale molecular dynamics simulation of coupled dynamics of flow and glycocalyx: towards understanding atomic events on an endothelial cell surface. *Journal of The Royal Society Interface*, 14(137), 2017.
- [35] Xi Zhuo Jiang, MuYe Feng, Yiannis Ventikos, and Kai H. Luo. Regimes of flow over complex structures of endothelial glycocalyx: A molecular dynamics simulation study. *Scientific Reports*, 8:2045–2322, 2018.
- [36] Luca Lanotte, Giovanna Tomaiuolo, Chaouqi Misbah, Lionel Bureau, and Stefano Guido. Red blood cell dynamics in polymer brush-coated microcapillaries: A model of endothelial glycocalyx in vitro. *Biomicrofluidics*, 8:014104, 2014.
- [37] P. Tabeling and S. Chen. *Introduction to Microfluidics*. OUP Oxford, 2005.
- [38] Todd M. Squires and Stephen R. Quake. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.*, 77:977–1026, Oct 2005.
- [39] Eric Lauga, Michael Brenner, and Howard Stone. *Microfluidics: The No-Slip Boundary Condition*, pages 1219–1240. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [40] Eric Charrault, Thomas Lee, Christopher D. Easton, and Chiara Neto. Boundary flow on end-grafted peg brushes. *Soft Matter*, 12:1906–1914, 2016.
- [41] Dhaval A. Doshi, Erik B. Watkins, Jacob N. Israelachvili, and Jaroslaw Majewski. Reduced water density at hydrophobic surfaces: Effect of dissolved gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(27):9458–9462, 2005.
- [42] Shunsuke Suzuki, Akira Nakajima, Munetoshi Sakai, Ayako Hashimoto, Naoya Yoshida, Yoshikazu Kameshima, and Kiyoshi Okada. Rolling and slipping motion of a water droplet sandwiched between two parallel plates coated with fluoroalkylsilanes. *Applied Surface Science*, 255(5, Part 2):3414 – 3420, 2008.
- [43] Derek C. Tretheway and Carl D. Meinhart. A generating mechanism for apparent fluid slip in hydrophobic microchannels. *Physics of Fluids (1994-present)*, 16(5):1509–1515, 2004.
- [44] Tsu-Hsu Yen and Chyi-Yeou Soong. Effective boundary slip and wetting characteristics of water on substrates with effects of surface morphology. *Molecular Physics*, 114(6):797–809, 2016.
- [45] Seth Lichter, Ashlie Martini, Randall Q. Snurr, and Qian Wang. Liquid slip in nanoscale channels as a rate process. *Phys. Rev. Lett.*, 98:226001, May 2007.
- [46] Jean-Louis Barrat and Lydéric Bocquet. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4671–4674, Jun 1999.
- [47] Chang-Hwan Choi and Chang-Jin Kim. Large slip of aqueous liquid flow over a nanoengineered superhydrophobic surface. *Phys. Rev. Lett.*, 96:066001, Feb 2006.
- [48] David M. Huang, Christian Sendner, Dominik Horinek, Roland R. Netz, and Lydéric Bocquet. Water slippage versus contact angle: A quasiuniversal relationship. *Phys. Rev. Lett.*, 101:226101, Nov 2008.
- [49] Jason K. Holt, Hyung Gyu Park, Yinmin Wang, Michael Stadermann, Alexander B. Artyukhin, Costas P. Grigoropoulos, Aleksandr Noy, and Olgica Bakajin. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, 312(5776):1034–1037, 2006.

- [50] Bing-Yang Cao, Min Chen, and Zeng-Yuan Guo. Liquid flow in surface-nanostructured channels studied by molecular dynamics simulation. *Phys. Rev. E*, 74:066311, Dec 2006.
- [51] Yongbin Zhang. Effect of wall surface roughness on mass transfer in a nano channel. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 100:295 – 302, 2016.
- [52] Tsu-Hsu Yen. Molecular dynamics simulation of fluid containing gas in hydrophilic rough wall nanochannels. *Microfluidics and Nanofluidics*, 17(2):325–339, 2014.
- [53] Antonios Liakopoulos, Filippos Sofos, and Theodoros E. Karakasidis. Friction factor in nanochannel flows. *Microfluidics and Nanofluidics*, 20(1):1–7, 2016.
- [54] Eric K. Sackmann, Anna L. Fulton, and David J. Beebe. The present and future role of microfluidics in biomedical research. *Nature*, 507:181 – 189, 2014.
- [55] Yi-Je Juang and Jo-Shu Chang. Applications of microfluidics in microalgae biotechnology: A review. *Biotechnology Journal*, 11(3):327–335, 2016.
- [56] Lisa R. Volpatti and Ali K. Yetisen. Commercialization of microfluidic devices. *Trends in Biotechnology*, 32(7):347 – 350, 2014.
- [57] H. Song. Reactions in droplets in microfluidic channels. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 45:7336–7356, 2006.
- [58] Lingling Shui, Jan C.T. Eijkel, and Albert van den Berg. Multiphase flow in microfluidic systems control and applications of droplets and interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 133(1):35 – 49, 2007.
- [59] E. V. Rebrov. Two-phase flow regimes in microchannels. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 44(4):355–367, 2010.
- [60] Akinori Fukushima, Toshiki Mima, Ikuya Kinoshita, and Takashi Tokumasu. Molecular dynamics simulation of channel size dependence of the friction coefficient between a water droplet and a nanochannel wall. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(51):28396–28404, 2015.
- [61] Qunwu He, Yosuke Hasegawa, and Nobuhide Kasagi. Heat transfer modelling of gas liquid slug flow without phase change in a micro tube. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 31(1):126 – 136, 2010.
- [62] Congmin Wu, Xinpeng Xu, and Tiezheng Qian. Molecular dynamics simulations for the motion of evaporative droplets driven by thermal gradients along nanochannels. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(19):195103, 2013.
- [63] Axel Günther, Manish Jhunjhunwala, Martina Thalmann, Martin A. Schmidt, and Klavs F. Jensen. Micromixing of miscible liquids in segmented gas liquid flow. *Langmuir*, 21(4):1547–1555, 2005. PMID: 15697306.
- [64] Haosheng Chen, Jiang Li, Weizheng Zhou, Eddie G. Pelan, Simeon D. Stoyanov, Luben N. Arnaudov, and Howard A. Stone. Sonication microfluidics for fabrication of nanoparticle-stabilized microbubbles. *Langmuir*, 30(15):4262–4266, 2014. PMID: 24694278.
- [65] Shaina Kelly, Matthew T. Balhoff, and Carlos Torres-Verdín. Quantification of bulk solution limits for liquid and interfacial transport in nanoconfinements. *Langmuir*, 31(7):2167–2179, 2015. PMID: 25630047.
- [66] Simon Kuhn, Ryan L. Hartman, Mahmooda Sultana, Kevin D. Nagy, Samuel Marre, and Klavs F. Jensen. Teflon-coated silicon microreactors: Impact on segmented liquid-liquid multiphase flows. *Langmuir*, 27(10):6519–6527, 2011. PMID: 21510687.
- [67] Kazuma Mawatari, Shogo Kubota, Yan Xu, Craig Priest, Rossen Sedev, John Ralston, and Takehiko Kitamori. Femtoliter droplet handling in nanofluidic channels: A laplace nanovalve. *Analytical Chemistry*, 84(24):10812–10816, 2012. PMID: 23214507.

- [68] F. Y. Zhang, X. G. Yang, and C. Y. Wang. Liquid water removal from a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(2):A225–A232, 2006.
- [69] Z. Lu, S.G. Kandlikar, C. Rath, M. Grimm, W. Domigan, A.D. White, M. Hardbarger, J.P. Owejan, and T.A. Trabold. Water management studies in {PEM} fuel cells, part ii: Ex situ investigation of flow maldistribution, pressure drop and two-phase flow pattern in gas channels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8):3445 – 3456, 2009.
- [70] May Jean Cheah, Ioannis G. Kevrekidis, and Jay B. Benziger. Water slug to drop and film transitions in gas-flow channels. *Langmuir*, 29(48):15122–15136, 2013. PMID: 24206393.
- [71] Ralf Seemann, Martin Brinkmann, Thomas Pfohl, and Stephan Herminghaus. Droplet based microfluidics. *Rep. Prog. Phys.*, 75:016601, 2012.
- [72] Qiangbing Wei, Meirong Cai, Feng Zhou, and Weimin Liu. Dramatically tuning friction using responsive polyelectrolyte brushes. *Macromolecules*, 46(23):9368–9379, 2013.
- [73] Tao Chen, Robert Ferris, Jianming Zhang, Robert Ducker, and Stefan Zauscher. Stimulus-responsive polymer brushes on surfaces: Transduction mechanisms and applications. *Progress in Polymer Science*, 35(1 - 2):94 – 112, 2010. Special Issue on Stimuli-Responsive Materials.
- [74] Wei-Liang Chen, Roselynn Cordero, Hai Tran, and Christopher K. Ober. 50th anniversary perspective: Polymer brushes: Novel surfaces for future materials. *Macromolecules*, 0(0):null, 2017.
- [75] Shuanhong Ma, Daoai Wang, Yongmin Liang, Baoquan Sun, Stanislav N. Gorb, and Feng Zhou. Gecko-inspired but chemically switched friction and adhesion on nanofibrillar surfaces. *Small*, 11(9-10):1131–1137, 2015.
- [76] Siddhartha Das, Meneka Banik, Guang Chen, Shayandev Sinha, and Rabibrata Mukherjee. Polyelectrolyte brushes: theory, modelling, synthesis and applications. *Soft Matter*, 11:8550–8583, 2015.
- [77] Basit Yameen, Mubarak Ali, Reinhard Neumann, Wolfgang Ensinger, Wolfgang Knoll, and Omar Azzaroni. Single conical nanopores displaying ph-tunable rectifying characteristics. manipulating ionic transport with zwitterionic polymer brushes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(6):2070–2071, 2009. PMID: 19159287.
- [78] Francesca Costantini, Wojciech P. Bula, Riccardo Salvio, Jurriaan Huskens, Han J. G. E. Gardoniers, David N. Reinhoudt, and Willem Verboom. Nanostructure based on polymer brushes for efficient heterogeneous catalysis in microreactors. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5):1650–1651, 2009. PMID: 19143524.
- [79] Qian Yu, Yanxia Zhang, Hong Chen, Feng Zhou, Zhaoqiang Wu, He Huang, and John L. Brash. Protein adsorption and cell adhesion/detachment behavior on dual-responsive silicon surfaces modified with poly(n-isopropylacrylamide)-block-polystyrene copolymer. *Langmuir*, 26(11):8582–8588, 2010. PMID: 20170172.
- [80] P. Joseph, C. Cottin-Bizonne, J.-M. Beno^, C. Ybert, C. Journet, P. Tabeling, and L. Bocquet. Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels. *Phys. Rev. Lett.*, 97:156104, Oct 2006.
- [81] David C. Duffy, J. Cooper McDonald, Olivier J. A. Schueller, and George M. Whitesides. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Analytical Chemistry*, 70(23):4974–4984, 1998.
- [82] Thomas Lee, Shaun C. Hendy, and Chiara Neto. Interfacial flow of simple liquids on polymer brushes: Effect of solvent quality and grafting density. *Macromolecules*, 45(15):6241–6252, 2012.
- [83] J. B. Sokoloff. Theory of friction between neutral polymer brushes. *Macromolecules*, 40(11):4053–4058, 2007.

- [84] Parth Rakesh Desai, Shayandev Sinha, and Siddhartha Das. Compression of polymer brushes in the weak interpenetration regime: scaling theory and molecular dynamics simulations. *Soft Matter*, 13:4159–4166, 2017.
- [85] T. Kreer. Polymer-brush lubrication: a review of recent theoretical advances. *Soft Matter*, 12:3479–3501, 2016.
- [86] Feng Chen, Xiaoping Jiang, Tairong Kuang, Lingqian Chang, Dajiong Fu, Zhaogang Yang, Jintao Yang, Ping Fan, Zhengdong Fei, and Mingqiang Zhong. Effect of nanoporous structure and polymer brushes on the ionic conductivity of poly(methacrylic acid)/anode aluminum oxide hybrid membranes. *RSC Adv.*, 5:70204–70210, 2015.
- [87] Shashishekhar P. Adiga and Donald W. Brenner. Toward designing smart nanovalves: Modeling of flow control through nanopores via the helix-coil transition of grafted polypeptide chains. *Macromolecules*, 40(4):1342–1348, 2007.
- [88] Shashishekhar P. Adiga and Donald W. Brenner. Virtual molecular design of an environment-responsive nanoporous system. *Nano Letters*, 2(6):567–572, 2002.
- [89] Shashishekhar P. Adiga and Donald W. Brenner. Flow control through polymer grafted smart nanofluidic channels: Molecular dynamics simulations. *Nano Letters*, 5(12):2509–2514, 2005. PMID: 16351205.
- [90] Shashishekhar P. Adiga and Donald W. Brenner. Stimuli-responsive polymer brushes for flow control through nanopores. *Journal of Functional Biomaterials*, 3(2):239–256, 2012.
- [91] Nicolas Fortin and Harm-Anton Klok. Glucose monitoring using a polymer brush modified polypropylene hollow fiber-based hydraulic flow sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(8):4631–4640, 2015. PMID: 25675859.
- [92] Basit Yameen, Mubarak Ali, Reinhard Neumann, Wolfgang Ensinger, Wolfgang Knoll, and Omar Azzaroni. Ionic transport through single solid-state nanopores controlled with thermally nanoactuated macromolecular gates. *Small*, 5(11):1287–1291.
- [93] Yuxin Zuo, Guoqiang Wang, Ying Yu, Chuncheng Zuo, Luyou Shi, Fulei Shi, and Jie Wei. Smart nanovalves with thermoresponsive amphiphilic triblock copolymer brushes. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 56(1):26–38, 2017.
- [94] Ruixue Duan, Fan Xia, and Lei Jiang. Constructing tunable nanopores and their application in drug delivery. *ACS Nano*, 7(10):8344–8349, 2013.
- [95] Hongliang Liu, Yingying Li, Kang Sun, Junbing Fan, Pengchao Zhang, Jingxin Meng, Shutao Wang, and Lei Jiang. Dual-responsive surfaces modified with phenylboronic acid-containing polymer brush to reversibly capture and release cancer cells. *Journal of the American Chemical Society*, 135(20):7603–7609, 2013. PMID: 23601154.
- [96] Gumhye Jeon, Seung Yun Yang, and Jin Kon Kim. Functional nanoporous membranes for drug delivery. *J. Mater. Chem.*, 22:14814–14834, 2012.
- [97] Jianhua Huang, Yongmei Wang, and Mohamed Laradji. Flow control by smart nanofluidic channels: A dissipative particle dynamics simulation. *Macromolecules*, 39(16):5546–5554, 2006.
- [98] Yong-Lai Zhang, Hong Xia, Eunkyoung Kim, and Hong-Bo Sun. Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties. *Soft Matter*, 8:11217–11231, 2012.
- [99] Gregory D. Bixler and Bharat Bhushan. Bioinspired rice leaf and butterfly wing surface structures combining shark skin and lotus effects. *Soft Matter*, 8:11271–11284, 2012.
- [100] P. Roach , N. F. Shirtcliffe, and M. I. Newton. *Soft Matter*, 4:224, 2008.

- [101] F. Shi, J. Niu, J. Liu, F. Liu, Z. Wang, X.-Q. Feng, and X. Zhang. Towards understanding why a superhydrophobic coating is needed by water striders. *Advanced Materials*, 19(17):2257–2261, 2007.
- [102] Neil J. Shirtcliffe, Glen McHale, Shaun Atherton, and Michael I. Newton. An introduction to superhydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*, 161:124 – 138, 2010. Physico-chemical and flow behaviour of droplet based systems.
- [103] R. Truesdell, A. Mammoli, P. Vorobieff , F. van Swol , and C. J. Brinker. *Phys. Rev. Lett.*, 97:44504, 2006.
- [104] C. Yang, U. Tartaglino, and B. N. J. Persson. Influence of surface roughness on superhydrophobicity. *Phys. Rev. Lett.*, 97:116103, Sep 2006.
- [105] Christian Kunert and Jens Harting. Roughness induced boundary slip in microchannel flows. *Phys. Rev. Lett.*, 99:176001, Oct 2007.
- [106] Adelé Poynor, Liang Hong, Ian K. Robinson, Steve Granick, Zhan Zhang, and Paul A. Fenter. How water meets a hydrophobic surface. *Phys. Rev. Lett.*, 97:266101, Dec 2006.
- [107] J. Genzer and K. Efimenko. Creating long-lived superhydrophobic polymer surfaces through mechanically assembled monolayers. *Science*, 290:2130–2133, 2000.
- [108] R. N Wenzel. *Ind. Eng. Chem.*, 28:988–994, 1936.
- [109] A. B. D. Cassie and S. Baxter. *Trans. Faraday Soc.*, 40:546–551, 1944.
- [110] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications*. Academic Press, ISBN:0122673514, 9780122673511, 2002.
- [111] K. Speyer and C. Pastorino. Droplet transport in a nanochannel coated by hydrophobic semiflexible polymer brushes: The effect of chain stiffness. *Langmuir*, 33(40):10753–10763, 2017. PMID: 28892398.
- [112] K. Speyer and C. Pastorino. Pressure responsive gating in nanochannels coated by semiflexible polymer brushes. *Soft Matter*, 15:937–946, 2019.
- [113] K. Speyer and C. Pastorino. Brushes of semiflexible polymers in equilibrium and under flow in a super-hydrophobic regime. *Soft Matter*, 11:5473–5484, 2015.
- [114] M. Mueller and L. Gonzalez MacDowell. Interface and surface properties of short polymers in solution: Monte carlo simulations and self-consistent field theory. *Macromolecules*, 33(10):3902–3923, 2000.
- [115] Panayotis Benetatos, Eugene M. Terentjev, and Annette Zippelius. Bundling in brushes of directed and semiflexible polymers. *Phys. Rev. E*, 88:042601, Oct 2013.
- [116] T. T. Pham, S. K. Pattanayek, and G. G. Pereira. Semiflexible grafted polymers in poor solvents: Toroidal, archway, and tower micelles. *The Journal of Chemical Physics*, 123(3):–, 2005.
- [117] J. N. Bright and D. R. M. Williams. Grafted semiflexible polymers in poor solvents: Toroidal and tower surface micelles. *EPL (Europhysics Letters)*, 45(3):321, 1999.
- [118] Stephan M. Dammer and Detlef Lohse. Gas enrichment at liquid-wall interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 96:206101, May 2006.
- [119] F. Leonforte and M. Mueller. Statics of polymer droplets on deformable surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 135(21):214703, 2011.
- [120] F. Ould-Kaddour and D. Levesque. Molecular simulation of fluid-solid interfaces at nanoscale. *The Journal of Chemical Physics*, 135(22):–, 2011.
- [121] Martin Kroeger. Simple models for complex nonequilibrium fluids. *Physics Reports*, 390(6):453 – 551, 2004.

- [122] Gary S. Grest and Kurt Kremer. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Phys. Rev. A*, 33:3628–3631, May 1986.
- [123] Michael Murat and Gary S. Grest. Structure of a grafted polymer brush: a molecular dynamics simulation. *Macromolecules*, 22(10):4054–4059, 1989.
- [124] H.-P. Hsu, W. Paul, and K. Binder. Estimation of persistence lengths of semiflexible polymers: Insight from simulations. *ArXiv e-prints*, March 2013.
- [125] Hsiao-Ping Hsu, Wolfgang Paul, and Kurt Binder. Standard definitions of persistence length do not describe the local “intrinsic” stiffness of real polymer chains. *Macromolecules*, 43(6):3094–3102, 2010.
- [126] C. Pastorino, T. Kreer, M. Müller, and K. Binder. Comparison of dissipative particle dynamics and langevin thermostats for out-of-equilibrium simulations of polymeric systems. *Phys. Rev. E*, 76:026706, Aug 2007.
- [127] P. Espa nol and P. Warren. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *Europhysics Letters*, 30(4):191, 1995.
- [128] Nikita Tretyakov and Marcus Müller. Correlation between surface topography and slippage: a molecular dynamics study. *Soft Matter*, 9:3613–3623, 2013.
- [129] Ben Wang, Yabin Zhang, Lei Shi, Jing Li, and Zhiguang Guo. Advances in the theory of superhydrophobic surfaces. *J. Mater. Chem.*, 22:20112–20127, 2012.
- [130] Roland G. Winkler. Semiflexible polymers in shear flow. *Phys. Rev. Lett.*, 97:128301, Sep 2006.
- [131] Michael Nosonovsky and Bharat Bhushan. Multiscale friction mechanisms and hierarchical surfaces in nano- and bio-tribology. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 58(3):162 – 193, 2007.
- [132] Kurt Kremer and Gary S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 92(8):5057–5086, 1990.
- [133] Chih-Kuang Kuan, Kuo-Long Pan, and Wei Shyy. Study on high-weber-number droplet collision by a parallel, adaptive interface-tracking method. *Journal of Fluid Mechanics*, 759:104–133, 2014.
- [134] Nahid Sedighi, Sohail Murad, and Suresh K Aggarwal. Molecular dynamics simulations of nanodroplet spreading on solid surfaces, effect of droplet size. *Fluid Dynamics Research*, 42(3):035501, jan 2010.
- [135] T. Kreer, M. H. Müser, K. Binder, and J. Klein. Frictional drag mechanisms between polymer-bearing surfaces. *Langmuir*, 17(25):7804–7813, 2001.
- [136] Chien-Cheng Huang, Gerhard Gompper, and Roland G Winkler. Non-equilibrium relaxation and tumbling times of polymers in semidilute solution. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(28):284131, jun 2012.
- [137] Shivaprakash N. Ramakrishna, Marco Cirelli, Mohammad Divandari, and Edmondo M. Benetti. Effects of lateral deformation by thermo responsive polymer brushes on the measured friction forces. *Langmuir*, 33(17):4164–4171, 2017. PMID: 28394137.
- [138] T.M. Birshtein and Ye.B. Zhulina. Conformations of polymer chains grafted to an impermeable plane surface. *Polymer Science U.S.S.R.*, 25(9):2165 – 2174, 1983.
- [139] F Leonforte, J Servantie, C Pastorino, and M Müller. Molecular transport and flow past hard and soft surfaces: computer simulation of model systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(18):184105, 2011.
- [140] Sergei A. Egorov, Hsiao-Ping Hsu, Andrey Milchev, and Kurt Binder. Semiflexible polymer brushes and the brush-mushroom crossover. *Soft Matter*, pages 2604 – 2616, 2015.

- [141] Anna Lappala, Saahil Mendiratta, and Eugene M. Terentjev. Arrested spinodal decomposition in polymer brush collapsing in poor solvent. *Macromolecules*, 48(6):1894–1900, 2015.
- [142] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
- [143] Peter Gross, Niels Laurens, Lene B. Oddershede, Ulrich Bockelmann, Erwin J. G. Peterman, and Gijs J. L. Wuite. Quantifying how dna stretches, melts and changes twist under tension. *Nature Physics*, 7(1):731–736, 2011.
- [144] Kah Peng Lee, Hannah Leese, and Davide Mattia. Water flow enhancement in hydrophilic nanochannels. *Nanoscale*, 4:2621–2627, 2012.
- [145] Ngo Minh Toan and Cristian Micheletti. Inferring the effective thickness of polyelectrolytes from stretching measurements at various ionic strengths: applications to dna and rna. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(14):S269, 2006.
- [146] Alessandro Bosco, Fouzia Bano, Pietro Parisse, Loredana Casalis, Antonio DeSimone, and Cristian Micheletti. Hybridization in nanostructured dna monolayers probed by afm: theory versus experiment. *Nanoscale*, 4:1734–1741, 2012.
- [147] Giovanni Doni, Maryse D. Nkoua Ngavouka, Alessandro Barducci, Pietro Parisse, Alessandro De Vita, Giacinto Scoles, Loredana Casalis, and Giovanni M. Pavan. Structural and energetic basis for hybridization limits in high-density dna monolayers. *Nanoscale*, 5:9988–9993, 2013.
- [148] Rui Qiao and Ping He. Modulation of electroosmotic flow by neutral polymers. *Langmuir*, 23(10):5810–5816, 2007. PMID: 17432883.
- [149] Robert P Castro, Harold G Monbouquette, and Yoram Cohen. Shear-induced permeability changes in a polymer grafted silica membrane. *Journal of Membrane Science*, 179(1):207 – 220, 2000.
- [150] Nan Li, Chuncheng Zuo, and Qianqian Cao. Nanopores with solvent-sensitive polymer brushes: A dissipative particle dynamics simulation. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 51(2):275–287, 2012.
- [151] Tongchuan Suo and Mark D. Whitmore. Controlling microtube permeability via grafted polymers and solvent quality. *The Journal of Chemical Physics*, 140(11):114902, 2014.
- [152] Zbysek Posel, Martin Svoboda, Coray M. Colina, and Martin Lisal. Flow and aggregation of rod-like proteins in slit and cylindrical pores coated with polymer brushes: an insight from dissipative particle dynamics. *Soft Matter*, 13:1634–1645, 2017.
- [153] Andrew N. Constable and William J. Brittain. Modification of flow through silica microcapillaries via polymer brushes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 380(1):128 – 134, 2011.