

UNIVERSIDAD DE SONORA

Estructura y autodifusión de suspensiones coloidales en
bulto con interacciones hidrodinámicas

TESIS

Que para obtener el grado de
Licenciado en Física



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA
BIBLIOTECA DE CIENCIAS
EXACTAS Y NATURALES

Presenta:

Rafael Pacheco Contreras

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Hermosillo, Sonora

Enero de 2005

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

a Isaac...



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA
BIBLIOTECA DE CIENCIAS
EXACTAS Y NATURALES

Agradecimientos



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA
BIBLIOTECA DE CIENCIAS
EXACTAS Y NATURALES

A todas y cada una de la personas que se vieron afectadas por estos cinco años de recorrido.

Al centro de computo de alto rendimiento de la universidad de sonora por facilitar sus recursos de computo para realizar las simulaciones.

Al instituto mexicano del petróleo por medio de de Raúl Garivay por facilitarnos el uso del cluster de 32 procesadores para agilizar los cálculos de las simulaciones.

Al concejo nacional de Ciencia y Tecnología por facilitar los recursos económicos y principalmente por que mediante los proyectos de investigación que patrocina fue posible establecer contacto con el Dr. Rogelio Gamez Corrales y el Dr. Heriberto Acuña Campa. A quien se le debe un gran reconocimiento y agradecimiento pues sin su ayuda posiblemente estos cinco años no hubieran sido posibles.

Índice General

Introducción	I
Capitulo I	1
Conceptos Generales	1
1.1 Movimiento Browniano	1
1.2 Suspensión Coloidal Diluida	4
1.3 Interacciones Hidrodinámicas	14
1.4 Suspensión Coloidal Concentrada	19
1.5 Modelos de Potenciales Efectivos de Interacción Coloidal	26
1.6 Propiedades Estructurales	30
Referencias Capitulo I	39
Capitulo II	41
Sistema Modelo y Elementos de Simulación	41
2.1 Configuración Inicial	43
2.2 Caja de Simulación y Condiciones a la Frontera	45
2.3 Interacciones y su Alcance	47
2.3.1 Potenciales de Interacción Efectivos	47
2.3.2 Interacciones Hidrodinámicas	52
2.4 Corte del Potencial	52
2.5 Algoritmo de Dinámica Browniana	55
2.6 Propiedades Estructurales	56
2.7 Propiedades Dinámicas	58
Referencias Capitulo II	61
Capitulo III	62
Resultados y Conclusiones	62
3.1 Resultados	63
3.1.1 Funciones de Distribución Radial	63
3.1.2 Desplazamiento Cuadrático Medio	69
3.2 Conclusiones	77
Referencias Capitulo III	80

Introducción

El estudio de suspensiones coloidales tiene una larga historia. El movimiento irregular de granos de polen en agua fue observado por primera vez por Robert Brown en 1828. El estado coloidal fue definido por Thomas Graham en 1861. En las primeras décadas del siglo pasado el estudio de los coloides jugó un rol central en el desarrollo de la Física Estadística.

Los experimentos de Perrin (1910), combinado con las teorías de Einstein [1] del movimiento browniano no solo dieron una estimación del número de Avogadro también dieron bases acerca de la composición molecular de la materia. Un acontecimiento importante en el desarrollo de la descripción de sistemas coloidales fue la derivación del potencial par efectivo de partículas coloidales cargadas por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (el potencial DLVO) [2]. Experimentos posteriores fueron hechos en coloides estabilizados por carga, se hicieron para estudiar los efectos de agregación bajo la influencia de la atracción de Van der Waals cuando la repulsión coulombiana es fuertemente apantallada por una solución de electrolito.

En los últimos 30 años la disponibilidad de muchos modelos de sistemas coloidales razonablemente bien caracterizados, han atraído a físicos a este campo de estudio. Los estudios, teóricos y experimentales, sobre la estructura y dinámica de suspensiones coloidales se ha incrementado de manera sustancial por parte de químicos, ingenieros químicos y físicos[8].

En el tratamiento teórico de las propiedades de equilibrio de suspensiones coloidales esta la visión del fluido al cual se considera como un medio continuo definido por propiedades tales como densidad y constante dieléctrica, viscosidad.

Como fue mostrado por McMillan y Mayer [3] y Kirkwood y Buff [4] teniendo la estructura, el potencial de la fuerza media, y en muchos casos el potencial par efectivo, podemos obtener las propiedades termodinámicas de un ensamble de coloides que es formalmente equivalente a un ensamble de átomos con un potencial interatómico de la

misma forma. La mecánica estadística para los líquidos simples, puede ser usada para calcular propiedades de suspensiones coloidales como la ecuación de estado, comportamiento y estructura de fase en términos del potencial entre partículas, etc. En el sentido termodinámico una suspensión de partículas coloidales idénticas puede ser considerada como un ensamble de superátomos, lo que podremos llamar macro fluido.

Para describir una suspensión de partículas coloidales, tomaremos las fluctuaciones térmicas en la suspensión, mismas que son la causa del movimiento browniano de las partículas. El intercambio de energía y momento entre el líquido y las partículas coloidales ocurre en una escala de tiempos cortos comparado con el tiempo en el que ocurre el movimiento de las partículas. Por tanto los efectos dinámicos del medio pueden ser incluidos como un término en la fuerza caracterizado por un proceso de ruido blanco en la ecuación de Langevin, describiendo el movimiento aleatorio de la partícula. Alternativamente en la descripción de sistemas de muchas partículas la suspensión también actúa acoplando hidrodinámicamente los movimientos de partículas diferentes. La ecuación de Langevin toma el rol de la segunda ley de Newton, de igual manera la ecuación de Smoluchowski reemplaza a la ecuación de Liouville[8].

Las partículas pueden ser consideradas como coloides cuando tienen un tamaño en el intervalo de 1 nm a 500 nm . La definición anterior es inevitablemente imprecisa. Lo que implica que el límite inferior es el aplicado para que una partícula sea mucho mayor que las moléculas del solvente. El límite superior requiere que el movimiento de la partícula no sea dominado por efectos como la sedimentación o convección. Típicamente una partícula coloidal es del orden de 10^3 veces al tamaño de un átomo. Esta diferencia en los tamaños de las partículas tiene algunas consecuencias importantes. Lo anterior se ve reflejado de distintas maneras; mientras que la densidad numérica n (N/V) de un material atómico es del orden de $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, la de una suspensión coloidal típica es del orden de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. La energía potencial de interacción por partícula, es también del mismo orden de magnitud; de lo anterior podemos ver que los cristales y vidrios coloidales son 10^9 veces mas débiles que su contraparte atómica. Además podemos definir el tiempo de relajación estructural τ_R para un fluido como $\tau_R \approx a^2 / D$ (donde D es el coeficiente de auto difusión para una partícula, a el radio de la partícula, τ_R es el tiempo que le toma a una partícula

difundirse una distancia igual a su propio diámetro). Para un material atómico $\tau_R \approx 2 \times 10^{-11} s$ mientras que para un coloide $\tau_R \approx 2 \times 10^{-2} s$. La diferencia es que los sólidos coloidales pueden fácilmente ser fracturados o fundidos, por la acción de una fuerza relativamente débil al ser inducida una deformación por un flujo cortante en una suspensión. Un tiempo de relajación grande significa que al sistema coloidal le puede tomar tiempos macroscópicos (del orden de segundos, minutos, horas, etc.) para cristalizar. Como consecuencia de este tipo de fenómenos las suspensiones coloidales muestran una rica variedad de comportamientos tecnológicamente importantes.

Sistemas dispersos tales como los sistemas coloidales pueden ser descritos por un conjunto de ecuaciones estocásticas en donde los efectos del gran número de moléculas del solvente sobre la partícula coloidal se representan por fuerzas aleatorias y términos de fricción. La complejidad de tales sistemas complica el tratamiento analítico exacto debido a que necesitaríamos resolver una ecuación diferencial para la posición de cada una de las partículas en cada una de las direcciones de movimiento involucradas en la descripción del problema lo que hace un total de $3N$ ecuaciones diferenciales. De este modo si tratamos de describir sistemas del orden del número de Avogadro (10^{23} partículas) la tarea es prácticamente imposible. Más si consideramos sistemas infinitamente diluidos se pueden aplicar algoritmos de simulación por computadora para obtener soluciones numéricas.

Uno de los métodos más sencillos de implementar es el método de dinámica browniana que ha sido base de modelos coloidales durante las últimas tres décadas. Este modelo fue implementado por Ermak y McCammon [5-7] y será el modelo que se considerara para el desarrollo de este trabajo de tesis.

En esta tesis se estudiará la estructura y autodifusión de suspensiones coloidales caracterizadas por diferentes valores de las amplitudes en los parámetros de interacción para diferentes regímenes de concentración en bulto con interacciones hidrodinámicas.

La tesis está estructurada por tres capítulos. En el Capítulo I encontraremos los conceptos básicos que nos permita introducirnos de forma breve y sin mucha

rigurosidad al estudio del movimiento browniano. En el Capítulo II se construyen los elementos básicos necesarios para poder implementar un algoritmo computacional que nos permita hacer los cálculos necesarios para la descripción de las propiedades que nos interesa conocer. En el capítulo III se mostraran los resultados y conclusiones encontrados para los diferentes parámetros que se monitorearon durante la simulación.

El objetivo de este trabajo de tesis es determinar las propiedades estructurales y dinámicas de una suspensión coloidal utilizando simulaciones por computadora. Los conceptos fundamentales a los que se presta atención son la función de distribución radial y el desplazamiento cuadrático medio. Sin pretender ser riguroso en lo que al desarrollo de los conceptos que en los siguientes capítulos se abordan, se buscará sustentar los elementos que se utilizaran para el desarrollo de este trabajo de tesis.

Referencias

1. Einstein, A., *Ann. der Physik*, 1905. **17**: p. 549.
2. Verwey, E.J.W.a.J.T.G.O., *Theory of the Stability of Lyophobic Coloids*. Elsevier, 1948.
3. McMillan, W.G.a.J.E.M., *J. Chem. Phys.*, 1945. **13**: p. 276.
4. Kirkwood, J.G.a.F.P.B., *J. Chem. Phys.*, 1951. **19**: p. 774.
5. Donald L. Ermac, a., J.A. McCammon, *Brownian Dynamics with Hydrodynamic Interactions*. *J. Chem. Phys.*, 1978. **69**(4): p. 1352-1360.
6. Ermak, D.L., *A Computer Simulation of Charged Particles in Solution. I. Technique and Equilibrium Properties*. *J. Chem. Phys.*, 1974. **62**(10): p. 4189-4196.
7. Ermak, D.L., *A Computer Simulation of Charged Particles in Solution. II Technique and Equilibrium Properties*. *J. Chem. Phys.*, 1974. **62**(10): p. 4197-4203.
8. Pusey, P.N., in *Liquids, Freezing and Glass Transition*. Les Houches. Vol. II. 1991: J. P. Hansen, D. Levesque y Zinn-Justin, (North-Holland, Amsterdam). 767-772, 869-871.

Capitulo 1

Conceptos Generales

En este capitulo se establecen los conceptos básicos del movimiento browniano. Se establece un modelo para el potencial efectivo de interacción entre partículas y la forma que pueden incorporarse las interacciones hidrodinámicas en la descripción de las suspensiones coloidales. Se establecen las propiedades estructurales y difusivas mediante la función de distribución radial y el desplazamiento cuadrático medio, los cuales pueden ser calculados mediante un algoritmo de simulación de Dinámica Browniana.

1.1 Movimiento Browniano

Un cuerpo sumergido en agua pesa menos que en el aire, y un cuerpo cuya densidad media es menor a la del fluido en el que esta inmerso puede flotar en el. En este sentido tenemos tres distintos eventos posibles al sumergir un cuerpo en un medio continuo.

La primer posibilidad atiende el hecho de que la densidad media del cuerpo sumergido en el medio continuo sea menor a la del medio ($\rho < \rho_m$, siendo ρ la densidad del cuerpo y ρ_m la densidad del medio). En tal caso el cuerpo es desplazado hacia arriba por el efecto de la fuerza de empuje que ejerce el medio; ejemplos de este comportamiento presentan los globos aerostáticos, los salvavidas, etc.[1].

La segunda posibilidad es que la densidad media del cuerpo sea igual a la del medio en el que se encuentra inmerso; de manera que tanto el cuerpo como el medio permanece en equilibrio, una situación común que ejemplifica el comportamiento descrito anteriormente es el de los submarinos; cuya densidad media es igual a la del agua salada para poder mantenerse suspendido sin precipitarse al fondo.

La tercera posibilidad es que la densidad del cuerpo sea mayor que la del medio que lo rodea, por lo que el cuerpo se precipita desplazando al medio [1]. Este desplazamiento se lleva a cabo hasta que iguala la presión barométrica.

Lo anterior es válido cuando estamos refiriéndonos a cuerpo macroscópico que está bajo el influjo del campo gravitacional.

A manera de introducción a este trabajo de tesis, comenzaremos analizando el comportamiento de una partícula esférica de masa m y volumen V inmersa en un líquido en presencia del campo gravitacional.

El análisis del problema involucra directamente las dimensiones de los objetos lo mismo que considerar al líquido como un medio continuo en virtud de la diferencia de los ordenes de magnitud en proporción y expresar las ecuaciones de movimiento en términos de la fuerza de fricción que actúa sobre la partícula o el hecho considerar al líquido de forma discreta y expresar el comportamiento de la partícula en términos de las colisiones de esta con las moléculas del solvente. Consideraremos que la partícula es macroscópica y que el solvente actúa como un medio continuo. De acuerdo con la física clásica la ecuación del movimiento que describe el comportamiento de una partícula esférica inmersa en el líquido es

$$-F_e - F_s + W_p = m \frac{dv}{dt} \quad (1.1.1)$$

siendo F_e la fuerza de empuje, F_s la fuerza de fricción, W_p el peso de la partícula esférica y $\frac{dv}{dt}$ su aceleración. La ec. (1.1.1) podemos escribirla de manera explícita

$$mg - m_f g - 6\pi\eta a v = m \frac{dv}{dt} \quad (1.1.2)$$

donde m_f es la masa del fluido desplazado por la esfera de radio a , η la viscosidad del solvente. Si dividimos por m , agrupamos términos en g , definimos el coeficiente de Stokes $6\pi\eta a = \gamma$ la ec. (1.1.2) podemos expresarla como:

$$\frac{dv}{dt} = \left(1 - \frac{m_f}{m}\right) g - \frac{\gamma}{m} v \quad (1.1.3)$$

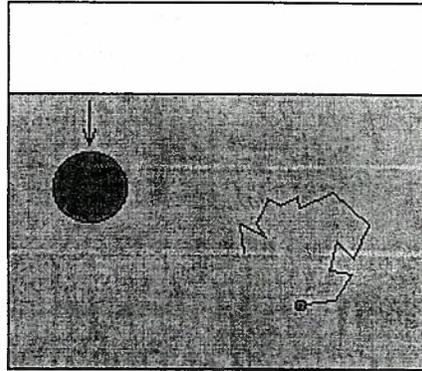


Figura 1.1.- Esquema que muestra el efecto del tamaño de la partícula esférica cuando esta inmersa en un fluido. Podemos ver como la esfera mayor precipita al fondo mientras que la esfera pequeña muestra un movimiento caótico.

La solución de la ec. (1.1.3) con condiciones iniciales $t_0 = 0$ y $v_0 = v(t_0)$ es

$$v(t) = v_0 e^{-\left(\frac{t}{m}\right)} + \frac{\alpha m}{\gamma} \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{m}\right)} \right] \quad (1.1.4)$$

el factor m/γ tiene unidades de tiempo por lo que lo denominaremos tiempo de relajación de la velocidad y lo identificaremos con el símbolo τ , α es una constante definida como $\left(1 - \frac{m_f}{m}\right)g$.

Considerando que la densidad ρ de la partícula esférica es mayor que la densidad ρ_f del fluido se puede expresar la velocidad terminal de la partícula

$$v_r = \frac{2g}{9\eta_0} (\rho - \rho_f) a^2 \quad (1.1.5)$$

donde v_T es la velocidad terminal de la partícula; v_T es el resultado del equilibrio de los términos de la fuerza viscosa de Stokes y el peso de la partícula cuando esta inmersa en el fluido.

Ahora consideraremos el caso de una partícula esférica de dimensiones cada vez más pequeñas inmersa en un fluido a temperatura T donde la temperatura actúa como un acumulador o baño térmico. La partícula experimenta cambios en el comportamiento; manifestados por las irregularidades observadas en su trayectoria. Este comportamiento caótico es ocasionado por un gran número de colisiones con las moléculas del solvente. Considerando que los efectos del campo externo sobre la partícula son muy pequeños y que el número de colisiones es suficientemente grande como para que la partícula no sedimente será necesario introducir un nuevo formalismo que explique el movimiento resultante de las colisiones de las moléculas del solvente y la partícula, a la que llamaremos partícula coloidal.

Al incesante, zigzagueante e irregular movimiento que presentan las partículas coloidales en un solvente se le llama movimiento browniano. Este movimiento fue observado por primera vez por el botánico Robert Brown en 1828; al colocar partículas de polen en agua.

1.2 Suspensiones Coloidales Diluidas

Una suspensión coloidal diluida está formada por una pequeña cantidad de partículas coloidales o brownianas dispersas en un solvente. En este caso podemos considerar que cada partícula coloidal solo interactúa con el solvente y no con otras partículas coloidales debido a que la distancia de separación media entre partículas es muy grande, en relación al diámetro de las mismas, la interacción es muy débil o no existe interacción. Introducir esta condición facilita los cálculos pues se puede modelar el sistema como el de una sola partícula coloidal inmersa en un fluido.

El análisis del problema implica la separación de escalas de tiempo que son consecuencia de la gran masa de las partículas brownianas en comparación con las

moléculas del solvente, lo anterior es esencial para la validez de la descripción de Langevin [3].

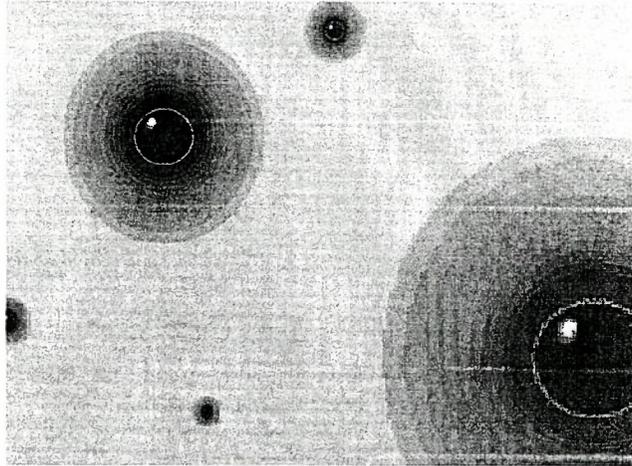


Figura 1.2.- En la figura mostramos una ilustración de una suspensión coloidal diluida de partículas monodispersas. El término diluido se utiliza para señalar que las dimensiones de la partícula son muy pequeñas en comparación con la distancia de separación media entre pares de partículas.

Con base en lo anterior tenemos que una partícula microscópica, presenta un movimiento aleatorio debido al gran número de colisiones que experimenta con las partículas del solvente. Este fenómeno manifiesta claramente las fluctuaciones estadísticas que se presentan en un sistema en equilibrio térmico [2].

La ecuación que describe el movimiento de la macro partícula es

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -\gamma\vec{v}(t) + \vec{f}(t) \quad (1.2.1)$$

La ec. (1.2.1) es la segunda ley de Newton y describe el movimiento de una macro partícula en presencia de una fuerza aleatoria fluctuante $\vec{f}(t)$; donde esta representa las colisiones de las moléculas del solvente con la macro partícula. A esta ecuación se le llama la ecuación de Langevin.

La interacción de la partícula browniana con las moléculas del solvente es separada en dos partes. Como resultado de las colisiones aleatorias de las moléculas del solvente con

la partícula browniana tenemos que la fuerza $\vec{f}(t)$ varía aleatoriamente en un tiempo t (la escala de tiempo de esta fuerza fluctuante es de 10^{-14} s) [3].

Suponemos que $\vec{f}(t)$ varía rápidamente comparada con las variaciones en v y el valor medio de $\vec{f}(t)$ es cero.

$$\langle \vec{f}(t) \rangle = 0 \quad (1.2.2)$$

La segunda suposición es que el valor de la correlación de $\vec{f}(t)$ a distintos tiempos es

$$\langle \vec{f}(t') \vec{f}(t'') \rangle = 2\pi G \delta(t' - t'') \quad (1.2.3)$$

Donde δ es la función delta de Dirac y G es un tensor constante considerado como una medida de la validez de las fuerzas fluctuantes. $\langle \vec{f}(t') \vec{f}(t'') \rangle$, nos muestra que es solo función de $|t' - t''|$ y es distinta de cero cuando $|t' - t''|$ es pequeño [4].

La correlación delta de la fuerza aleatoria está dentro de los límites de descripción de un tiempo de resolución que es grande con respecto a la escala de tiempo del solvente. En la figura 1.3 podemos ver un esquema del comportamiento de la fuerza aleatoria. La segunda suposición implica que en un intervalo Δt suficientemente grande no existe correlación entre $\vec{f}(t)$ y $\vec{f}(t + \Delta t)$; lo mismo que implica muchas fluctuaciones en $\vec{f}(t)$ [2].

La partícula browniana tiene una velocidad $\vec{v} = \vec{p} / m$ (\vec{p} el momento lineal de la partícula y m la masa de la partícula coloidal), \vec{v} está relacionada con una fuerza de fricción producida por el solvente.

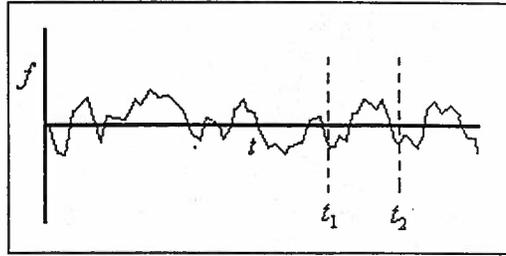


Figura 1.3.- En la figura se ilustra el comportamiento de la fuerza fluctuante f actuando sobre una partícula estacionaria.

Para velocidades no muy grandes la fuerza de fricción es directamente proporcional a la velocidad de la partícula browniana y la constante de proporcionalidad γ es la constante de fricción. De este razonamiento la fuerza de fricción es igual a $-\gamma\vec{v}$ con γ igual a

$$\gamma = 6\pi\eta a \quad (1.2.4)$$

donde η es la viscosidad del solvente y a el radio de la macro partícula. El coeficiente de fricción de la ec. (1.2.4) es conocido como coeficiente de fricción Stokes-Einstein.

La ec. (1.2.1) podemos describirla en términos del momento de la partícula

$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = -\frac{\gamma}{m}\vec{p}(t) + \vec{f}(t) \quad (1.2.5)$$

La coordenada de posición para la partícula browniana esta relacionada con la coordenada de momento por

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m} \quad (1.2.6)$$

En la ec. (1.2.1) las coordenadas de posición y de momento que describen el comportamiento de la partícula browniana, son variables estocásticas, por tanto no tiene sentido preguntarse por una solución determinista de la ec. (1.2.1) ya que solo se pueden obtener los promedios temporales de la fuerza aleatoria \vec{f} . De lo anterior observamos

que el esfuerzo debe ser dirigido al cálculo de la función de densidad de probabilidad condicional para \vec{p} y \vec{r} a un tiempo t .

Integrando la ec. (1.2.5)

$$\vec{p}(t) = \vec{p}(0)e^{\left\{\frac{\gamma}{m}t\right\}} + \int_0^t dt' \vec{f}(t')e^{\left\{\frac{\gamma}{m}(t-t')\right\}} \quad (1.2.7)$$

de aquí que la correlación de momentos tomando el limite cuando $t \rightarrow \infty$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \frac{p^2(t)}{2m} \right\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^{\left\{-\frac{2\gamma}{m}t\right\}}}{2m} \int_0^t \int_0^t e^{\frac{\gamma}{m}(t'+t'')} \langle \vec{f}(t') \vec{f}(t'') \rangle dt' dt'' \quad (1.2.8)$$

utilizando la suposición de la ec. (1.2.3) escribimos la ec. (1.2.8) en la forma

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \frac{p^2(t)}{2m} \right\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\pi G}{m} e^{\left\{-\frac{2\gamma}{m}t\right\}} \int_0^t \int_0^t e^{\frac{\gamma}{m}(t'+t'')} \delta(t' - t'') dt' dt'' \quad (1.2.9)$$

evaluando la función delta de Dirac e integrando en t'' obtenemos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \frac{p^2(t)}{2m} \right\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\pi G}{m} \left(\frac{m}{2\gamma} \right) \left(1 - e^{\left\{-\frac{2\gamma}{m}t\right\}} \right) \quad (1.2.10)$$

De donde si tratamos al sistema de partículas brownianas como a un gas de partículas, la energía cinética de una partícula se puede obtener aplicando el teorema de equipartición de la energía

$$\frac{\pi G}{m} \left(\frac{m}{2\gamma} \right) = \frac{k_B T}{2} \hat{I} \quad (1.2.11)$$

donde \hat{I} es el tensor unitario. Despejando G obtenemos

$$G = \frac{\gamma k_B T}{\pi} \hat{I} \quad (1.2.12)$$

que al sustituir en la ec. (1.2.3) obtenemos

$$\langle \vec{f}(t') \vec{f}(t'') \rangle = 2\gamma k_B T \hat{I} \delta(t' - t'') \quad (1.2.13)$$

Integrando (1.2.7) obtenemos el desplazamiento

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(0) + \frac{\vec{p}(0)}{\gamma} \left[1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t} \right] + \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' \vec{f}(t') \left[1 - e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} \right] \quad (1.2.14)$$

De las condiciones iniciales del problema obtenemos de nueva cuenta; como para el caso del momento; el valor de la posición a $t = 0$ es $\vec{r}(0)$.

La ecuación de Langevin es una ecuación válida en la escala de tiempos mucho mayores que la escala de tiempos del solvente. La escala de tiempos en que toman sentido los promedios de la fuerza aleatoria, es mucho mayor que la escala de tiempos del solvente. A la escala de tiempos en las que es válida esta descripción se le reconoce como la escala de Fokker-Planck, la cual denotaremos como τ_{FP} .

Considerando la dependencia total de $\langle \vec{p}(t) \vec{p}(t) \rangle$ respecto a t ; logrando su equilibrio para tiempos $t \gg m/\gamma$; promediando, sabiendo que el segundo término del promedio es cero debido a que el promedio del producto es igual al producto de los promedios y aplicando la condición de que el promedio de \vec{f} es cero

$$\langle v(0) f'(t) \rangle = \langle v(0) \rangle \langle f'(t) \rangle = 0$$

podemos escribir $\langle \vec{p}(t) \vec{p}(t) \rangle$ como

$$\langle \vec{p}(t) \vec{p}(t) \rangle = m k_B T \hat{I} \left[1 - e^{-\frac{2\gamma}{m}t} \right] + \vec{p}(0) \vec{p}(0) e^{-\frac{2\gamma}{m}t} \quad (1.2.15)$$

Para tiempos $t \ll m/\gamma$ podemos ver que solo permanece el término

$$\langle \vec{p}(t) \vec{p}(t) \rangle = \vec{p}(0) \vec{p}(0) \quad (1.2.16)$$

De este término podemos apreciar que en el régimen de tiempos cortos la partícula preserva su momento inicial; es decir; no existe modificación en la velocidad de las partículas brownianas debidas a las colisiones con las moléculas del solvente. Lo que implica que estamos describiendo el sistema en el régimen balístico.

Para tiempos $t \gg m/\gamma$ tenemos que

$$\langle \vec{p}(t) \vec{p}(t) \rangle = mk_b T \hat{I} \quad (1.2.17)$$

Calculamos ahora la posición promedio de una partícula inmersa en un fluido que no esta sujeta campos externos. La ecuación que describe su comportamiento, en términos de las leyes de newton es

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\gamma \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (1.2.18)$$

la misma que tiene como solución

$$\vec{r} = r(0) + \frac{p(0)}{\gamma} \left(1 - e^{-\left\{ \frac{\gamma}{m} t \right\}} \right) \quad (1.2.19)$$

reconocemos la ecuación anterior como los dos primeros términos de la ecuación ec. (1.2.14) de modo que la podemos rescribir como

$$\Delta r = \vec{r}(t) - \vec{r} = \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' \vec{f}(t') \left[1 - e^{-\left\{ \frac{\gamma}{m} (t-t') \right\}} \right] \quad (1.2.20)$$

sabemos que podemos expresar el promedio de la diferencia al cuadrado de los desplazamientos como

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \langle (\vec{r}(t) - \vec{r})^2 \rangle = \langle r^2(t) - 2\vec{r}\vec{r} + \vec{r}^2 \rangle = \langle r^2(t) \rangle + \langle \vec{r}^2 - 2\vec{r}^2 \rangle = \langle r^2(t) \rangle - \langle \vec{r} \rangle^2$$

de donde obtenemos una expresión para el desplazamiento cuadrático medio

$$\begin{aligned} \langle \Delta r^2 \rangle &= \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t \int_0^t dt'' dt' \langle \tilde{f}(t') \tilde{f}(t'') \rangle \left[1 - e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} \right] \left[1 - e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')} \right] \\ &= \frac{2k_B T}{\gamma} \hat{I} \int_0^t \int_0^t dt' dt'' \left[1 - e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')} \right] \left[1 - e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t'')} \right] \delta(t' - t'') \end{aligned} \quad (1.2.21)$$

aplicando la definición de la delta de Dirac

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) = f(x_0)$$

e integrando obtenemos

$$\begin{aligned} \langle \Delta r^2 \rangle &= 2D_0 \hat{I} \left\{ t - 2 \frac{m}{\gamma} \left[1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t} \right] + \frac{m}{2\gamma} \left[1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t} \right] \right\} \\ &= 2D_0 \hat{I} \left\{ t - \frac{5m}{2\gamma} \left[1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t} \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.2.22)$$

donde $D_0 = k_B T / 6\pi\eta a$ es el coeficiente de difusión de la partícula libre; tomando el caso donde $t \gg m/\gamma$

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 2D_0 \hat{I} t \quad (1.2.23)$$

Como conocemos el valor de la integral de la fuerza fluctuante podemos rescribir Δr^2 de la forma

$$\langle (\tilde{r}(t) - \tilde{r}(0))^2 \rangle = \frac{\bar{p}(0)\bar{p}(0)}{\gamma^2} \left[e^{\frac{\gamma}{m}t} - 1 \right]^2 + \hat{I} \frac{2m}{k_B T \gamma^2} \left(\frac{\gamma}{m} t - \frac{1}{2} \left[e^{\frac{2\gamma}{m}t} - 1 \right] - 2 \left[1 - e^{\frac{\gamma}{m}t} \right] \right) \quad (1.2.24)$$

Para tiempos $t \ll m/\gamma$ el segundo termino del lado derecho de la ec. (1.2.24) decae mas rápidamente que el primero, expresando la exponencial como una serie de potencias, a primer orden en t y elevando al cuadrado, tenemos que el desplazamiento cuadrático medio varia como t^2 (ver figura 1.4). Lo anterior nos manifiesta el movimiento balístico de las partículas coloidales.

$$\langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0))^2 \rangle = \frac{\vec{P}(0)\vec{P}(0)}{m^2} t^2 = \vec{v}(0)\vec{v}(0)t^2 \quad (1.2.25)$$

Para escalas de tiempo $t \gg m/\gamma$, la magnitud del momento ha llegado al equilibrio con el solvente, y los cambios en las coordenadas de posición, en promedio, son proporcionales a \sqrt{t} (ec. (1.2.23)). A esta escala se le conoce comúnmente con el nombre de escala de tiempo browniana, difusiva, o escala temporal de Smoluchowski, la cual puede ser denotada por τ_D . Con lo anterior podemos definir las escalas temporales. En la figura 1.4 podemos ver un esquema de la separación de tiempos que caracteriza el comportamiento de una partícula coloidal inmersa en un solvente continuo.

$$10^{-14} \text{ s} = \tau_{\text{solvente}} \ll \tau_{FP} \ll m/\gamma \ll \tau_D$$

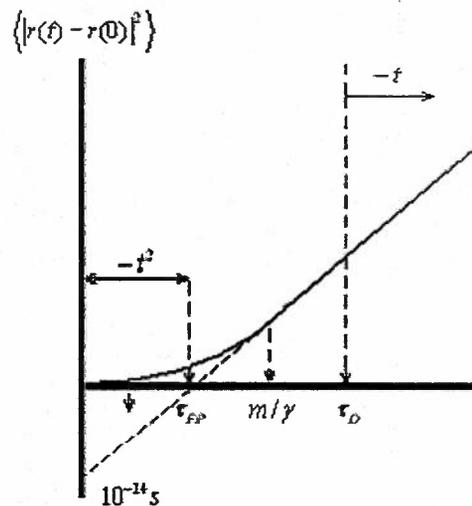


Figura 1.4.- El desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo

Partículas brownianas que no interactúan son descritas dentro de la escala de tiempo difusiva. [3]

De la grafica anterior podemos hacer las siguientes observaciones

- 1) Para $t \ll m/\gamma$ la partícula presenta un comportamiento balístico.
- 2) Para $t \gg m/\gamma$ la partícula manifiesta un comportamiento lineal con pendiente

D_0

De 2) se desprenden los siguientes resultados importantes para la teoría de movimiento browniano:

- a) Entre mayor es el coeficiente de difusión, la partícula tiene mayor movilidad, su desplazamiento cuadrático medio es mayor.
- b) Entre mayor sea la temperatura de la suspensión, mayor difusión.
- c) Entre menor sea su tamaño, mayor difusión
- d) Si el solvente es muy viscoso, menor será la difusión de la partícula

En la siguiente sección se consideran efectos inducidos por el aumento de la concentración de partículas en la suspensión coloidal. En las suspensiones coloidales, el movimiento de diferentes partículas es acoplado no solo a través de interacciones directas si no también a través de correlaciones entre las perturbaciones térmicamente inducidas a diferentes partes del medio de la suspensión coloidal. Otro tipo de interacciones tienen efectos relevantes sobre la dinámica de las partículas a fracciones de volumen alrededor de $\sim 10\%$. La interacción hidrodinámica y la interacción directa se empiezan a hacer evidentes cuando la distancias de separación entre partículas disminuye considerablemente; lo que provoca la aparición de una nueva escala temporal que describe las interacciones hidrodinámicas, caracterizadas por τ_H esta nueva escala esta relacionada al tiempo que le toma a una onda (producida por el movimiento de una partícula) propagarse entre dos partículas. τ_H es del mismo orden de magnitud que el tiempo de relajación browniano τ_D ; por lo que podemos asumir que $\tau_H \approx \tau_D$ de donde concluimos que las interacciones hidrodinámicas actúan instantáneamente sobre escalas de tiempo $t \gg \tau_D$ [5].

En lo sucesivo se analizaran los distintos tipos de interacciones que pueden surgir como efecto del aumento de la concentración en suspensiones coloidales además de como cambian las expresión que modelan el comportamiento de partículas coloidales y cuales son las consecuencias de las interacciones hidrodinámicas e interacción directa.

1.3 Interacciones Hidrodinámicas

En suspensiones diluidas, el movimiento de las partículas esta acoplado no solo a través de interacciones directas (expresadas por el potencial de interacción efectiva $U[r(t)]$) sino también a través de correlaciones entre las perturbaciones térmicamente inducidas a diferentes partes de la suspensión.

Las interacciones hidrodinámicas pueden ser expresadas teniendo efectos significativos en sistemas en los que se presentan fracciones de volumen del orden de 0.01. Una estimación para el tiempo de interacción de las interacciones hidrodinámicas (τ_H) puede hacerse de la forma [5]

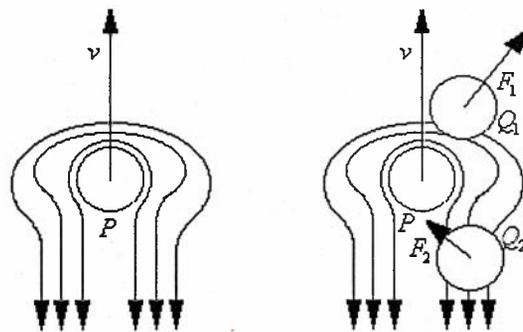
$$\tau_H \approx (\rho_N^{-1/3})^2 \frac{\rho_f}{\eta_0} \quad (1.3.1)$$

donde ρ_N es la densidad numérica de partículas. En suspensiones moderadamente concentradas, la separación media entre partículas $\rho_N^{-1/3}$ es del mismo orden de magnitud que el radio de las partículas brownianas y τ_H es similar en magnitud al tiempo de relajación browniano τ_B . Así en lo que sigue, podemos suponer que $\tau_H \approx \tau_D$, de este modo se asegura que las interacciones hidrodinámicas actúan instantáneamente en escalas de tiempo $t \gg \tau_D$ [5].

Los efectos del fluido sobre las partículas se ven representados por la fuerza de fricción y aleatoria, sin embargo es necesario incluir un efecto producido por la presencia del solvente. El efecto al que nos referimos es el de las interacciones hidrodinámicas, el mismo que trataremos de describir mediante la siguiente analogía.

Es conocido que las ondas acústicas no solo se propagan en el aire, sino también en sólidos y líquidos. Estas ondas necesitan un medio para propagar la excitación mecánica. Basándonos en esta idea haremos una analogía de estas con las interacciones hidrodinámicas. Una onda acústica se propaga en un líquido; suponemos que colocamos dos membranas opuestas una a la otra en agua con una separación finita entre ellas. La primera membrana oscila. Si la viscosidad del solvente es cero, la segunda membrana

puede no sentir las oscilaciones por que el agua entre las membranas pudo compensar las fluctuaciones de volumen. Pero debido a que la viscosidad de la membrana es finita, el agua no puede compensar completamente las oscilaciones de la primera membrana. Así la otra membrana puede percibir las ondas acústicas. Efectos similares para la propagación de ondas acústicas descritos arriba también ocurren en suspensiones coloidales. Así cada partícula que se mueve a través del líquido produce una onda que se propaga a las otras partículas. El resultado es una compleja interacción hidrodinámica de muchos cuerpos que actúan acoplándose a las fuerzas antes mencionadas (interacción directa, fuerzas de fricción y fuerza aleatoria). La diferencia entre la fuerza de fricción de Stokes y la interacción hidrodinámica de muchos cuerpos puede verse en la figura 1.5. Ambos efectos originados por la viscosidad finita del medio incompresible. Para una sola partícula la fuerza de fricción es causada por el flujo alrededor de la partícula en movimiento. Si una partícula es colocada en la vecindad de la primera, experimenta una fuerza debida al flujo provocado por la primera. De hecho las interacciones hidrodinámicas son simétricas respecto a la partícula de referencia. La partícula Q_1 y Q_2 no solo reaccionan al flujo alrededor de la partícula P , sino que también influyen el movimiento de la partícula P . La solución al problema de tres cuerpos no existe de manera exacta; por tal motivo los sistemas de muchos cuerpos que interactúan hidrodinámicamente serán considerados como una suma de subsistemas de dos partículas, similar a la aditividad por pares usada para el cálculo de potenciales de interacción.



a) Fuerza de fricción de Stokes b) Interacciones Hidrodinámicas

Figura 1.5.-a) Fuerza de fricción de Stokes. b) Interacciones hidrodinámica de muchos cuerpos. La partícula P con velocidad v produce un flujo. Otras partículas, Q_1 y Q_2 , que son colocadas en el flujo, experimentan una fuerza F_1 y F_2 respectivamente.

Una de las soluciones más importantes de la ecuación de Stokes es la que describe el flujo debido a una fuerza aplicada F sobre la superficie de la esfera.

Oseen (1927) [6] empleó funciones de Green para obtener la solución de la fuerza puntual. Ladyzhenskaya propuso utilizar transformadas de Fourier para derivar una ruta alternativa [7].

Para determinar los campos inducidos de velocidad y de presión en un fluido se utilizó la función delta de Dirac $\delta(\vec{r})$ para representar la fuerza en el origen. De este modo la ecuación de Stokes para un fluido incompresible pueden ser escritas de la siguiente manera [8].

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \qquad \nabla p = \eta \nabla^2 \vec{v} + \delta(\vec{r}) f \qquad (1.3.2)$$

La primera ecuación derivada de la ley de conservación de masa implica la no compresibilidad del fluido, la segunda describe el campo de velocidades del fluido alrededor de una partícula puntual [8]. Para resolver (1.3.2) se tienen que conocer algunas relaciones especiales entre la función delta de Dirac y la transformada de Fourier. La función $h(\vec{r})$ y su transformada de Fourier $\tilde{h}(\vec{q})$ están relacionadas por [9]

$$\tilde{h}(\vec{q}) = \int h(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \qquad (1.3.3)$$

y su transformada inversa como

$$h(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{h}(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{q} \qquad (1.3.4)$$

Donde \vec{r} es vector de posición en el espacio real y \vec{q} es el vector transformado en el espacio de Fourier.

Integrado sobre todo el espacio. De estas relaciones y de las propiedades de $\delta(\vec{r})$ se puede mostrar que [10]

$$\delta(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{q} \qquad (1.3.5)$$

Considerando las relaciones

$$\frac{1}{4\pi r} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{1}{q^2} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} \quad \frac{r}{8\pi} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{1}{q^4} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} \quad (1.3.6)$$

Donde $q^2 = \vec{q}\cdot\vec{q}$, $r^2 = \vec{r}\cdot\vec{r}$ y $r = |\vec{r}|$. Tomando la transformada de Fourier de las ec.(1.3.2) [8] obtenemos[11]

$$\vec{q}\cdot\vec{\tilde{v}} = 0 \quad i\vec{q}\vec{\tilde{p}} - \eta q^2 \vec{\tilde{v}} = -f \quad (1.3.7)$$

Resolviendo separadamente para $\vec{\tilde{v}}$ y $\vec{\tilde{p}}$ tenemos que

$$\vec{\tilde{v}} = \frac{1}{\eta q^2} \left(f - \frac{(\vec{q}\cdot\vec{f})\vec{q}}{q^2} \right) \quad \vec{\tilde{p}} = i \frac{\vec{q}\cdot\vec{f}}{q^2} \quad (1.3.8)$$

Encontramos la transformada inversa utilizamos la ec.(1.3.6) para obtener [12]

$$\vec{f}\cdot\nabla \frac{1}{4\pi r} = -\frac{i}{(2\pi)^3} \int \frac{\vec{f}\cdot\vec{q}}{q^2} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} \quad (1.3.9)$$

y

$$\vec{f}\cdot\nabla\nabla \frac{r}{8\pi} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\vec{f}\cdot\vec{q}\vec{q}}{q^2} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q}$$

Así de las ec.(1.3.6) y (1.3.7) se encuentra que

$$\vec{v}(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi\eta\vec{r}} \left(\hat{I} + \frac{\vec{r}\vec{r}}{r^2} \right) \cdot \vec{f} \quad p(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi r^3} \vec{r}\cdot\vec{f} \quad (1.3.10)$$

Donde \hat{I} es el tensor unitario. El termino en $\vec{v}(\vec{r})$ que multiplica a \vec{f} es el tensor de Oseen al que denotaremos como D_{ij} [8].

Relaciones más generales obtenidas por Felderhof [13] expresan que las interacciones hidrodinámicas mediadas por el solvente están dadas en términos de un tensor de difusión de la forma

$$D_{ij}(r_i, r_j) = D_0 \left[\hat{I} - \frac{15 a^4}{4} \frac{\vec{r}_i \vec{r}_j}{r_{ij}^4} - \frac{1}{16} \frac{a^6}{r_{ij}^6} \left[17 \hat{I} - 105 \frac{\vec{r}_i \vec{r}_j}{r_{ij}^2} \right] + \dots \right], i = j \quad (1.3.11)$$

i, j para la misma partícula y

$$D_{ij}(r_i, r_j) = D_0 \left[\frac{3 a}{4 r_{ij}} \left[\hat{I} + \frac{\vec{r}_i \vec{r}_j}{r_{ij}^2} \right] + \frac{1}{2} \frac{a^3}{r_{ij}^3} \left[\hat{I} - 3 \frac{\vec{r}_i \vec{r}_j}{r_{ij}^2} \right] + \frac{75 a^7}{4 r_{ij}^7} \frac{\vec{r}_i \vec{r}_j}{r_{ij}^2} + \dots \right], i \neq j \quad (1.3.12)$$

i, j para partículas diferentes.

Donde D_0 es el coeficiente de difusión de la partícula libre, r_{ij} es el vector que une el centro de la partícula i con la partícula j ($r_{ij} = |r_i - r_j|$). Para distancias suficientemente grandes las dos series anteriores convergen rápidamente. Sin embargo para separaciones de partículas del orden de $r_{ij} \approx 2a$, la serie converge lentamente. El primer término en la ec.(1.3.12) puede reconocerse como la contribución de Oseen que describe las interacciones hidrodinámicas entre partículas puntuales. [6]

$$D_{ij} = \frac{kT}{6\pi\eta a} \delta_{ij}; i, j \text{ sobre la misma partícula} \quad (1.3.13)$$

$$D_{ij} = \frac{kT}{8\pi\eta r_{ij}} \left(\hat{I} + \frac{\vec{r}_i \vec{r}_j}{r_{ij}^2} \right); i, j \text{ partículas diferentes.}$$

δ_{ij} es la delta de Kronecker. Un ejemplo en el que se pueden considerar términos a primer orden es para el caso de soluciones poliméricas, donde la fracción de volumen efectiva de las cuentas que componen el volumen de una cadena de polímero es considerablemente pequeño respecto del volumen ocupado por la cadena completa, en este caso puede considerarse como una buena aproximación tomar solamente $D_{ii} = D_0$ y D_{ij} como el tensor de Oseen [14]

A concentraciones mayores empiezan a hacerse presentes contribuciones que involucran términos de alto orden para tamaños de partículas distinto de cero. Una segunda aproximación donde se considera el tamaño de las partículas es dada por el tensor de Rotne-Prager[15]. El tensor de Rotne-Prager es dado por

$$D_{ij} = \frac{kT}{6\pi\eta a} \delta_{ij}; i, j \text{ la misma partícula} \quad (1.3.14)$$

$$D_{ij} = \frac{kT}{8\pi\eta r_{ij}} \left[\left(\hat{I} + \frac{\vec{r}_{ij}\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) + \frac{2a^2}{r_{ij}^2} \left(\frac{1}{3}\hat{I} - \frac{\vec{r}_{ij}\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \right]; i, j \text{ partículas diferentes}$$

Donde el segundo termino toma en cuanto el tamaño de la partícula

A medida que vamos aumentando cada vez más la concentración aumenta la probabilidad de encontrar clusters ternarios, cuaternarios, etc. [5]. Lo anterior implica que la probabilidad de encontrar clusters ternarios o cuaternarios no es despreciable respecto de considerar solo interacciones entre pares de partículas por lo que se deben de incluir contribuciones de tres, o cuatro partículas en el tensor de fricción hidrodinámica [5].

Como ya se ha visto en las secciones anteriores el hecho de que existan interacciones entre muchos cuerpos produce efectos en las propiedades dinámicas del sistema. En lo siguiente veremos como cambian las expresiones que modelan el comportamiento de partículas coloidales y cuales son los efectos de las interacciones hidrodinámicas e interacción directa como efecto del aumento de la concentración y de los parámetros del potencial efectivo modelo.

1.4 Suspensión Coloidal Concentrada

En la sección anterior se obtuvieron las propiedades de sistemas coloidales en los que la distancia de separación entre partículas era suficientemente grande como para tratarlos como un gas de partículas coloidales, lo mismo que nos facilitaba el estudio al reducir el problema de N partículas al de una sola partícula inmersa en un solvente

continuo e incompresible. En esta sección se mostrara como formalizar la descripción para sistemas coloidales que presentan concentraciones mas elevadas.

Considerando que el sistema consiste de N partículas coloidales inmersas en un líquido, es necesario hacer una descripción del sistema en términos de las leyes de Newton. La descripción del movimiento de las partículas en el fluido y los efectos del fluido sobre las partículas se ven representados por las fuerzas de fricción y la fuerza aleatoria respectivamente. Además también debemos introducir; el termino de interacción efectiva entre partículas; en la ecuación que describe el comportamiento de

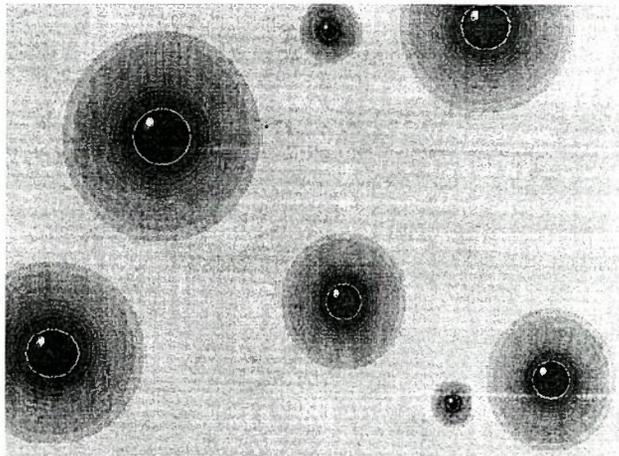


Figura 1.6- Suspensión coloidal concentrada. Podemos ver que por efecto de reducción de la separación media entre partículas aparecen términos adicionales en la expresión de la fuerza, relacionados con las interacciones hidrodinámicas y directas.

una partícula coloidal en presencia de otras partículas coloidales inmersas en un fluido. Tenemos que la expresión de las ecuaciones de Newton toma la forma

$$m_i \dot{v}_i = \sum_j \zeta_{ij} v_j + F_i + \sum_j \alpha_{ij} f_j \quad (1.4.1)$$

El índice $i = 1, 2, 3, \dots, N$ y $j = 1, 2, 3, \dots, 3N$. La expresión anterior es igual al cambio de momento $\dot{p}_i = m_i \dot{v}_i$ de la fuerza que actúa sobre la i -ésima partícula browniana. La fuerza sobre la i -ésima partícula esta compuesta por tres términos. El primero $\sum_j \zeta_{ij} v_j$ representa una fuerza de fricción hidrodinámica ejercida sobre la i -ésima partícula. ζ_{ij}

es el tensor de fricción hidrodinámica y está relacionado con el tensor de difusión

$D_{ij} = D_{ji}$ por

$$\sum_j \zeta_{ij} D_{ji} = \sum_j D_{ij} \zeta_{ji} = kT \delta_{ii} \quad (1.4.2)$$

El tensor de difusión es simétrico de segundo orden y solo depende de la posición instantánea de las partículas y de su geometría

El segundo término F_i , es la fuerza sistemática sobre la partícula i debida a la fuerza interparticular efectiva y es derivada de un potencial de interacción efectivo. De acuerdo con lo anterior podemos expresar F_i de la siguiente manera

$$F_i = -\vec{\nabla} \beta U [r(t)] \quad (1.4.3)$$

con $\beta = 1/k_B T$. Hay que notar que en presencia de potenciales externos U^{ext} podemos reemplazar U por el potencial total $U + U^{ext}$. Como ejemplo de tipos de potenciales de interacción tenemos el potencial de interacción de Van del Waals, esfera dura, Yukawa, gravitacional, eléctrico, magnético, etc.

El tercer término $\sum_j \alpha_{ij} f_j$ representa la fuerza estocástica ejercida sobre la i -ésima partícula por el fluido circundante, los coeficientes α_{ij} están relacionados con el tensor de fricción hidrodinámica de la forma [16].

$$\zeta_{ij} = \frac{1}{kT} \sum_l \alpha_{il} \alpha_{jl} \quad (1.4.4)$$

Las fuerzas estocásticas f_i tienen como propiedades que su promedio en el tiempo adopta la forma

$$\langle f_i \rangle = 0 \quad (1.4.5)$$

y la correlación está dada como [16]

$$\langle f_i(t)f_j(t') \rangle = 2k_B T D_{ij}(r) \delta(t-t') \quad (1.4.6)$$

Resolviendo la ec. (1.4.1) obtendremos una expresión para los desplazamientos de la particular browniana. De modo que es necesario asumir que la escala de tiempos de relajación del momento y la relajación de la posición de la partícula browniana presenta varios órdenes de magnitud de diferencia. Lo que nos permite utilizar intervalos del orden del tiempo de relajación de momentos. Primeramente expresamos la ec. (1.4.1) en forma ligeramente diferente utilizando la ec.(1.4.2).

Multiplicamos la ec.(1.4.1) por $D_{ii}/k_B T$ sumando sobre las i y cambiando índices mudos obtenemos

$$\sum_j \tau_{ij} \dot{v}_j = -v_i + \frac{1}{k_B T} \sum_j D_{ij} F_j + \sum_j \sigma_{ij} f_j \quad (1.4.7)$$

donde $\tau_{ij} = \frac{D_{ij} m_j}{k_B T}$, $\sigma_{ij} = \frac{1}{k_B T} \sum_l D_{il} \alpha_{lj}$ y $D_{ij} = \sum_l \sigma_{il} \sigma_{jl}$.

Expandiendo τ_{ij} en serie de Taylor alrededor de la posición inicial de las partículas tenemos que

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}^0 + \sum_l \frac{\partial \tau_{ij}^0}{\partial r_l} \Delta r_l + \dots \quad (1.4.8)$$

en donde el superíndice 0 indica que esta siendo evaluado en $t = 0$.

Para calcular la media y covarianza de los desplazamientos es necesario quedarnos con términos de primer orden en Δt y de orden cero en D_{ij} , σ_{ij} y F_j . Sustituyendo la ec.(1.4.8) en ec.(1.4.7) separando términos que involucran a v_i y \dot{v}_i y reteniendo solamente términos a primer orden en D_{ij} , σ_{ij} y F_j podemos escribir

$$\tau_{ii}^0 \dot{v}_i + v_i + \sum_{j \neq i} \tau_{ij}^0 \dot{v}_j + \sum_j \sum_l \frac{\partial \tau_{ij}^0}{\partial r_l} \Delta r_l \dot{v}_j = \frac{1}{k_B T} \sum_j D_{ij}^0 F_j^0 + \sum_j \sigma_{ij}^0 f_j \quad (1.4.9)$$

agrupando términos en v_i y \dot{v}_i , agrupando términos de las sumas en j , multiplicando por $\frac{1}{\tau_{ii}^0}$ obtenemos la expresión

$$\dot{v}_i + \frac{v_i}{\tau_{ii}^0} = \frac{1}{\tau_{ii}^0} \left(-\sum_{j \neq i} \tau_{ij}^0 \dot{v}_j + \sum_j \left(-\sum_l \frac{\partial \tau_{ij}^0}{\partial r_l} \Delta r_l \dot{v}_j + \frac{1}{k_B T} D_{ij}^0 F_j^0 + \sigma_{ij}^0 f_j \right) \right) \quad (1.4.10)$$

definimos la función

$$B(t) = \frac{1}{\tau_{ii}^0} \left(-\sum_{j \neq i} \tau_{ij}^0 \dot{v}_j + \sum_j \left(-\sum_l \frac{\partial \tau_{ij}^0}{\partial r_l} \Delta r_l \dot{v}_j + \frac{1}{k_B T} D_{ij}^0 F_j^0 + \sigma_{ij}^0 f_j \right) \right) \quad (1.4.11)$$

aplicamos transformaciones de Laplace para expresar la ec.(1.4.10) en la forma

$$\int_0^{\infty} e^{-zt} \dot{v}_i dt + \frac{1}{\tau_{ii}^0} \int_0^{\infty} e^{-zt} v_i dt = \int_0^{\infty} e^{-zt} B(t) dt \quad (1.4.12)$$

aplicando las propiedades de la transformada de Laplace y agrupando términos en $v_i(z)$ obtenemos

$$v_i(z) = \left(1 / \left(z + \frac{1}{\tau_{ii}^0} \right) \right) (v_0 + B(z)) \quad (1.4.13)$$

aplicamos la transformada inversa obtenemos $v_i(t)$

$$v_i(t) = v_0 e^{-\frac{t}{\tau_{ii}^0}} + \int_0^t e^{-\frac{(t-s)}{\tau_{ii}^0}} B(s) ds \quad (1.4.14)$$

aplicamos de nuevo transformada de Laplace para obtener $r_i(z)$

$$r_i(z) = r_0 h(z) + p(z) (v_0 + B(z)) \quad (1.4.15)$$

donde

$$h(z) = \frac{1}{z} \quad p(z) = 1/z \left(z + \frac{1}{\tau_{ii}^0} \right)$$

expresamos el factor $\frac{1}{z \left(z + \frac{1}{\tau_{ii}^0} \right)}$ como $\tau_{ii}^0 \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{z + \frac{1}{\tau_{ii}^0}} \right)$

aplicando transformación inversa de Laplace obtenemos la posición

$$r_i(t) = r_0 + \tau_{ii}^0 v_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{ii}^0}} \right) + \int_0^t \left(1 - e^{-\frac{-(t-s)}{\tau_{ii}^0}} \right) \left(-\sum_{j \neq i} \tau_{ij}^0 \dot{v}_j + \sum_j \left(-\sum_l \frac{\partial \tau_{ij}^0}{\partial r_l} \Delta r_l \dot{v}_j + \frac{1}{k_B T} D_{ij}^0 F_j^0 + \sigma_{ij}^0 f_j \right) \right) ds \quad (1.4.16)$$

esta ecuación puede simplificarse restringiendo el tiempo de paso t a tiempos tales que $t \gg \tau_{ii}^0 \equiv D_{ii} m_i / k_B T$. En este régimen de tiempo los terminos en el paréntesis y la exponencial tienden respectivamente a

$$e^{-\frac{t}{\tau_{ii}^0}} \approx 0 \quad 1 - e^{-\frac{-(t-s)}{\tau_{ii}^0}} \approx 1$$

en el intervalo $0 \leq s \leq t$. Cuando $s = t$ el termino es 0, nótese que v es del orden de $(k_B T / m)^{1/2}$ y Δr es del orden de $(Dt)^{1/2}$, además del hecho de que $\tau^0 v \sim (m / k_B T)^{1/2} D \ll (Dt)^{1/2} \sim \Delta r$. De acuerdo con los argumentos presentados anteriormente podemos escribir la ec.(1.4.16) en la forma

$$\Delta r_i(t) = \sum_j \left(-\sum_l \frac{\partial \tau_{ij}^0}{\partial r_l} \int_0^t \Delta r_l \dot{v}_j ds + \frac{1}{k_B T} D_{ij}^0 F_j^0 t \right) + \sum_j \sigma_{ij}^0 \int_0^t ds \left(1 - e^{-\frac{-(t-s)}{\tau_{ii}^0}} \right) f_j ds \quad (1.4.17)$$

el coeficiente de la exponencial ha sido retenido en la fuerza aleatoria por que el valor de $s = t$ es importante al obtener los promedios de este término.

Obteniendo la derivada de $\frac{d}{dt}(\Delta r_i v_j) = \Delta r_i \frac{d}{dt} v_j + v_i v_j$ reconocemos el termino de la primer integral en (1.4.17) la misma que podemos aproximar utilizando la condición $t \gg \tau_{ii}^0$ como

$$\int_0^t ds \Delta r_i \frac{d}{dt} v_j \approx \Delta r_i v_j - \int_0^t ds v_i v_j \approx \Delta r_i v_j - \frac{k_B T}{m_i} t \delta_{ij} \quad (1.4.18)$$

utilizando de nuevo la condición $t \gg \tau_{ii}^0$ el término $\Delta r_i v_j$ se aproxima como cero ya que $\Delta r v \approx [(k_B T D / m) t]^{1/2} \ll (k_B T / m) t$. Utilizando estas aproximaciones podemos describir la ec.(1.4.17) de la forma

$$\Delta r_i = \sum_j \frac{\partial D_{ij}}{\partial r_j} t + \sum_j \frac{D_{ij} F_j}{k_B T} t + \sum_j \int_0^t ds \left(1 - e^{-\frac{(t-s)}{\tau_{ii}^0}} \right) \sigma_{ij}^0 f_j(s) \quad (1.4.19)$$

De la ec.(1.4.19) puede ser calculado el desplazamiento medio

$$\langle \Delta r_i \rangle = \sum_j \left(\frac{\partial D_{ij}^0}{\partial r_j} + \frac{D_{ij}^0}{kT} F_j \right) t \quad (1.4.20)$$

y el desplazamiento cuadrático medio[16]

$$\langle \Delta r_i \Delta r_j \rangle = 2 \sum_1^i \int_0^t ds \left(1 - e^{-\frac{(t-s)}{\tau_{ii}^0}} \right) \times \left(1 - e^{-\frac{(t-s)}{\tau_{jj}^0}} \right) \sigma_{i1}^0 \sigma_{j1}^0 \approx 2 D_{ij}^0 t \quad (1.4.21)$$

La interacción entre partículas da origen (como se había mencionado al final de la sección anterior) a una nueva escala de tiempos. La misma que se manifiesta en la grafica del desplazamiento cuadrático medio como un cambio en la pendiente. En la figura 1.7 vemos los efectos de considerar interacciones directas y hidrodinámicas entre partículas coloidales.

$$10^{-14} s = \tau_{solvente} \ll \tau_{FP} \ll M / \gamma \ll \tau_D \sim \tau_H$$

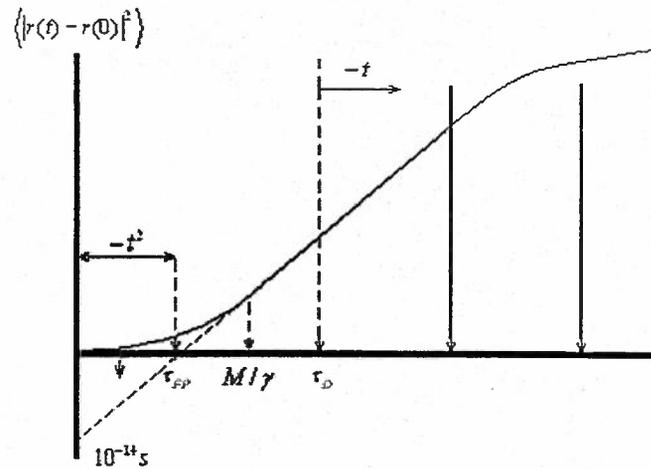


Figura 1.7.- El desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para un sistema de partículas coloidales interactuantes.

El hecho de que aparezca un segundo comportamiento lineal asociado a una pendiente D_{ij} menor a D_0 relacionada al tiempo de interacción entre partículas coloidales, nos dice que la interacción entre partículas coloidales reduce la movilidad, por lo que su desplazamiento cuadrático medio tiene una pendiente menor.

En la siguiente sección nos referiremos a los distintos potenciales de interacción efectivos que pueden estar presentes en sistemas coloidales de partículas interactuantes. Nos centraremos básicamente en la parte repulsiva del potencial DLVO y tipo magnético.

1.5 Modelos de Potenciales Efectivos de Interacción Coloidal

Debido a que la estabilidad de suspensiones coloidales en movimiento browniano surge de la acción combinada de la interacción directa entre partículas coloidales y las interacciones hidrodinámicas mediadas por el solvente, un mayor reto es entender la naturaleza de estas fuerzas y describir sus efectos sobre la estática y dinámica de estas suspensiones.

Mientras que el movimiento de una partícula libre es entendido, la dinámica de las partículas coloidales es mucho más complicada cuando las interacciones hidrodinámicas e interacciones directas toman importancia.

Interacciones entre pares de Partículas

Un problema básico en la teoría de coloides lo constituye el entendimiento de la energía potencial de interacción entre las partículas coloidales. El potencial de interacción es crucial para predecir propiedades estructurales, dinámicas, termodinámicas, etc. En lo siguiente nos vamos a introducirnos al estudio del modelo DLVO que es el más ampliamente usado en la descripción de sistemas coloidales cargadas en el bulto.

En los años 40's, Derjaguin, Landau, Verwey Overbeek (DLVO) desarrollan un modelo para el potencial efectivo entre pares de partículas coloidales. El potencial DLVO entre pares de esferas coloidales inmersas en un electrolito se compone de dos términos, el primero conocido como potencial de Van der Waals y el segundo conocido como el potencial de Yukawa

$$U(r)_{DLVO} = \frac{1}{6} A \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \right] + \frac{Q^2}{\epsilon r} \frac{e^{-k(r-\sigma)}}{(1+k\sigma/2)^2} \quad (1.5.1)$$

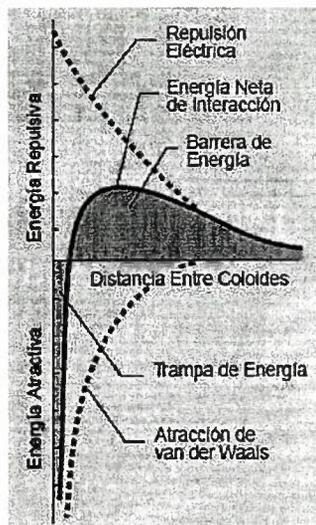


Fig.1.8 .- En la figura se muestra la forma del potencial DLVO

La primer contribución al potencial DLVO proviene de las fuerzas de Van der Waals asociadas a las moléculas no polares, también conocidas como fuerzas de London.

$$U(r) = \frac{1}{6} A \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \right] \quad (1.5.2)$$

Estas interacciones están presentes en cualquier tipo de átomos o moléculas y juega un papel importante en fenómenos como la adhesión, tensión superficial, mojado, algunas propiedades de líquidos, gases y películas delgadas además de que también las encontramos presentes en macromoléculas como las proteínas y los polímeros. El origen de esta fuerza se debe a la interacción de dipolos de diferentes moléculas o átomos que aunque no posean dipolos permanentes, si poseen en cambio dipolos instantáneos \vec{p}_{ins} . El campo resultante debido a que una molécula induce un dipolo en la segunda \vec{p}_{ind} con una intensidad dependiente de la polarizabilidad molecular. La intensidad total entre las dos moléculas es resultado del promedio de las fluctuaciones aleatorias [17, 18].

La parte repulsiva del potencial DLVO fue obtenida a partir de la ecuación linealizada de Poisson-Boltzmann y se encontró que el potencial de la fuerza media entre partículas coloidales es

$$U(r) = \frac{Q^2}{\epsilon r} \frac{e^{-k(r-\sigma)}}{(1+k\sigma/2)^2} \quad (1.5.3)$$

con $Q = Ze$ la carga de la macro partícula(Z es el numero de iones adheridos a la macro partícula, e la carga del electrón), ϵ la permitividad eléctrica del medio, $k = 1/\lambda$ donde λ es la longitud de apantallamiento de Debye, σ el diámetro de la macropartícula. Esta ecuación representa a un potencial coulombiano apantallado (repulsivo).

De este modo el potencial DLVO esta formado por una parte atractiva y otra repulsiva, las mismas que son afectadas en mayor o menor medida por las condiciones del sistema. El termino del potencial relacionado con Van der Waals es poco sensible a cambios en

la concentración de iones en el solvente y para distancias muy pequeñas el potencial se puede aproximar como $U(r) \sim -1/r^6$, mientras que la parte electrostática del potencial permanece finita o crece lentamente cuando $r \rightarrow 0$. Para distancias mayores, la parte electrostática constituye una barrera cuya altura depende de la concentración iónica [3].

Efectos distintos pueden ser observados cuando potenciales de interacción como Yukawa y Van der Waals son atenuados, esto induce la disminución de la longitud de la doble capa eléctrica al mismo tiempo que se evita el proceso de coagulación quedando solamente el potencial de esfera dura como el potencial de interacción entre partículas.[19, 20]

Experimentalmente se pueden construir sistemas con las características anteriores. Este tipo de sistemas facilitan el estudio de efectos de campos externos como el campo eléctricos y magnéticos donde la respuesta observada será acorde a las propiedades físicas y químicas que presente la partícula, provocando para el caso de campos eléctricos que se presente un momento dipolar eléctrico sobre las partículas lo que implicaría la aparición de un potencial dipolar eléctrico entre partículas [21, 22]. En caso de que el potencial externo aplicado sea un campo magnético este producirá un momento dipolar magnético sobre cada una de las partículas y originaria la aparición de un potencial dipolar magnético entre partículas [23-25]. Considerando un sistema compuesto de partículas coloidales interactuantes, podemos atribuirles a estas propiedades magnéticas de manera que al estar bajo la influencia de campos magnéticos externos, se induce un momento dipolar magnético entre partículas. El potencial de interacción asociado a este dipolo magnetico es dado por la expresión

$$U(r, \theta_1, \theta_2, \Psi) = \frac{M'_1 M'_2}{4\pi\mu r^3} (\text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos\Psi - 2 \cos\theta_1 \cos\theta_2) \quad (1.5.4)$$

μ es la permeabilidad magnética del medio, θ_1, θ_2 y Ψ son los ángulos de Euler utilizados para describir el movimiento de un sólido rígido [24], M'_i es la magnetización sobre la i -ésima esfera. En presencia de campos magnéticos débiles

M_i' se puede aproximar como $M = \chi_{eff} B$ donde χ_{eff} es la susceptibilidad magnética efectiva de la partícula, obteniendo la aproximación:

$$U(r, \theta_1, \theta_2, \Psi) = \frac{\chi_{eff}^2 B^2}{4\pi\mu r^3} (\text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos\Psi - 2 \cos\theta_1 \cos\theta_2) \quad (1.5.5)$$

Todas las fuerzas y torcas ejercidas por un dipolo sobre otro pueden ser obtenidas aplicando el operador ∇_r al potencial. Para el caso particular que nos interesa la fuerza entre dipolos se expresa de la forma

$$F(r, \theta_1, \theta_2, \Psi) = \frac{3\chi_{eff}^2 B^2}{4\pi\mu r^5} (\text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos\Psi - 2 \cos\theta_1 \cos\theta_2) \quad (1.5.6)$$

Los potenciales de interacción presentados anteriormente son solo una pequeña parte de un conjunto mayor que se han utilizado en el estudio de sistemas coloidales; mas para efectos de las propiedades de los sistemas que queremos describir el potencial de tipo Yukawa y dipolar magnético serán los de mayor relevancia.

En la siguiente sección se establecen los desarrollos para teoría de líquidos que permite entender la estructura y propiedades que presentan un sistema de partículas coloidales, Las propiedades termodinámicas del sistema pueden ser descritas en términos de funciones de correlación, considerando a la función de distribución radial una de las mas importantes.

1.6 Propiedades Estructurales

Para describir las propiedades macroscópicas de un sistema en equilibrio a partir de sus propiedades microscópicas es necesario conocer la función de partición, lo que implica, el disponer de información acerca de los estados microscópicos del sistema, compatibles con los parámetros que definen su estado termodinámico. Debido a lo anterior en el caso de los fluidos es necesario utilizar un formalismo teórico que tome en cuenta las características estructurales de ordenamiento a corta distancia y permita describir los fenómenos colectivos de correlación.

Función de Distribución Radial

El formalismo se basa en las llamadas funciones de distribución, las cuales permiten calcular las propiedades estadísticas del sistema de interés

De las mencionadas funciones de distribución, la función de correlación radial es de particular importancia [26].

Para la descripción de los sistemas líquidos, empezaremos considerando un sistema de N partículas sujeto a condiciones de presión (P) y volumen (V) constante.

Analizando el sistema desde el marco teórico del formalismo canónico, podemos encontrar la probabilidad $d\omega$ de que el sistema de N partículas se encuentren en un micro estado $d\Gamma$

$$d\omega = \frac{e^{-\beta H}}{Z_N(V, T)} d\Gamma \quad (1.6.1)$$

Donde $e^{-\beta H}$ es el factor de Boltzmann, H es el hamiltoniano del sistema, $Z_N(V, T)$ es la función de partición para el canónico y $d\Gamma$ es $d\Gamma = dp_1, dp_2, \dots, dp_N dr_1 dr_2, \dots, dr_N$. Integrando la ecuación anterior respecto de todos los momentos obtenemos la probabilidad dP de encontrar a la i -ésima partícula en el intervalo r_i y $r_i + dr_i$ la misma que podemos escribir en términos de la densidad de probabilidad

$$dP = P^N (dr_1 \dots dr_N) dr_1 \dots dr_N \quad (1.6.2)$$

De esta expresión podemos calcular la probabilidad de encontrar la n -ésima partícula entre dr_n y dr_n ; de tal modo que integramos dP en las posiciones desde la $n+1$ hasta la N

$$dP_n = P^{(n)}(dr_1 \dots dr_n) dr_1 \dots dr_n \quad (1.6.3)$$

Partiendo de este resultado podemos definir la función de distribución de n partículas, misma que nos proporcionara información de cómo están distribuidos grupos

de partículas. De este modo la probabilidad de encontrar en $r_i + dr_i, \dots, r_n + dr_n$ a cualquiera de las N partículas

$$\rho^{(n)} = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(dr_1 \dots dr_n) dr_1 \dots dr_n \quad (1.6.4)$$

En esta expresión $\rho^{(n)}$ es la función de distribución de n partículas, $\frac{N!}{(N-n)!}$ son las posibles combinaciones de las N partículas en las $r_1 \dots r_n$ posiciones.

Considerando que existe correlación entre partículas podemos escribir la ec. (1.6.4) en términos de una función de correlación para n partículas como

$$\rho^{(n)}(r_1 \dots r_n) = \rho^n g^{(n)}(r_1 \dots r_n) \quad (1.6.5)$$

Aquí $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ esta dada por

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{\rho^n} \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^N}{N^N} \cdot \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{I_N} \quad (1.6.6)$$

Con I_N siendo la integral de configuración y U_N el potencial de interacción entre partículas.

De los n tipos de funciones de correlación la función de correlación de 2 partículas $g^{(2)}(r_1, r_2)$ es de particular importancia debido a que podemos escribir todas las propiedades termodinámicas en términos de $g^{(2)}(r_1, r_2)$; además de que esta puede determinarse experimentalmente. Esta función puede describirse de la forma

$$g(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z} \int \dots \int dr_3 dr_4 \dots dr_n e^{-\beta U(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)} \quad (1.6.7)$$

Considerando que el problema de tres cuerpos no se puede resolver, la única forma que tenemos de aproximar las interacciones sobre la i -ésima partícula; debido a la influencia de las otras $N-1$ partículas restantes; es mediante un potencial aditivo por pares.

Donde este potencial depende solo de las distancias de separación entre los centros de las partículas; tenemos que la función de distribución de dos partículas toma la forma

$$g^{(2)}(r_i, r_j) \rightarrow g^{(2)}(|r_i - r_j|)$$

Si utilizamos simetría esférica podemos expresar $g^{(2)}(r_i, r_j)$ como

$$g^{(2)}(|r_i - r_j|) \rightarrow g^{(2)}(r_{ij})$$

En este caso y por simplicidad podemos llamar a $g^{(2)}(r_{ij})$ solamente $g(r)$.

La función de correlación, en este caso, nos permite calcular la probabilidad de encontrar a una partícula situada a una distancia r de otra a la que tomamos como referencia.

La función de correlación radial presenta las siguientes propiedades:

$$\text{a) } \lim_{r \rightarrow 0} g(r) \rightarrow 0 \tag{1.6.8}$$

$$\text{b) } \lim_{r \rightarrow \infty} g(r) \rightarrow 1$$

La primera nos indica una condición de impenetrabilidad entre las partículas, mientras la segunda indica que la densidad local de partículas tiende a su valor ρ en bulto conforme r crece, indicando así la ausencia de correlación relacionada con el incremento de r . Lo descrito anteriormente podemos observarlo en la figura 1.9.

En general la función de distribución radial $g(r)$ muestra algunos máximos. Esto significa que una segunda partícula tiene una gran probabilidad de ser encontrada a una distancia r de la primera partícula. El primer máximo en $g(r)$ corresponde a la posición de los primeros vecinos. Una integración en Angulo sólido en un rango de Δr daría un estimado de el numero de partículas que rodean a la primer partícula.

Del desarrollo del formalismo canónico sabemos que la energía media de un sistema de N partículas coloidales esta dada por la expresión

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N(V, T)}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (1.6.9)$$

donde $Z_N(V, T)$ tiene la expresión

$$Z_N(V, T) = \frac{I_N}{N! \Lambda^{3N}}$$

con Λ como la contribución de los grados de libertad traslacionales del sistema

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k T}}$$

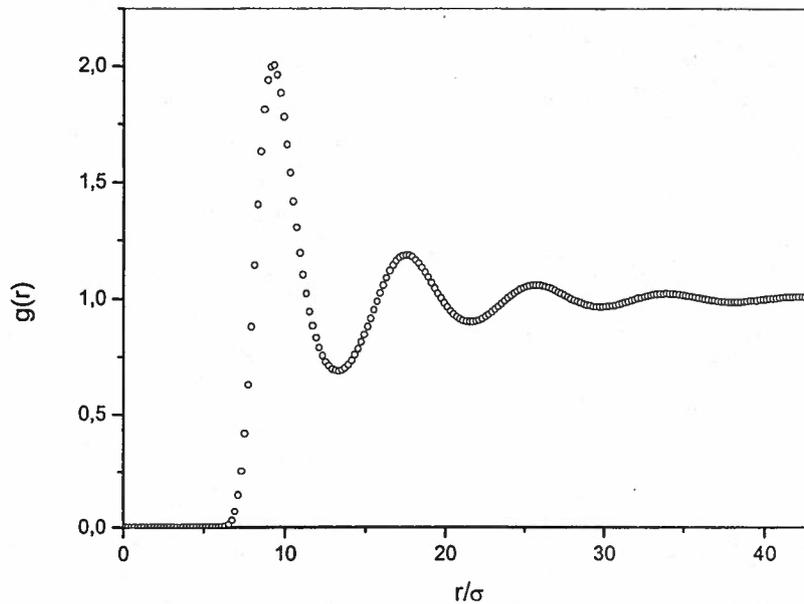


Figura 1.9.- Muestra la forma típica de una función de distribución radial obtenida mediante simulación computacional. La grafica muestra un sistema tridimensional de 1000 partículas coloidales estabilizadas por carga, que interactúan vía un potencial aditivo por pares de tipo Yukawa con parámetros $K = 500$, $z = 0.15$ a una concentración reducida $n^* = 0.0015$.

De esta forma podemos escribir la energía media del sistema de la forma

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln I_N}{\partial T} \right)_{N, V} + kT^2 \left(\frac{3N}{2T} \right) \quad (1.6.10)$$

Donde el primer termino es la contribución del potencial de interacción y el segundo esta relacionado con la energía cinética del sistema. Haciendo esta identificación podemos escribir \bar{E} como

$$\bar{E} = \bar{K} + \bar{U} \quad (1.6.11)$$

de donde se puede mostrar que

$$\bar{U} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln I_N}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.6.12)$$

debido a que podemos expresar

$$\left(\frac{\partial \ln I_N}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{I_N} \left(\frac{\partial I_N}{\partial \beta} \right)_{N,V} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right) = \frac{1}{kT^2} \cdot \frac{\int \dots \int U_N e^{-\beta U_N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{I_N} \quad (1.6.13)$$

podemos ver que

$$\bar{U} = \frac{\int \dots \int U_N e^{-\beta U_N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{I_N} \quad (1.6.14)$$

con \bar{U} como la energía potencial media entre partículas. Haciendo la hipótesis de que \bar{U} es un potencial de interacción aditivo por pares podemos expresar \bar{U} como

$$\bar{U}_N(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u(r_{ij}) \quad (1.6.15)$$

En este caso si hacemos $i=1, j=2$ tenemos que podemos escribir \bar{U} de la forma

$$\bar{U} = \frac{N(N-1)}{2I_N} \int \int u(r_{ij}) \left(\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.6.16)$$

donde podemos reconocer la expresión en el paréntesis como $\rho^{(2)}(r_1 \dots r_n)$

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \int \int u(r_{12}) \rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} \int \int u(r_{12}) \rho^2 g(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \frac{N^2}{2V} \int u(r) g(r) dr \quad (1.6.17)$$

y \bar{E} podemos expresarla de la forma

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT + \frac{N\rho}{2} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 u(r) g(r) dr \quad (1.6.18)$$

De este modo podemos expresar las propiedades termodinámicas de un sistema en términos de la función de distribución radial.

Factor de Estructura

La información acerca de la distribución espacial de partículas interactuantes puede ser obtenida experimentalmente. Esta información acerca de la estructura en una dispersión es descrita en términos de la función de distribución radial.

Experimentalmente dispersión es dada por

$$\langle I(q) \rangle \propto \langle |\varepsilon_T|^2 \rangle = cP(q) \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N e^{iq \cdot (r_i - r_j)} \right\rangle \quad (1.6.19)$$

donde $P(q)$ da información acerca de la forma de las partículas coloidales, c es una constante. El término dentro de los paréntesis angulares podemos escribirlo como

$$\left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N e^{iq \cdot (r_i - r_j)} \right\rangle = 1 + (N-1) \langle e^{iq \cdot (r_1 - r_2)} \rangle = 1 + n \int g(r) e^{iq \cdot r} d\vec{r} \quad (1.6.20)$$

n es la densidad numérica de partículas de un sistema que se asume líquido. La integral del lado derecho puede ser escrita

$$n \int g(r) e^{iq \cdot r} d\vec{r} = n \int e^{iq \cdot r} d\vec{r} + n \int (g(r) - 1) e^{iq \cdot r} d\vec{r} \quad (1.6.21)$$

donde se puede reconocer la función $\delta(q)$ que solo contribuye alrededor de $q = 0$.

Definimos el factor de estructura estático $S(q)$ como

$$\begin{aligned} S(q) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N e^{iq \cdot (r_i - r_j)} = 1 + n \int (g(r) - 1) e^{iq \cdot r} d\vec{r} \\ &= 1 + 4\pi n \int r^2 (g(r) - 1) \frac{\text{sen} qr}{qr} dr \end{aligned} \quad (1.6.22)$$

de manera que podemos escribir la intensidad dispersada

$$\langle I(q) \rangle = cP(q)S(q) = cP(q) \left(1 + n \int (g(r) - 1) e^{iq \cdot r} d\vec{r} \right) \quad (1.6.23)$$

de modo que podemos, mediante simulación de dinámica browniana; obtener la función de distribución radial, transformar para obtener el factor de estructura y comparar con los datos experimentales [27, 28]. En la figura 1.10 se muestra un comportamiento típico de $S(q)$.

En $S(q)$ para sistemas líquidos notamos tres regiones de interés.

1.- El anillo de Debye-Scherrer. El pico principal de $S(q)$ aparece a $q_m = 2\pi/L$ donde L es la separación promedio entre partículas. Alternativamente L , ΔK mide el rango en que se puede decir que las partículas están correlacionadas para la fase líquida de la suspensión. Generalmente se aplica el criterio de que la altura del pico principal debe ser menor a 2.8. El máximo principal es bastante insensible a detalles del potencial entre partículas.

2.- A valores grandes de q , $S(q)$ es cercano a la unidad. A valores grandes de q , $S(q)$ es más sensible a los detalles del potencial entre partículas, pero desafortunadamente no se puede tomar experimentalmente buenas mediciones en esta región, ya que es difícil detectar cualquier intensidad debido al rápido decaimiento de $P(q)$.

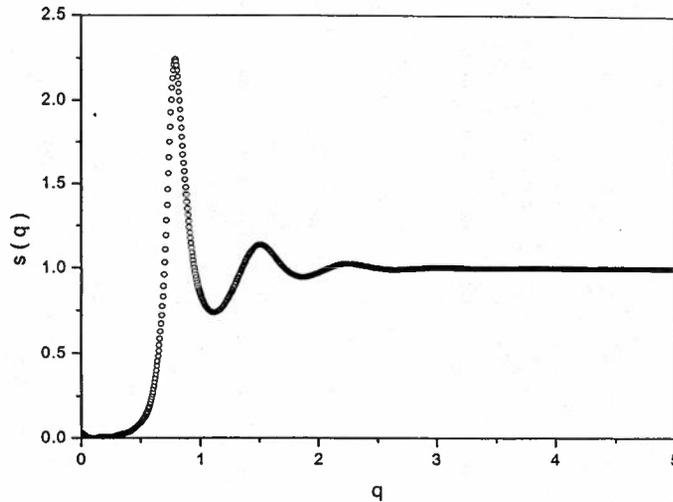


Figura 1.10.- Muestra la forma típica de el factor de estructura obtenido mediante simulación computacional. La grafica se obtuvo al obtener la transformada de Fourier de una función de correlación radial para un sistema tridimensional de 1000 partículas coloidales estabilizadas por carga, que interactúan vía un potencial aditivo por pares de tipo Yukawa con parámetros $K = 500$, $z = 0.15$ a una concentración reducida $n^* = 0.0015$.

3.- A valores de q pequeños, corresponden grandes longitudes. Nos encontramos en el régimen termodinámico. Debido a lo anterior podemos calcular $S(q=0)$ pues está relacionado con la compresibilidad isotérmica de los fluidos puros [27].

$$S(q=0) = 1 + 4\pi n \int (g(r) - 1) r^2 dr = kT \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T \tag{1.6.24}$$

En el siguiente capítulo se describe los elementos necesarios para implementar un algoritmo de simulación de dinámica browniana además de los elementos que deben incluirse en el algoritmo para obtener la función de correlación radial y el desplazamiento cuadrático medio.

Referencias

1. Francis W.Sears, M.W.Z., Hugh D.Young, *Física Universitaria II*. Sexta Edición ed. Física Universitaria. Vol. II. 1986: Addison Wesley. 294-295.
2. Reif, F., *Fundamentos de Física Estadística y Térmica*. 1968: McGraw-Hill. 160-577.
3. Dhont, J.K.G., *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Vol. II. 1996: ELSEVIER. 5-11, 28-31, 55-59, 70-83, 177-179, 241-243, 255-256, 258-262,267-276.
4. McQuarrie, D.A., *Statistical Thermodynamics*. 1973: University Science Book. 452-456.
5. Pusey, P.N., in *Liquids, Freezing and Glass Transition*. Les Houches. Vol. II. 1991: J. P. Hansen, D. Levesque y Zinn-Justin, (North-Holland, Amsterdam). 767-772, 869-871.
6. R. Byron Bird, C.F.C., Robert C. Armstrong, Ole Hassager, *Kinetic Theory. Dynamics of Polymeric Liquids*. Vol. II. 1987: John Wiley & Sons. 164-172.
7. Ladyzhenskaya, O.A., *The Mathematical Theory of Viscous Incompressible Flow*. 1969: Gordon & Breach.
8. W. B. Russel, D.A.S.a.W.R.S., *Colloidal Dispersions*. 1989: Cambridge University Press. 30-35, 82-84.
9. Stakgold, *Boundary Value Problems of Mathematical Physics*. Vol. II. 1968: Macmillan, New York. 36.
10. Butkov, E., *Mathematical Physics*. 1968: Addison-Wesley. 266-270.
11. E.C.Titchmarsh, *Introduction to the Theory of Fourier Integrals*. Second Edition ed. 1948: Oxford University Press, Amen House, London E. C.4. 275-302.
12. Spiegel, M.R., *Variable Compleja*. Schaum. 2001: McGraw-Hill. 173-200.
13. Felderhof, B.U., *Hydrodynamic Interaction Between Two Spheres*. Physica, 1977. **89(A)**: p. 373-384.
14. M. Doy, a., S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*. 1986: Clarendon Press. 35-36,52-55, 55-58.
15. Jens Rotne, a., Stephen Prager, *Variational Treatment of Hydrodynamic Interactions in Polymers*. The J. of Chem. Phys, 1969. **50(11)**: p. 4831-4837.
16. Donald L. Ermak, a., J.A. McCammon, *Brownian Dynamics with Hydrodynamic Interactions*. J.Chem. Phys, 1978. **69(4)**: p. 1352-1360.
17. Carbajal-Tinoco, M.D., *Propiedades Estructurales de Suspensiones Coloidales Confinadas*, Tesis DC in Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta" Facultad de Ciencias UASLP. 1997, Universidad Autónoma de San Luis Potosí: San Luis Potosí, Méx. p. 23-26.
18. Gámez-Corrales, R., *Espumas Bidimensionales Formadas por Partículas de Poliestireno en la interfase Aire/Agua: Formación y Evolución*, Tesis MC in Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta" Facultad de Ciencias UASLP. 1995, Universidad Autónoma de San Luis Potosí: San Luis Potosí, Méx. p. 19-22.
19. B.Rinn. K. Zahn, P.M.a.G.M., *Influence of Hydrodynamic Interactions on the Dynamics of long-range Interacting Colloidal Particles*. Europhys. Lett, 1999. **46(4)**: p. 537-541.

20. K.Zahn.J.M. Méndez-Alcaraz, a.G.M., *Hydrodynamic Interactions May Enhance the Self-Diffusion of Colloidal Particles*. P.R.L, 1997. 79(1): p. 175-180.
21. J.D.Jackson, *Classical Electrodynamics*. Second Edition ed. 1975: John Wiley & Sons. 180-182.
22. Reitz, M., Christy, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*. Tercera Edición ed. 1986: Addison-Wesley Iberoamericana. 188-192.
23. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces*. Second ed. 1991: Harcourt Brace & Company. 28.
24. Smythe, W.R., *Static and Dynamic Electricity*. Third Edition ed. 1968: McGraw-Hill. 362-363.
25. V.V. Yaroshenko, G.E.M., D Samsonov and S.V. Vladimirov, *Mutual Interactions of Magnetized Particles in Complex Plasmas*. New Journal of Physics, 2003. 5(18): p. 1-9.
26. Antonio Eduardo Rodríguez, y., Roberto Emilio Caligaris, *Teoría Estadística de Fluidos Simples en Equilibrio*. Serie de Física. Vol. 16. 1987: Secretaría General de Organización de los Estados Americanos. 26-36.
27. Ackerson, B.J., *Selected Topics in Static and Dynamic Light Scattering*. 1986. 21-27.
28. Bruce J. Berne, a., Robert Pecora, *Dynamic Light Scattering With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. 2000: Dover Publications, Inc. 83-88.

Capítulo II

Sistema Modelo y Elementos de Simulación

En este capítulo se estudiara un sistema de N partículas coloidales inmersas en un fluido simple mediante simulaciones con dinámica browniana. Por consiguiente es necesario mostrar de una manera sencilla la forma en la que se puede llevar a cabo el desarrollo de un experimento por la técnica de simulación computacional en el que el sistema a reproducir consta de N partículas coloidales interactuantes inmersas en un solvente, donde la interacción entre partículas coloidales es mediada por un potencial de interacción efectivo de dos tipos: Yukawa y dipolar magnético; además se comentaran las interacciones de carácter hidrodinámico.

El desarrollo de las computadoras facilitó el desarrollo de un método para llevar a cabo experimentos. La realización de este tipo de experimentos complementa tanto a la investigación teórica como a la experimental debido a que es una manera de contrastar los modelos obtenidos por métodos teóricos así como reproduce las técnicas experimentales.

Existen muchos métodos y técnicas en simulación computacional. En el caso de Fluidos Complejos (de los que forman parte las suspensiones coloidales) las técnicas básicas son Dinámica Molecular, Monte Carlo y Dinámica Browniana. En nuestro caso se estudia una suspensión coloidal mediante el método de Dinámica Browniana, incorporando interacciones hidrodinámicas para observar la influencia de éstas sobre el desplazamiento cuadrático medio de las partículas que conforman la suspensión.

El algoritmo de dinámica browniana ha sido aplicado en el estudio de propiedades estructurales y de autodifusión. De entre los cuales la función de distribución radial y el desplazamiento cuadrático medio son de particular importancia.

Se ha dividido este capítulo en secciones en la que se mencionan aspectos generales del sistema y los elementos que debe de tener un algoritmo de dinámica browniana.

Sistema Modelo.

Para simular la dinámica browniana de N partículas que interactúan via un potencial de interacción por pares, incluyendo interacciones hidrodinámicas puede ser derivado un algoritmo de simulación a partir de la ecuación de Langevin para un ensamble de N partículas. El método puede ser usado para simulación de dinámica de polímeros, doblamiento de proteínas, coagulación de partículas y otros fenómenos en solución [1].

La descripción de este tipo de sistemas desde el punto de vista experimental puede hacerse por dispersión dinámica de luz (DLS). Desde el punto de vista teórico el sistema coloidal se ha visualizado como un conjunto de N partículas coloidales interactuantes inmersas en un fluido. En este sentido, los algoritmos de dinámica browniana nos permite simular sistemas de partículas que interactúan via un potencial de interacción media. Dentro del algoritmo se incluyen los efectos de interacciones hidrodinámicas introduciendo el tensor de difusión para el que se utilizan la aproximación de Oseen ó Rotne-Prager[2, 3] descritos en el capítulo anterior . De este modo el modelo se construirá para estudiar el comportamiento de una suspensión coloidal mediante simulación por computadora.

Generalidades del Modelo

Consideraremos un sistema de N partículas interactuantes; monodispersas en tamaño, forma y carga; inmersas en un solvente continuo donde las partículas coloidales pueden difundirse. En la figura. 2.1 se muestra una idea general del modelo; además en el modelo se considera que el potencial de interacción efectiva entre la partículas coloidales que se difunden es de dos tipos: Yukawa y dipolar Magnético.

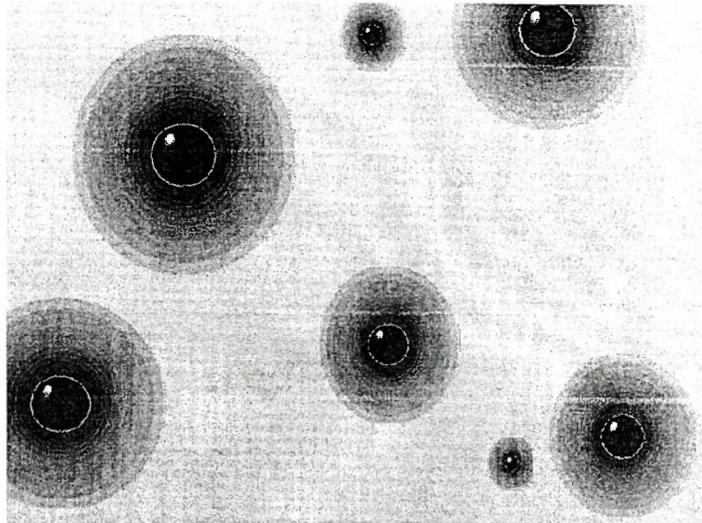


Fig. 2.1.- En esta figura se muestra un esquema de un sistema coloidal de partículas que interactúan vía un potencial de tipo Yukawa. Las tonalidades que rodean a cada esfera representan al radio efectivo de cada partícula coloidal.

2.1. Configuración Inicial.

Para poder implementar, mediante una simulación, el estudio de una suspensión coloidal formada por N partículas es necesario establecer sus condiciones iniciales. En nuestro caso es suficiente especificar la posición de cada una de las partículas (en el caso de dinámica molecular es necesario además especificar sus velocidades). Podemos implementar dos formas para llevar a cabo esta tarea, una de ellas consiste en formar un arreglo geométrico regular en las posiciones y el otro en ubicar las posiciones de forma aleatoria, utilizando un generador de números aleatorios. Las diferencias en utilizar alguna de la dos alternativas se vería reflejada en el número de configuraciones necesarias para que el sistema llegue al equilibrio térmico. En nuestro caso el generador utilizado fue probado previamente, encontrando que las pruebas realizadas son satisfactorias y aseguran que los períodos de repetición para el generador de números aleatorios son lo suficientemente extensos como para existir duplicidad al momento de obtener las posiciones iniciales de las partículas. En la figura 2.2 se muestra una configuración inicial de una caja de simulación típica en la que se han colocado aleatoriamente; respecto del centro de la caja; 800 partículas coloidales.

En ambos casos es necesario cuidar que en esta configuración no haya traslapes entre partículas. Las partículas son colocadas en una región finita del espacio, es decir, son colocadas en una caja central de simulación con dimensiones determinadas por el número de partículas y la concentración de partículas (número de partículas por unidad de volumen en el caso tridimensional). El número N máximo que puede ser utilizado depende de las características de la computadora que se utilice para llevar a cabo la simulación, en cualquier caso es un número muy pequeño con respecto al número de partículas en un sistema coloidal experimental o respecto al número de Avogadro. Entonces si pretendemos evaluar propiedades de este sistema que puedan ser contrastados con resultados teóricos o experimentales es necesario implementar condiciones que hagan factible esta comparación. En la secciones 2.2 y 2.3 se establecen estas condiciones.

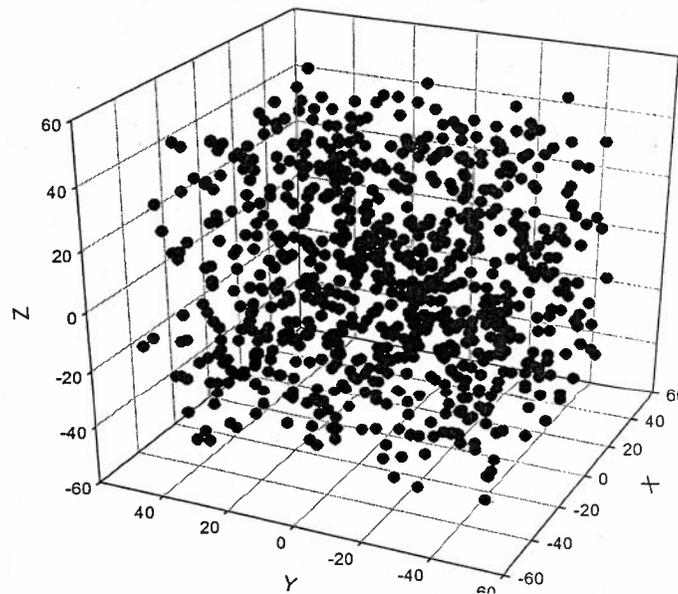


Figura 2.2.-Configuración inicial típica para el caso de una suspensión coloidal monodispersa en una caja con un sistema de coordenadas en su centro, concentración reducida $n^* = 0.0015$ y $N = 800$.

Establecidas las condiciones iniciales el siguiente paso es garantizar el equilibrio termodinámico del sistema. Una de las condiciones que nos puede dar información del estado de equilibrio es la energía potencial del sistema de N partículas en la configuración y en configuraciones a tiempos sucesivos de forma que alcancemos

valores para la energía potencial que permanezcan constantes en el tiempo [4]. A este proceso que nos garantiza que el sistema está en equilibrio se le llama termalización.

En la figura 2.3 se ilustra un caso típico para la evolución temporal de la energía potencial del sistema, partiendo de una configuración inicial tomando posiciones aleatorias para las partículas. Puede observarse como a partir de un cierto tiempo la energía es constante [4].

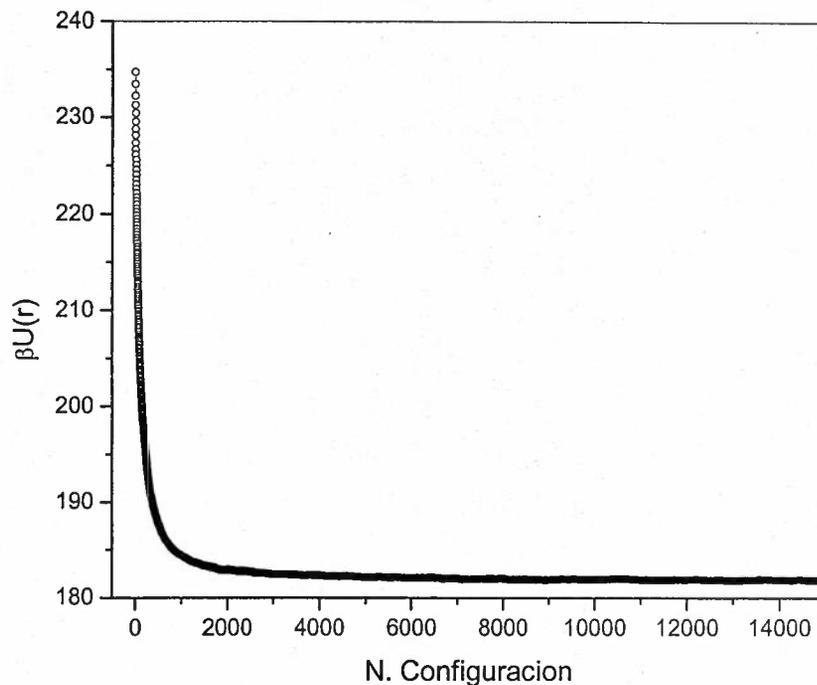


Figura 2.3.- Energía potencial para un sistema de 800 partículas coloidales monodispersas que interactúan vía un potencial tipo Yukawa, con concentración reducida $n^*=0.0015$, $K=500$, $z=0.15$; durante la termalización.

En la siguiente sección veremos como seleccionar la caja central de simulación y las condiciones apropiadas para asegurar que el número de partículas escogido es representativo de un sistema experimental real.

2.2. Caja de Simulación y Condiciones a la Frontera

En esta sección consideraremos al sistema de N partículas coloidales descrito bajo condiciones que permitan asegurar que podemos reproducir de manera aproximada las condiciones y propiedades de un sistema real.

La necesidad de poder representar un sistema real en términos de un número reducido de partículas fue lo que les hizo idear a Born y von Karman [4] lo que hoy conocemos como las condiciones periódicas a la frontera. El método consiste en construir una caja cúbica de simulación de lado L (en el caso tridimensional el valor de esta longitud se toma como $L = (N/n^*)^{1/3}$, donde n^* es la concentración reducida) en la que estarán contenidas las partículas de nuestro sistema de estudio. La caja cúbica será entonces replicada un número infinito de veces para formar una red infinita. De tal forma que el movimiento de una partícula en la caja central y sus imágenes periódicas estarán moviéndose exactamente de la misma manera en cada una de las cajas vecinas. De este modo aseguramos que cuando una de las partículas abandone por un costado la caja central de simulación una de sus imágenes podrá entrar a la caja central de simulación por la cara opuesta a la que salió manteniendo así la concentración reducida constante ($n^* \approx cte$) [4].

Una representación bidimensional de esta situación se ilustra en la figura 2.4. Una analogía similar existe para un sistema tridimensional.

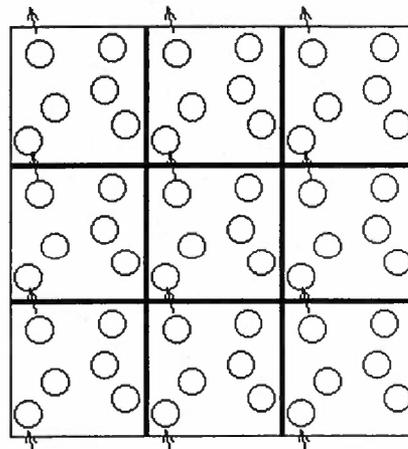


Figura 2.4.- Replicación de la caja central de simulación

Este artificio nos asegura entonces que un sistema real de muchas partículas podemos representarlo con pocas partículas pero sujetas a las condiciones señaladas anteriormente.

Un aspecto central en el procedimiento de simulación, consiste en conocer (o proponer) los modelos de interacción involucrados en el sistema, es decir, el conocer como es la influencia que se ejerce entre partículas y como es la influencia del solvente sobre ellas. En la siguiente sección se analiza la manera en que podemos incluir este tipo de interacciones para posteriormente presentar el potencial efectivo por pares entre partículas y establecer las condiciones para implementarlo en la simulación.

2.3. Interacciones y su Alcance

2.3.1.- Potenciales de Interacción Efectivo.

Derjaguin y Landau y posteriormente Verwey y Overbeek combinaron las fuerzas de Van der Waals con las fuerzas electrostáticas de la doble capa para explicar la estabilidad de las soluciones coloidales. Esta teoría se conoce como la teoría DLVO y matemáticamente se expresa como la suma del potencial atractivo ec. (1.5.2) y el potencial electrostático repulsivo ec.(1.5.3). Para el caso de partículas coloidales cargadas e inmersas en un medio con constante dieléctrica muy grande (como el agua), el modelo del potencial repulsivo más utilizado es el potencial de tipo Yukawa (2.3.2.1).

Considerando que no existen campos externos aplicados sobre las partículas tenemos que existen al menos dos tipos de interacciones que siempre están presentes, la interacción de Van der Waals y la interacción de esfera dura. La interacción de Van der Waals es atractiva y se considera en general de corto alcance y pueden ser despreciadas cuando se presentan interacciones repulsivas de largo alcance debido a la agregación de cargas sobre la superficie de la partícula. En el caso del potencial de Van der Waals las fuerzas producidas por este están relacionadas con la diferencia de índices de refracción entre los núcleos de las partículas y el solvente [5]

La interacción de esfera dura es producto del enorme incremento en la energía cuando dos partículas coloidales se traslapan. Lo anterior es una manifestación de la condición de impenetrabilidad de las partículas. El potencial de esfera dura es cero para distancias entre partículas coloidales mayores a σ y es infinito para distancias entre partículas menores a σ .

Podemos considerar también el hecho de que las partículas coloidales presenten grupos químicos ionizados sobre su superficie al estar inmersas en un fluido de tal manera que estas superficies cargadas repelen a las demás partículas cuando todas son de la misma especie. El potencial de interacción entre partículas coloidales no es un potencial coulombiano sino que es un potencial coulombiano apantallado (potencial de Yukawa) por los iones libres en el solvente. Donde la superficie de una partícula coloidal está cargada negativamente. Los iones libres con carga negativa son repelidos en la región donde se encuentra la partícula y los iones positivos se adhieren a la superficie de la partícula. De este modo es formada una distribución de carga sobre la superficie de la partícula coloidal.

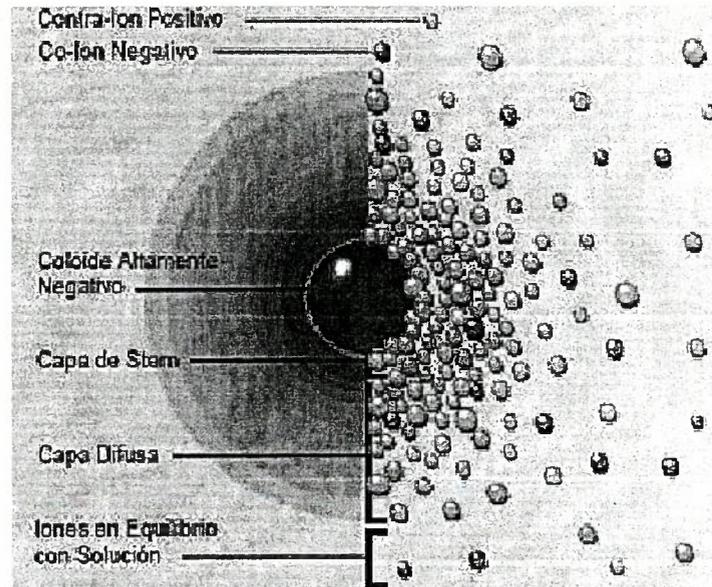


Figura 2.5.- Un sistema coloidal que presenta estas características es compuesto por partículas coloidales cargadas negativamente inmersas en un solvente iónico. La figura muestra también algunos iones electrolito.

La forma funcional del potencial de tipo Yukawa es

$$U(r) = \frac{Q^2}{\epsilon r} \frac{e^{-k(r-\sigma)}}{(1+k\sigma/2)^2} \quad (2.3.2.1)$$

Para otros sistemas los potenciales más comúnmente usados en la literatura son, el potencial de Lennard-Jones, el potencial dipolar magnético, el potencial de esfera dura, etc.

Por interés particular para el desarrollo de este trabajo de tesis se han seleccionado dos potenciales en particular; el potencial tipo Yukawa que tiene la forma

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{Ke^{-z \cdot r_{ij}}}{r_{ij}}; r_{ij} \leq r_c \\ 0; r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.3.2.2)$$

donde $Ke^{-z \cdot r_{ij}} / r_{ij}$ es la forma funcional del potencial de interacción efectivo seleccionado para representar la interacción entre pares de partículas, $r_{ij} = |r_i - r_j|$ es la distancia que separa a la partícula i de la partícula j , K representa la magnitud del potencial de interacción a una distancia $r = \sigma$, r_c es el radio de corte del potencial (sec. 2.4).

$$K = \frac{Q^2}{\epsilon \sigma} \frac{e^{-k\sigma}}{(1 + k\sigma/2)^2} \quad (2.3.2.3)$$

k representa la longitud de la doble capa eléctrica de iones formada alrededor de la partícula coloidal (el factor de la exponencial se puede expresar de la forma $\kappa = k\sigma$). En general son parámetros de interacción coloidal característicos de cada sistema.

La influencia de los campos externos sobre partículas coloidales puede manifestarse cuando los sistemas sujetos a estudio se han diseñado de forma tal que el potencial de Yukawa y de Van der Waals sean atenuados. Lo que indicaría una disminución de la longitud de la doble capa eléctrica al mismo tiempo que se evita el proceso de coagulación quedando solamente el potencial de esfera dura como el potencial de interacción entre partículas [5-7].

Contando con sistemas que presenten propiedades como las descritas anteriormente podemos aplicarles diferentes tipos de campos externos. Ejemplo de campos externos son el campo eléctricos y magnéticos donde la respuesta observada será acorde a las propiedades físicas y químicas de la partícula, provocando para el caso de campos eléctricos que se presente un momento dipolar eléctrico sobre las partículas lo que implicaría la aparición de un potencial dipolar eléctrico entre partículas [8, 9]. En caso de que el potencial externo aplicado sea un campo magnético este producirá un momento dipolar magnético sobre cada una de las partículas y da origen a la aparición de un potencial dipolar magnético entre las partículas [6, 7, 10, 11]. El potencial que se ha escogido es un potencial tipo dipolar magnético, debido a que para efecto de los objetivos que se persiguen, el representarlo de esta manera, es suficiente. El potencial de interacción tiene la forma

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{\Gamma}{r_{ij}^3}; r_{ij} \leq r_c \\ 0; r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.3.2.4)$$

Donde $u(r_{ij}) = \Gamma / r_{ij}^3$ es el potencial efectivo de interacción seleccionado para representar la interacción entre dipolos magnéticos. Donde Γ es un parámetro para ajustar los datos experimentales del primer pico de la función de correlación radial. Γ depende de la magnitud del campo magnético aplicado sobre el sistema y tiene la expresión $\Gamma = \beta(\mu_0 / 4\pi) \chi_{eff}^2 B^2 n^{3/2} / \sigma^3$ para el caso bidimensional [6, 7]. En las figuras 5,6 se muestran estos potenciales modelo para valores específicos de los parámetros.



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA
BIBLIOTECA DE CIENCIAS
EXACTAS Y NATURALES

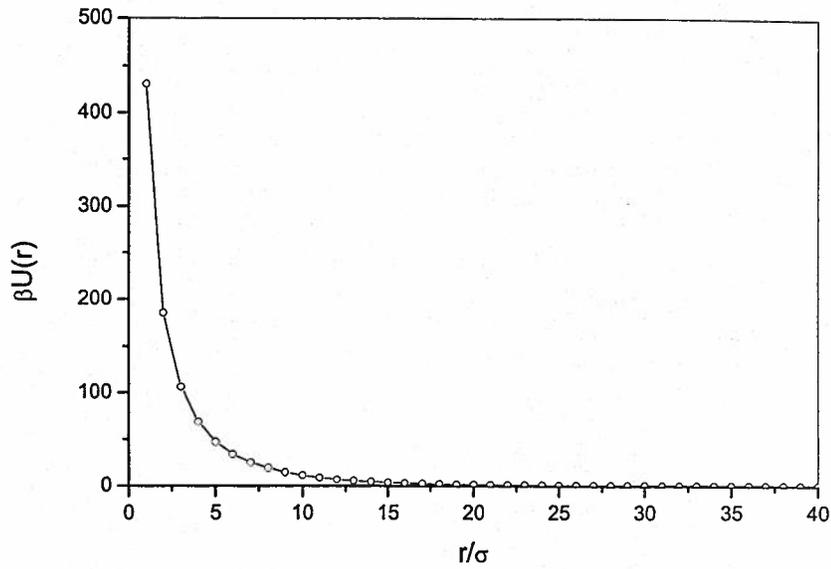


Figura 2.6.- Comportamiento típico de un potencial tipo Yukawa para suspensiones coloidales de partículas cargadas. Los parámetros del potencial son $K=500$, $z=0.15$. El radio de corte del potencial se encuentra en $r_c = 31.5\sigma$.

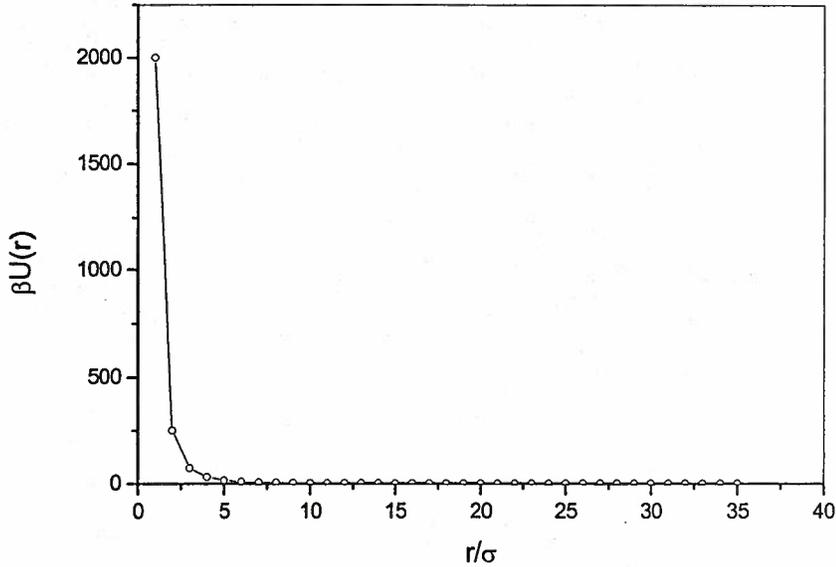


Figura 2.7.- Comportamiento de un potencial tipo dipolar magnético para suspensiones coloidales. El parámetro Γ del potencial es $\Gamma = 2000$. El radio de corte del potencial se encuentra en $r_c = 31.5\sigma$.

2.3.2.- Interacciones Hidrodinámicas

Las interacciones hidrodinámicas son perturbaciones inducidas en un solvente debido al movimiento de las partículas coloidales. Estas perturbaciones ondulatorias se propagan a las otras partículas dando como resultado una compleja interacción hidrodinámica de muchos cuerpos que actúan acoplándose a cada término de las fuerzas. La importancia de este tipo de interacción radica en que el comportamiento difusivo puede ser modificado dependiendo de la magnitud de los otros términos involucrados en la expresión para la fuerza y más propiamente de los parámetros que describen a los potenciales de interacción coloidal. Como ejemplo de lo anterior podemos mencionar la manera en la que las interacciones hidrodinámicas son la parte esencial al modelar un fluido de esferas duras, pues el potencial es puramente de contacto, la contraparte de este fenómeno puede obtenerse modelando potenciales del tipo de Yukawa en el que el radio efectivo de la partícula coloidal puede ser lo suficientemente grande para que los efectos de las interacciones hidrodinámicas sean despreciables.

Se han propuesto dos tensores para aproximar las interacciones hidrodinámicas mediadas por el fluido. El tensor de Oseen ec. (1.3.13) [2], y el tensor de Rotne-Prager ec. (1.3.14) [3]. Ambos tensores tienen la propiedad de $\sum_j \frac{\partial D_{ij}}{\partial r_i} = 0$.

2.4 Corte del Potencial

Considerando que las interacciones entre pares de partículas dependen de la separación entre partículas podemos escribir los distintos potenciales como

$$U_{ij}(|r_i - r_j|) \quad (2.4.1)$$

Considerando que las fuerzas que experimenta nuestro sistema son de corto alcance aplicaremos radio de corte esférico. Lo cual significa que un potencial entre pares de partículas tiene la forma

$$U_{ij}(|r_i - r_j|) = 0 \quad \text{Si} \quad |r_i - r_j| > r_c \quad (2.4.2)$$

r_c es el radio de corte del potencial (en nuestro caso $r_c = L/2$, donde L es la longitud de la caja de simulación); que para efectos de interés del desarrollo de este trabajo consideramos que una buena aproximación para r_c es 1×10^{-4} veces la magnitud del potencial a la distancia mínima σ que es el diámetro de la partícula (lo que implicaría que la magnitud del radio de corte debe ser menor o igual al 0.01% del valor del potencial en la distancia mínima).

En el círculo punteado de la figura 2.8 se representa el radio de corte y en este caso podemos observar que las partículas 3 y 6 contribuyen a la fuerza y la energía potencial que actúan sobre la partícula 1. Las partículas 2, 5 y 5' no tienen influencia sobre la partícula 1.

Considerando el cálculo de la fuerza sobre una de las partículas de referencia (la i -ésima por ejemplo) suponemos aditividad por pares. Se han incluido las interacciones entre la i -ésima partícula con todas las demás $N-1$ partículas contenidas en la caja de simulación. Además se incluyen las interacciones de la i -ésima con todas las partículas imagen, de tal modo que si la caja de simulación se replica un número infinito de veces tenemos también un número infinito de imágenes de la partícula i , lo cual volvería imposible el cálculo en la práctica. De esta manera si consideramos un potencial de corto alcance, podemos restringir la suma de un número infinito de términos si colocamos a la partícula i en el centro de una región de igual tamaño y forma que la caja de simulación. De esta manera la partícula i interactúa con todas las demás partículas que se localizan dentro de esta región lo que incluye a las imágenes de las otras $N-1$ partículas. Esto es conocido como la convención de imagen mínima. [4]

Todos los términos que contribuyen a la fuerza total que actúa sobre una partícula de referencia son importantes. Lo anterior implica que no podemos despreciar ninguno de los términos hasta saber cuáles son las condiciones y los aspectos que se desean estudiar para tal sistema. Solo entonces podremos encontrar la expresión para la fuerza.

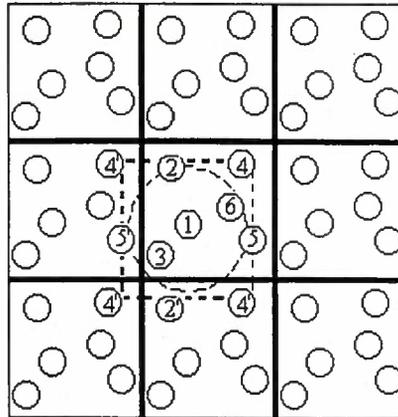


Figura 2.8.- Representación en dos dimensiones de un sistema de 6 partículas el cual hemos duplicado nueve veces. En la grafica se establece la convención de Imagen mínima en torno a la partícula uno.

Considerando que las interacciones entre partículas son de corto alcance las contribuciones a la fuerza sobre una partícula son producidas por la interacción con sus vecinos más cercanos; por tanto tenemos que considerar los diferentes tipos de interacciones que están presentes en una suspensión coloidal. La interacción entre partículas en nuestro sistema esta compuesta por dos contribuciones. La primera es mediada por un potencial de interacción efectiva entre partículas coloidales y la segunda debida a las interacciones hidrodinámicas que se obtienen como consecuencia de las perturbaciones provocadas por el movimiento de las partículas coloidales en el solvente.

Para el caso de potenciales de corto alcance podemos ver en las figuras 2.6 y 2.7 como decaen asintóticamente con la distancia de separación entre partículas, lo que nos da oportunidad de utilizar un número menor de partículas al realizar la simulación del movimiento browniano.

En la siguiente sección se establece el algoritmo utilizado para calcular el cambio de posición de cada una de las partículas y así contar con un conjunto de configuraciones en equilibrio que nos permitirán calcular las propiedades estructurales y dinámicas de este sistema.

2.5. Algoritmo de Dinámica Browniana

El comportamiento azaroso que presentan las partículas coloidales inmersas en un solvente es debido a las múltiples colisiones que esta sufre con las partículas del solvente, no obstante también están presentes las interacciones con las otras partículas coloidales y las interacciones hidrodinámicas. Para estudiar el movimiento browniano de un sistema por medio de simulación computacional es necesario tener un modelo que describa las condiciones bajo las que se encuentran el sistema. El modelo propuesto por Ermak [1, 12-14] será el que utilizemos para implementar el algoritmo de simulación.

El algoritmo de Ermak permite calcular los cambios de posición de todas las partículas considerando cada una de las fuerzas inducidas sobre la partícula i por la j -ésima partícula. La ecuación que describe los desplazamientos se obtiene de resolver la ec.(1.4.1) para los desplazamientos [1]

$$r_i = r_i^0 + \sum_j \frac{D_{ij}^0 F_j^0}{k_B T} \Delta t + R_i(\Delta t) \quad (2.5.1)$$

Donde $F_j^0 = -\beta \nabla U_{ij}(|r_i - r_j|)$ es la fuerza efectiva entre partículas coloidales, el superíndice 0 indica que la variable puede ser evaluada al principio del tiempo de paso. Donde el tiempo de paso es restringido para valores que son suficientemente grandes para que $\Delta t \gg m_i D_{ii}^0 / k_B T$. Los límites de la exactitud numérica del tamaño máximo del tiempo de paso requieren ser suficientemente cortos para que la fuerza sobre la partícula y el tensor de difusión se puedan considerar como constantes durante el intervalo Δt .

El desplazamiento $R_i(\Delta t)$ es un desplazamiento aleatorio descrito por una función de distribución gaussiana cuyo valor medio es igual a cero y de varianza

$$\langle R_i(\Delta t) R_j(\Delta t) \rangle = 2 D_{ij}^0 \Delta t \quad (2.5.2)$$

D_{ij} es el tensor de difusión que describe las interacciones hidrodinámicas mediadas por el fluido. Teniendo en consideración cada una de las propiedades de los elementos involucrados en el algoritmo necesitamos saber cuales pueden ser las distintas

cantidades que nos permitan describir las propiedades de nuestro sistema así como la auto difusión de las partículas coloidales [1].

Las propiedades de auto difusión están en función del desplazamiento cuadrático medio, a su vez el desplazamiento cuadrático medio esta en función de las fluctuaciones térmicas del medio y propiedades como la energía media del sistema, la presión, el potencial químico, la entropía y demás propiedades podemos describirlas en términos de la función de distribución radial. Considerando lo anterior nos daremos a la tarea de calcular estas dos cantidades en el algoritmo de simulación.

2.6. Propiedades Estructurales

El algoritmo de dinámica browniana permite obtener un conjunto de configuraciones donde cada configuración nos proporciona las coordenadas en las que se encuentran localizadas las partículas. Al contar con esta información podemos responder la siguiente pregunta:

¿Cómo se distribuyen las partículas alrededor de una partícula central?

Función de distribución Radial

Del capítulo 1 tomamos la ec. (1.6.7) la misma que nos representa la probabilidad de encontrar a un par de partículas a una distancia r . Al colocarnos en la partícula $i=1$ y $j=2$ la función de distribución radial $g(r)$ podemos escribirla en la forma

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r}_i) \delta(\vec{r}_j - \vec{r}) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.5.1.2)$$

La forma anterior es la utilizada en el algoritmo de simulación. La expresión de $g(r)$ representa un promedio estadístico del número de partículas localizadas en un intervalo $r + \Delta r$ sobre todas las configuraciones generadas por el algoritmo. En la figura 2.9 se muestra la forma típica de una función de distribución radial

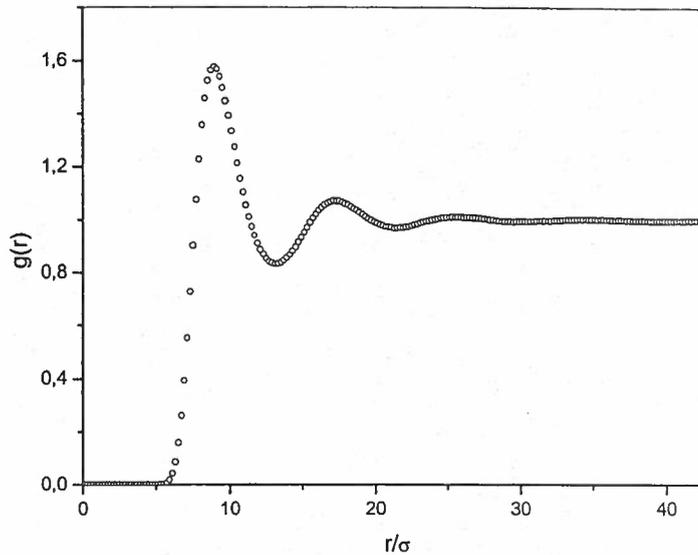


Figura 2.9.- Forma típica de una función de distribución radial. La grafica muestra un sistema tridimensional de 1000 partículas coloidales, las mismas que interactúan vía un potencial aditivo por pares de tipo bipolar magnético con parámetro $\Gamma = 2500$ a una concentración reducida $n^* = 0.0015$.

El procedimiento para calcular la función de distribución radial es: después de contar con cada una de las configuraciones en equilibrio y con las posiciones de las N partículas; lo siguiente es calcular la función de distribución radial $g(r)$. Para realizar este cálculo es necesario escoger una de las configuraciones, tomar como referencia una partícula de las N que componen al sistema de simulación, se empiezan a formar cascarones concéntricos; donde el grosor de cada uno puede ser escogido para tener mas detalle al momento de hacer los conteos de partículas. En el algoritmo utilizado en nuestro caso consideramos que seria suficiente escoger cascarones esféricos de 0.2σ , después de formados los cascarones se cuentan el numero de partículas cuyos centros se localizan entre cada una de las distintas particiones, posterior a este paso se hacen histogramas. Todos los pasos anteriores se llevan a cabo para cada una de las configuraciones que fueron seleccionadas. El último paso es hacer un promedio con todos los histogramas.

La función de distribución por pares es usada, no solo por que provee información de la estructura de las partículas coloidales, sino también por que los promedios en el ensamble de cualquier función par pueden ser expresados de la forma

$$\langle a(r_i, r_j) \rangle = \frac{1}{V^2} \int dr_i dr_j g(r_i, r_j) a(r_i, r_j)$$

ó

(2.5.1.3)

$$\langle A \rangle = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} a(r_{ij}) \right\rangle = \frac{1}{2} N \rho \int_0^\infty a(r) g(r) 4\pi r^2 dr$$

con las ec. (2.5.1.3) se pueden obtener expresiones para la energía media y la presión media del sistema en términos de $g(r)$. De los resultados anteriores podemos obtener conclusiones importantes tales como que al expresar la probabilidad en términos de un potencial de interacción media entre partículas puede ser calculado el gradiente de este para así poder obtener la fuerza media entre partícula, que es la fuerza que siente una partícula situada a una distancia r de otra, promediada con las N partículas restantes[4]

2.7. Propiedades Dinámicas.

Otra de las propiedades que podemos obtener al contar con un conjunto de configuraciones es el desplazamiento cuadrático medio el cual nos ayuda a responder la pregunta:

¿Cómo son los desplazamientos cuadráticos medios de las partículas que componen el sistema?

Se hace esta pregunta por que el promedio de los desplazamientos es cero debido a que la posibilidad de que ocurra una traslación es la misma para cada una de las direcciones, pero por definición sabemos que la norma al cuadrado de cualquier cantidad es mayor o igual a cero; de modo que el desplazamiento cuadrático medio es mayor que cero, por tanto en esta sección nos restringiremos a calcular esta propiedad dinámica para la descripción de las suspensiones coloidales, el cual caracteriza la auto difusión de partículas, es decir nos da información de cómo es que las partícula sé están difundiendo en un medio.

Desplazamiento Cuadrático Medio

Para este caso, nuestro interés se centra en el cálculo de las propiedades de auto difusión de la suspensión coloidal. De manera más específica nos centraremos en el cálculo del desplazamiento cuadrático medio $W(t)$.

Considerando que las funciones de correlación entre dos diferentes cantidades A y B es calculada en el sentido de estadística usual vía el coeficiente de correlación c_{AB}

$$c_{AB} = \langle \delta A \delta B \rangle / \varphi(A)\varphi(B) \quad (2.6.1)$$

con $\varphi(X) = \langle \delta X \rangle_{ens}$ el promedio en el ensamble de la propiedad X . Estando interesados en calcular la propiedad mecánica $A(t)$ que puede ser expresada como una función de las posiciones y velocidades de la partícula. Del conjunto de datos obtenidos $A(t)$ puede ser calculada a intervalos de tiempo δt ; en este caso δt puede ser un múltiplo pequeño del tiempo de paso usado en la simulación.

La definición de promedio en el tiempo, en una forma discreta, nos permite escribir la función de auto correlación no normalizada $A(t)$ en la forma

$$C_{AA}(\tau) = \langle A(\tau)A(0) \rangle = \frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau_0=1}^{\tau_{max}} A(\tau_0)A(\tau_0 + \tau) \quad (2.6.2)$$

Utilizando τ para etiquetar los pasos sucesivos; como ejemplo $t = \tau\delta t$. $C_{AA}(\tau)$ nos indica el promedio sobre dos intervalos sucesivos [4].

De acuerdo con lo anterior podemos definir el desplazamiento cuadrático medio

$$W(t) = \langle \Delta r^2 \rangle = \langle (r(t) - r(0))^2 \rangle = \frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau_0=1}^{\tau_{max}} (r(t) - r(0))^2 \quad (2.6.3)$$

La EC. (2.6.3) es una expresión que describe la correlación de un conjunto de posiciones de las partículas $r_i(t)$ a distintos tiempos. Con los datos necesarios ya almacenados en la memoria se generan las matrices en donde los renglones proporcionan la evolución temporal de la posición de la i -ésima partícula y las columnas proporcionan información de la configuración de las partículas para cada tiempo.

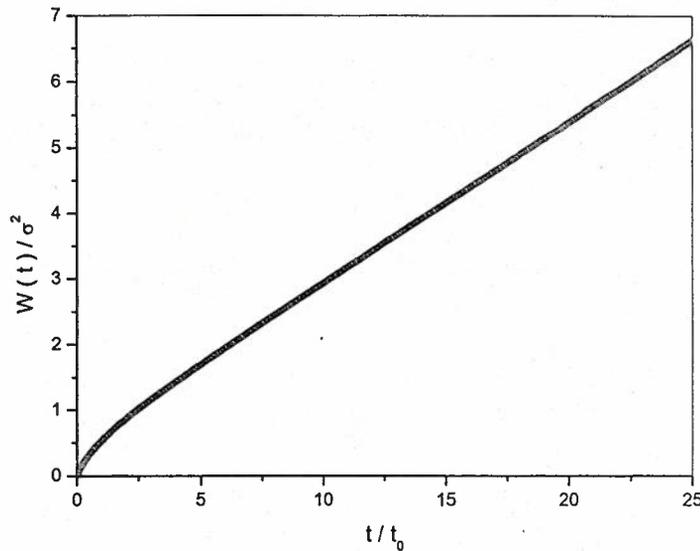


Figura 2.10.- Forma típica del desplazamiento cuadrático medio para un sistema de partículas interactuantes. La grafica muestra un sistema tridimensional de 1000 partículas coloidales que interactúan vía un potencial aditivo por pares de tipo Yukawa con parámetros $K=500$ y $z=0.15$ a una concentración reducida $n^* = 0.0015$.

En el siguiente capítulo se mostrarán los resultados de las simulaciones por computadora para un sistema de partículas coloidales que interactúan hidrodinámicamente y vía potenciales aditivos por pares del tipo Yukawa y dipolar magnético.

Referencias

1. Donald L. Ermac, a., J.A. McCammon, *Brownian Dynamics with Hydrodynamic Interactions*. Journal Chem. Physics, 1978. **69**(4): p. 1352-1360.
2. R. Byron Bird, C.F.C., Robert C. Armstrong, Ole Hassager, *Kinetic Theory. Dynamics of Polymeric Liquids*. Vol. II. 1987: John Wiley & Sons. 164-172.
3. Jens Rotne, a., Stephen Prager, *Variational Treatment of Hydrodynamic Interactions in Polymers*. The Journal of Chemical Physics, 1969. **50**(11): p. 4831-4837.
4. M. P. Allen, a., D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. 1986: Clarendon Press. 23-24, 24-27, 27-29, 29-31, 46-47, 54-58, 168-170, 171-173.
5. Dhont, J.K.G., *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Vol. II. 1996: ELSEVIER. 5-11, 28-31, 55-59, 70-83, 177-179, 241-243, 255-256, 258-262, 267-276.
6. B.Rinn. K. Zahn, P.M.a.G.M., *Influence of Hydrodynamic Interactions on the Dynamics of long-range Interacting Colloidal Particles*. EUROPHYSICS LETTERS, 1999. **46**(4): p. 537-541.
7. K.Zahn.J.M. Méndez-Alcaraz, a.G.M., *Hidrodynamic Interactions May Enhance the Self-Diffusion of Colloidal Particles*. P.R.L, 1997. **79**(1): p. 175-180.
8. Reitz, M., Christy, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*. Tercera Edición ed. 1986: Addiso-Wesley Iberoamericana. 188-192.
9. J.D.Jackson, *Classical Electrodynamics*. Second Edition ed. 1975: John Wiley & Sons. 180-182.
10. Smythe, W.R., *Static and Dynamic Electricity*. Third Edition ed. 1968: McGraw-Hill. 362-363.
11. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces*. second ed. 1991: Harcourt Brace & Company. 28.
12. Ermac, D.L., *A Computer Simulatio of Charged Particles In Solution. I. Technique and Equilibrium Properties*. Journal Chem. Physics, 1974. **62**(10): p. 4189-4196.
13. Ermac, D.L., *A Computer Simulatio of Charged Particles In Solution. II Technique and Equilibrium Properties*. Journal Chem. Physics, 1974. **62**(10): p. 4197-4203.
14. K.J. Gaylor, I.K.S., W.J. Van Megen, and R.O. Watts, *Dynamics of Colloidal Systems: Time-Dependent Structure Factors*. Journal Physics A, 1979. **13**: p. 2513-2520.

Capítulo 3

Resultados y Conclusiones.

En este capítulo se muestran resultados obtenidos con simulación de dinámica browniana para un sistema de partículas coloidales inmersas en un solvente continuo e incompresible. En estas simulaciones se consideraron tanto las interacciones directas como las interacciones hidrodinámicas. Las interacciones directas se modelaron con un potencial efectivo dado para un caso, por la parte repulsiva del modelo de DLVO y por otra por un potencial tipo dipolar magnético. Las interacciones hidrodinámicas fueron modeladas a través del tensor de Oseen ó Rotne-Prager.

Para hacer notar la relevancia de las interacciones hidrodinámicas al utilizar distintos potenciales de interacción coloidal se consideraron, en el caso de DLVO, dos valores de los parámetros de la intensidad de la interacción ($K_1 = 500$ y $K_2 = 50$) para un valor fijo de apantallamiento ($z = 0.15$) para dos concentraciones reducidas ($n^* = 0.0015$ y $n^* = 0.0008$), y el caso de potencial tipo dipolar magnético se consideraron dos valores del parámetro de intensidad ($\Gamma = 2500$ y $\Gamma = 10000$) para dos concentraciones reducidas ($n^* = 0.0015$ y $n^* = 0.001$).

Para cada uno de los casos señalados anteriormente se elaboraron los programas (código en FORTRAN) de la simulación. Dado que en los casos de simulación con interacciones hidrodinámicas se presentaron limitaciones de cómputo por el equipo disponible (ACARUS) fue necesario reducir en los programas el número de partículas en la caja central de simulación, así como el número de configuraciones con las que se realiza la estadística. Todo lo anterior para poder contar con resultados para la auto difusión (desplazamiento cuadrático medio) en un tiempo razonable.

Por otra parte los resultados de estructura (función de distribución radial) fueron obtenidos de la simulación con un número suficiente de partículas para asegurar un comportamiento asintótico regular, además la estadística fue realizada con un número suficiente de

configuraciones para garantizar un comportamiento regular en todo el espacio de configuración de la estructura estática.

En las siguientes secciones se presentan los resultados de estructura y auto difusión de forma separada.

3.1 Resultados

3.1.1 Funciones de Distribución Radial.

Como se comentó en el capítulo 1 la función de distribución radial $g(r)$ nos da información sobre la probabilidad de encontrar a la j -ésima partícula a una distancia entre r y $r+dr$ de la i -ésima. El primer máximo en $g(r)$ corresponde a la posición de los primeros vecinos, el punto en el que empieza a levantarse $g(r)$ esta relacionado con la distancia a la que empezamos a localizar partículas, la distancia del primer máximo al segundo esta relacionada con la distancia de terceros vecinos, el numero de máximos, la oscilación y su amortiguamiento nos da una idea de cómo se va perdiendo la correlación entre partículas cuando entre ellas aumenta su separación r .

En la figura 3.1. se presenta el comportamiento de una función de distribución radial para un sistema que interactúa vía un potencial de interacción efectivo tipo Yukawa, con concentración reducida $n^* = 0.0015$ y donde los parámetros del potencial son $K = 500$, $z = 0.15$.

En la figura 3.2. se presenta el comportamiento de una función de distribución radial que es el caso análogo a la figura 3.1 pero para el caso $K = 50$.

La diferencia en las figuras 3.1 y 3.2 es notable. Observamos que la intensidad del máximo principal disminuye considerablemente, también notamos que la probabilidad de encontrar partículas en distancias mas cercanas aumenta, además de observarse como la correlación con los primeros vecinos se pierde tendiendo al valor en el bulto rápidamente conforme r aumenta.

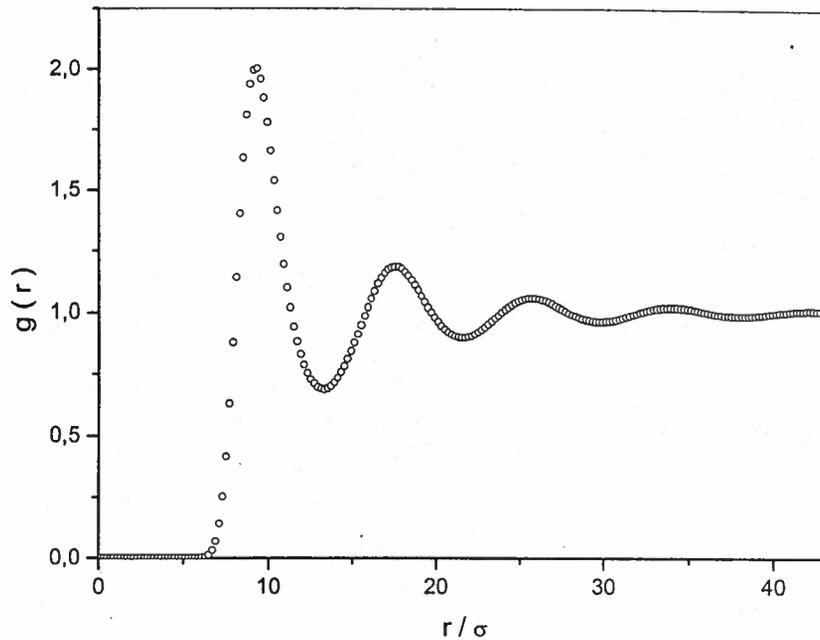


Fig. 3.1.- Función de distribución radial para un sistema de partículas coloidales. La interacción es descrita por un potencial de Yukawa con parámetros $K = 500$, $z = 0.15$ a una concentración reducida $n^* = 0.0015$.

En la figura 3.3 se presenta el comportamiento de una función de distribución radial para un sistema de partículas coloidales que interactúa vía un potencial par de interacción efectiva tipo Yukawa donde los parámetros del potencial son $K = 500$, $z = 0.15$. En este caso la concentración reducida es $n^* = 0.0008$.

En la figura 3.4 se presenta el comportamiento de la función de distribución radial del caso análogo a la figura 3.3 pero con un valor de $K = 50$.

Las diferencias de las funciones de distribución radial en las figuras 3.3 y 3.4 son prácticamente las mismas encontradas en la comparación de la figura 3.1 y 3.2 para distintos valores de los parámetros del potencial de interacción coloidal pero comparando la figura 3.1 con 3.3 podemos encontrar tres diferencias debidas a la disminución de la concentración reducida para los mismos parámetros en un potencial par de interacción

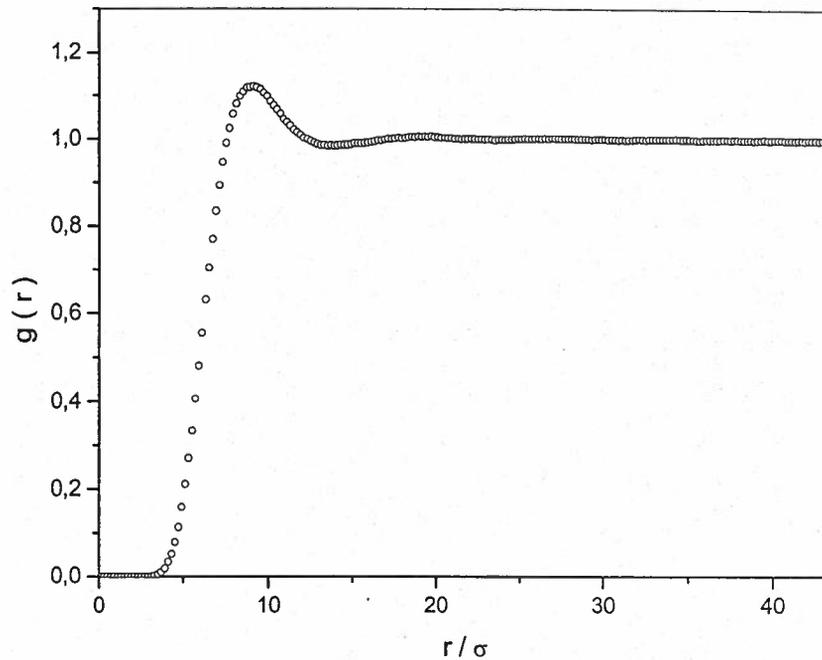


Fig. 3.2.- Función de distribución radial para un sistema de partículas coloidales. La interacción es descrita por un potencial de Yukawa con parámetros $K = 50$, $z = 0.15$ a una concentración reducida $n^* = 0.0015$.

efectiva tipo Yukawa: el punto donde empieza a hacerse notable la probabilidad de encontrar partículas se desplaza a separaciones grandes, disminuye la intensidad del máximo de primeros vecinos y se empieza a perder la correlación. En las figuras 3.2 y 3.4 apenas es apreciable la existencia de un segundo máximo de correlación, se observan los mismos efectos de la disminución de la concentración reducida mencionados anteriormente, además de la manera en la que la concentración local de partículas tienden rápidamente al bulto.

En la figura 3.5 se presenta el comportamiento de una función de distribución radial para un sistema de partículas coloidales que interactúa vía un potencial par de interacción efectiva tipo dipolar magnética donde el parámetro del potencial es $\Gamma = 10000$ y concentración reducida $n^* = 0.001$.

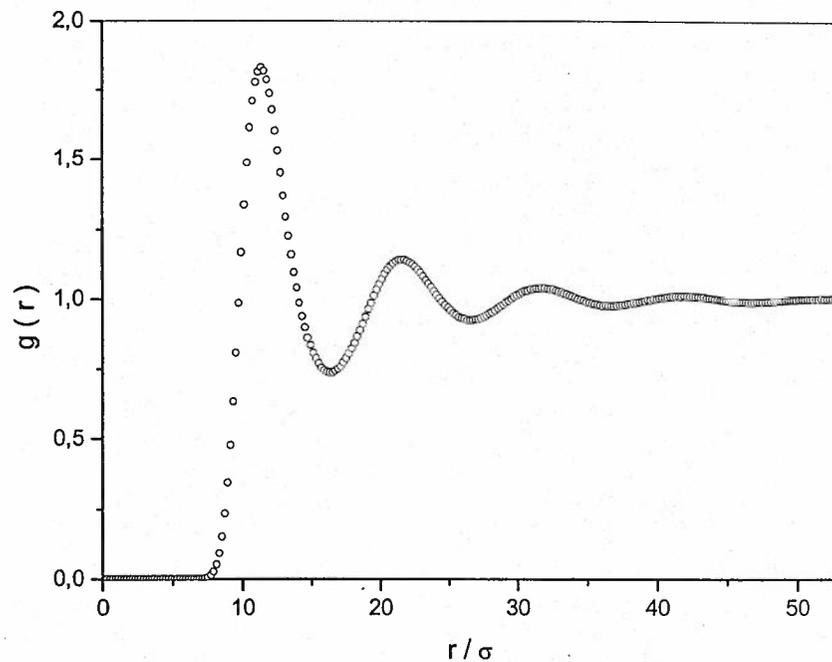


Fig. 3.3.- Función de distribución radial para un sistema de partículas coloidales. La interacción es descrita por un potencial de Yukawa con parámetros $K = 500$, $z = 0.15$ a una concentración reducida $n^* = 0.0008$.

La figura 3.6. Presenta el caso análogo al de la figura 3.5 pero considerando $\Gamma = 2500$ como parámetro en el potencial de interacción coloidal y una concentración reducida $n^* = 0.0015$.

Las figuras 3.5 y 3.6 muestran solamente la estructura de sistemas coloidales que interactúan por un potencial tipo dipolar magnético. Se busca variar la forma funcional del potencial de interacción para poder observar diferencias en el comportamiento de la función de distribución radial respecto a la concentración reducida del sistema y los parámetros del potencial de interacción coloidal.

En las figuras se presentan solamente funciones de distribución radial que fueron calculadas por algoritmos de simulación (por computadora) en los que no se incluyen interacciones hidrodinámicas debido a que tenemos interacciones de mas de tres cuerpos en

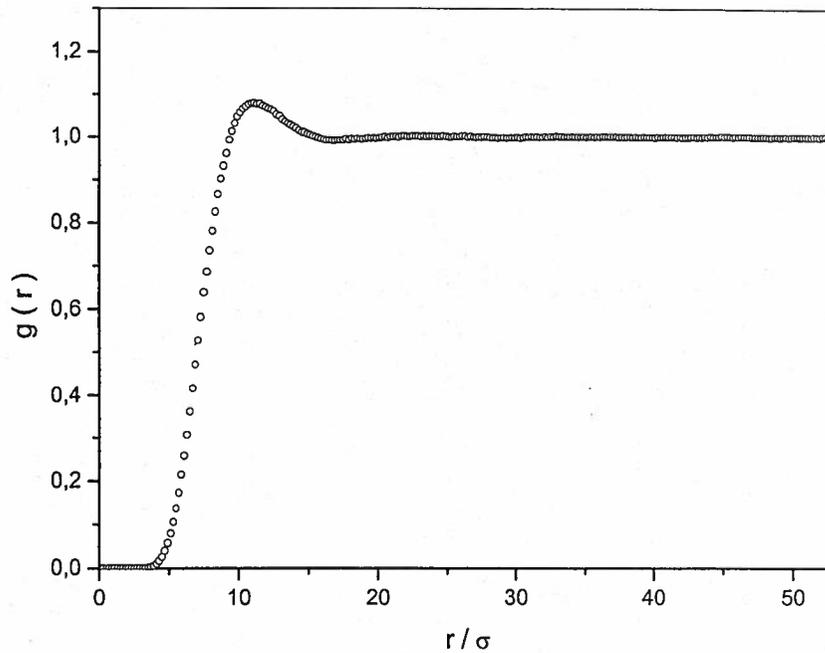


Fig. 3.4.- Función de distribución radial para un sistema de partículas coloidales. La interacción es descrita por un potencial de Yukawa con parámetros $K = 50$, $z = 0.15$ a una concentración reducida $n^* = 0.0008$.

donde cada uno de estos cuerpos genera perturbaciones en el medio en que se difunden afectando el movimiento de las demás partículas coloidales y siendo también este afectado por la perturbaciones producidas por las $N-1$ partículas restantes; por otro lado considerando a la función de distribución radial como un promedio en el espacio que describe la probabilidad de encontrar a una j -ésima partícula en una distancia entre r y $r+dr$ de una i -ésima partícula colocada en el origen de coordenadas, la probabilidad debe tener el mismo valor para todas las partículas; en este sentido podemos decir que en promedio las interacciones hidrodinámicas entre partículas no son manifestadas en las funciones de distribución radial.

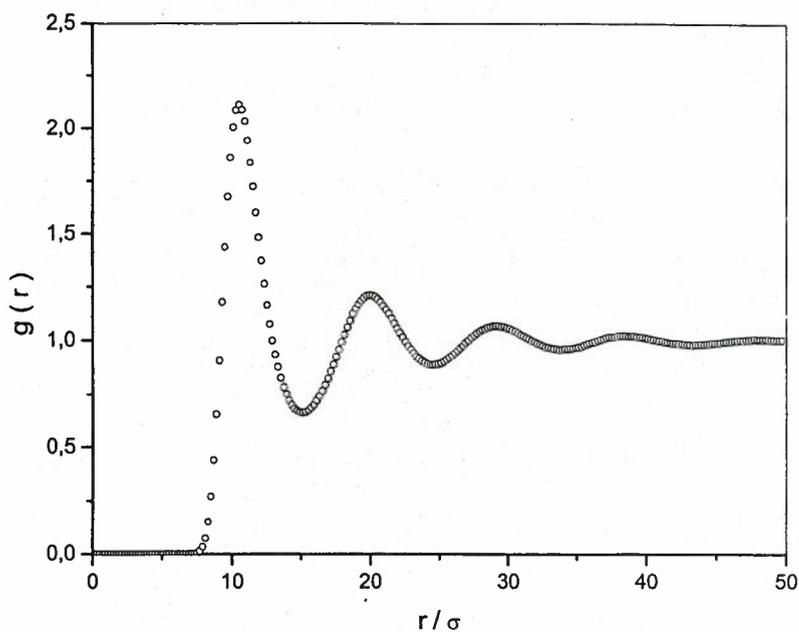


Fig. 3.5.- Función de distribución radial para un sistema de partículas coloidales. La interacción es descrita por un potencial tipo dipolar magnético con parámetros $\Gamma = 10000$, a una concentración reducida $n^* = 0.001$.

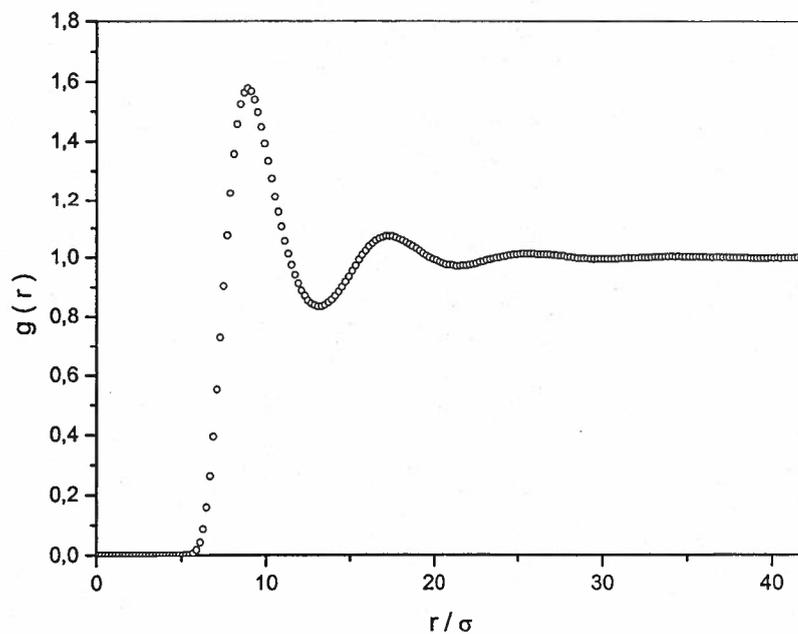


Fig. 3.6.- Función de distribución radial para un sistema de partículas coloidales. La interacción es descrita por un potencial tipo Dipolar Magnético con parámetros $\Gamma = 2500$, a una concentración reducida $n^* = 0.0015$.

3.1.2 Desplazamiento Cuadrático Medio.

Es común encontrar, en la literatura sobre suspensiones coloidales, la afirmación general de que para sistemas altamente cargados las interacciones hidrodinámicas no juegan un papel relevante en la descripción de la dinámica del sistema. En la literatura se encuentra que para sistemas coloidales de partículas altamente cargadas las interacciones hidrodinámicas pueden omitirse sin afectar las propiedades dinámicas del sistema debido a que podemos expresarlas como una suma en serie de potencias del inverso de la distancia de separación entre partículas, de este modo cuando la separación entre partículas es muy grande podemos quedarnos con el primer término de la serie y describir cuantitativa y cualitativamente bien las propiedades dinámicas del sistema.

En los sistemas experimentales se encuentran presentes tanto interacción directa efectiva entre partículas como hidrodinámicas, entonces si se pretende hacer una comparación simulación- experimento debiéramos de incluir todas las posibles contribuciones a nuestro programa de simulación. El resultado de esta comparación es lo que puede servir de base para determinar que tan apropiado es el modelo utilizado para las interacciones hidrodinámicas incorporado en la simulación

Recientemente se publicaron dos artículos que son del mismo interés y refleja lo señalado en el párrafo anterior

El primero titulado “auto difusión e interacciones hidrodinámicas en coloidales altamente cargados “. En el cual se determinaban propiedades de estructura y auto difusión en sistemas coloidales que interaccionan vía un potencial de tipo Yukawa estudiado con las técnicas experimentales de DLS (Dispersión dinámica de luz) y FRAP (fluorescente recovery alter photobleaching). Además de presentar resultados de Dinámica Browniana.

De este artículo se tomo la figura 3.7. Esta grafica muestra la comparación del coeficiente de auto difusión obtenido experimentalmente y la respectiva simulación para los datos del mismo sistema.

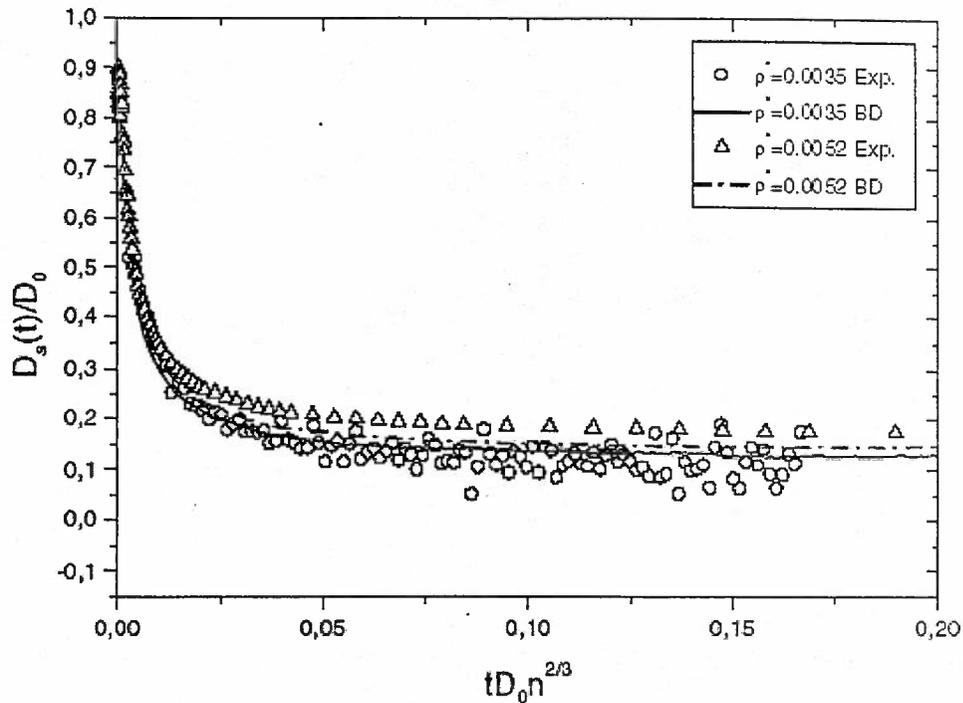


Figura 3.7.- El esta figura se presenta el coeficiente de auto difusión dependiente del tiempo. Los símbolos son los datos experimentales y las líneas son los resultados de la simulación de Dinámica Browniana para diferentes valores de la concentración [1].

Los autores del artículo llegar a la conclusión de que los datos obtenidos experimentalmente y la simulación “en el límite de bajas concentraciones la aproximación hidrodinámica para dos cuerpos describe los datos experimentales bien y falla completamente a altas concentraciones. Al observar detenidamente la grafica nosotros podemos concluir que la afirmación anterior puede ser controversial.

Lo más importante de esta grafica es que nos dice que no debemos esperar un criterio universal en cuanto a que las interacciones hidrodinámicas faciliten o dificulten la movilidad de las partículas coloidales sino que los efectos que se observan dependen de los factores que caracterizan al sistema. En particular puede ser notado que la dinámica browniana subestima los resultados experimentales a baja concentración y los sobreestima a altas concentraciones [1].

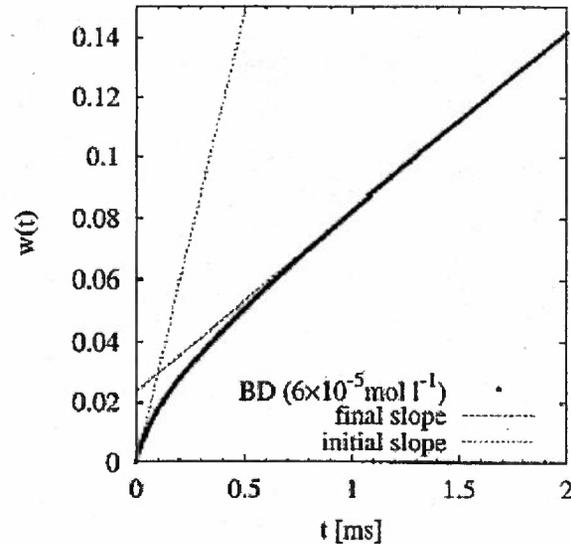


Figura 3.8.- El desplazamiento cuadrático medio por una concentración de sal de $6 \times 10^{-5} / \text{mol}$. La línea sólida y discontinua indican la pendiente equivalente para los coeficientes de auto difusión a tiempos cortos y largos respectivamente [2].

El segundo artículo lleva por título “Auto difusión a tiempos largos en suspensiones de coloides altamente cargadas: una comparación entre gradiente de campo pulsado RMN y Dinámica Browniana”. En este artículo se presentan resultados experimentales con la técnica PFGRMN (gradiente de campo pulsado RMN) además de simulaciones de Dinámica Browniana (DB). Los parámetros del potencial para el potencial de interacción de Yukawa utilizados en la simulación fueron obtenidos del factor de estructura estático medido por dispersión de luz. El coeficiente de auto difusión a tiempos largos resultado de RMN y DB comparados para diferente fuerza iónica. Incrementando la fuerza iónica de las suspensiones coloidales se observó una transición de fase de un sistema cristalino a un sistema líquido.

De este artículo se muestra la figura 3.8. Esta gráfica muestra el desplazamiento cuadrático medio obtenido por simulación de dinámica browniana incluyendo interacciones hidrodinámicas a tercer orden para una concentración de sal de $6 \times 10^{-5} / \text{mol}$. Lo más interesante de la gráfica es el hecho de que el tiempo máximo solamente llega a 2ms y para este tiempo ya se refleja el comportamiento típico a tiempos largos donde la pendiente es

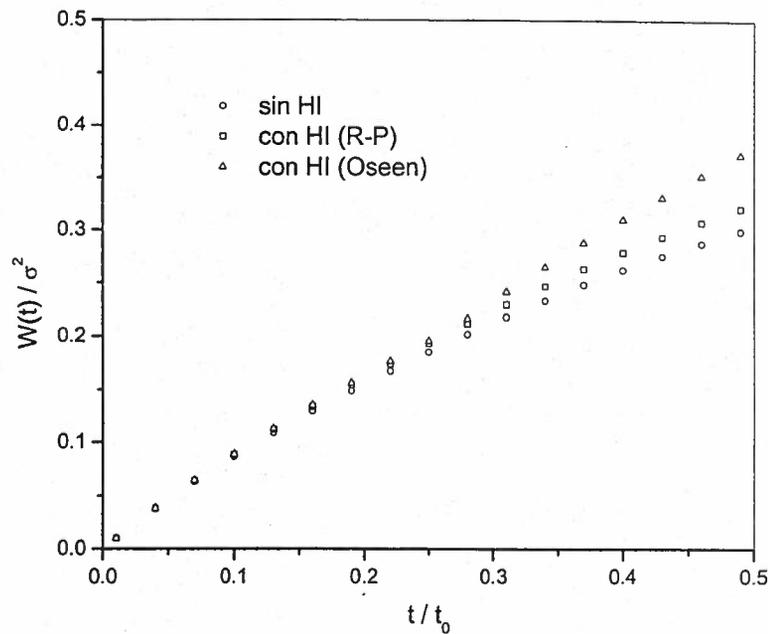


Fig. 3.9.- Desplazamiento cuadrático medio para un sistema de partículas coloidales. La interacción es descrita por un potencial de Yukawa con parámetros $K = 500$ y $z = 0.15$, a una concentración reducida $n^* = 0.0015$. En esta figura se incluyen los datos de simulación incluyendo el tensor de Oseen (curva a triángulos), Rotne-Prager (curva a cuadros) y sin interacciones hidrodinámicas (curva a círculos).

constante. Los resultados de estos dos trabajos muestran la vigencia del problema de considerar interacciones hidrodinámicas en suspensiones coloidales cargadas para determinar las propiedades de auto difusión [2].

A continuación presentaremos las graficas del desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para las distintas concentraciones y valores de los parámetros que caracterizan a cada uno de los sistemas estudiados. Se consideró presentar los datos obtenidos para un intervalo de valides de tiempos intermedios debido a que las simulaciones implementadas no cuentan con las correcciones de largo alcance para el potencial de interacción y las interacciones hidrodinámicas de modo que los datos pueden

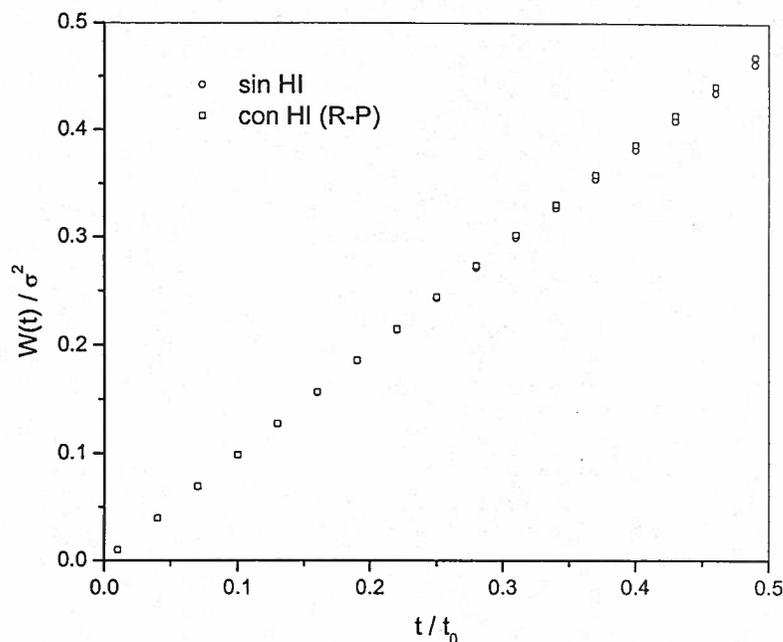


Fig. 3.10.- Desplazamiento cuadrático medio para un sistema de partículas coloidales que interactúan vía un potencial de Yukawa con parámetros $K = 50$ y $z = 0.15$, a concentración reducida $n^* = 0.0015$. Rotne-Prager (curva a cuadros) y sin interacciones hidrodinámicas (curva a círculos).

Considerarse desconfiables a simple vista a escala completa. En lo sucesivo los datos de las simulaciones en las que se implementaron interacciones hidrodinámicas se presentarán con cuadros mientras que en los datos de simulación en los que no se implementaron interacciones hidrodinámicas se presentarán con círculos. Solamente en la figura 3.9 se incorporaron datos de simulación obtenidos por simulación de dinámica browniana con interacciones hidrodinámicas con el tensor de Oseen (curva a triángulos) debido a que la información que este podría ofrecernos también se encuentra contenida dentro del tensor de Rotne-Prager.

La figura 3.9 muestra una comparación del desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para un sistema que interactúa vía un potencial aditivo por pares de tipo Yukawa con parámetros de interacción $K = 500$ y $z = 0.15$, a una concentración reducida

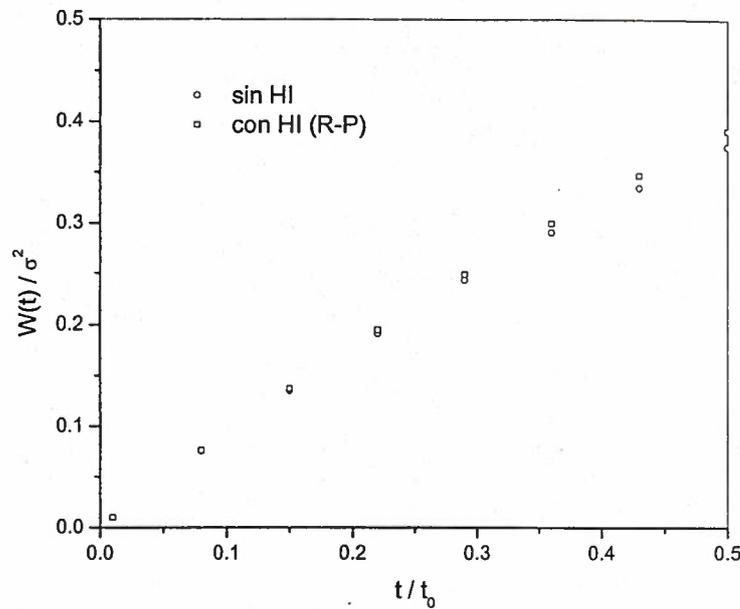


Fig. 3.11.- Desplazamiento cuadrático medio para un sistema de partículas coloidales. La interacción es descrita por un potencial de Yukawa con parámetros $K = 500$ y $z = 0.15$, a una concentración reducida $n^* = 0.0008$. Rotne-Prager (curva a cuadros) y sin interacciones hidrodinámicas (curva a círculos).

$n^* = 0.0015$. La diferencia de las curvas es debida a la implementación de interacciones hidrodinámicas.

En la figura 3.10 se presenta el caso análogo al de la figura 3.9 en este caso se implemento la simulación utilizando $K = 50$ como parámetro en el potencial de interacción coloidal. Al hacer la comparación de la figura 3.9 y 3.10 se observa que bajo los mismos parámetros de la simulación únicamente variando los parámetros en el potencial de interacción coloidal se aprecia como al incluir interacciones hidrodinámicas, el sistema presenta un efecto como de lubricación reflejado por una mayor difusión de las partículas coloidales que componen el sistema.

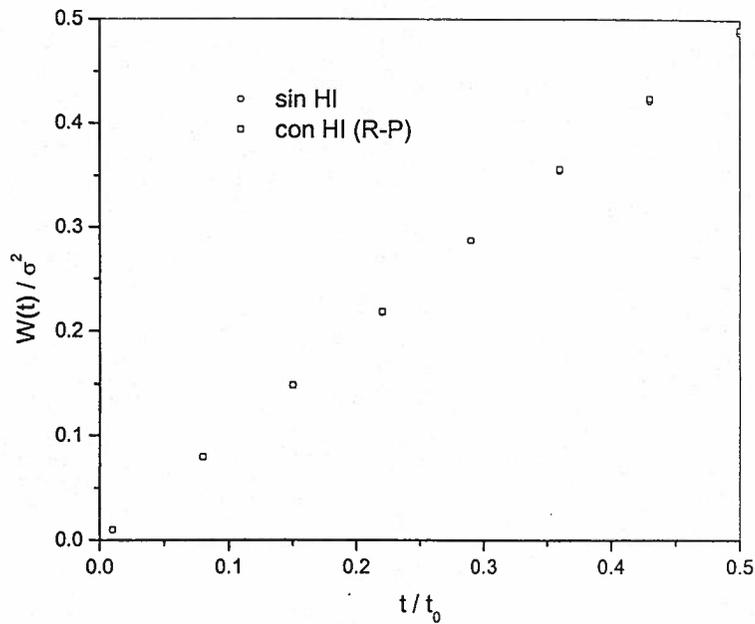


Fig. 3.12.- Desplazamiento cuadrático medio para un sistema de partículas coloidales. La interacción es descrita por un potencial de Yukawa con parámetros $K = 50$ y $z = 0.15$, a una concentración reducida $n^* = 0.0008$. Rotne-Prager (curva a cuadros) y sin interacciones hidrodinámicas (curva a círculos).

La figura 3.11 muestra una comparación del Desplazamiento Cuadrático Medio como función del tiempo para un sistema en que la interacción entre partículas es mediada por un potencial aditivo por pares de tipo Yukawa con parámetros de interacción $K = 500$ y $z = 0.15$, a una concentración reducida $n^* = 0.0008$.

En la figura 3.12 se presenta el caso análogo al de la figura 3.11 en este caso se considera $K = 50$ como parámetro en el potencial de interacción coloidal.

Las observaciones que se hicieron en torno de la comparación de las figuras 3.11 y 3.12 muestran sustancialmente el mismo comportamiento encontrado para las figuras 3.9 y 3.10 salvo el hecho de que para concentraciones menores los efectos de lubricación son menos notorios.

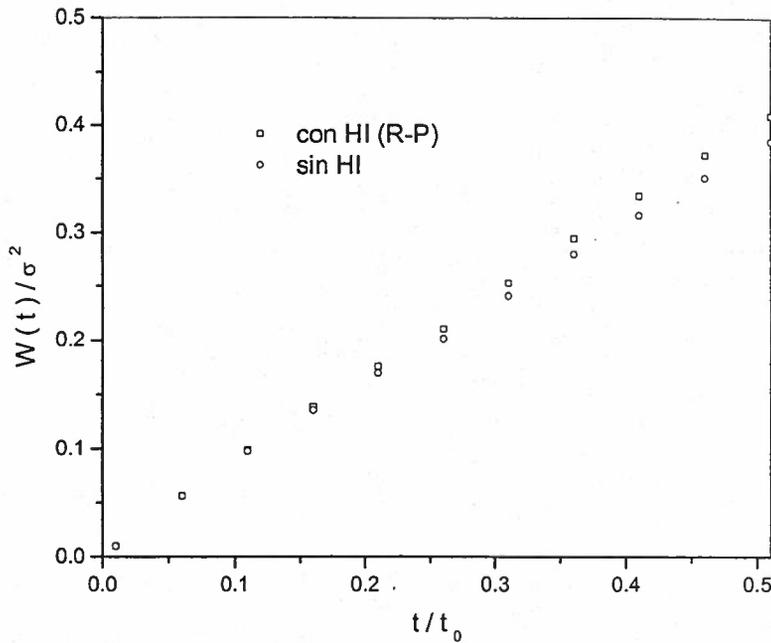


Fig. 3.13.- Desplazamiento cuadrático medio para un sistema de partículas coloidales. La interacción es descrita por un potencial tipo dipolar magnético con parámetros $\Gamma = 10000$ y, a una concentración reducida $n^* = 0.001$. Rotne-Prager (curva a cuadros) y sin interacciones hidrodinámicas (curva a círculos).

La figura 3.13 muestra una comparación del Desplazamiento Cuadrático Medio como función del tiempo para un sistema que interactúa vía un potencial aditivo por pares de tipo dipolar magnético con parámetro de interacción $\Gamma = 10000$, a una concentración reducida $n^* = 0.001$.

En la figura 3.14 presenta también el desplazamiento cuadrático medio para un sistema de partículas coloidales que interactúa vía un potencial de tipo dipolar magnético con parámetro $\Gamma = 2500$, a una concentración reducida $n^* = 0.0015$. En este caso tenemos sistemas con concentraciones y parámetros en el potencial de interacción diferentes los mismos que presentan desviaciones muy similares para valores muy diferentes de los parámetros del potencial de interacción.

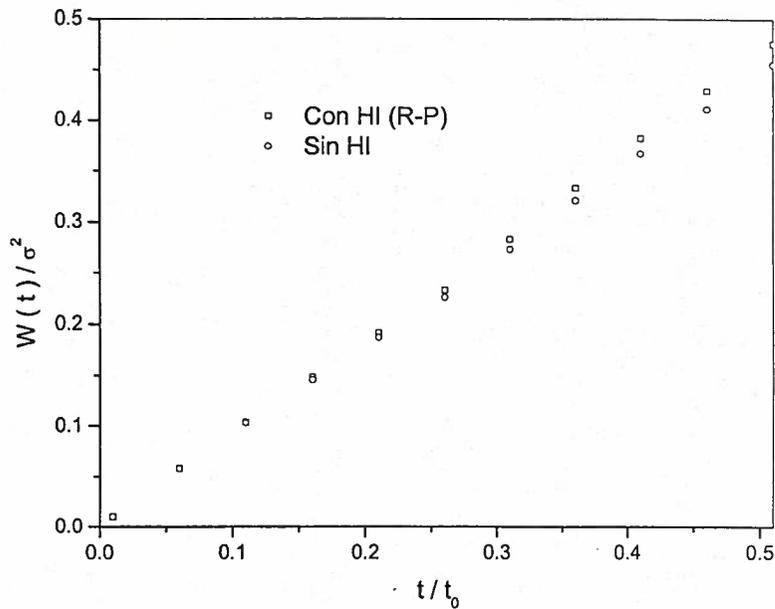


Fig. 3.14.- Desplazamiento cuadrático medio para un sistema de partículas coloidales. La interacción es descrita por un potencial tipo dipolar magnético con parámetros $\Gamma = 2500$ y, a una concentración reducida $n^* = 0.0015$. Rotne-Prager (curva a cuadros) y sin interacciones hidrodinámicas (curva a círculos).

3.2 Conclusiones

En resumen, de los resultados presentados observamos que la importancia de considerar interacciones hidrodinámicas en dinámica browniana depende de: la concentración reducida, los parámetros del potencial y escala de tiempo de la simulación.

Para el caso en el que se comparó para valores de la concentración reducida $n^* = 0.0015$ y $n^* = 0.0008$ a una amplitud del potencial de interacción de $K = 500$ y $z = 0.15$ se encontró que las diferencias porcentuales son menores para $n^* = 0.0008$ en 1.33 % respecto de $n^* = 0.0015$ siendo ambos menores al 5 % considerando la escala de tiempos cortos e intermedios.

Considerando fija la amplitud del potencial de interacción en $K = 50$ y $z = 0.15$ para las mismas concentraciones se encontró que para $n^* = 0.0008$ las diferencias porcentuales son

de aproximadamente 0.9 % respecto de la concentración $n^* = 0.0015$ considerándose ambas diferencias menores al 1.5 %.

Respecto de la comparación para distintos valores de la amplitud del potencial de interacción a una concentración reducida fija $n^* = 0.0015$ las diferencias porcentuales son menores para $K = 50$ encontrando una diferencia de 3 % respecto del valor de $K = 500$.

De la misma manera considerando la concentración fija en $n^* = 0.0008$ encontramos que para el valor de la amplitud en el potencial de interacción de $K = 50$ la diferencia porcentual es de 2.5 % respecto del valor de $K = 500$.

Comportamientos similares se observan para los sistemas que interactúan vía potencial dipolar magnético.

De los resultados mostrados anteriormente para los sistemas aquí estudiados y descritos por los parámetros especificados anteriormente y para los intervalos de tiempos cortos e intermedios se encontró que las diferencias porcentuales son mayores cuando se toma la opción de variar la amplitud en el potencial de interacción sobre la concentración. Además de que tanto para las distintas amplitudes del potencial así como para la concentración reducida las diferencias porcentuales son menores al 5 %. Lo mencionado anteriormente nos dice que tanto para la variación de los parámetros del potencial de interacción como para las concentraciones estudiadas se pueden no incluir las interacciones hidrodinámicas en los algoritmos de simulación sin que los efectos sean significativos tanto cualitativamente como cuantitativamente.

De la modo sabemos que cada sistema es descrito por parámetros diferentes de modo que no debe desecharse la posibilidad de incluir n^* como un parámetro importante para considerarse el incluir interacciones hidrodinámicas en simulaciones computacionales al momento de tratar de describir distintos modelos y datos experimentales con esta técnica debido básicamente a las diferencias entre cada sistema.

La simulación de dinámica browniana hecha para este trabajo fue considerada para suspensiones coloidales en bulto, sin embargo los problemas actuales mas interesantes se presentan en suspensiones confinadas en diferentes geometrías y es en esta situación de confinamiento donde hay mucho trabajo por hacer tanto para la determinación de estructura como de la dinámica del sistema.

La tendencia actual es la simulación para suspensiones coloidales con interacciones hidrodinámicas utilizando nuevos algoritmos como dinámica Stokesiana ó Lattice Boltzmann, entre otras.

Estas posibilidades abren nuevas perspectivas para resolver problemas futuros relacionados con simulación de suspensiones coloidales confinadas y/ó bajo flujo [3].

Referencias

1. W. Hartl, J.W., Ch. Beck, F. Gierschner and R. Hempelmann, *Self-diffusion and Hydrodynamics interactions in highly charged colloids*. J. Phys. Condens Matter, 2000. **12**: p. 287-293.
2. Joachim Wagner, a., Wolfram Hartl Harald Walderhaug, *Long time self-diffusion in suspensions of highly charged colloids: A comparison between pulsed field gradient NMR and Brownian Dynamics*. Journal of Chemical Physics, 2000. **114**(2): p. 975-983.
3. Lowen, H., *The marriage of electrostatics and hydrodynamics: simulating the dynamics of charged colloids*. J. Phys. Condens Matter, 2004. **16**: p. V7-V9.