



TÍTULO

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DINÁMICAS DE POLÍMEROS ACTIVOS EN CONFINAMIENTO

AUTORA

Iris Paulina Gallardo Orozco

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2020

Directores Chantal Valeriani ; Valentino Bianco

Instituciones Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva

Curso *Máster Universitario en Simulación Molecular (2018/19)*

© Iris Paulina Gallardo Orozco

© De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía

Fecha
documento 2019



Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas

Usted es libre de:

- Copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra.

Bajo las condiciones siguientes:

- **Reconocimiento.** Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciadore (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
- **No comercial.** No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
- **Sin obras derivadas.** No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.
- *Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los términos de la licencia de esta obra.*
- *Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor.*
- *Nada en esta licencia menoscaba o restringe los derechos morales del autor.*



PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y DINAMICAS DE POLÍMEROS ACTIVOS EN CONFINAMIENTO

Iris Paulina Gallardo Orozco

Trabajo entregado para la obtención del grado de Master en
Simulación Molecular

Noviembre/2019

Directores

Chantal Valeriani

Valentino Bianco

Para el alma que dejó de guardia permanente, como una lucecita encendida, en mi casa, en mi cuerpo y en el nombre por el que me llamaba.

Agradecimientos:

En primer lugar quiero agradecer a la Doctora Chantal Valeriani, este máster, así como este trabajo, no hubieran sido posibles sin su apoyo. Sus palabras de aliento y enseñanzas fueron fundamentales. De igual forma quiero hacer un especial agradecimiento al Doctor Valentino Bianco, su apoyo, animo constante, y todas sus enseñanzas han sido muy importantes para mí. La Doctora Chantal y el Doctor Valentino son una gran inspiración.

También quiero agradecer a mi mamá, sin su amor y apoyo incondicional yo no estaría en el lugar en el que estoy. Agradezco de igual forma a mi papá, su forma de ser y su fortaleza ante los problemas son mi inspiración para salir adelante.

Un especial agradecimiento a Mizael, ya que a través de sus consejos, de su cariño y paciencia, me ayudo a recordar quien soy, y que con su apoyo logre alcanzar de mejor manera esta meta.

Agradezco a mis profesores del máster, sus enseñanzas han marcado una gran diferencia en mi vida profesional. Agradezco también a mis amigos y compañeros del máster.

Resumen

Este trabajo es un estudio de la estructura y de la dinámica de un polímero activo en confinamiento en un canal corrugado, en comparación con el caso de un polímero activo en el bulk. El polímero se simula a través de una dinámica browniana y está formado por monómeros activos, cuya actividad se simula mediante una fuerza paralela al esqueleto del polímero. El canal se caracteriza por un radio máximo y un radio mínimo, y es periódico.

Para realizar el análisis del comportamiento del polímero se calculan el radio de giro, el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión del centro de masa del polímero. Y se analiza cómo cambian estos valores modificando la actividad, la geometría del canal y la longitud del polímero.

Podemos observar que el radio de giro aumenta conforme aumenta la longitud del polímero, en una relación de escala. El efecto de la actividad es disminuir el radio de giro del polímero, haciéndolo más compacto. Además, la actividad también disminuye el valor del exponente de escala. Puesto que la actividad disminuye el radio de giro, se observa que cuanto mayor es la actividad tanto menor es el efecto del confinamiento del polímero. Al comparar el radio de giro del polímero confinado con el radio de giro en el bulk, se observa que el radio de giro aumenta dentro del confinamiento. Esto se debe a que, para moverse por las partes estrechas del canal, el polímero debe estirarse, aumentando así su radio de giro.

De igual forma se observa que para una barrera entrópica grande, Péclet pequeño y longitud grande del polímero, no se alcanza un régimen difusivo, mientras que para una barrera entrópica pequeña y Péclet grande el polímero alcanza sin problemas el régimen difusivo, donde el valor de Péclet es un número adimensional (Pe) que obedece a la siguiente ecuación: $Pe \equiv \frac{f^a \sigma}{k_B T}$

La barrera entrópica está definida como: $\Delta S = 2 \log \frac{R_{max}}{R_{min}}$

Por último podemos notar que, dentro del intervalo de valores analizados, el coeficiente de difusión resulta ser independiente de la longitud del polímero.

Abstract

The research presented in this work is a study of the structure and dynamics of an active polymer confined in a corrugated channel, in comparison with the case of an active polymer in bulk.

The polymer performs a brownian dynamic and it's formed by active monomers, whose activity is simulated through a force parallel to the polymer's backbone. The channel is characterized by a maximum and a minimum radius and it's periodic. In order to study the structural properties of the polymer, we calculate the gyration radius, its scaling exponent with the polymer size, the mean square displacement and the diffusion coefficient of the center of mass of the polymer. All these quantities are analysed as function of the activity, the channel's geometry and the polymer's length. It's possible to observe that the gyration radius increases with the polymers size, according to a power law.

The effect of the activity is to decrease the polymer's gyration radius, making it more compact. In addition, the activity also diminishes the value of the scaling exponent. Since the activity reduces the gyration radius, it's noticeable that the bigger the polymer's activity, the less aware it is of the presence of the channel. By comparing the gyration radius of the confined polymer with respect to the gyration radius of the polymer in the bulk we observe that the confinement leads to more open conformations of the polymer, resulting in a larger value of the gyration radius. This is due to the need of the polymer to stretch out, increasing its gyration radius to move through the channel's narrow parts. In the same way it is observed that for a large entropic barrier, small Péclet and large polymer length, not a diffusive regimen is reached, while for a small entropic barrier, Small Péclet the polymer reaches the diffusive regime without problems. Where Péclet is an adimensional number which is defined by $Pe \equiv \frac{f^a \sigma}{k_B T}$

The entropic barrier is defined by $\Delta S = 2 \log \frac{R_{max}}{R_{min}}$

At last, it is noted that the probability distribution of the center of mass it's at its highest in the wide part of the channel and at its minimum in the narrow part. When magnifying the activity, the difference diminishes as the polymer gets more compact and moves better inside the channel.

Índice general

1. Introducción	7
1.1. Antecedentes	7
1.2. Objetivo	9
2. Descripción del modelo	11
2.1. Detalles numéricos de la simulación	14
3. Análisis	19
3.1. Análisis del polímero en el Bulk	19
3.2. Análisis del polímero en confinamiento	21
3.2.1. Análisis del radio de giro	21
3.2.2. Análisis del desplazamiento cuadrático medio	24
4. Conclusiones	35

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

La física de polímeros, en la actualidad, ocupa un lugar muy importante en la física básica ya que provee de soporte conceptual a una amplia variedad de problemas [1].

El polímero es un compuesto químico, de origen natural o sintético, formado por largas cadenas en las que se repite una unidad básica denominada monómero. Dichos monómeros están unidos entre ellos mediante enlaces covalentes.

Se definen como homopolímeros aquellos polímeros formados por un único tipo de monómero, y heteropolímeros a aquellos que están formados por diferentes tipos. Estos últimos son los más numerosos en la naturaleza, y destacan, entre otros, el ADN, que está formado por cuatro tipos diferentes de monómeros, y las proteínas, que contienen veinte [2].

Un polímero puede poseer correlaciones entre monómeros situados muy lejos a lo largo de la cadena. Esto hace que un polímero no sea una colección de monómeros independientes. El problema básico de la física de polímeros es abordar las correlaciones inherentes, debidas a la longitud del polímero. Un gas de N monómeros aislados a cualquier temperatura diferente de cero, tenderá a ocupar la totalidad del volumen disponible para maximizar la entropía. No obstante, ese no será el caso cuando dichos monómeros se conecten linealmente formando un polímero. Así, aparece un parámetro termodinámico muy importante para la física de polímeros, conocido como el radio de giro de un polímero, adicional a las propiedades termodinámicas habituales. Tradicionalmente, se espera que las propiedades termodinámicas, al menos para N grande, muestren extensividad, es decir, proporcionalidad al número de unidades constituyentes. Sin embargo el tamaño de un polímero en equilibrio térmico no respeta necesariamente dicha extensividad. Las correlaciones entre monómeros se verán afectadas por esto. Así, cómo cambia o escala el tamaño de equilibrio de un polímero como su longitud aumenta, si esta dependencia tiene algún efecto de transición de fase con cualquier parametro externo tal como la temperatura y los efectos sobre otras propiedades termodinámicas son algunas de las preguntas que uno enfrenta en

los estudios de polímeros. Uno de los primeros y más exitosos enfoques teóricos de estas propiedades termofísicas de los polímeros es la teoría de Flory [1].

Para investigar los efectos especiales de las correlaciones de largo alcance que se desarrollan cerca de un punto crítico, se necesita un buen ajuste de parámetros como la temperatura, la presión, los campos, etc., cerca de ese punto. En contraste, la teoría simple de Flory mostró que un polímero presenta características críticas, en particular leyes de potencias, y una dependencia de la dimensionalidad más allá del alcance de las teorías de perturbación, todo sin requisitos para un ajuste fino. Este es un ejemplo de criticalidad autoorganizada, un fenómeno en el que un sistema muestra características de tipo crítico por sí mismo sin la colaboración de ningún parámetro externo [1].

Los sistemas de materia activa son aquellos capaces de captar energía del medio y utilizar esta energía para moverse, llegando a un estado fuera del equilibrio. Esto es muy interesante, porque gracias a esta propiedad cuentan con características particulares que no posee la materia en equilibrio. Su estudio proporciona un extenso abanico en el descubrimiento de nuevas físicas y, a su vez, conduce al desarrollo de nuevas estrategias para diseñar dispositivos y materiales inteligentes.

En los últimos años, se ha realizado un gran esfuerzo por avanzar en este campo e investigar sus aplicaciones en diversas disciplinas como física estadística, biología, robótica y biomedicina [3, 4]. Un importante ejemplo de materia activa está constituido por objetos capaces de autopropulsarse. Las partículas autopropulsadas fueron estudiadas por primera vez para modelizar el comportamiento de enjambre de los animales a gran escala. Los sistemas de enjambre dan lugar a comportamientos colectivos, que, por ejemplo, no dependen de los animales que constituyen el enjambre. De hecho, se ha convertido en un desafío para la física teórica encontrar modelos estadísticos que representen estas características [5].

Un caso particular de partículas autopropulsadas son las partículas brownianas autopropulsadas. Estos modelos se utilizan para describir objetos biológicos o artificiales capaces de tomar energía de su entorno y convertirla en movimiento dirigido. Son de tamaño microscópico y nanoscópico y tienen velocidades de propulsión (típicamente) de hasta una fracción de milímetro por segundo [5].

El estudio de sistemas en confinamiento es interesante, porque las propiedades del sistema confinado pueden variar con respecto a las propiedades del sistema original. El comportamiento dinámico y el termodinámico pueden ser fuertemente afectados por restricciones espaciales [6, 7].

Recientemente ha aumentado el número de estudios de “polímeros activos”, esto es, polímeros que están constituidos por monómeros activos [8–10].

1.2. Objetivo

El objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades estructurales y dinámicas de un polímero activo en confinamiento en un canal corrugado.

Capítulo 2

Descripción del modelo

En este capítulo se caracteriza la estructura y la dinámica del polímero líneal autopropulsado compuesto por una cadena de N monómeros esféricos activos axi-simétricos en tres dimensiones conectados por resortes lineales dentro de un canal de estructura periódica y suspendido en un fluido homogéneo. La actividad de cada monómero i viene dada por una fuerza con una magnitud constante f^a que puede hacerse adimensional introduciendo el número de Péclet (Pe):

$$Pe \equiv \frac{f^a \sigma}{k_B T} \quad (2.1)$$

donde σ es el diámetro del monómero, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Se restringe la dirección de la fuerza activa de forma que sea paralela a $\mathbf{r}_{i+1,i-1} \equiv \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_{i-1}$, es decir, es paralela al vector que conecta los primeros vecinos del monómero i a lo largo del esqueleto del polímero. Con esta restricción, se construye la fuerza activa tangente a la columna del polímero, lo que provoca una correlación entre las fuerzas locales entre monómeros y la forma de la cadena. Dicha fuerza no se aplica al primer y último monómero de la cadena, que se consideran pasivos.

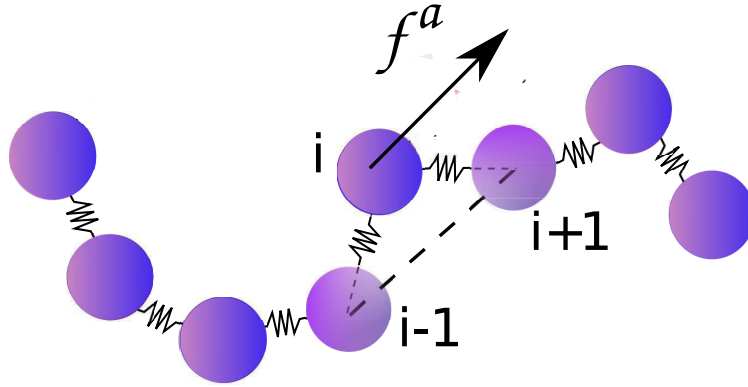


Figura 2.1: Figura esquemática del polímero activo. Polímero considerado como esferas conectadas por resortes lineales, para cada esfera i , la fuerza activa f_i^a se difunde en un cono alrededor del vector $r_{i+1, i-1}$.

Los monómeros vecinos a lo largo de la cadena del polímero se mantienen unidos mediante un potencial armónico de la siguiente forma:

$$V_{bonding} = -0.5KR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right] + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

donde $R_0 = 1.5$ es la distancia máxima entre monómeros, $\sigma = 1$ es el diámetro del monómero, la constante $K = 13$, y $\epsilon = 1$.

El primer término es un potencial FENE el cual es armonico atractivo, de forma que los monómeros no puedan alcanzar una distancia entre ellos mayor o igual a R_0 . La interacción de volumen excluidos entre monomeros que no son primeros vecinos a lo largo de la cadena esta modelizada por un potencial Lennard-Jones repulsivo, es decir que actua hasta una distancia $r \leq \sqrt[6]{2}\sigma$:

$$V_{self-avoiding} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \epsilon \quad (2.3)$$

El canal en el que se encuentra confinado el polímero tiene la siguiente estructura

periódica:

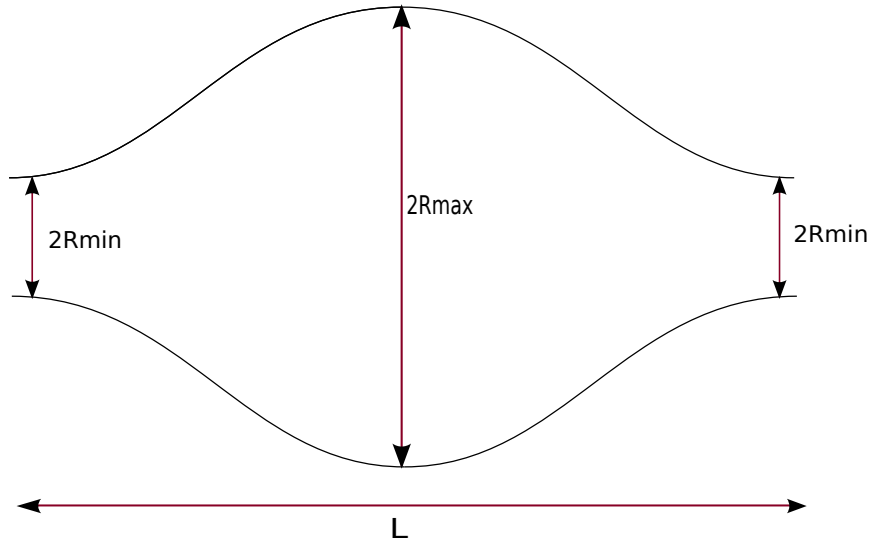


Figura 2.2: Figura esquemática de la geometría del canal

Como se puede observar en la figura 2.2, el canal tiene una parte ancha con un radio máximo (R_{max}) y se estrecha en los extremos hasta alcanzar un radio mínimo (R_{min}). La variación del radio del canal según el eje x se construye con la siguiente función:

$$R(x) = \frac{R_{min} + R_{max}}{2} - \left[\frac{R_{min} - R_{max}}{2} \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \right] \quad (2.4)$$

donde L es la distancia entre dos cuellos de botella.

2.1. Detalles numéricos de la simulación

Se realizaron simulaciones de dinámica Browniana para diferentes acoplamientos entre la orientación local de los monómeros activos y la conformación del esqueleto del polímero, integrando la siguiente ecuación para cada partícula del sistema (i):

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \beta D_0 (-\nabla_i V_i + \mathbf{f}_i^a) + \boldsymbol{\eta}_i \quad (2.5)$$

donde V_i es el potencial de interacción, que definimos como la suma de los dos potenciales descritos anteriormente ($V_i = V_{bonding} + V_{self-avoiding}$); \mathbf{f}_i^a la fuerza activa sobre la partícula i ; D_0 es el coeficiente de difusión del monómero, que está dado por la relación $D_0 = \frac{k_B T}{\zeta}$, siendo ζ el coeficiente de fricción del sistema; $\beta \equiv 1/(k_B T)$ y $\boldsymbol{\eta}_i$ es un ruido Gaussiano aleatorio que satisface la siguiente relación:

$$\langle \eta_l(t) \eta_k(t') \rangle = 2D_0 \delta_{l,k} \delta(t - t') \quad (2.6)$$

Se integra la ecuación 2.5 usando el algoritmo de Euler, con un paso de tiempo de $dt = 5 \cdot 10^{-5}$.

El código utilizado ha sido escrito por el Dr. Bianco desarrollado en el lenguaje de programación C, y ya ha sido utilizado para el estudio en el Bulk [8].

La pared del canal se comporta como un potencial infinitamente repulsivo, de forma que el monómero nunca puede atravesar la pared. En la simulación, para tener en cuenta la interacción con la pared, si en determinado paso de tiempo el monómero va a cruzar el canal, la elección es no desplazarlo.

En cada simulación, variamos la longitud del polímero, el Péclet y la geometría del canal. Por cada simulación en la que variamos estos 3 parámetros, se realizan desde un mínimo de 6 hasta un máximo de 48 réplicas. En cada réplica, cambiamos las semillas del ruido blanco (η_i).

Cada simulación empieza por una configuración aleatoria del polímero dentro de un canal. Se equilibra el sistema durante 10^8 pasos y se llega hasta 10^{11} pasos de integración. Se realizan cálculos cada 10^5 pasos de tiempo, de forma que se obtienen hasta 5000 datos por réplica.

Como valores de longitud del polímero, tomamos desde 50 hasta 200 monómeros con saltos de 25, es decir, un total de siete longitudes diferentes; y los valores de

Péclet que usamos son: 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5.

La geometría del canal (figura 2.2) cumple siempre que:

$$R_{max} + R_{min} = 10 \quad (2.7)$$

Así, tenemos geometrías de: $R_{min} = 3, R_{max} = 7$; $R_{min} = 3.5, R_{max} = 6.5$; $R_{min} = 4, R_{max} = 6$; $R_{min} = 4.5, R_{max} = 5.5$; $R_{min} = R_{max} = 5$.

El canal tiene un largo de $L = 50$. En la simulación, se aplican condiciones periódicas al borde, considerando una caja de simulación de 200 de tamaño.

Imponemos que $k_B T = 1, \sigma = 1, \zeta = 1$. Con esto, tenemos que el coeficiente de difusión de cada monómero es $D_0 = 1$.

Las unidades de medida son: [energía]= $k_B T$; [masa]= m ; [longitud]= σ .

El resto de unidades se derivan de estas, de forma que: [tiempo]= $(\frac{k_B T}{m\sigma^2})^{1/2}$.

A lo largo de la simulación, calculamos los siguientes valores: el radio de giro (R_g), el exponente de escala (ν).

Calculamos el radio de giro para caracterizar el tamaño de los polímeros. El cuadrado del radio de giro está definido como la distancia cuadrada media entre los monómeros en una posición dada (\mathbf{R}_i) y el centro de masas del polímero (\mathbf{R}_{cm}):

$$R_g^2 \equiv \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{cm})^2 \quad (2.8)$$

donde el vector de posición del centro de masas del polímero es el valor promedio de los vectores de posición de todos los monómeros:

$$\mathbf{R}_{cm} \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{R}_j \quad (2.9)$$

El valor promedio del radio de giro vendrá dado por la siguiente relación:

$$\langle R_g \rangle = \int_0^L \frac{1}{L} R_g(x) P(x) dx \quad (2.10)$$

siendo $P(x)$ la distribución de probabilidad del centro de masa. El tamaño del polímero, que modelizamos como R_g en nuestro caso, está relacionado con el número de monómeros (N) en la cadena de la siguiente forma [2]:

$$R_g = bN^\nu \quad (2.11)$$

donde el coeficiente b depende del modelo, en concreto de lo que se llama “longitud de persistencia” que es una propiedad mecánica que cuantifica la rigidez de un polímero [11], y ν se denomina exponente de escala y se estima que su valor es en torno a 0.588 para polímeros pasivos en un buen solvente [2, 5].

De igual forma, definimos el desplazamiento cuadrático medio (MSD) del centro de masa del polímero en función del tiempo:

$$\Delta r^2(t) \equiv \langle [r_{c.m.}(t) - r_{c.m.}(0)]^2 \rangle \quad (2.12)$$

Para cada monómero i la fuerza activa f_i^a esta direccionada paralelamente al vector $r_{i+1,i-1}$ y podemos identificar tres regímenes en el desplazamiento cuadrático medio. El coeficiente de difusión es el valor que representa la facilidad con la que un el polímero se mueve por el canal.

El comportamiento de un **regímen** difusivo viene dado por

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2Dt \quad (2.13)$$

donde D representa el coeficiente de difusión.

Si la ecuación 2.12 resulta ser una función lineal decimos que tenemos un régimen difusivo.

Este desplazamiento cuadrático medio, en general, es proporcional a t^α .

Si $\alpha = 1$ (líneal en el tiempo), el régimen es difusivo y en una dimensión tendrá una relación como la ecuación 2.13. Si $\alpha \neq 1$, entonces en general podemos hablar de un régimen super difusivo si $\alpha > 1$ y sub difusivo si $\alpha < 1$.

Se hace notar que la ecuación 2.13 es válida en una dimensión, por ello tenemos 2D, de ser en dos dimensiones tendríamos 4D y de ser en 3 dimensiones serían 6D.

En este caso se tomó el desplazamiento solo a lo largo del eje x debido a que el sistema se encuentra en confinamiento y podemos despreciar los 2 ejes perpendiculares.

Capítulo 3

Análisis

3.1. Análisis del polímero en el Bulk

Realizamos un estudio previo sobre la estructura del polímero activo en el Bulk, es decir, fuera del confinamiento. Comparamos con los datos de un estudio anterior, en el que se ha utilizado un modelo [8], cuya diferencia con nuestro modelo es simplemente que el potencial que existe entre los monómeros es un potencial armónico.

En primer lugar, representamos en escala logarítmica, el radio de giro en función de la longitud del polímero para diferentes valores de Péclet (Pe):

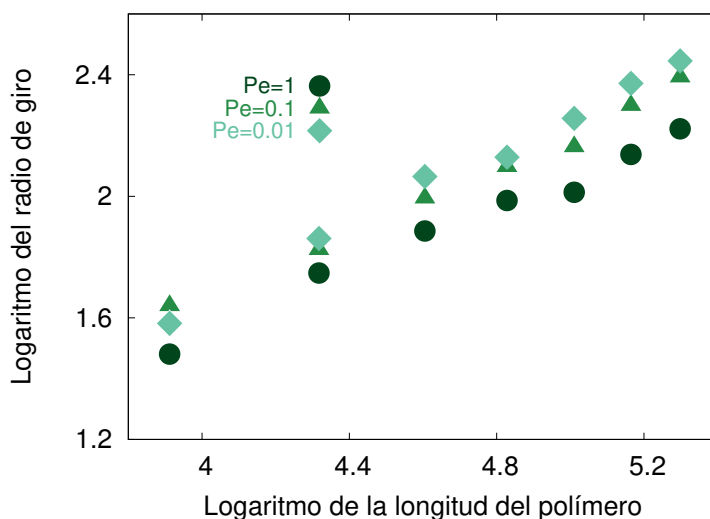


Figura 3.1: Logaritmo del radio de giro en el bulk en función de la longitud del polímero para diferentes valores de Péclet.

Observamos en la figura 3.1 que el radio de giro aumenta conforme aumenta la longitud del polímero. También que disminuye al aumentar el Péclet.

Como veíamos en la sección anterior, el radio de giro escala con la longitud del polímero de la siguiente manera:

$$R_g = bN^\nu \quad (3.1)$$

Podemos tomar logaritmos en esta ecuación, de forma que obtenemos una ecuación lineal:

$$\log R_g = \log b + \nu \log N \quad (3.2)$$

Si realizamos un ajuste lineal de nuestros datos, podemos calcular el valor del exponente de escala (ν), que vendrá dado por la pendiente del ajuste.

Una vez realizado dicho ajuste, representamos los valores del exponente en función del Péclet para el caso del polímero en el bulk:

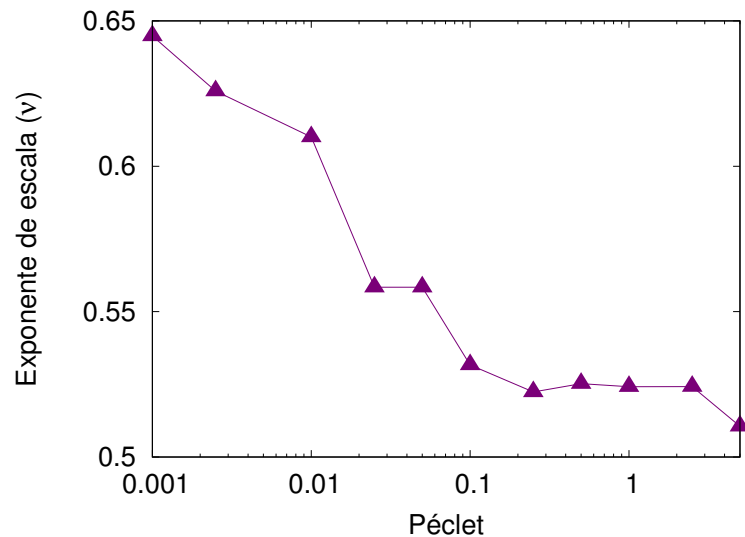


Figura 3.2: Exponente de escala del radio de giro en función del Péclet, en el bulk.

Se observa claramente que el efecto de Péclet es disminuir el exponente de escala. Esto quiere decir que el polímero se hace más compacto a medida que aumenta el valor de Péclet.

Si tenemos una esfera de radio R , formada por N componentes, su volumen será proporcional al número de componentes:

$$V = \frac{4\pi R^3}{3} \sim N \quad (3.3)$$

de donde obtenemos que:

$$R \sim N^{1/3} \quad (3.4)$$

Comparando las ecuaciones 3.4 y 3.1 concluimos que el exponente de escala para una esfera es $\nu = 1/3$.

Es evidente que nuestro polímero no puede alcanzar valores de $\nu < 1/3$. Los resultados mostrados anteriormente son consistentes con los publicados en [8].

3.2. Análisis del polímero en confinamiento

El objetivo de esta sección es estudiar el comportamiento del polímero activo en nuestro modelo y compararlo con el polímero activo en el Bulk.

3.2.1. Análisis del radio de giro

En esta sección, se realiza un estudio de la variación del radio de giro respecto a los diferentes parámetros del modelo en el caso de un polímero confinado.

En primer lugar, vamos a estudiar cómo varía el radio de giro de nuestro polímero conforme aumenta su longitud. Para ello representamos, como en la sección anterior, el valor promedio del radio de giro respecto a la longitud en escala logarítmica y para diferentes valores de Péclet (Pe). Añadimos también el ajuste de las curvas superior e inferior, agregando una etiqueta con el valor de la pendiente (que corresponde con el factor de escala ν).

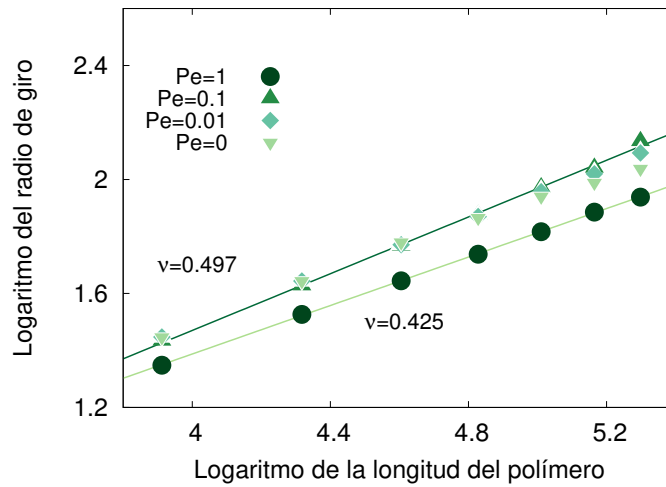


Figura 3.3: Logaritmo del radio de giro en función del logaritmo de la longitud del polímero con ajustes lineales. $R_{min} = 3$, $R_{max} = 7$. Ajuste lineal para $Pe=1$ y $Pe=0.1$.

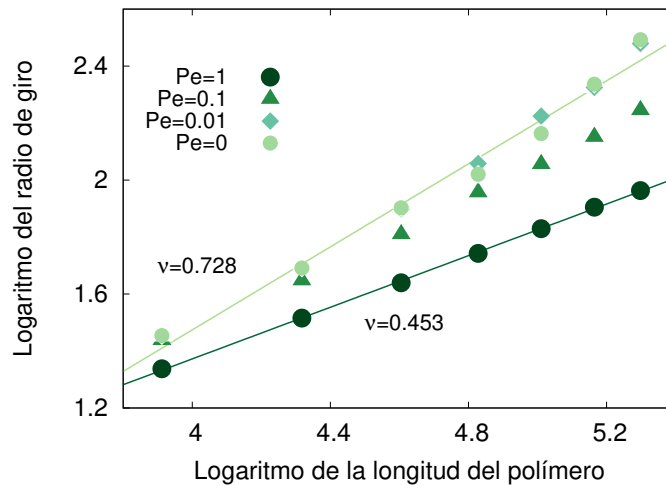


Figura 3.4: Logaritmo del radio de giro en función del logaritmo de la longitud del polímero junto con ajustes lineales. $R_{min} = 4$, $R_{max} = 6$. Ajuste lineal para $Pe=1$ y $Pe=0$.

Observamos que efectivamente se cumple la relación de escala 3.1, cuanto mayor es la longitud del polímero, mayor es el radio de giro. El efecto del Péclet es disminuir el radio de giro del polímero, como ya hemos visto previamente para el caso en el bulk. Y, puesto que disminuye el valor del radio de giro, también disminuye el valor del exponente de escala (ν). Se representan los ajustes para observar el comportamiento lineal y cómo varía el exponente del radio de giro de una geometría a otra. En la figura 3.3 el comportamiento es completamente lineal para los dos valores de Pe ; mientras que en la figura 3.4 es lineal para $Pe = 1$, pero para $Pe = 0$ no todos

los puntos “caen” en la recta. En la figura 3.3 obtenemos un valor más pequeño del esperado para ν para $Pe = 0$. Esto es porque esta figura se ve afectada por una falta de estadística que se comentará más adelante.

Podemos realizar una representación del radio de giro en función del Péclet para las diferentes longitudes, para ver de forma más clara cómo afecta la actividad en el tamaño del polímero:

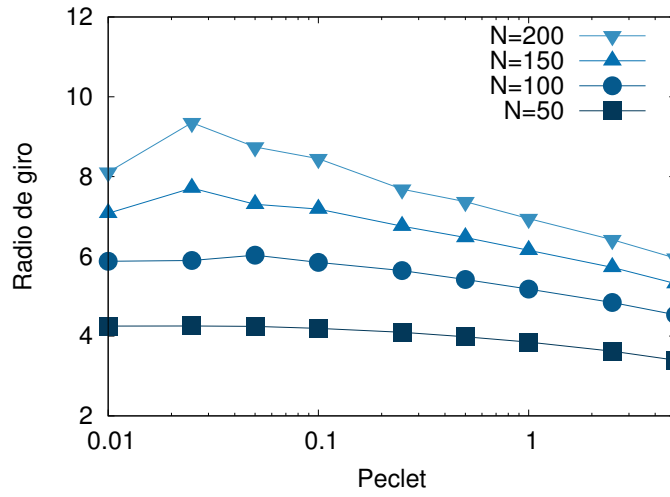


Figura 3.5: Radio de giro en función del Péclet, para diferentes longitudes del polímero (N). $R_{min} = 3$, $R_{max} = 7$.

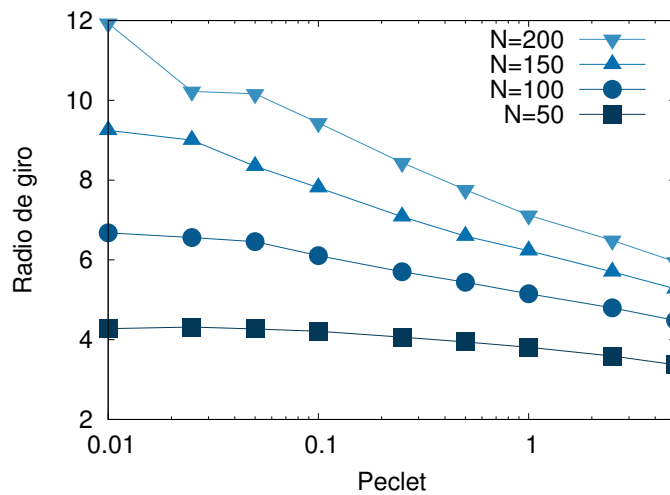


Figura 3.6: Radio de giro en función del Péclet, para diferentes longitudes del polímero (N). $R_{min} = 4$, $R_{max} = 6$.

Observamos de nuevo que, independientemente del tamaño del polímero o de la geometría del canal, el efecto del Péclet es disminuir el radio de giro. Se observa que para $R_{min} = 4$ el efecto de Pe es más evidente.

Se observa un comportamiento anómalo en la gráfica 3.5 para valores de $Pe = 0.01$. En ese punto las curvas no son monótonas decrecientes. Esto se debe a que, para esta geometría la estadística es muy baja. Para relizar un promedio del radio de giro en el canal, se necesitan valores tanto del radio de giro en la parte ancha como en la estrecha. Sin embargo, en nuestra ventana temporal nuestro polímero tiene dificultad para pasar por los diferentes canales en esta geometría (como se verá más adelante analizando la trayectoria del polímero). Puesto que el canal se hace muy estrecho, necesita mucho tiempo para poder cruzarlo. Esto hace que la estadística de nuestros datos no sea suficiente, pues el número de veces que pasa por la parte estrecha no es representativo, lo cual explica dicho comportamiento anómalo. Sabemos por estudios previos [8] que, al aumentar la actividad, el coeficiente de difusión (D_0) se hace mucho mayor e independiente del tamaño del polímero. Esto provoca que el polímero se mueva más rápido y, por tanto, pueda pasar por más canales. Esto explica por qué cuando Pe aumenta, el comportamiento anómalo que tenemos en $R_{min} = 3$ desaparece.

3.2.2. Análisis del desplazamiento cuadrático medio

En esta sección, se realiza un estudio del desplazamiento cuadrático medio del centro de masa del polímero. Para obtener el coeficiente de difusión y el régimen difusivo representamos el logaritmo del desplazamiento cuadrático medio respecto al logaritmo del tiempo.

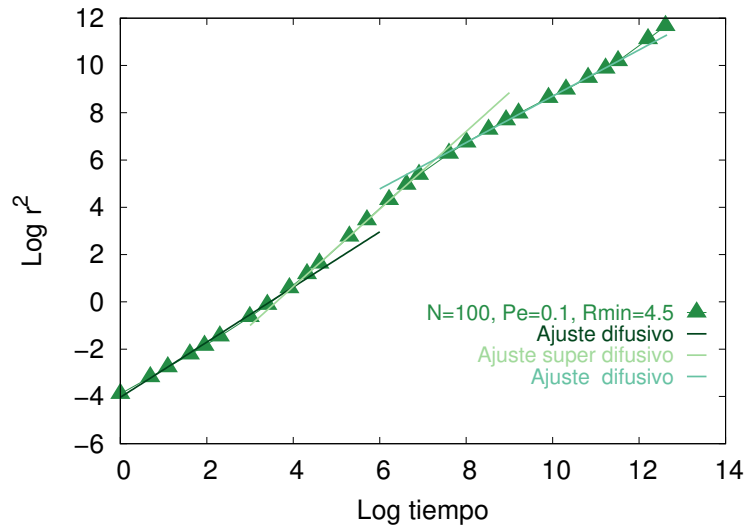


Figura 3.7: Ajuste para obtener el coeficiente de difusión del desplazamiento cuadrático medio para longitud del polímero $N=100$, $Pe=0.1$, $R_{min} = 4.5$, $R_{max} = 5.5$.

En la figura 3.7 podemos observar el logaritmo del desplazamiento cuadrático medio en función del logaritmo del tiempo para un polímero de longitud 100 con un valor de Péclet igual a 0.1 y una geometría del canal de R_{min} igual a 4.5 y R_{max} 5.5.

Observamos tres regiones donde, a tiempos cortos tenemos un régimen difusivo, esto quiere decir que el desplazamiento cuadrático medio es lineal con el tiempo. Después de un tiempo característico observamos que el desplazamiento cuadrático medio sube con una ley de potencia con exponente 2 con lo cual podemos observar un régimen super difusivo, después de un segundo tiempo característico vuelve a ser difusivo.

El coeficiente de difusión se calcula haciendo un ajuste de la última parte, a tiempos largos.

El coeficiente de difusión obtenido para las diferentes longitudes del polímero para distintos valores de Péclet, oscila entre los valores 0.69323 y 2.10512.

A continuación representamos el desplazamiento cuadrático medio para diferentes valores de Péclet y para diferentes valores de longitud del polímero.

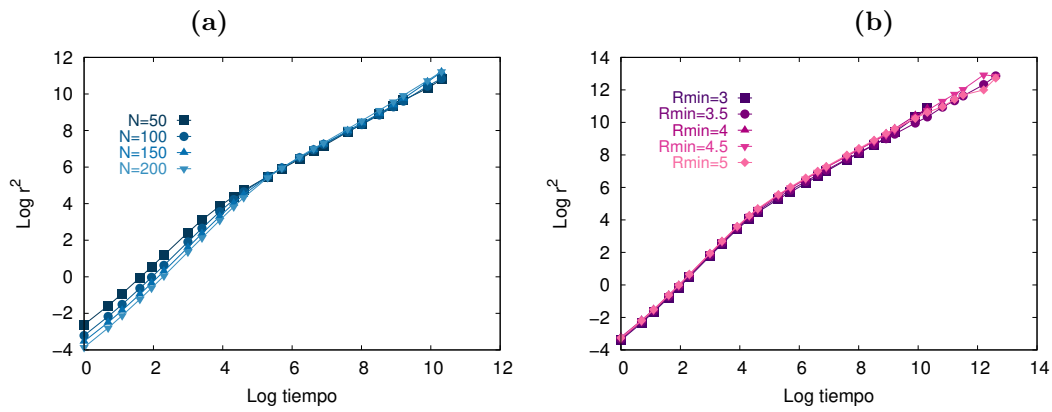


Figura 3.8: Logaritmo del desplazamiento cuadrático medio en función del logaritmo del tiempo para (a) $R_{min} = 4, R_{max} = 6, Pe=1$, variando las longitudes del polímero (b) $N=100, Pe=1$, variando la geometría del canal.

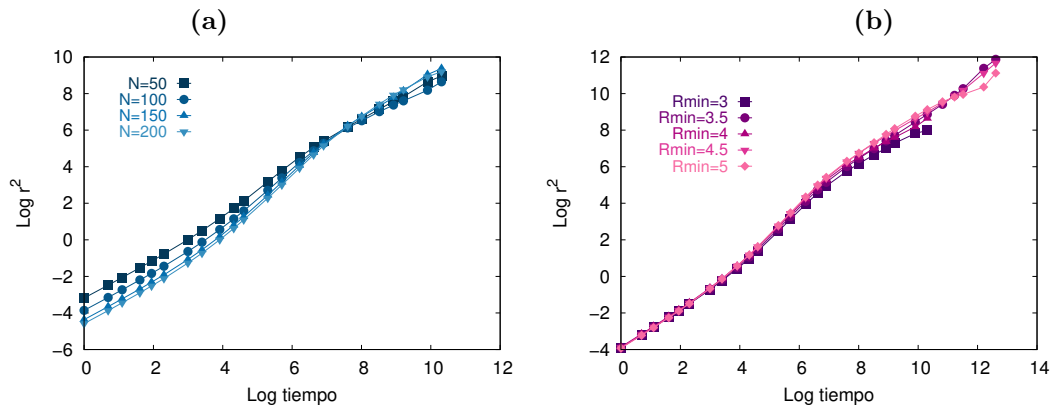


Figura 3.9: Logaritmo del desplazamiento cuadrático medio en función del logaritmo del tiempo para (a) $R_{min} = 4, R_{max} = 6, Pe=0.1$, variando las longitudes del polímero (b) $N=100, Pe=0.1$, variando la geometría del canal.

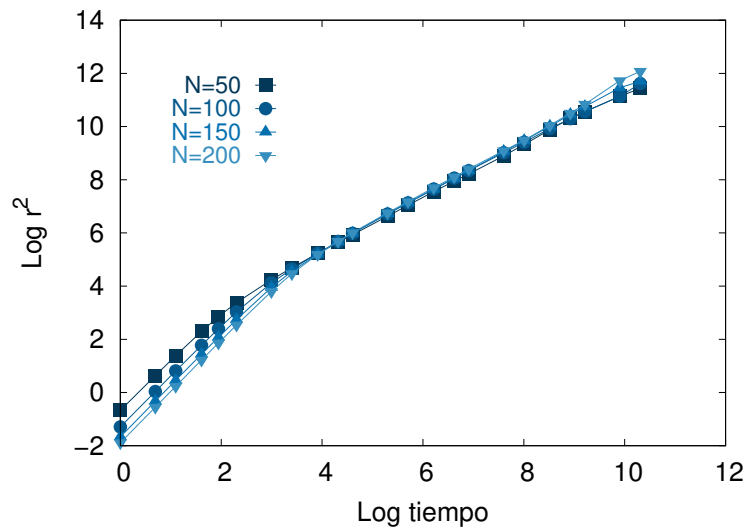


Figura 3.10: Logaritmo del desplazamiento cuadrático medio en función del logaritmo del tiempo para diferentes longitudes del polímero para $Pe=5$, $R_{min} = 4$, $R_{max} = 6$.

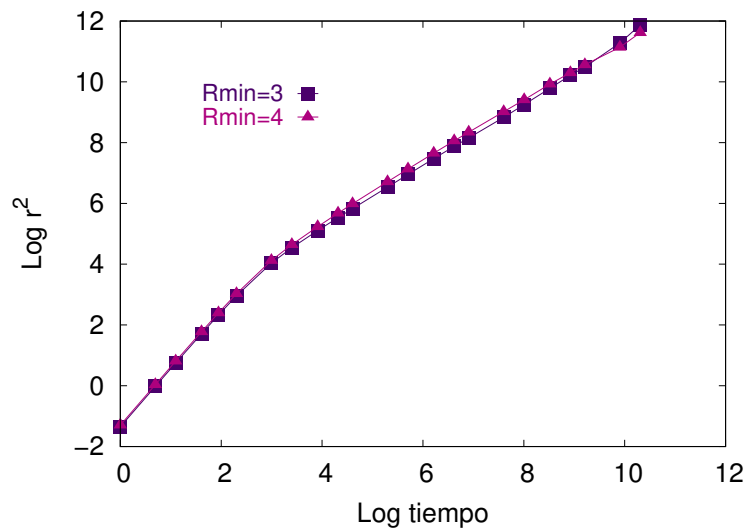


Figura 3.11: Logaritmo del desplazamiento cuadrático medio en función del logaritmo del tiempo para diferentes geometrías del canal para $N=100$ y $Pe=5$.

En las figuras 3.8 a) y 3.8 b), mostramos el desplazamiento cuadrático medio al variar la longitud y al variar la geometría del canal, respectivamente para un valor de Péclet igual a uno. De forma análoga mostramos las figuras 3.9 a) y 3.9 b) para valor de Péclet igual a 0.1. Mientras que en las figuras 3.10 y 3.11 son para un Péclet igual a 5.

En estas figuras 3.9 a) y 3.9 b) claramente se siguen observando las tres regiones

del régimen de difusión, teniendo a tiempo corto un régimen difusivo, en la región intermedia un régimen super difusivo y a tiempos largos tenemos nuevamente un régimen difusivo.

Para analizar la trayectoria del centro de masa de polímero a lo largo del eje x que ha presentado el polímero en el canal se presentan las siguientes gráficas:

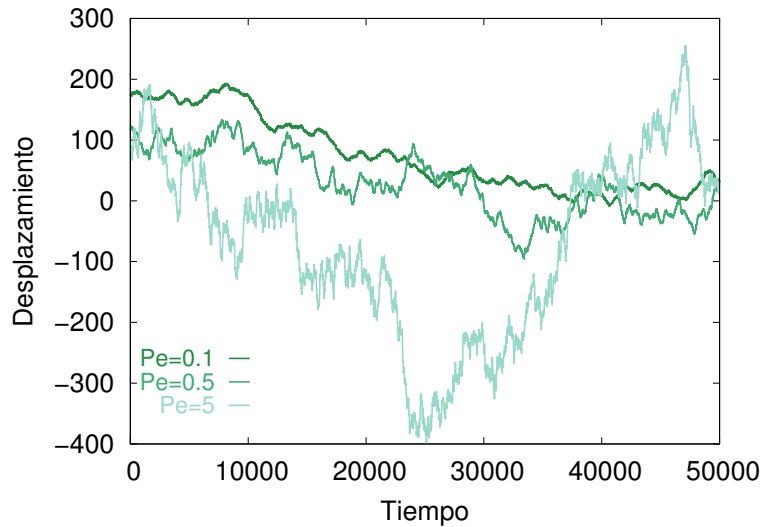


Figura 3.12: Trayectoria del centro de masa del polímero a lo largo del eje x con longitud de 100 $R_{min} = 4$, $R_{max} = 6$, variando el valor de Pécelt.

Notamos que al subir el valor de Pécelt el polímero explora más fácilmente el canal, mientras que si el valor de Pécelt es bajo y la geometría del canal es en el R_{min} más corto el polímero se queda atascado en un canal.

Posteriormente, estudiamos cómo varía el desplazamiento cuadrático medio con forme varía la geometría del canal del confinamiento. Para ello representamos el coeficiente de difusión respecto a la longitud del polímero para diferentes geometrías del canal.

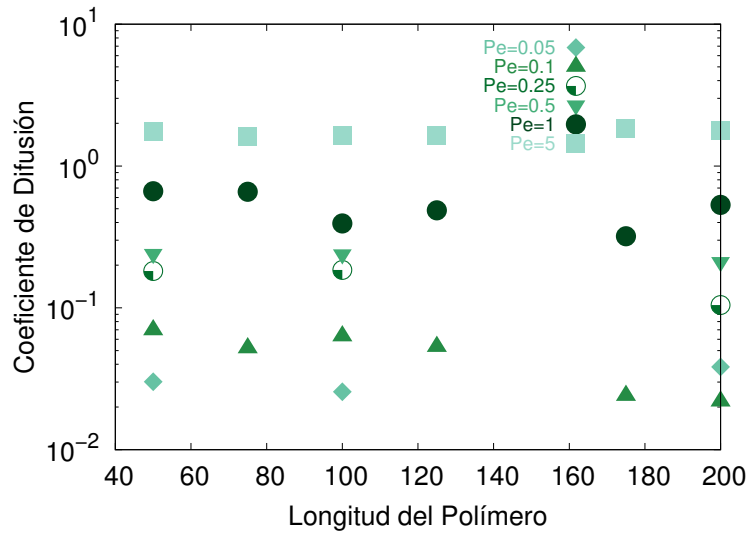


Figura 3.13: Coeficiente de difusión en función de la longitud del polímero para una geometría del canal con $R_{min} = 3$ variando el valor de Péclet, en escala logarítmica.

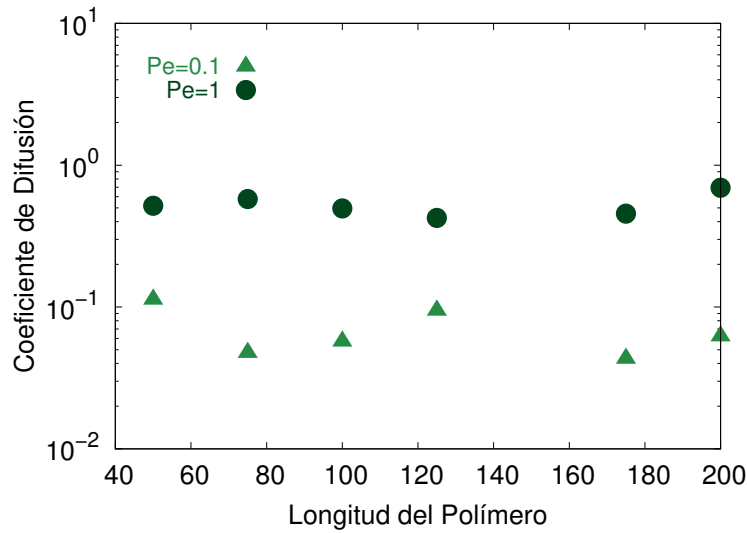


Figura 3.14: Coeficiente de difusión en función de la longitud del polímero para una geometría del canal con $R_{min} = 3.5$, variando el valor de Péclet, en escala logarítmica.

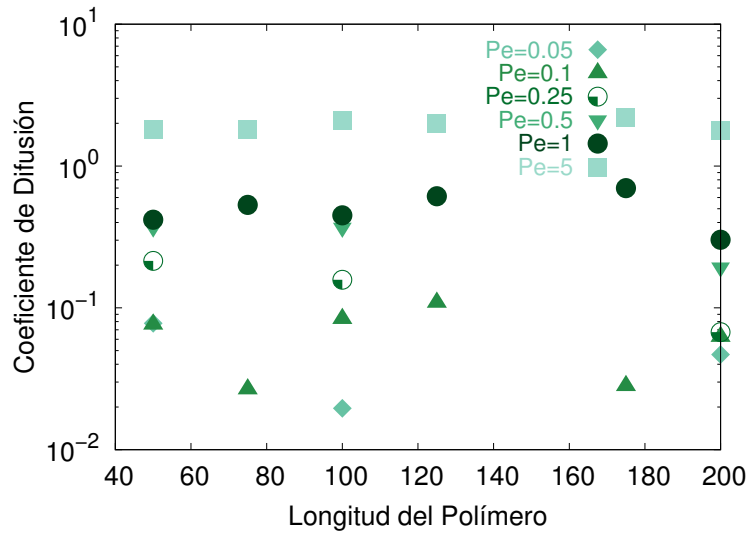


Figura 3.15: Coeficiente de difusión en función de la longitud del polímero para una geometría del canal con $R_{min} = 4$, variando el valor de Péclet, en escala logarítmica.

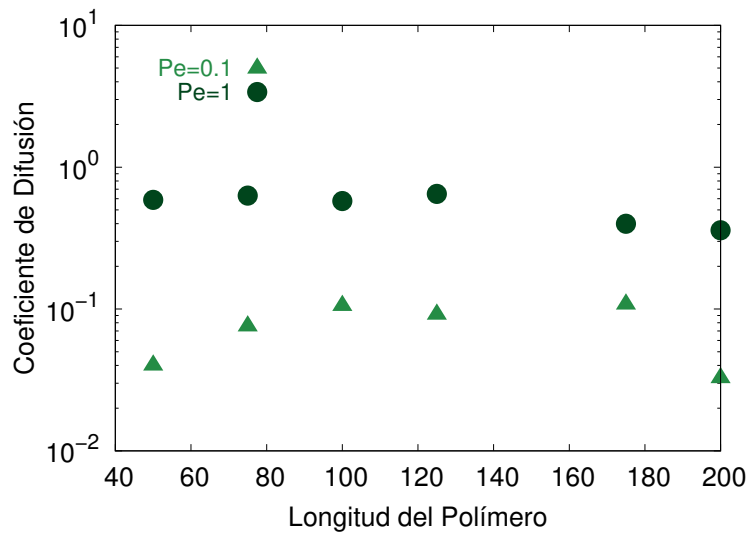


Figura 3.16: Coeficiente de difusión en función de la longitud del polímero para una geometría del canal con $R_{min} = 4.5$, variando el valor de Péclet, en escala logarítmica.

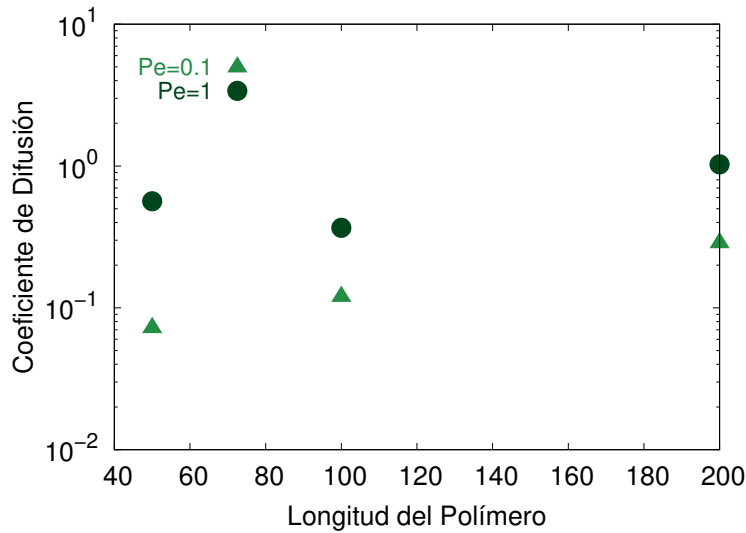


Figura 3.17: Coeficiente de difusión en función de la longitud del polímero para una geometría del canal con $R_{min} = 5$, variando el valor de Péclet, en escala logarítmica.

Observamos que el comportamiento que se presenta es consistente con el comportamiento en el bulk, vemos que el coeficiente de difusión es independiente a la longitud del polímero.

De manera análoga se analiza el comportamiento del coeficiente de difusión con forme variamos el valor de Péclet.

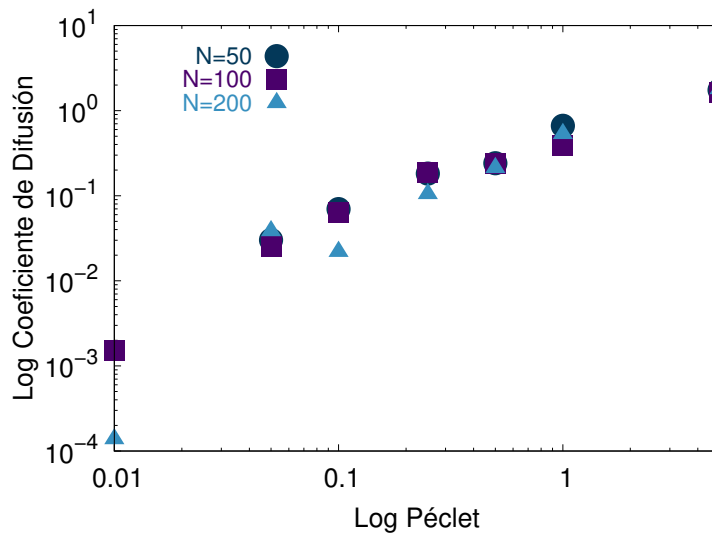


Figura 3.18: Coeficiente de difusión en función de Péclet para diferentes longitudes del polímero y una geometría del canal de $R_{min} = 3$.

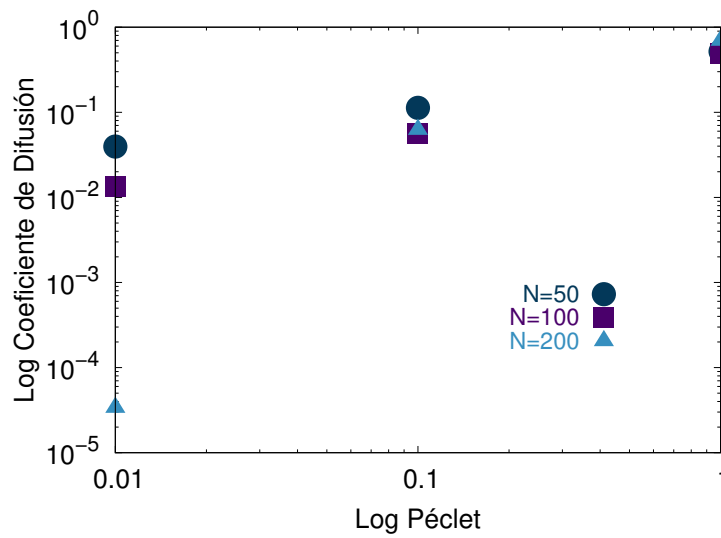


Figura 3.19: Coeficiente de difusión en función de Péclet para diferentes longitudes del polímero y una geometría del canal de $R_{min} = 3.5$.

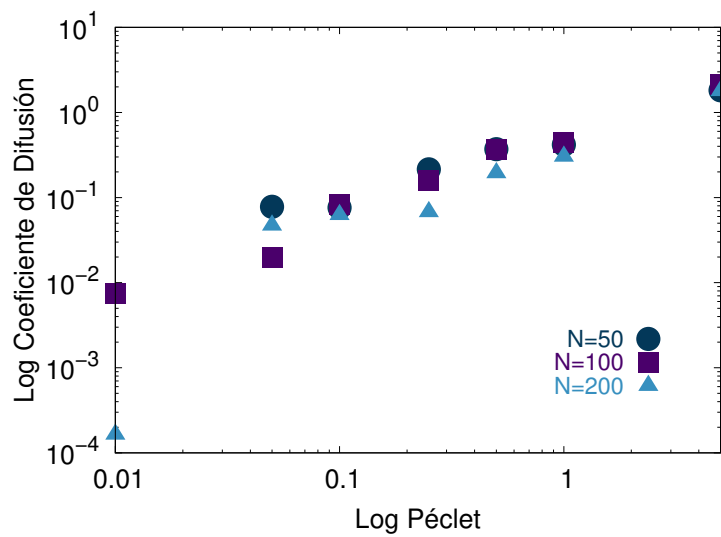


Figura 3.20: Coeficiente de difusión en función de Péclet para diferentes longitudes del polímero y una geometría del canal de $R_{min} = 4$.

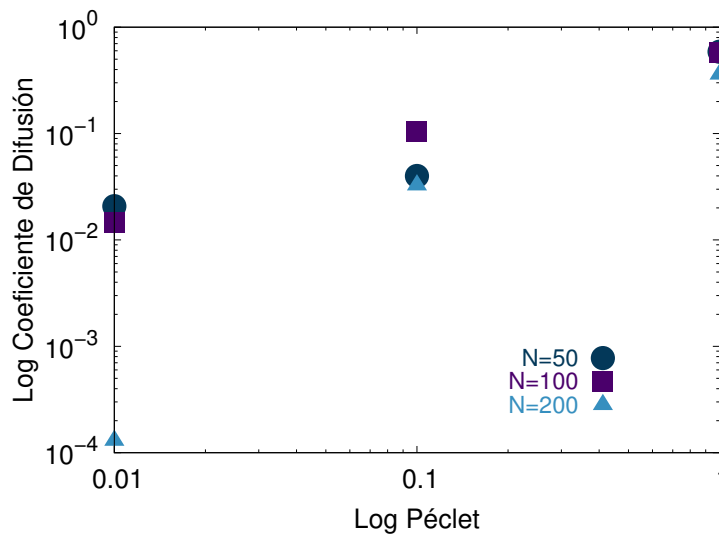


Figura 3.21: Coeficiente de difusión en función de Péclet para diferentes longitudes del polímero y una geometría del canal de $R_{min} = 4.5$.

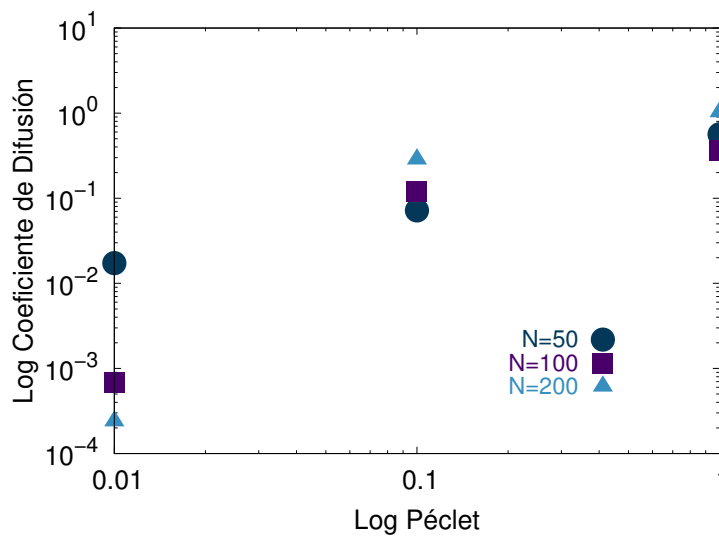


Figura 3.22: Coeficiente de difusión en función de Péclet para diferentes longitudes del polímero y una geometría del canal de $R_{min} = 5$.

Observamos que el comportamiento que presenta es consistente con los resultados en el bulk, el coeficiente de difusión se vuelve independiente de la longitud del polímero con forme se incrementa el valor de Péclet.

En particular, en las figuras 3.18 a la 3.22, podemos observar que si el Péclet es mayor que 0.1, los valores del coeficiente de difusión no dependen de la longitud del polímero, mientras que para Péclet 0.01 no es igual, es decir, el coeficiente de difusión

varía para diferentes longitudes del polímero.

En un polímero en el bulk, sin actividad, el coeficiente de difusión es proporcional a $\frac{1}{N}$, mientras que el caso del polímero en confinamiento notamos que para valores de Péclet a partir de 0.1 el coeficiente de difusión es independiente de N, pero si el Péclet es menor a 0.1 entonces el comportamiento sí depende de N.

Capítulo 4

Conclusiones

El trabajo presentado en esta memoria se ha centrado en el estudio por simulación numérica del comportamiento estructural y dinámico del un polímero activo en confinamiento. Se ha realizado un análisis tanto de la estructura como de la dinámica de un polímero activo en confinamiento dentro de un canal corrugado, en función de la longitud del polímero, la actividad y de la geometría del canal. La geometría se caracteriza por un radio mínimo y un radio máximo.

La actividad se modeliza mediante un número adimensional denominado Péclet que está definido como

$$Pe \equiv \frac{f^a \sigma}{k_B T}$$

Se toman 5 geometrías del canal, 7 longitudes del polímero y 10 valores de Péclet diferentes.

Se han calculado el radio de giro (que es una manera efectiva de medir el tamaño del polímero), su exponente de escala y se ha comparado con el caso de un polímero activo sin confinamiento (en el bulk).

De igual forma se calculan el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión del centro de masa del polímero.

Se ha mostrado que el radio de giro sigue una relación de escala con la longitud, y realizando un ajuste lineal se ha obtenido el exponente de escala. Se ha observado que el efecto de la actividad es disminuir el radio de giro del polímero, independientemente de la geometría del canal y de la longitud del polímero. Al disminuir el radio de giro, disminuye también el exponente de escala. También se ha observado que para valores altos de Péclet, el efecto del confinamiento es mucho menor

La geometría del canal tiene como efecto aumentar el radio de giro respecto al valor en el bulk, puesto que el polímero tiene que estirarse para recorrer las zonas

estrechas del canal. Además, el aumento del radio de giro es mayor cuánto menor es la diferencia entre el radio máximo y el radio mínimo.

Respecto a la distribución de probabilidad del centro de masas, se obtiene que su valor es mínimo en la parte estrecha del canal y máximo en la parte ancha. Eso es lógico pues nos indica que el polímero está más "cómodo" en la parte ancha. Para valores bajos de Péclet la distribución de probabilidad en la parte estrecha es prácticamente nula. Sin embargo, para valores altos de Péclet la curva es menos pronunciada, no hay tanta diferencia entre el máximo y el mínimo.

Respecto al coeficiente de difusión hemos visto que éste no depende de la longitud del polímero para valores de Péclet mayores a 0.1, mientras que para valores menores a 0.1 éste sí depende de N .

De igual forma se observa que para una barrera entrópica grande, Péclet pequeño y longitud grande del polímero, no se alcanza un régimen difusivo, mientras que para una barrera entrópica pequeña y Péclet grande el polímero alcanza sin problemas el régimen difusivo.

La barrera entrópica está definida como: $\Delta S = 2 \log \frac{R_{max}}{R_{min}}$

Estos resultados pueden ser útiles como estudios preliminares en estudios de nanofluídica.

Bibliografía

- [1] S. M. Bhattacharjee, A. Giacometti, and A. Maritan, “Flory theory for polymers,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, no. 50, p. 503101, 2013.
- [2] M. Rubinstein, R. H. Colby, *et al.*, *Polymer physics*, vol. 23. Oxford University press New York, 2003.
- [3] M. C. Marchetti, J.-F. Joanny, S. Ramaswamy, T. B. Liverpool, J. Prost, M. Rao, and R. A. Simha, “Hydrodynamics of soft active matter,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 85, no. 3, p. 1143, 2013.
- [4] S. Ausländer, D. Ausländer, and M. Fussenegger, “Synthetic biology—the synthesis of biology,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 23, pp. 6396–6419, 2017.
- [5] C. Bechinger, R. Di Leonardo, H. Löwen, C. Reichhardt, G. Volpe, and G. Volpe, “Active particles in complex and crowded environments,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 88, no. 4, p. 045006, 2016.
- [6] J. Kärgner, R. Valiullin, and S. Vasenkov, “Molecular dynamics under confinement to one dimension: options of measurement and accessible information,” *New Journal of Physics*, vol. 7, no. 1, p. 15, 2005.
- [7] V. Bianco and P. Malgaretti, “Non-monotonous polymer translocation time across corrugated channels: Comparison between fick-jacobs approximation and numerical simulations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 145, no. 11, p. 114904, 2016.
- [8] V. Bianco, E. Locatelli, and P. Malgaretti, “Globulelike conformation and enhanced diffusion of active polymers,” *Physical review letters*, vol. 121, no. 21, p. 217802, 2018.
- [9] A. E. Aferni, M. Guettari, and T. Tajouri, “Effect of polymer conformation on polymer-surfactant interaction in salt-free water,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 294, no. 7, pp. 1097–1106, 2016.
- [10] S. M. Mousavi, G. Gompper, and R. G. Winkler, “Active brownian ring polymers,” *The Journal of chemical physics*, vol. 150, no. 6, p. 064913, 2019.

- [11] M. Doi and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, vol. 73. Oxford University press, 1988.