



Celaya, Gto., **2004-SEPTIEMBRE-15**

Depto. de Ingeniería Química
Oficio 175/2004

Asunto: Aprobación de Impresión Tesis de Doctorado

Dr. Richart Vázquez Román
Jefe de Depto. de Ingeniería Química
Presente.

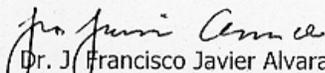
De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de Doctorado, titulado:

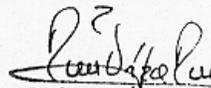
"PROPIEDADES DE TRASPORTE PARA MOLÉCULAS DE CADENA LINEAL Y RAMIFICADA MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR DE NO-EQUILIBRIO"

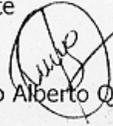
El (la) **M.C. JORGE CASTILLO TEJAS**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente
"La Técnica por un México Mejor"


Dr. J. Francisco Javier Alvarado
Presidente


Dr. Richart Vázquez Román
Secretario


Dr. Pedro Alberto Quintana Hernández
Vocal


Dr. Eleazar M. Escamilla Silva
Vocal suplente



c.c.p. Sinodales
Expediente

/crl*

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS
DEPTO. DE ING. QUÍMICA
TECNOLÓGICO DE CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Av. Tecnológico y A. García Cubas S/N A.P. 57 C.P. 38010 Celaya, Gto.
Conmutador: 01 (461) 611 7575 Exts. 130, 131 y 203 Fax: 01 (461) 611 7744
E-mail: diq@lqcelaya.itc.mx

Resumen

Propiedades de transporte para moléculas de cadena lineal y ramificada mediante Dinámica Molecular de no-Equilibrio.

por:

Jorge Castillo Tejas

En este trabajo se estudia el comportamiento reológico, estructural y de conformación de moléculas lineales y ramificadas de diferentes pesos moleculares usando *Dinámica Molecular de no Equilibrio (DMNE)*. Para caracterizar una molécula, se simula un flujo de corte homogéneo del tipo Couette en condiciones de bulto, y no homogéneo del tipo Poiseuille en condiciones de confinamiento. Para ambos tipos de flujo las moléculas son descritas por el modelo molecular *Monómero-Resorte*.

Con base en los resultados sobre flujo Couette se puede establecer que, en condiciones de corte, la forma de la molécula y en específico la *distribución de sus segmentos en la dirección neutral (DS_y) y del gradiente (DS_z)* son responsables del comportamiento reológico y de los fenómenos asociados al flujo. Entre moléculas de diferente estructura, la que presente una mayor DS_y y DS_z exhibirá mayores viscosidades con adelgazamientos viscosos menos acentuados. En flujo de corte no homogéneo del tipo Poiseuille, los resultados establecen que las moléculas más afectadas por el flujo y tipo de pared son las que están cerca de la superficie debido a que estas moléculas se estiran en dirección del flujo y se adelgazan dramáticamente en las otras dos direcciones. El tipo de condición de frontera influye en el tipo de deslizamiento de forma tal que, cuando la pared es poco atractiva el deslizamiento ocurre por falla adhesiva y por falla cohesiva cuando la superficie es muy atractiva. Finalmente, la deformación que sufre una molécula depende del tipo de superficie. Cuando se utiliza una pared muy atractiva, las moléculas experimentan una deformación un orden de magnitud mayor que cuando se usa una pared poco atractiva.

Dirigida por:

Dr. Juan Francisco Javier Alvarado - Dr. Gabriel Luna Bárcenas

Agradecimientos

En el momento de escribir las siguientes reflexiones me doy cuenta que no es una labor sencilla. Quiero expresarles un sincero agradecimiento:

A Dios nuestro señor, por bendecir y llenar a mi familia de su amor.

A ti Ana Lilia, por que día a día das sentido a mi despertar y a mis actos. Por el amor y el invaluable apoyo que me das. Por tu comprensión, tus desvelos... Te amo.

A mis hijos Sofia y Daniel, por lo hermoso y motivante que es tenerlos junto a mí. Por su cariño, sus abrazos, sus juegos... por todo.

A mis padres y hermanos, por las muestras de amor y apoyo que siempre hemos recibido de todos ustedes.

A la familia De Felipe Vargas, por que en todo momento nos ha brindado su cariño y apoyo.

Al Dr. Javier, por todo su apoyo, comprensión y harta paciencia que me ha brindado en la realización de este proyecto. Pero sobre todo por su gran calidad humana. Muchas gracias Dr.

Al Dr. Gabriel Luna, por sus acertados comentarios, su tiempo y su experiencia.

A los Dres. Richart Vázquez, Pedro Quintana y Eleazar Escamilla por formar parte de mi comité de revisión y por sus comentarios al presente trabajo.

A todos los Dres. del Departamento de Ingeniería Química.

A mis amigos Friné y Arturo, por la buenas y las no tan buenas. Por su amistad.

A todos mis compañeros y amigos del posgrado: Nelly, Yeni, Gerardo, Rosi, Lupita, Dr. Alejandro, Dr. Pablo...

Al personal del Departamento, especialmente a Claudia y Judith, por las atenciones y facilidades que he recibido durante mi estancia.

A CONACYT y CONCYTEG por el apoyo económico brindado durante el proyecto doctoral.

A control escolar por sus atenciones en los trámites de titulación.

Índice general

Resumen	II
Agradecimientos	III
Índice	V
Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	XV
Lista de variables	XVII
1. Introducción	1
1.1. Simulación molecular	1
1.2. Definición del problema	3
1.2.1. Condición de deslizamiento	4
1.2.2. Mecanismos de deslizamiento	5
1.2.3. Deslizamiento e inestabilidades	6
1.3. Flujo en la región de salida	7
1.4. Motivación de la investigación	8
2. Estado del arte	10
2.1. Corte homogéneo del tipo Couette	12
2.2. Corte no homogéneo del tipo Poiseuille	15

3. Dinámica molecular: Modelamiento	17
3.1. Introducción	17
3.2. Modelo de interacción molecular	18
3.3. Ecuaciones de movimiento	21
3.3.1. Dinámica molecular de equilibrio	24
3.3.2. Corte homogéneo del tipo Couette	25
3.3.3. Corte no homogéneo del tipo Poiseuille	25
3.4. Interacción sistema-alrededores	26
3.4.1. Dinámica molecular de equilibrio	26
3.4.2. Corte homogéneo del tipo Couette	28
3.4.3. Corte no homogéneo del tipo Poiseuille	30
4. Dinámica molecular: Simulación	32
4.1. Inicialización	33
4.1.1. Sistema de unidades	33
4.1.2. Parámetros de la simulación	34
4.1.3. Inicialización de las moléculas	35
4.1.4. Algoritmo de integración	39
4.2. Equilibración	43
4.3. Producción	44
5. Estimación de propiedades	45
5.1. Introducción	45
5.2. Conceptos básicos de mecánica estadística	45
5.2.1. Descripción estadística y ergodicidad	45
5.2.2. Estados microscópicos y macroscópicos	47
5.2.3. Ensamble estadístico	47
5.3. Función de distribución radial $g(r)$	48
5.4. Presión y temperatura	48

5.5. Propiedades dinámicas	49
5.6. Propiedades de conformación	50
5.7. Reología depolímeros	51
5.8. Comportamiento Newtoniano/no Newtoniano	54
5.8.1. Viscosidad	54
5.8.2. Diferencias en el esfuerzo normal y sus coeficientes	55
5.8.3. Medida de la elasticidad	56
5.9. Modelos dinámicos de polímeros	56
5.9.1. Modelo de Rouse	56
6. Resultados y discusión: Flujo Couette	59
6.1. Introducción	59
6.2. Propiedades de equilibrio	59
6.2.1. Función de distribución radial $g(r)$	60
6.2.2. Propiedades dinámicas y estáticas de equilibrio	61
6.2.3. Propiedades de conformación	64
6.3. Resultados de no equilibrio: Corte homogéneo	65
6.3.1. Detalles técnicos	66
6.3.2. Propiedades termodinámicas, estructurales y de conformación	69
6.3.3. Viscosidad η_0 y 1er. Región Newtoniana	78
6.3.4. Región de adelgazamiento viscoso	79
6.3.5. Esfuerzos normales y elasticidad de la molécula	83
6.4. Conclusiones	92
6.5. Sugerencias	93
7. Resultados y discusión: Flujo Poiseuille	95
7.1. Introducción	95
7.2. Geometría de la simulación y definición del sistema.	95
7.3. Modelo molecular	97

7.4. Ecuaciones de movimiento	98
7.5. Detalles técnicos	98
7.6. Perfiles de densidad	99
7.6.1. Efecto del tipo de pared	99
7.6.2. Efecto de la estructura molecular	100
7.7. Conformación de las cadenas	105
7.7.1. Efecto del tipo de pared	105
7.7.2. Efecto de la estructura molecular	107
7.8. Funciones de material	108
7.9. Perfiles de velocidad	111
7.10. Condición de deslizamiento	119
7.11. Flujo en la región de salida	122
7.12. Conclusiones	128
7.13. Sugerencias	130
Referencias	132
Apéndices	140
A. Termostato de Nosé-Hoover	140
B. Factorización del operador Liouville	143

Lista de figuras

1.1. Entradas y salidas de una simulación molecular	2
1.2. Curva de flujo típica para polietileno. Gráfica tomada de Achilleos y col. [3]	4
1.3. Representación esquemática del perfil de velocidades para un polímero fundido; antes y después de salir del extrusor.	7
2.1. Diagrama de flujo para el diseño de productos.	11
3.1. Etapas en el desarrollo de una dinámica molecular	18
3.2. Representación esquemática de las interacciones entre los polímeros . . .	20
3.3. Condiciones de frontera periódicas y convención de mínima imagen para una región de simulación	27
3.4. Flujo de corte en estado estable con tasa de corte $\dot{\gamma} = V/b$	29
3.5. (a) Perfil de velocidad con condiciones de frontera periódicas y (b) Perfil de velocidad requerido para el flujo de corte.	29
3.6. Condiciones de frontera periódicas de Lees y Edwards.	30
4.1. Etapas implicadas en la generación de una trayectoria en el espacio fase.	32
4.2. Región de simulación cúbica de longitud L y origen en cero. El vector de posición \mathbf{r}_i de la esfera es medido con respecto a la región de simulación.	35
4.3. Posiciones iniciales \mathbf{r}_i^N para las moléculas de polímero, las cuales son asignadas sobre un enrejado.	37
4.4. Posiciones iniciales \mathbf{r}_i^N de las moléculas utilizadas para simular un flujo Couette. La configuración \mathbf{r}_i^N se obtiene de la dinámica de equilibrio. . .	37

4.5. Posiciones iniciales \mathbf{r}_i^N de moléculas utilizadas para simular un flujo Poiseuille. La configuración \mathbf{r}_i^N se obtiene de la dinámica de equilibrio en confinamiento.	38
4.6. Evolución de la energía total E como una función de los pasos de integración.	44
5.1. Comportamiento típico de $g(r)$ para un líquido.	49
5.2. Representación esquemática del radio de giro R_g de una molécula. . . .	52
5.3. Representación esquemática del flujo de corte Couette.	53
5.4. Representación esquemática del flujo de Poiseuille.	53
5.5. Curva logarítmica de la viscosidad como una función de la tasa de corte para un polímero fundido o solución polimérica.	55
5.6. Configuración en condiciones de equilibrio.	57
5.7. Configuración en condiciones de corte.	57
6.1. Representación esquemática de una molécula ramificada.	60
6.2. Función de distribución radial $g(r)$ a una densidad de segmentos $\rho = 0.6$. Se utiliza (1) el potencial completo L-J a un radio de corte de $r_c = 2.5\sigma$, y (2) el mismo potencial a un $r_c = \sqrt[6]{2}\sigma$	61
6.3. Función de distribución radial $g(r)$ a una densidad de segmentos $\rho = 0.8$. Se utiliza (1) el potencial completo L-J a un radio de corte de $r_c = 2.5\sigma$, y (2) el mismo potencial a un $r_c = \sqrt[6]{2}$	62
6.4. Función de distribución radial $g(r)$ a una densidad de segmentos $\rho = 1.0$. Se utiliza (1) el potencial completo L-J a un radio de corte de $r_c = 2.5\sigma$, y (2) el mismo potencial a un $r_c = \sqrt[6]{2}$	63
6.5. Representación esquemática de las moléculas ramificadas utilizadas en los casos etiquetados con una R	67
6.6. Cambio en la energía Lennard-Jones ΔE_{lj} como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45. . . .	70

6.7. Energía de enlace como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45.	71
6.8. Radio de giro $\langle Rg^2 \rangle$ como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45.	72
6.9. Eigenvalor I_x del tensor de inercia como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45.	73
6.10. Eigenvalor I_y del tensor de inercia como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45.	74
6.11. Eigenvalor I_z del tensor de inercia como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45.	75
6.12. Corte transversal del elipsoide que suscriben las moléculas lineales y ramificadas a diferentes tasas de corte: (I) $\dot{\gamma} = 0.001$, (II) $\dot{\gamma} = 0.05$ y (III) $\dot{\gamma} = 1.0$	77
6.13. Viscosidad de corte η como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}$ para los casos de estudio formados por moléculas: (a) ramificadas y (b) lineales.	80
6.14. Viscosidad de corte η como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}$ para: (c) mezclas de polímeros y (d) esquema comparativo.	81
6.15. 1er. coeficiente de esfuerzo normal Ψ_1 como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio formados por moléculas: (a) ramificadas y (b) lineales.	84
6.16. 1er. coeficiente de esfuerzo normal Ψ_1 como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para: (c) mezclas de polímeros y (d) esquema comparativo.	85
6.17. Relación entre las diferencias en los esfuerzos normales $-N_2/N_1$ como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio formados por moléculas: (a) ramificadas y (b) lineales.	87
6.18. Relación entre las diferencias en los esfuerzos normales $-N_2/N_1$ como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para: (c) mezclas de polímeros y (d) esquema comparativo.	88

6.19. Medida de la elasticidad N_1/P_{xz} como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio formados por moléculas: (a) ramificadas y (b) lineales.	90
6.20. Medida de la elasticidad N_1/P_{xz} como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para: (c) mezclas de polímeros y (d) esquema comparativo.	91
7.1. Geometría de simulación para el flujo Poiseuille.	96
7.2. Configuración de moléculas ramificadas confinadas entre dos paredes.	99
7.3. Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas lineales con una pared poco atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$	101
7.4. Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas lineales con una pared muy atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$	101
7.5. Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas lineales a un campo externo de fuerza $\mathbf{F}_e = 0.30$ y ambos tipos de pared $\epsilon_{wf} = 2.0$ y 8.0	102
7.6. Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas ramificadas con una pared poco atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$	102
7.7. Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas ramificadas con una pared muy atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$	103
7.8. Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas ramificadas a un campo externo de fuerza $\mathbf{F}_e = 0.30$ y ambos tipos de pared $\epsilon_{wf} = 2.0$ y 8.0	103
7.9. Comparativo del perfil de densidad $\rho(z)$ para los sistemas L y R , a un campo externo de fuerza $\mathbf{F}_e = 0.30$ y con una pared poco atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$	104
7.10. Comparativo del perfil de densidad $\rho(z)$ para los sistemas L y R , a un campo externo de fuerza $\mathbf{F}_e = 0.30$ y con una pared muy atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$	104

7.11. Eigenvalores I_x^2 , I_y^2 e I_z^2 del tensor \mathbf{G} que describe la distribución de masas para el sistema formado por moléculas lineales con una pared poco atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$	106
7.12. Eigenvalores I_x^2 , I_y^2 e I_z^2 del tensor \mathbf{G} que describe la distribución de masas para el sistema formado por moléculas lineales con una pared muy atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$	106
7.13. Comparativo entre los eigenvalores del tensor \mathbf{G} para los dos tipos de sistema L y R . Pared poco atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$	107
7.14. Comparativo entre los eigenvalores del tensor \mathbf{G} para los dos tipos de sistema L y R . Pared muy atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$	108
7.15. Variación del esfuerzo de corte $P_{xz}(z)$ a diferentes valores del campo externo de fuerza \mathbf{F}_e para el sistema formado por moléculas lineales con una superficie atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$	110
7.16. Perfil de viscosidad η_z para el sistema formado por moléculas lineales considerando ambos tipos de superficies.	112
7.17. Perfil de viscosidad η_z para el sistema formado por moléculas ramificadas considerando ambos tipos de superficies.	112
7.18. Variación de la viscosidad de corte η como una función del esfuerzo de corte P_{xz} en la pared para ambos sistemas y tipos de superficies.	113
7.19. Variación de la velocidad de corriente $U_x(z)$ para diferentes campos externos de fuerza. Sistema formado por moléculas lineales y superficie plana con fuerza de atracción $\epsilon_{wf} = 2$	114
7.20. Variación de la velocidad de corriente $U_x(z)$ para diferentes campos externos de fuerza. Sistema formado por moléculas lineales y superficie plana con fuerza de atracción $\epsilon_{wf} = 8$	114
7.21. Variación de la velocidad de corriente $U_x(z)$ para diferentes campos externos de fuerza. Sistema formado por moléculas ramificadas y superficie plana con fuerza de atracción $\epsilon_{wf} = 2$	115

7.22. Variación de la velocidad de corriente $U_x(z)$ para diferentes campos externos de fuerza. Sistema formado por moléculas ramificadas y superficie plana con fuerza de atracción $\epsilon_{wf} = 8$	115
7.23. Esquema comparativo entre los perfiles de velocidad $U_x(z)$ para los dos tipos de sistemas L y R . Pared atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$ y campo externo de fuerza de $\mathbf{F}_e = 0.10$	116
7.24. Esquema comparativo entre los perfiles de velocidad $U_x(z)$ para los dos tipos de sistemas L y R . Pared atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$ y campo externo de fuerza de $\mathbf{F}_e = 0.30$	116
7.25. Esquema comparativo entre los perfiles de velocidad $U_x(z)$ para los dos tipos de sistemas L y R . Pared atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$ y campo externo de fuerza de $\mathbf{F}_e = 0.10$	117
7.26. Esquema comparativo entre los perfiles de velocidad $U_x(z)$ para los dos tipos de sistemas L y R . Pared atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$ y campo externo de fuerza de $\mathbf{F}_e = 0.30$	117
7.27. Representación esquemática de los perfiles de velocidad que se obtienen para los dos tipos de deslizamiento.	118
7.28. Configuración final para el sistema formado por moléculas ramificadas con un campo externo $\mathbf{F}_e = 0.35$ y una pared atractiva $\epsilon_{wf} = 2$	120
7.29. Configuración final para el sistema formado por moléculas ramificadas a diferentes campos externos \mathbf{F}_e y con pared atractiva $\epsilon_{wf} = 8$	121
7.30. Velocidad de las partículas en la superficie V_s como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$	123
7.31. Longitud de extrapolación b como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$	123
7.32. Deformación total del material V_f/V_s como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$	125

- 7.33. Tasa de reconfiguración \dot{T} como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$ 125
- 7.34. Variación de la tasa de corte en la pared $\dot{\gamma}_w$ como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para el sistema formado por moléculas lineales y los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$ 127
- 7.35. Variación de la tasa de corte en la pared $\dot{\gamma}_w$ como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para el sistema formado por moléculas ramificadas y los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$ 127

Lista de tablas

6.1. Propiedades de equilibrio, viscosidad de corte en tasa cero η_0 y presión P_0 utilizando un radio de corte de: (1) $r_c = 2.5\sigma$, y (2) $r_c = \sqrt[6]{2}\sigma$	64
6.2. Radio de giro $\langle R_g^2 \rangle$ utilizando un radio de corte de: (1) $r_c = 2.5\sigma$, y (2) $r_c = \sqrt[6]{2}\sigma$	65
6.3. Casos de estudio	66
6.4. Resumen de resultados	78
7.1. Casos de estudio	97

Lista de variables

b	Longitud característica extrapolada en $V = 0$
DS_y	Distribución de segmentos en y
DS_z	Distribución de segmentos en z
d	Dimensionalidad del sistema
Δz	Espesor de casilleros
d_x	Desplazamiento horizontal de las imágenes
E	Energía total del sistema
E_l	Número de segmentos en una molécula
\mathbf{F}_i	Fuerza sobre la partícula i
\mathbf{F}_e	Campo externo de fuerza
$\mathbf{F}_{l,i}$	Fuerza de largo alcance
$\mathbf{F}_{s,i}$	Fuerza de corto alcance
\mathbf{G}	Tensor de distribución de masas
$g(r)$	Función de distribución radial
\mathcal{H}	Hamiltoniano del sistema
I_x	Eigenvalor en x
I_y	Eigenvalor en y
I_z	Eigenvalor en z
IR	Índice de ramificación
\mathbf{i}	Vector unitario en dirección x
k_b	Constante de Boltzman

k_v	Constante del resorte
iL	Operador Liouville
L	Longitud de la región de simulación
L_m	Número de segmentos por ramificación
L_s	Variable dinámica del termostato
\mathbf{L}_T	Momenta angular total
L_x	Longitud de la región de simulación en la dirección x
L_y	Longitud de la región de simulación en la dirección y
L_z	Longitud de la región de simulación en la dirección z
l_e	Longitud efectiva
l	Longitud de enlace
m	Masa de una partícula
m_i	Masa de un segmento
N	Número total de partículas en el sistema
N_1	Primera diferencia en el esfuerzo normal
N_2	Segunda diferencia en el esfuerzo normal
NR	Número de ramificaciones en una molécula
N_p	Número de moléculas en el sistema
\mathbf{P}	Tensor de presión
P_0	Presión de equilibrio
∇p	Gradiente de presión
\mathbf{P}_l	Momenta lineal total
P_{xz}	Esfuerzo de corte
$P.M.$	Peso molecular
\mathbf{p}^N	Momenta de las N partículas
Q	Flujo Volumétrico
Q_s	Masa asociada al termostato
\mathbf{q}^N	Vector de posición en coordenadas generalizadas

R	Radio del capilar
$RANF()$	Generador de números aleatorios
R_g	Radio de giro
R_0	Máxima extensión de enlace
\mathbf{r}^N	Vector de posición de las N partículas del sistema
r_c	Radio de corte
r_{cm}	Centro de masa de la molécula
r_{ij}	Distancia escalar entre las partículas i y j
$\mathbf{r}_i(0)$	Posiciones iniciales, $t = 0$
T	Temperatura
\dot{T}	Tasa de reconfiguración
t	Tiempo
Δt	Intervalo de tiempo
U_{FENE}	Potencial Fene
U_{lj}	Potencial par Lennard Jones
$\mathcal{U}(r^N)$	Energía potencial del sistema
$\mathcal{U}(r_{ij})$	Energía potencial par
U_x	Velocidad de corriente
$U_w(z_s)$	Potencial de pared
V	Volumen
$\mathbf{v}_i(0)$	Velocidades iniciales
V_s	Velocidad en la superficie
V_ξ	Coordenadas de velocidad
\mathbf{v}^N	Componentes cartesianos de la velocidad molecular
$\nabla \mathbf{u}$	Gradiente de velocidad
x, y, z	Ejes coordenados
z_s	Distancia de la partícula a la pared
z_w	Posición de la pared

α	Parámetro del potencial de pared
β	Recíproco de la temperatura
ϵ	Profundidad de pozo
ϵ_{wf}	Fuerza de atracción fluido-pared
η	Viscosidad de corte
η_0	Viscosidad en tasa cero
Γ	Espacio fase
$\dot{\gamma}$	Tasa de corte
λ	Inversa de la constante de tiempo
λ_s	Parámetro de ordenamiento
Ψ_1	Primer coeficiente de esfuerzo normal
Ψ_2	Segundo coeficiente de esfuerzo normal
ρ	Densidad por monómero o por sitio
$\rho(r)$	Densidad local de las partículas
σ	Diámetro de colisión
τ_R	Tiempo de relajación de la Teoría de Rouse
τ_{De}	Tiempo de relajación de la curva de flujo
ξ	Coficiente de fricción termodinámica

ABREVIATURAS

CFP	Condiciones de frontera periódicas
DM	Dinámica molecular
DME	Dinámica molecular de equilibrio
DMNE	Dinámica molecular de no equilibrio
GIM	Grado de interacción molecular

Capítulo 1

Introducción

1.1. Simulación molecular

La simulación molecular ha demostrado ser una herramienta útil y ampliamente usada por químicos, biólogos y físicos para obtener: (1) la relación exacta entre las propiedades macroscópicas y el detalle microscópico de un fluido y (2) el comportamiento dinámico de diferentes tipos de sistemas, incluyendo gases, líquidos, sólidos, superficies, etc. [1].

El objetivo de la simulación molecular es resolver numéricamente el modelo matemático que la mecánica estadística plantea a un problema real. En la Figura 1.1 se presentan las entradas y salidas que requiere una simulación molecular. Como entrada se requiere el modelo molecular del sistema en estudio y la serie de restricciones termodinámicas que establece el ensamble (condiciones de la simulación). Las principales salidas son:

1. Propiedades macroscópicas (termodinámicas, de transporte, etc.).
2. Un detalle microscópico de la organización de las partículas que forman el sistema (movilidad, estructura, etc.).

En simulación molecular, el modelo del sistema debe detallar dos tipos de interac-

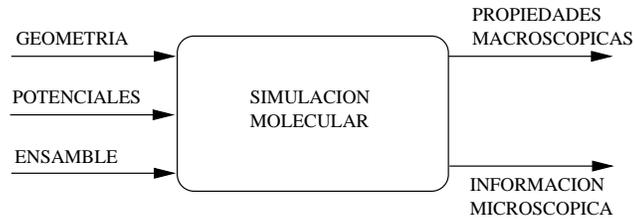


Figura 1.1: Entradas y salidas de una simulación molecular

ciones: (1) entre las moléculas del sistema y (2) entre el sistema y sus alrededores. La interacción entre moléculas está dada por una expresión que detalla las fuerzas entre las partículas o una función de la energía potencial intermolecular. Esta parte del modelo también describe la geometría del fluido (moléculas flexibles o rígidas) y la forma en que interactúan los sitios por molécula. La segunda parte del modelo debe detallar el tipo de condiciones de frontera y así establecer la forma en que va a interactuar el fluido con los alrededores. La selección de las condiciones de frontera depende del tipo de propiedad a determinar y del tipo de situación física que se pretende simular. Si se desean estimar las propiedades de bulto de un fluido se deben evitar fronteras duras mientras que si se estudian efectos de superficie, debe detallarse este tipo de frontera.

En la Figura 1.1 el proceso principal es la simulación, la cual calcula de manera numérica la trayectoria molecular de las partículas del sistema. En esta investigación se utiliza la técnica de simulación molecular conocida como dinámica molecular (DM), en la cual las posiciones de las moléculas \mathbf{r}^N se obtienen al resolver numéricamente ecuaciones de movimiento. La DM puede describir el comportamiento microscópico de los átomos que forman un sistema, es totalmente determinística y está dividida en dos grandes desarrollos:

1. Dinámica molecular de equilibrio (DME).
2. Dinámica molecular de no equilibrio (DMNE).

1.2. Definición del problema

En el proceso de extrusión, un polímero fundido es transportado y luego forzado a pasar a través de una salida con área transversal reducida. Las propiedades del producto terminado dependen de los esfuerzos a que está sujeto el polímero en el proceso [2], incluyendo la forma que alcanza durante la etapa de enfriamiento y solidificación. En la literatura se ha reportado una serie de distorsiones en el polímero extruído cuando el flujo volumétrico Q excede un valor crítico [3]. Al aumentar Q se incrementa la severidad de las distorsiones.

Debido al comportamiento no Newtoniano de los polímeros fundidos y las soluciones poliméricas, sus funciones de material dependen del flujo [4]. Para caracterizar un polímero fundido y establecer su comportamiento es necesario trazar curvas maestras o curvas de flujo (esfuerzo de corte vs. tasa de corte o caída de presión vs. flujo volumétrico). Experimentalmente se ha establecido que estas curvas consisten de dos líneas de pendiente positiva separadas por una discontinuidad en la cual se presentan oscilaciones en la presión del proceso. La Figura 1.2 muestra la curva de flujo típica de un polietileno lineal. En la figura se pueden identificar cuatro regiones en las cuales el polímero extruído presenta diferentes características en su superficie:

Región I La superficie del polímero extruído es suave y transparente.

Región II El polímero empieza a opacarse y presenta distorsiones periódicas de forma ondulada (rugosidades) en su superficie. Este defecto se conoce como inestabilidad de piel de tiburón o *sharkskin* y se presenta al final de la primera curva.

Región III Es una zona de discontinuidad en la curva de flujo donde se presentan oscilaciones en el flujo másico o en la presión. La superficie del polímero presenta regiones de *sharkskin* con regiones relativamente suaves y se conoce como inestabilidad de adherencia-deslizamiento (Stick-Slip).

Región IV La superficie del polímero extruído es rugosa y ondulante y su perfil de

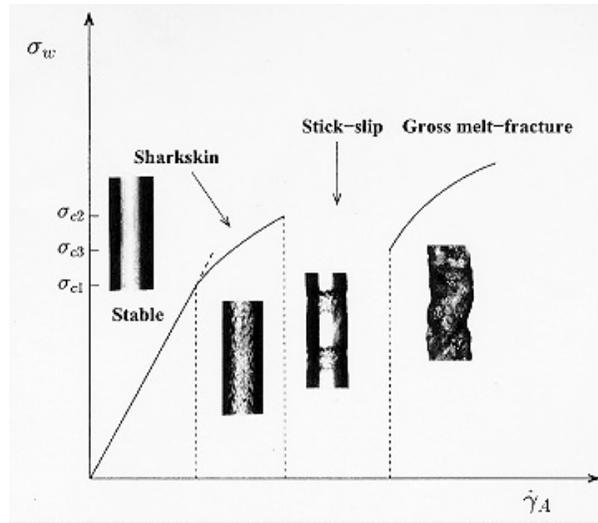


Figura 1.2: Curva de flujo típica para polietileno. Gráfica tomada de Achilleos y col. [3]

velocidad es cercano al flujo tapón. Esta región de inestabilidad se conoce como *Melt Fracture* y es un fenómeno especial que no presentan los fluidos Newtonianos ni las soluciones poliméricas diluidas o moderadamente concentradas [3].

En esta investigación se estudian los fenómenos asociados a las dos primeras regiones de la curva de flujo para las cuales existen excelentes referencias sobre trabajos experimentales, teóricos y numéricos. Estos trabajos han tenido la finalidad de establecer el origen y los mecanismos de las inestabilidades para poder eliminarlas. Algunas revisiones incluyen los trabajos hechos por Achilleos y col. [3], Denn [2] y Migler y col. [5, 6].

1.2.1. Condición de deslizamiento

La condición de no deslizamiento es un concepto central en la mecánica de fluidos. El concepto de deslizamiento de Navier [2] establece que la velocidad en la superficie V_s es proporcional al esfuerzo de corte en la pared P_{xz} :

$$\eta V_s = b P_{xz} \quad (1.1)$$

donde η es la viscosidad de corte y b es una longitud característica en la cual el perfil de velocidad debe extrapolarse para que sea cero. Algunos investigadores han asociado el deslizamiento con las inestabilidades [2].

1.2.2. Mecanismos de deslizamiento

Se han propuesto tres mecanismos de deslizamiento en la pared para los polímeros fundidos:

1. *Falla adhesiva.* El deslizamiento es el resultado de una falla adhesiva entre las cadenas adsorbidas a la pared y ésta.
2. *Falla cohesiva.* El deslizamiento resulta del desenredamiento entre las cadenas adsorbidas a la pared y las cadenas en el flujo (bulto).
3. *Fenómeno de lubricación.* Existe una capa lubricada en la pared.

Se han desarrollado trabajos experimentales y teóricos para establecer el mecanismo bajo el cual ocurre el deslizamiento. Hill y col. (en Denn [2]) propusieron un modelo continuo para el deslizamiento el cual fue el resultado de una serie de experimentos sobre adhesión de elastómeros. Algunos autores (Joshi y col. en Denn [2], Yarin y Graham en Denn [2]) desarrollaron teorías sobre el primer mecanismo de deslizamiento basadas en modelos cinéticos de adsorción/desorción de cadenas de polímero en la superficie. Joshi y col. [7] desarrollaron un modelo para predecir el deslizamiento mediante un mecanismo de falla cohesiva. En su modelo demostraron que a tasas de corte intermedias las cadenas de bulto relajan su orientación, mientras que a altas tasas de corte las cadenas adheridas a la superficie se orientan en dirección del flujo, disminuyendo la resistencia al flujo de las cadenas de bulto.

Hill y col. (en Denn [2]) extruyeron polietileno utilizando diferentes materiales (cobre, aluminio y latón) en la salida del extrusor. Con técnicas de rayos X y espectroscopía determinaron la presencia de un polímero residual en todas las superficies metálicas.

Este polímero residual presentó un espesor de un orden de magnitud de 6 *nm*. Barone y col. [8] detectaron un mecanismo del tipo 2 para la región de adherencia/deslizamiento con la ayuda de un microscopio láser. Con técnicas de espectroscopía infrarroja, Wise y col. (en Denn [2]) establecieron que se presenta un deslizamiento en la paredes del canal bajo condiciones de *sharkskin*.

Para el mecanismo por falla cohesiva, Bergem (en Denn [2]) propuso que el deslizamiento resulta del desenredamiento entre las cadenas adsorbidas a la superficie y las cadenas de bulto. Brochard y de Gennes [9] fundamentaron teóricamente este mecanismo y establecieron que la conformación de las cadenas experimenta un fenómeno de enrollamiento y estiramiento en un régimen de fuerte deslizamiento. Teorías similares han sido desarrolladas por Mhetar y Archer [10] cuyo modelo es consistente con las primeras regiones de flujo pero no en la región de fuerte deslizamiento. Los experimentos de Wise y col. (en Denn [2]) establecieron un mecanismo de desenredamiento donde el plano de deslizamiento se encontraba alejado de la interface sólido-polímero, lo cual no es congruente con el modelo de Brochard y de Gennes.

1.2.3. Deslizamiento e inestabilidades

Ramamurthy (en Denn [2]) asoció el *sharkskin* con el inicio del deslizamiento. Kalila y Denn (en Denn [2]) establecieron que se presenta una discontinuidad en la curva de flujo que coincide con el inicio del *sharkskin*. Sin embargo, Kissi y Piau (en Denn [2]), establecieron que la forma de la curva de flujo no está relacionada con el deslizamiento. Migler y col. [5] demostraron que el *sharkskin* puede eliminarse o reducirse recubriendo las salidas del extrusor con fluoropolímeros (PPA). Así mismo establecieron que el PPA reduce dramáticamente la deformación extensional que sufre el material en la salida del extrusor. La causa más común de *sharkskin* la postularon Bergem (en Denn [2]) y Cogswell [11] al establecer que el polímero fundido cercano a la pared experimenta una rápida deformación tensil al salir del extrusor. El polímero pasa de una condición de no deslizamiento a una condición de superficie libre (flujo tapón). Migler y col. [6]

corroboraron lo anterior al establecer que el *sharkskin* se inicia en la salida del extrusor y que se presenta bajo cualquier condición de frontera (sin y con deslizamiento).

1.3. Flujo en la región de salida

Un polímero modifica su perfil de velocidad al salir de un proceso de extrusión. Las partículas cercanas a la pared sufren un incremento súbito en su velocidad como se muestra en la Figura 1.3. Cogswell [11] estableció que el polímero fundido sufre una gran deformación extensional cuando su velocidad se ajusta de una condición de frontera de no deslizamiento a una de flujo tapón. Las cadenas de polímero se estiran durante esta deformación extensional, lo que ocasiona que el polímero presente grietas en su superficie.

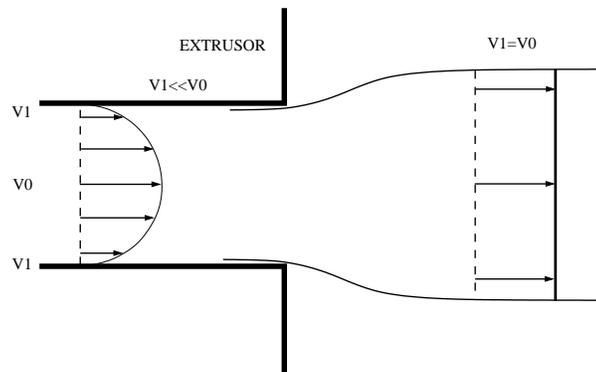


Figura 1.3: Representación esquemática del perfil de velocidades para un polímero fundido; antes y después de salir del extrusor.

Migler y col. [6] consideraron que el parámetro que describe el inicio del *sharkskin* está relacionado con el producto de la tasa de tensión extensional y la deformación total y lo definen tasa de reconfiguración \dot{T} . Con base en sus resultados establecen que el inicio del *sharkskin* ocurre a valores similares de \dot{T} en condiciones sin y con deslizamiento. Por lo tanto, \dot{T} representa la primer cantidad medible que establece el inicio del *sharkskin* bajo condiciones de frontera diferentes.

Algunos autores han intentado cuantificar el esfuerzo en la salida del extrusor con simulación numérica. Ha sido imposible establecer la convergencia del algoritmo numérico en esta región en la cual el fluido se separa del extrusor [2]. El problema permanece sin resolver y es una de las mayores limitantes para emplear análisis computacional en la interpretación de este fenómeno.

1.4. Motivación de la investigación

Denn [2] concluyó que existen dos limitantes para establecer la naturaleza del deslizamiento en la pared (condición de frontera) y los mecanismos a nivel molecular que producen las inestabilidades en la extrusión de polímeros:

1. El desarrollo de una herramienta experimental para estudiar el comportamiento de cadenas de polímero a una distancia de un radio de giro de la pared. Los experimentos actuales no desarrollan la suficiente resolución espacial y requieren promedios en escalas de tiempo mayores a las que ocurren los fenómenos de interés.
2. El desarrollo de un algoritmo computacional cuya convergencia sea demostrada en la salida del extrusor.

A continuación se presentan las hipótesis ha demostrar en esta investigación, las cuales se originan de una revisión de la literatura sobre las propiedades reológicas y las inestabilidades en el flujo de polímeros:

1. La estructura y forma de la molécula polimérica son factores importantes en su comportamiento reológico.
2. Debido al flujo se supone la presencia de cambios continuos en la conformación de la capa de cadenas adyacentes a la pared [12].
3. Las cadenas de polímero cercanas a la pared tienen tiempos de relajación diferentes (y por lo tanto viscosidad) al de las cadenas de bulto. Este efecto aumenta

significativamente al incrementarse el peso molecular y el grado de enredamiento de las cadenas.

4. El cambio en el perfil de velocidad da origen a las distorsiones en el polímero extruído.

El objetivo principal de esta investigación es utilizar dinámica molecular de equilibrio (DME) y no equilibrio (DMNE) para simular un flujo de corte homogéneo del tipo Couette y no homogéneo del tipo Poiseuille y así:

- Reproducir las curvas de flujo para polímeros lineales y ramificados, en condiciones de bulto y de confinamiento.
- Estudiar la interacción polímero-polímero y polímero-superficie.
- Determinar las propiedades estructurales y de conformación de las cadenas bajo condiciones de flujo.
- Estimar la deformación total y la tasa de reconfiguración.

Capítulo 2

Estado del arte

Históricamente la mecánica estadística ha estudiado el comportamiento microscópico de sistemas por medio de modelos moleculares ideales. En las últimas dos décadas ha habido un progreso en la construcción de modelos moleculares realistas [1]. Este progreso ha permitido el estudio de sistemas cada vez más complejos. En la Figura 2.1 se muestra el diagrama de flujo que establece la relación entre la mecánica estadística, la simulación molecular y el desarrollo de productos. La etapa fundamental es la mecánica cuántica a partir de la cual se obtiene la información necesaria para establecer la constitución química de la materia, la forma funcional del potencial intermolecular y la geometría molecular del fluido.

Actualmente, la información molecular proporcionada por la mecánica cuántica también está disponible a partir de datos experimentales. Existen técnicas que proporcionan información sobre la estructura molecular de un sistema. Con la información anterior y la mecánica estadística se desarrollan los modelos moleculares que representen el sistema en estudio y a las condiciones requeridas. Entre las propiedades que pueden obtenerse con simulación molecular se encuentran las siguientes:

- Propiedades termodinámicas: diagramas de fase, el comportamiento volumétrico, capacidades caloríficas, solubilidades y la tensión superficial.
- Propiedades mecánicas: módulos de elasticidad, rugosidad y dureza.

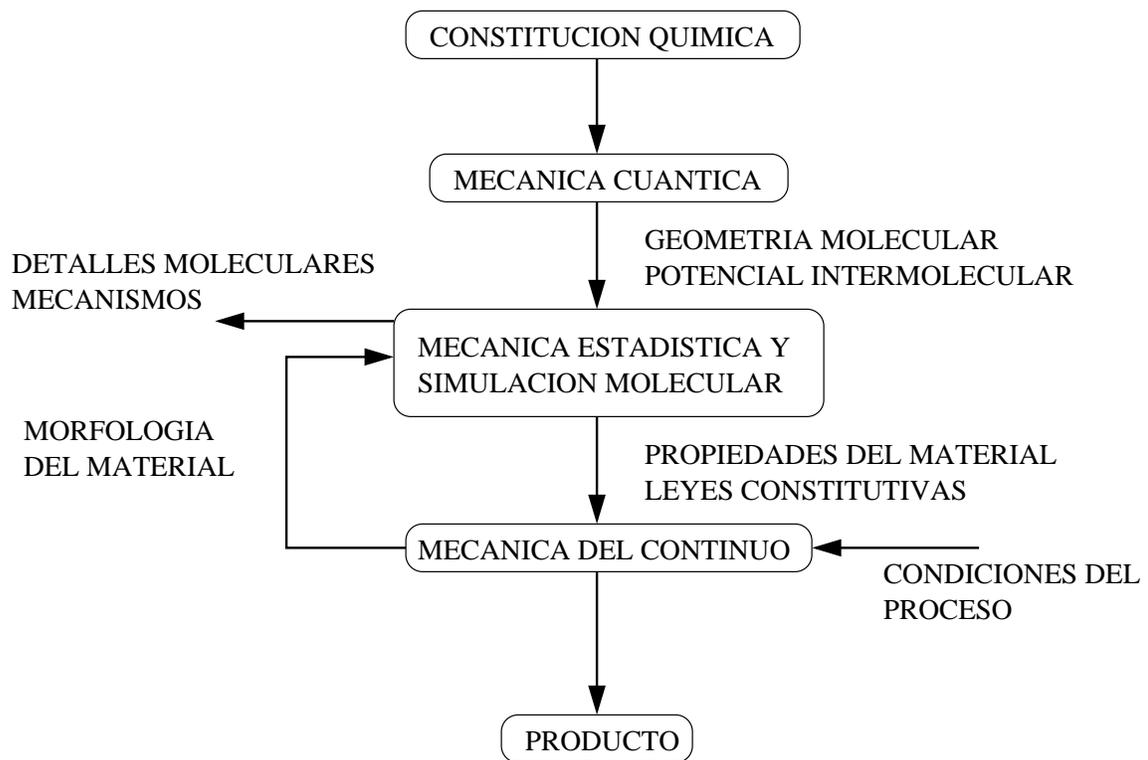


Figura 2.1: Diagrama de flujo para el diseño de productos.

- Propiedades de transporte y reológicas: viscosidad, coeficientes de difusión, conductividades térmicas y tiempos de relajación.
- Propiedades químicas: constantes de velocidad de reacción y de equilibrio.
- Relaciones constitutivas para materiales.
- Organización y movilidad molecular.

En esta investigación se estudian las propiedades de transporte y reológicas de moléculas de cadena lineal y ramificada mediante la técnica de simulación llamada *Dinámica Molecular*. Por los resultados obtenidos sobre el flujo de polímeros, la Dinámica Molecular representa un área de interés para los investigadores dedicados a la reología de este tipo de moléculas complejas. La dinámica molecular de no equilibrio (DMNE) ha sido capaz de reproducir algunos aspectos cualitativos del flujo de corte de polímeros fundidos incluyendo el cambio de una dinámica de Rouse a una de Reptación [13]. Las propiedades estructurales y de conformación obtenidas por DMNE muestran una consistencia cualitativa con datos experimentales [14].

Como se mencionó en el Capítulo 1, en esta investigación se utiliza DME y DMNE para simular dos tipos de flujo: corte homogéneo del tipo Couette y no homogéneo del tipo Poiseuille. Lo anterior implica la descripción del comportamiento reológico en condiciones de bulto y confinamiento. A continuación se presenta el estado del arte en relación a los trabajos de simulación molecular y experimentales sobre los dos tipos de flujo.

2.1. Corte homogéneo del tipo Couette

Cada vez son más utilizadas las técnicas de simulación molecular para el estudio de propiedades reológicas y estructurales de sistemas formados por moléculas de polímero [15, 16, 17, 18, 19, 20, 14] y alcanos [21, 22, 23, 24, 25, 26]. Una ventaja de la simulación es que permite reproducir ciertas condiciones de operación que son difíciles

de lograr experimentalmente. Moore y col. [17] simularon un flujo de corte del tipo Couette a condiciones de lubricación $\dot{\gamma} \geq 10^8 \text{ seg}$, donde $\dot{\gamma}$ es la tasa de corte. A tales condiciones de corte no existen datos experimentales. Adicionalmente la simulación molecular permite manejar a detalle factores como el tamaño de una molécula y su forma. La simulación permite especificar la longitud y ubicación de una ramificación así como el número de ellas en moléculas ramificadas. Experimentalmente no ha sido posible caracterizar totalmente la estructura de un polímero ramificado [15].

La estructura (lineal, ramificada, etc.) y forma de la molécula son un factor importante en su comportamiento reológico. Rowley y Ely [27] estudiaron el efecto isomérico sobre la viscosidad del n-butano y del isobutano con DMNE. Aunque experimentalmente la viscosidad del isobutano es mayor que la del n-butano en sus estudios observan un efecto inverso. Establecieron que la estructura de una molécula no influye en la viscosidad. En un estudio posterior [28] sobre n-hexano, ciclohexano y benceno, sus resultados contrastaron con lo anterior y establecieron que las diferencias en la viscosidad se deben a la estructura de la molécula.

Daivis y Evans [22] utilizaron DMNE para comparar el comportamiento reológico entre el alcano ramificado 5-butil nonano y su contraparte lineal, el tridecano. De sus estudios concluyeron que el alcano ramificado exhibe mayores viscosidades, un pobre adelgazamiento viscoso y menores diferencias en el esfuerzo normal que el isómero lineal. Asimismo establecieron que lo anterior se debe a que las moléculas ramificadas son menos flexibles que las lineales.

Xu y col. [19, 20] también utilizaron DMNE para estudiar el comportamiento reológico de polímeros fundidos representados por un modelo molecular monómero-resorte totalmente flexible. Establecieron que la viscosidad de la molécula ramificada es sensible a la longitud de la ramificación a bajas tasas de corte y que este efecto disminuye al incrementar la tasa de corte. Khare y de Pablo [25] estudiaron el comportamiento reológico, termodinámico y estructural de alcanos lineales y ramificados. De sus simulaciones establecieron que las moléculas ramificadas tienen una mayor vis-

cosidad que las lineales y que este resultado concuerda con datos experimentales y simulaciones previas. En cuanto a la conformación de las cadenas, sus resultados son consistentes con las simulaciones de Daivis y Evans [22].

Uno de los trabajos mas recientes del efecto de la estructura y forma de una molécula sobre sus propiedades de transporte es el de Jabbarzadeh y col. [15]. Con DMNE simularon el flujo de corte de un polietileno lineal $C_{100}H_{202}$ y de diferentes estructuras ramificadas todas del mismo peso molecular. Establecen que la forma de la molécula tiene un efecto importante en la región de adelgazamiento viscoso pues las moléculas ramificadas exhiben una mayor viscosidad de corte que su contraparte lineal. Sus resultados concuerdan con los datos experimentales de Wood-Adams y col. [29].

En las últimas dos décadas han aumentado los trabajos experimentales sobre el comportamiento reológico de moléculas ramificadas [30, 31, 32]. En trabajos recientes, Sendijarevic y McHugh [33] estudiaron polímeros lineales y altamente ramificados en la región newtoniana de la curva de flujo. Sus resultados sobre polímeros hiper-ramificados establecieron que el comportamiento reológico es consistente con esta región de la curva, a bajos pesos moleculares. Sin embargo, al aumentar el peso molecular se presentan efectos de adelgazamiento viscoso y esfuerzos normales. Estos efectos se acentúan al disminuir el índice de ramificación.

Woods-Adams y col. [29] estudiaron el efecto que tiene la estructura de una molécula de polietileno en su comportamiento viscoelástico. Con base en sus experimentos establecen que al aumentar la longitud de las ramificaciones se afecta la viscosidad de la molécula de cuatro maneras: (1) Aumenta la viscosidad en tasa cero (η_0) para el mismo peso molecular en la cadena principal, (2) el adelgazamiento viscoso es más acentuado, (3) aumenta la zona de transición entre la 1er. región Newtoniana y la de adelgazamiento viscoso y, (4) se presentan dos puntos de inflexión en la zona de transición. También establecen que cuando la ramificación es corta no existen tales efectos.

La teoría de Rouse [37] predice el comportamiento reológico de cadenas cortas. Establece que el radio de giro R_g^2 es proporcional al tiempo de relajación de la molécula

y por lo tanto, a la viscosidad. Kipis y Maginn [38] y Jabbarzadeh y col. [15] encuentran que el radio de giro R_g^2 no escala con la viscosidad y el grado de adelgazamiento viscoso en sus simulaciones con moléculas ramificadas. Con referencia a esto, Kipis y Maggin [38] especulan que el origen microscópico del adelgazamiento viscoso se debe a la magnitud relativa entre las fuerzas debidas al campo de flujo y las de interacción entre las moléculas.

Como se ha mencionado, los estudios experimentales y de simulación sobre el comportamiento reológico de moléculas lineales son extensos; y cada vez son más los realizados con sistemas formados por moléculas ramificadas. Sin embargo, menos son los trabajos experimentales sobre mezclas de moléculas lineales y ramificadas [34, 35, 36].

2.2. Corte no homogéneo del tipo Poiseuille

La dinámica molecular ha demostrado ser un método efectivo para describir el flujo de diferentes tipos de sistemas en diversas geometrías de confinamiento. La mayoría de los trabajos de simulación molecular sobre el flujo de polímeros confinados están orientados a estudiar el comportamiento reológico y estructural de las especies en condiciones de corte no homogéneo del tipo Couette [39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 49, 50, 51]. En contraste una menor cantidad de trabajos abordan la simulación de flujo Poiseuille de polímeros. Todd y col. [52] simularon un flujo Poiseuille para un fluido Lennard-Jones utilizando condiciones de frontera periódicas en las tres direcciones coordenadas. Asimismo desarrollaron un método para el cálculo del tensor de presión para fluidos no homogéneos. Recientemente Mi y Chwang [53] utilizaron dinámica molecular para simular el flujo Poiseuille a través de nanocanales de diferentes formas. El fluido está confinado entre dos paredes atómicas y es representado por partículas esféricas en donde las interacciones fluido-fluido y fluido-pared están dadas por un potencial Weeks-Chandler-Andersen (WCA).

En el flujo Poiseuille el fluido es forzado a moverse entre dos paredes fijas. En dinámica molecular el tipo de pared debe introducirse explícitamente en el estudio. Un tipo de pared es la atómica la cual está formada por una capa de partículas fijas acorde a una estructura y puede proporcionar la rugosidad que el problema requiera [39, 40, 41]. Gupta y col. [42, 43, 44] utilizaron una pared atómica formada por las mismas moléculas de polímero. En forma estructurada fijan el primer átomo de cada cadena hasta formar la pared. Una desventaja de utilizar paredes formadas por átomos es que puede existir penetración de la pared por las partículas del fluido [40], bajo ciertas condiciones de la simulación. Un tipo particular de confinamiento es el utilizado por Todd y col. [52]. Ellos simularon un flujo Poiseuille para un fluido Lennard-Jones utilizando condiciones de frontera periódicas en las tres direcciones coordenadas y una única pared atómica.

Las paredes suaves corresponden a otro tipo de superficies utilizadas en simulación molecular y estudios teóricos [46, 47, 45]. En su estudio sobre el confinamiento de polímeros fundidos Aoyagi y col. [54] utilizan paredes planas definidas por una forma funcional. Ésta la derivan mediante la integración del potencial Lennard-Jones sobre el plano de confinamiento. La forma potencial resultante es una pared que atrae moléculas de polímero.

Capítulo 3

Dinámica molecular: Modelamiento

3.1. Introducción

En *Mecánica Clásica*, el estado dinámico de un sistema de N partículas está definido por las coordenadas \mathbf{q}^N y el momento generalizados \mathbf{p}^N . Las coordenadas \mathbf{q}^N representan la posición de todas las moléculas. En el caso de utilizar coordenadas cartesianas:

$$\mathbf{q}^N = \mathbf{r}^N \quad (3.1)$$

con \mathbf{r}^N como los $3N$ componentes cartesianos del vector de posición y

$$\mathbf{p}^N = m\mathbf{v}^N \quad (3.2)$$

donde \mathbf{v}^N son los $3N$ componentes cartesianos de la velocidad molecular y m es la masa.

El objetivo de la dinámica molecular es calcular la evolución en el tiempo $\mathbf{r}^N(t)$ y $\mathbf{v}^N(t)$ de un modelo molecular correspondiente a un *sistema clásico*. La palabra *clásico* significa que las moléculas que forman el sistema obedecen las leyes de la mecánica clásica. Para obtener la evolución en el tiempo únicamente se resuelven ecuaciones de movimiento para un modelo molecular.

En la Figura 3.1 se muestran las diferentes etapas de una dinámica molecular. La primera etapa es el desarrollo de un modelo para el cálculo de las interacciones

entre las partículas. En esta etapa también se establece la interacción del sistema con los alrededores. Una vez que se cuenta con el modelo se derivan las ecuaciones de movimiento específicas para las condiciones (ensamble) y tipo de simulación (equilibrio o no equilibrio). La segunda parte de la dinámica molecular es la simulación misma. En esta parte se generan las trayectorias dinámicas (en el espacio fase) y se analizan para la estimación de propiedades. Esta etapa se divide en tres partes: (1) Inicialización, (2) equilibración y (3) producción.

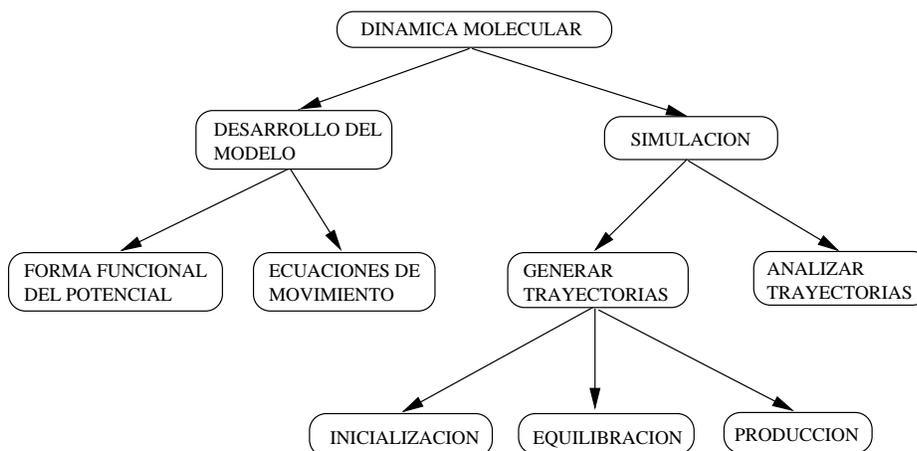


Figura 3.1: Etapas en el desarrollo de una dinámica molecular

En este capítulo se detalla la primera etapa de la dinámica molecular. Se describe el modelo de interacción molecular utilizado para representar la cadena de polímero y el tipo de condiciones de frontera. Asimismo se presentan las ecuaciones de movimiento utilizadas para cada tipo de simulación (equilibrio, corte homogéneo del tipo Couette y no homogéneo del tipo Poiseuille).

3.2. Modelo de interacción molecular

El modelo de interacción molecular en una simulación debe detallar dos tipos de interacciones: (1) entre las moléculas del sistema y (2) entre las moléculas del sistema y sus alrededores. En forma general, la energía potencial total de una configuración de

partículas está dada por la sumatoria de las contribuciones entre pares, ternas, ..., de partículas.

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}^N) = \sum_{i<j} \mathcal{U}_{ij} + \sum_{i<j<k} \Delta\mathcal{U}_{ijk} + \sum_{i<j<k<l} \Delta\mathcal{U}_{ijkl} + \dots + \Delta\mathcal{U}_{123\dots N} \quad (3.3)$$

donde $\sum_{i<j} \mathcal{U}_{ij}$ es la energía potencial entre un par de moléculas ubicadas en los vectores de posición \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j , $\sum_{i<j<k} \Delta\mathcal{U}_{ijk}$ es la contribución adicional a la energía potencial originada por una terna de moléculas ubicadas en los vectores de posición \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j y \mathbf{r}_k , $\sum_{i<j<k<l} \Delta\mathcal{U}_{ijkl}$ es la contribución a $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ por la interacción entre cuatro moléculas y finalmente, $\Delta\mathcal{U}_{123\dots N}$ es la energía potencial residual. Los términos sucesivos de la Ecuación (3.3) disminuyen en magnitud tal que:

$$\sum \mathcal{U}_{ij} > \sum \Delta\mathcal{U}_{ijk} > \sum \Delta\mathcal{U}_{ijkl} > \dots > \sum \Delta\mathcal{U}_{ij} \quad (3.4)$$

En la mayoría de las simulaciones por computadora la forma funcional del potencial está dada por la sumatoria de las contribuciones entre pares de partículas:

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}^N) = \sum_i \sum_{j>i} \mathcal{U}(r_{ij}) \quad (3.5)$$

donde $\mathcal{U}(r_{ij})$ es la energía potencial par y r_{ij} es la distancia escalar entre las partículas i y j . La fuerza que actúa sobre una partícula i se obtiene del gradiente de la función de potencial:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.6)$$

En esta investigación los sistemas están formados por cadenas de polímero lineal y/o ramificado monodisperso. El modelo *Monómero-Resorte* detalla la interacción molecular de una cadena de polímero. Este modelo describe una cadena como una colección de segmentos conectados por enlaces tipo resortes elásticos no armónicos. La forma funcional del potencial intermolecular incluye dos tipos de interacciones entre los segmentos de las cadenas como se muestra en la Figura 3.2.

1. Interacciones de enlace

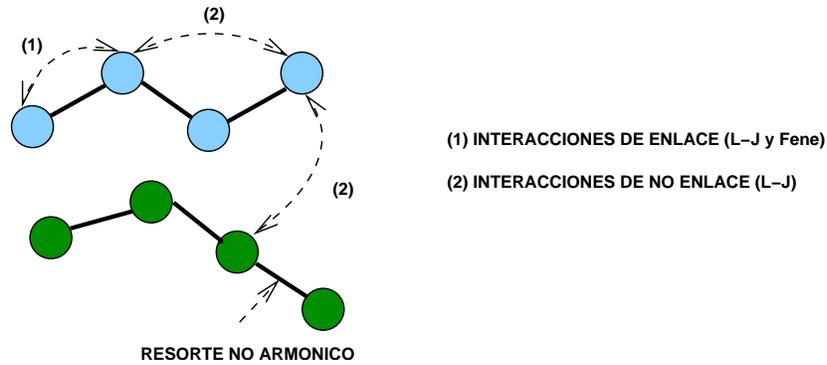


Figura 3.2: Representación esquemática de las interacciones entre los polímeros

2. Interacciones de no enlace

Dos segmentos cualesquiera no adyacentes interactúan entre sí por medio de un potencial par Lennard-Jones en las interacciones de no enlace. Este potencial es truncado y suavizado a una distancia de corte $r_c = 2.5\sigma$:

$$U_{lj}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] - U_{lj}(r_c), & r_{ij} < r_c, \\ 0, & r_{ij} \geq r_c. \end{cases}$$

donde r_c es el radio de corte, r_{ij} es la distancia escalar entre los segmentos i y j , σ y ϵ son el diámetro de colisión y la profundidad de pozo, respectivamente. El segundo término $U_{lj}(r_c)$ de la ecuación anterior permite que la energía potencial y la fuerza tiendan a cero de manera suavizada.

En las interacciones de enlace, la conectividad entre dos segmentos adyacentes dentro de una misma molécula está dada por la parte repulsiva del potencial Lennard-Jones y el potencial atractivo FENE:

$$U_{FENE}(r_{ij}) = \begin{cases} -\frac{k_v R_0^2}{2} \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right], & r_{ij} < R_0, \\ \infty, & r_{ij} \geq R_0. \end{cases}$$

donde k_v es la constante del resorte y R_0 es la máxima extensión que puede tener el enlace. El potencial atractivo FENE es capaz de reproducir muchos de los fenómenos

que se presentan en los experimentos con soluciones poliméricas [55]. En este trabajo se utiliza un valor para la constante del resorte de $k_v = 100$. Lo anterior con la finalidad de asegurar la conectividad entre los segmentos de una molécula y evitar la ruptura del enlace. Este valor de k_v es igual al utilizado por Xu y col. [20] y mayor al utilizado por Kroger y col. [14] y Kremer y Grest [56] ($k_v = 30$).

El modelo *Monómero-Resorte* ha sido utilizado en simulaciones de dinámica molecular para sistemas formados por polímeros [54, 49] para flujo con confinamiento. Recientemente, el mismo modelo y potencial intermolecular es usado por Varnik y col. [46, 47] para el estudio de propiedades estáticas y dinámicas de películas de polímeros fundidos. Pandey y col. [45] utilizaron un potencial FENE para las interacciones de enlace y un potencial de Morse [48] para las interacciones de no enlace. Es importante mencionar que el modelo molecular descrito se utilizará en todos los tipos de simulación: dinámica de equilibrio, corte homogéneo del tipo Couette y no homogéneo del tipo Poiseuille.

3.3. Ecuaciones de movimiento

Para un sistema aislado donde existen N moléculas esféricas que interactúan entre sí por medio de una función de potencial, el vector de posición de la molécula \mathbf{r}^N cambia con el tiempo de acuerdo a la segunda ley de Newton. Este cambio genera una trayectoria dada por el vector de posición $\mathbf{r}^N(t)$. Del mismo modo su velocidad cambia con el tiempo dando lugar a un vector de momenta dependiente del tiempo $\mathbf{p}^N(t)$.

Las posiciones y velocidades o momenta de un sistema de N moléculas generan un hiperespacio $6N$ dimensional denominado *espacio fase* Γ . El espacio fase está formado por dos partes: un espacio configuracional $3N$ dimensional donde el sistema coordenado lo forman los componentes del vector $\mathbf{r}^N(t)$ y un espacio de momenta $3N$ dimensional donde el sistema coordenado lo forman los componentes del vector $\mathbf{p}^N(t)$. En un tiempo t dado, la posición y velocidad de las N moléculas están dadas por un punto en el espacio fase. Una trayectoria en Γ se genera cuando la posición y velocidad cambian con t .

La posición y la velocidad de las moléculas cambia con el tiempo al resolver las ecuaciones de movimiento de Newton. Sin embargo, la forma funcional de la segunda ley de Newton no depende del tiempo [58]. Por consecuencia existe una función conocida como Hamiltoniano del sistema la cual es una constante en el tiempo y es dependiente de la posición y velocidad de las moléculas.

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \text{constante} \quad (3.7)$$

Para un sistema aislado y acorde con la dinámica Newtoniana la cantidad que se conserva es la energía total del sistema. Por lo tanto, para este tipo de sistemas (conservativos) el Hamiltoniano \mathcal{H} es la energía que se conserva e implica las contribuciones de las energías cinética y potencial.

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \mathcal{U}(\mathbf{r}) = E \quad (3.8)$$

donde $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ es la energía potencial de la configuración. Del Hamiltoniano del sistema también se pueden obtener las mismas ecuaciones de movimiento que en una dinámica Newtoniana. Para ello, primero se obtiene la derivada total con respecto al tiempo de la Ecuación (3.7):

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \quad (3.9)$$

Para sistemas conservativos el Hamiltoniano \mathcal{H} no depende del tiempo tal que el tercer término de la Ecuación (3.9) es igual a cero y únicamente queda:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = 0 \quad (3.10)$$

Del mismo modo, de la Ecuación (3.8) se obtiene la derivada total con respecto al tiempo:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{1}{m} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = 0 \quad (3.11)$$

comparando término a término las Ecuaciones (3.10) y (3.11) se obtiene la primera ecuación de movimiento:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} = \dot{\mathbf{r}}_i \quad (3.12)$$

además.

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3.13)$$

Sustituyendo la Ecuación (3.12) en la (3.10) se obtiene:

$$\sum_i \left[\dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = 0 \quad (3.14)$$

para que la igualdad anterior se cumpla:

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \quad (3.15)$$

la Ecuación (3.15) representa la segunda ecuación de movimiento. En ausencia de cualquier campo externo (condición de equilibrio), las *Ecuaciones de Movimiento* por sí solas permiten que las siguientes cantidades se conserven: (1) la energía total \mathcal{H} , (2) el momenta lineal total $\mathbf{P}_l = \sum_i \mathbf{p}_i$ y (3) el momenta angular total $\mathbf{L}_T = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$. Las ecuaciones de movimiento permiten la conservación de la energía aunque exista alguna perturbación en el sistema. Una característica realmente importante de estas ecuaciones es que son completamente reversibles en el tiempo, es decir, toman la misma forma cuando se realiza la siguiente transformación $t \rightarrow -t$. *La física microscópica es independiente de la dirección del flujo de tiempo.*

Las Ecuaciones (3.12) y (3.15) representan la dinámica de equilibrio en un ensamble microcanónico donde el número de moléculas N , el volumen del sistema V y la energía \mathcal{H} se mantienen constantes. Sin embargo, la mayoría de los experimentos sobre el flujo de polímeros se realizan a temperatura T constante. En simulación molecular, el ensamble canónico NVT es utilizado para desarrollar simulaciones a temperatura constante mediante el uso de un termostato.

En simulación molecular, la temperatura T de un sistema en equilibrio está relacionada a la energía cinética promedio de las partículas [58]:

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 \right) \quad (3.16)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

3.3.1. Dinámica molecular de equilibrio

Puesto que se intenta reproducir el comportamiento de polímeros bajo condiciones de flujo en experimentos a temperatura controlada se utiliza un termostato de Nosé-Hoover. En este termostato las ecuaciones de movimiento 3.12 y 3.15 se extienden e introducen nuevos grados de libertad para representar el acoplamiento del sistema con una fuente de calor [59]. Este acoplamiento permite que fluya energía dinámicamente de la fuente al sistema y viceversa para mantener la temperatura constante. En el Apéndice A se detalla el procedimiento para deducir las ecuaciones de movimiento extendidas:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (3.17)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - V_\xi \mathbf{v}_i \quad (3.18)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = V_\xi \quad (3.19)$$

$$\frac{dV_\xi}{dt} = \frac{1}{Q_s} \left(\sum_i m_i v_i^2 - \frac{L_s}{\beta} \right) \quad (3.20)$$

donde el vector \mathbf{F}_i actúa sobre cada monómero de masa m_i , V_ξ y ξ son las coordenadas de velocidad y posición del termostato y Q_s es su masa asociada. Las ecuaciones de movimiento (3.17) a (3.20) son únicas (y válidas únicamente para situaciones de equilibrio) puesto que cualquier otra formulación similar no conduce a la distribución canónica correcta [59].

3.3.2. Corte homogéneo del tipo Couette

Se ha demostrado que la viscosidad no necesariamente es una constante [4] en fluidos no Newtonianos como los polímeros. Los experimentos realizados sobre líquidos poliméricos conducen a funciones de material que dependen de la tasa de corte (flujo). Dichas funciones pueden utilizarse para el cálculo de constantes en ecuaciones constitutivas. El flujo de corte homogéneo es un tipo de flujo utilizado para caracterizar fluidos como los polímeros. En simulación se utiliza la dinámica molecular de no equilibrio DMNE para simular este tipo de flujo. La DMNE se basa en una dinámica SLLOD [60] cuyas ecuaciones de movimiento son las siguientes:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i + \mathbf{r}_i \cdot \nabla \mathbf{u} \quad (3.21)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \mathbf{v}_i \cdot \nabla \mathbf{u} - V_\xi \mathbf{v}_i \quad (3.22)$$

donde $\nabla \mathbf{u}$ es el gradiente de la velocidad. En esta investigación se considera que el flujo de corte se realiza en dirección x , con gradiente en z y dirección neutral en y . Para flujo de corte en estado estable $v_x = \dot{\gamma}_{xz}z$, $v_y = v_z = 0$ tal que $\nabla \mathbf{u} = \dot{\gamma} \delta_x \delta_z$, donde $\dot{\gamma}$ se conoce como tasa de corte. La tasa de corte $\dot{\gamma}$ es independiente del tiempo para flujo de corte estable. Las ecuaciones anteriores son las mismas que las de equilibrio (Ecuaciones (3.17) y (3.18)) en ausencia de la perturbación $\nabla \mathbf{u} = 0$.

3.3.3. Corte no homogéneo del tipo Poiseuille

El fluido es forzado a moverse entre dos paredes fijas en el flujo Poiseuille. Los componentes del tensor de presión \mathbf{P} fuera de la diagonal principal son cero para un fluido en equilibrio. Únicamente el componente P_{xz} es diferente de cero para un corte no homogéneo del tipo flujo Poiseuille. Para simular el flujo se requiere un mecanismo que provoque que P_{xz} no sea cero. En la práctica generalmente se utiliza un gradiente de presión ∇p , sin embargo, en dinámica molecular se utiliza el concepto de campo externo de fuerza \mathbf{F}_e [52, 60]. El uso de \mathbf{F}_e en lugar del gradiente de presión permite que el sistema se mantenga longitudinalmente homogéneo [52].

La naturaleza viscosa del fluido requiere la aplicación sostenida de \mathbf{F}_e para mantener el movimiento. Lo anterior genera trabajo sobre el sistema el cual se convierte en calor y éste debe removerse del fluido a través de la pared. Ya se ha mencionado que en este trabajo se utiliza el termostato de Nosé-Hoover como método natural para mantener la temperatura constante. El termostato se aplica únicamente a los componentes de la velocidad en dirección neutra y del gradiente con la finalidad de no alterar el perfil de velocidad en dirección del flujo.

Para simular un flujo Poiseuille se considera que el movimiento de las partículas obedece a las siguientes ecuaciones de movimiento:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (3.23)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} + \mathbf{i}\mathbf{F}_e - V_\xi \mathbf{v}_i \quad (3.24)$$

donde \mathbf{F}_e es una fuerza externa [52, 60] aplicada en dirección x , \mathbf{i} es un vector unitario en x . El vector \mathbf{F}_i actúa sobre cada monómero de masa m_i y está relacionado a la fuerza de interacción fluido-fluido y fluido-pared.

3.4. Interacción sistema-alrededores

En esta sección se describe el tipo de condición de frontera que debe utilizarse en cada una de las simulaciones: dinámica molecular de equilibrio, corte homogéneo del tipo Couette y no homogéneo del tipo Poiseuille.

3.4.1. Dinámica molecular de equilibrio

Para obtener propiedades de bulto de un sistema de N partículas en una región de simulación dada, el valor de N debe ser lo suficientemente grande para evitar efectos de superficie. Sin embargo, trabajar con estos valores de N incrementa considerablemente el tiempo de cómputo necesario para obtener resultados confiables. Una manera de evitar el problema anterior es rodear (conceptualmente) la región de simulación

con imágenes periódicas de sí misma, en todas las direcciones, como se muestra en la Figura 3.3. Lo anterior se conoce como condiciones de frontera periódicas (CFP).

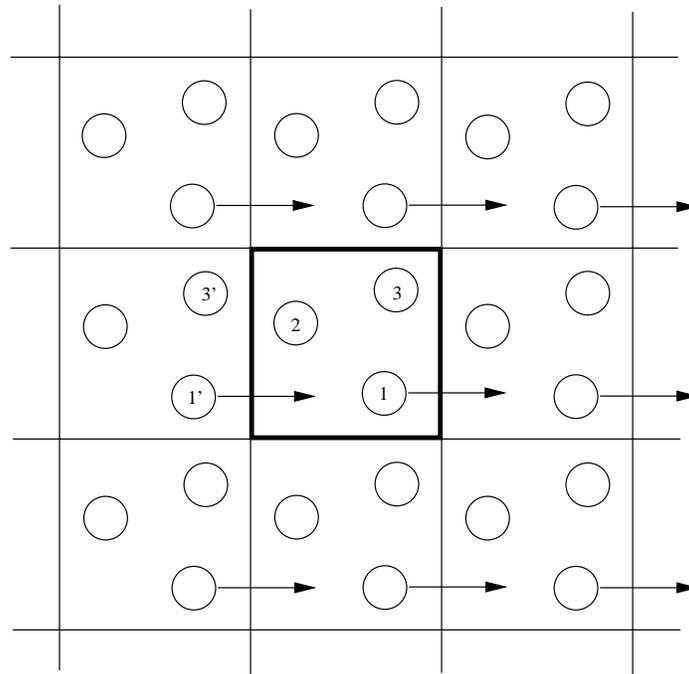


Figura 3.3: Condiciones de frontera periódicas y convención de mínima imagen para una región de simulación

Con condiciones de frontera periódicas se evitan los efectos de superficie. Permiten que una partícula que se encuentra cerca de la frontera de la región de simulación interactúe con aquellas que están en las imágenes que rodean la región. Cuando una partícula tiende a salir de la región de simulación es reemplazada por su imagen periódica que ingresa por el lado opuesto. Lo anterior se muestra con la partícula 1 en la Figura 3.3 la cual es reemplazada por la 1'.

El tamaño del sistema no puede ser tan pequeño aún cuando se manejen condiciones de frontera periódicas. Para potenciales de corto alcance como el Lennard-Jones N debe ser tal que la siguiente relación debe cumplirse: $2r_c \leq L$, donde L es la longitud de la región de simulación en cualquiera de las direcciones y r_c es el radio de corte. Esta relación es necesaria para asegurar que una partícula no va a interactuar con más de una imagen de cualquier otra partícula. La convención de mínima imagen se utiliza cuando

una partícula se encuentra en la frontera de la región de simulación e interactúa con la imagen de otra partícula. Por esta convención se establece que una partícula debe interactuar únicamente con la imagen más cercana de cualquier otra. En la Figura 3.3, la partícula 2 debe interactuar con la 3' en lugar de la 3 debido a que 3' es más cercana. El vector entre una partícula y la imagen más cercana de cualquier otra partícula se conoce como *vector de mínima imagen*.

3.4.2. Corte homogéneo del tipo Couette

Un flujo de corte homogéneo es generado entre dos planos paralelos como se muestra en la Figura 3.4. Para simular este tipo de flujo se utilizan los conceptos de condiciones de frontera periódicas y convención de mínima imagen descritos en la Sección 3.4.1, aplicados de manera adecuada. Es importante tener cuidado de que los segmentos interactúen con las imágenes correctas. Cuando un segmento salga de la región de simulación debe ser reemplazado en la posición correcta. Con CFP se evitan los efectos de superficie (se remueven las fronteras duras) y se simula el flujo en condiciones de bulto.

En el flujo de corte homogéneo del tipo Couette las partículas que se encuentran en la parte superior (Ver Figura 3.4) son las más rápidas y las lentas están ubicadas en el plano inferior. Si se utilizan las condiciones de frontera convencionales el perfil de velocidad desarrollado por el fluido sería el que se muestra en la Figura 3.5 Esquema (A). En el Esquema (B) de la misma figura se muestra el perfil deseado. Cuando una partícula sale por la parte superior de la región de simulación su velocidad debe ajustarse al ingresar por la parte inferior.

Las condiciones de frontera más utilizadas para simular un flujo de corte homogéneo fueron desarrolladas por Lees y Edwards [61]. Con estas fronteras, las imágenes periódicas que rodean la región de simulación se mueven con el flujo permitiendo que se desarrolle un perfil homogéneo de velocidad en dirección del gradiente. Las imágenes periódicas tienen una velocidad igual a $\dot{\gamma}L_z$ donde L_z es la longitud de la región de

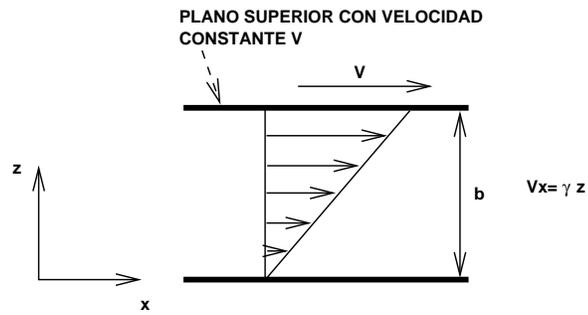


Figura 3.4: Flujo de corte en estado estable con tasa de corte $\dot{\gamma} = V/b$.

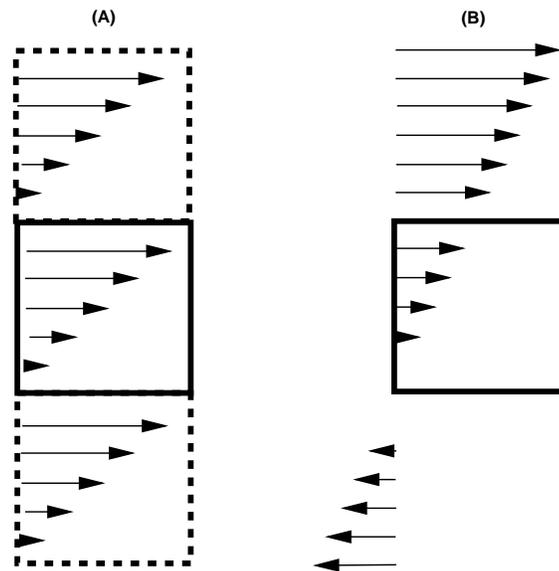


Figura 3.5: (a) Perfil de velocidad con condiciones de frontera periódicas y (b) Perfil de velocidad requerido para el flujo de corte.

simulación en dirección del gradiente z . Cuando una partícula cruza la frontera superior ingresa por la parte inferior con una velocidad menor dada por $\dot{\gamma}L_z$. También la posición se modifica por el desplazamiento horizontal d_x de las imágenes con respecto a la región de simulación. Las imágenes ocupan sus posiciones originales una vez que se han desplazado una distancia igual a la longitud de la región de simulación L_x . Las Ecuaciones (3.21) y (3.22) acopladas a las condiciones de frontera de Lees y Edwards ([61], [63], [60]) se resuelven para generar un flujo de corte homogéneo.

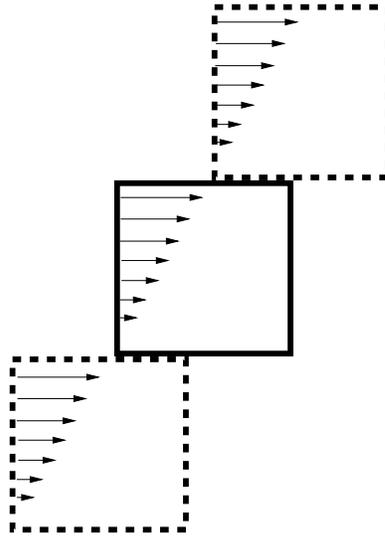


Figura 3.6: Condiciones de frontera periódicas de Lees y Edwards.

3.4.3. Corte no homogéneo del tipo Poiseuille

En el flujo Poiseuille el fluido es forzado a moverse entre dos paredes fijas. En dinámica molecular de no equilibrio (DMNE) el tipo de pared debe introducirse explícitamente en el estudio. En esta investigación las interacciones entre los segmentos de los polímeros y la superficie están dadas por el potencial de pared $U_w(z_s)$ empleado por Pandey y col. [45]:

$$U_w(z_s) = \epsilon_{wf}[e^{-2\alpha z_s} - 2e^{-\alpha z_s}] \quad (3.25)$$

donde ϵ_{wf} es la fuerza de atracción del potencial de pared y z_s es la distancia de la partícula a la pared dada por $z_s = z_i \mp z_w$ con z_i como la componente en z de la partícula i . El parámetro α describe el rango inverso del potencial y tiene un valor de 24 [45]. El potencial de superficie $U_w(z_s)$ es un potencial atractivo de corto alcance que decae a cero a una distancia de 0.2σ . Una vez definidas las paredes pueden aplicarse las condiciones de frontera periódicas descritas en la Sección 3.4.1, únicamente en las direcciones del flujo x y neutral y . Debe tenerse cuidado de no utilizar CFP en dirección del gradiente z . Cuando un átomo intenta cruzar la pared éste es rechazado hacia el interior con una velocidad escalada a la temperatura de la pared.

Capítulo 4

Dinámica molecular: Simulación

En el Capítulo 3 se definió el modelo molecular para las interacciones entre los segmentos de polímero. También se ha establecido la interacción del sistema con sus alrededores de acuerdo al tipo de simulación y situación física a reproducir. Con las ecuaciones de movimiento y el modelo molecular la simulación genera una porción del espacio fase Γ . Como se muestra en la Figura 4.1, generar la trayectoria dinámica implica tres actividades: inicialización, equilibración y producción. Estas actividades son aplicables a los tipos de simulación a desarrollar: dinámica de equilibrio y de no equilibrio (corte homogéneo del tipo Couette y no homogéneo del tipo Poiseuille).

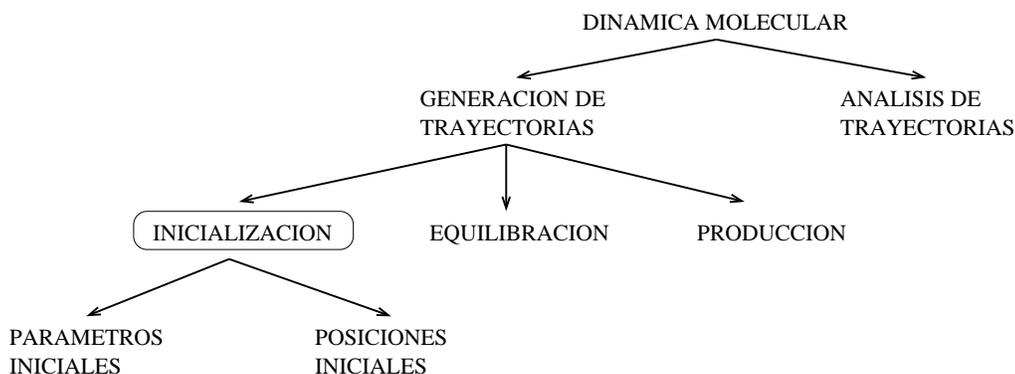


Figura 4.1: Etapas implicadas en la generación de una trayectoria en el espacio fase.

4.1. Inicialización

Haile [58] considera que la etapa de inicialización incluye dos actividades: una etapa de ajustes iniciales y la inicialización de las moléculas de polímero. En los ajustes iniciales se define el sistema de unidades en el cual se llevarán a cabo los cálculos, el algoritmo de integración y el valor de los parámetros que son constantes durante la simulación.

4.1.1. Sistema de unidades

En la mayoría de las simulaciones por computadora, las propiedades termodinámicas [59] (presión, energía, temperatura, etc.) y de transporte [19] (viscosidad de corte, etc.) son calculadas en términos de unidades reducidas. Lo anterior significa que dichas propiedades son expresadas como múltiplos de unidades básicas. En este trabajo las unidades básicas son las siguientes:

- Unidad de longitud, σ .
- Unidad de energía, ϵ .
- Unidad de masa, m (masa de una partícula del sistema).

donde σ y ϵ son los parámetros del potencial Lennard-Jones. Las propiedades descritas como unidades reducidas se denotan por un asterisco *. Por simplicidad σ , ϵ y m_i se fijan a un valor de 1. Los resultados y/o funciones de material que aquí se reporten estarán en unidades reducidas pero sin el asterisco. A continuación se listan algunas cantidades derivadas:

$$\rho^* = \rho\sigma^3 \tag{4.1}$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} \tag{4.2}$$

$$U^* = \frac{U}{\epsilon} \tag{4.3}$$

$$\mathbf{P}^* = \frac{\mathbf{P}\sigma^3}{\epsilon} \quad (4.4)$$

$$t^* = \left(\frac{\epsilon}{m\sigma^2} \right)^{\frac{1}{2}} t \quad (4.5)$$

donde ρ es la densidad por monómero o por sitio, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, U es la energía, t es el tiempo y \mathbf{P} es la presión del sistema.

Las expresiones reducidas de las propiedades de transporte son:

$$\dot{\gamma}^* = \left(\frac{m\sigma^2}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \dot{\gamma} \quad (4.6)$$

$$\eta^* = \left(\frac{\sigma^4}{m\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \eta \quad (4.7)$$

donde $\dot{\gamma}$ y η son la tasa y viscosidad de corte, respectivamente. Trabajar en unidades reducidas tiene las siguientes ventajas:

1. Por la ley de estados correspondientes existen muchas combinaciones de ρ , T , ϵ y σ que en unidades reducidas corresponden al mismo estado [59].
2. Al inicio de la mayoría de las simulaciones se alcanzan valores numéricos de ciertas variables (10^{42}) que pueden llegar a causar errores numéricos. Trabajar con unidades reducidas permite que las cantidades de interés se encuentren en el rango de 10^{-3} a 10^3 .

4.1.2. Parámetros de la simulación

Las simulaciones se llevan a cabo a condiciones de temperatura T , volumen V y número de partículas N constantes. Para la mayoría de las simulaciones la temperatura y número de partículas se seleccionaron en 1.5 y $900 \leq N \leq 1200$, respectivamente. La longitud de la región de simulación está asociada al volumen del sistema V el cual se obtiene de la densidad reducida $\rho^* = N\sigma^3/V$. Para una región cúbica $L_x = L_y = L_z = (N/\rho)^{1/3}$. Con la asignación inicial de la temperatura, la densidad y la dimensión

de la región de simulación se procede a ubicar la posición y velocidad inicial de las moléculas. Para dinámica molecular de no equilibrio se debe fijar la magnitud de la perturbación: la tasa de corte $\dot{\gamma}$ para flujo Couette y el campo externo de fuerza \mathbf{F}_e para flujo Poiseuille.

4.1.3. Inicialización de las moléculas

Para resolver las ecuaciones de movimiento por medio de un algoritmo de integración se requiere conocer la condición inicial de las partículas, sus posiciones $\mathbf{r}_i(0)$ y velocidades $\mathbf{v}_i(0)$. Las posiciones iniciales deben estar referenciadas con respecto a la región de simulación como se muestra en la Figura 4.2.

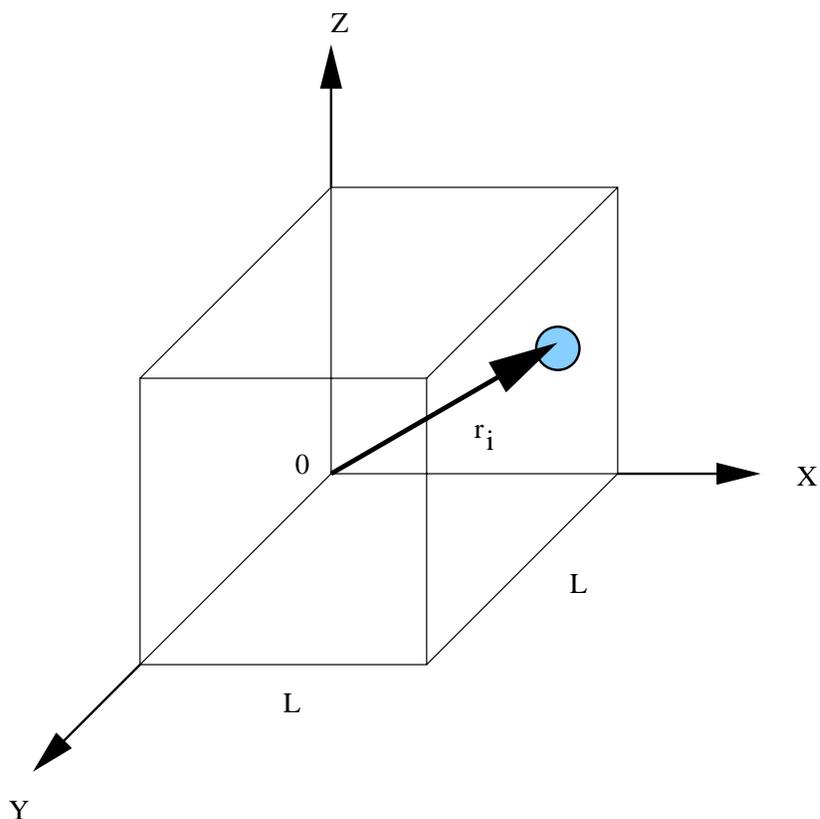


Figura 4.2: Región de simulación cúbica de longitud L y origen en cero. El vector de posición \mathbf{r}_i de la esfera es medido con respecto a la región de simulación.

Posiciones iniciales

Las posiciones iniciales de las moléculas pueden ser asignadas a partir de alguna estructura en enrejado o de simulaciones previas. Para dinámica molecular no es aconsejable que los valores iniciales $\mathbf{r}_i(0)$ sean asignados de manera aleatoria puesto que puede generar traslapes, y por consecuencia, una fuerza altamente repulsiva que provoque inestabilidades en el algoritmo de integración. A continuación se detalla como se asignan las posiciones iniciales $\mathbf{r}_i^N(0)$ para los tipos de simulación:

Dinámica molecular de equilibrio La configuración inicial $\mathbf{r}_i^N(0)$ se asigna sobre un enrejado como se muestra en la Figura 4.3. Esta configuración es inestable y de alta energía. Al final de la DME la configuración resultante se encuentra en equilibrio con momenta lineal cero.

Dinámica molecular de no equilibrio: Flujo Couette La configuración inicial $\mathbf{r}_i^N(0)$ es la que resulta de la DME. La dinámica de equilibrio entrega como resultado, entre otros, la configuración inicial que se utiliza para simular un flujo Couette. Esta configuración se encuentra relajada y en equilibrio como se muestra en la Figura 4.4.

Dinámica molecular de no equilibrio: Flujo Poiseuille La configuración inicial $\mathbf{r}_i^N(0)$ se obtiene de una simulación previa. En dicha simulación una configuración asignada sobre un enrejado es equilibrada considerando puro confinamiento. El resultado $\mathbf{r}_i^N(0)$ se muestra en la Figura 4.5.

Velocidades iniciales

Las velocidades iniciales $\mathbf{v}_i^N(0)$ pueden ser asignadas de manera aleatoria o tomadas de simulaciones previas. Para una dinámica molecular de equilibrio el momenta lineal

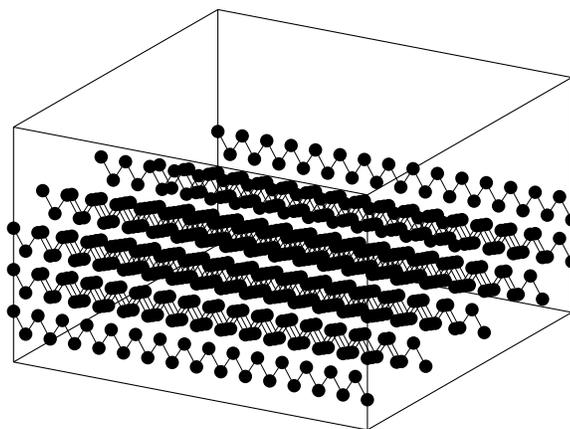


Figura 4.3: Posiciones iniciales \mathbf{r}_i^N para las moléculas de polímero, las cuales son asignadas sobre un enrejado.

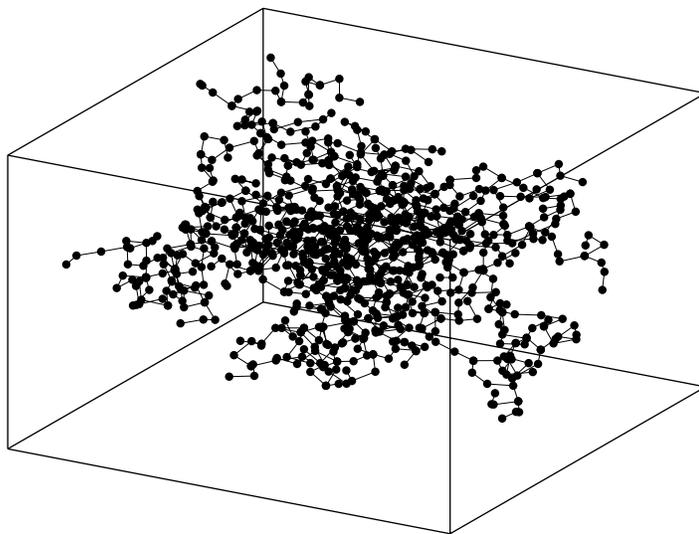


Figura 4.4: Posiciones iniciales \mathbf{r}_i^N de las moléculas utilizadas para simular un flujo Couette. La configuración \mathbf{r}_i^N se obtiene de la dinámica de equilibrio.

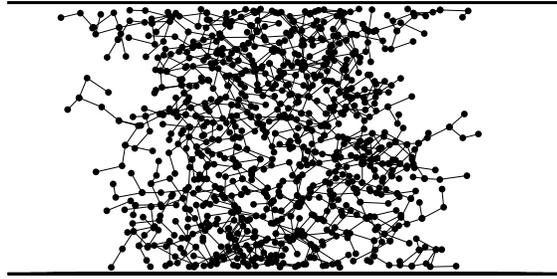


Figura 4.5: Posiciones iniciales \mathbf{r}_i^N de moléculas utilizadas para simular un flujo Poiseuille. La configuración \mathbf{r}_i^N se obtiene de la dinámica de equilibrio en confinamiento.

debe conservarse tal que la velocidad del centro de masa es cero. A continuación se detalla como es asignado $\mathbf{v}_i^N(0)$ para los tipos de simulación:

Dinámica molecular de equilibrio DME La velocidad inicial $\mathbf{v}_i^N(0)$ es asignada de manera aleatoria $\mathbf{v}_i^N = RANF(i) - 0.5$ cuidando que el momenta lineal sea cero, donde $RANF(i)$ es un generador de números aleatorios. Luego es escalada a la temperatura objetivo.

Dinámica molecular de no equilibrio: Flujo Couette El vector de velocidades es asignado del que resulta de la dinámica de equilibrio. Adicionalmente, $\mathbf{v}_i^N(0)$ se ajusta acorde con el campo de flujo: $\mathbf{v}_i^N = \mathbf{v}_i^N + \dot{\gamma}z_i$, donde z_i es la componente en z del vector de posición.

Dinámica molecular de no equilibrio: Flujo Poiseuille La velocidad inicial $\mathbf{v}_i^N(0)$ es obtenida de la dinámica de equilibrio considerando puro confinamiento.

4.1.4. Algoritmo de integración

Por su importancia en la dinámica molecular en esta sección se realiza una descripción más detallada de la selección del algoritmo de integración. La solución de las ecuaciones de movimiento puede visualizarse como una solución numérica a un problema de valor inicial. La idea principal consiste en avanzar, a pequeños intervalos de tiempo Δt , a lo largo de esta variable independiente (tiempo). El tamaño del paso de integración puede ser constante o variable durante la simulación. El método más común para la solución de tales problemas es el Runge-Kutta (R-K). El R-K propaga la solución sobre un intervalo tal que para la ecuación:

$$\frac{dy}{dt} = f'(t, y) \quad (4.8)$$

con la expansión $y_{n+1} = y_n + \Delta t f'(t_n, y_n)$ el método avanza en el tiempo de t_n a t_{n+1} ($\equiv t_n + \Delta t$). Cada etapa implica una evaluación de la derivada de la función y esta información es utilizada para obtener una serie de Taylor. El R-K más conocido es el de cuarto orden:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} + \mathcal{O}(\Delta t^5) \quad (4.9)$$

donde cada k implica una evaluación de la función $f'(t, y)$. Como se puede observar, este método requiere de 4 evaluaciones de la función para avanzar un paso de integración. Por lo anterior, el R-K no es un buen método para simulaciones de dinámica molecular puesto que las evaluaciones de la función hacen que se incremente considerablemente el tiempo de cómputo. Existen ciertas consideraciones que deben tomarse en cuenta cuando se utiliza un algoritmo de integración.

1. La consideración más importante es reducir el número total de evaluaciones de la fuerza en una simulación.
2. Es importante que el algoritmo de integración permita emplear el tamaño de paso Δt tan grande como sea posible.

3. El tercer factor es la exactitud del algoritmo.
4. El algoritmo debe ser estable.
5. El algoritmo de integración no debe requerir un aumento de memoria si el sistema a simular es demasiado grande.
6. Deben satisfacerse las leyes de conservación de la energía y del momento, así como, la reversibilidad en el tiempo.

Uno de los algoritmos de integración más empleados es el *Algoritmo de Verlet* [59]. Este algoritmo es rápido, no es particularmente exacto para tamaños de paso Δt grandes, consume poca memoria y es útil para simular sistemas de más de 1000 partículas. Sin embargo, su utilidad para resolver ecuaciones de movimiento como las planteadas en el Capítulo 3 está limitada. Su utilización conduce a que se rompa la condición de reversibilidad en el tiempo pues requiere utilizar un esquema iterativo. Otros integradores como los predictor-corrector violan también la condición de reversibilidad en el tiempo.

La selección del integrador también depende de la naturaleza de las fuerza de interacción entre las moléculas del sistema. En un sistema de N partículas las fuerzas se originan de diferentes tipos de interacción, y por lo tanto, generan movimientos en diferentes escalas de tiempo. Acorde al modelo seleccionado, en una molécula de polímero existen fuerzas intramoleculares originadas por la vibración del enlace y la interacción Lennard-Jones entre sitios de la misma cadena. Las fuerzas intermoleculares se originan por la cercanía entre segmentos de distintas moléculas. Las fuerzas intramoleculares generan movimiento en una escala de tiempo considerablemente más corta que las fuerzas intermoleculares. La selección del paso de integración Δt debe ser acorde con el movimiento más rápido para que el sistema pueda integrarse de manera estable y exacta. Esta selección conduce a ineficiencias en el proceso de integración debido a que las fuerzas intermoleculares son computacionalmente costosas para ser actualizadas en una escala de tiempo en la cual no cambian apreciablemente.

Recientemente se han desarrollado integradores reversibles en el tiempo que permiten manejar múltiples escalas de tiempo [64, 65]. Estos integradores han probado su eficiencia en problemas donde existen vibraciones de enlace y fuerzas de largo alcance. Los integradores tienen su fundamento en el formalismo del operador Liouville de la mecánica Hamiltoniana y ha sido posible desarrollarlos para el ensamble canónico e isobárico-isotérmico [65].

A continuación se describe la utilización del operador Liouville en la obtención de las reglas de transformación, las cuales dan origen al algoritmo de integración. El operador se aplica a las ecuaciones de movimiento descritas en la Sección 3.3. Para un sistema de N partículas, el espacio fase $\Gamma(t)$ depende del vector de posición $\mathbf{r}(t)$ y de velocidad $\mathbf{v}(t)$ tal que $\Gamma(t) = \Gamma(\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t))$. La derivada de $\Gamma(t)$ con respecto al tiempo t está dada por:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \dot{\mathbf{r}} \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{v}} \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{v}} \quad (4.10)$$

donde $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}$ y $\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}_i/m_i$. Como se ha presentado, $\dot{\mathbf{r}}$ y $\dot{\mathbf{v}}$ están dados por las ecuaciones de movimiento.

A partir del modelo molecular se pueden establecer dos tipos de fuerza: (1) de corto alcance $\mathbf{F}_{s,i}$ y (2) de largo alcance $\mathbf{F}_{l,i}$. La Ecuación (4.10) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \mathbf{v} \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{v}} \quad (4.11)$$

Por otro lado, el operador Liouville se define como $iL = \dot{\mu} \partial / \partial \mu$ con $\mu = \mu(\mathbf{r}^N, \mathbf{v}^N)$. Por lo tanto, para la Ecuación (4.11) el operador será:

$$iL = iL_r + iL_{v1} + iL_{v2} \quad (4.12)$$

donde

$$iL_r = \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \quad (4.13)$$

$$iL_{v1} = \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \quad (4.14)$$

$$iL_{v2} = \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \quad (4.15)$$

Con base en el operador Liouville la Ecuación (4.11) tiene una solución general de la forma:

$$\Gamma(t) = \exp(iLt)\Gamma(0) = \exp\left[\left(\mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} + \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}\right)t\right]\Gamma(0) \quad (4.16)$$

A partir de la Ecuación (4.16) se puede apreciar que la solución depende de los dos tipos de fuerza que se han definido. Para continuar con el desarrollo es necesario hacer uso de la fórmula de expansión de Trotter [64] la cual está dada por:

$$\exp(iL\Delta t) = \left\{ \left[\prod_{k=1}^{n-1} iL_k(\Delta t/2) \right] iL_n(\Delta t) \left[\prod_{k=1}^{n-1} iL_{n-k}(\Delta t/2) \right] \right\}^P \quad (4.17)$$

La fórmula de Trotter permite asignar pasos de tiempo más cortos a los operadores que así lo requieren. En este trabajo se asignan a iL_r y iL_{v1} , a los cuales se les denomina operadores de referencia. Utilizando la fórmula de Trotter, la solución queda de la siguiente manera:

$$\Gamma(t) = \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}\right] \exp\left[\Delta t(iL_r + iL_{v1})\right] \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}\right] \Gamma(0) \quad (4.18)$$

donde

$$\exp\left[\Delta t(iL_r + iL_{v1})\right] = \left[\exp\left(\frac{\delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}\right) \exp\left(\delta t \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) \exp\left(\frac{\delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}}\right) \right]^P \quad (4.19)$$

con $\delta t = \Delta t/p$.

Con la fórmula de Trotter aplicada a cada término del operador Liouville se puede separar cada operador de la Ecuación (4.18). Por ejemplo:

$$\exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}\right] \Gamma(0) \quad (4.20)$$

utilizando la siguiente propiedad explícita de los operadores $\exp\left[c \frac{\partial}{\partial q}\right] f(q) = f(q + c)$, donde c es independiente de q y aplicándola a la Ecuación (4.20) se obtiene:

$$\exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}\right] = f\left(\mathbf{v}_i + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i}\right) \quad (4.21)$$

La Ecuación (4.21) demuestra que el efecto del operador $\exp[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}]$ sobre el espacio fase $\Gamma(0)$ es propagar la velocidad de las partículas \mathbf{v} sin afectar a las demás coordenadas. Lo anterior da origen a la siguiente regla de transformación para este propagador:

$$\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \quad (4.22)$$

De manera análoga, para los operadores iL_r e iL_{v1} se obtienen las respectivas reglas de transformación:

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \delta t \mathbf{v} \quad (4.23)$$

$$\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} + \frac{\delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \quad (4.24)$$

El algoritmo de integración se deriva aplicando las reglas de transformación (4.22), (4.23) y (4.24) en la forma secuencial que establecen las Ecuaciones (4.18) y (4.19). En el Apéndice B se detallan las factorizaciones del operador Liouville correspondientes al flujo de corte homogéneo del tipo Couette.

4.2. Equilibración

Con la solución de las ecuaciones de movimiento el sistema se relajará desde sus condiciones iniciales hasta un estado de equilibrio. Esta fase de relajación se conoce como equilibración y el tiempo en que se alcanza depende del sistema y de las condiciones iniciales. Una vez alcanzado el equilibrio, se pueden calcular los promedios en el tiempo de las propiedades. El objetivo de la equilibración es asegurar que los promedios de las propiedades de equilibrio no dependan de las condiciones iniciales. A continuación se mencionan algunos criterios para identificar el equilibrio:

1. La energía total debe mantenerse constante.
2. Cada componente cartesiano de la velocidad de las moléculas debe describir una distribución de Maxwell.

3. Las propiedades termodinámicas como la presión y la temperatura deben fluctuar alrededor de un valor promedio.
4. Los promedios de las propiedades deben ser estables a pequeñas perturbaciones.

En la Figura 4.6 se muestra la evolución de la energía total E con respecto al tiempo. Arbitrariamente se fijó la duración de la etapa de equilibración en 150 000 pasos de integración. Puede observarse que a partir de los 150 000 pasos la energía fluctúa alrededor de un valor constante, indicando que el equilibrio se ha alcanzado y que puede iniciarse la fase de producción.

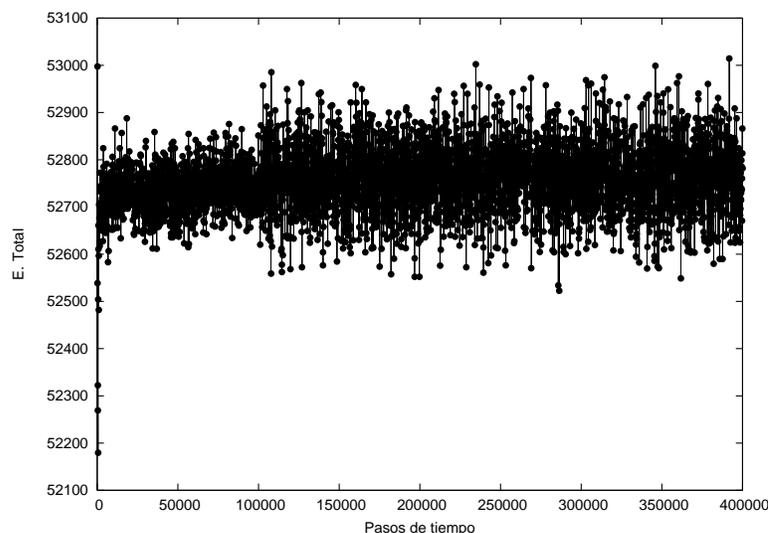


Figura 4.6: Evolución de la energía total E como una función de los pasos de integración.

4.3. Producción

La información que se obtiene de una simulación son las propiedades promedio. Éstas pueden calcularse una vez que el sistema está en equilibrio. En el Capítulo 5 se menciona la información o tipo de propiedad que se obtiene de cada simulación.

Capítulo 5

Estimación de propiedades

5.1. Introducción

La etapa de producción se inicia una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Lo anterior implica seguir resolviendo las ecuaciones de movimiento para generar una porción de la trayectoria dinámica del sistema en el espacio fase Γ y acumular las contribuciones a las *Propiedades Promedio* por calcular. Antes de detallar las *Propiedades* que se obtienen en esta investigación, se describen algunos conceptos básicos que dan fundamento a su cálculo.

5.2. Conceptos básicos de mecánica estadística

5.2.1. Descripción estadística y ergodicidad

Primero, para una dinámica molecular se requiere la condición inicial de las partículas: su posición \mathbf{r}^N y velocidad \mathbf{v}^N . Después, al resolver las ecuaciones de movimiento se genera la trayectoria dinámica del sistema y se calculan las propiedades de interés a partir de tal trayectoria. Experimentalmente el procedimiento de medición de las propiedades no se lleva a cabo como se describe en dinámica molecular, pues no se tiene la capacidad de medir las posiciones y velocidades de las partículas. La pregunta

natural es, *existe alguna relación entre los resultados de la simulación y los valores reales que se obtienen experimentalmente?*

Las propiedades de material se originan a partir del movimiento molecular y de las interacciones entre las partículas. La mecánica estadística establece la relación entre el modelo y las propiedades reales. Establece lo necesario para conocer el estado del sistema en un tiempo dado y de ahí calcular sus propiedades. Las propiedades *observables* como la presión, temperatura y coeficientes de transporte, etc., están dadas por promedios de funciones de \mathbf{r}^N y \mathbf{v}^N las cuales dependen a su vez del estado microscópico obtenido de las trayectorias. Por lo tanto, el concepto relevante en mecánica estadística es la *probabilidad* de observar un valor particular de cualquier propiedad. El desarrollo probabilístico de la mecánica estadística está justificado debido a que estrictamente las trayectorias de un sistema en el espacio fase son complejas e impredecibles.

La *ergodicidad* establece que los promedios en el tiempo obtenidos de una trayectoria dinámica de un *sistema en equilibrio* son equivalentes a los promedios en el espacio fase. Si existe interés en calcular propiedades termodinámicas como la presión y la temperatura no es necesario seguir totalmente la dinámica de un sistema. Basta con muestrear las suficientes configuraciones en el espacio fase y calcular la propiedad promedio. La *ergodicidad* se fundamenta en la suposición de que cualquier trayectoria dinámica, obtenida en el suficiente tiempo, visitará todas las regiones *representativas* en el espacio fase:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{obs} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \mathcal{A}(\mathbf{r}(\tau), \mathbf{v}(\tau)) d\tau \quad (5.1)$$

donde \mathcal{A} es cualquier propiedad y $\langle \rangle$ indica promedio.

La ergodicidad es un concepto muy importante y debe ser revisada para cualquier sistema en estudio. Los polímeros representan el ejemplo clásico de sistemas que no satisfacen el postulado de la ergodicidad. Sin embargo, estos sistemas pueden estudiarse dentro de pequeñas regiones de su espacio fase en tiempos de simulación grandes. En simulaciones de equilibrio siempre es importante asegurarse que no existan regiones en el espacio fase que sean excluidas por el algoritmo de integración. La ergodicidad debe

revisarse mediante el cálculo de propiedades promedio a partir de diferentes condiciones iniciales.

5.2.2. Estados microscópicos y macroscópicos

El *estado microscópico* está dado por la posición y velocidad de cada partícula del sistema. Cada configuración (\mathbf{r}^N y \mathbf{v}^N) en el espacio fase corresponde a un *estado microscópico*. Sin embargo, existen muchos estados *microscópicos* diferentes con el mismo valor de la propiedad observable. Los valores promedio de las propiedades de interés describen el *estado macroscópico* del sistema, es decir, su temperatura, volumen, presión, etc.. Un estado *macroscópico* incluye todos los estados *microscópicos* que proporcionan los mismos valores de la propiedad observable.

5.2.3. Ensemble estadístico

La probabilidad de encontrar una configuración en el espacio fase $\Gamma[\mathbf{r}^N, \mathbf{v}^N]$ está dada por $\rho(\Gamma)$ y depende del estado macroscópico del sistema (las restricciones macroscópicas definen el tamaño del sistema y su interacción con los alrededores). El conjunto de estados microscópicos distribuidos sobre el espacio con cierta densidad de probabilidad se conoce como *Ensamble*. La hipótesis de ergodicidad establece que las propiedades observables se obtienen de promedios en el espacio fase con respecto a la densidad de probabilidad de un ensamble. La Ecuación (5.1) para la propiedad promedio se reescribe:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{obs} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{A}(\mathbf{r}(\tau), \mathbf{v}(\tau)) d\tau = \langle \mathcal{A}(\Gamma) | \rho(\Gamma) \rangle = \int \mathcal{A}(\Gamma) \rho(\Gamma) d\Gamma \quad (5.2)$$

Una vez que se han descrito algunos de los conceptos de mecánica estadística que dan fundamento al cálculo de propiedades promedio, a continuación se detallan las propiedades que se obtienen de la dinámica molecular y que están orientadas a caracterizar los polímeros en las diferentes etapas de las simulaciones.

5.3. Función de distribución radial $g(r)$

En un material isotrópico, la función de distribución radial $g(r)$ está definida por:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \quad (5.3)$$

donde $\rho(r)$ es la densidad número local de las partículas dentro de una coraza esférica de radio $r \rightarrow r + dr$ y ρ es la densidad macroscópica. La función de distribución $g(r)$ se determina con respecto a una partícula y se promedia para cada configuración \mathbf{r}^N que se muestrea. Para moléculas de polímero, $g(r)$ está dada por la relación entre el número de segmentos ubicados a una distancia $r \rightarrow r + dr$ de un segmento central y el número de partículas de gas ideal ubicadas a una distancia $r \rightarrow r + dr$ de una partícula central.

La función de distribución radial $g(r)$ establece el ordenamiento de las moléculas del fluido. La Figura 5.1 muestra $g(r)$ para el caso de un líquido a una distancia cercana a la partícula central. Se puede observar que mas allá de 3σ desaparece el aglutinamiento de partículas alrededor de una partícula central. Este comportamiento es el esperado en polímeros fundidos. Por lo anterior, $g(r)$ es de gran importancia para el cálculo de propiedades termodinámicas pues ayuda a determinar el estado del fluido.

5.4. Presión y temperatura

Para obtener cualquier propiedad macroscópica a partir de dinámica molecular, debe expresarse esta medición como una función de la posición \mathbf{r} y la velocidad \mathbf{v} de las partículas. Una de las propiedades que se determina con mayor frecuencia es la temperatura T . La temperatura se asocia al vector de velocidades \mathbf{v} y está dada por:

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 \right) \quad (5.4)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

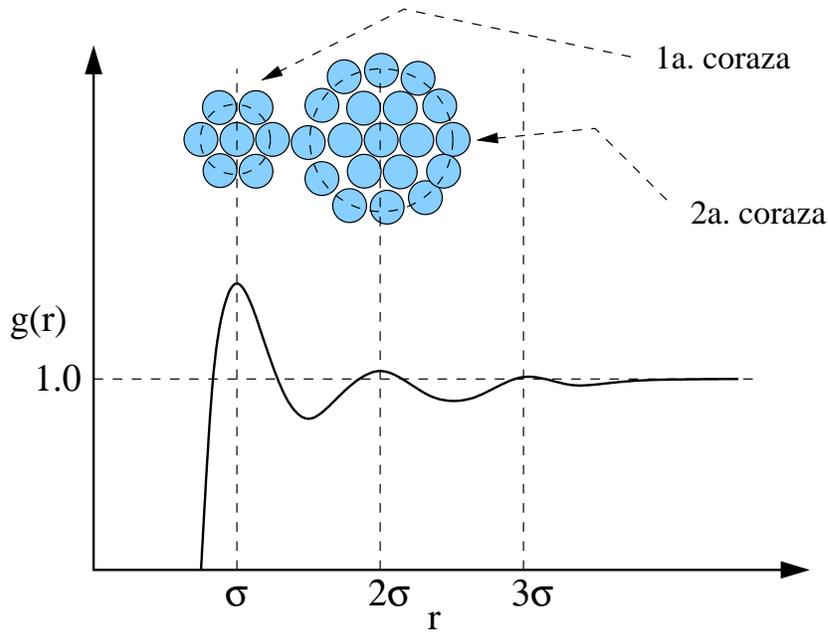


Figura 5.1: Comportamiento típico de $g(r)$ para un líquido.

Existen diferentes métodos para determinar la presión de un sistema clásico de N partículas. El método más común es obtener la presión a partir del *Teorema del Virial* [59]:

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{F}(r_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \quad (5.5)$$

donde d es la dimensionalidad del sistema y $\mathbf{F}(r_{ij})$ es la fuerza entre las partículas i y j con una distancia escalar r_{ij} entre ellas. Es importante mencionar que la Ecuación (5.5) es válida solo para condiciones de equilibrio y a N , T y V del sistema constantes.

5.5. Propiedades dinámicas

La información dinámica se obtiene a partir de funciones de correlación en el tiempo [58] las cuales describen las fluctuaciones naturales del sistema en condiciones de equilibrio. La *Teoría de Respuesta Lineal* establece la relación entre la función de correlación y las propiedades de transporte como la viscosidad, la difusividad y la conductividad térmica. Entre las propiedades de transporte, la viscosidad de corte es

una función de material importante en líquidos poliméricos. Se obtiene a partir de la relación de Green-Kubo [59]:

$$\eta = \frac{1}{V\beta} \int_0^\infty dt \langle P_{xy}(0)P_{xy}(t) \rangle \quad (5.6)$$

donde V es el volumen del sistema, β es el recíproco de la temperatura reducida y P_{xy} es un componente del tensor de presión dado por la sumatoria de las contribuciones par:

$$\mathbf{P} = -\frac{1}{V} \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{m_i} + \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} F_{ij} \right) \quad (5.7)$$

donde \mathbf{p}_i es el momenta peculiar de la partícula i . La Ecuación (5.6) se conoce como la relación de Green-Kubo para el cálculo de la viscosidad. Existen también otras relaciones de Green-Kubo para el cálculo de la conductividad térmica λ_T , la difusividad D y la conductividad eléctrica σ_e .

5.6. Propiedades de conformación

Con el objeto de analizar la forma y conformación de las cadenas de polímero en bul-to y confinamiento, en cada una de las diferentes etapas de las simulaciones (dinámica de equilibrio y dinámica de no-equilibrio) se realizaron las siguientes mediciones:

Longitud de enlace. Distancia entre los centros de dos segmentos adyacentes en una misma cadena. Esta medida ayuda a determinar la existencia de rupturas en la cadena debido a las condiciones de la simulación y está dada por:

$$\langle l^2 \rangle = \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})^2 \rangle \quad (5.8)$$

Media cuadrada del radio de giro. Representa una medida de la distribución global de la masa de una cadena y está dado por:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{E_l} \left\langle \sum_{i=1}^{E_l} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})^2 \right\rangle \quad (5.9)$$

donde \mathbf{r}_{cm} es el centro de masa de la molécula y E_l el número de segmentos por molécula.

Distribución de masas La distribución espacial de la masa de cadena está relacionada con los elementos del tensor de inercia \mathbf{G} dado por:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} G_{xx} & G_{xy} & \dots \\ G_{yx} & G_{yy} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

donde, por ejemplo:

$$G_{xy} = \frac{1}{E_l} \sum_{i=1}^{E_l} x_i y_i - \frac{1}{E_l^2} \sum_{i=1}^{E_l} x_i \sum_{i=1}^{E_l} y_i \quad (5.10)$$

Los eigenvalores del tensor de inercia I_x , I_y e I_z determinan la distribución de masas y esfericidad de la cadena. Si las relaciones I_y/I_x e I_z/I_x son diferentes de uno la cadena tiene una conformación no esférica.

Por la importancia de la forma de la molécula en el desarrollo de la investigación, en la Figura 5.2 se muestra la relación del radio de giro R_g y los eigenvalores I_x , I_y e I_z con la forma de una molécula. El radio de giro R_g describe la amplitud de movimiento que tiene la molécula en todas las direcciones, mientras que la forma está dada por I_x , I_y e I_z , los cuales representan los ejes principales del elipsoide que circunscribe la distribución de los segmentos en las direcciones x , y y z . Una observación interesante es que el cuadrado del radio de giro es la suma de los cuadrados de los tres eigenvalores. Generalmente los segmentos de una molécula de polímero están distribuidos principalmente a lo largo del semieje mayor del elipsoide, con menor presencia en los otros. En esta investigación el semieje mayor está en la dirección x tal que $I_x > I_y > I_z$.

5.7. Reología de polímeros

A diferencia de los líquidos Newtonianos los cuales pueden ser descritos por la ley de viscosidad de Newton, no existen relaciones constitutivas que describan en su

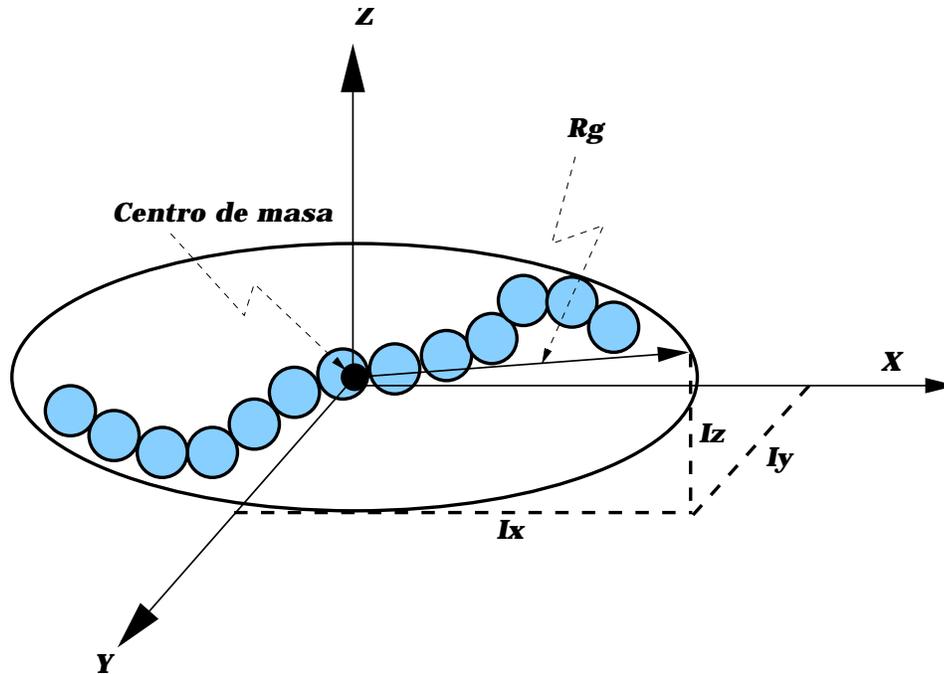


Figura 5.2: Representación esquemática del radio de giro R_g de una molécula.

totalidad a los líquidos poliméricos. En polímeros, la viscosidad depende del flujo [4] y por consecuencia es necesario revisar las predicciones de las ecuaciones constitutivas con las condiciones del flujo. En esta sección se describe el tipo de flujo utilizado para caracterizar la reología de los líquidos poliméricos.

El flujo más simple utilizado para caracterizar el comportamiento reológico de polímeros fundidos o soluciones poliméricas es el flujo de corte Couette, el cual se esquematiza en la Figura 5.3. De los componentes de la velocidad v_x , v_y y v_z , el único diferente de cero es el que se encuentra en dirección del flujo v_x . Acorde con la figura, los esfuerzos de corte en la pared diferentes de cero son P_{xz} y P_{zx} . Ahora bien, puesto que el tensor de presión es simétrico la ley de viscosidad de Newton está dado por:

$$P_{zx} = P_{xz} = \eta \dot{\gamma} \quad (5.11)$$

donde la constante de proporcionalidad η se conoce como coeficiente de viscosidad.

Para el flujo de polímeros en confinamiento se utiliza el flujo Poiseuille para obtener los perfiles de las propiedades promedio en dirección del confinamiento. El flujo se

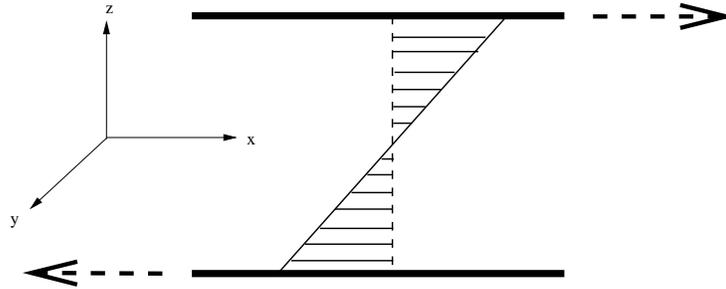


Figura 5.3: Representación esquemática del flujo de corte Couette.

genera mediante la aplicación de un campo externo de fuerza \mathbf{F}_e en una sola dirección como se esquematiza en la Figura 5.4. El coeficiente de viscosidad η está dado por:

$$\eta(z) = \lim_{\mathbf{F}_e \rightarrow 0} \frac{\langle P_{xz} \rangle}{\dot{\gamma}(z)} \quad (5.12)$$

donde $\dot{\gamma}$ es la dependencia en z de la tasa de corte

$$\dot{\gamma}(z) = \frac{\partial U_x(z)}{\partial z} \quad (5.13)$$

con U_x como la velocidad de corriente.

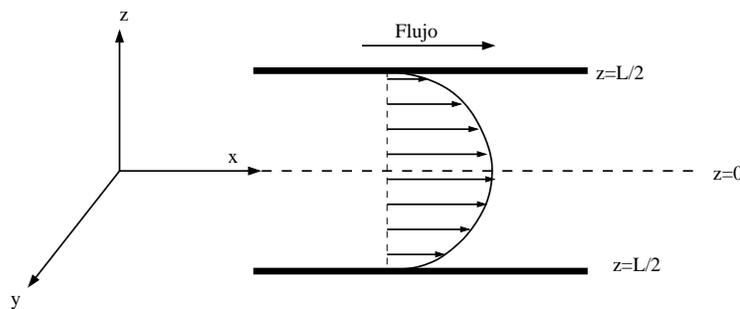


Figura 5.4: Representación esquemática del flujo de Poiseuille.

5.8. Comportamiento Newtoniano/no Newtoniano

El comportamiento Newtoniano se exhibe cuando el esfuerzo de corte en un fluido, es directamente proporcional a la tasa de corte como lo muestra la Ecuación (5.11). Existe un comportamiento no Newtoniano cuando se presenta cualquier desviación en la ecuación, como en el caso en que la viscosidad es una función de la tasa de corte.

5.8.1. Viscosidad

La viscosidad de un fluido es la medida de su resistencia al flujo. En el caso de flujo Couette, ésta es una resistencia al flujo de corte dada por:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\langle P_{xz} \rangle}{\dot{\gamma}} \quad (5.14)$$

donde $\eta(\dot{\gamma})$ indica que la viscosidad puede ser una función de la tasa de corte. Cuando la tasa de corte se aproxima a cero todos los fluidos exhiben un comportamiento Newtoniano, lo cual permite determinar la viscosidad en tasa de corte cero η_0 . Experimentalmente, la viscosidad es la más estudiada de las funciones de material.

En la Figura 5.5 se muestra la variación de la viscosidad con respecto a la tasa de corte para líquidos poliméricos. En la figura se pueden identificar tres regiones: (1) a bajas tasas de corte el esfuerzo de corte es proporcional a $\dot{\gamma}$ tal que en la curva se describe una región Newtoniana de viscosidad constante, (2) al aumentar la tasa de corte $\dot{\gamma}$ la viscosidad η disminuye y en la curva se describe una región de adelgazamiento viscoso y (3) la curva describe una 2da. región Newtoniana a altas tasas de corte. En muchas aplicaciones de ingeniería la viscosidad es la propiedad más importante de los fluidos poliméricos. Con base a experimentos en líquidos poliméricos, la pendiente de la región de adelgazamiento viscoso es de -0.4 a -0.9 y es descrita por la ley de potencias [4].

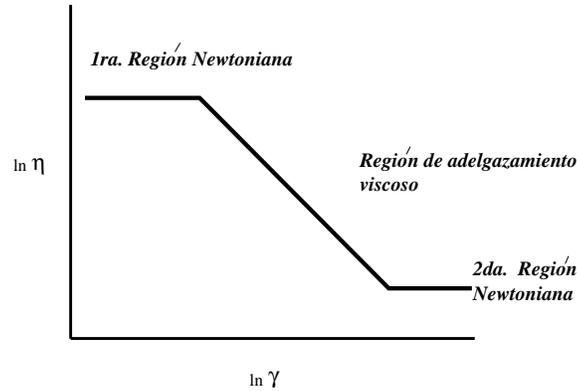


Figura 5.5: Curva logarítmica de la viscosidad como una función de la tasa de corte para un polímero fundido o solución polimérica.

5.8.2. Diferencias en el esfuerzo normal y sus coeficientes

En flujo de corte homogéneo, al aumentar la tasa de corte la estructura del polímero empieza a ser no isotrópica, pues las moléculas tienden fuertemente a alinearse en dirección del flujo. Esta estructura no isotrópica origina que los componentes normales del tensor de presión no sean iguales y por lo tanto, las diferencias en los esfuerzos normales sean diferentes de cero. En la Figura 5.6 se muestra una configuración en equilibrio de cadenas de polímero y en la Figura 5.7 se muestra la misma configuración pero distorsionada por el flujo dando lugar a una especie de elipsoide orientada en dirección del flujo.

Debido a que el flujo genera una configuración no isotrópica, existen fuerzas que actúan en contra de esta condición. Las diferencias en los esfuerzos normales son el resultado de estas fuerzas y están dadas por:

$$\langle N_1 \rangle = P_{xx} - P_{zz} \quad (5.15)$$

$$\langle N_2 \rangle = P_{zz} - P_{yy} \quad (5.16)$$

donde P_{ij} se refieren a los componentes i y j del tensor de presión. Para flujo Couette, las diferencias en los esfuerzos normales parecen tener un efecto de segundo orden a

altas tasas de corte. Los coeficientes de esfuerzo normal están dados por:

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{\langle N_1 \rangle}{\dot{\gamma}^2} \quad (5.17)$$

$$\Psi_2(\dot{\gamma}) = \frac{\langle N_2 \rangle}{\dot{\gamma}^2} \quad (5.18)$$

5.8.3. Medida de la elasticidad

Una propiedad importante que se determina en las simulaciones de flujo Couette es la elasticidad del polímero. La medida de la elasticidad del fluido está dada por una relación de esfuerzos:

$$\frac{P_{xx} - P_{zz}}{P_{xz}} = \frac{\langle N_1 \rangle}{P_{xz}} \quad (5.19)$$

A bajas tasas de corte $\dot{\gamma}$, esta relación tiende a cero para todo tipo de fluidos [4]. Para el polietileno, la elasticidad es una función monótonicamente creciente de $\dot{\gamma}$ con valores máximos de 2 o 3.

5.9. Modelos dinámicos de polímeros

Por el movimiento térmico, las moléculas de polímero en solución cambian continuamente su forma y posición, de manera aleatoria. Este movimiento se conoce como movimiento Browniano. El modelo de Rouse describe la dinámica impuesta por el movimiento Browniano considerando un polímero como una serie de segmentos conectados a lo largo de la cadena.

5.9.1. Modelo de Rouse

El concepto central del modelo de Rouse es que la dinámica de un polímero está gobernada por las interacciones entre segmentos a lo largo de la cadena. Asume interacciones locales [37]. Se considera que los segmentos experimentan fuerzas de arrastre cuando se mueven en la solución.

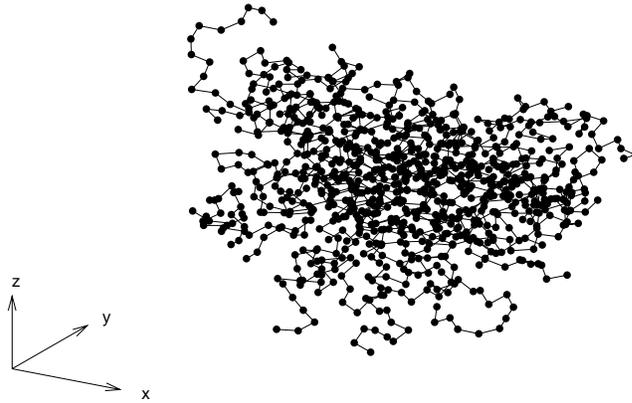


Figura 5.6: Configuración en condiciones de equilibrio.

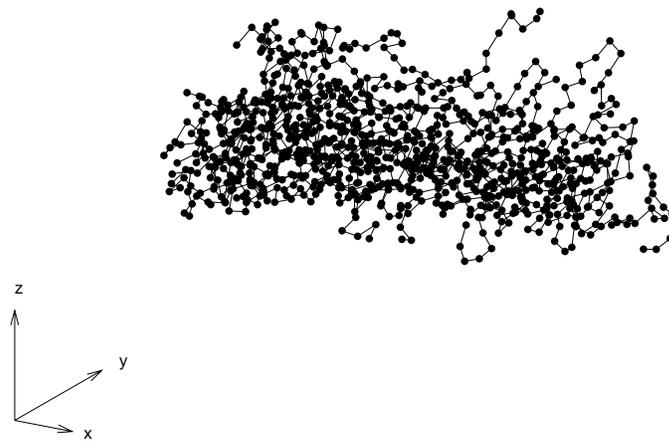


Figura 5.7: Configuración en condiciones de corte.

El modelo de Rouse predice que la viscosidad η es directamente proporcional al peso molecular $P.M.$:

$$\eta = \frac{\rho\zeta P.M.l^2}{36} \quad (5.20)$$

donde ρ es la densidad por segmentos, ζ es el coeficiente de fricción de los segmentos, $P.M.$ es igual al número de segmentos en la cadena y l es la longitud de cada enlace.

Capítulo 6

Resultados y discusión: Flujo Couette

6.1. Introducción

En este capítulo se discuten los resultados de las simulaciones de no equilibrio para flujo de corte homogéneo. Se reportan las propiedades promedio de las funciones de material (esfuerzos y viscosidades de corte), propiedades de conformación y estructurales para polímeros fundidos acorde a las definiciones establecidas en el Capítulo 5. Antes de iniciar la descripción de los resultados primero se realiza un breve análisis de algunas propiedades de equilibrio que ayudan a definir las condiciones de las simulaciones de no equilibrio.

6.2. Propiedades de equilibrio

El sistema en estudio está formado por 38 moléculas ramificadas cada una con 15 segmentos en la cadena principal y tres ramificaciones igualmente espaciadas. Cada ramificación tiene 3 segmentos como se muestra en la Figura 6.1. Las simulaciones se realizan a diferentes densidades ρ y temperaturas T .

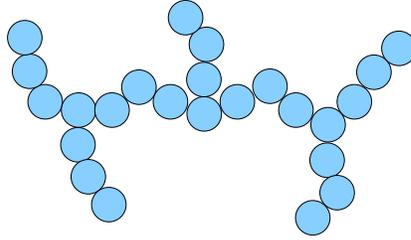


Figura 6.1: Representación esquemática de una molécula ramificada.

6.2.1. Función de distribución radial $g(r)$

La primera propiedad que se analiza es la función de distribución radial $g(r)$ la cual se utiliza para verificar que el sistema se encuentra en un estado líquido (condición de los polímeros fundidos). La curva $g(r)$ característica de un líquido se detalló en la Sección 5.3.

Una de las limitaciones en simulación molecular es el tiempo de cómputo el cual es mayormente determinado por el cálculo de las interacciones entre los segmentos. Una manera de reducir el tiempo de cómputo es utilizando un radio de corte r_c . El potencial Lennard-Jones es utilizado por el modelo molecular para representar una molécula de polímero y tiende a cero a una distancia $r = 2.5\sigma$. Se ha establecido [62] que a densidades altas la parte repulsiva del potencial es responsable del comportamiento dinámico del fluido. En esta sección se definen las condiciones de densidad y temperatura en las cuales se puede utilizar la parte repulsiva del potencial. La acción repulsiva del potencial termina a una distancia entre partículas de $\sqrt[6]{2}\sigma$ tal que el radio de corte de las simulaciones de no equilibrio sea $r_c = \sqrt[6]{2}\sigma$.

En la Figura 6.2 se muestra la función de distribución radial $g(r)$ a una densidad reducida $\rho = 0.6$, temperatura $T = 1.5$ y utilizando los dos radios de corte. En la Figura se etiqueta con la palabra *Full* cuando se utiliza $r_c = 2.5\sigma$ y con *WCA* para $r_c = \sqrt[6]{2}\sigma$. De la figura se observa que con ninguno de los dos radios de corte se obtiene un estado líquido en el sistema a una densidad de 0.6.

En las Figuras 6.3 y 6.4 se muestra $g(r)$ a densidades de 0.8 y 1.0, respectivamente. De la Figura 6.4 se observa que $g(r)$ despliega el comportamiento característico de

un líquido, independientemente del radio de corte utilizado. A $\rho = 0.6$ y para ambos radios de corte, la región de simulación es grande tal que el fluido se mueve libremente y únicamente presenta interacciones binarias. Lo anterior se establece por el único pico que presenta $g(r)$. Por los picos que exhibe $g(r)$ se puede establecer que al aumentar la densidad aumenta el ordenamiento de segmentos alrededor de un segmento central, llegando a exhibir hasta tres corazas.

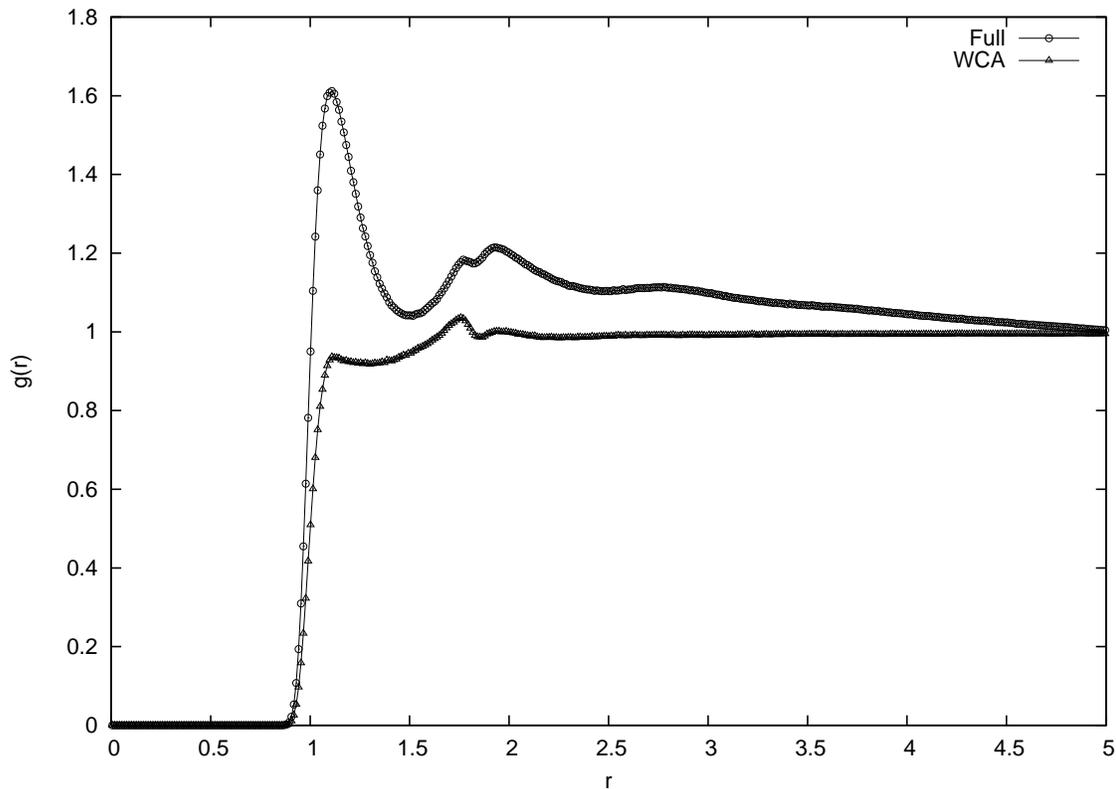


Figura 6.2: Función de distribución radial $g(r)$ a una densidad de segmentos $\rho = 0.6$. Se utiliza (1) el potencial completo L-J a un radio de corte de $r_c = 2.5\sigma$, y (2) el mismo potencial a un $r_c = \sqrt[6]{2}\sigma$.

6.2.2. Propiedades dinámicas y estáticas de equilibrio

En la sección anterior se estableció que la estructura de la molécula es independiente del radio de corte seleccionado a una densidad de 1.0. Ahora se determinan la viscosidad

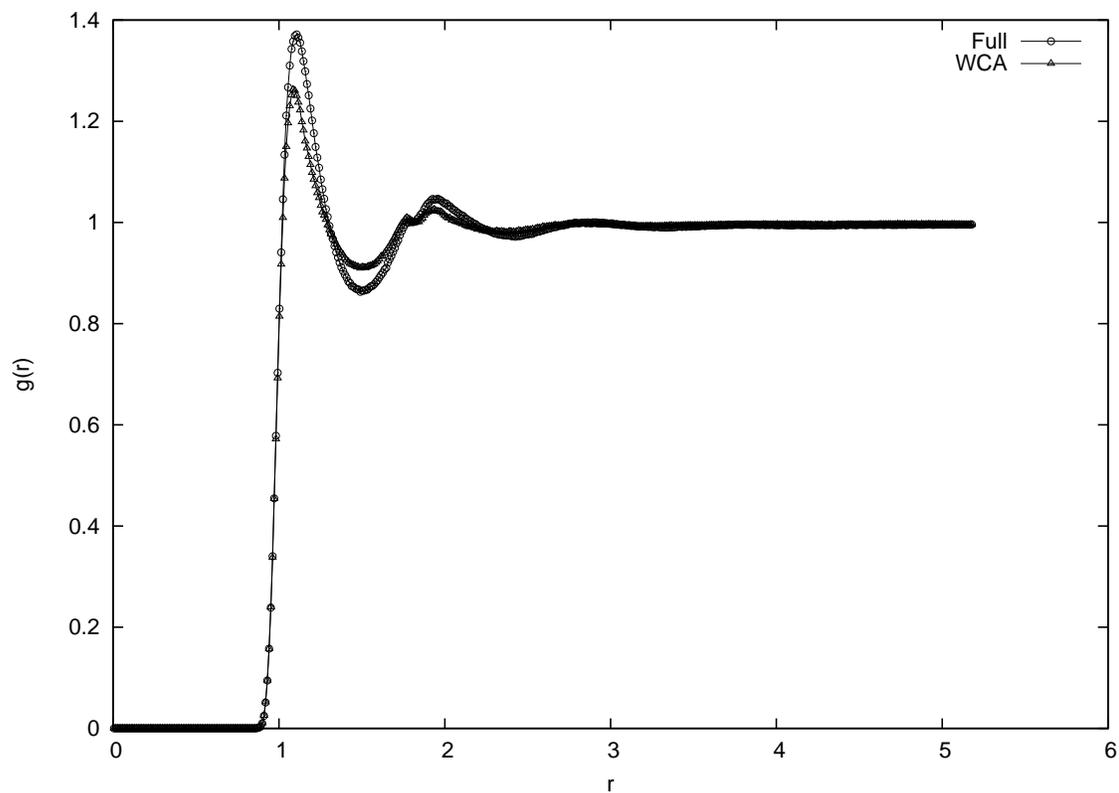


Figura 6.3: Función de distribución radial $g(r)$ a una densidad de segmentos $\rho = 0.8$. Se utiliza (1) el potencial completo L-J a un radio de corte de $r_c = 2.5\sigma$, y (2) el mismo potencial a un $r_c = \sqrt[6]{2}$.

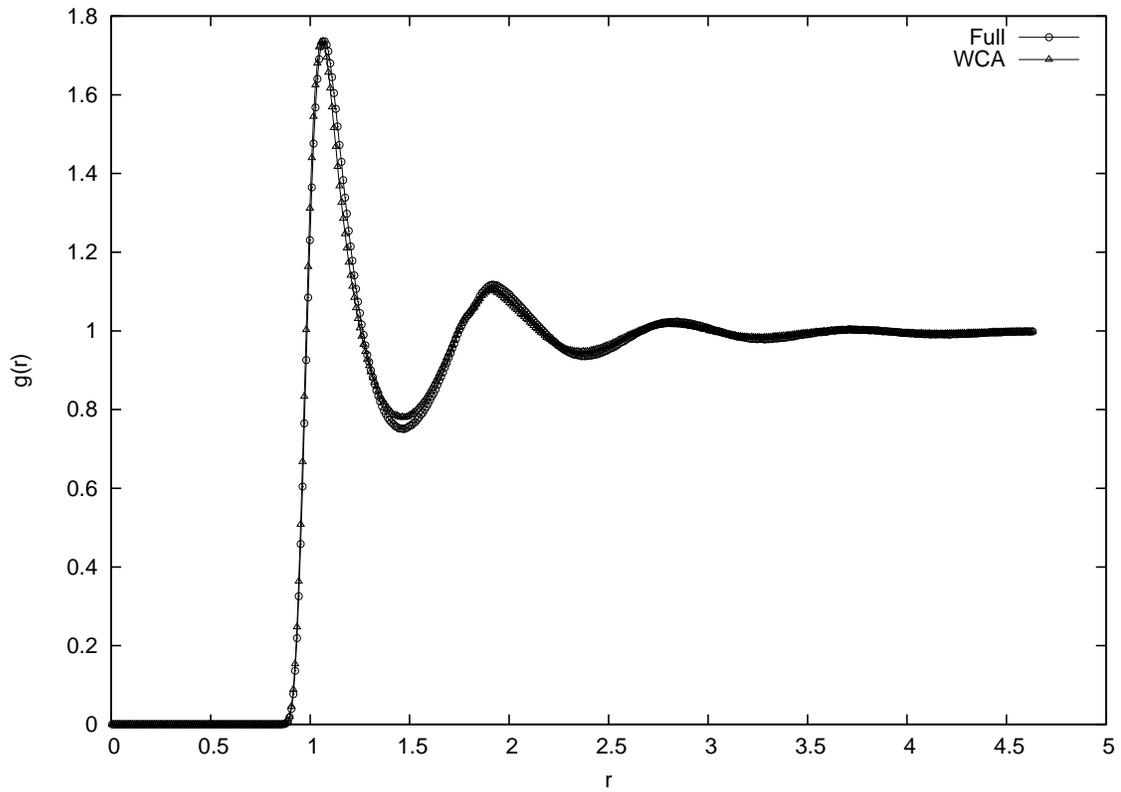


Figura 6.4: Función de distribución radial $g(r)$ a una densidad de segmentos $\rho = 1.0$. Se utiliza (1) el potencial completo L-J a un radio de corte de $r_c = 2.5\sigma$, y (2) el mismo potencial a un $r_c = \sqrt[6]{2}$.

de corte en tasa cero η_0 y la presión de equilibrio P_0 a las mismas condiciones de densidad y utilizando los dos radios de corte. La viscosidad η_0 se obtiene mediante las relaciones de Green-Kubo descritas en la Sección 5.5 y la presión de equilibrio P_0 a partir del teorema del virial (Ver Sección 5.4).

En la Tabla 6.1 se presentan los valores de η_0 y P_0 a las distintas densidades. Se observa que la viscosidad es similar para ambos radios de corte. Sin embargo, no así para la presión pues ésta llega a presentar un valor negativo cuando la densidad es de 0.6 y el radio de corte es 2.5σ . Ya se ha mencionado que a bajas densidades la interacción entre los segmentos es binaria y existen demasiados espacios vacíos entre ellos. Sin embargo, es necesario realizar un mayor estudio en este sentido para establecer la razón del negativo en la presión.

Tabla 6.1: Propiedades de equilibrio, viscosidad de corte en tasa cero η_0 y presión P_0 utilizando un radio de corte de: (1) $r_c = 2.5\sigma$, y (2) $r_c = \sqrt[6]{2}\sigma$.

ρ	$\eta_0(1)$	$\eta_0(2)$	$P_0(1)$	$P_0(2)$
0.60	5.94 ± 4.97	7.74 ± 4.77	— — — — —	1.41 ± 0.002
0.80	9.47 ± 4.80	8.02 ± 4.30	-0.24 ± 0.0077	4.25 ± 0.007
1.00	19.45 ± 5.17	22.43 ± 5.20	3.98 ± 0.01	11.43 ± 0.012

6.2.3. Propiedades de conformación

Para establecer el efecto del radio de corte en la conformación de la molécula se determina el radio de giro medio cuadrado $\langle R_g^2 \rangle$. En la Tabla 6.2 se presentan los valores de $\langle R_g^2 \rangle$ para las tres densidades y ambos radios de corte. Se observa que la conformación de la molécula es menos sensible al radio de corte a una densidad ρ de 1.0.

En estudios recientes [57] con el mismo modelo molecular se ha establecido que a $T = 1.5$ el polímero se encuentra en condiciones de líquido fundido. En resumen, para simular un corte homogéneo se utilizará una densidad $\rho = 1.0$ pues a esa densidad la estructura, conformación y propiedades dinámicas del sistema son *independientes* del

Tabla 6.2: Radio de giro $\langle R_g^2 \rangle$ utilizando un radio de corte de: (1) $r_c = 2.5\sigma$, y (2) $r_c = \sqrt[6]{2}\sigma$.

ρ	$\langle R_g^2(1) \rangle$	$\langle R_g^2(2) \rangle$
0.60	4.1425	4.5276
0.80	4.1083	4.2068
1.00	4.0069	4.0511

radio de corte r_c . Esta independencia permitirá manejar un radio de corte $r_c = \sqrt[6]{2}\sigma$ para sistemas de bajo peso molecular.

6.3. Resultados de no equilibrio: Corte homogéneo

Una vez definidas las condiciones de densidad y temperatura de las simulaciones de no equilibrio se procede a definir los tipos de sistemas en estudio. Los tres tipos de sistemas que se estudian en esta parte del trabajo están formados por moléculas: (a) ramificadas, (b) lineales y (c) mezclas de lineales con ramificadas. Cada sistema está constituido por N_p moléculas cada una de las cuales contiene E_l segmentos conectados entre sí por enlaces tipo resortes no armónicos. El número de partículas en el sistema es igual a $N_p \times E_l$ con una densidad por segmento dada por $\rho = N_p \times E_l/V$, donde V es el volumen.

En la Tabla 6.3 se presentan los casos de estudio etiquetados con R para moléculas ramificadas, L para las lineales y M para las mezclas. El peso molecular es denotado por $P.M.$, L_m el número de sitios por ramificación e IR es el índice de ramificación [15] definido por:

$$IR = \frac{NR \times P.M.}{l_e} \quad (6.1)$$

con NR como el número de ramas y l_e como la máxima longitud entre dos finales de cadena.

Para los casos de estudio R las moléculas ramificadas están formadas por una cadena principal o *Backbone* a lo largo de la cual se encuentran NR ramificaciones igualmente

Tabla 6.3: Casos de estudio

CASO	Moléculas	Backbone	Lmax	N.R.	P. M.	I. R.
R-1	50	15	1	3	18	3.60
R-2	34	15	4	3	27	4.76
R-3	22	27	3	6	45	10.00
M-1	40,10	18,15	0,1	0,3	18	0,3.6
M-2	28,6	27,15	0,4	0,3	27	0,4.76
M-3	17,5	45,27	0,3	0,6	45	0,10.00
L-1	50	18	0	0	18	0
L-2	34	27	0	0	27	0
L-3	22	45	0	0	45	0

espaciadas. Cada ramificación tiene una de longitud variable como se muestra en la Figura 6.5. Por ejemplo, las moléculas del caso R-3 tienen seis ramificaciones con tres sitios cada una. Para los casos de estudio R la longitud de las ramificaciones fue de 1 a 4 sitios con una longitud efectiva l_e de 15, 17, y 27. Los sistemas R-1, R-2 y R-3 tienen un índice de ramificación de 3.6, 4.7 y 10, respectivamente.

En la Tabla 6.3 también se describe como está formada una mezcla de polímeros. Por ejemplo, el caso M-1 corresponde a una mezcla de 50 moléculas constituida por 40 lineales con un *backbone* de 18 y 10 ramificadas con un *backbone* de 15. Las moléculas ramificadas tienen un segmento por rama y un IR de 3.6. Lo anterior corresponde a un sistema formado por moléculas lineales con una fracción en peso de 20 % de ramificadas. La máxima longitud efectiva l_e es igual a 15 para las moléculas de este caso de estudio.

Los casos de estudio incluyen tres diferentes pesos moleculares: 18, 27 y 45, independientemente del tipo de sistema. Los casos de estudio con terminación 1 y 2 corresponden a sistemas de bajo peso molecular al ubicarse por debajo de la longitud de enredamiento [56].

6.3.1. Detalles técnicos

Las Ecuaciones de Movimiento (3.21) y (3.22) acopladas a las condiciones de frontera de Lees y Edwards ([61], [63], [60]), se resuelven para generar un flujo de corte

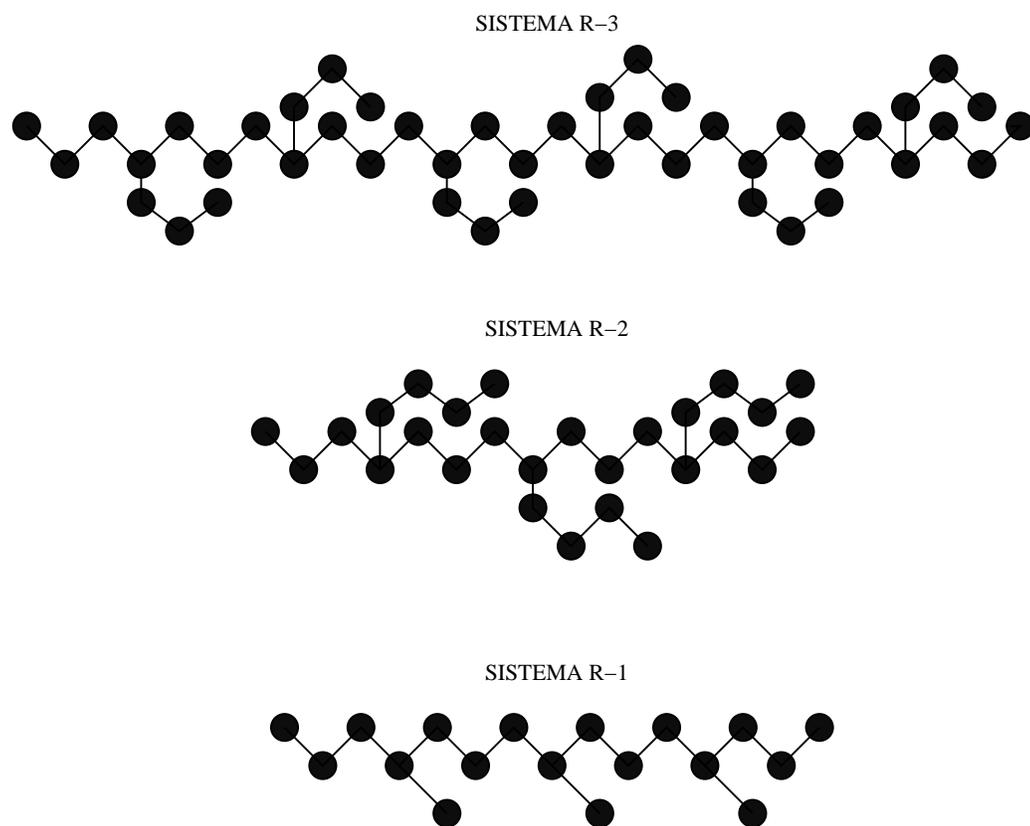


Figura 6.5: Representación esquemática de las moléculas ramificadas utilizadas en los casos etiquetados con una R .

homogéneo. Para la solución del sistema de ecuaciones se utiliza un algoritmo de integración reversible *RESPA* [64, 65]. El movimiento establecido por el propagador Liouville para las variables dinámicas del termostato ocurre en la misma escala de tiempo que la del sistema de referencia.

Para los casos etiquetados con M se considera que las moléculas lineales y ramificadas son de la misma especie y por lo tanto tienen los mismos parámetros del potencial Lennard-Jones. Únicamente se evalúa el efecto estructural de la molécula sobre sus propiedades reológicas. Las simulaciones se realizaron a una temperatura T de 1.5 y densidad reducida ρ de 1.0 y a un intervalo de tasas de corte $\dot{\gamma}$ que va desde 0.001 hasta 1.5.

La configuración inicial que se utiliza en las DMNE se equilibró con dinámica molecular de equilibrio (DME) en regiones de simulación rectangulares. Para equilibrar los sistemas también se utiliza un integrador con múltiples pasos de tiempo [64, 65]. La extensión de estas simulaciones fue de 600 000 pasos de integración con $\Delta t = 0.001$. En esta etapa de la simulación se estima, entre otras propiedades, la viscosidad de corte en tasa cero η_0 utilizando las relaciones de Green y Kubo.

La duración de las simulaciones de dinámica molecular de no equilibrio fue de 350 000 pasos de integración para tasas en el intervalo de $1.0 < \gamma < 1.5$, de 500 000 a 800 000 pasos para tasas en el intervalo de $0.1 < \gamma < 1.0$ y de 1 000 000 a 2 000 000 pasos para tasas en el intervalo de $0.001 < \gamma < 0.1$. A tasas mayores a 0.01 se utiliza un paso de tiempo de $\Delta t = 0.001$. Lo anterior debido a que a tasas intermedias y altas la longitud de enlace entre los monómeros aumenta significativamente y el enlace puede romperse fácilmente. Con este Δt y el uso del integrador de pasos múltiples, se trata de evitar la ruptura del enlace.

Es importante mencionar que en las siguientes secciones se reportan las propiedades promedio de algunas funciones de material. Únicamente los correspondientes al Caso de Estudio R-3 exhiben el error estadístico asociado a la medición donde el error se calcula con el método de Flyvbjerg y Petersen [67].

6.3.2. Propiedades termodinámicas, estructurales y de conformación

Kioupis y Maginn [38] establecieron que una molécula altamente ramificada tiene un menor radio de giro y parámetro de ordenamiento λ_s que la molécula lineal, en su trabajo sobre el impacto de la arquitectura molecular sobre las propiedades de transporte de lubricantes sintéticos. Establecieron que la molécula lineal exhibe un mayor radio de giro y alineación con el flujo. El parámetro de ordenamiento puede tener cualquier valor entre 0 (molécula desordenada) y 1 (molécula perfectamente orientada). Establecieron que el parámetro de ordenamiento es proporcional a R_g pero no siempre al grado de adelgazamiento viscoso. Estos autores especulan que el adelgazamiento viscoso ocurre cuando las fuerzas debidas al campo de flujo son iguales a las fuerzas de interacción entre las cadenas. Generalmente es aceptado que la viscosidad en una molécula ramificada es mayor que en una lineal en la región de adelgazamiento viscoso. En base a propiedades termodinámicas y de conformación se tratará de dar una explicación molecular de este fenómeno.

Para evaluar la fuerza de interacción entre las moléculas y su efecto en el comportamiento reológico de un sistema, se calcula el incremento en la energía $\Delta E_{ij}(\dot{\gamma})$ que resulta de los contactos entre sitios no adyacentes de una misma o de diferente molécula. Con $\Delta E_{ij}(\dot{\gamma}) = E_{ij}(\dot{\gamma}) - E_{ij}(0)$ donde $E_{ij}(0)$ es la energía de equilibrio. Acorde con el modelo utilizado, esta energía está dada por el potencial Lennard-Jones. En la Figura 6.6 se presenta la variación de $\Delta E_{ij}(\dot{\gamma})$ con respecto a la tasa de corte $\dot{\gamma}$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45. Es importante mencionar que $\Delta E_{ij}(\dot{\gamma})$ es positivo en el intervalo de tasas de corte analizadas. Lo anterior implica que por el campo de flujo impuesto, sin importar su magnitud, los contactos entre las partículas aumentan con respecto a la condición de equilibrio. Este aumento en la interacción molecular representa, de alguna manera, la resistencia del fluido al flujo de corte. A partir de la Figura 6.6 se observa que $\Delta E_{ij}(\dot{\gamma})$ disminuye hasta un valor mínimo para los tres casos, a bajas tasas de corte. A partir de este mínimo $\Delta E_{ij}(\dot{\gamma})$ se incrementa al

aumentar la tasa de corte. Se observa que $\Delta E_{ij}(\dot{\gamma})$ es mayor en las moléculas lineales que en sus contrapartes ramificadas a tasas menores de 0.05. Lo anterior indica que las moléculas lineales presentan un mayor contacto entre ellas y por lo tanto mayor resistencia al campo de flujo. A mayores tasas el efecto se invierte al ser mayor la interacción entre las moléculas ramificadas que en las lineales y las mezclas.

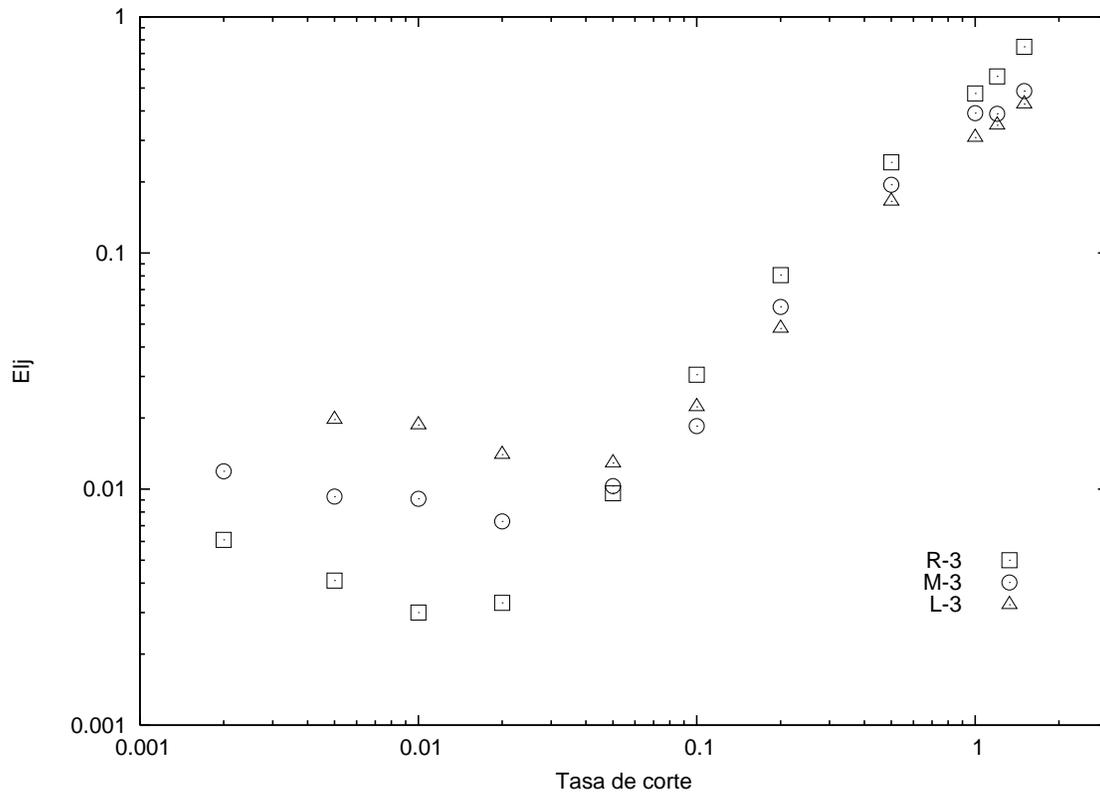


Figura 6.6: Cambio en la energía Lennard-Jones ΔE_{ij} como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45.

En la Figura 6.7 se presenta la variación de la energía de enlace con respecto a $\dot{\gamma}$ para los sistemas L-3 y R-3. Esta energía está compuesta por una parte repulsiva dada por el potencial Lennard-Jones y una atractiva dada por el potencial FENE. A tasas menores de 0.02 la parte repulsiva es mayor que la atractiva en los dos sistemas, indicando que los segmentos adyacentes aún no son perturbados por el flujo tal que la molécula está compacta. Al aumentar la tasa de corte la parte atractiva de la energía de enlace aumenta y disminuye la repulsiva. Esto se debe a que el campo de flujo altera

la conformación de las moléculas y aumenta la distancia en los segmentos adyacentes.

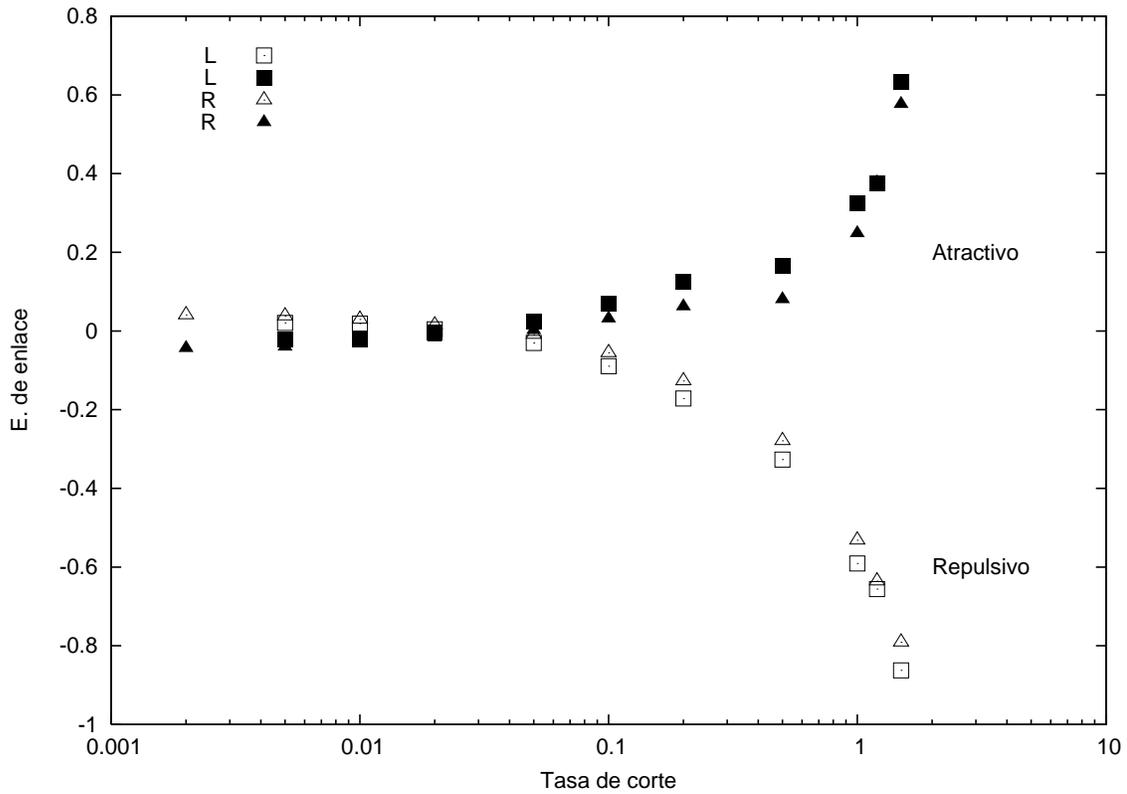


Figura 6.7: Energía de enlace como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45.

Para establecer la relación entre la interacción molecular y la conformación de las moléculas en las Figuras 6.8, 6.9, 6.10 y 6.11 se presenta el radio de giro medio cuadrado R_g^2 y los tres eigenvalores (I_x^2 , I_y^2 , I_z^2). El campo de flujo es impuesto en la dirección x , con gradiente en z y dirección neutral en y . De las Figuras 6.8 y 6.9 se observa que R_g^2 y I_x^2 son considerablemente mayores en las moléculas lineales y mezclas que en las ramificadas, para el intervalo de tasas de corte analizadas. A bajas tasas de corte el movimiento molecular o grado de interacción molecular (GIM) -resistencia del fluido al flujo- está relacionado con el radio de giro. Sin embargo, a altas tasas de corte esta relación no se cumple. A tales condiciones de corte los sistemas con moléculas lineales tienen un mayor radio de giro y sin embargo el grado de interacción molecular es menor que en los demás sistemas. Por lo tanto, el GIM no depende del radio de giro R_g .

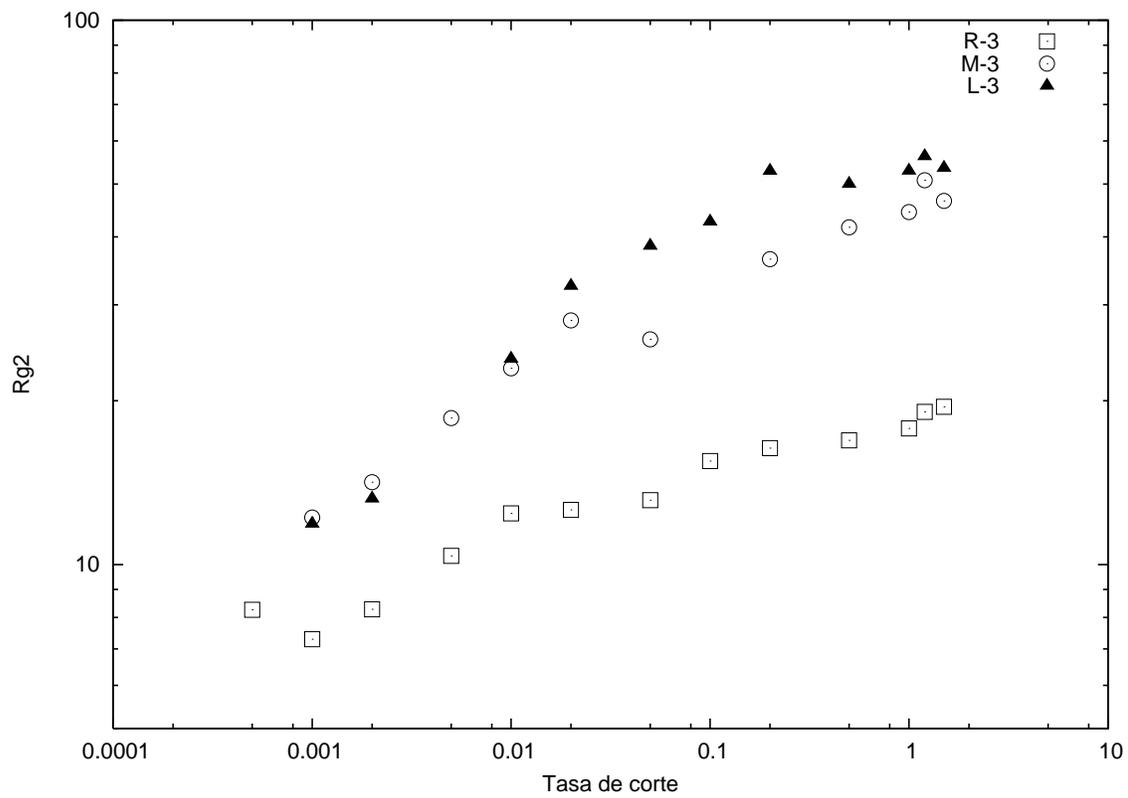


Figura 6.8: Radio de giro $\langle Rg^2 \rangle$ como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45.

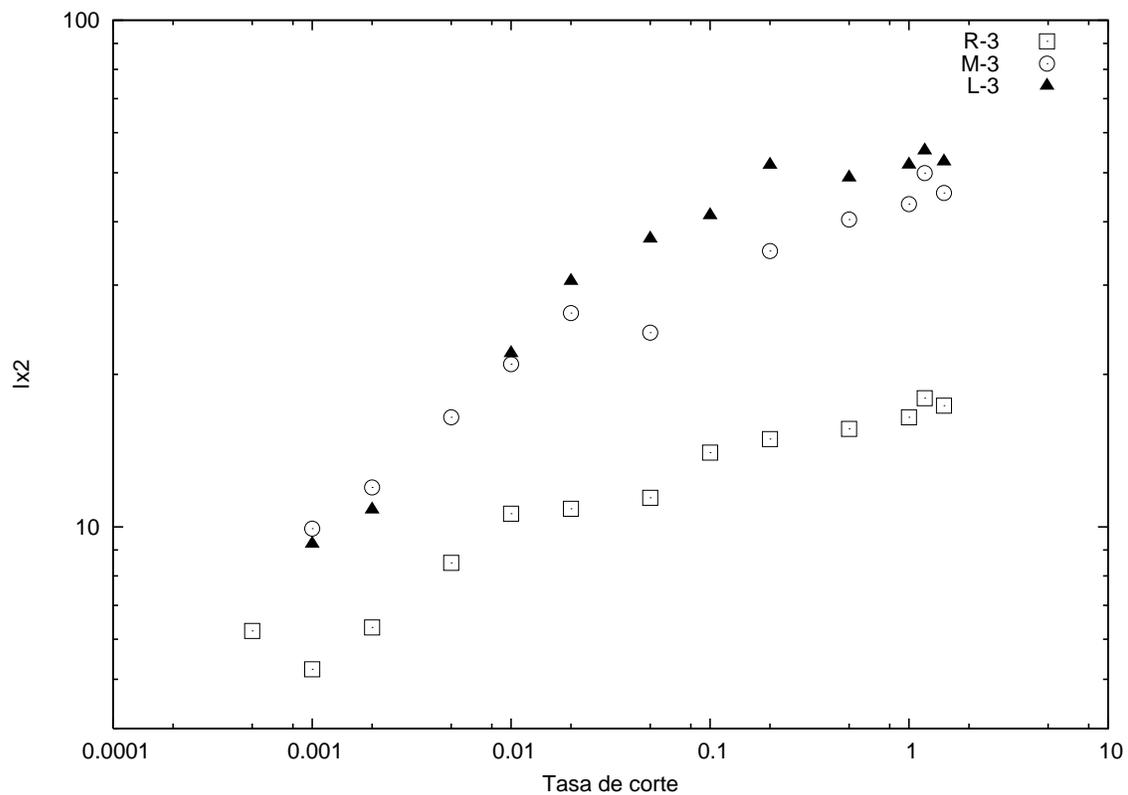


Figura 6.9: Eigenvalor I_x del tensor de inercia como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45.

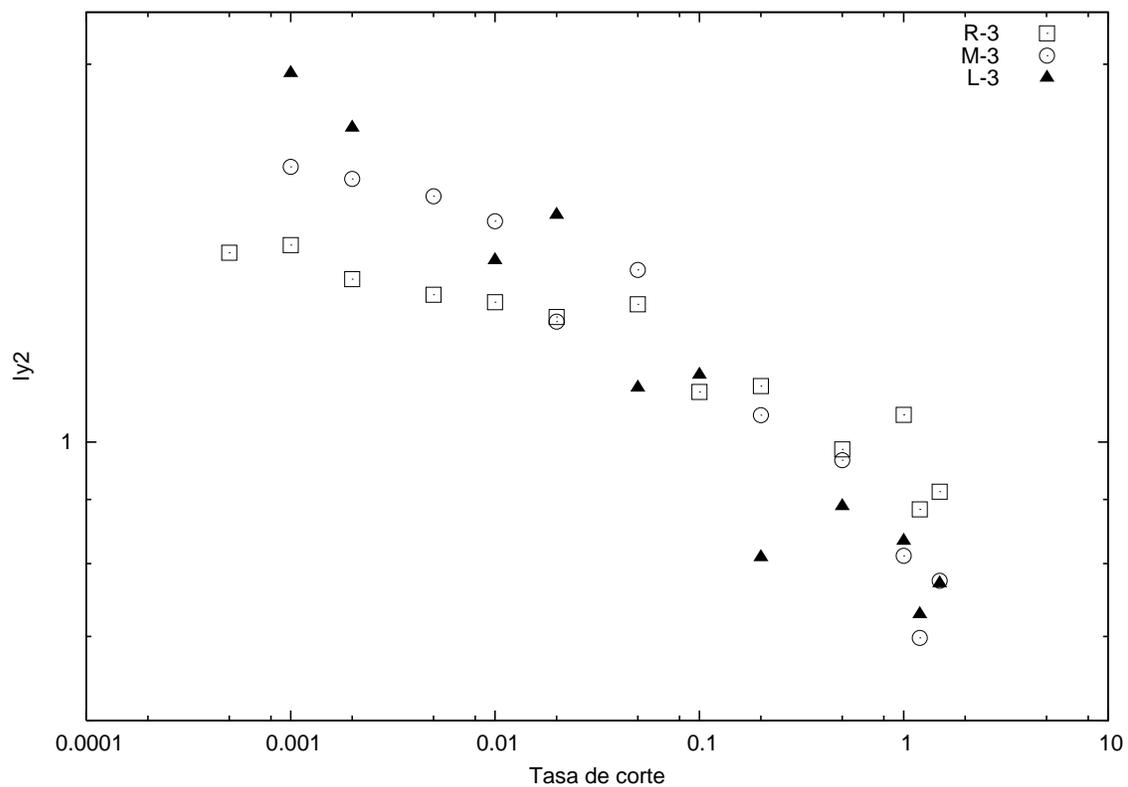


Figura 6.10: Eigenvalor I_y del tensor de inercia como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45.

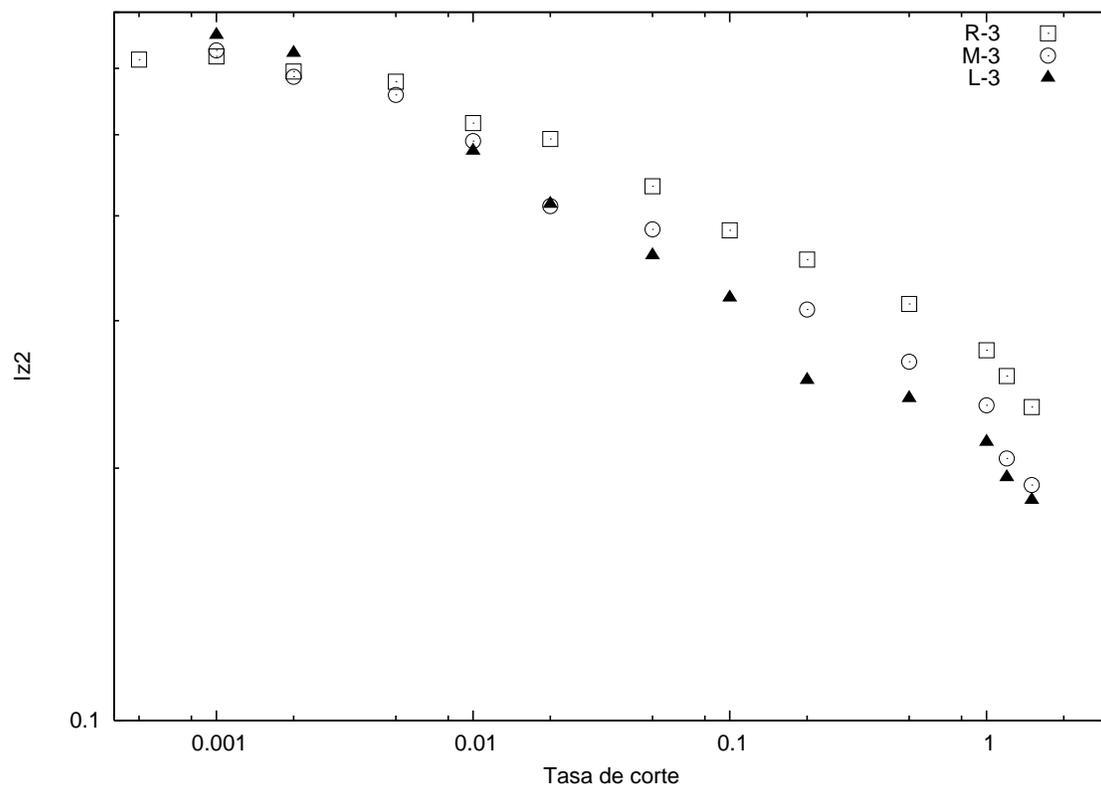


Figura 6.11: Eigenvalor I_z del tensor de inercia como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio con un peso molecular de 45.

El movimiento entre las moléculas y su estructura molecular contribuyen a determinar su conformación y también su comportamiento reológico bajo condiciones de corte. En las Figuras 6.10 y 6.11 se puede apreciar que I_y^2 e I_z^2 son mayores en una molécula lineal a tasas de corte menores a 0.01. Lo anterior implica que los segmentos de una molécula lineal se acumulan de manera más acentuada en la dirección neutral y del gradiente, que su contraparte ramificada. Como resultado, la molécula se inscribe en un elipsoide alargado en x con presencia de segmentos en y y z . Una molécula con esta conformación tiene la capacidad de interactuar con un mayor número de partículas y por lo tanto, presentar una mayor resistencia al flujo.

Conforme aumenta la magnitud del campo de flujo, la conformación de las moléculas se modifica por el corte y la interacción entre ellas. Para una molécula lineal los eigenvalores I_y^2 e I_z^2 presentan un comportamiento contrario al que exhiben a bajas tasas. Al aumentar el corte la molécula lineal es fácilmente perturbada por el flujo y la distribución de sus segmentos aumenta en x y disminuye en y y z . Ahora, la molécula se inscribe en un elipsoide totalmente alargado en dirección del flujo con poca interacción molecular en las otras direcciones.

A altas tasas de corte la estructura molecular es determinante en el comportamiento reológico del sistema. A estas condiciones los eigenvalores I_y^2 e I_z^2 de una molécula ramificada son mayores que en su contraparte lineal. Aunque la fuerza debida al flujo llegue a igualar la que originan la interacciones intermoleculares, las ramificaciones de la molécula provocan que ésta tenga una mayor presencia de segmentos en y y z . Esta conformación aumenta la capacidad de la molécula de interactuar con un mayor número de partículas y por lo tanto, de resistir al flujo de corte.

De los resultados se puede establecer que las diferencias en el comportamiento reológico se deben al grado de interacción molecular originado por la distribución de segmentos en las direcciones neutral y del gradiente. En la Figura 6.12 se presenta un corte transversal del elipsoide que suscriben una molécula lineal y una ramificada a diferentes tasas de corte. A bajas tasas de corte la molécula lineal presenta una mayor

distribución de segmentos en las direcciones mencionadas. Sin embargo, al aumentar el corte, su conformación es perturbada en dirección del flujo y adelgazada en las otras direcciones.

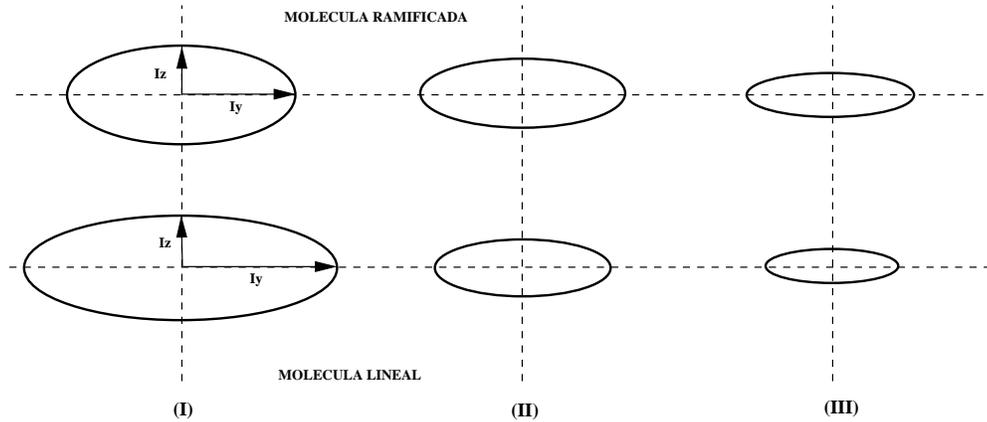


Figura 6.12: Corte transversal del elipsoide que suscriben las moléculas lineales y ramificadas a diferentes tasas de corte: (I) $\dot{\gamma} = 0.001$, (II) $\dot{\gamma} = 0.05$ y (III) $\dot{\gamma} = 1.0$.

Con base en los resultados presentados hasta ahora puede establecerse que el grado de interacción molecular y la conformación de una molécula determinan su comportamiento reológico. Woods-Adams y col. [29] estudiaron el efecto que tiene la estructura de una molécula de polietileno en su comportamiento viscoelástico. Establecieron que para moléculas altamente ramificadas la viscosidad en tasa cero η_0 es mayor que la de su contraparte lineal. Este comportamiento no lo exhiben las moléculas de ramificaciones cortas. En condiciones de corte una molécula altamente ramificada (y de alto peso molecular) presentaría una mayor distribución de su masa en la dirección neutral y del gradiente. Esta distribución daría origen a una mayor resistencia al flujo que una molécula lineal. A continuación se presentan los promedios en el tiempo de las funciones de material y algunas otras propiedades, con base en la descripción molecular ya mencionada.

6.3.3. Viscosidad η_0 y 1er. Región Newtoniana

En la Tabla 6.4 se presenta la viscosidad en tasa cero η_0 para los casos de estudio de bajo peso molecular. En ella $\Psi_{1,0}$ es el 1er. coeficiente de esfuerzo normal en tasa cero, α es la pendiente de la región de adelgazamiento viscoso, β es el exponente de la ley de la potencia de Ψ_1 , τ_R es el tiempo de relajación de la Teoría de Rouse y τ_{De} es el tiempo de relajación obtenido de la curva de flujo. Como se mencionó en la Sección 6.3.1, las simulaciones se realizaron desde tasas de corte $\dot{\gamma}$ de 0.001 y hasta 1.5. Con los datos de viscosidad obtenidos de la dinámica de no equilibrio esta medición se extrapoló a tasa cero para obtener η_0 . Este valor se comparó con el obtenido de DME. Los valores obtenidos con DME para los casos R-1, M-1 y L-1 son 15.16, 24.79 y 37.95, respectivamente. Al comparar este último valor con el dato extrapolado de η_0 (Ver Tabla 6.4) se puede establecer que el dato de η_0 obtenido de la curva de flujo es consistente con el valor de la DME.

Tabla 6.4: Resumen de resultados

CASO	η_0	$\Psi_{1,0}$	α	β	τ_R	τ_{De}	$1/\tau_{De}$
R-1	19.49	2448.67	-0.34	-1.26	142.10	125.63	0.008
R-2	25.59	11398.19	-0.37	-1.33	280.02	445.41	0.002
R-3	—	—	-0.39	-1.36	—	—	—
M-1	25.68	4232.00	-0.35	-1.32	187.33	164.79	0.006
M-2	36.27	13796.01	-0.42	-1.37	396.89	380.36	0.002
M-3	—	—	-0.41	-1.38	—	—	—
L-1	34.38	8884.35	-0.38	-1.30	250.80	258.43	0.004
L-2	57.59	32000.00	-0.41	-1.33	630.18	555.65	0.001
L-3	—	—	-0.46	-1.38	—	—	—

Por los resultados de η_0 se puede realizar la primera de una serie de observaciones interesantes de tipo cualitativo en lo referente a esta medición. Primero, las moléculas lineales de los casos L tienen una viscosidad mayor η_0 que la de sus contrapartes del mismo peso molecular. Este comportamiento es cualitativamente consistente con datos experimentales sobre polímeros lineales y ramificados de bajo peso molecular [71]. Un comportamiento similar ha sido observado en las simulaciones con dinámica molecular

de Kioupis y Maginn [16, 38] y Davis y Evans [22]. La viscosidad η_0 es mayor en moléculas lineales debido a la distribución de sus segmentos en la dirección neutral. Lo anterior de acuerdo al análisis realizado en la Sección 6.3.2.

Las Figuras 6.13 y 6.14 están compuestas por dos esquemas y muestran la variación de η con respecto a $\dot{\gamma}$ para todos los casos de estudio. En el Esquema (d) de la Figura 6.14 se presenta el efecto estructural sobre la viscosidad. Los esquemas (a) y (b) de la Figura 6.13 y (c) de la Figura 6.14 muestran el efecto del peso molecular. Experimentalmente la viscosidad es la propiedad de transporte más conocida. A bajas tasas de corte el esfuerzo es proporcional a $\dot{\gamma}$ por lo que la viscosidad exhibe un comportamiento Newtoniano o región de viscosidad constante [4]. De las figuras se observa que a medida que aumenta el peso molecular esta región tiende a desaparecer, para el intervalo de tasas de corte de las simulaciones. En los sistemas formados por moléculas lineales (Ver Esquema (b) de la Figura 6.13) esta región Newtoniana no es apreciable. En condiciones de corte las moléculas lineales son fácilmente perturbadas por el flujo por lo que la región de viscosidad constante es más estrecha. Por el contrario, la estructura de las moléculas ramificadas otorga a éstas estabilidad implicando que se requiera un mayor campo de flujo para perturbar la configuración. Por esta razón es más evidente la región Newtoniana.

6.3.4. Región de adelgazamiento viscoso

En las Figuras 6.13 y 6.14 también se observa que al aumentar $\dot{\gamma}$ las moléculas exhiben una región de adelgazamiento viscoso. En esta región la viscosidad η es proporcional a $\dot{\gamma}$ y puede ser descrita por una ley de potencias. La pendiente de esta región es el exponente de esta ley [4]. Acorde con la Tabla 6.4 se puede establecer que las moléculas de los casos R son las que tienen una menor viscosidad η_0 . A partir del Esquema (d) de la Figura 6.14 se observa que al aumentar $\dot{\gamma}$, este comportamiento se revierte y a altas tasas de corte ($\dot{\gamma} > 1.0$) presentan una viscosidad mayor que la de sus contrapartes (lineales y mezclas). Las moléculas de los casos M presentan una viscosi-

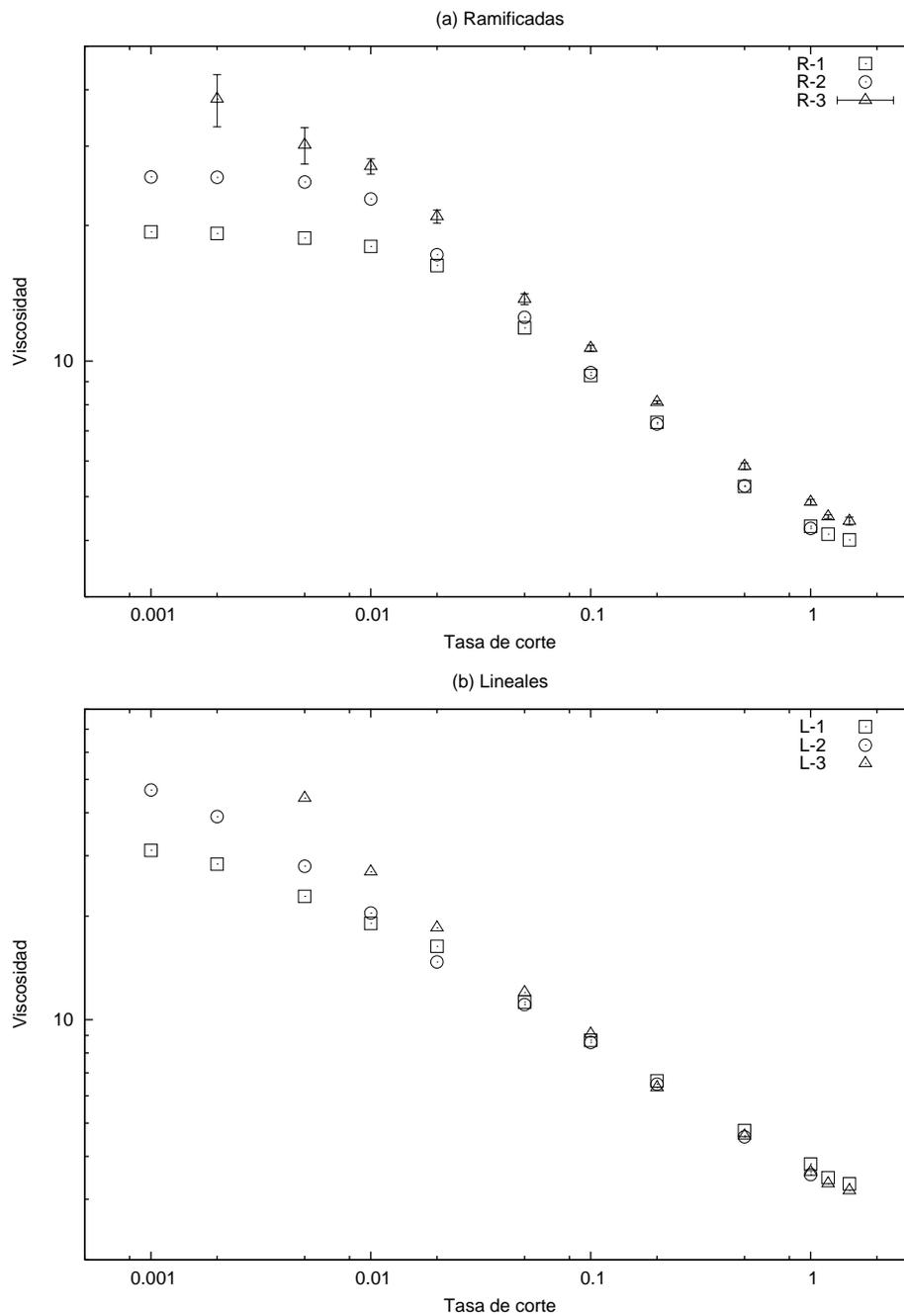


Figura 6.13: Viscosidad de corte η como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}$ para los casos de estudio formados por moléculas: (a) ramificadas y (b) lineales.

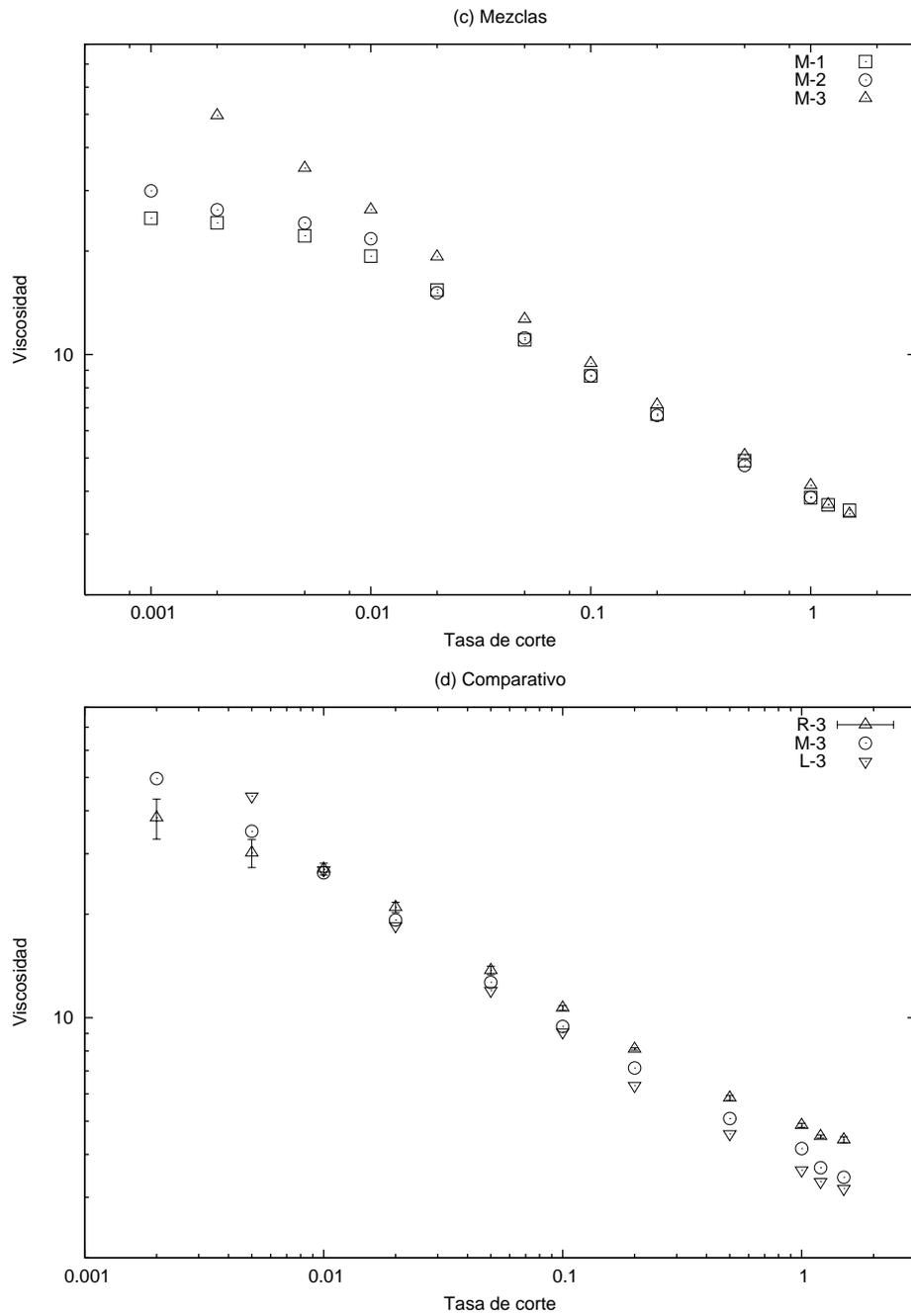


Figura 6.14: Viscosidad de corte η como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}$ para: (c) mezclas de polímeros y (d) esquema comparativo.

dad intermedia entre los componentes puros. En la Sección 6.3.2 se estableció que el comportamiento reológico está relacionado al grado de interacción intermolecular GIM originado por la presencia de segmentos en las direcciones neutral y del gradiente. Los sistemas con moléculas ramificadas son favorecidos por esta situación en la región de adelgazamiento viscoso.

La viscosidad de la molécula lineal disminuye de manera mas rápida. De la Tabla 6.4 se puede observar que la pendiente α de esta región es de -0.38, -0.41 y -0.46 para los Casos L-1, L-2 y L-3, respectivamente. Estos valores son mayores que los de sus contrapartes y se encuentran en el intervalo de los reportados para líquidos poliméricos (-0.4 a -0.9) [4]. En los Casos R la pendiente de esta región varía, con el peso molecular, de -0.34 a -0.39. Estos valores están por debajo de los obtenidos en los trabajos sobre polímeros ramificados de Jabbarzadeh y col. [15] y de alcanos ramificados de Khare y de Pablo [25]. Estos últimos presentan una pendiente en el intervalo de -0.37 a -0.43. Daivis y Evans [23] simularon un flujo de corte para el alcano ramificado 5 butil-nonano. Su curva de viscosidad η exhibe un adelgazamiento viscoso con una pendiente de -0.38. Este valor es similar a los aquí reportados. Las mezclas de polímeros presentan un comportamiento intermedio.

En la Tabla 6.4 también se presenta el tiempo de relajación del fluido obtenido de dos maneras: (1) con la Teoría de Rouse [37] donde $\tau_R = 6\eta_0 N_s / \pi^2 \rho T$ y, (2) a partir de la curva de flujo donde $\tau_{De} = \Psi_{1,0} / \eta_0$. El fenómeno de adelgazamiento viscoso se inicia a diferentes tasas de corte aunque los sistemas tienen el mismo peso molecular. La región de transición (tasa de corte) en la cual se pasa de un régimen de viscosidad Newtoniana a uno no-Newtoniana está dada por el inverso de la constante de tiempo del fluido λ [16, 22, 15]. En este trabajo se considera que $\lambda = \eta_0 / \Psi_{1,0}$ [4]. De la Tabla 6.4 se puede notar que el adelgazamiento viscoso se inicia primero en las moléculas del caso L-1, luego en las del M-1 y finalmente, en las del R-1.

6.3.5. Esfuerzos normales y elasticidad de la molécula

Los esfuerzos normales diferentes de cero son otra característica importante de un comportamiento no-Newtoniano, adicional al fenómeno de adelgazamiento viscoso. Las Figuras 6.15 y 6.16 están compuestas por dos esquemas y presentan la dependencia del 1er. coeficiente de esfuerzo normal Ψ_1 con respecto a la tasa de corte $\dot{\gamma}$ para todos los casos de estudio. A partir de los Esquemas (a) y (b) de la Figura 6.15 y (c) de la Figura 6.16 se observa que Ψ_1 aumenta con el peso molecular y es positivo en todo el intervalo de tasas de corte. Al aumentar el peso molecular las moléculas tienen una mayor distribución de segmentos en dirección de flujo. Una molécula ramificada con peso molecular de 27 tiene un eigenvalor I_x^2 de 6.7030 a $\dot{\gamma} = 1.0$. La misma molécula con un peso de 45 tiene un I_x^2 de 16.4579 a las mismas condiciones. Es importante recordar que Ψ_1 está relacionado a los esfuerzos normales P_{xx} y P_{zz} . Es razonable establecer que al aumentar I_x también se incrementa Ψ_1 con el peso molecular.

El primer coeficiente Ψ_1 exhibe una región que puede ser descrita por la ley de potencias. En el Tabla 6.4 se presentan los valores del exponente β de esta ley. Los valores de la pendiente son consistentes con los reportados en otros estudios de simulación y con datos experimentales. Daivis y Evans. [22] reportan valores de -1.26 para alcanos ramificados y -1.33 para lineales.

El efecto estructural se puede establecer del Esquema (d) de la Figura 6.16. Se observa que las moléculas ramificadas presentan menores esfuerzos normales que sus contrapartes. Esto se debe a que una molécula ramificada tiene una menor distribución de segmentos en dirección de flujo. Los valores del exponente de la ley de la potencia muestran que Ψ_1 disminuye de manera más acentuada que la viscosidad η . Este hecho es consistente con las simulaciones de Khare y de Pablo [25] y Daivis y Evans [22]

El segundo coeficiente de esfuerzo normal Ψ_2 no ha sido tan explorado como la viscosidad η y el 1er. coeficiente Ψ_1 . Para fluidos poliméricos Ψ_2 es negativo y de un 10 al 20 % del valor de Ψ_1 [4]. Las Figuras 6.17 y 6.18 están compuestas por dos esquemas y presentan la dependencia de la relación $-N_2/N_1$ con respecto a la tasa de corte $\dot{\gamma}$.

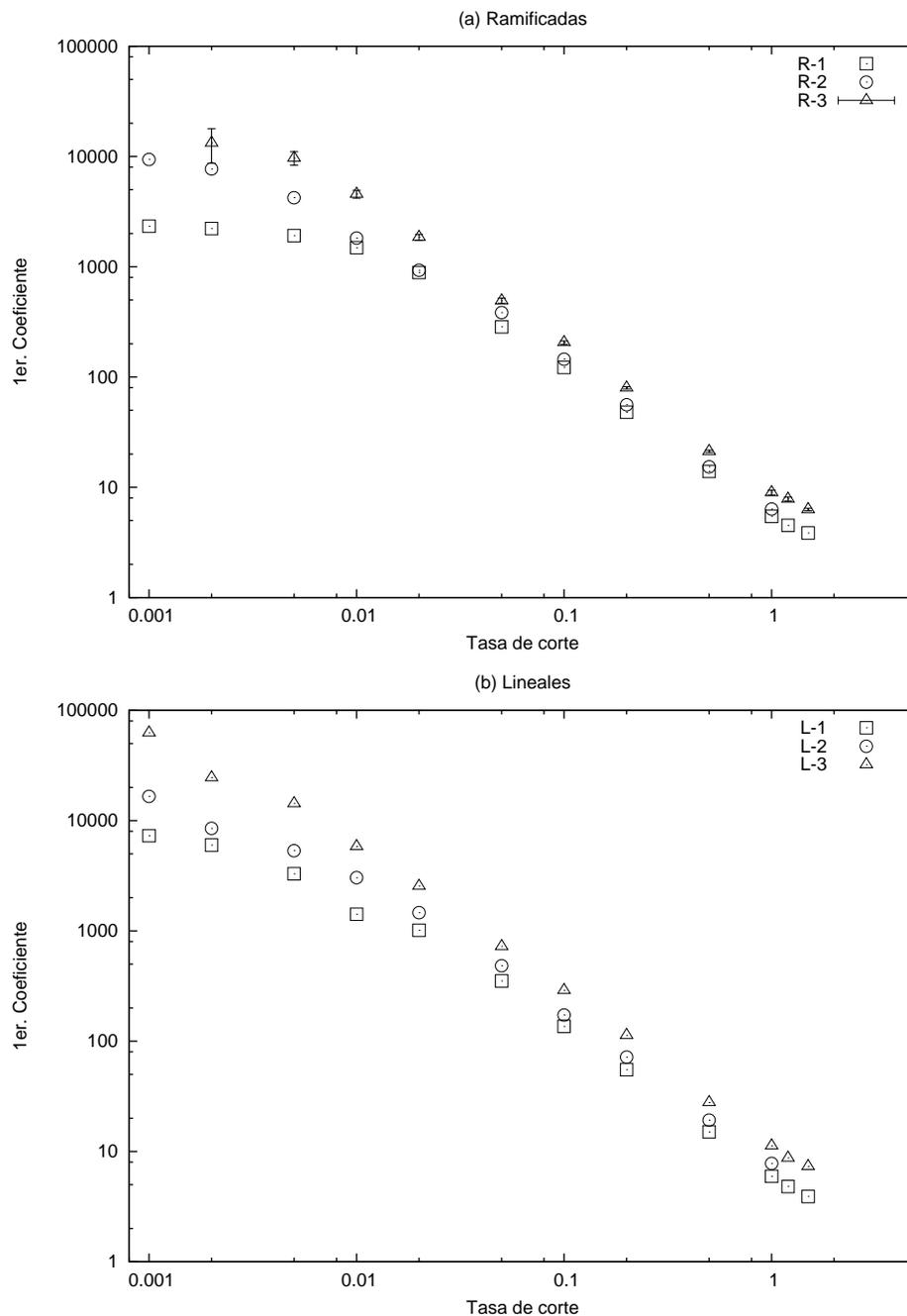


Figura 6.15: 1er. coeficiente de esfuerzo normal Ψ_1 como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio formados por moléculas: (a) ramificadas y (b) lineales.

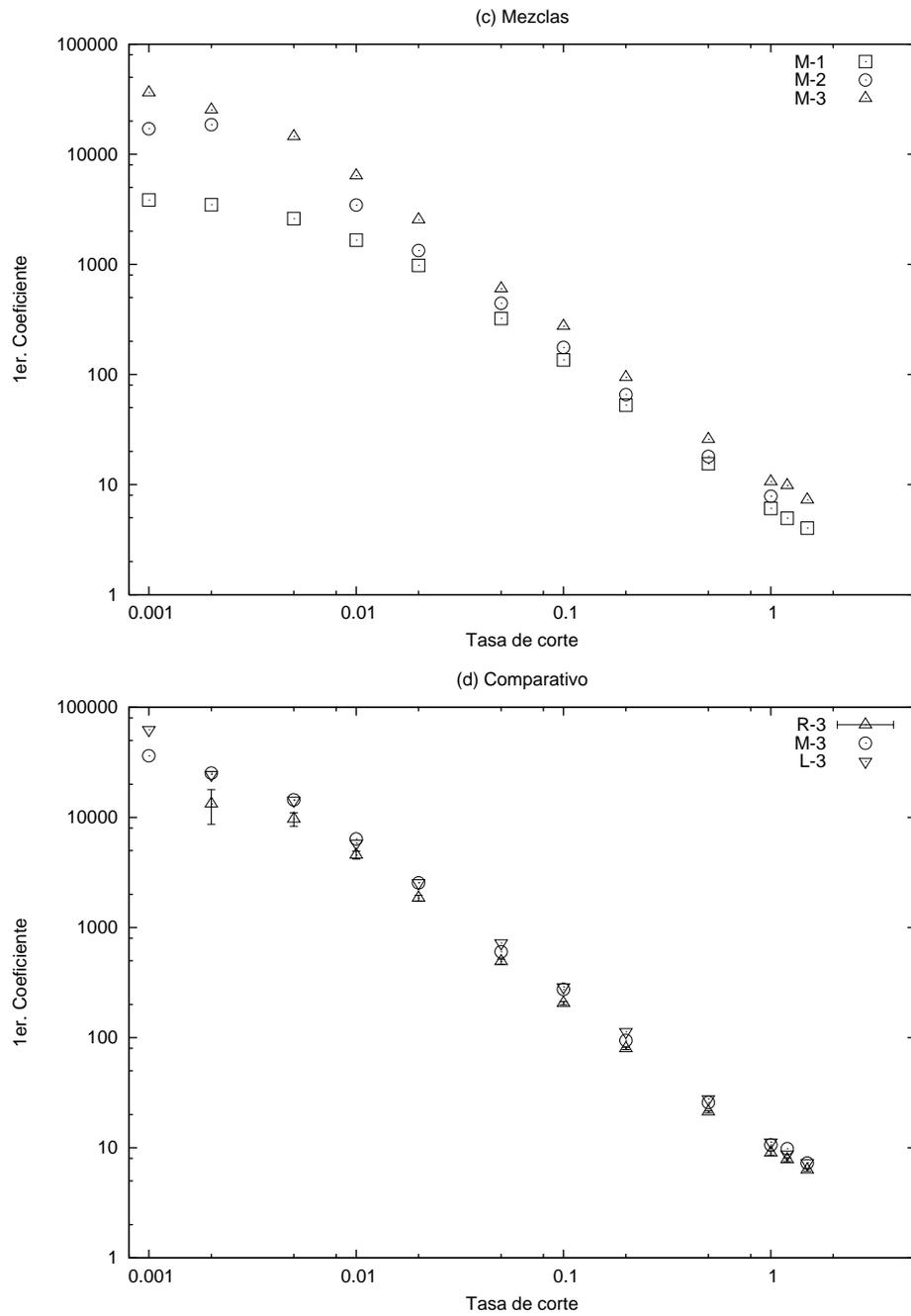


Figura 6.16: 1er. coeficiente de esfuerzo normal Ψ_1 como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para: (c) mezclas de polímeros y (d) esquema comparativo.

Es importante mencionar que $-N_2/N_1 = -\Psi_2/\Psi_1$. El coeficiente Ψ_2 es una función de los esfuerzos normales en dirección y y z . El coeficiente Ψ_2 representa una compresión extra sobre las moléculas en la dirección neutral del flujo y debe estar asociado a I_y e I_z (distribución de masas). A partir de los Esquemas (a) y (b) de la Figura 6.17 y (c) de la Figura 6.18 se observa que la relación $-\Psi_2/\Psi_1$ cae dentro del intervalo de 0.1 a 0.3 para tasas de corte mayores a 0.05. Khare y de Pablo [25] encontraron un valor constante de esta relación igual a $2/7$. También puede observarse que el efecto del peso molecular sobre $-\Psi_2/\Psi_1$ es inverso, es decir, al aumentar el peso molecular disminuye $-\Psi_2/\Psi_1$. El efecto del peso molecular sobre $-\Psi_2/\Psi_1$ está relacionado con la distribución de segmentos. Para realizar una efectiva comparación de los eigenvalores I_y e I_z a diferentes pesos moleculares se obtienen las siguientes relaciones: (1) I_y/I_x y (2) I_z/I_x . Para los casos R-2 la primera y segunda relación son 0.1597 y 0.0422 mientras que para R-3 son 0.1228 con 0.0315, ambos casos a una $\dot{\gamma} = 1.0$. Al aumentar el peso molecular disminuye la cantidad de segmentos en las direcciones neutral y del gradiente con respecto a la del flujo. Por esta razón al aumentar el peso molecular disminuye $-\Psi_2/\Psi_1$.

A partir del Esquema (d) de la Figura 6.18 se puede observar el efecto estructural sobre $-\Psi_2/\Psi_1$. El sistema formado por moléculas ramificadas tiene valores mayores de $-\Psi_2/\Psi_1$ que sus contrapartes. La molécula ramificada del caso R-3 presenta valores mayores de I_y indicando una mayor presencia de monómeros en esa dirección.

En su trabajo sobre alcanos ramificados y lineales Daivis y Evans [22] establecieron que el elipsoide que suscribe la distribución de segmentos de una molécula ramificada es más chato que el formado por las lineales, asimismo que el radio de giro R_g se incrementa de manera menos acentuada en las ramificadas que en las lineales. Ellos concluyen que la flexibilidad de las moléculas es la responsable de tales diferencias, al ser las moléculas ramificadas menos flexibles que las lineales. Una medida de la elasticidad de la molécula está dada por la relación $(P_{xx} - P_{zz})/P_{xz}$ [4]. Las Figuras 6.19 y 6.20 están compuestas por dos esquemas y presentan la medida de la elasticidad como una función de la tasa de

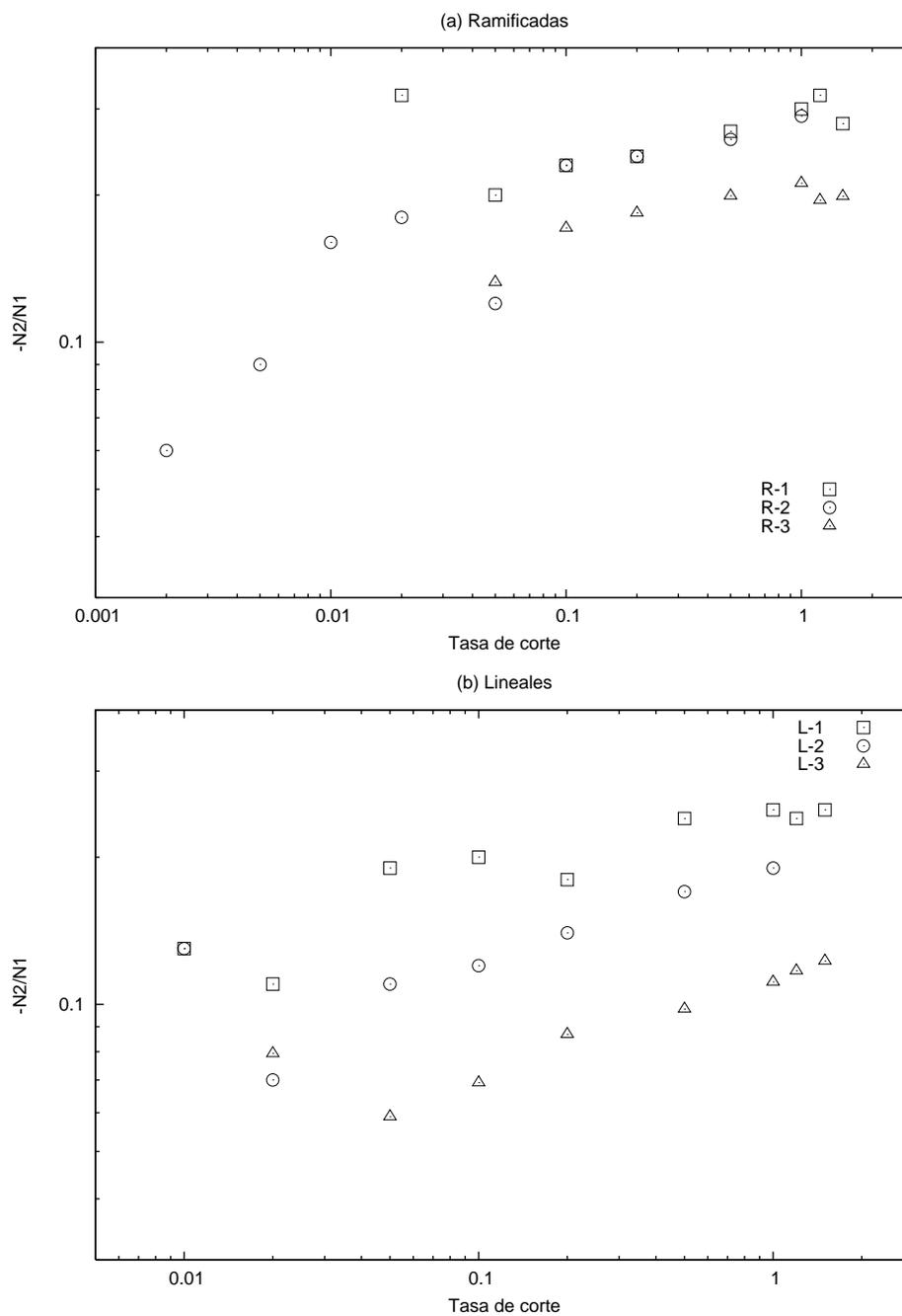


Figura 6.17: Relación entre las diferencias en los esfuerzos normales $-N_2/N_1$ como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio formados por moléculas: (a) ramificadas y (b) lineales.

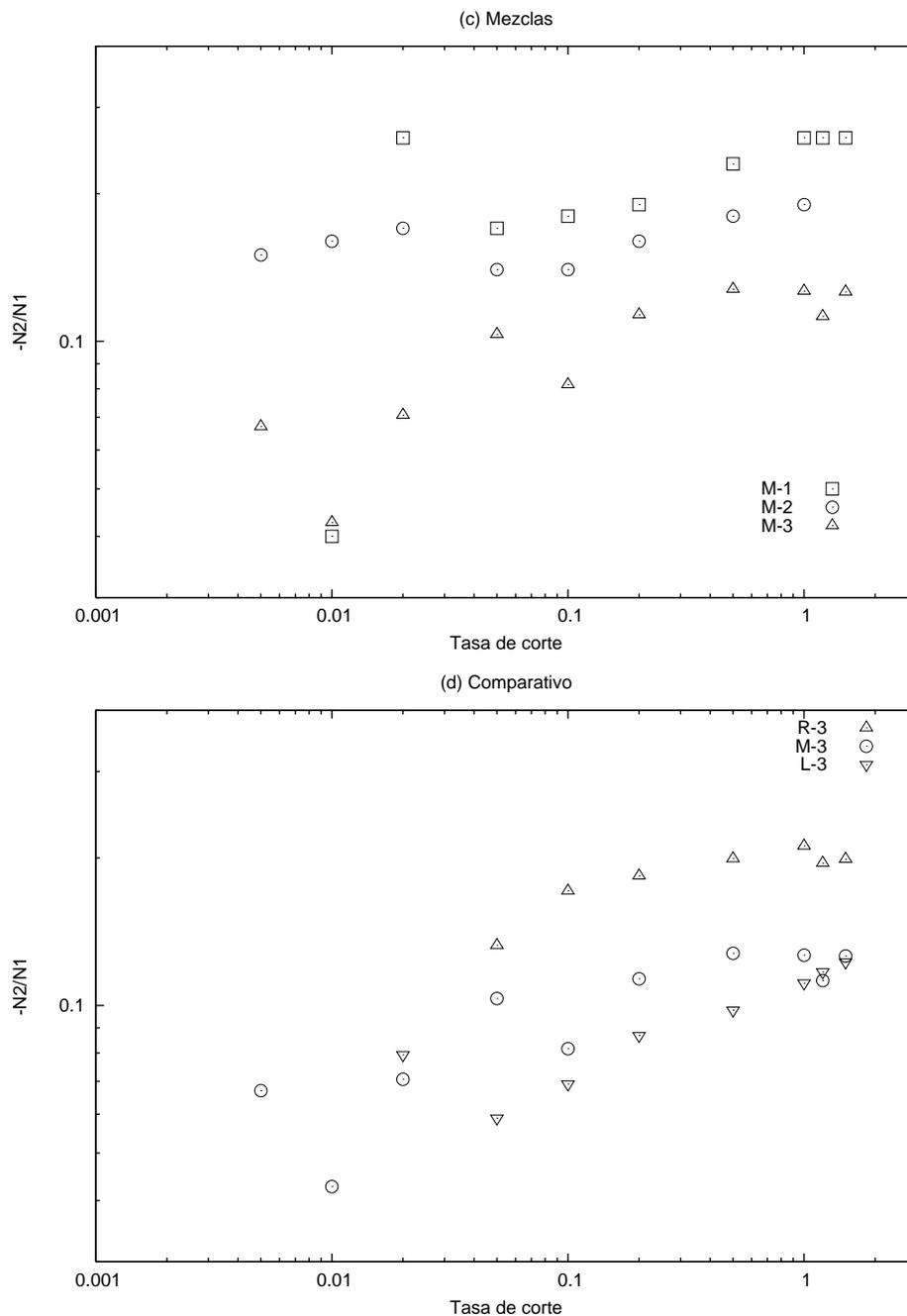


Figura 6.18: Relación entre las diferencias en los esfuerzos normales $-N_2/N_1$ como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para: (c) mezclas de polímeros y (d) esquema comparativo.

corte $\dot{\gamma}$ para todos los casos de estudio. Todos los sistemas presentan una elasticidad en el intervalo de 1 a 3 para valores de $\gamma > 0.05$. Un polietileno de baja densidad presenta valores de elasticidad de 2 a 3 [4]. A partir de los Esquemas (a) y (b) de la Figura 6.19 y (c) de la Figura 6.20 se puede apreciar el efecto del peso molecular sobre la elasticidad de la molécula. A medida que aumenta el peso molecular aumenta la elasticidad. Este comportamiento está asociado con la distribución de masas en dirección neutral y por lo tanto con la forma de la molécula. Las moléculas de mayor peso molecular tienen una menor distribución de su masa en dirección neutral, es decir, se encuentran mayormente orientadas en dirección de flujo. Con el Esquema (d) de la Figura 6.20 se aprecia que las moléculas del caso R-3 tienen una menor elasticidad. Esto debido a que tienen una mayor presencia de monómeros en dirección neutral que sus contrapartes lineales y mezclas.

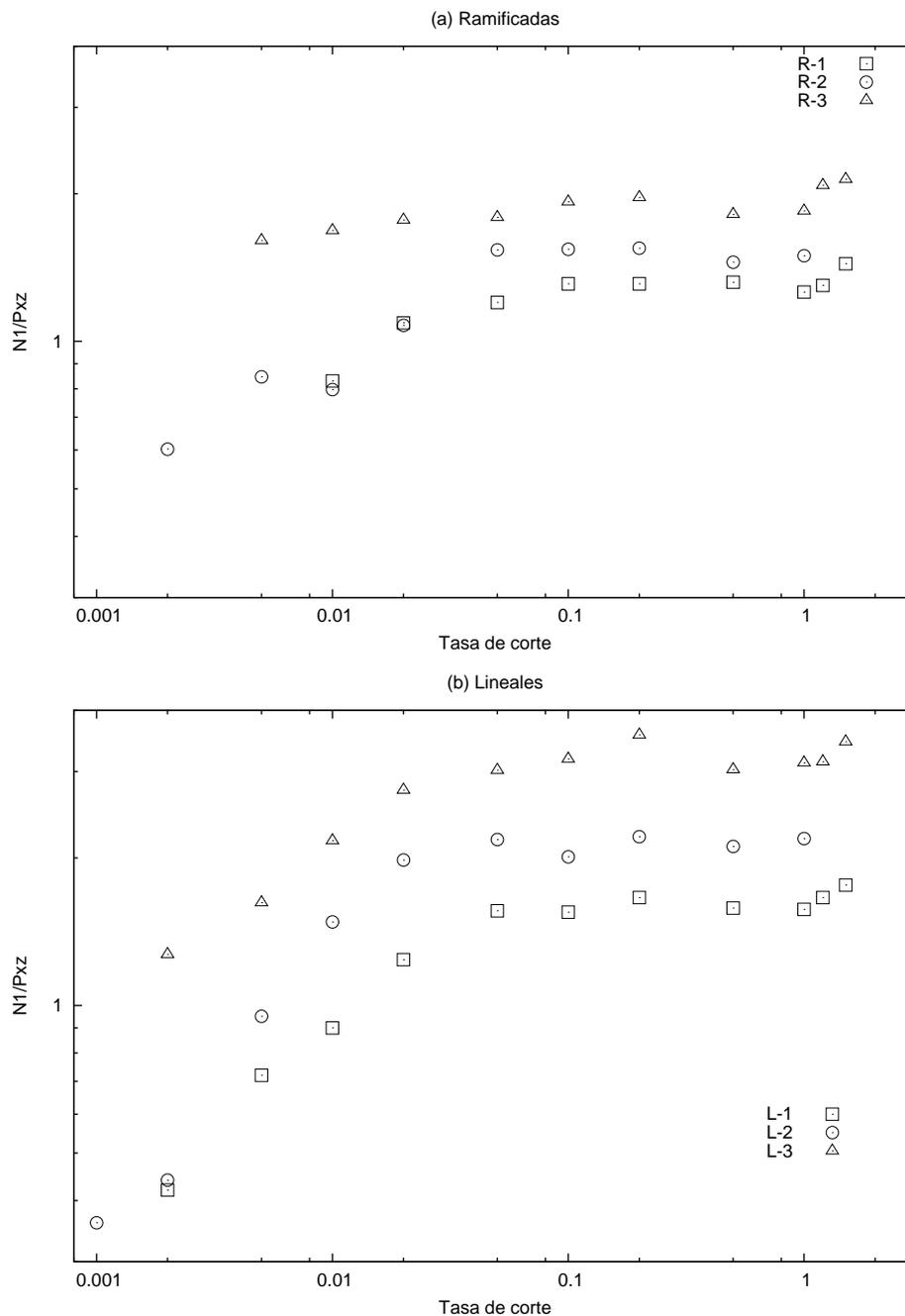


Figura 6.19: Medida de la elasticidad N_1/P_{xz} como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para los casos de estudio formados por moléculas: (a) ramificadas y (b) lineales.

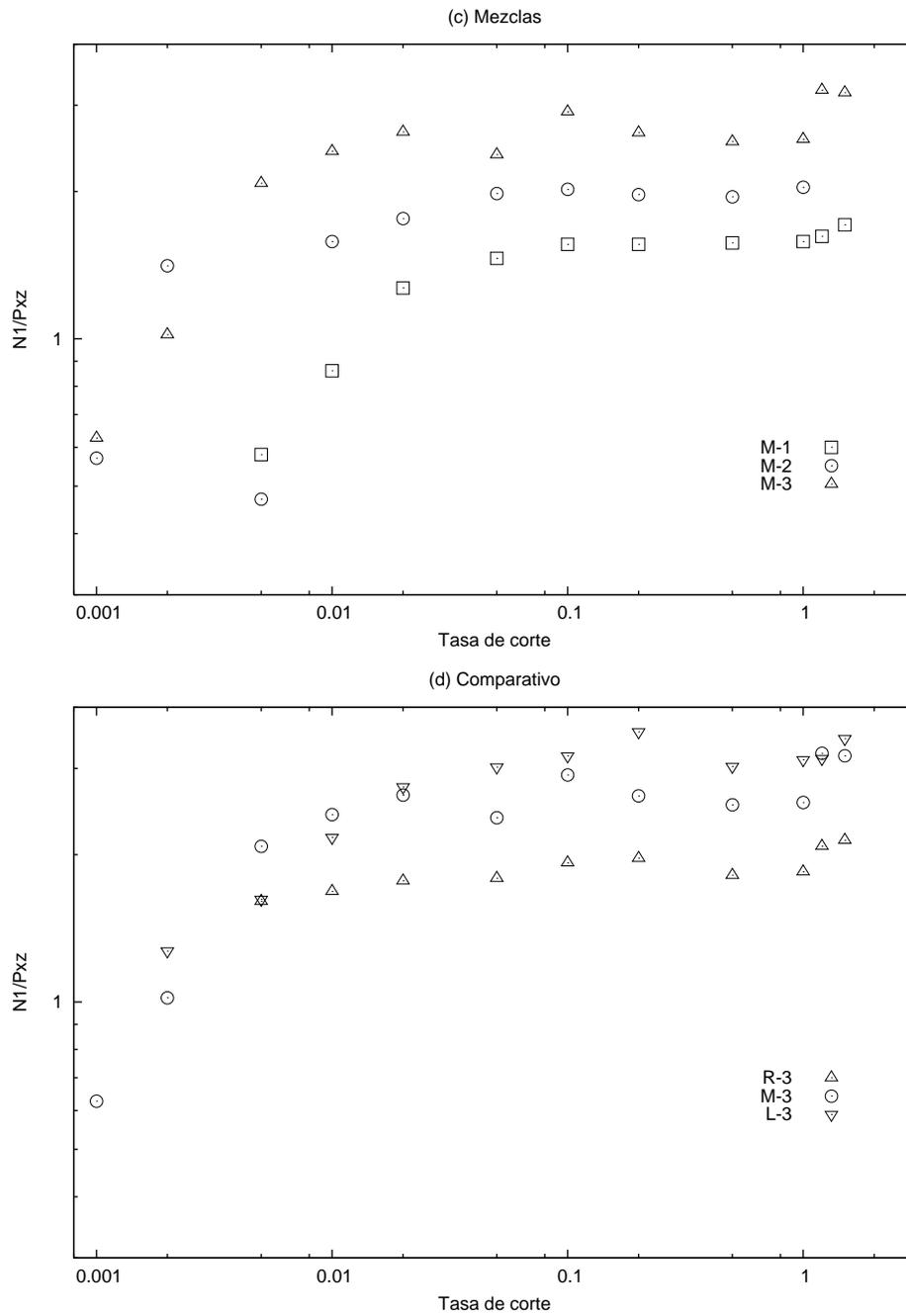


Figura 6.20: Medida de la elasticidad N_1/P_{xz} como una función de la tasa de corte $\dot{\gamma}^*$ para: (c) mezclas de polímeros y (d) esquema comparativo.

6.4. Conclusiones

En este trabajo se estudia el comportamiento reológico y las propiedades estructurales de moléculas lineales y ramificadas de diferentes pesos moleculares con Dinámica Molecular de no Equilibrio (DMNE). A la luz de los resultados se puede establecer que el Grado de Interacción Molecular (GIM) aumenta con respecto a la condición de equilibrio y es mayormente influenciado por la distribución de los segmentos de una molécula en las direcciones neutral y del gradiente.

El *GIM* representa, de alguna manera, la resistencia de la configuración de moléculas al flujo de corte. Se establece que a bajas tasas de corte ($\dot{\gamma} \leq 0.05$) las moléculas lineales tienen un mayor *GIM* que las ramificadas y que este efecto se invierte al aumentar $\dot{\gamma}$. En condiciones de corte el *GIM* y la forma de las moléculas son responsables del comportamiento reológico:

- A bajas tasas de corte ($\dot{\gamma} \leq 0.05$) las moléculas lineales presentan una mayor distribución de segmentos en la dirección neutral y del gradiente:
 1. Exhiben un mayor grado de interacción molecular *GIM*.
 2. Exhiben una mayor resistencia al flujo y por lo tanto, mayor viscosidad.
 3. Mayores tiempos de relajación τ .
- Al aumentar la tasa de corte ($\dot{\gamma}$) el elipsoide suscrito por la distribución de segmentos de las moléculas ramificadas exhibe una mayor presencia de segmentos en dirección neutral y del gradiente. Las ramificaciones de la molécula otorgan a ésta una mayor estabilidad y por lo tanto presentan una mayor resistencia al flujo que las moléculas lineales. Esta distribución de segmentos afecta las siguientes propiedades:
 1. Un adelgazamiento viscoso menos acentuado.
 2. Una menor elasticidad.
 3. Un menor coeficiente Ψ_1 y un mayor Ψ_2 .

Por los resultados se puede establecer que el GIM es proporcional a la viscosidad y al grado de adelgazamiento viscoso. En resumen se puede concluir que entre moléculas de diferente estructura, la que presente una mayor distribución de segmentos en dirección neutral y del gradiente exhibirá: mayores viscosidades con adelgazamientos viscosos menos acentuados, una menor elasticidad y mayores esfuerzos normales asociados a Ψ_2 .

6.5. Sugerencias

A continuación se listan algunos tópicos a cubrir en investigaciones posteriores a la presente:

1. En flujo de corte homogéneo del tipo Couette las simulaciones se llevaron a cabo en condiciones de volumen y temperatura constante, es decir, en un ensamble NVT . Sin embargo, en algunos experimentos al menos una superficie del fundido se encuentra en contacto con la atmósfera [23]. Por esta razón es aconsejable realizar simulaciones a presión constante en un ensamble NPT y permitir que el fluido se expanda libremente.
2. Para mantener la temperatura constante en cada una de las simulaciones se utilizó un termostato de Nosé-Hoover. Este termostato es aplicado a cada componente cartesiano de la velocidad de los segmentos de molécula tal que es un *termostato atómico*. Travis y Evans [70] demostraron que el comportamiento viscométrico de moléculas de cadena a altas tasas de corte depende del termostato utilizado. El uso de un termostato atómico para un fluido molecular puede originar que el tensor de presión \mathbf{P} presente componentes no simétricos a altas tasas de corte y adelgazamientos viscosos más acentuados. Aunque en esta investigación los exponentes de la región de adelgazamiento viscoso se encuentran dentro del intervalo experimental -0.4 a -0.9, también es aconsejable modificar el esquema del termostato para aplicarlo al centro de masa de la molécula y analizar su efecto

- en el comportamiento reológico.
3. Uno de los mayores retos en dinámica molecular de no equilibrio es la obtención de mediciones confiables con pequeñas perturbaciones en el sistema. Es importante realizar una investigación que estudie y analice la respuesta de no equilibrio del sistema en estas condiciones. Cuando un sistema está sujeto a pequeñas perturbaciones su respuesta es alterada por sus fluctuaciones naturales. Existe un problema en el proceso de extrapolación a tasa cero de las funciones de material como la viscosidad. Las funciones de material son graficadas como una función de la tasa de corte, sin embargo, a tasas $\dot{\gamma} < 0.001$ el error asociado a la medición es grande por lo que es cuestionable la extrapolación. En moléculas de bajo peso molecular el dato extrapolado de la viscosidad es consistente con el obtenido de dinámica molecular de equilibrio. Sin embargo, para las moléculas con un peso de 45 no fue posible realizar la extrapolación.
 4. Finalmente, un tópico aconsejable en investigaciones posteriores es la utilización de un modelo molecular más realista. En esta parte de la investigación se ha demostrado el efecto de la ramificación en la forma que alcanza la molécula y es importante verificar esta conformación con otro tipo de modelos.

Capítulo 7

Resultados y discusión: Flujo

Poiseuille

7.1. Introducción

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de las simulaciones para el flujo de corte del tipo Poiseuille. Aquí se reportan los promedios de la densidad, velocidad y propiedades de conformación por medio de perfiles en dirección del confinamiento. También se estiman parámetros de deformación como la tasa de reconfiguración y se analiza la condición de no deslizamiento.

7.2. Geometría de la simulación y definición del sistema.

Las moléculas están confinadas en una región de simulación rectangular como se ilustra en la Figura 7.1. Las dimensiones de la región se encuentran en unidades de σ y son: $L_x = 8.0\sigma$ y $L_y = L_z = 10.665\sigma$. Las paredes se encuentran en el plano xy a una distancia del centro del confinamiento de $0.5L_z$. En la simulación se aplican condiciones de frontera periódicas en las direcciones x y y (Ver Sección 3.4.3). El flujo se impone

en dirección x , con gradiente en z y dirección neutral en y .

Los dos tipos de sistemas sujetos a flujo Poiseuille están formados por moléculas: ramificadas y lineales. Cada sistema está constituido por 70 moléculas con 13 segmentos conectados entre sí por resortes no armónicos tal que el grado de polimerización es de 13 y es menor que la longitud de enredamiento $N_e \sim 35$. En la Tabla 7.1 se presentan los Casos de Estudio, los cuales son etiquetados con una R para moléculas ramificadas y una L para las lineales. En esta tabla $P.M.$ es el peso molecular, L_m el número de sitios por ramificación e IR es el índice de ramificación [15] definido en la Sección 6.3:

$$I.R. = \frac{NR \times P.M.}{l_e} \quad (7.1)$$

con NR como el número de ramas y l_e como la máxima longitud entre dos finales de cadena.

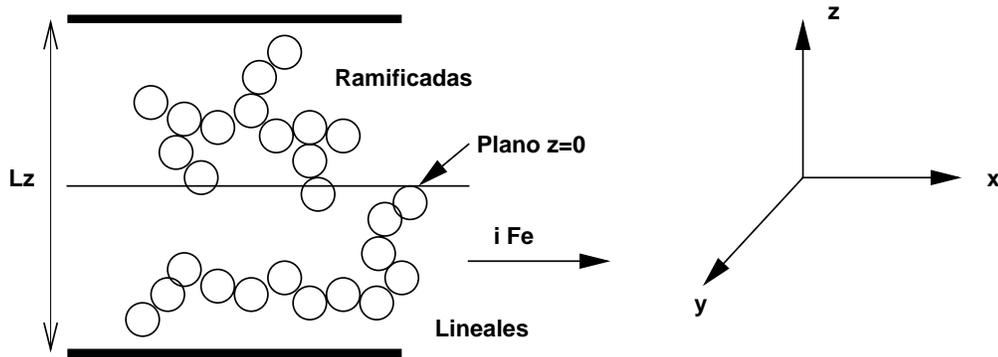


Figura 7.1: Geometría de simulación para el flujo Poiseuille.

Tabla 7.1: Casos de estudio

CASO	Moléculas	<i>Backbone</i>	L_m	NR	$P.M.$	IR
R	70	7	2	3	13	4.33
L	70	13	0	0	13	0

Las moléculas ramificadas están formadas por una cadena principal o *Backbone* de 7 sitios, a lo largo de la cual se encuentran 3 ramas igualmente espaciadas. Cada ramificación tiene dos sitios como se muestra en la Figura 7.1. Para efectos de la simulación la cadena principal no contiene la máxima cantidad de sitios entre dos fines de cadena. Esta molécula tiene una longitud efectiva de $l_e = 9$. Las moléculas ramificadas tienen un índice de ramificación de 4.33.

7.3. Modelo molecular

Como se mencionó en la Sección 3.2, para representar una molécula de polímero se utiliza el modelo molecular *Monómero-Resorte* de Kremer y Grest [56]. En este modelo una cadena es vista como una colección de sitios conectados por enlaces del tipo resorte no armónico. En estas simulaciones se utiliza el potencial completo Lennard-Jones tal que el radio de corte es $r_c = 2.5\sigma$. La pared de confinamiento es simulada con un potencial de superficie donde las interacciones entre los monómeros de los polímeros y la pared están dados por el potencial $U_w(z)$ de Pandey y col. [45]:

$$U_w(z_s) = \epsilon_{wf} [e^{(-2\alpha z_s)} - 2e^{(-\alpha z_s)}] \quad (7.2)$$

donde ϵ_{wf} es la fuerza de atracción del potencial de pared. En la literatura se ha reportado que el *sharskin* se presenta en condiciones de frontera con (teflón) y sin deslizamiento (metal, aluminio, etc.). Para reproducir esas dos condiciones las simulaciones se desarrollan utilizando dos tipos de superficie: una poco atractiva con un $\epsilon_{wf} = 2.0$ y, una altamente atractiva con un $\epsilon_{wf} = 8.0$.

7.4. Ecuaciones de movimiento

Para la solución del sistema de ecuaciones (Ver Sección 3.3.3) se utiliza un algoritmo de integración reversible *RESPA* [64, 65]. Asimismo el movimiento establecido por el propagador Liouville para las variables dinámicas del termostato ocurre en la misma escala de tiempo que la del sistema de referencia.

7.5. Detalles técnicos

Es importante mencionar que todas las simulaciones que se reportan en este trabajo se llevaron a cabo en condiciones de volumen constante y a una temperatura reducida de $T = 1.5$. La configuración inicial que se utiliza para simular el flujo Poiseuille se equilibró con dinámica molecular de equilibrio (DME) considerando puro confinamiento y en la misma región de simulación. Para equilibrar los sistemas también se utiliza un integrador con múltiples pasos de tiempo [64, 65]. La longitud de estas simulaciones fue de 600 000 pasos de integración con $\Delta t = 0.001$. La duración de las simulaciones de dinámica molecular de no equilibrio (flujo Poiseuille) fue de 800 000 pasos de integración, de los cuales los primeros 200 000 fueron para permitir que el sistema se equilibrara. Con $\Delta t = 0.001$ y el uso del integrador de pasos múltiples se trata de evitar la ruptura de los enlaces. Sin embargo, no fue posible llevar a cabo simulaciones para valores de $\mathbf{F}_e > 0.30$ con moléculas lineales y de $\mathbf{F}_e > 0.40$ con ramificadas debido a la constante ruptura de los enlaces.

En este trabajo las principales propiedades examinadas se derivan del promedio en el tiempo correspondiente a los perfiles de velocidad. Asimismo se hace mención de los perfiles de densidad $\rho(z)$ y esfuerzo de corte en la pared $P_{xz}(z = \pm z_w)$. Para obtener los perfiles de la propiedad de interés se divide la región entre las paredes en un número suficiente de casilleros y se calcula la propiedad promedio por casillero. El número de casilleros seleccionado fue de 50 tal que el espesor aproximado de cada uno es de 0.2σ .

7.6. Perfiles de densidad

7.6.1. Efecto del tipo de pared

Una característica estructural de los fluidos confinados es el ordenamiento paralelo a la pared que desarrolla el fluido [43] en forma de capas. En la Figura 7.2 se ilustra el primer ordenamiento (1a. capa) de moléculas. El análisis se empieza examinando los perfiles de densidad del sistema formado por moléculas lineales utilizando una pared con pobre adsorción. Se espera que en el centro del confinamiento $z = 0$ la influencia de la pared en el ordenamiento del fluido sea mínimo.

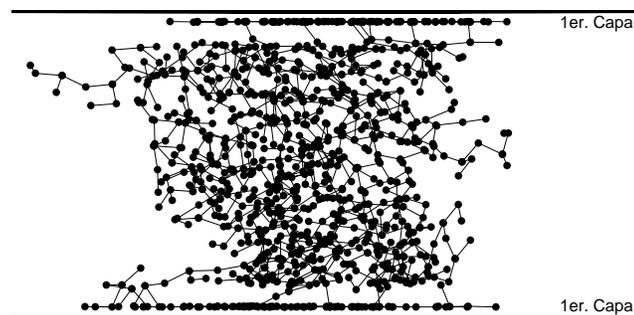


Figura 7.2: Configuración de moléculas ramificadas confinadas entre dos paredes.

En la Figura 7.3 se muestra el perfil de densidad $\rho(z)$ para el caso L (Ver Tabla 7.1) con una pared poco atractiva ($\epsilon_{wf} = 2.0$). A partir de la Figura se observa que la estructura del fluido no cambia cuando aumenta el campo externo de fuerza \mathbf{F}_e . Lo anterior es una buena condición para establecer que las simulaciones no se encuentran lejos del límite $\mathbf{F}_e \rightarrow 0$ [60]. Con base en la Figura 7.3 se puede establecer que las moléculas tienden a acumularse en capas paralelas a la pared y que el grado de acumulación disminuye hacia el centro del confinamiento. En este punto central el fluido

se comporta como homogéneo (densidad constante). Entre las dos paredes se observan seis picos en el perfil de densidad indicando seis capas de fluido. Cerca de la pared la densidad del fluido es menor debido a que las moléculas son excluidas por el potencial de pared, pero la densidad local $\rho(z)$ presenta el mayor pico a una distancia de 1.0σ de la pared. Al aumentar el grado de atracción de la pared ($\epsilon_{wf} = 8.0$), el perfil de densidad $\rho(z)$ de las moléculas lineales es cualitativamente similar al que presenta el sistema con una pared menos atractiva (Ver Figura 7.4).

En la Figura 7.5 se muestra el efecto del tipo de pared sobre el perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas lineales con un campo externo de fuerza $\mathbf{F}_e = 0.30$ y ambos tipos de pared. La observación cualitativa importante es que la pared más atractiva induce a una mayor acumulación de fluido a una distancia 1.0σ de la pared. Lo anterior se deduce de la diferencia en el primer pico del perfil de densidad entre ambos tipos de pared. Por otro lado los perfiles de densidad correspondientes a las moléculas ramificadas son cualitativamente similares a los que presentan las moléculas lineales (Ver Figuras 7.6, 7.7 y 7.8).

7.6.2. Efecto de la estructura molecular

Las Figuras 7.9 y 7.10 muestran el perfil de densidad $\rho(z)$ para los dos tipos de sistemas y superficies, para un campo externo de flujo $\mathbf{F}_e = 0.30$. Con base en ellas se puede establecer la siguiente observación cualitativa: las moléculas lineales presentan un mayor ordenamiento a una distancia de 1.0σ de la pared que las ramificadas, independientemente del tipo de superficie. Aparentemente este comportamiento es inducido por las ramificaciones de la molécula. Este resultado es cualitativamente consistente con los presentados por Gupta y col. [43].

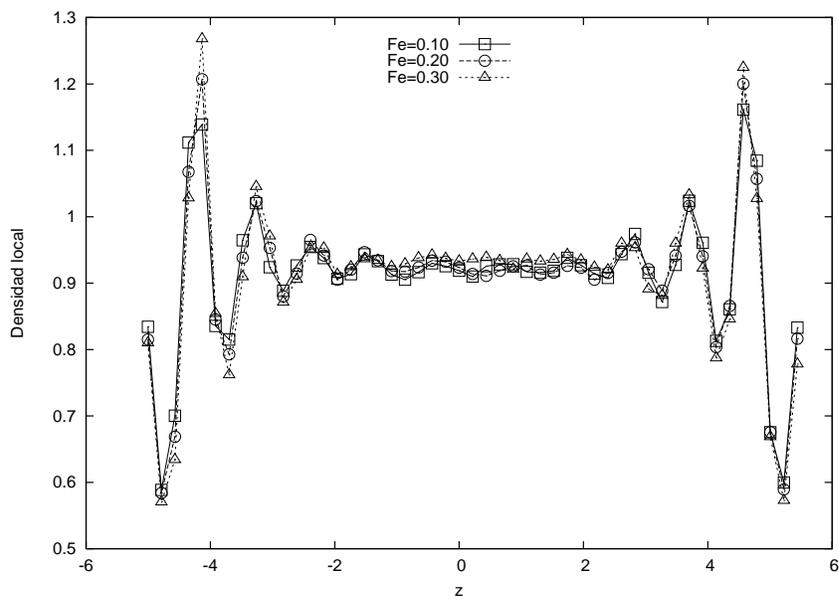


Figura 7.3: Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas lineales con una pared poco atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$.

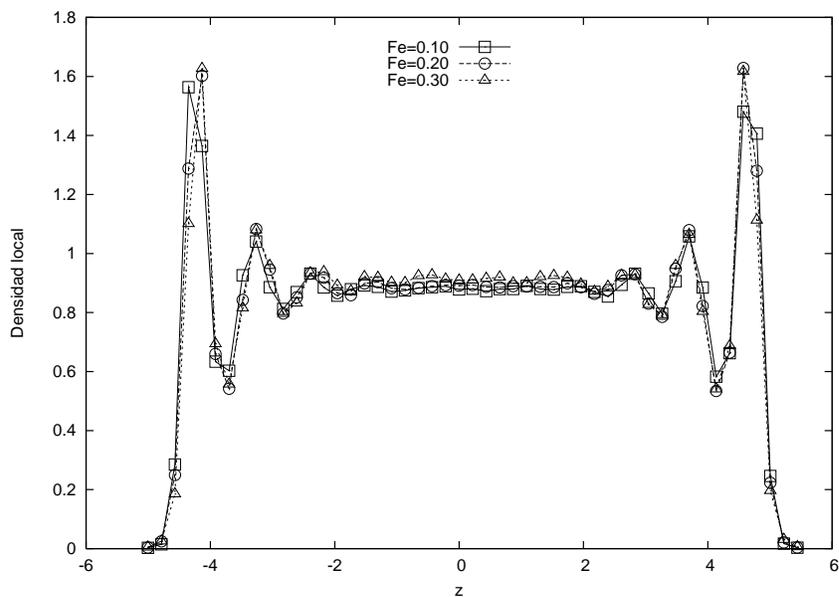


Figura 7.4: Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas lineales con una pared muy atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$.

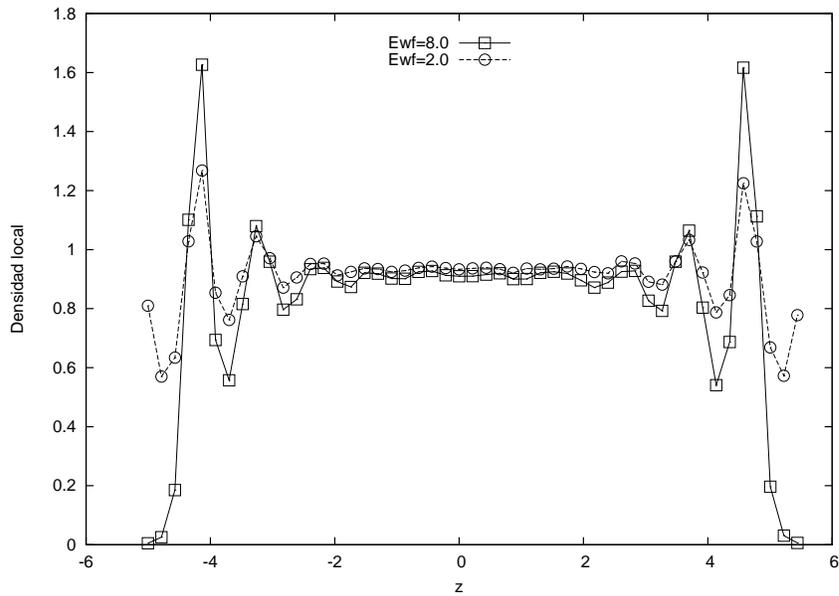


Figura 7.5: Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas lineales a un campo externo de fuerza $\mathbf{F}_e = 0.30$ y ambos tipos de pared $\epsilon_{wf} = 2.0$ y 8.0 .

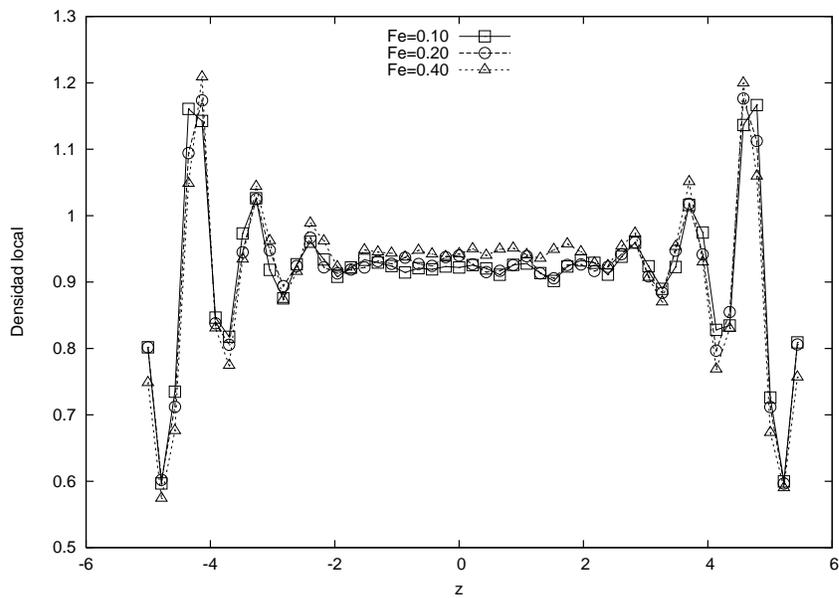


Figura 7.6: Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas ramificadas con una pared poco atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$.

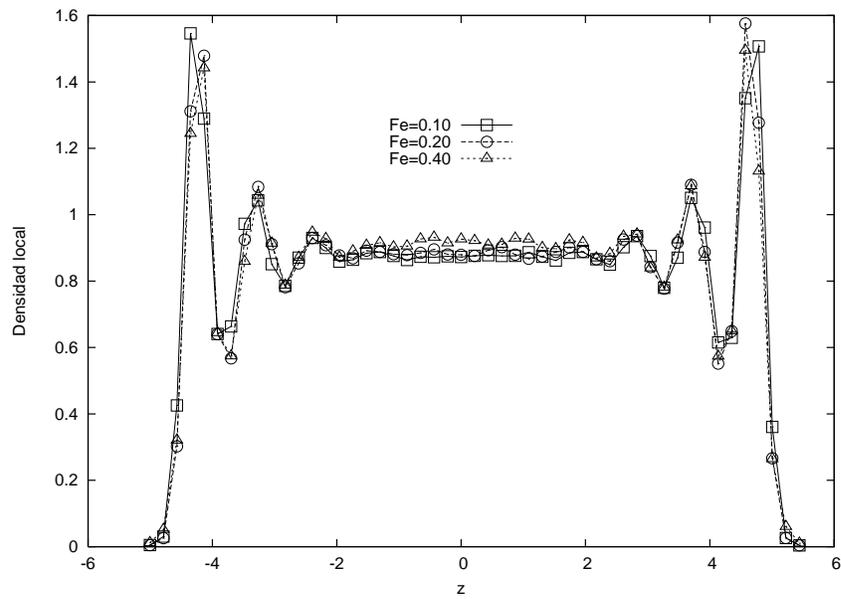


Figura 7.7: Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas ramificadas con una pared muy atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$.

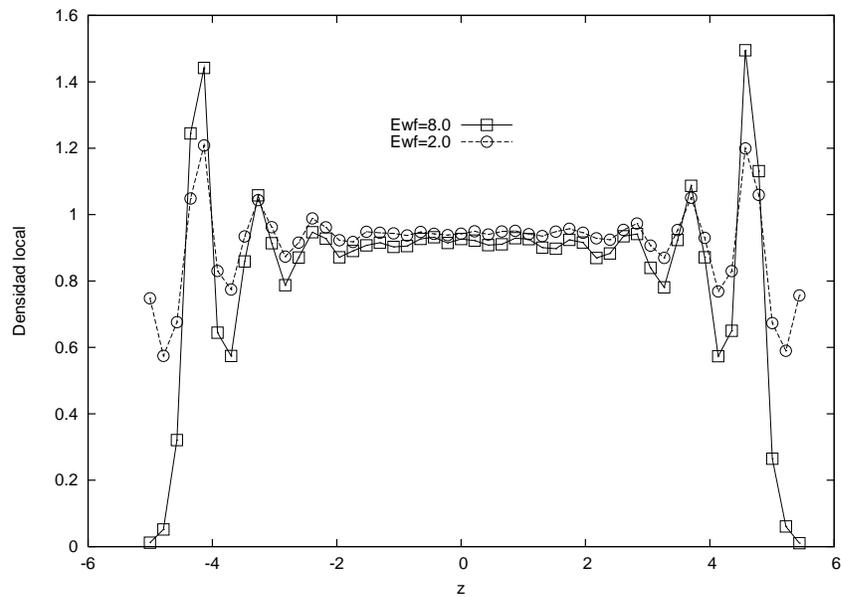


Figura 7.8: Perfil de densidad $\rho(z)$ para el sistema formado por moléculas ramificadas a un campo externo de fuerza $\mathbf{F}_e = 0.30$ y ambos tipos de pared $\epsilon_{wf} = 2.0$ y 8.0 .

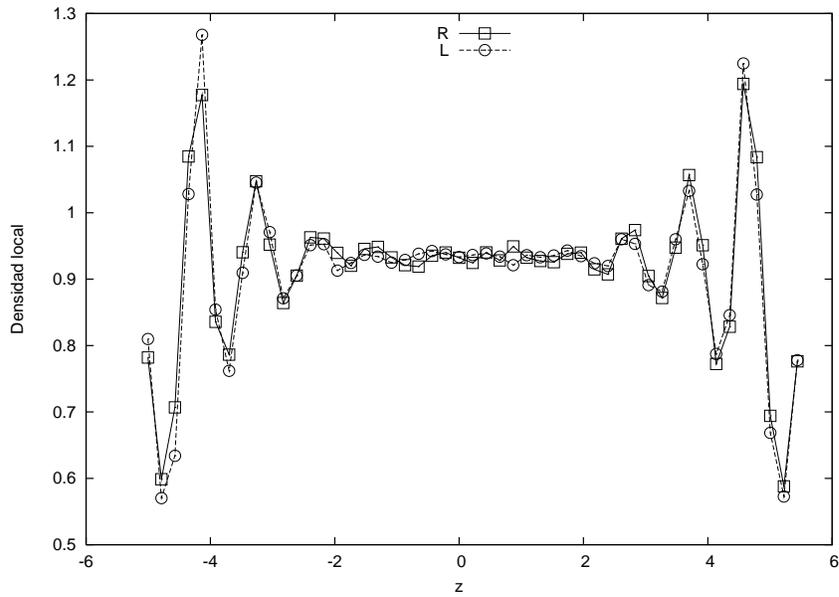


Figura 7.9: Comparativo del perfil de densidad $\rho(z)$ para los sistemas L y R , a un campo externo de fuerza $\mathbf{F}_e = 0.30$ y con una pared poco atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$.

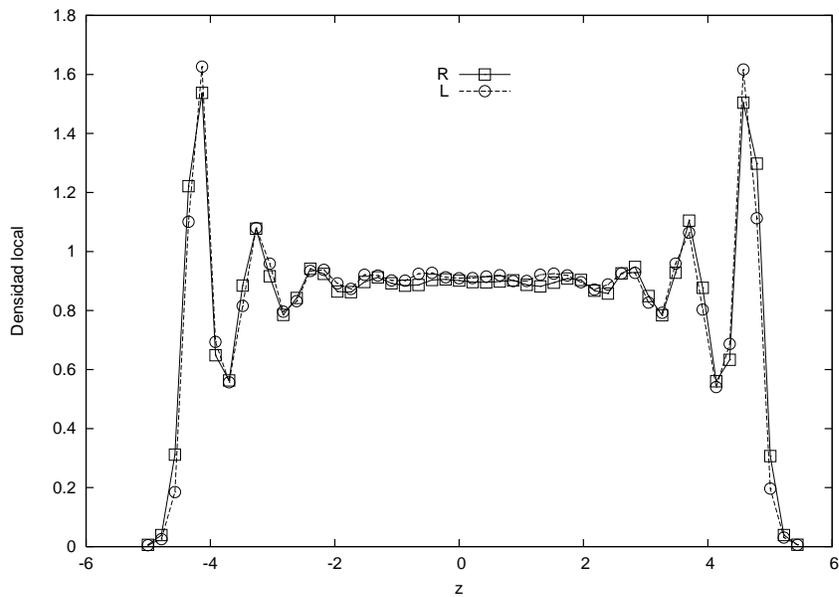


Figura 7.10: Comparativo del perfil de densidad $\rho(z)$ para los sistemas L y R , a un campo externo de fuerza $\mathbf{F}_e = 0.30$ y con una pared muy atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$.

7.7. Conformación de las cadenas

Una vez que se han descrito las características estructurales del fluido confinado por medio de los perfiles de densidad, a continuación se detalla la conformación que adquieren las moléculas por el efecto del campo externo de fuerza \mathbf{F}_e y del confinamiento. En este trabajo la conformación de una molécula se asocia a los eigenvalores I_x^2 , I_y^2 e I_z^2 del tensor \mathbf{G} que describe la distribución de masas. El cuadrado del radio de giro de una molécula R_g^2 es igual a la suma de los cuadrados de los tres eigenvalores.

7.7.1. Efecto del tipo de pared

Para la pared poco atractiva ($\epsilon_{wf} = 2.0$), la Figura 7.11 muestra los eigenvalores I_x^2 , I_y^2 e I_z^2 del tensor \mathbf{G} para el sistema formado por moléculas lineales a dos campos externos de fuerza $\mathbf{F}_e = 0.10$ y 0.30 . Se observa que en la región central del confinamiento $z = 0$ los eigenvalores tienen el mismo valor para los dos \mathbf{F}_e . Lo anterior implica que en este punto del confinamiento la forma de la molécula es independiente de \mathbf{F}_e y se comporta como un fluido homogéneo. Al aumentar \mathbf{F}_e se incrementa la orientación de las moléculas I_x^2 en dirección del flujo de manera más acentuada al acercarse a la pared. Cuando una molécula de polímero se estira en una dirección su conformación debe ajustarse en las otras direcciones. Las moléculas más afectadas por \mathbf{F}_e y el tipo de pared son las cercanas a la superficie. Un aumento en la extensión de una molécula lineal cercana a la pared coincide con una disminución de su presencia I_z^2 en dirección del confinamiento.

La Figura 7.12 muestra la conformación de las moléculas lineales para la pared altamente atractiva. De esta figura se puede establecer un hecho importante en el confinamiento de polímeros: Al aumentar \mathbf{F}_e las moléculas ubicadas en la primera capa del perfil de densidad se estiran en dirección del flujo x y se adelgazan considerablemente en las otras dos direcciones y y z . Estas moléculas están propensas a sufrir distorsiones en su contorno (rupturas de enlace) debido a su conformación.

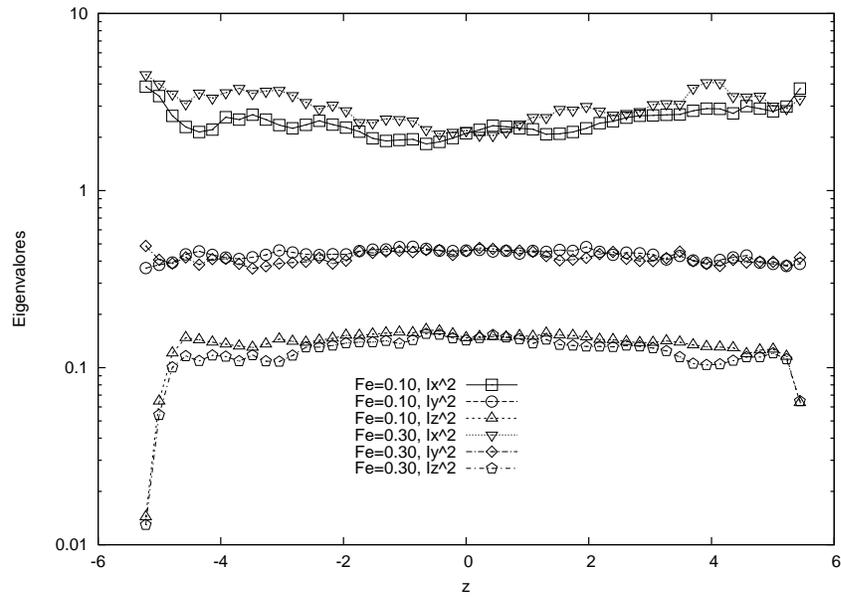


Figura 7.11: Eigenvalores I_x^2 , I_y^2 e I_z^2 del tensor \mathbf{G} que describe la distribución de masas para el sistema formado por moléculas lineales con una pared poco atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$.

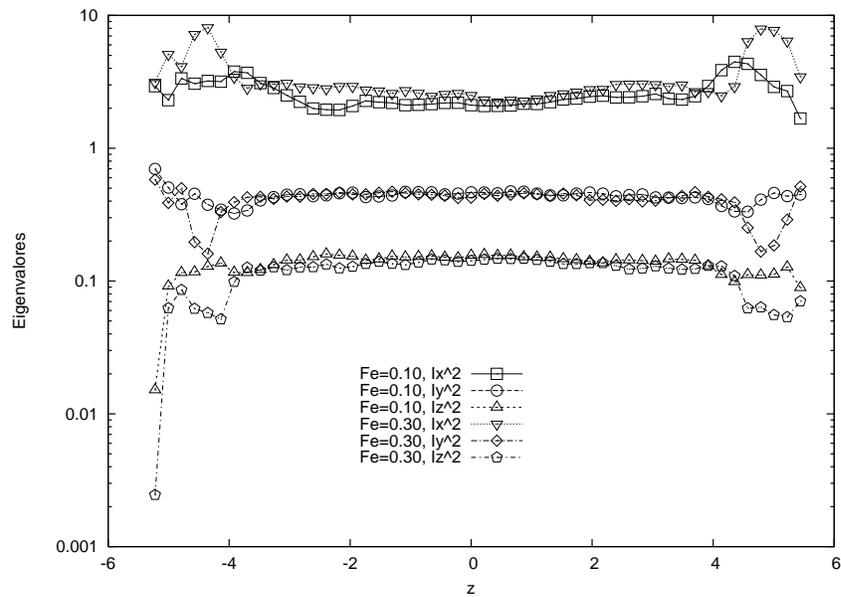


Figura 7.12: Eigenvalores I_x^2 , I_y^2 e I_z^2 del tensor \mathbf{G} que describe la distribución de masas para el sistema formado por moléculas lineales con una pared muy atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$.

7.7.2. Efecto de la estructura molecular

Para la pared poco atractiva la Figura 7.13 muestra la conformación de las moléculas para ambos tipos de sistemas en términos de los eigenvalores I_x^2 , I_y^2 e I_z^2 . Por el valor del eigenvalor I_x^2 se observa que las moléculas lineales se encuentran más extendidas que las ramificadas. En la primera capa del perfil de densidad las moléculas ramificadas presentan una mayor presencia de monómeros en la dirección neutral y en la de confinamiento. En esta misma región las moléculas lineales presentan una conformación más alargada con menor presencia en las otras direcciones. Por esta razón el sistema formado por moléculas lineales presenta un mayor ordenamiento a una distancia de 1.0σ de la pared.

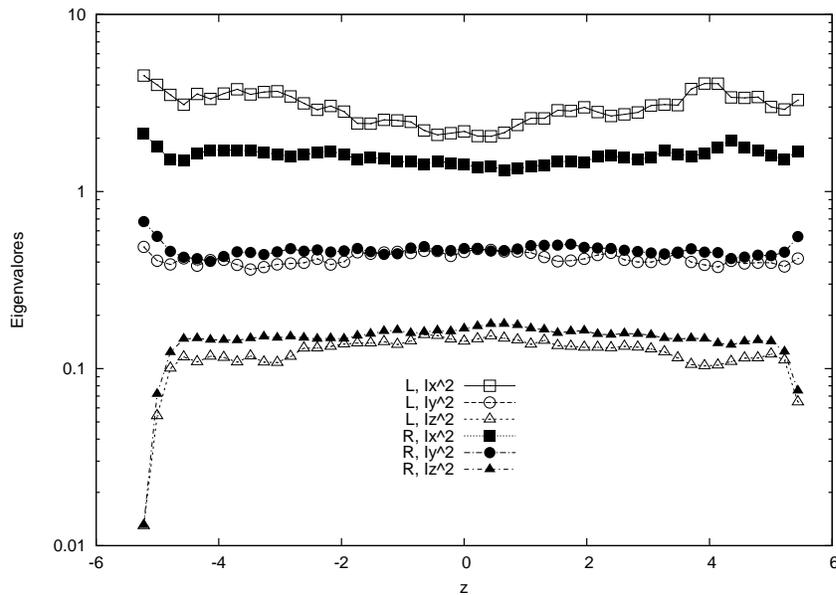


Figura 7.13: Comparativo entre los eigenvalores del tensor \mathbf{G} para los dos tipos de sistema L y R . Pared poco atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$.

El tipo de condición de frontera afecta considerablemente la conformación de las moléculas lineales en la primera capa del perfil de densidad. Para la pared altamente atractiva la Figura 7.14 muestra que las moléculas ramificadas son menos sensibles a este tipo de pared que las lineales. Las moléculas con ramificaciones presentan conformaciones más compactas que las lineales. Estas últimas son estiradas en dirección del

flujo y dramáticamente adelgazadas en las otras direcciones.

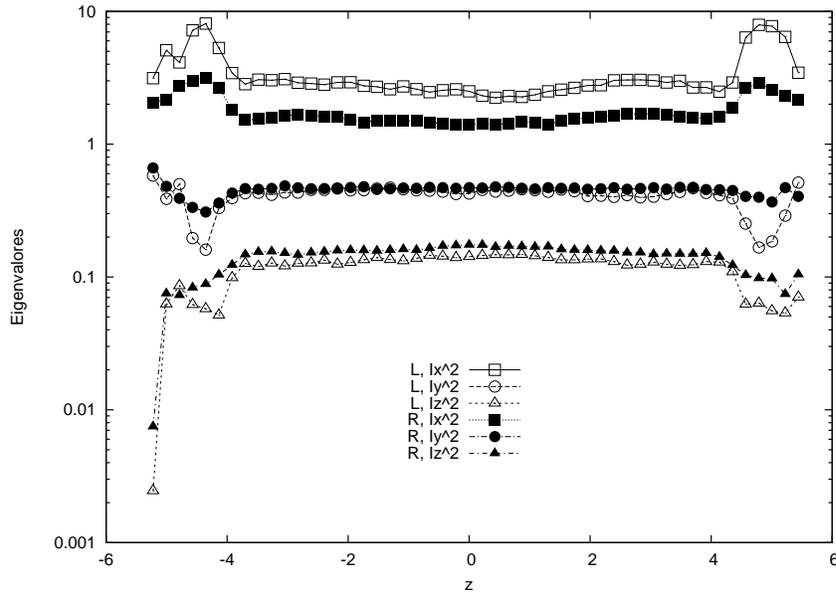


Figura 7.14: Comparativo entre los eigenvalores del tensor \mathbf{G} para los dos tipos de sistema L y R . Pared muy atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$.

7.8. Funciones de material

Para el cálculo de la presión como función de z se considera que cada casillero tiene un volumen $V_{cas} = L_x L_y \Delta z$ donde Δz es el espesor de cada casillero en dirección z . El tensor de presión por el método IK1 [52] como función de z es:

$$\mathbf{P}_{cas}(z) = \frac{1}{V_{cas}} \left[\sum_{i \in cas} [\mathbf{v}_i - \mathbf{i}U(z)][\mathbf{v}_i - \mathbf{i}U(z)] + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \in cas} \mathbf{r}_{ij} \mathcal{O}_{ij} \mathbf{F}_{ij} |_{z_i=z} \right] \quad (7.3)$$

donde la sumatoria sobre i incluye únicamente los monómeros que se encuentran en cada casillero y la sumatoria sobre j incluye los que están dentro y fuera del casillero. $\mathbf{i}U(z)$ es la velocidad de corriente en dirección x debido a que \mathbf{F}_e actúa sólo en esa dirección. El método IK1 asume que el término \mathcal{O}_{ij} es igual a 1. Para determinar la velocidad de corriente del fluido U_x , el perfil de velocidad se ajusta a un polinomio de décimo orden cada 50 000 pasos de tiempo. Se observó que antes de 200 000 pasos

de tiempo (tiempo de equilibración) el fluido ya ha desarrollado un perfil parabólico de velocidad. Para obtener la velocidad peculiar, a la velocidad que se obtiene de las ecuaciones de movimiento se le resta la que se obtiene del polinomio. Los componentes cinéticos de cualquier cantidad termodinámica, como la temperatura o la parte cinética del tensor de presión, deben ser calculadas utilizando las velocidades peculiares [52].

La Figura 7.15 muestra la variación del esfuerzo de corte $P_{xz}(z)$ para el sistema formado por moléculas lineales con pared poco atractiva. Se observa que en la región central del confinamiento $P_{xz}(z)$ exhibe un valor uniforme (sin cambios en su pendiente) y a medida que se aproxima a la pared presenta oscilaciones. Por el método IK1, el $P_{xz}(z)$ calculado presenta anomalías cerca de la pared las cuales son el resultado de despreciar el término \mathcal{O}_{ij} [52]. En su trabajo sobre el tensor de presión para fluidos no homogéneos Todd y col. [52] establecieron que el método de planos y el método IK1 presentan resultados equivalentes en la región central del confinamiento. Con base en lo anterior el perfil del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} que se obtiene por IK1 se ajusta a una línea recta. Con este ajuste se eliminan las oscilaciones que se presentan en la cercanía de la pared. Sin embargo se pierde la capacidad de apreciar los posibles efectos naturales de la pared sobre el esfuerzo de corte.

La viscosidad de corte se obtiene a partir de la siguiente relación constitutiva:

$$\eta(z) = -\frac{\langle P_{xz}(z) \rangle}{\dot{\gamma}(z)} \quad (7.4)$$

donde $\langle P_{xz} \rangle$ es el promedio del componente del tensor de presión \mathbf{P} y $\dot{\gamma}$ es la tasa de corte la cual se obtiene mediante:

$$\dot{\gamma}(z) = \frac{\partial U_x(z)}{\partial z} \quad (7.5)$$

donde $U_x(z)$ es la velocidad de corriente. Los datos de $U_x(z)$ se ajustan a una ecuación cuadrática para describir una casi-parábola en el perfil de velocidad. Esta ecuación es utilizada para obtener la derivada de la velocidad de corriente o tasa de corte $\dot{\gamma}$. La forma funcional de $\dot{\gamma}$ es la ecuación de una línea recta tal que los perfiles de viscosidad $\eta(z)$ son constantes en toda la región de confinamiento. En el centro se debe presentar

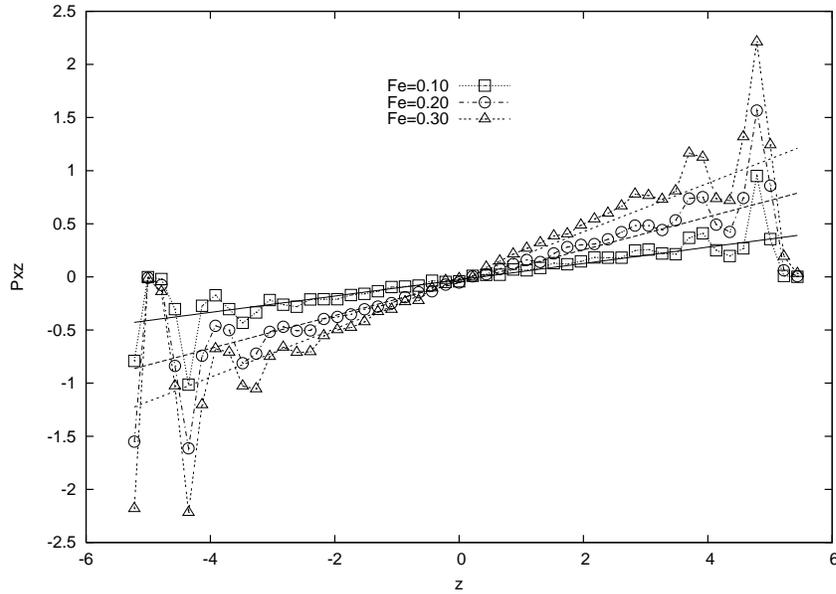


Figura 7.15: Variación del esfuerzo de corte $P_{xz}(z)$ a diferentes valores del campo externo de fuerza \mathbf{F}_e para el sistema formado por moléculas lineales con una superficie atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$.

una discontinuidad en el perfil. Por el ajuste de P_{xz} no se tiene sensibilidad para apreciar los cambios en la viscosidad cerca de la pared.

Las Figuras 7.16 y 7.17 muestran $\eta(z)$ para los sistemas formados por moléculas lineales y ramificadas, respectivamente. Aunque los perfiles puedan no reflejar el comportamiento de P_{xz} cerca de la pared son correctos en la región donde el fluido exhibe una densidad constante $-2 \leq z \leq 2$ (Ver perfiles de densidad). A partir de ambas figuras pueden establecerse dos observaciones interesantes: (1) al aumentar \mathbf{F}_e la viscosidad disminuye independientemente del tipo de pared y (2) las moléculas confinadas en una pared poco atractiva tienen una mayor viscosidad que las que se confinan en una pared muy atractiva. La primera observación indica la existencia de adelgazamiento viscoso. La segunda observación se entiende a partir de la condición de deslizamiento fluido-fluido. Al presentarse el desenredamiento entre las moléculas adheridas a la superficie y las de bulto disminuye la resistencia al flujo de estas últimas. Finalmente, en los perfiles de viscosidad se observa una discontinuidad en la región central del

confinamiento la cual se debe a los valores cercanos a cero de la tasa y esfuerzo de corte.

La Figura 7.18 muestra la curva de flujo η como una función de P_{xz} en la pared. Independientemente del tipo de pared, las moléculas ramificadas presentan una mayor viscosidad que las lineales. Lo anterior se debe a que las primeras tienen un mayor grado de contacto intermolecular originado por las ramificaciones [72]. Este grado de interacción molecular origina una forma y empacamiento en el confinamiento diferente al de las lineales.

7.9. Perfiles de velocidad

Para fluidos confinados entre dos superficies la mecánica del continuo predice un perfil parabólico para la velocidad de corriente, es decir, un perfil de velocidad simétrico dado por un polinomio de segundo orden. En las Figuras 7.19 a 7.22 se presentan los perfiles de velocidad de corriente $U_x(z)$ para los casos de estudio L y R y los dos tipos de pared ($\epsilon_{wf} = 2.0$ y 8.0). El tamaño del sistema N es de 910 segmentos de molécula el cual es relativamente pequeño si se compara con sistemas de 2000 a 10000 segmentos. Para valores pequeños de N el potencial de pared origina que no se acumule la misma cantidad de moléculas en ambas superficies tal que el perfil de U_x no es simétrico. Se requieren regiones de simulación mayores para que se desprecien estas variaciones.

Con una pared poco atractiva, de las Figuras 7.19 y 7.21 se observa que la ecuación cuadrática realiza un buen ajuste de los datos simulados. Asimismo puede observarse que para este tipo de pared el fluido presenta cierto deslizamiento en la superficie. En las Figuras 7.23 y 7.24 se presenta un comparativo de $U_x(z)$ para los dos tipos de sistemas y para $\mathbf{F}_e = 0.10$ y 0.30 , respectivamente. De estas figuras se pueden establecer dos observaciones interesantes de tipo cualitativo: (1) el deslizamiento es independiente de la estructura de la molécula y se incrementa al aumentar \mathbf{F}_e y (2) al aumentar \mathbf{F}_e las moléculas lineales (estructuras más simples) desarrollan una mayor velocidad de

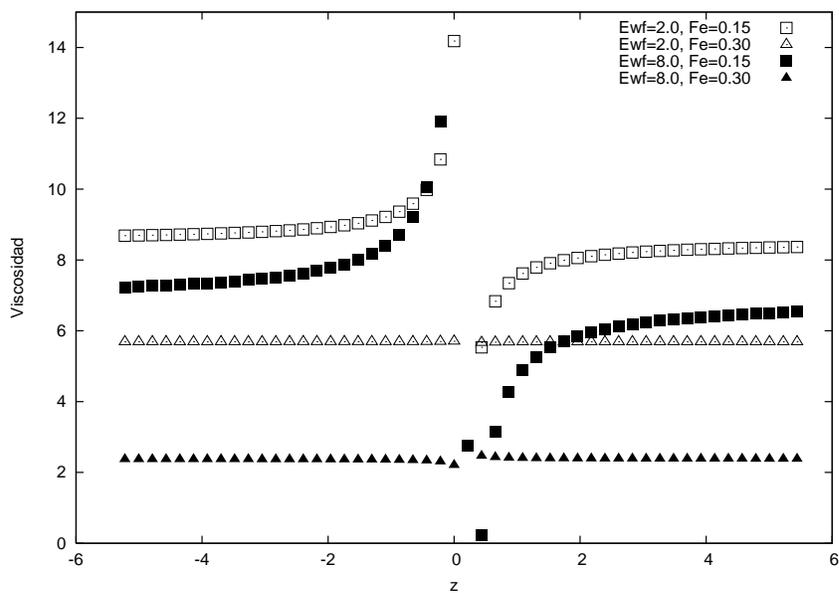


Figura 7.16: Perfil de viscosidad η_z para el sistema formado por moléculas lineales considerando ambos tipos de superficies.

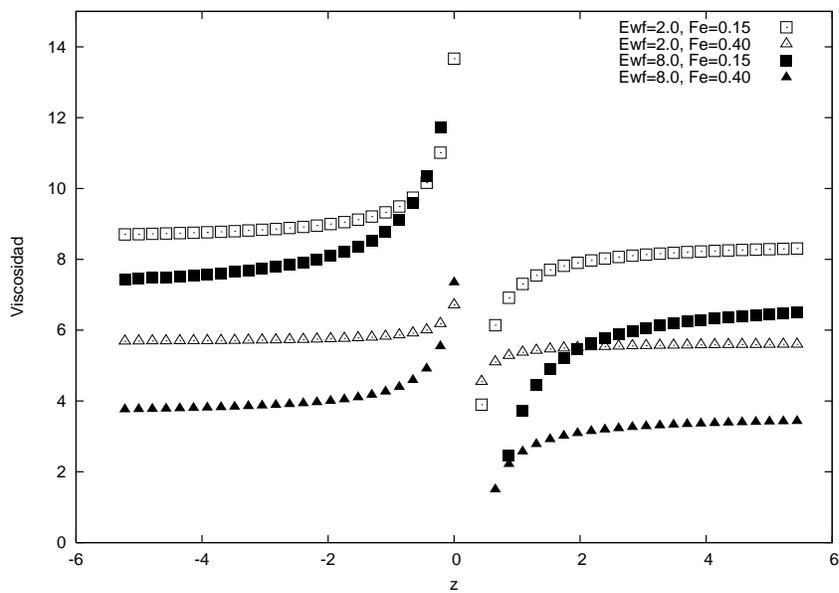


Figura 7.17: Perfil de viscosidad η_z para el sistema formado por moléculas ramificadas considerando ambos tipos de superficies.

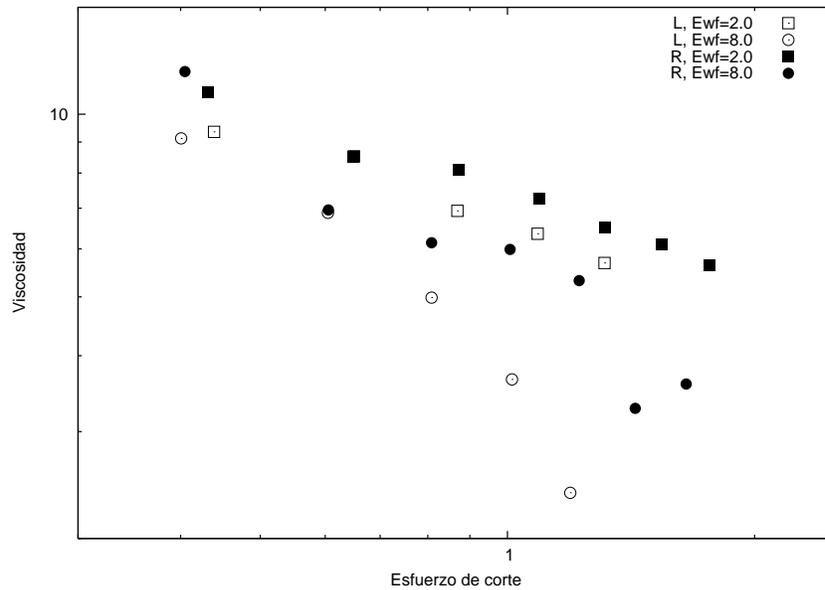


Figura 7.18: Variación de la viscosidad de corte η como una función del esfuerzo de corte P_{xz} en la pared para ambos sistemas y tipos de superficies.

corriente. Al cambiar la condición de frontera a una pared altamente atractiva con $\epsilon_{wf} = 8.0$ el deslizamiento y la velocidad de corriente se modifican. De las Figuras 7.20 y 7.22 se observa que la ecuación cuadrática ya no realiza un buen ajuste a valores de $\mathbf{F}_e \geq 0.25$ para moléculas lineales y de $\mathbf{F}_e \geq 0.35$ para ramificadas. Lo anterior se debe a que a partir de los valores mencionados de \mathbf{F}_e la velocidad de corriente $U_x(z)$ presenta una discontinuidad en su perfil. Para analizar de mejor manera la presencia de esta discontinuidad en el perfil de velocidad, es importante revisar el comparativo $U_x(z)$ de las Figuras 7.25 y 7.26. A partir de estas figuras puede establecerse lo siguiente: (1) Se presenta una condición de no deslizamiento fluido-pared la cual es independiente de la estructura de la molécula y del campo externo de fuerza \mathbf{F}_e (2) al aumentar \mathbf{F}_e las moléculas lineales (estructuras simples) desarrollan una mayor velocidad de corriente llegando a presentar una condición de flujo tapón, y finalmente, (3) a las mismas condiciones de \mathbf{F}_e se presenta una condición de deslizamiento fluido-fluido cuya magnitud depende del tipo de estructura molecular.

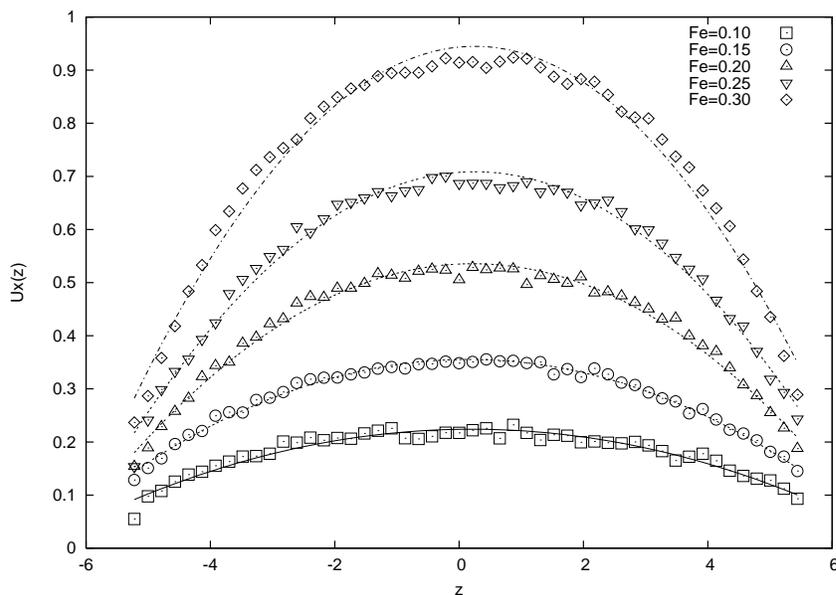


Figura 7.19: Variación de la velocidad de corriente $U_x(z)$ para diferentes campos externos de fuerza. Sistema formado por moléculas lineales y superficie plana con fuerza de atracción $\epsilon_{wf} = 2$.

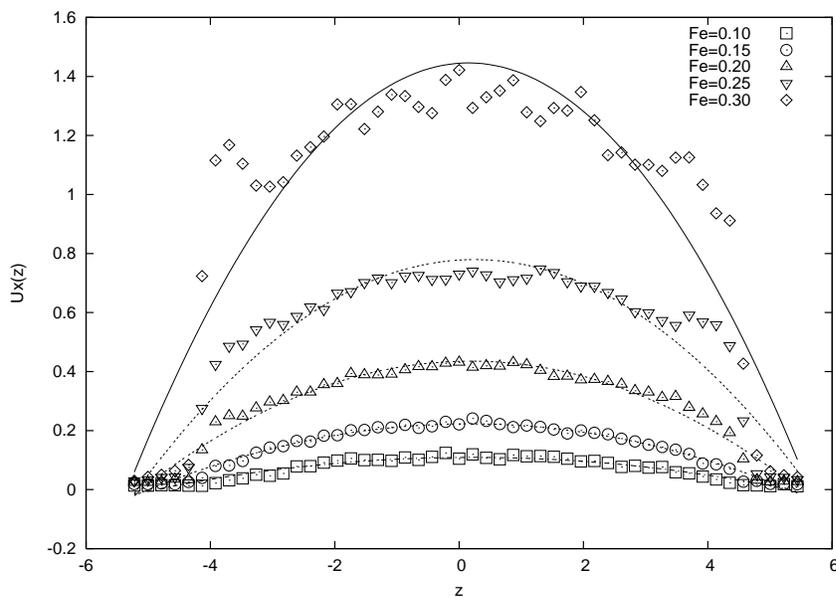


Figura 7.20: Variación de la velocidad de corriente $U_x(z)$ para diferentes campos externos de fuerza. Sistema formado por moléculas lineales y superficie plana con fuerza de atracción $\epsilon_{wf} = 8$.

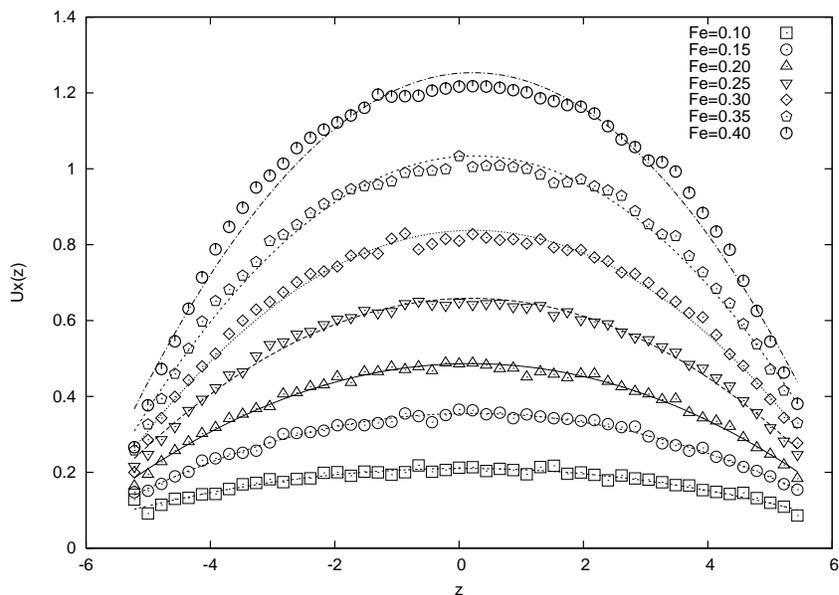


Figura 7.21: Variación de la velocidad de corriente $U_x(z)$ para diferentes campos externos de fuerza. Sistema formado por moléculas ramificadas y superficie plana con fuerza de atracción $\epsilon_{wf} = 2$.

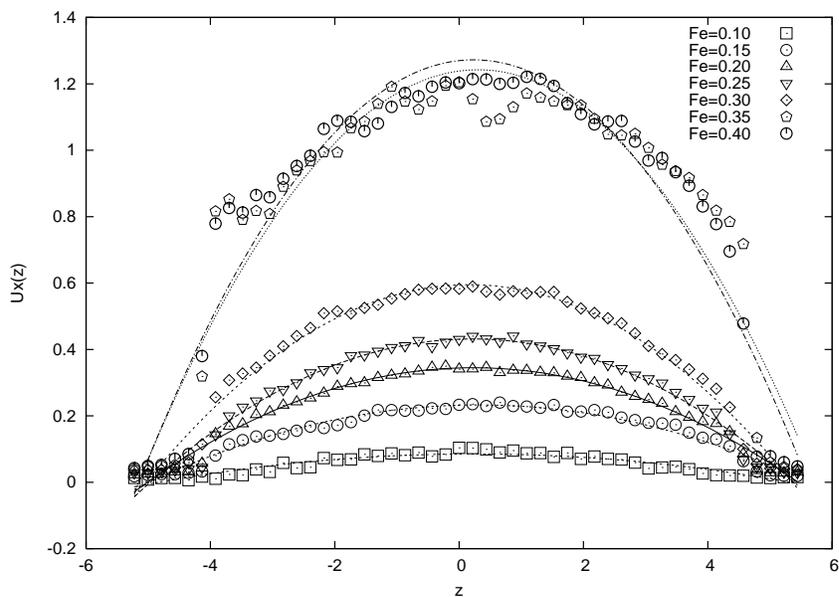


Figura 7.22: Variación de la velocidad de corriente $U_x(z)$ para diferentes campos externos de fuerza. Sistema formado por moléculas ramificadas y superficie plana con fuerza de atracción $\epsilon_{wf} = 8$.

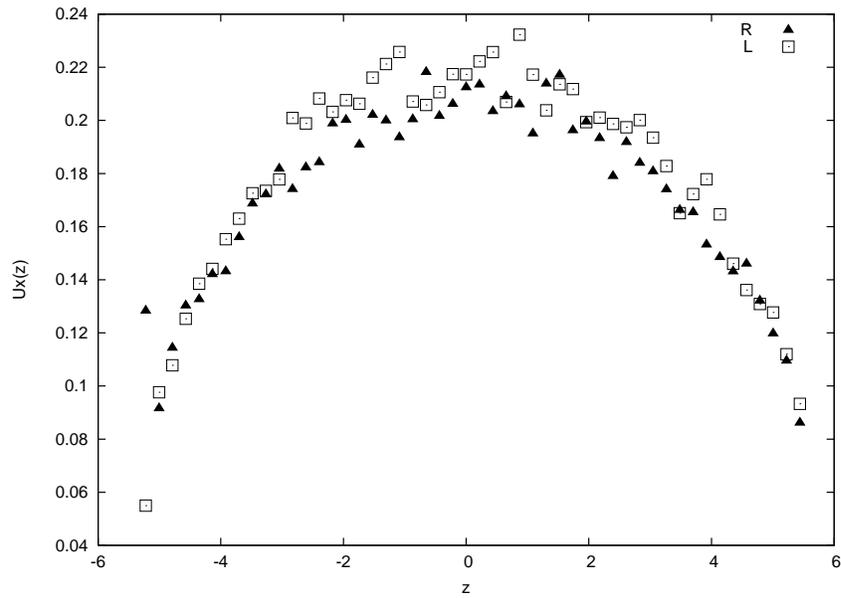


Figura 7.23: Esquema comparativo entre los perfiles de velocidad $U_x(z)$ para los dos tipos de sistemas L y R . Pared atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$ y campo externo de fuerza de $\mathbf{F}_e = 0.10$.

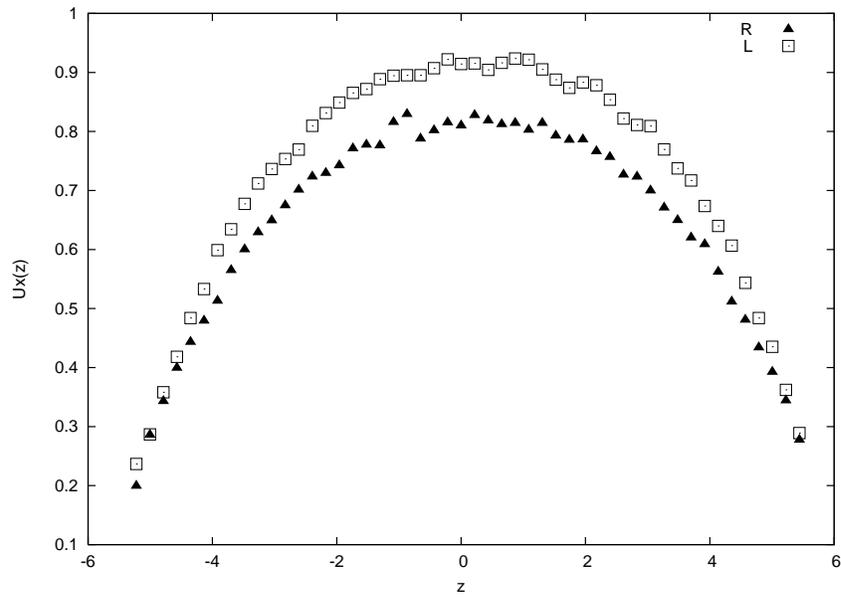


Figura 7.24: Esquema comparativo entre los perfiles de velocidad $U_x(z)$ para los dos tipos de sistemas L y R . Pared atractiva $\epsilon_{wf} = 2.0$ y campo externo de fuerza de $\mathbf{F}_e = 0.30$.

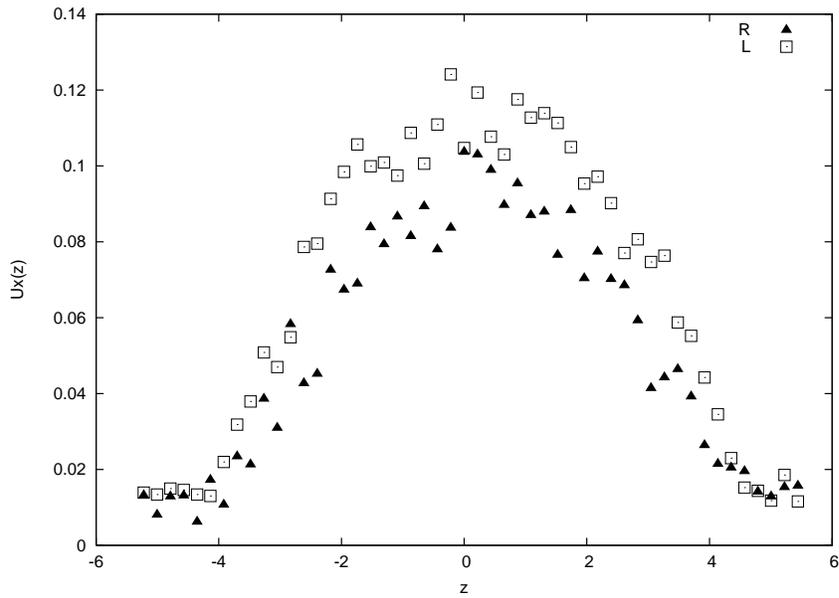


Figura 7.25: Esquema comparativo entre los perfiles de velocidad $U_x(z)$ para los dos tipos de sistemas L y R . Pared atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$ y campo externo de fuerza de $\mathbf{F}_e = 0.10$.

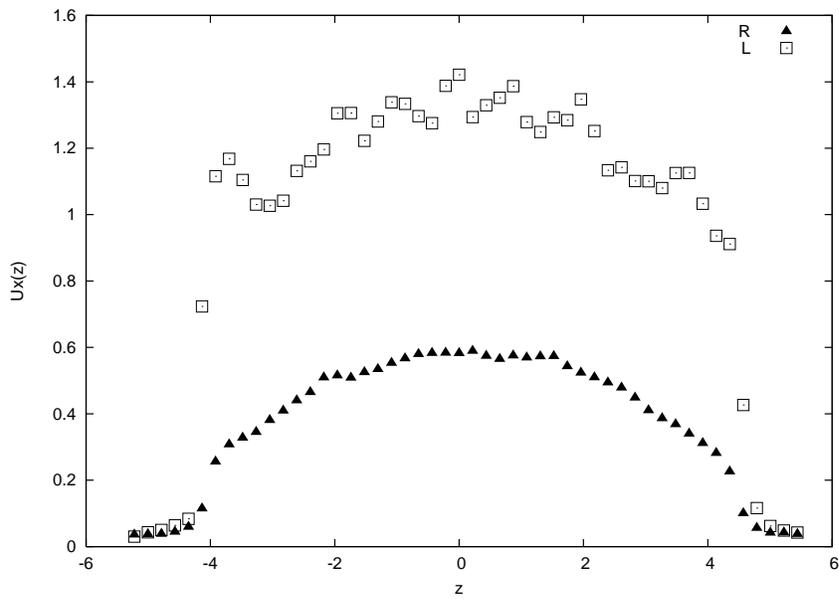


Figura 7.26: Esquema comparativo entre los perfiles de velocidad $U_x(z)$ para los dos tipos de sistemas L y R . Pared atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$ y campo externo de fuerza de $\mathbf{F}_e = 0.30$.

En la revisión sobre las inestabilidades que se presentan en el proceso de extrusión y el deslizamiento, Denn [2] estableció que el deslizamiento que presentan los polímeros fundidos y las soluciones concentradas puede ser de dos tipos principalmente: (I) una falla adhesiva entre las moléculas de polímero y la superficie, (II) una falla cohesiva originada por el desenredamiento entre las cadenas de bulo y las adheridas a la superficie. Los perfiles de velocidad generados bajo ambos tipos de deslizamiento se esquematizan en la Figura 7.27. Los resultados que se presentan hasta ahora indican que el tipo de condición de frontera (tipo de pared) influye en el tipo de deslizamiento. Cuando la superficie es poco atractiva el deslizamiento es del tipo I. Cuando la condición de frontera implica una superficie altamente atractiva existen moléculas que se adhieren a la superficie y el deslizamiento es del tipo II.

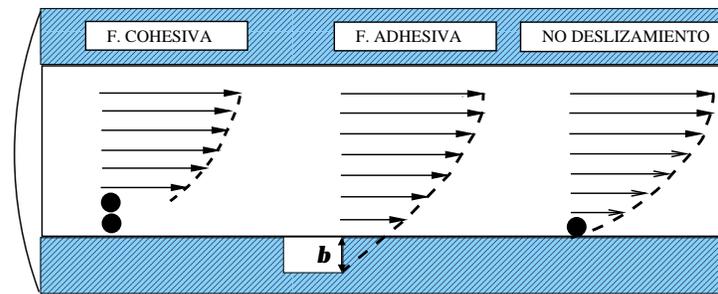


Figura 7.27: Representación esquemática de los perfiles de velocidad que se obtienen para los dos tipos de deslizamiento.

En la Figura 7.28 se muestra la configuración final del sistema formado por moléculas ramificadas para un $\mathbf{F}_e = 0.35$ y confinadas con una pared poco atractiva. A partir del perfil de velocidad correspondiente (Ver Figura 7.21) se estableció que estas moléculas presentan deslizamiento en la pared. Con la Figura 7.28 se muestra que el deslizamiento es del tipo I. La configuración indica que las moléculas interactúan entre ellas acorde a la Teoría de Rouse y no existen señales de deslizamiento fluido-fluido. Para el mismo sistema ramificado y con una pared altamente atractiva en la Figura 7.29 se muestra una secuencia de configuraciones finales a diferentes valores de \mathbf{F}_e . Es importante notar que existen moléculas de polímero adheridas a la pared y que éstas

son las responsables de que el perfil de velocidad sea cercano a cero en la superficie (Ver Figura 7.22). Asimismo al aumentar el campo externo de fuerza \mathbf{F}_e disminuyen los enredamientos (del tipo de Rouse) entre las moléculas adheridas a la superficie y las de bulto. En el Esquema (d) se observa una condición de deslizamiento del tipo II el cual es el responsable de la discontinuidad en el perfil de velocidad.

Migler y col. [5] extruyeron polietilenos lineales a través de capilares utilizando dos tipos de pared: (1) una superficie poco atractiva en la cual el capilar se recubre con fluoropolímeros (PPA) y (2) una altamente atractiva o sin PPA. Ellos obtienen perfiles de velocidad como una función de la posición radial. Para la superficie sin PPA sus curvas indican ausencia de deslizamiento. Cuando utilizan PPA sus perfiles de velocidad presentan evidencia de deslizamiento tipo II al presentar una discontinuidad en la curva. En este sentido los perfiles de velocidad presentados en este trabajo son consistentes con el trabajo experimental de estos autores.

7.10. Condición de deslizamiento

Para fluidos confinados la condición de deslizamiento es un concepto central en la mecánica de fluidos. El concepto de deslizamiento de Navier [2] establece que la velocidad en la superficie V_s es proporcional al esfuerzo de corte en la pared P_{xz} :

$$\eta V_s = b P_{xz} \quad (7.6)$$

donde η es la viscosidad de corte y b es una longitud característica en la cual el perfil de velocidad debe extrapolarse para que sea cero. En la Figura 7.30 se muestra una gráfica de V_s como una función de P_{xz} . Para ambos tipos de superficie al aumentar el esfuerzo de corte aumenta la velocidad en la superficie y como ya se mencionó, ésta es independiente del tipo de estructura molecular. Para la pared poco atractiva V_s cae en un intervalo de 0.08 a 0.36. Para la condición de frontera en la cual la pared es altamente atractiva V_s es un orden de magnitud menor. En su trabajo experimental

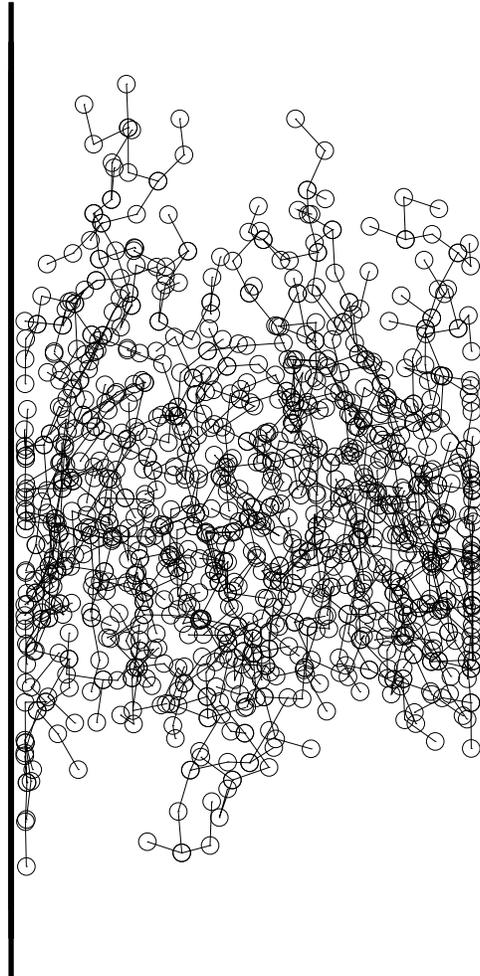


Figura 7.28: Configuración final para el sistema formado por moléculas ramificadas con un campo externo $\mathbf{F}_e = 0.35$ y una pared atractiva $\epsilon_{wf} = 2$.

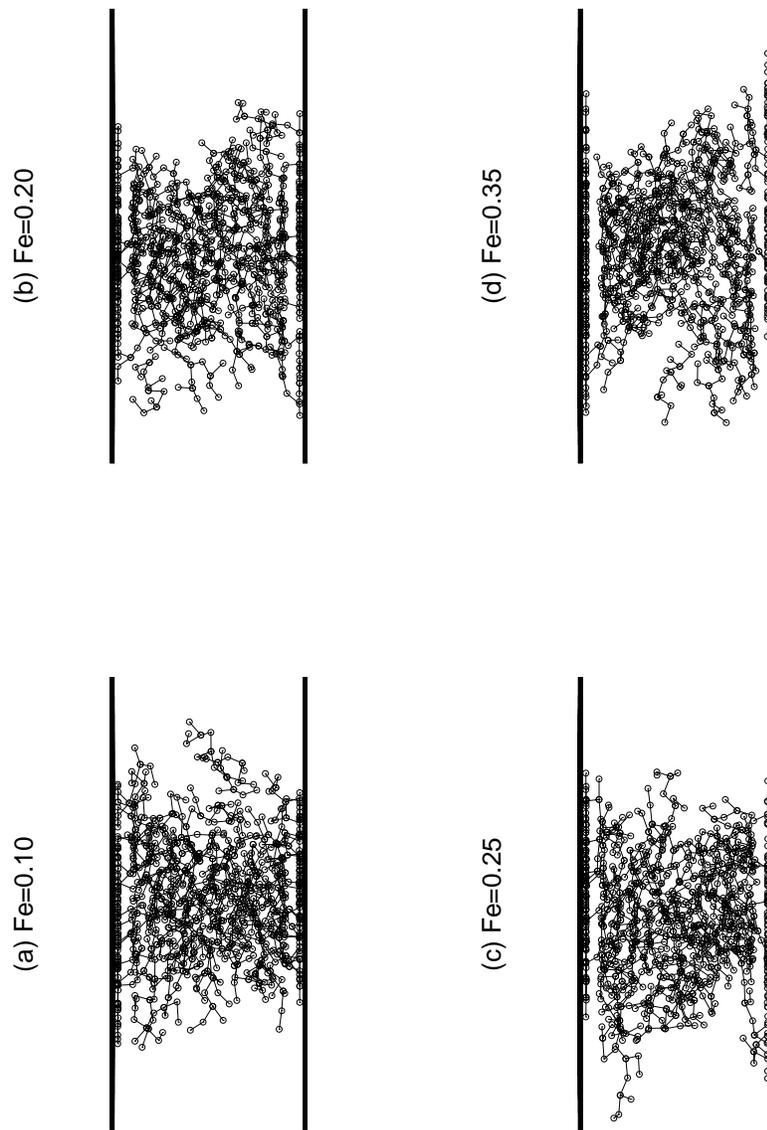


Figura 7.29: Configuración final para el sistema formado por moléculas ramificadas a diferentes campos externos \mathbf{F}_e y con pared atractiva $\epsilon_{wf} = 8$.

Migler y col. [5] determinan que V_s es dos órdenes de magnitud menor para la superficie atractiva.

En la Figura 7.31 se presenta una gráfica de la longitud de extrapolación b como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} . De esta Figura se puede observar que b disminuye conforme aumenta P_{xz} y depende del tipo de superficie, y en menor grado, del tipo de molécula. Para los dos tipos de superficie las moléculas ramificadas presentan valores de b ligeramente mayor que las lineales. Para la misma funcionalidad, Migler y col. [5] presentan la misma tendencia con respecto a b . Así mismo establecen que cuando se cumple la relación $b/R \ll 1$, los efectos del deslizamiento sobre las propiedades reológicas son mínimos. Considerando los dos tipos de sistemas, para la superficie con $\epsilon_{wf} = 2.0$, b/R se encuentra en el intervalo de 0.21 a 0.47, y de 0.01 a 0.08 para $\epsilon_{wf} = 8.0$. Por lo anterior, es de esperarse que en la pared que favorece el deslizamiento ($\epsilon_{wf} = 2.0$), éste afecte las propiedades de transporte.

7.11. Flujo en la región de salida

El polímero modifica su perfil de velocidad al salir de un proceso de extrusión. Las partículas cercanas a la pared sufren un incremento súbito en su velocidad. Cogswell [11] establece que, debido a este incremento, el polímero fundido sufre una gran deformación extensional cuando su velocidad se ajusta de una condición de frontera de no deslizamiento a una de flujo tapón. *Las cadenas de polímero se estiran durante esta deformación extensional y por el esfuerzo de corte el polímero cercano a la pared presenta grietas en su superficie.*

En sus trabajos sobre la extrusión de polietilenos lineales a través de un capilar Migler y col. [5, 6] determinaron la deformación que sufre el material al salir del capilar:

$$T = \frac{V_+}{V_-} \quad (7.7)$$

donde V_- es la velocidad de una partícula en la pared antes de salir del capilar, V_+ es la velocidad del polímero inmediatamente a la salida y T es la deformación.

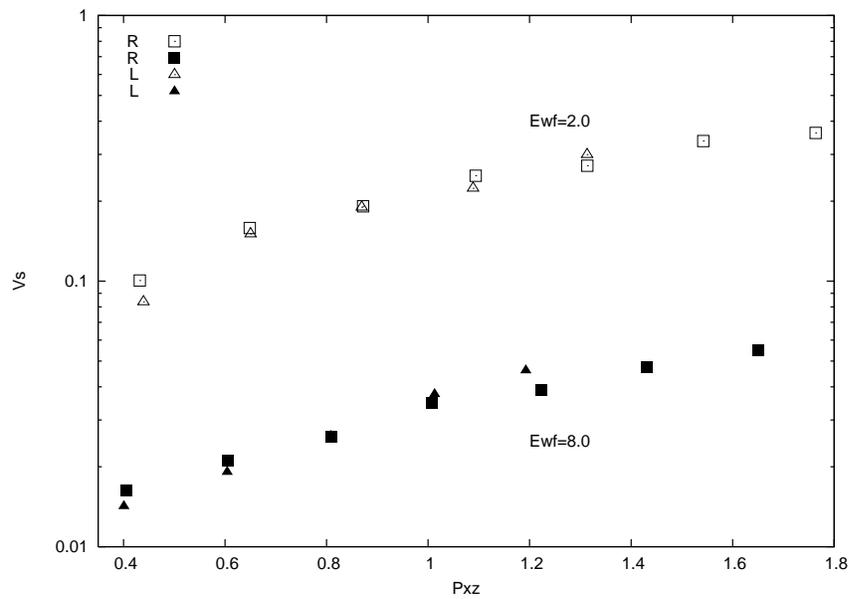


Figura 7.30: Velocidad de las partículas en la superficie V_s como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$.

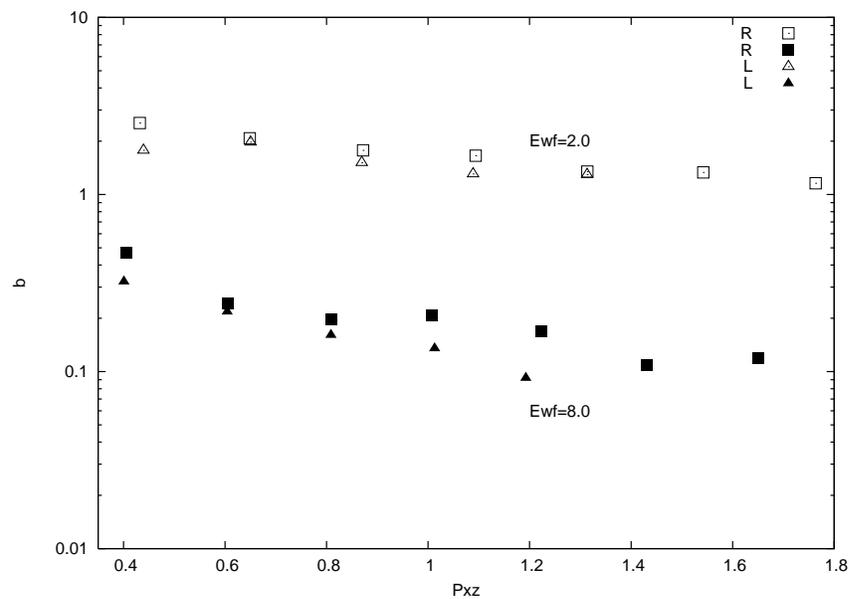


Figura 7.31: Longitud de extrapolación b como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$.

En este trabajo se simula un flujo Poiseuille no un flujo extensional por lo que la deformación total del polímero se estima bajo las siguientes consideraciones: (1) V_- es la velocidad en la superficie V_s , (2) al salir del capilar se desarrolla un perfil de velocidad flujo tapón por lo que V_+ es la velocidad final del polímero extruído, V_f . La velocidad V_+ es entonces la velocidad en el centro del confinamiento $V(z = 0)$. Para los dos tipos de superficie ($\epsilon_{wf} = 2.0$ y 8.0) en la Figura 7.32 se muestra la variación de T como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} . La observación importante es que con la superficie poco atractiva la deformación total es un orden de magnitud menor que al utilizar una superficie muy atractiva. Lo anterior implica que el deslizamiento disminuye la deformación que experimenta el material. Estos resultados son consistentes con el trabajo de Migler y col. [5]. Para paredes poco atractivas T es independiente del tipo de molécula. Sin embargo, las moléculas ramificadas presentan valores de T menores que las lineales cuando $\epsilon_{wf} = 8.0$.

Con la finalidad de establecer un parámetro que indique el inicio del *sharkskin* Migler y col. [6] determinaron la tasa de reconfiguración \dot{T} . En sus trabajos [5, 6] establecieron que la tasa de corte en la pared $\dot{\gamma}_w$ y la deformación total T no son parámetros que estén relacionados con el *sharkskin*. Sin embargo, \dot{T} presenta valores similares para el *sharkskin* independientemente del tipo de pared. Estos investigadores estiman \dot{T} de la siguiente manera:

$$\dot{T} = \left(\frac{V_+ - V_-}{\Delta z} \right) \frac{(T + 1)}{2} \quad (7.8)$$

donde Δz es la distancia entre las dos mediciones de velocidad. En este trabajo se considera que Δz es $0.5L_z$ donde L_z es la distancia de confinamiento. En la Figura 7.33 se presenta la variación de la tasa de reconfiguración \dot{T} como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} . Para la pared poco atractiva \dot{T} es insensible al tipo de molécula al aumentar P_{xz} . También se observa que \dot{T} es menor que con una pared con $\epsilon_{wf} = 8.0$. Estos resultados son cualitativamente consistentes con los reportados por Migler y col. [6].

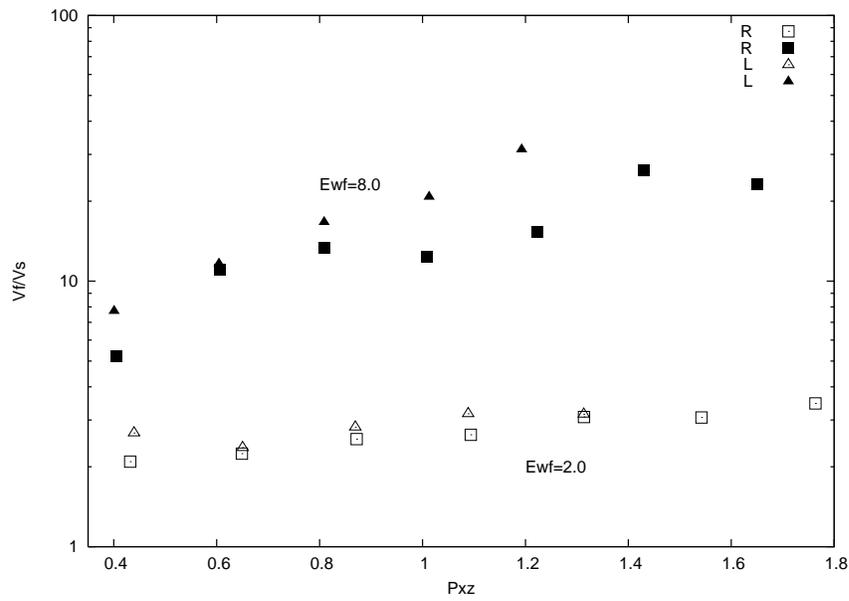


Figura 7.32: Deformación total del material V_f/V_s como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$.

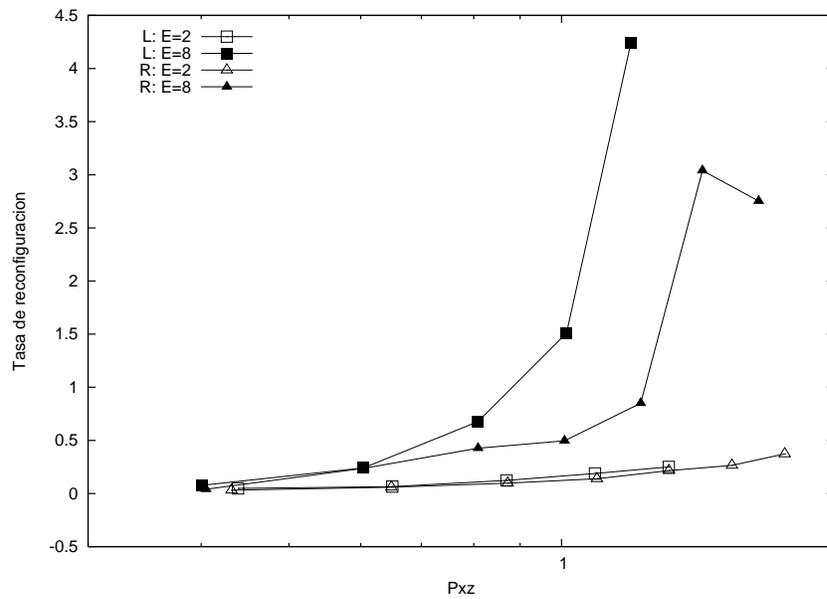


Figura 7.33: Tasa de reconfiguración \dot{T} como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$.

En nuestro caso no es posible relacionar el *sharkskin* con la tasa de reconfiguración \dot{T} . Para ello se hace uso de la curva de flujo $\dot{\gamma}_w$ vs. $P_{xz}(z = \pm z_w)$. En experimentos sobre polietilenos lineales de baja densidad la curva de flujo presenta un ligero cambio de pendiente. Este cambio coincide con el inicio del *sharkskin* [2]. Para los dos tipos de superficie en este trabajo se obtienen dichas curvas de flujo con la finalidad de detectar este cambio de pendiente y relacionarlo con \dot{T} . En las Figuras 7.34 y 7.35 se presenta la curva de flujo para moléculas lineales y ramificadas, respectivamente. Con la superficie $\epsilon_{wf} = 2.0$ la curva no presenta un cambio de pendiente por lo cual se asume que no existen distorsiones o inestabilidades. Para esta pared es importante mencionar que \dot{T} es poco sensible al esfuerzo de corte (Ver Figura 7.33) y al tipo de molécula. Con la pared atractiva $\epsilon_{wf} = 8.0$ se observa que a partir de $P_{xz} \geq 0.8087$ para moléculas lineales y $P_{xz} \geq 1.4309$ para ramificadas la curva presenta un cambio de pendiente. Lo anterior sugiere la existencia de *sharkskin*, pues a estos valores de P_{xz} la tasa de reconfiguración presenta un incremento súbito (Ver Figura 7.33).

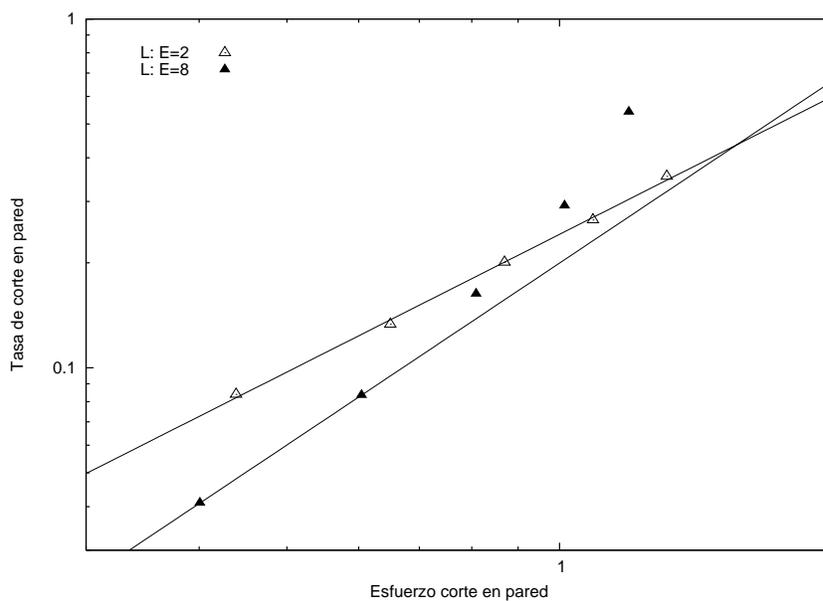


Figura 7.34: Variación de la tasa de corte en la pared $\dot{\gamma}_w$ como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para el sistema formado por moléculas lineales y los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$.

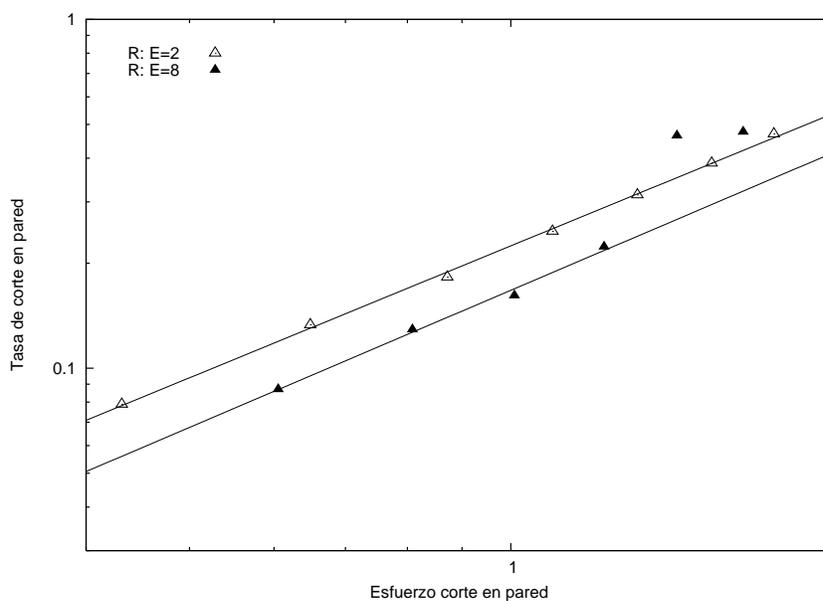


Figura 7.35: Variación de la tasa de corte en la pared $\dot{\gamma}_w$ como una función del esfuerzo de corte en la pared P_{xz} para el sistema formado por moléculas ramificadas y los dos tipos de superficie $\epsilon_{wf} = 2$ y $\epsilon_{wf} = 8$.

7.12. Conclusiones

En esta parte del trabajo se simula un flujo Poiseuille y se estudian propiedades estructurales de moléculas lineales y ramificadas mediante Dinámica Molecular de no Equilibrio (DMNE). Se analizan los perfiles de velocidad y la deformación que experimentan las moléculas en condiciones de confinamiento y dos tipos de superficie. Con base en los resultados se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1. Perfiles de densidad:

- Los perfiles de densidad indican que las moléculas presentan un ordenamiento en forma de capas paralelas a la pared de hasta seis aglutinamientos. Estos ordenamientos tienden a desaparecer hacia el centro del confinamiento donde el fluido se comporta como homogéneo. Para ambos tipos de pared los perfiles de densidad exhiben seis picos (capas) y son cualitativamente independientes de la estructura de la molécula.
- Al aumentar el grado de atracción de la pared aumenta el número de moléculas adheridas a ella. Una pared muy atractiva induce un mayor ordenamiento del fluido el cual es mayor en moléculas lineales que en ramificadas.

2. Conformación de las moléculas:

- La forma de la molécula está asociada con los tres eigenvalores I_x , I_y e I_z del tensor \mathbf{G} de distribución de masas. De los resultados se establece que en el centro del confinamiento la forma de la molécula es independiente del campo externo de fuerza \mathbf{F}_e . Sin embargo, al aumentar \mathbf{F}_e las moléculas presentan una mayor distribución de segmentos en dirección del flujo. Este hecho es más acentuado en moléculas lineales que en ramificadas.
- Las moléculas más afectadas por el flujo y tipo de pared son las ubicadas en la primera capa. Para una pared muy atractiva las moléculas de esta capa se estiran en dirección del flujo y se adelgazan dramáticamente en las

otras dos direcciones. Por la estructura más sólida que tienen las moléculas ramificadas este fenómeno es más acentuado en las lineales.

3. Funciones de material:

- En relación a la viscosidad η , se concluye que η depende de la estructura de la molécula y del tipo de pared. Las moléculas ramificadas exhiben mayores viscosidades lo cual tiene su origen en la mayor distribución de segmentos en la dirección neutral y del gradiente del flujo que presentan de manera natural estas moléculas.
- Las moléculas confinadas en una pared poco atractiva tienen una mayor viscosidad que las que se confinan en una pared muy atractiva. En esta última pared el polímero presenta una condición de deslizamiento fluido-fluido. Al presentarse el desenredamiento entre las moléculas adheridas a la superficie y las de bulto disminuye la resistencia al flujo de estas últimas

4. Perfiles de velocidad:

- Las moléculas describen un perfil de velocidad parabólico no simétrico. Por el tamaño del sistema no se adhiere la misma cantidad de moléculas en ambas paredes.
- Para una pared poco atractiva el fluido presenta deslizamiento el cual es independiente de la estructura de la molécula. Este deslizamiento se incrementa al aumentar el campo externo de fuerza \mathbf{F}_e . Para este tipo de superficie las moléculas lineales (estructuras más simples) desarrollan una mayor velocidad de corriente.
- Para la pared muy atractiva el perfil de velocidad presenta una discontinuidad la cual se acentúa al aumentar \mathbf{F}_e . Adicionalmente, las moléculas adheridas a la pared presentan una condición de no deslizamiento que es independiente del tipo de estructura molecular y campo externo de fuerza. La

discontinuidad en el perfil de velocidad se debe a que las moléculas presentan un deslizamiento fluido-fluido cuya magnitud depende de la estructura molecular. Al aumentar \mathbf{F}_e las moléculas lineales llegan a exhibir un perfil de velocidad flujo tapón.

- El tipo de condición de frontera influye en el tipo de deslizamiento. Cuando la pared es poco atractiva el deslizamiento ocurre por falla adhesiva. Cuando la superficie es muy atractiva existe una capa de moléculas fuertemente adherida a la pared tal que el deslizamiento es por falla cohesiva.
- La velocidad de las moléculas en la superficie V_s no depende de la estructura molecular y sí, del tipo de pared.

5. Parámetros de deformación:

- La deformación que sufre una molécula depende del tipo de superficie. Cuando se utiliza una pared muy atractiva las moléculas experimentan una deformación un orden de magnitud mayor que cuando se usa una pared poco atractiva. Para ambos tipos de superficies las moléculas ramificadas exhiben menores deformaciones que las lineales.
- Experimentalmente el *sharkskin* está asociado con un cambio de pendiente en la curva de flujo. En la superficie poco atractiva las moléculas exhiben una curva de flujo sin cambio de pendiente. Sin embargo, cuando se tiene una pared atractiva la curva de flujo presenta un cambio de pendiente el cual coincide con altos valores en la tasa de reconfiguración.

7.13. Sugerencias

En relación al confinamiento, es importante analizar los siguiente puntos en estudios posteriores:

1. Las simulaciones de flujo de polímeros en confinamiento fueron realizadas en una región de simulación constante en cada simulación. Con este confinamiento, los perfiles de densidad exhiben un ordenamiento de la moléculas con respecto a las paredes. Existe evidencia de que al disminuir la distancia entre las paredes el ordenamiento del fluido se modifica. Por lo tanto es aconsejable analizar el efecto de la distancia de confinamiento sobre la estructura, conformación y deslizamiento que exhibe el fluido.
2. Las cadenas de polímero cercanas a la pared tienen tiempos de relajación diferentes (y por lo tanto viscosidad) al de las cadenas de bulto. Este efecto aumenta significativamente al incrementarse el peso molecular y el grado de enredamiento de las cadenas. Por lo que es aconsejable realizar simulaciones para mayores pesos moleculares.
3. Travis y Evans [70] demostraron que, a altas tasas de corte, el comportamiento viscométrico de moléculas de cadena depende del termostato utilizado. Es aconsejable modificar el esquema del termostato para aplicarlo al centro de masa de la molécula y analizar su efecto en los perfiles de densidad y velocidad.
4. Finalmente, un tópico aconsejable en investigaciones posteriores es la utilización de un modelo molecular más realista. En esta parte de la investigación se ha demostrado el efecto de la ramificación en los perfiles de densidad que desarrollan las moléculas cercanas a la pared y es importante verificar esta conformación con otro tipo de modelos.

Bibliografía

- [1] M. E. Tuckerman y G. J. Martyna. *Undersatnding Modern Molecular Dynamics: Techniques and Applications*. J. Phys. Chem. B, 104(2000), 159.
- [2] M. M. Denn. *Extrusion instabilities and wall slip*. Annu. Rev. Fluid Mech. , 33(2001), 265.
- [3] E. Achilleos, G. Georgiou y G. Hatzikiriakos. *On Numerical Simulati3n of Polymer Extrusion Instabilities*. Applied Rheology, 12(2002) 88-104.
- [4] R. Bird, R. Armstrong y O. Hassager. *Dynamics of polymeric liquids. Volumen I Fluid Mechanics*. John Wiley Sons, 1987.
- [5] K. Migler, C. Lavallie, C. Gettinger, M. Dillon y S. Woods. *Visualizacion the elimination of sharkskin through fluoropolymer additives: Coating and polymer-polymer slippage*. J. Rheol. , 45(2001), 565.
- [6] K. Migler, Y. Son, F. Qiao y k. Flynn. *Extensional deformation, cohesive failure, and boundary conditions during sharkskin melt fracture*. J. Rheol. , 46(2002), 383.
- [7] Y. M. Yoshi, A. K. Lele y R. A. Mashelkar. *Molecular Model for Wall Slip: Role of Convective Constraint Release*. Macromolecules. , 34(2001) 3412-3420.
- [8] J. R. Barone, S. Q. Wang, J. P. S. Farhina y M. A. Winnik. *Polyethylene Melt Adsorption and Desorption during Flow on High Surfaces: Characterization of Postextrusion Die Wall by Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy*. Langmuir. , 16(2000) 7038-7043.

- [9] F. Brochard y P. de Gennes. *Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface*. Langmuir. , 8(1992) 3033.
- [10] V. Mhetar y L. A. Archer. *Slip in Entangled Polymer Melts. 1. General Features*. Macromolecules. , 31(1998) 8607-8616.
- [11] F.Ñ. Cogswell. *Stretching flow instabilities at the exits of extrusion dies*. J. of Non-Newtonian Fluid Mech. , 2(1977), 37.
- [12] J. C. Braithwaite y G. H. McKinley. *Microrheometry for Studying the Rheology and Dynamics of Polymers near Interfaces*. J. of Applied Rheology. , 9(1999) 27-33.
- [13] M. Kroger y S. Hess. *Falta el nombre*. Phys. Review Letters, 85(2000), 1128.
- [14] M. Kroger, W. Loose y S. Hess. *Rheology and structural changes of polymer melts via non-equilibrium molecular dynamics*. J. of Rheology, 37(1993), 1057.
- [15] A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson y R. I. Tanner. *Efect of molecular shape on rheological properties in molecular dynamics simulation of star, H, comb, y linear polymer melts*. Macromolecules, 36(2003), 5020-5031.
- [16] L. I. Kioupis y E. J. Maginn. *Impact of molecular architecture on the high-pressure rheology of hydrocarbon fluids*. J. Phys. Chem. B, 104(2000), 7774.
- [17] J. D. Moore, S. T. Cui, H. D. Cochran y P. T. Cummings. *A molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt. I. Steady state shear* . J. Non-Newtonian Fluid Mech. 93(2000), 83.
- [18] J. D. Moore, S. T. Cui, H. D. Cochran y P. T. Cummings. *A molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt. II. Transient response upon onset of shear*. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 93(2000), 101.
- [19] Z. Xu, J. J. de Pablo y S. Kim. *Transport properties of polymer melts from nonequilibrium molecular dynamics*. J. of Chem. Phys. , 102(1995), 5836.

- [20] Z. Xu, R. Khare, J. J. de Pablo y S. Kim. *On the calculations of transport properties of polymer melts from nonequilibrium molecular dynamics*. J. of Chem. Phys. , 106(1997), 8285.
- [21] M. Stevens, M. Mondello, G. S. Grest, S. T. Cui, H. D. Cochran y P. T. Cummings. *Comparison of shear flow of hexadecane in confined geometry and in bulk*. J. of Chem. Phys. , 106(1997), 7303.
- [22] P. J. Daivis y D. J. Evans. *Computer simulation study of the comparative rheology of branched and linear alkanes*. J. Chem. Phys. , 97(1992), 616.
- [23] P. J. Daivis y D. J. Evans. *Comparison of constant pressure and constant volume nonequilibrium simulations of sheared model decane* . J. Chem. Phys. , 100(1994), 541.
- [24] G. P. Morris, P. J. Daivis y D. J. Evans. *The rheology of n-alkanes: Decane and eicosane*. J. Chem. Phys. , 94(1991), 7420.
- [25] R. Khare y J. J. de Pablo. *Rheological, thermodynamic and structural studies of linear and branched alkanes under shear*. J. of Chem. Phys. , 107(1997), 6956.
- [26] C. J. Mundy, J. Siepmann y M. L. Klein. *Decane under shear: A molecular dynamics study using reversible NVT SLLOD and NPT SLLOD Algorithms*. J. Chem. Phys. , 103(1993), 10192.
- [27] R. L. Rowley y J. F. Ely. *Non-equilibrium molecular dynamics simulations of structured molecules. Part I Isomeric effects on the viscosity of butanes*. Mol. Phys. , 72(1991), 831.
- [28] R. L. Rowley y J. F. Ely. *Non-equilibrium molecular dynamics simulations of structured molecules. Part I Isomeric effects on the viscosity of models for n-hexane, cyclohexane y benzene*. Mol. Phys. , 75(1992), 713.

- [29] P. M. Wood-Adams, J. M. Dealy, A. Willen deGroot y O. D. Redwine. *Effect of molecular structure on the lineal viscoelastic behavior of polyethylene*. *Macromolecules*, 33(2000), 7489.
- [30] L. J. Fetters, A. D. Kiss, D. S. Pearson, G. F. Quack y F. J. Vitus. *Rheological behavior of Star-Shaped polymers*. *Macromolecules*, 26(1993), 647.
- [31] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten y A. Zirkel. *Conection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties*. *Macromolecules*, 27(1994), 4639.
- [32] J. Roovers. *Melt Rheology of H-Shaped polystyrenes*. *Macromolecules*, 19(1984), 1196.
- [33] I. Sendijarevic y A. J. Mc Hugh. *Effects of Molecular variables and Architecture on the Rheological behavior of dendritic polymers*. *Macromolecules*, 33(2000), 590.
- [34] M. J. Struglinski, W. W. Graessley y L. J. Fetters. *Effect of Polydispersity on the linear Viscoelastic Properties of entangled polymers. 3. Experimental observations on binary mixtures of linear and star polybutadienes*. *Macromolecules*, 21(1988), 783.
- [35] J. Roovers. *Tube Renewal in the Relaxation of 4-Arm-Star Polybutadienes in Linear Polybutadienes*. *Macromolecules*, 20(1987), 148.
- [36] S. Wang, S. Q. Wang, A. Halasa y W. L. Hsu. *Relaxation dynamics in mistures of long and short chains: Tube dilation ans impeded curvilinear diffusion*. *Macromolecules*, 36(2003), 5355.
- [37] P. E. Rouse, *J. Chemical Physics*, 21(1953), 1272.
- [38] L. I. Kioupis y E. J. Maginn. *Molecular Simulation of Poly- α -olefin Synthetic Lubricants: Impact of Molecular Architecture on Performance Properties*. *J. Phys. Chem. B*, 103(1999), 10781.

- [39] A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson y R. I. Tanner. *Rheological properties of thin liquid films by molecular dynamics simulations*. J. Non-Newtonian Fluids Mech. , 69(1997), 169.
- [40] A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson y R. I. Tanner. *Wall slip in the molecular dynamics simulations of thin films of hexadecane*. J. Chemical Phys., 110(1999), 2612.
- [41] A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson y R. I. Tanner. *Effect of the wall roughness on slip and rheological properties of hexadecane in molecular dynamics simulation of Couette shear flow between two sinusoidal walls*. Physical Review E. , 61(2000), 690.
- [42] S. A. Gupta, H. D. Cochran y P. T. Cummings. *Shear behavior of squalane and tetracosane under extreme confinement. I. Model, simulation method, and interfacial slip*. J. Chemical Phys. , 107(1997), 10316.
- [43] S. A. Gupta, H. D. Cochran y P. T. Cummings. *Shear behavior of squalane and tetracosane under extreme confinement. II. Confined film structure*. J. Chemical Phys. , 107(1997), 10327.
- [44] S. A. Gupta, H. D. Cochran y P. T. Cummings. *Shear behavior of squalane and tetracosane under extreme confinement. III. Effect of confinement on viscosity*. J. Chemical Phys. , 107(1997), 10335.
- [45] R. B. Pandey, A. Milchev y K. Binder. *Semidilute and Concentrated Polymer Solutions near Attractive Walls: Dynamic Monte Carlo Simulation of Density and Pressure Profiles of a Coarse-Grained Model*. Macromolecules. , 30(1997), 1194.
- [46] F. Varnik, J. Baschnagel y K. Binder. *Molecular dynamics results on the pressure tensor of polymer films*. J. Chemical Phys. , 113(2000), 4444.
- [47] F. Varnik, J. Baschnagel y K. Binder. *Static and dynamic properties of supercooled thin polymer films*. The European Physical Journal E, 8(2002), 175.

- [48] P. M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational levels*. Phys. Rev. 34(1929), 57
- [49] R. Khare, J. J. de Pablo y A. Yethiraj. *Rheology of Confined Polymers Melts*. Macromolecules, 29(1996), 7910.
- [50] S. T. Cui, P. T. Cummings y H. D. Cochran. *Molecular dynamics simulation of the rheological and dynamical properties of a model alkane under confinement*. J. Chemical Phys. , 111(1999), 1273.
- [51] P. Padilla y S. Toxvaerd. *Fluids alkanes in confined geometries*. J. Chemical Phys. , 101(1994), 1490.
- [52] B. D. Todd, D. J. Evans y P. J. Daivis. *Pressure tensor for inhomogeneous fluids*. Physical Review E, 52(1995), 1627.
- [53] Xiao-Bing Mi y Allen T. Chwang. *Molecular dynamics simulations of Nanochannel flows at Low Reynolds Numbers*. Molecules , 8(2003), 193.
- [54] T. Aoyagi, J. Takimoto y M. Doi. *Molecular dynamics study of polymer melt confined between walls*. J. Chemical Phys. , 115(2001), 552.
- [55] R. .K. Bird, C. F. Curtis, R. C. Armstrong y O. Hassager. *Dynamics of polymer liquids, Vol. 2. Kinetic Theory*. 2da. Edición, Wiley-Interscience, NewYork, 1987.
- [56] K. Kremer y G. S. Grest. *Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular dynamics simulation*. J. Chemical Physics. 92(1990), 5057.
- [57] K. Binder, J. Baschnagel y W. Paul, *Glass transition of polymer melts: test of theoretical concepts by computer simulation*. Prog. Polym. Sci., 28(2003), 115.
- [58] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods*. John Wiley. , 1997.

- [59] D. Frenkel y B. Smit. *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*. Academic Press. , 2002.
- [60] D. J. Evans y G. P. Morriss, *Statistical mechanics of nonequilibrium liquids*. Academic Press, New York 1990.
- [61] A. W. Lees y S. F. Edwards. *The computer study of transport process under extreme conditions*. J. Physics C. , 5 (1972) 1921.
- [62] J. D. Weeks, D. Chandler y H. C. Andersen. *Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids*. J. Chemical Physics, 54(1971) 5237.
- [63] M. P. Allen y D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press. , 1986.
- [64] M. E. Tuckerman, B. J. Berne y G. J. Martyna. *Reversible multiple time scale molecular dynamics*. J. Chem. Phys., 97(1992), 1990.
- [65] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias y M. L. Klein. *Explicit reversible integrators for extended systems dynamics*. Mol. Phys. , 87(1996), 1117.
- [66] C. B. Gell, W. W. Graessley, V. Efstratiadis, M. Pitsikalis y N. Hadjichristidis. *Viscoelasticity and Self diffusion in melts of entangled asymmetric star polymers*. J. Polym. Sci. Part. B Polymer Physics, 35(1997), 1943.
- [67] H. Flyvbjerg y H. G. Petersen. *Error estimates on averages of correlated data*. J. Chem. Phys. , 91(1989), 461.
- [68] D. C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge University Press, 1995.
- [69] T. Kreer, J. Baschnagel, M. Muller y K. Binder. *Monte carlo simulation of long chain polymer melts: crossover from Rouse to Reptation Dynamics*. Macromolecules, 34(2001), 1105.

- [70] K. P. Travis y D. J. Evans. *On the rheology of n-eicosane*. Molecular Simulation. 14(1996), 157.
- [71] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, New York, 1970.
- [72] J. Castillo-Tejas, J. F. J. Alvarado, G. Luna, I. C. Sanchez y G. González, *Rheological and Structural Properties of Linear and Branched Chain Molecules by Non Equilibrium Molecular Dynamics*. En proceso de publicación.

Apéndice A

Termostato de Nosé-Hoover

Puesto que se intenta reproducir el comportamiento de polímeros bajo condiciones de flujo en experimentos a temperatura controlada, se utiliza el termostato de Nosé-Hoover, en el cual, las ecuaciones de movimiento se extienden y se introducen nuevos grados de libertad para representar el acoplamiento del sistema con una fuente de calor [59].

Se considera que las coordenadas de posición y de momenta de la fuente de calor son s y p_s , con una masa asociada Q_s . El acoplamiento de la fuente con el sistema modifica la velocidad de los segmentos de molécula, tal que las nuevas velocidades están dadas por $\mathbf{v}_i = s\dot{\mathbf{r}}_i$.

Con la finalidad de llegar a la deducción de las ecuaciones de movimiento a partir del Hamiltoniano, se utiliza el Lagrangiano del sistema $\mathcal{L} = \mathcal{K} - \mathcal{U}$ donde \mathcal{K} es la energía cinética y \mathcal{U} es la energía potencial. Sustituyendo las energías correspondientes a la fuente y al sistema en la definición del Lagrangiano se obtiene:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_i m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{1}{2} Q_s \dot{s}^2 - \frac{L_s}{\beta} \ln s \quad (\text{A.1})$$

donde los últimos dos términos de la ecuación anterior representan la energía cinética y potencial de la fuente de calor. Por definición, a partir del Lagrangiano se pueden

obtener el momento del sistema y de la fuente.

$$\mathbf{p}_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = \sum m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i \quad (\text{A.2})$$

$$p_s \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}} = Q_s \dot{s} \quad (\text{A.3})$$

Por otro lado, la transformada de Legendre $\mathcal{H}(\mathbf{r}, s, \mathbf{p}, p_s) \equiv \mathbf{p}\dot{\mathbf{r}} + p_s \dot{s} - \mathcal{L}(\mathbf{r}, s, \dot{\mathbf{r}}, \dot{s})$ establece la relación entre el Hamiltoniano \mathcal{H} y el Lagrangiano \mathcal{L} del sistema. Para obtener \mathcal{H} , se sustituyen las Ecuaciones (A.2) y (A.3) en la transformada de Legendre:

$$\mathcal{H}_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q_s} + \frac{L_s}{\beta} \ln s \quad (\text{A.4})$$

El Hamiltoniano \mathcal{H} del sistema extendido descrito en la Ecuación (A.4) genera, por sí solo, un ensamble microcanónico. A partir de la Ecuación (A.4), las ecuaciones de movimiento para el sistema y la fuente son:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q_s} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial s} = \left[\sum_i \frac{p_i^2}{m_i s^2} - \frac{L_s}{\beta} \right] \frac{1}{s} \quad (\text{A.8})$$

Para generar el correcto ensamble canónico se considera que:

$$r' = r \quad (\text{A.9})$$

$$p' = p/s \quad (\text{A.10})$$

$$s' = s \quad (\text{A.11})$$

$$\Delta t' = \Delta t/s \quad (\text{A.12})$$

donde el apóstrofe ($'$) se refiere a variables reales, las cuales son escaladas por la coordenada de posición de la fuente de calor s . Asimismo, para evitar fluctuaciones en el tiempo, la variable L_s debe tomar un valor de $3N$ [59]. En términos de variables reales, las ecuaciones de movimiento son las siguientes:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \xi\mathbf{p}_i \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q_s} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{L_s}{\beta} \right) \quad (\text{A.15})$$

donde ξ se conoce como el coeficiente de fricción termodinámica. Por claridad, el símbolo de variable real ($'$) es eliminado. En términos de las variables reales, el hamiltoniano queda de la siguiente manera:

$$\mathcal{H}_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) + \frac{\xi^2 Q_s}{2} + \frac{L_s}{\beta} \ln s \quad (\text{A.16})$$

Finalmente, considerando que el momenta de una molécula es $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$, $p_s = Q_s V_\xi$ y $\xi = sp_s/Q_s$, las ecuaciones de movimiento pueden expresarse en términos de posiciones y velocidades.

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - V_\xi \mathbf{v}_i \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{d\xi}{dt} = V_\xi \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{dV_\xi}{dt} = \frac{1}{Q_s} \left(\sum_i m_i v_i^2 - \frac{L_s}{\beta} \right) \quad (\text{A.20})$$

Las Ecuaciones (A.17) a (A.20) son únicas y representan una dinámica a temperatura T , volumen V y número de partículas N constantes.

Apéndice B

Factorización del operador Liouville

En este apéndice se detallan las factorizaciones del operador Liouville para la serie de ecuaciones de movimiento que describen el flujo de corte homogéneo del tipo Couette descritas en el Capítulo 3. Para la DMNE del tipo flujo Couette, se describe la factorización del operador, deducción de las reglas de transformación y obtención del algoritmo de integración.

Las ecuaciones de movimiento para una dinámica de no equilibrio en la que se simula un flujo de corte del tipo Couette son las siguientes:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i + \mathbf{r}_i \cdot \nabla u \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \mathbf{v}_i \cdot \nabla u - V_\xi \mathbf{v}_i \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{d\xi}{dt} = V_\xi \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{V_\xi}{dt} = G \quad (\text{B.4})$$

donde $G = (\sum m_i v_i^2 - 3Nk_B T)/Q$. El sistema de ecuaciones diferenciales anteriores tiene una solución general de la forma:

$$\Gamma(t) = \exp(iLt)\Gamma(0) \quad (\text{B.5})$$

donde $iL \equiv \dot{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta}$, es el operador Liouville. Aplicando el operador al sistema de ecuaciones diferenciales se obtiene lo siguiente:

$$iL = \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + (\mathbf{r}_i \cdot \nabla u) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} - (\mathbf{v}_i \cdot \nabla u) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} - V_\xi \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} + V_\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + G \frac{\partial}{\partial V_\xi} \quad (\text{B.6})$$

Utilizando como sistema de referencia las fuerzas de corto alcance (originadas por el potencial FENE) y las variables dinámicas del termostato se obtiene:

$$iL = iL_{s,n} + \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \quad (\text{B.7})$$

con $iL_{s,n}$ dado por:

$$iL_{s,n} = \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + (\mathbf{r}_i \cdot \nabla u) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} - (\mathbf{v}_i \cdot \nabla u) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} - V_\xi \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} + V_\xi \frac{\partial}{\partial \xi} + G \frac{\partial}{\partial V_\xi} \quad (\text{B.8})$$

Con la factorización dada por la Ecuación B.8, las fuerzas $\mathbf{F}_{l,i}$ (dadas por el potencial Lennard-Jones) son propagadas en una escala de tiempo mayor que las del sistema de referencia. Para ello se utiliza la formula de Trotter:

$$\exp(iL\Delta t) = \left\{ \left[\prod_{k=1}^{n-1} iL_k(\Delta t/2) \right] iL_n(\Delta t) \left[\prod_{k=1}^{n-1} iL_{n-k}(\Delta t/2) \right] \right\}^P \quad (\text{B.9})$$

donde $\Delta t \rightarrow \Delta t/n$. Acorde con la solución general, el operador Liouville es factorizado de la siguiente manera:

$$\exp(iL\Delta t) = \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i}\right] \exp[iL_s\Delta t] \exp\left[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i}\right] \quad (\text{B.10})$$

Del mismo modo, el operador de referencia $\exp(iL_s\Delta t)$ es factorizado de la siguiente manera:

$$\exp(iL_s\Delta t) = \left\{ \exp(iL_1) \exp(iL_2) \exp(iL_3) \exp(iL_4) \exp(iL_5) \right\}^n \quad (\text{B.11})$$

donde:

$$\exp(iL_1) = \exp\left[\frac{\delta t}{2} G \frac{\partial}{\partial V_\xi}\right] \exp\left[-\frac{\delta t}{2} V_\xi \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}\right] \exp\left[-\frac{\delta t}{2} (\mathbf{v}_i \cdot \nabla u) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}\right] \quad (\text{B.12})$$

$$\exp(iL_2) = \exp\left[\frac{\delta t}{2} V_\xi \frac{\partial}{\partial \xi}\right] \exp\left[\frac{\delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}\right] \exp\left[\frac{\delta t}{2} (\mathbf{r}_i \cdot \nabla u) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}\right] \quad (\text{B.13})$$

$$\exp(iL_3) = \exp[\delta t \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial r_i}] \quad (\text{B.14})$$

$$\exp(iL_4) = \exp[\frac{\delta t}{2} (\mathbf{r}_i \cdot \nabla u) \frac{\partial}{\partial r_i}] \exp[\frac{\delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}] \exp[\frac{\delta t}{2} V_\xi \frac{\partial}{\partial \xi}] \quad (\text{B.15})$$

$$\exp(iL_5) = \exp[-\frac{\delta t}{2} (\mathbf{v}_i \cdot \nabla u) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}] \exp[-\frac{\delta t}{2} V_\xi \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}] \exp[\frac{\delta t}{2} G \frac{\partial}{\partial V_\xi}] \quad (\text{B.16})$$

Con el desarrollo anterior, la solución general al sistema de ecuaciones diferenciales es:

$$\Gamma(t) = \exp[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}] \exp[iL_s \Delta t] \exp[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}] \Gamma(0) \quad (\text{B.17})$$

con la expansión de Trotter aplicada a cada término del operador Liouville en forma secuencial, se puede separar cada operador tal que:

$$\exp[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}] \Gamma(0) \quad (\text{B.18})$$

utilizando la siguiente propiedad explícita de los operadores:

$$\exp[c \frac{\partial}{\partial q}] f(q) = f(q + c) \quad (\text{B.19})$$

donde c es independiente de q . Aplicando la propiedad anterior se obtiene:

$$\exp[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}] = f(\mathbf{v}_i + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i}) \quad (\text{B.20})$$

Esto demuestra que el efecto del operador $\exp[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}]$ sobre el espacio fase $\Gamma(0)$ es propagar la velocidad de las partículas \mathbf{v}_i sin afectar a las demás coordenadas. Lo anterior da origen a la siguiente regla de transformación para este propagador:

$$\mathbf{v}_i \rightarrow \mathbf{v}_i + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \quad (\text{B.21})$$

Del mismo modo, se obtienen las reglas de transformación para el propagador $\exp(iL_s \Delta t)$, el cual está formado de las siguientes factorizaciones:

- Operador $\exp[\frac{\delta t}{2} G \frac{\partial}{\partial V_\xi}]$.

$$V_\xi \rightarrow V_\xi + \frac{\delta t}{2} G \quad (\text{B.22})$$

- Operador $\exp[-\frac{\delta t}{2}V_\xi \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}]$.

Utilizando la siguiente identidad $\exp(ax \frac{\partial}{\partial x})f(x) = f[x \exp(a)]$

$$\mathbf{v}_i \rightarrow \exp[-\frac{\delta t}{2}V_\xi] \mathbf{v}_i \quad (\text{B.23})$$

- Operador $\exp[-\frac{\delta t}{2}(\mathbf{v}_i \cdot \nabla u) \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}]$.

$$\mathbf{v}_i \rightarrow \exp[-\frac{\delta t}{2}\nabla u] \mathbf{v}_i \quad (\text{B.24})$$

- Operador $\exp[\frac{\delta t}{2}V_\xi \frac{\partial}{\partial \xi}]$.

$$\xi \rightarrow \xi + \frac{\delta t}{2}V_\xi \quad (\text{B.25})$$

- Operador $\exp[\frac{\delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i}]$.

$$\mathbf{v}_i \rightarrow \mathbf{v}_i + \frac{\delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} \quad (\text{B.26})$$

- Operador $\exp[\frac{\delta t}{2}(r_i \cdot \nabla u) \frac{\partial}{\partial r_i}]$.

$$r_i \rightarrow \exp[\frac{\delta t}{2}\nabla u] r_i \quad (\text{B.27})$$

- Operador $\exp[\delta t \mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial r_i}]$.

$$r_i \rightarrow r_i + \delta t \mathbf{v}_i \quad (\text{B.28})$$

Para un flujo de corte homogéneo en la dirección x con un gradiente de velocidad en la dirección z , $v_x = \gamma z$, $v_y = v_z = 0$, tal que $\nabla u = \gamma \delta_x \delta_z$. Puesto que $\dot{\gamma} \Delta t \ll 1$ y $\dot{s} \Delta t \ll 1$, en la práctica se realizan las siguientes transformaciones [19]: $\exp[-\frac{\delta t}{2}V_\xi] \equiv 1 - V_\xi \frac{\delta t}{2}$ y $\exp[-\frac{\delta t}{2}\nabla u] \equiv \delta - \frac{\delta t}{2}\nabla u$.

A continuación se describe el algoritmo de integración que se obtiene de aplicar, en la forma secuencial dada por la Ecuación B.10:

1. Actualizar la velocidad de los segmentos de moléculas con las fuerzas de largo alcance (fuerzas de Lennard-Jones).

DO i = 1, Nsegmentos

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \quad (\text{B.29})$$

ENDDO

2. Para cada n propagación del sistema de referencia, se calculan y actualizan las variables dinámicas del termostato, posiciones y velocidades.

Inicia propagación del sistema de referencia

DO inner = 1, Ninner

$$V_\xi = V_\xi + \frac{\delta t}{2} G \quad (\text{B.30})$$

$$\xi = \xi + \frac{\delta t}{2} V_\xi \quad (\text{B.31})$$

DO i=1, Nsegmentos

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \delta t \left[\frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} - V_\xi \mathbf{v}_i - \dot{\gamma} \mathbf{v}_i \delta x \delta z \right] \quad (\text{B.32})$$

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i + \delta t [\dot{\gamma} \mathbf{r}_i \delta x \delta z + \mathbf{v}_i] \quad (\text{B.33})$$

ENDDO

3. Actualizar fuerzas de corto alcance originadas por el potencial FENE.
4. Actualizar velocidades.

DO i=1, Nsegmentos

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \delta t \left[\frac{\mathbf{F}_{s,i}}{m_i} - V_\xi \mathbf{v}_i - \dot{\gamma} \mathbf{v}_i \delta x \delta z \right] \quad (\text{B.34})$$

ENDDO

ENDDO

Termina propagación del sistema de referencia

5. Actualizar fuerzas de largo alcance (originadas por el potencial Lennard-Jones).
6. Actualizar la velocidad de los segmentos de moléculas con las fuerzas de largo alcance (fuerzas de Lennard-Jones).

DO $i = 1, N_{\text{segmentos}}$

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_{l,i}}{m_i} \tag{B.35}$$

ENDDO