



**UNIVERSIDAD DE SONORA**  
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Suspension Coloidal de Polímeros Estrella. Propiedades Estructurales  
y Dinámicas con Simulaciones Computacionales**

**Presenta:**

**Gregorio Alejandro Vejar Delgado**

Hermosillo, Sonora

Diciembre de 2012

# 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

## Agradecimientos

*A mis padres: María Enriqueta y Francisco y mis hermanos: Lucía Guadalupe, Francisco Javier, Saúl Omar; Ustedes que me han permitido entrar a su vida como lo han hecho en la mía, apoyándome en el camino que he decidido tomar, por estar conmigo incluso cuando yo no quería estar con nadie; gracias a ustedes soy la persona que soy ahora.*

*No cabe duda que cuando uno se para en los hombros de gigantes alcanza metas que jamás pensó en acercárseles, por eso (y más) quiero agradecer a mi directora de tesis a la profesora Laura Yeomans. Desde que nos conocimos me ha apoyado con su consejo, su experiencia y ha escuchado mis inquietudes, dudas y loqueras, aconsejándome a ser un mejor físico y una mejor persona; de aquí para adelante.*

*A mis sinodales el profesor Amir y el profesor Ramón, por haberme ayudado en esta última etapa de este trabajo y brindarme sus consejos que fueron de gran ayuda.*

*Éste a sido un camino duro, pero no lo hubiese logrado sin el apoyo de mis maestros de la Licenciatura: Angelina, Rosas, Corella, Rogelio, Horacio, entre muchos más; que gracias a ellos pude lograrlo. En particular quiero agradecer a dos maestros, al profesor Carlos Calcáneo y la profesora Gabriela Robles quienes me apoyaron desde el inicio y cuando yo estaba en el dilema de seguir o no este carrera me convencieron de quedarme, siempre les agradeceré por eso y por estar aún al pendiente de mí. También al Departamento de Física de la Universidad de Sonora.*

*A el profesor Acuña, por apoyarme en los últimos años y estar al pendiente de mí y mis estudios, por abrir mi mente con sus preguntas que no tiene una respuesta concreta; yo sé que al final de todo le caigo bien.*

*Y por último a tí que te tomas el tiempo en leer este trabajo, espero te sirva.*

# Índice

<b>1</b>	<b>Sistema coloidal de partículas suaves</b>	<b>1</b>
1.1	Modelos de suspensiones coloidales . . . . .	2
1.1.1	Esferas duras . . . . .	3
1.1.2	Esferas cargadas . . . . .	4
1.2	Polímeros estrella . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Elementos de Simulación</b>	<b>12</b>
2.1	Configuraciones iniciales . . . . .	12
2.2	Celda principal de simulación y condiciones periódicas . . . . .	13
2.2.1	Convención de imagen mínima y radio de corte . . . . .	16
2.3	Termalización . . . . .	17
2.4	Método de simulación de Monte Carlo . . . . .	19
2.5	Método de simulación de dinámica Browniana . . . . .	22
2.6	Parámetros importantes . . . . .	23
2.6.1	Parámetros del sistema . . . . .	23
2.6.2	Parámetros generales de la simulación . . . . .	24
2.6.3	Parámetros particulares de la simulación . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Sistema monodisperso de polímeros estrella</b>	<b>26</b>
3.1	Funciones de distribución . . . . .	26
3.2	Desplazamiento cuadrático medio . . . . .	32
3.3	Resultados selectos de sistemas fluidos . . . . .	38
3.3.1	Criterio de Löwen . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Sistema polidisperso de polímeros estrella</b>	<b>46</b>
4.1	Concepto de polidispersidad . . . . .	46
4.2	Efecto de la polidispersidad en las fases fluidas . . . . .	51

4.3 Diagrama de fase de polímeros estrella con polidispersidad . . . . .	55
<b>Bibliografía</b>	<b>60</b>
<b>Apéndice A Barras de Error</b>	<b>63</b>
<b>Apéndice B Programas de simulación</b>	<b>64</b>

# Resumen

En este trabajo de tesis se presentan los resultados obtenidos del estudio de una suspensión de polímeros estrella que constituye un modelo de partículas ultrasuaves. Este estudio se realiza haciendo uso de simulaciones por computadora con las técnicas de Monte Carlo y dinámica Browniana. Se calculan las propiedades estructurales y dinámicas para suspensiones coloidales monodispersas y polidispersas.

En el capítulo 1 se expone una breve descripción de modelos de interacción típicos para suspensiones coloidales de partículas duras y suaves. Se presenta el modelo de potencial de los polímeros estrella basado en el modelo de Daoud-Cotton y Witten-Pincus; que está definido en dos regiones: una corresponde a crecimiento logarítmico para distancias menores al diámetro de corona  $\sigma$  y un decaimiento exponencial tipo Yukawa para distancias mayores que  $\sigma$ . En este capítulo también se presenta los resultados obtenidos de la literatura para el diagrama de fases correspondiente a esta suspensión.

Los métodos de simulación con los que se abordó la exploración en la suspensión coloidal se describen en el capítulo 2, lo cual incluye la presentación de los algoritmos de Ermak para la dinámica Browniana y metropolis para Monte Carlo; así como también los elementos necesarios para la implementación de los códigos en lenguaje Fortran necesarios con los cuales se presentaron las propiedades estructurales y dinámicas en este trabajo de tesis.

En el capítulo 3 se expone sobre la implementación del cálculo de la función de distribución radial, el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión dependiente del tiempo para una suspensión coloidal monodispersa. Se muestran los resultados obtenidos con las simulaciones para diferentes condiciones de funcionalidad y fracción en volumen. Específicamente se explora las regiones fluidas de baja y alta concentración y se presenta el diagrama de fase sólido-líquido obtenido mediante la aplicación del criterio fenomenológico de Löwen.

Las suspensiones coloidales reales son sistemas de naturaleza polidispersa, es por ello que es de nuestro interés la exploración del impacto que pudiese tener la polidispersidad en el tamaño

en los polímeros estrella. El capítulo 4 se dedica para plantear los resultados obtenidos con las simulaciones para sistemas con polidispersidad (en tamaño) menores o iguales al 15%, tomando como modelo de polidispersidad una función de distribución uniforme para los diámetros de las partículas.

En la parte final de este trabajo de tesis se presenta las conclusiones y se incluyen como anexos los códigos de los programas desarrollados para las simulaciones de Monte Carlo y dinámica Browniana para sistema de polidispersidad  $p$  arbitraria

# Capítulo 1

## Sistema coloidal de partículas suaves

Una suspensión coloidal está formada por partículas con un diámetro  $\sigma$  aproximado entre  $10nm \leq \sigma \leq 10\mu m$  las cuales se encuentran en un solvente continuo, es decir las partículas que conforman al solvente son mucho más pequeñas, del orden de diámetros de Angstrom. Experimentalmente lo anterior implica para la exploración de las estructuras de los sistemas atómicos se requiera técnicas de difracción de Rayos-X, mientras que para los sistemas coloidales la técnica de dispersión estática y dinámica de luz (láser visible).

El tiempo característico de las partículas coloidales  $\tau_c$  está comprendido en el intervalo  $1 ns \leq \tau_c \leq 10 \mu s$  mientras que las partículas del solvente  $\tau_s$  es del orden de  $0.1 ps$  esto es debido a que la masa de las partículas coloidales  $m_c$  es mucho mayor que la masa de las partículas del solvente  $m_s$ . Lo anterior es la razón fundamental por la cual la trayectoria de las partículas coloidales es errático debido a las múltiples interacciones de las partículas del solvente sobre las partículas coloidales. Debido a la diferencia en los tiempos característicos de los sistemas atómicos y coloidales los fenómenos dinámicos de los sistemas coloidales son mucho más lentos que los atómicos. por ello es más accesible el estudio dinámico de las partículas coloidales desde el punto de vista experimental; por ejemplo la cinética del crecimiento cristales se puede observar haciendo uso de microscopia en tiempo real. Dentro de las técnicas experimentales utilizadas para el estudio de las propiedades dinámicas de una suspensión coloidal se encuentra la dispersión dinámica de luz y la videomicroscopía, entre otras.

En 1827 Robert Brown al examinar granos de polen suspendidos en agua através del microscopio, notó el movimiento caótico de ellas, pensando que se trataba de organismos vivos. Es por eso que a este movimiento de se llama *Movimiento Browniano*.

Un aspecto que caracteriza a las suspensiones coloidales es la polidispersidad, es decir, no todas

las partículas coloidales tiene el mismo tamaño (o propiedades como la carga, la funcionalidad, etc). Existen técnicas para sintetizar partículas coloidales y que permiten controlar hasta cierto punto la polidispersidad en tamaño del sistema, sin embargo no se puede eliminar por completo, esto puede introducir dificultades al momento de establecer comparaciones entre modelos teóricos sencillos basados en la suposición de que todas las partículas son del mismo tamaño (monodispersa) y resultados experimentales. Para poder observar el efecto de la polidispersidad en las propiedades de la suspensión una opción es obtener de un sistema experimental una función de distribución en los tamaños de las partículas, otra opción es incorporar algún modelo de distribución de tamaño de las partículas. En este trabajo de tesis, se explora este aspecto incluyendo la polidispersidad mediante un modelo de función de distribución uniforme[1].

La estructura y las propiedades dinámicas de una suspensión coloidal dependen fuertemente de la fracción en volumen (o concentración reducida), que es un parámetro que brinda información de la razón entre el volumen que ocupan las partículas coloidales y el volumen total de la suspensión. La fracción en volumen la fija quien prepara la suspensión, experimentalmente la fracción en volumen resultante en una suspensión dependerá de la cantidad de partículas coloidales y del volumen del solvente; mientras que en las simulaciones se coloca un número de partículas coloidales en una celda de forma tal que la fracción en volumen sea la deseada. En este trabajo de tesis nos interesa explorar el comportamiento de una suspensión coloidal de polímeros estrella. Es decir, nos interesa estudiar un material blando conformado por partículas blandas.

## 1.1 Modelos de suspensiones coloidales

En los laboratorio de investigación se han usando o sintetizado diferentes partículas coloidales con las cuales se preparan suspensiones coloidales con diferentes características. Para cada uno de estos sistemas coloidales se estudian mediante diferentes técnicas experimentales o esquemas teóricos, se proponen modelos de interacción entre las partículas, es decir, se construyen propuestas para el potencial de interacción par entre ellas. Dependiendo de las características físicas y fisicoquímicas de las partículas coloidales y del solvente se puede proponer diferentes tipos de modelos de potenciales de interacción par entre las partículas y existen diferentes tipos de clasificaciones de ellos, dentro de estas se puede mencionar: modelo de potencial atractivo, modelo de potenciales repulsivos, modelo de potencial duros, modelo de potenciales suaves, modelos de potenciales ultrasuaves. En esta sección se ilustraran tres tipos de modelos de potenciales repulsivos de tipo duro, suave y

ultrasuave.

### 1.1.1 Esferas duras

El modelo de potencial de esferas duras de una suspensión coloidal monodispersa se caracteriza por un solo parámetro, este parámetro es el diámetro de las partículas coloidales. Este modelo de potencial es de tipo discontinuo:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (1.1)$$

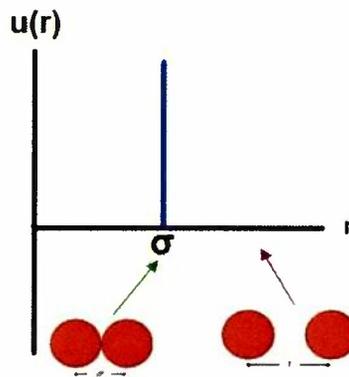


Figura 1.1: Potencial de esferas duras.

Con este potencial se modelan partículas duras; uno de los modelos experimentales que pueden ser descritos con un modelo de esferas duras es el de partículas de polimetilmetacrilato, estabilizados estéricamente (partículas de PMMA). En 1986 Pusey y Van Megen, haciendo uso de suspensiones coloidales de PMMA mostraron su comportamiento como esferas duras. Su trabajo llevo a una gran cantidad de estudios experimentales de la física estadística usando coloides como modelos y a partir de este importante trabajo se ha determinado la ecuación de estado de coloides de esferas duras, se ha observado la cinética de cristales y la transición vitria [2].

En la figura 1.2 se ilustra una serie de muestras experimentales de suspensiones coloidales de esferas duras obtenidas por P. N. Pusey y Van Megen. En éstas se observa el efecto de la concentración en la fase de la suspensión. La muestra más diluida se ilustra en el extremo derecho y que corresponde a una fase fluida, es decir no presenta efectos de cristalización, mientras que las muestras intermedias más concentradas, presentan una cristalización de la suspensión coloidal



Figura 1.2: Muestras experimentales de las fases de una suspensión de esferas duras.

en diferentes grados. A concentraciones mayores se observa que en todo el volumen se encuentra cristales homogéneo (en forma de pequeños cristales regulares) o heterogéneo (en forma de grandes cristales irregulares). En la muestra más concentrada (extremo izquierdo) la suspensión coloidal de esferas duras se manifiesta en un estado amorfo y permanece así por varios meses.

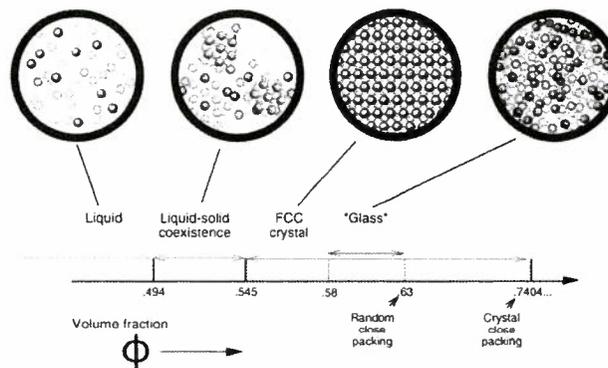


Figura 1.3: Diagrama de fase de una suspensión coloidal obtenido por simulación de esferas duras.

En la figura 1.3 se ilustra el esquema del diagrama de fase obtenido con simulaciones por computadoras para una suspensión de esferas duras en la cual se indican los valores de fracción en volumen que corresponden a las fases fluidas, coexistencia líquido-sólido, cristalina (fcc), vitrea, así como también los valores de la máxima fracción de empaquetamiento aleatorio (RCP) y la máxima de empaquetamiento cristalino (CCP).

### 1.1.2 Esferas cargadas

Un modelo muy utilizado para describir el potencial de interacción par en una suspensión coloidal de partículas cargadas es la teoría DLVO (propuesta por Derjaguin, Landau, Verwey y Over-

beek). Este potencial consiste en dos tipos de interacciones relevantes: La fuerza electrostática de naturaleza Coulombiano y la fuerza de Van der Waals la cual es inversamente proporcional a  $r^6$ . Es posible modelar adecuadamente a estas suspensiones incluyendo sólo la parte de repulsión electrostática:

$$\beta u(r) = A \frac{e^{-zr}}{r} \quad (1.2)$$

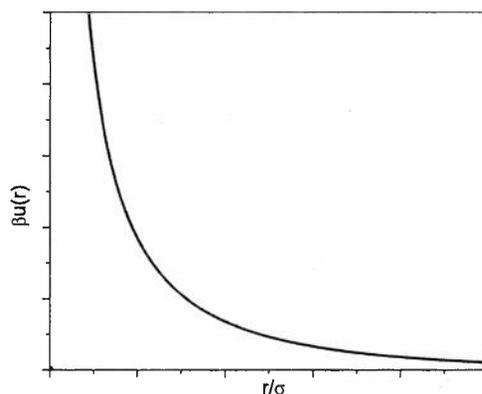


Figura 1.4: Potencial de Yukawa.

Este potencial Coulombico apantallado por el efecto del solvente que posee iones de carga opuesta sobre la superficie del coloide; es de tipo repulsivo, continuo y depende de sólo dos parámetros:  $A$  denominada constante de interacción y  $z$  identificada como parámetro de apantallamiento. Este potencial es conocido como potencial de Yukawa[13].

En la figura 1.5 se muestra un diagrama de fases de partículas coloidales cargadas obtenido mediante simulación de Monte Carlo, dicho sistema es descrito usando el modelo primitivo que consiste de coloides y contraiones en un solvente continuo de constante dieléctrica uniforme.

## 1.2 Polímeros estrella

En esta sección se presenta una breve revisión sobre las suspensiones de polímeros estrella, que es el sistema modelo sobre el cual se trabajó con simulaciones de computadora en esta tesis. Las características de los modelos de potenciales ilustrados anteriormente corresponden a los casos de potenciales duros (modelo de esferas duras) y a los casos de potenciales suaves (modelo de

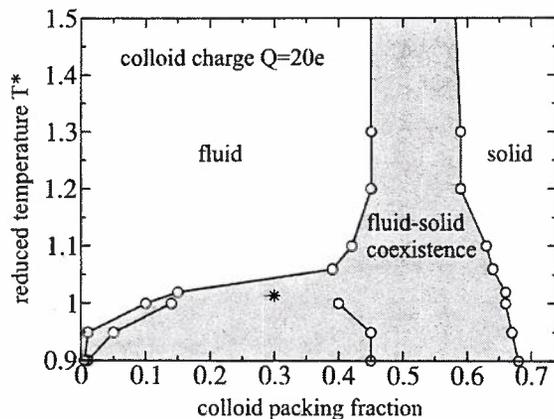


Figura 1.5: Diagrama de fase de una suspensión coloidal de partículas cargadas obtenido por simulación.

esferas cargadas); como veremos en esta sección, el potencial de interacción de polímeros estrella corresponde al tipo de modelos de potencial ultrasuave.

Los polímeros estrella son macromoléculas compuestas por  $f$  cadenas poliméricas ancladas químicamente a un centro común. Al número de brazos  $f$  conectados se le llama *funcionalidad* de la estrella. Cuando las cadenas poliméricas ancladas son del mismo tamaño se habla de estrellas regulares, la longitud de las cadenas se polimerizan de forma que a nivel microscópico su longitud sea tal que la dimensión del núcleo central sea irrelevante en comparación con la dimensión característica de la estrella. En la figura 1.6 se ilustran configuraciones de polímeros estrella para dos funcionalidades diferentes.

La síntesis de los polímeros estrella da inicio en la década de 1990 y como lo señala C. Likos las razones del interés de la comunidad científica por estos sistemas se pueden agrupar en diferentes ambitos. Primeramente, desde el punto de vista tecnológico los polímeros estrella son importantes en aplicaciones industriales como por ejemplo su uso como modificadores de viscosidad en la industria petrolera; también son usados como materiales de recubrimiento y en aplicaciones farmacéuticas y médicas. Desde el punto de vista experimental la síntesis de polímeros estrella regulares hizo posible explorar la física de sistemas monodispersos tanto por el número de brazos como por su longitud; se señala que los ejemplos importantes de polímeros estrella sintetizados corresponden a funcionalidades de valores entre  $8 \leq f \leq 128$ . Las técnicas experimentales utilizadas para estudiar propiedades estáticas de estos sistemas son la dispersión de neutrones de ángulos pequeños (SANS) y dispersión de Rayos-X de ángulos pequeños (SAXS), por otra parte la técnica

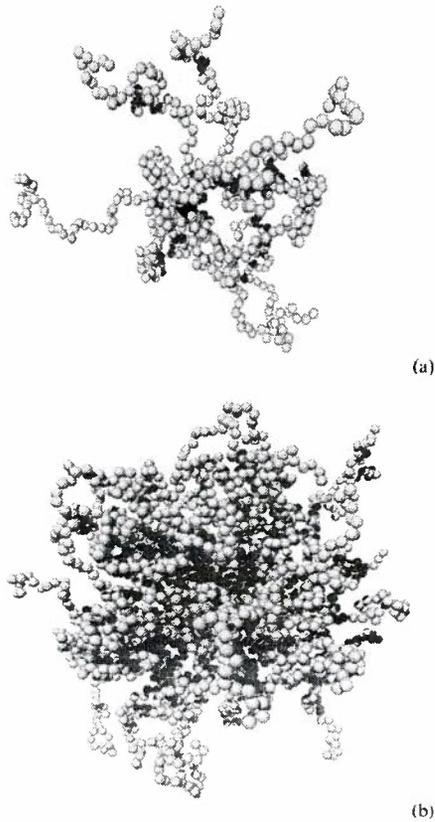


Figura 1.6: Polímeros estrella obtenidos por simulación a) 10 de funcionalidad b) 50 de funcionalidad.

de dispersión dinámica de luz (DLS) para estudiar sus propiedades dinámicas y propiedades colectivas. Finalmente se indica que los polímeros estrella constituyen un sistema importante dentro de la materia condensada blanda ya que relaciona dos grandes campos de ella, por una parte la física de polímeros y por otra parte la física coloidal, trayendo como consecuencia el interés desde el punto de vista teórico. En la figura 1.7 se ilustra las diferentes escalas de longitud en las cuales se puede considerar a los sistemas de polímeros estrella que va desde lo macroscópico ( $1\text{ cm}$ ) hasta lo microscópico ( $1\text{ \AA}$ ).

Los polímeros estrella para  $f$  pequeñas ( $f = 1$  y  $2$ ) se asemejan a una estructura lineal, mientras que al incrementar el valor de  $f$  va adquiriendo una estructura cada vez más rígida y esférica, de forma tal que para el caso  $f \gg 1$  el polímero adquiere el comportamiento de una esfera dura, en cuyo caso el modelo adecuado pudiese ser el modelo de potencial de esferas duras ya ilustrado.

El modelo de potencial de interacción propuesto para los polímeros estrella es una combinación

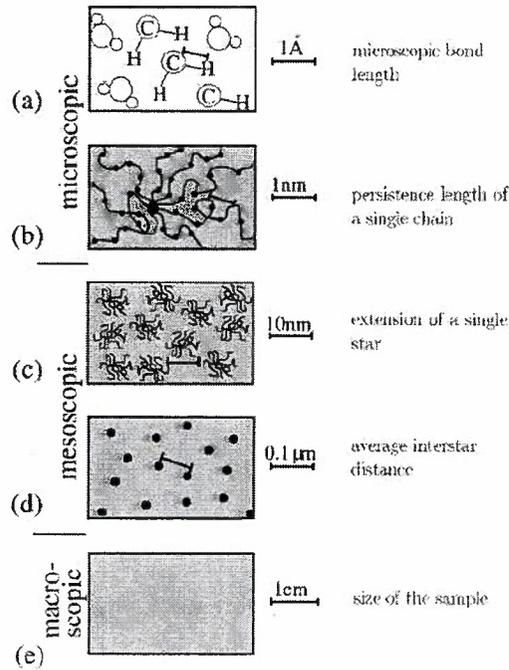


Figura 1.7: Ilustración de las escalas de longitud importante en los polímeros estrella.

entre un potencial tipo Yukawa para  $r > \sigma$  y un potencial con comportamiento logarítmico para  $r < \sigma$ . Estos dos modelos de potencial son unidos adecuadamente para que el potencial y su primer derivada sea continua en  $r = \sigma$ . La longitud característica  $\sigma$  es identificada como diámetro de corona dentro del modelo de Daoud-Cotton[3] quien visualiza la parte interior de los polímeros estrella como conformada por cascarones esféricos de "grumos" de tamaño creciente de forma tal que  $\sigma$  se identifica con la distancia del centro de la esfera hasta la distancia media de la última capa de grumos, como se ilustra en la figura 1.8.

La dependencia logarítmica del modelo del potencial fue propuesta por Witten y Pincus en 1986. El decaimiento exponencial tipo Yukawa, por otro lado, es incluido de forma empírica y ajustado para que coincida con los resultados experimentales obtenidos con dispersión SANS; de forma tal que la expresión matemática del potencial de interacción efectivo es de la forma:

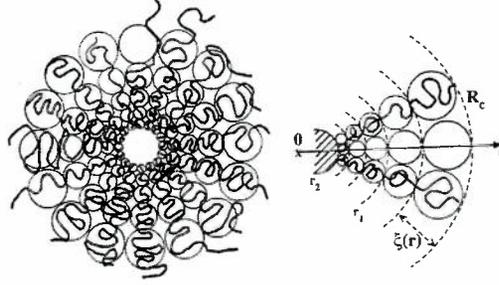


Figura 1.8: Modelo de Daoud-Cotton de un polímero estrella.

$$u(r) = \frac{5}{18} k_B T f^{3/2} \begin{cases} -\ln(r/\sigma) + \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{f}}{2}} & \text{si } r \leq \sigma \\ \frac{\sigma/r}{1 + \frac{\sqrt{f}}{2}} \exp\left[-\frac{\sqrt{f}}{2} \left(\frac{r}{\sigma} - 1\right)\right] & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (1.3)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzman y  $T$  es la temperatura absoluta. En la figura 1.9 se ilustra el comportamiento de este modelo de potencial para  $18 \leq f \leq 256$ . Se observa lo señalado anteriormente, en el sentido de que conforme se aumenta la funcionalidad el comportamiento del potencial se aproxima al de esfera dura. En este sentido la funcionalidad  $f$  es interpretable como un parámetro de dureza (o suavidad) de los polímeros estrella.

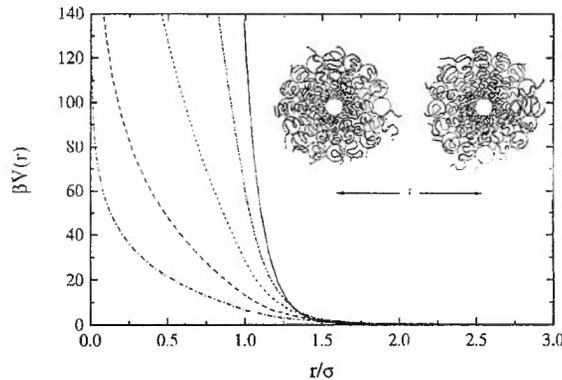


Figura 1.9: Potencial par de polímeros estrella, línea del extremo izquierdo corresponde a  $f = 18$  y extremo derecho  $f = 256$ .

En 1999 Watzlawek, Likos y Löwen presentaron el diagrama de fases de un sistema monodis-

perso de polímeros estrella, obtenido mediante el método de cálculo de energías libres e integración termodinámica apartir de Monte Carlo. En la figura 1.10 se incluye el diagrama de fases obtenido por ellos, en el que se observa una fase fluida y 4 diferentes estructuras cristalinas. Para fracciones en volumen menores a 0.7 y funcionalidades mayores a 34 se predice estructuras cristalinas fcc (cúbica centrada en la cara) y bcc (cúbica centrada en la base); para fracciones en volumen mayores y  $f > 44$  se predicen estructuras cristalinas más complejas como bco (ortorombicos centrado en las caras) y diamante[3].

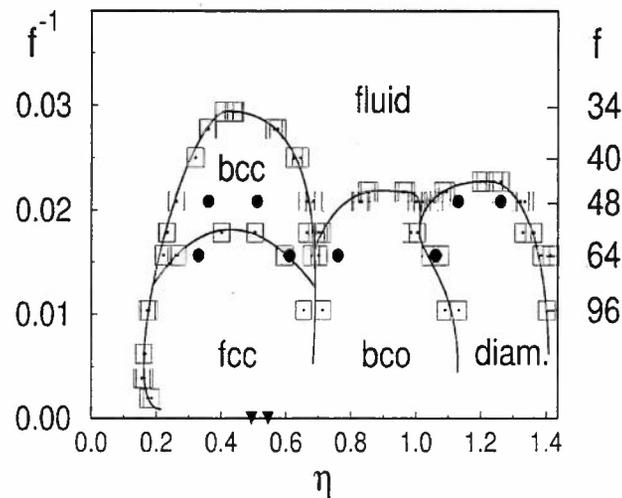


Figura 1.10: Diagrama de fase de polímeros estrella obtenido por simulación de computadora. En esta figura  $f$  representa la funcionalidad y  $\eta$  es la fracción en volumen.

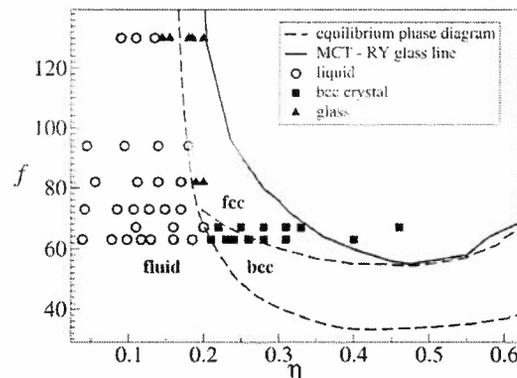


Figura 1.11: Diagrama de fase de polímeros estrella obtenido experimentalmente.

En el 2007 M. Laurati y colaboradores; obtuvieron resultados experimentales con la técnica

de dispersión SANS en un sistema micellar PEP-PEO de polímeros estrella, en la región de funcionalidades intermedias y fracciones en volumen menores a 0.5. En la figura 1.11 se muestra el diagrama de fase obtenido por ellos, en donde se observan las fases fluidas y s cristalinas (fcc y bcc) predichos previamente por Likos y colaboradores [4]-[5].

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis es explorar el diagrama de fases en la transición fluido-sólido haciendo uso de simulaciones con dinámica Browniana y el criterio fenomenológico de Löwen, así también se explora la modificación del diagrama por efecto de polidispersidad en tamaño de los polímeros estrella.

# Capítulo 2

## Elementos de Simulación

En este capítulo expondremos los elementos básicos necesarios para implementar simulaciones computacionales de un sistema coloidal modelo. Específicamente, presentaremos lo relativo a los métodos de Monte Carlo y de Dinámica Browniana.

El método de Monte Carlo nos permitirá calcular propiedades estáticas como la función de distribución radial y propiedades termodinámicas de los sistemas, mientras que las simulaciones de dinámica Browniana será permiten calcular propiedades dinámicas como el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión dependiente del tiempo.

Las propiedades estructurales y dinámicas son propiedades estadísticas de muchos cuerpo, y para obtenerlas se procede a calcular promedios relativos al tipo de propiedad. Por ejemplo, para calcular la función de distribución radial habremos de calcular distancias promedios entre partículas y para calcular desplazamientos cuadráticos medios seguiremos a cada partícula en su movimiento y obtendremos el promedio del cuadrado de su distancia en el tiempo.

En simulaciones de Monte Carlo y Dinámica Browniana se determinará las posiciones de todas las partículas de un sistema, consistente con un modelo de potencial de interacción entre ellas y respetando los principios fundamentales de física clásica. En particular, nos enfocaremos en visualizar a nuestro sistema de estudio como formado por un número  $N$  fijo de partículas dentro de un volumen  $V$  a una temperatura  $T$ .

### 2.1 Configuraciones iniciales

En las simulaciones, se necesita partir de una configuración inicial para las  $N$  partículas, es decir se debe asignar la posición de cada partícula coloidal del nuestro sistema en el volumen  $V$  de la simulación. Como las propiedades estructurales y dinámicas que interesan son de equilibrio, sus

valores no deben depender de cual sea la configuración inicial con la que se debe dar inicio al movimiento de las partículas. En nuestro caso partiremos de configuraciones iniciales aleatorias, es decir, cada una de las posiciones de las partículas se asignarán al azar mediante el uso de un generador de números aleatorios. En la figura 2.1, se muestra un ejemplo.

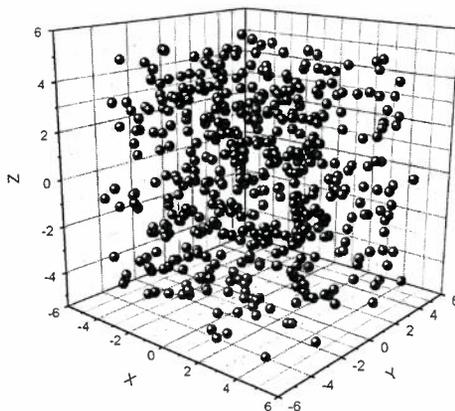


Figura 2.1: Configuración inicial aleatoria.

La configuración inicial se puede incluir al programa dando lectura a un archivo externo o bien se puede incluir a través de una subrutina que genera la configuración inicial. En un sistema modelo como el de esferas duras, es común poner como condición que las partículas no se traslapen desde la configuración inicial, pero en un sistema modelo de partículas suaves, como el de polímeros estrella, en donde se pueden traslapar o no dependiendo de factores como la concentración o suavidad de las partículas, esta condición pueda ser innecesaria para lograr que el sistema alcance el equilibrio en un tiempo adecuado de ejecución.

## 2.2 Celda principal de simulación y condiciones periódicas

En los sistemas reales ya sean fluidos, gases, fluido-gas, fluido-sólido, etc. el número de partículas que interactúan entre sí es muy grande, es decir, en una escala microscópica es del orden de miles de millones de partículas (del orden del número de Avogadro,  $N_A \sim 10^{23}$  partículas). Este es un número tan grande que no se puede utilizar al simular un sistema, de forma que en los programas de simulación se considera un número muchísimo más pequeño, de cientos o miles de partículas. En nuestros programas utilizamos usualmente 500 partículas y en casos específicos hasta 2000, debido

a que entre mayor es el número de partículas es mayor el tiempo que tarda el programa en realizar los cálculos (decimos, es mas costosa la ejecución del programa) y con resultados equivalentes.

Ante este problema los simuladores pensaron en una herramienta para facilitar el trabajo de emular los sistemas reales, haciendo uso de una *celda principal* la cual se repite "infinitamente" y en donde las celdas vecinas son réplicas exactas de la celda principal y que acostumbramos a llamar *celdas imagen* de la celda principal (ver figura 2.2). Cabe destacar que en la celda principal es donde se encuentran las  $N$  partículas con las que se realizarán los cálculos estadísticos de los que hablamos previamente.

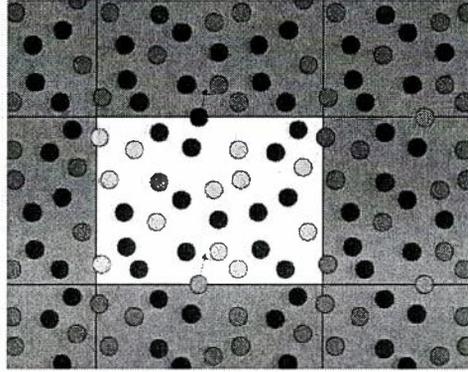


Figura 2.2: Celda principal y celdas imagen.

La celda principal puede ser de diferentes formas, dependiendo del sistema a simular y de las condiciones externas, como por ejemplo la forma de las paredes en un sistema confinado. En simulaciones de sistemas en bulto generalmente se utiliza la celda cúbica que es la más sencilla. Como este es nuestro caso, se escoge como celda principal un cubo de arista  $L$ , en donde las partículas se pueden desplazar en 3 dimensiones.

El tamaño de la arista de la celda principal no es un parámetro de entrada en nuestro programa de simulación, sino que  $L$  se ajustará dependiendo de la concentración  $n$  de partículas y del número de partículas  $N$  que se usen en la simulación, es decir:

$$n = \frac{N}{L^3} \longrightarrow L = \left( \frac{N}{n} \right)^{1/3} \quad (2.1)$$

De esta forma se puede observar como el ancho  $L$  de la celda depende directamente del número de partículas  $N$  involucradas en la simulación. Para una concentración  $n$  dada, la celda será mas grande conforme se aumente el número de partículas. Este aspecto aparentemente trivial resulta

ser determinante para el caso de sistemas modelo cuyo potencial de interacción sea de largo alcance, en estos casos se requieren celdas de tamaño suficientemente grande. En nuestro caso  $N = 500$  partículas nos permite observar satisfactoriamente la estructura de los sistemas a mediano alcance.

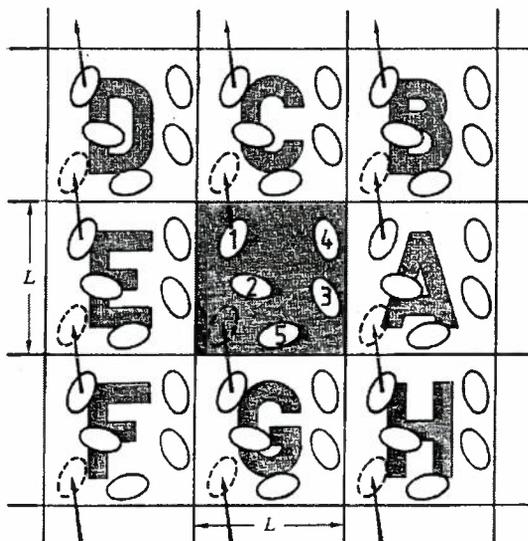


Figura 2.3: Condiciones periódicas.

Las partículas no están atrapadas en la celda principal, simplemente cuando una partícula sale de ella por uno de los lados de la celda, otra partícula entra por el lado opuesto. De esta forma se mantiene el número de partículas constante dentro de la celda principal y de las celdas imagen también. Para obtener estos movimientos se debe incluir en el programa lo que se conoce como *condiciones periódicas*. Una forma de hacerlo es escribiendo el siguiente código, cada vez que se mueve a las partículas:

$$X(I)=X(I)-BOXL*NINT(X(I)/BOXL)$$

en donde  $X(I)$  es la posición en  $x$  de la  $i$ -ésima partícula dentro del volumen de la celda principal,  $BOXL$  es la longitud de la arista de la celda ( $L$ ) y con el comando  $NINT(X(I)/BOXL)$  FORTRAN se obtiene el entero más cercano al argumento. Esta instrucción se hace también para las coordenadas  $y$  y  $z$  de las partículas.

### 2.2.1 Convención de imagen mínima y radio de corte

En los programas de simulación un punto muy importante es el cálculo del potencial de interacción entre las partículas, así como también las condiciones periódicas en la frontera. Es decir, cuando se calcula la energía potencial de la  $i$ -ésima partícula se suman los términos de la energía potencial por pares de ésta con las otras  $N - 1$  partículas restantes en la celda principal, así también podríamos incluir su interacción con las partículas que se encuentran en las celdas imágenes vecinas necesarias para representar la condición en que se encuentra nuestro sistema de polímeros estrella. Hacer lo anterior llevaría a considerar un número infinito de términos en la energía potencial, y esto es prácticamente imposible de calcular en la práctica.

Para muchos de los modelos de potencial de interacción usados en las simulaciones, el incluir a las partículas de las celdas imagen resulta innecesario, debido a que el alcance del potencial es finito y limitado (corto alcance); ésto nos permite incluir una aproximación conocida como *convención de imagen mínima*. Esta condición consiste en considerar a la  $i$ -ésima partícula en el centro de una región cuyas dimensiones son similares a las de la celda principal, de forma tal que al calcular la interacción con las demás partículas sólo se tiene que considerar a las partículas restantes que se encuentran en esta región. En la figura 2.4 se ilustra gráficamente lo que implica utilizar la convención de imagen mínima.

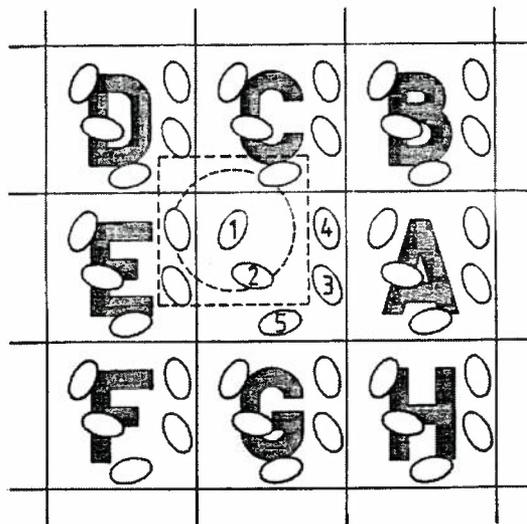


Figura 2.4: Condición de imagen mínima.

En lenguaje de programación, la condición de imagen mínima para la distancia en  $x_{ij}$  se escribe de la siguiente manera:

$$XIJ=XIJ-BOXL*NINT(XIJ/BOXL)$$

en donde  $XIJ$  es la distancia en  $x$  entre la  $i$ -ésima y la  $j$ -ésima partícula.

Adicionalmente, para los sistemas de partículas cuyo potencial de interacción es de corto alcance, en las simulaciones se incluye la aproximación del *radio de corte* ( $r_c$ ). Esta consiste en despreciar el valor del potencial de interacción  $u(r)$  entre aquellas partículas cuya distancia de separación sea mayor a  $r_c$ , de forma tal que al calcular el potencial de interacción de la  $i$ -ésima partícula, sólo se incluyen los términos del potencial par de aquellas partículas cuya distancia con la partícula  $i$  sea menor a  $r_c$ . Por ejemplo, en la figura 2.4, el radio de corte relativo a la partícula 1 está representado por el círculo a trazos, de forma tal que en lugar de calcular los cuatro términos de potencial relativos a la interacción ( $1-2$  y  $1-3'$ ,  $1-4'$  y  $1-5'$ ), sólo calcularán dos términos ( $1-2$  y  $1-4'$ ) con la aplicación del radio de corte. Esto permite optimizar el tiempo de ejecución en las simulaciones.

No existe un criterio general para seleccionar el valor del radio de corte, ya que en principio dependería de la forma específica del potencial de interacción entre las partículas. Sin embargo observemos que el valor más grande que puede tomar es  $r_c = L/2$ , es decir, la mitad de la longitud de la arista de la celda de simulación. Un criterio conservador sería entonces tomar este valor para  $r_c$  y en nuestras simulaciones este es el criterio que hemos incluido.

## 2.3 Termalización

Como se señaló previamente, la simulación da inicio con la construcción de la configuración inicial, arbitraria. Es a partir de esta configuración que se empieza a mover a las  $N$  partículas haciendo uso de los algoritmos de Monte Carlo o bien de dinámica Browniana (entre otros, como por ejemplo el de Dinámica Molecular) para determinar la posición de las  $N$  partículas en cualquier otra configuración de interés. Es en ese momento que las partículas empiezan a interactuar entre sí en una simulación. En palabras más simples, es cuando cada una de las partículas se percatan de la presencia de las otras y se empiezan a "sentir" (colisionando, uniéndose, repeliéndose, etc) y en consecuencia la energía potencial del sistema va cambiando.

El sistema tiende finalmente al equilibrio promedio. Cuando esto ocurre se dice que el sistema ha alcanzado el equilibrio término y al proceso que va desde el inicio hasta el estado en equilibrio,

se le llama *termalización*. Para saber cuando las configuraciones corresponden al equilibrio, se da seguimiento constantemente a la energía potencial intermolecular promedio del sistema. Cuando la energía potencial promedio fluctúa alrededor de un valor constante es cuando se puede decir que se ha llegado al equilibrio o bien decimos que el sistema se ha termalizado acorde al modelo de interacción par.

En la figura 2.5 mostramos como ejemplo el comportamiento de la energía potencial promedio de un sistemas de polímeros estrella. Hacemos notar que independientemente de la configuración inicial el mismo estado termalizado se alcanzará, siempre y cuando todos los parámetros termodinámicos y del potencial de interacción tambien sean los mismos.

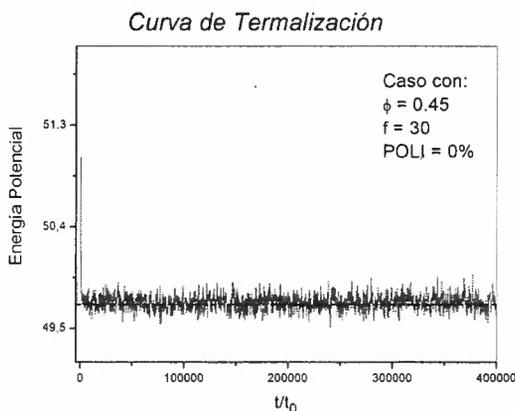


Figura 2.5: Termalización.

De lo anterior se desprende que otro parámetro importante en la simulación es el número de configuraciones necesarias para termalizar el sistema. En el programa se utiliza un parámetro llamado *NENER* el cual se utiliza para representar el número de configuraciones que deben de construirse en el programa antes de que alcance la termalización. Este parámetro en ocasiones es muy pequeño (centenas o miles de configuraciones), pero en otras puede ser muy grande (cientos de miles o millones de configuraciones), dependerá del tipo particular del sistema modelo y debe de estarse verificando del valor adecuado de este parámetro.

Algo curioso que obtuvimos en algunas simulaciones de sistemas muy interactuantes (sistemas muy concentrados, entre otros) es que la termalización llegaba a un aparente estado de equilibrio, pero al seguir evolucionando el sistema, la energía potencial promedio presentaba un cambio y fluctuaba alrededor de otro valor. A este fenómeno lo identificamos como *estados metaestables*,

debido a que llegan a un estado en equilibrio por lapso de tiempo para después llegar a otro estado, aparentemente más favorable, de equilibrio. A pesar de que en este trabajo de tesis no nos enfocamos a situaciones metaestables, en la figura 2.6 ilustramos un ejemplo de como se manifiesta este tipo de fenómeno[6].

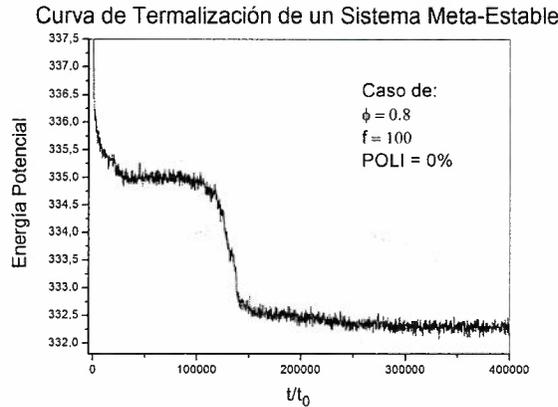


Figura 2.6: Estados metaestables.

Una vez que el sistema se ha termalizado, se esta en condiciones de empezar a almacenar las configuraciones necesarias con las cuales se calcularán las propiedades de estadísticas de equilibrio del sistema. Estas configuraciones de equilibrio serán el conjunto de posiciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  de cada una de las  $N$  partículas del sistema. Estas configuraciones se almacenan en tres matrices (una para cada tipo de coordenada), de forma tal que el número de renglones es igual al número  $N$  de partículas y el número de columnas  $KI$  será igual al número de configuraciones de equilibrio por almacenar. En los programas actuales de simulación no se almacenan estas matrices inmensas, lo que se hace es incluir subrutinas adicionales para el cálculo de las propiedades de interés. Estas subrutinas hacen uso de las matrices de configuración y concluida la ejecución del programa de simulación se eliminan. En el capítulo siguiente abordaremos lo relativo a las subrutinas para el cálculo de las propiedades estructurales y dinámicas del sistema de interés en esta tesis.

## 2.4 Método de simulación de Monte Carlo

Como se señaló previamente, el método de simulación de Monte Carlo nos permite calcular propiedades estructurales de equilibrio, es decir, propiedades que dependen exclusivamente de las posiciones de las  $N$  partículas del sistema modelo. En términos mecánico estadísticos, lo que esto

significa es que las propiedades dependerán únicamente del espacio de configuración del sistema.

Haciendo uso del ensemble canónico clásico, se sabe que la probabilidad  $p_N$  de que un sistema se encuentre en una configuración alrededor de  $\mathbf{r}_N$  es proporcional al factor de Boltzmann correspondiente,

$$p_N \approx e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)} \quad (2.2)$$

donde  $U(\mathbf{r}_N)$  corresponde a la energía potencial del sistema en la configuración  $\mathbf{r}_N$  y  $\mathbf{r}_N$  es una notación compacta para referirnos al conjunto de posiciones de las  $N$  partículas del sistema que caracterizan a la configuración. Como se describe a continuación esta probabilidad será básica para entender la esencia del algoritmo de Metropolis utilizado en una simulación convencional de Monte Carlo ( $NVT$ ).

Lo primero que se necesita para aplicar el método es una configuración inicial del sistema la cuál tendrá asociada una energía potencial  $U_0(\mathbf{r}_N)$ , así mismo, cada partícula de esta configuración tendrá asociada una energía  $U_{i0}(\mathbf{r}_N)$  (con  $i = 1, 2, \dots, N$ ). Para generar las subsiguientes configuraciones del sistema, es decir, para mover las partículas, se procede de la siguiente forma:

1. Se selecciona una de las partículas y se le desplaza aleatoriamente en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  una distancia proporcional a un desplazamiento máximo  $\delta r_{max}$  previamente seleccionado (en nuestro caso lo hemos seleccionado igual a  $0.1 \sigma$ ). La constante de proporcionalidad corresponde a un número aleatorio  $\alpha$  entre 0 y 1 con distribución uniforme (ver figura (2.7)).

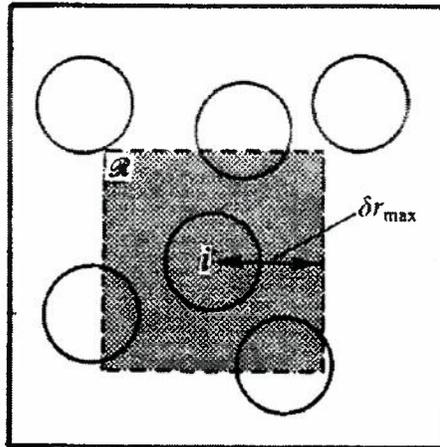


Figura 2.7: Desplazamientos en Monte Carlo.

2. Si la energía potencial de la partícula es menor en la nueva posición que en la que se tenía antes del movimiento descrito en el punto 1, entonces de la ec. (2.2) implicará que  $p_F > p_I$ . En este caso, como la nueva posición es más probable, simplemente se *acepta* este movimiento y como consecuencia la nueva posición de la partícula queda definida.

3. Por el contrario, si la energía potencial de la partícula es mucho mayor en esta nueva posición que en la que se tenía antes del movimiento descrito en el punto 1 (esto lo referimos a un valor  $\beta\Delta U_i(\mathbf{r}_N) > 75$ , tomado de Tildesley), entonces este movimiento tentativo se *rechaza*. En consecuencia la partícula se deja con la posición previa.

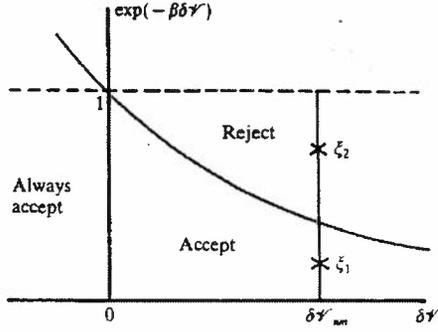


Figura 2.8: Criterio para aceptar o rechazar movimientos en Monte Carlo.

4. Si la energía potencial de la partícula es mayor en esta nueva posición que en la que tenía antes del movimiento descrito en el punto 1, pero  $\beta\Delta U_i(\mathbf{r}_N) < 75$ , entonces implicaría que  $p_F < p_I$ , pero puede o no ocurrir que la partícula pudiese ocupar esta nueva posición. Para decidir si se *acepta* o se *rechaza*, lo que se hace es seleccionar otro número aleatorio  $\gamma$  entre 0 y 1. Si  $\gamma < e^{-\beta\Delta U_i(\mathbf{r}_N)}$ , la posición se *acepta*, por el contrario se *rechaza*. En el primer caso tendremos una nueva posición para la partícula, en el segundo, la partícula se deja con la posición que tenía en el punto 1. En la figura 2.8 se ilustra el esquema de aceptación o rechazo de este criterio [7].

Ésto se hace una y otra vez, es decir, se repite el procedimiento anterior para todas las  $N$  partículas obteniendo con ello una nueva configuración del sistema. Si luego se repite de nuevo esta rutina se obtiene otra configuración y así sucesivamente hasta conseguir un número de configuraciones suficientemente grande del sistema termalizado.

Cabe señalar que es posible ajustar el valor del desplazamiento máximo a partir de cuantificar el número acumulado de movimientos aceptados y rechazados cada número de configuraciones generadas. Si es mayor el número de movimientos aceptados, entonces se permite que los movimientos

tentativos correspondan a un desplazamiento mayor. Si por el contrario el número de movimientos rechazados es mayor que los aceptados, entonces se mueve a las partículas con movimientos tentativos de menor longitud. Ello se implementa imponiendo una tasa de aumento o disminución de  $\delta r_{max}$  del 5%.

## 2.5 Método de simulación de dinámica Browniana

Para las simulaciones con dinámica Browniana básicamente se considera el *algoritmo de Ermak*. Este algoritmo está basado en la *ecuación de Langevin* siguiente:

$$m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_a + \mathbf{F}_i = \mathbf{f}_a + \alpha \mathbf{v}_i \quad (2.3)$$

donde  $\mathbf{F}_i$  representa la fuerza que ejercen las  $N - 1$  partículas coloidales sobre la  $i$ -ésima partícula;  $\mathbf{f}_a$  es una fuerza aleatoria debido a la interacción de las partículas brownianas con el medio solvente;  $\alpha$  es el coeficiente de fricción y  $\mathbf{v}_i$  es la velocidad con la que se mueve la  $i$ -ésima partícula. Como podemos observar el último término corresponde a la fuerza de Stokes producto del carácter viscoso del medio solvente ( $\alpha = 6\pi\eta r$  para partículas esféricas).

Ahora bien, para calcular la posición de las partículas de una manera relativamente simple se utiliza el algoritmo de Ermak. Este consiste en considerar el régimen sobreamortiguado del sistema, es decir, omitir o despreciar el término inercial,  $m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \simeq 0$  de las partículas. Esto es similar a considerar la cinemática del régimen terminal de un balón en caída a través de un fluido. Lo anterior permite obtener la siguiente expresión básica para calcular las posiciones de las  $N$  partículas en la simulación:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{R}(\Delta t) + \frac{D_0}{k_B T} \mathbf{F}_{ij}(t) \Delta t \quad (2.4)$$

en donde  $\mathbf{r}_i$  es la posición de la partícula  $i$ ,  $\mathbf{R}$  es un desplazamiento aleatorio Gaussiano,  $\mathbf{F}_{ij}$  es la fuerza de interacción entre la partícula  $i$ -ésima con las otras  $N - 1$  partículas restantes en el sistema,  $D_0$  es el coeficiente de difusión libre de la partícula y  $\Delta t$  el tiempo de paso entre configuraciones, este último debe de ser suficientemente pequeño para que las partículas se muevan muy poco.

Al igual que en el caso de las simulaciones de Monte Carlo, en dinámica Browniana se parte de una configuración inicial arbitraria y para construir las configuraciones siguientes se debe mover a cada una de las  $N$  partículas de acuerdo a la ecuación 2.3. Esto se repite sistemáticamente para generar tantas configuraciones como sea necesario[7].

## 2.6 Parámetros importantes

Para implementar las simulaciones se requiere de la especificación de algunos parámetros utilizados en los programas de Monte Carlo y de dinámica Browniana, mismos que podemos clasificar en dos grupos: parámetros propios del sistema modelo y aquellos parámetros necesarios en la simulación. A continuación se describen brevemente.

### 2.6.1 Parámetros del sistema

- **Fracción de Volumen (PHI):** Es el parámetro que se usa para indicar la razón del volumen que ocupan las partículas de nuestro sistema en el volumen de la celda principal. En programas de simulación usado en este trabajo de tesis fue uno de los parámetros que se varió para estudiar al sistema.

$$\phi = \frac{Nv}{V} \quad (2.5)$$

donde  $N$  es el número de partículas utilizadas en la simulación,  $v$  corresponde al volumen de una de las partículas y  $V$  es el volumen total disponible en la celda unitaria. Como puede observarse  $\phi$  es un parámetro sin dimensiones.

- **La concentración (DENS):** Es el número de partículas (NP) por unidad de volumen, es decir, cuando la concentración es grande las partículas interaccionan más entre sí que cuando la concentración es baja. Por ejemplo, en un sistema de esferas duras esperamos que a bajas concentraciones las partículas se muevan con mayor facilidad que en un caso más concentrado.

Como se desprende de su definición la concentración es un parámetro con unidades inversas de volumen. En el caso del programa que se usó se calculó la *concentración reducida* que es la concentración adimensionalizada con  $\sigma^3$ . Esto nos permite escribirla en términos de  $\phi$  de la siguiente manera:

$$\rho^* = \frac{6\phi}{\pi} \quad (2.6)$$

- **Funcionalidad (f):** Este es un parámetro del potencial de interacción entre las partículas y representa el número de brazos en los polímeros estrella. Como se señaló previamente en el capítulo 1 para funcionalidades grandes los polímeros estrellas tienden a comportarse como esferas

duras, mientras que para funcionalidades pequeñas o moderadas éstos se comportan como esferas suaves o ultrasuaves. Este es un parámetro el cual también variamos para estudiar al sistema dependiendo de la suavidad o rigidez de las partículas.

- **Polidispersidad (POLI):** También denotada como  $p$ , nos da información de la distribución de tamaños de las partículas del sistema. Si la polidispersidad  $p = 0$ , indicará que el sistema es monodisperso, es decir, todas las partículas serán del mismo tamaño. Su valor nos indica la dispersión porcentual en los diámetros de las partículas respecto a su valor promedio. Los valores de  $p$  usados en nuestros programas fueron: 0, 5, 10 y 15 %.

## 2.6.2 Parámetros generales de la simulación

- **Número de partículas (NP):** Corresponde al número total de partículas que se utilizan para simular al modelo de polímeros estrella. En la mayoría de las ejecuciones del programa se consideró  $N = 500$  partículas y sólo en casos excepcionales se usaron 1000 o 2000 partículas.

- **Número total de configuraciones (NS):** Este parámetro es incluido para establecer el número total de configuraciones generadas al mover a las  $N$  partículas del sistema. En los programas que utilizamos de dinámica Browniana se utilizó en general un valor de  $NS = 401000$ , mientras que en Monte Carlo fue suficiente  $NS = 25000$ .

- **Número de configuraciones necesarias para llegar a la termalización (NENER):** Utilizado para indicar el número de configuraciones necesarias para que la energía promedio del sistema alcance un valor estable, es decir cuando el sistema ya se haya termalizado. Un valor típico  $NENER = 1000$  fue suficiente en la gran mayoría de los casos de dinámica Browniana y Monte Carlo.

- **Frecuencia de Guardado (NFREC):** Como el nombre lo dice, este parámetro es utilizado para indicar la frecuencia con la que se guardarán configuraciones de equilibrio del sistema. Recordemos que con estas configuraciones después se realizarán los cálculos de propiedades de interés. En nuestro caso utilizamos  $NENER = 100$ .

Sabiendo que el número total de configuraciones es  $NS$ , que dejamos pasar  $NENER$  de no equilibrio y que almacenaremos configuraciones con una frecuencia de  $NFREC$ , podemos calcular el número total  $KI$  de configuraciones de equilibrio con el que se calcularán las propiedades estadísticas:

$$KI = \frac{NS - NENER}{NFREC} \quad (2.7)$$

Haciendo uso de los valores típicos utilizados en nuestras simulaciones, se concluye que las propiedades de equilibrio se calcularon con 1000 – 4000 configuraciones.

### 2.6.3 Parámetros particulares de la simulación

Dependiendo del tipo de simulación (dinámica Browniana o Monte Carlo) se deberá especificar: el *desplazamiento máximo inicial* o el *tiempo de paso*, respectivamente.

- **Desplazamiento máximo inicial (DRMAX):** Se refiere al valor de entrada del desplazamiento máximo con el que podrán moverse aleatoriamente las partículas en la simulación de Monte Carlo, es decir, corresponde al parámetro  $\delta r_{max}$  que describimos en la presentación del algoritmo de Metrópolis.

Recordemos que dependiendo del valor del número aleatorio (entre 0 y 1) que se genere, el desplazamiento de las partículas será en general un submúltiplo de  $\delta r_{max}$ , más aún, este valor de  $\delta r_{max}$  en realidad se irá ajustando conforme transcurra la simulación, dependiendo de la proporción de movimientos aceptados y rechazados que incluye el algoritmo. Cabe señalar que esto último no es necesario, sin embargo se sugiere por algunos autores (Tyldesley) para optimizar la ejecución del programa. El valor del parámetro que usamos en nuestras simulaciones fue de  $\delta r_{max}^* = 0.1$  (la décima parte del diámetro de las partículas).

- **Tiempo de paso (DT):** Corresponde al valor del intervalo de tiempo  $\Delta t$  que media entre movimientos consecutivos de las partículas, mismas que se desplazan de acuerdo al algoritmo de Ermack en las simulaciones de Dinámica Browniana. Como consecuencia,  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo que hay entre cada configuración o "fotografía" que se genera en la simulación.

A anterior, a diferencia la simulación de Monte Carlo, lo anterior nos permite seguir a las partículas en el tiempo, construir sus trayectorias y por sobre todo, nos permite calcular propiedades dinámicas, como por ejemplo, los desplazamientos cuadráticos medios y los coeficientes de difusión dependientes del tiempo. En nuestro programa se uso en general un valor de  $\Delta t^* = 0.0001$  (la diezmilésima parte del tiempo que le lleva a una partícula difundirse libremente una distancia igual a su diámetro).

## Capítulo 3

# Sistema monodisperso de polímeros estrella

En este capítulo se mostrarán algunos resultados importantes sobre la elaboración de esta tesis basados en cálculos y teorías propias de la descripción de una suspensión coloidal. En el capítulo 1 se estableció el sistema de polímeros estrella mientras que en el capítulo 2 se plantearon los elementos básicos de la simulación. En este capítulo se presentaran otros factores involucrados en la simulación, que nos permitiran estudiar el comportamiento de nuestro sistema cuando hay cambios en sus variables tanto la funcionalidad ( $f$ ), densidad, etc. Esta exploración se hará mediante el cálculo de la función de distribución radial, el desplazamiento cuadrático medio, coeficiente de difusión, etc. También se determinará el diagrama de fase de los polímeros estrella explorando casos en los que la funcionalidad permanecerá constante variando la densidad o al revés, para así tener más claro como es el comportamiento de los cambios de fase desde el punto de vista de la simulación.

### 3.1 Funciones de distribución

En el capítulo anterior se han presentado los aspectos de simulación necesarios que nos permiten describir el movimiento de las partículas del sistema modelo, es decir, de como interaccionan unas con otras adquiriendo nuevas configuraciones consistentes con los algoritmos de Monte Carlo y Dinámica Browniana. Consistente con las condiciones y parámetros propios del sistema, las partículas se distribuyen en promedio unas respecto a otras, de forma tal que en equilibrio es posible hablar de sus propiedades estructurales. En esta sección se presenta los elementos básicos que nos permiten obtener la *función de distribución radial*, misma que constituye una de las propiedades estructurales más importantes que nos permiten describir termodinámicamente a las

suspensiones coloidales en bulto.

Para empezar a explicar este comportamiento se parte de considerar al sistema compuesto de  $N$  partículas coloidales en un volumen  $V$  a una temperatura  $T$ , constantes. Para describir la distribución de las partículas alrededor de un pequeño grupo  $n$  nos basaremos en la descripción mecánico estadística del *ensamble canónico*, la cual nos dice que la probabilidad de que el sistema se encuentre en un conjunto de microestados  $d\Gamma$  es  $dw = \rho d\Gamma$  con la densidad de probabilidad definida como[9]

$$\rho(V, T) = \frac{e^{-\beta H}}{Z_N(V, T)} \quad (3.1)$$

donde  $\beta = (k_B T)^{-1}$  y  $Z_N(V, T)$  es la función de partición canónica:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta U} d\Gamma \quad (3.2)$$

estas integrales son sobre todas las posiciones y todos los momentos de las partículas del sistema de tal forma que el elemento de volumen en el espacio fase es  $d\Gamma = d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N$  y  $H$  es la energía mecánica total del sistema:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.3)$$

sustituyendo las ecs. (3.1)-(3.3) en la probabilidad  $d\Gamma$  e integrando en los momentos se obtiene la probabilidad de encontrar a la partícula 1 en  $d\vec{r}_1$ , a la partícula 2 en  $d\vec{r}_2$ , etc., independientemente de los momentos que tenga cada una de ellas:

$$dP(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{e^{-\beta U} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}{\int e^{-\beta U} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N} \quad (3.4)$$

La integral que aparece en el denominador de la ecuación anterior es conocida como *integral de configuración*  $I_N$  por lo que es posible reescribir la ecuación (3.1) como:

$$dP(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{e^{-\beta U} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}{I_N} \quad (3.5)$$

Ahora, si se desea obtener la probabilidad de que la partícula 1 se encuentre entre  $\vec{r}_1$  y  $d\vec{r}_1$ , la partícula 2 entre  $\vec{r}_2$  y  $d\vec{r}_2$  y así sucesivamente hasta la partícula  $n$  (con  $n < N$ ), independientemente de las posiciones de las  $N - n$  partículas restantes, se debe de integrar  $dP$  sobre las posiciones de estas últimas, para obtener:

$$\int dP d\vec{r}_{n+1} d\vec{r}_{n+2} \cdots d\vec{r}_N = \frac{1}{I_N} \left( \int \cdots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N \right) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n \quad (3.6)$$

definiendo a esta densidad de probabilidad  $P^{(n)}$  como:

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\int \cdots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{I_N} \quad (3.7)$$

con la ecuación anterior se puede reescribir la ec. (3.6) como

$$dP_n = P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_n \quad (3.8)$$

esta probabilidad nos brinda información acerca de la forma en la que se distribuye un grupo de  $n$  partículas en un sistema de  $N$  partículas en total.

Para encontrar la probabilidad  $\rho^n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  de encontrar a cualquiera de las  $N$  partículas en las posiciones  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$ , se parte de  $dP_n$ , pero como ahora sólo nos interesa encontrar a cualquiera de las  $n$  partículas, las posibilidades se incrementen en un factor de  $\frac{N!}{(N-n)!}$  y sólo basta multiplicar a  $dP_n$  para obtener la probabilidad deseada.

$$\rho^{(n)} = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \cdots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \cdots d\vec{r}_N}{I_N} \quad (3.9)$$

Para el caso de  $n = 1$  la función de distribución toma la forma:

$$\rho^{(1)}(r_1) = \frac{N}{I_N} \int \cdots \int e^{\beta U} d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \cdots d\vec{r}_N \quad (3.10)$$

De la ec. (3.10) y la definición de  $I_N$  se observa que  $\int \rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N$ . También sabemos que la concentración total  $\rho$  es la razón del número de partículas  $N$  en el volumen  $V$  en el que esta están contenidas, entonces

$$\rho \equiv \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\vec{r}) d\vec{r}_1 \quad (3.11)$$

Para el caso de un fluido homogéneo,  $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)$  es constante, luego entonces se satisface que

$$\rho = \frac{\rho^{(1)}}{V} \int d\vec{r}_1 = \frac{\rho^{(1)}}{V} = \rho^{(1)} \quad (3.12)$$

Por otra parte, si las partículas no están correlacionadas, es decir que sus posiciones son independientes, se puede utilizar separación de variable en la ec. (3.9) obteniendo lo siguiente

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \rho^{(1)}(\vec{r}_1)\rho^{(1)}(\vec{r}_2)\dots\rho^{(1)}(\vec{r}_n) \quad (3.13)$$

que para un fluido homogéneo se reduce a

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n \quad (3.14)$$

En caso de que las partículas sí estén correlacionadas, lo cual es el caso más general, se introduce una función de correlación  $g^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ , de esta forma se puede escribir la función de distribución como  $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ . De lo anterior y considerando la ec. (3.9) se obtiene:

$$g^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{V^n}{N^n} \frac{N!}{(N-n)! I_N} \int \dots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N \quad (3.15)$$

El caso más importante de las funciones de correlación es  $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , debido a que la función de correlación de dos partículas se puede obtener experimentalmente. Por otra parte, es posible mostrar que las propiedades termodinámicas de un sistema (energía interna, presión, potencial químico, etc.) se pueden expresar en términos de esta función de distribución. Ello permite establecer un puente entre propiedades macroscópicas y microscópicas de un sistema.

Se puede observar que, considerando  $n = 2$  en la ec. (3.15) e integrando en  $\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$ , se obtiene:

$$\int \int g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{V^2}{N^2} N(N-1) = \frac{V^2}{N} (N-1) \quad (3.16)$$

para el caso del potenciales de interacción centrales, es decir, aquellos que dependen solamente de la distancia relativa entre las partículas, es posible expresar a la función de distribución par como  $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g^{(2)}(\vec{r}_{12}) = g(r)$ , entonces

$$\int d\vec{r}_1 \int g(r) d\vec{r} = \frac{V}{\rho} (N-1) \quad (3.17)$$

finalmente, como  $\int d\vec{r}_1 = V$  y en coordenadas esféricas  $d\vec{r} = 4\pi r^2 dr$ , se obtiene

$$\int_0^\infty \rho g(r) 4\pi r^2 dr = (N-1) \approx N \quad (3.18)$$

A la función  $g(r)$  se le llama *función de distribución radial* y la ecuación anterior indica que  $\rho g(r)4\pi r^2$  nos proporciona el número de partículas  $N(r)$  que hay entre  $r$  y  $r + dr$  alrededor de una partícula,

$$\rho g(r)4\pi r^2 dr \approx N(r) \quad (3.19)$$

de tal forma que esto permite expresar  $\rho g(r)$  como la densidad local alrededor de una partícula. Por otra parte, esta ecuación nos permite escribir:

$$g(r) \approx \frac{N(r)}{\rho 4\pi r^2 dr} \quad (3.20)$$

y como el denominador corresponde al número de partículas en bulto y sin interacción, es decir  $N_{id} = \rho 4\pi r^2 dr$ , se puede escribir la ec. (3.20) como

$$g(r) \approx \frac{N(r)}{N_{id}} \quad (3.21)$$

Como se ve mas adelante, la función de distribución radial es una función oscilante y cada uno de sus máximos nos da información de los primeros vecinos, segundos vecinos, etc. alrededor de cada partícula. Independientemente de la altura de dichos máximos y de sus posiciones, es decir, independientemente del potencial de interacción entre las partículas, todas las  $g(r)$  satisfacen los siguientes dos límites:  $g(r) \rightarrow 1$  cuando  $r \rightarrow \infty$ , ello corresponde al hecho de que cuando las partículas estan muy separadas realmente se encuentran descorrelacionadas, consistente con la ec. (3.14); por otra parte si consideramos que las partículas poseen un tamaño impenetrable (ej., esferas duras), implicará que no podrá encontrarse ninguna partícula a distancias menores a dicha longitud característica, lo que permite escribir que en el límite  $r \rightarrow 0$  necesariamente  $g(r) \rightarrow 0$ .

En lo que sigue, se expondrá la forma en que se obtiene la función de distribución radial mediante simulaciones. Como podrá observarse, su cálculo parte de la ec. (3.21) y del conocimiento de un conjunto de configuraciones de las partículas obtenidas ya sea con Monte Carlo o dinámica Browniana (o cualquier otro algoritmo, como por ejemplo dinámica Molecular). Como se indicó en el capítulo 2, el cálculo de la  $g(r)$  se incluye en el programa de simulación como una subrutina a la que se accede luego de concluir con los movimientos necesarios de las  $N$  partículas consideradas.

Para adaptar lo que se ha dicho de teoría en el programa de simulación, ya sea con método de Monte Carlo o de dinámica Browniana se procedió de la siguiente manera: Se debe fijar en una partícula y dar un radio  $r_i$  con el cual se formará un cascarón alrededor de la partícula en la se

encuentra parado, después se cuenta el número de partículas que se encuentren en el cascarón; al contar las partículas en el cascarón se guarda el número de partículas en un histograma. Se vuelve a hacer todo lo anterior, sólo que ahora es para un cascarón diferente, en donde el radio del nuevo cascarón será de  $r_{2i} = 2r_i$  lo cual nos dará otro número de partículas en el nuevo cascarón, el cual se guarda en el histograma.

De la misma manera se elige una nueva partícula en la cual se repetirá el procedimiento anterior; estos resultado se guardan en el histograma con los cuales se harán los calculos más adelante.

El radio del cascarón donde se realizan los conteos, en el programa, se fija de la siguiente maneta:

$$DELTA R=0.01D0$$

$$MAXBIN=DINT(BOXL/2.D0/DELTA R)$$

en donde *MAXBIN* es el número máximos de elementos en el vector que representa el histograma consistente con *BOXL/2* y *DELTA R* es la distancia radial entre cascarones. Mientras que el conteo de distribuciones de partículas alrededor de una se debe de hacer por medio de las matrices de posición que ya se obtuvieron por medio de la sub rutina generadora de posiciones, con las cuales se mide la distancia que hay de una partícula a las otras

$$XL0=CX(L,J)$$

$$XLT=CX(M,J)$$

$$XL0T=XL0-XLT$$

$$YL0=CY(L,J)$$

$$YLT=CY(M,J)$$

$$YL0T=YL0-YLT$$

$$ZL0=CZ(L,J)$$

$$ZLT=CZ(M,J)$$

$$ZL0T=ZL0-ZLT$$

con estas componentes en *x*, *y* y *z* se puede calcular su componenete de imagen mínima para después calcular la magnitud del radio *r* que hay entre una y otra partículas

$$XL0T=XL0T-BOXL*NINT(XL0T/BOXL)$$

$$YL0T=YL0T-BOXL*NINT(YL0T/BOXL)$$

$$ZL0T=ZL0T-BOXL*NINT(ZL0T/BOXL)$$

$$R0T=SQRT(XL0T**2+YL0T**2+ZL0T**2)$$

y para finalizar los ciclos se ve si ya termina de hacer todo el muestro de una partícula con el resto de las partículas en el sistema, para concluir la subrutina

```

NBIN=INT(ROT/DELTAR)+1
IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
NHIST(NBIN)=NHIST(NBIN)+1  ENDIF
40 CONTINUE
25 CONTINUE

```

y esto se hace con todas las  $N$  partículas del sistema.

A continuación se muestra un resultado de esta subrutina, de un caso específico tanto en dinámica Browniana como en Monte Carlo, viendo como coinciden lo cual nos da seguridad de que los programas están bien.

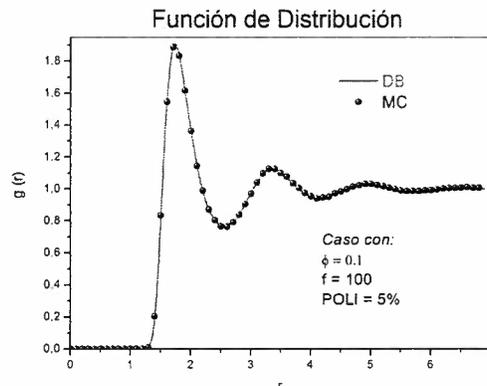


Figura 3.1:  $g(r)$ -Función de distribución para un caso específico.

## 3.2 Desplazamiento cuadrático medio

Cuando una partícula coloidal se encuentra en suspensión en un sistema compuesto por otras partículas coloidales y el medio solvente, el movimiento que describe cada partícula coloidal es un movimiento aleatorio. Este comportamiento se debe fundamentalmente por las múltiples interacciones de las partículas del solvente sobre las macropartículas (o partículas coloidales). Debido al carácter errático del desplazamiento de ellas, para su descripción se requiere de herramientas estadísticas dentro de las cuales se construye el concepto de *desplazamiento cuadrático medio*.

En palabras similares a las de Eliezer Braun [9], imaginemos un recipiente con una suspensión coloidal (o en nuestro caso, imaginemos la celda central con las  $N$  partículas coloidales), en la que cada partícula está en constante movimiento azaroso y en todas direcciones. Centrando ahora nuestra mirada en una sola partícula a la que se desea medir que tanto se mueve en pequeños lapsos de tiempo. Primero se coloca el cronómetro en un tiempo inicial  $t = 0$  y se dice que a ese tiempo la partícula se encuentra en la posición  $0$ . Se deja correr el tiempo hasta que el cronómetro indica un tiempo  $t = \tau$  en el cual la partícula se movió a otra posición  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Para tener una idea de que tanto se movió la partícula, se calcula  $d_{1,\tau} = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ . Después se coloca de nuevo a la partícula en el origen de coordenadas, haciendo ahora que vuelva a correr el tiempo hasta  $t = \tau$  y medimos la distancia, que ahora llamaremos  $d_{2,\tau}$ , que se movió la partícula. Al comparar las distancias vemos que  $d_{1,\tau} \neq d_{2,\tau}$ . Se puede repetir sucesivamente este procedimiento y se observará que a pesar de que el intervalo de tiempo es el mismo, las distancias recorridas son en general diferentes a las anteriores. Si se toman los cuadrados de las distancias encontradas en una sucesión muy grande de experimentos como este, podemos calcular precisamente su promedio. Al promedio de la distancia cuadrática recorrida por las partículas la denotaremos como  $\langle d^2 \rangle$  y lo llamaremos *desplazamiento cuadrático medio*.

Ahora bien, si se hace muchas veces lo anterior para las  $N$  partículas de la suspensión coloidal y vamos almacenando los diferentes intervalos de tiempos y las distancias correspondientes recorridas, obtendremos el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo.

Como se señaló en la introducción, al movimiento azaroso que manifiestan las partículas coloidales se le refiere como *movimiento browniano*. En una suspensión coloidal muy diluida, las partículas coloidales no interactúan entre sí y solamente lo hacen con el solvente, de forma tal que cada una de ellas se mueve en *difusión libre*. El estudio del movimiento browniano de una partícula, fue estudiado ampliamente por científicos como Einstein, Langevin, Smoluchowski y Perrin desde los primeros años del siglo XX[9].

La ecuación de Langevin que se presentó en el capítulo anterior (ecuación 2.3), incluye la fuerza aleatoria  $f_a(t)$  debida al golpeteo azaroso de las partículas del solvente sobre la macropartícula. Este elemento caótico (o estocástico) trae como consecuencia que la posición y velocidad sean ahora variables aleatorias. Para obtener la función de distribución de probabilidad asociada a estas variables, se necesita incluir hipótesis factibles con el fenómeno descrito del movimiento browniano.

Es posible mostrar[8] que si se asume que, el promedio de la fuerza aleatoria es nulo,  $\langle f_a(t) \rangle = 0$ , y si la correlación de la fuerza aleatoria a dos tiempos diferentes no es relevante,  $\langle f_a(t)f_a(t') \rangle = G\delta(t - t')$  (donde  $G$  es constante y  $\delta(t - t')$  es la función delta de Dirac), entonces la función de distribución de probabilidad es una función gaussiana (con media  $\mu$  y desviación estándar  $\sigma$ ).

Conocida la función de distribución de probabilidad se pueden calcular todos los momentos o propiedades estadísticas asociadas con la posición y velocidad de la partícula browniana[15]. Específicamente, es posible mostrar que el desplazamiento cuadrático medio en una dimensión toma la siguiente forma:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \langle [x(t) - x_0]^2 \rangle = \frac{p_{0x}^2}{\alpha} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\alpha t}{m}\right) \right]^2 + \frac{2m}{\alpha^2 \beta} \left\{ \frac{\alpha t}{m} - \frac{1}{2} \left[ \exp\left(-\frac{2\alpha t}{m}\right) - 1 \right] - 2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\alpha t}{m}\right) \right] \right\} \quad (3.22)$$

donde  $m$  es la masa de la partícula browniana,  $\alpha = 6\pi\eta r$  es el coeficiente de fricción definido en la fuerza de Stokes y  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

Observando que para  $t \ll \frac{m}{\alpha}$ , es decir, para tiempos muy cortos:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \approx \frac{p_{0x}^2}{m^2} t^2 \equiv v_{0x}^2 t^2 \quad (3.23)$$

y de aquí que para este régimen de tiempos tan cortos, se señale que la partícula browniana se mueve *balísticamente*; esto es, no siente el efecto caótico de los choques moleculares del solvente.

Por otra parte, para tiempos muy grandes, esto es  $t \gg \frac{m}{\alpha}$ , el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio es lineal:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2t}{\beta\alpha} \quad (3.24)$$

En síntesis, para este caso de difusión libre, podemos identificar dos regímenes de tiempos importantes.

$$\begin{aligned} t \ll \tau_B & \dots \text{ régimen balístico} \\ t \gg \tau_B & \dots \text{ régimen difusivo} \end{aligned} \quad (3.25)$$

donde  $\tau_B \equiv \frac{m}{\alpha}$  es el tiempo relacionado con el comportamiento límite del desplazamiento cuadrático medio de la partícula browniana (del orden de  $10^{-2}$  s).

Finalmente para el caso del movimiento tridimensional de la partícula coloidal en el régimen difusivo se puede escribir escribir:

$$\langle (r(t) - r_0)^2 \rangle = 6D_0t \quad (3.26)$$

donde se ha definido a  $D_0 = \frac{1}{\beta\alpha}$  que es la constante conocida como *coeficiente de difusión libre*, mismo que para partículas esféricas está dado por la expresión de Stokes-Einstein:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (3.27)$$

Finalmente, es común hablar en términos del desplazamiento cuadrático medio  $W(t) \equiv \langle (r(t) - r_0)^2 \rangle / 6$  de esta forma, podemos escribir la ec. (3.26) como

$$W(t) = D_0t \quad (3.28)$$

En la figura 3.2 se muestra un ejemplo típico de  $W(t)$  para el caso de una suspensión coloidal a concentración finita, es decir una suspensión cuya concentración es tal que ahora si se presenta la interacción entre las partículas coloidales. Como puede verse, en esta figura se incluyen tres regímenes de tiempo importantes, mismos que se describen a continuación.

**I Régimen Balístico**, consistente con la ec. (3.23) es de forma parabólica y de muy corta duración. Como se señaló previamente, la razón por la que se le denomine como "balístico" se debe a que las partículas, en esta etapa, no se enteran (aún) de que están en una solución y tampoco que existen otras partículas a su alrededor, dando la impresión de que comportan como cuerpos en un campo constante.

**II Régimen Difusivo a Tiempos Cortos**, en esta etapa vemos que  $W(t)$  tiene un comportamiento lineal (ver ec. (3.24)), debido a que las partículas coloidales a penas empiezan a interactuar con las partículas más pequeñas del solvente, pero aún no se "enteran" de que hay más partículas coloidales y aún no interactúan entre ellas.

**III Régimen Difusivo a Tiempo Largos**, en este régimen las partículas coloidales ya están interactuando con otras partículas coloidales y por supuesto con las partículas del solvente. Aquí vemos que esta interacción es después de un tiempo  $\tau_L$  el cual es característico del sistema e indica

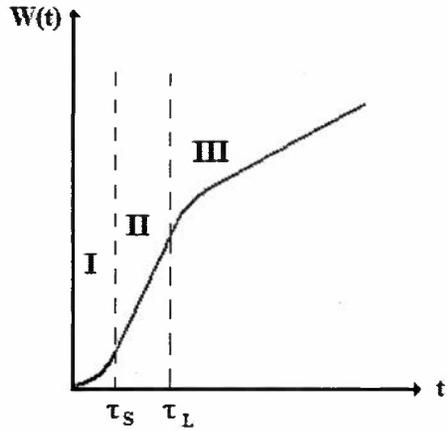


Figura 3.2: Desplazamiento Cuadrático Medio de una partícula Browniana en bulto

el tiempo en el que las partículas coloidales tardan en percatarse de que no están solas y empiezan a interactuar una con otra.

En los Regímenes Difusivos (II y III) que se ilustran en la figura (3.2) se observa un comportamiento lineal. La pendiente de las rectas que relacionan  $W(t)$  y  $t$  se identifican o asocian a los coeficientes de difusión de *tiempos cortos*  $D_S$  y de *tiempos largos*  $D_L$ , de forma tal que en estas regiones el desplazamiento cuadrático medio se expresa como  $W(t) = D_S t$  y  $W(t) = D_L t$ , respectivamente. Como puede observarse y consistente con la descripción difusiva anterior, se espera que  $D_L < D_S$  en lo que se conoce como *difusión normal*.

Cabe reiterar que la aportación de Einstein al movimiento browniano consistió en predecir teóricamente el desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo para las regiones I y II que se ilustran en la figura anterior, ello se debe a que su descripción fue para "una" macropartícula en un fluido continuo (régimen muy diluido) [9].

Para calcular el desplazamiento cuadrático medio de las partículas coloidales del sistema, se requiere seguir en su trayectoria a las  $N$  partículas; dicho de otra forma, se debe cuantificar el desplazamiento cuadrático para cada una de las partículas de la simulación y con ello calcular su promedio en el tiempo.

En el programa de simulación de dinámica browniana, el cálculo del desplazamiento cuadrático medio se realiza en una subrutina. A continuación se describen las líneas mas importantes del

código de la misma:

```
DO L=1,NP
DO J=1,NTMAX
WTX=WTX+( CX(L,I+J)-CX(L,J) )**2
WTY=WTY+( CY(L,I+J)-CY(L,J) )**2
WTZ=WTZ+( CZ(L,I+J)-CZ(L,J) )**2
ENDDO
ENDDO
```

en donde las  $WTX$ ,  $WTY$  y  $WTZ$  representan las componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$  del desplazamiento cuadrático, respectivamente. Después se calcula el desplazamiento cuadrático medio, calculando los promedios correspondientes:

$$WT=(WTX+WTY+WTZ)/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/6.DO$$

donde  $NTMAX$  es el número de configuraciones y el  $NP$  es el número de partículas utilizados en la simulación. En la figura 3.3 se brinda una gráfica del desplazamiento cuadrático medio obtenida con nuestro programa de simulación.

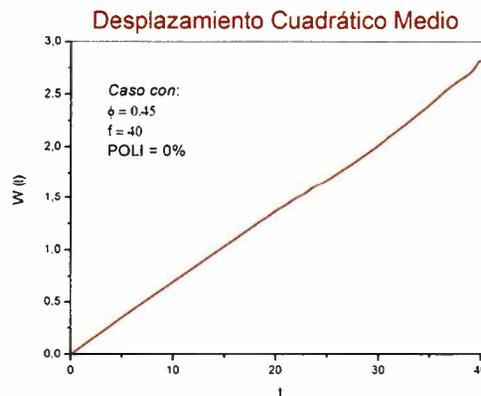


Figura 3.3: Desplazamiento Cuadrático Medio.

Como se indicó previamente, para el caso de sistemas concentrados el coeficiente de difusión varía con el tiempo, asumiendo el valor de  $D_0$  en el régimen de tiempos cortos y  $D_L$  en el de tiempos largos. Para calcular el *coeficiente de difusión dependiente del tiempo*  $D(t)$  (DIF en el código) se procede a obtener el cociente entre el desplazamiento cuadrático medio y el intervalo de tiempo correspondiente. En términos del código del programa, escribimos:

$$DIF=WT/TIME$$

En la figura 3.4 se ilustra el comportamiento del coeficiente de difusión dependiente del tiempo tomando como ejemplo uno de los sistemas que discutiremos posteriormente en la sección de resultados para nuestro sistema de polímeros estrella.

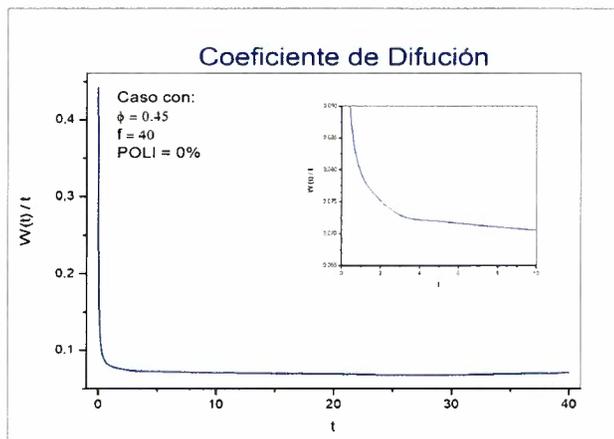


Figura 3.4: Coeficiente de difusión dependiente del tiempo.

Al calcular mediante simulaciones las propiedades dependientes del tiempo ( $W(t)$  y  $D(t)$ ) se debe ser cuidadosos en interpretar adecuadamente los resultados obtenidos para los tiempos más largos de las simulaciones realizadas; por ejemplo, en las figuras anteriores se observa que para tiempos largos se manifiestan comportamientos irregulares, ello se debe a que conforme los tiempos de la simulación se incrementan la estadística con la cual se calculan los promedios se reduce (el número de configuraciones utilizadas para calcular las propiedades estadísticas es pequeño a tiempos muy largos).

### 3.3 Resultados selectos de sistemas fluidos

En esta sección se presenta una selección de resultados obtenidos para una suspensión coloidal monodispersa de polímeros estrella, obtenidos con los métodos de simulación descritos en el capítulo anterior. Específicamente lo relativo de la función de distribución radial y propiedades de autodifusión con respecto a la fracción en volumen  $\phi$  y funcionalidad  $f$  del sistema. Como muestra el diagrama de fase del sistema reportado en la literatura, la fase fluida se presenta en dos regiones: Para fracción en volumen  $\phi \leq 0.1$  sin aparente restricción en la funcionalidad del sistema; para

funcionalidad  $f \leq 30$  sin aparente restricción en la fracción en volumen. El diagrama de fase muestra también una región sólida con una diversidad de estructuras cristalinas. En la primer parte de esta sección se muestran los resultados obtenidos en la exploración de la parte fase fluida y se concluye mostrando la línea de transición de fluido sólido el criterio fenomenológico de Löwen. Para el cálculo de las propiedades estructurales se hizo uso de simulación de Monte Carlo y Dinámica Browniana.

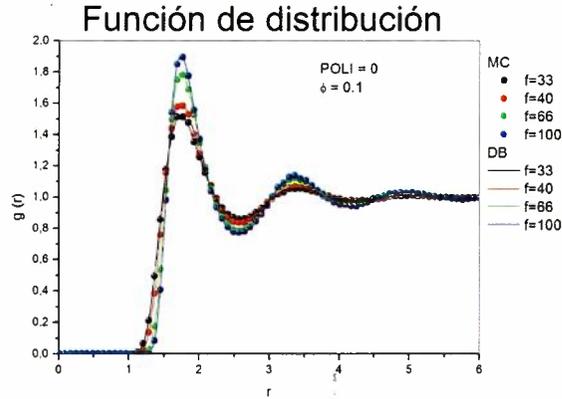


Figura 3.5: Función de distribución radial para  $\phi = 0.1$  y  $33 \leq f \leq 100$ .

En la figura 3.5 se muestra la función de distribución radial para el caso de una fracción en volumen  $\phi = 0.1$ , mientras que la funcionalidad se varió de  $f = 33, 40, 60$  y  $100$  este régimen corresponde a la fase fluida de baja concentración. Como se muestra en la figura los resultados obtenidos con Monte Carlo (Símbolos) y dinámica Browniana (Líneas) coinciden y se satisface las condiciones límites esperadas para esta función de distribución:  $r \rightarrow \infty$  y  $g(r) \rightarrow 1$ .

Se observa en la figura que no hay traslape entre las partículas, eso se puede notar ya que la elevación ( $g(r) \neq 0$ ) para  $r > 1$ , que implica una distancia entre partículas mayor que el diámetro de ellas; se aprecia para esta  $\phi$  la localización de primero y segundos vecinos es prácticamente la misma, independientemente del valor de la funcionalidad así como también que a  $1.75r$  se tiene el máximo principal. Con respecto la altura de los máximos se concluye que a conforme se incrementa la funcionalidad se incrementa la población de primeros y segundos vecinos.

Este comportamiento observado lo podemos entender como consecuencia de que el régimen que se ilustra corresponde a un fase fluida de baja concentración, es decir las distancias entre las partículas es suficientemente grande. Como se indico anteriormente, a mayor funcionalidad las

partículas son más duras y viceversa, lo cual se manifiesta en el incremento de la población de primeros y segundos vecinos al incrementar  $f$ .

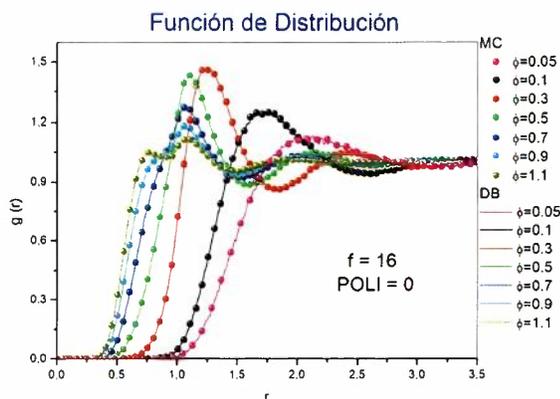


Figura 3.6: Función de distribución radial para  $f = 16$  y  $0.05 \leq \phi \leq 1.1$ .

En la figura 3.6 se muestra el comportamiento de una fase fluida a baja funcionalidad, aquí se mantuvo la funcionalidad constante  $f = 16$  mientras que la fracción en volumen fue la que varió de  $\phi = 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1$ . Al igual que el caso de la figura 3.5 los resultados con los métodos de simulación coinciden así como también el comportamiento límite de la función  $g(r)$ . Para este régimen se observa que se presenta traslape y cada vez más evidente conforme se incrementa  $\phi$ ; quizá el único caso para el cual no se presenta traslape es el caso más pequeño de la fracción en volumen  $\phi = 0.05$ .

A diferencia de la fase fluida ilustrada en la figura 3.5 cada una de las  $g(r)$  de este caso manifiesta una forma diferente, es decir, no se observa coincidencias en los máximos principales más aún, se observa que para los casos de fracciones en volumen mayores aparecen vecinos a una distancia menores que las que corresponden en el máximo principal. Se observa un comportamiento no monótono, específicamente para  $\phi < 0.3$  el máximo aumenta al incrementar  $\phi$  mientras que para  $0.3 < \phi \leq 1.1$  la altura del máximo principal disminuye conforme se aumenta  $\phi$ .

Esta fase fluida se caracteriza por ser de baja funcionalidad lo que implica que las partículas son blandas. Por otra parte esta fase se analiza como función del incremento de la fracción en volumen  $\phi$  es decir no hay impedimento para que los polímeros estrella se traslapen.

Sin embargo las propiedades dinámicas sólo se usó el método de simulación de *Dinámica Browniana* que fue lo de desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión, como las siguientes

gráficas:

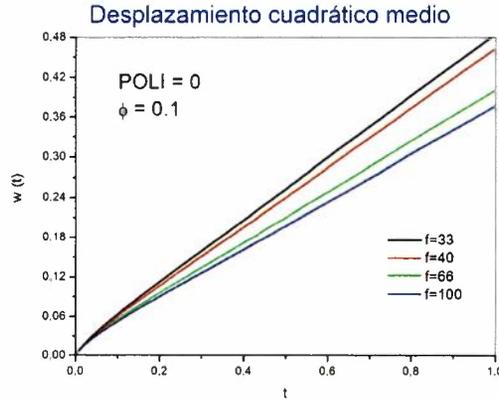


Figura 3.7: Desplazamiento cuadrático medio para  $\phi = 0.1$  y funcionalidad  $33 \leq f \leq 100$ .

En las siguientes figuras se muestra los resultados obtenidos para las propiedad dinámicas para las mismas fases fluidas cuyas propiedades estructurales se ilustraron previamente. En la figura 3.7 se muestra el desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo de los polímeros estrella en el sistema con un fracción en volumen y funcionalidad correspondientes a las mostradas en la figura 3.5.

En esta imagen se muestra que a tiempos muy cortos los desplazamientos cuadráticos medios coinciden, mientras que a tiempos largos se manifiestan las diferencias entre ellos, a demás se observa que el desplazamiento cuadrático medio a tiempos largos disminuye conforme se incrementa la funcionalidad. Se puede apreciar también que el régimen de tiempos largos se alcanza en tiempo bastante cortos eso se concluye observando la región donde se presenta el cambio de pendiente en los desplazamientos cuadráticos medios el cual es del orden  $t = 0.05$ .

La situación mostrada en la figura es típica de difución normal, es decir la coincidencia de los desplazamientos a tiempos muy cortos se explica porque en este régimen se han desplazado tan poco que aún no se enteran de la presencia de las demás. Por otra parte el régimen de tiempos largos está caracterizado por desplazamientos rectilíneos diferenciándose entre ellos por el valor de su pendiente.

En la figura 3.8 corresponde a la fase fluida de baja funcionalidad cuya propiedades estructurales se mostraron en la figura 3.6. Se observa que al igual que en la figura 3.7 el desplazamiento cuadrático medio dependiente del tiempo corresponde a difusión normal, sin embargo se presenta

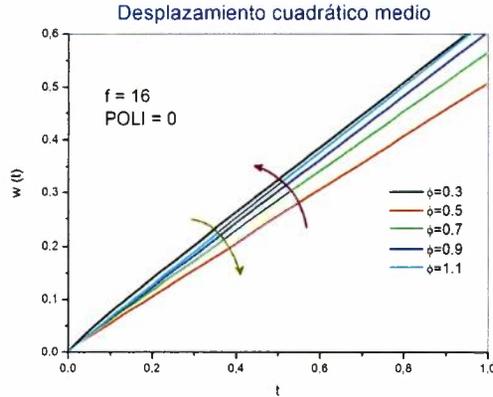


Figura 3.8: Desplazamientos cuadráticos medio para  $f = 16$  y  $0.3 \leq \phi \leq 1.1$ .

un comportamiento no monótono al incrementar la fracción en volumen. Al aumentar la fracciones en volumen de  $\phi = 0.3$  a  $\phi = 0.5$  el desplazamiento cuadrático medio disminuye, por el contrario al seguir incrementado la fracción en volumen hasta  $\phi = 1.1$  el desplazamiento cuadrático medio aumenta.

Para aportar una explicación a este comportamiento no monótono del desplazamiento cuadrático medio se sugiere hacer referencia a la figura 3.6 en donde se observa el mismo comportamiento no monótono en el comportamiento de la altura del máximo principal conforme se incrementa la fracción en volumen. Esta correlación sugiere que el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio está ligado a la concentración de la región ocupada por los primeros vecinos. Para reforzar esta posible explicación, sería interesante analizar el comportamiento estructural y dinámico para fracciones en volumen mayores a 1.1.

### 3.3.1 Criterio de Löwen

En las secciones anteriores se ha mostrado el comportamiento de la función de distribución radial y del desplazamiento cuadrático medio de suspensiones coloidales de polímeros estrella en dos regiones fluidas. Ahora se aborda el comportamiento del sistema en condiciones altamente interactuantes, es decir, sistemas de alta y baja funcionalidad que se solidifican al aumentar la fracción en volumen.

El problema de encontrar la transición de fase líquido-Sólido se a abordado desde el siglo pasado de diferentes formas. Unos de los enfoques de caracter fenomenológicos se basan en re-

tomar criterios generales en base a la observación de la transición de fase, independientemente de las características particulares de los potenciales de interacción entre las partículas del sistema. Dentro de estos criterios fenomenológicos podemos mencionar al criterio de Lindemann planteado en 1910 y que establece que la línea de transición de fase se presentará cuando el cociente entre el desplazamiento cuadrático medio y la distancia media entre partículas sea del orden 0.15. Después, en 1969 J. P. Hansen y L. Verlet[17] encontraron que para sistemas tipo Lennard-Jones la línea de transición se presentaba cuando el máximo del factor de estructura  $S(k)$  adquiría un valor de  $\simeq 2.85$ .

Hartmut Löwen y colaboradores en 1993[16] plantearon un criterio fenomenológico diferente de caracter dinámico conocido como *Criterio de Löwen*. Este criterio establece que el cociente entre el coeficiente de difusión a tiempos largos y el coeficiente de difusión a tiempos cortos toma un valor  $\simeq 0.1$  en la línea de transición de una suspensión coloidal.

Para aproximarse al diagrama de fases de un sistema de polímeros estrella se decidió hacer uso del criterio de Löwen mismo que requiere el cálculo del coeficiente de difusión a tiempos largos  $D_L/D_0$  para diferentes condiciones de funcionalidad y fracción en volumen.

Se procedió a calcular el coeficiente de difusión dependiente del tiempo y se identificó el régimen de tiempos largos y variando  $\phi$  y  $f$  se buscó la condición impuesta por el criterio de Löwen.

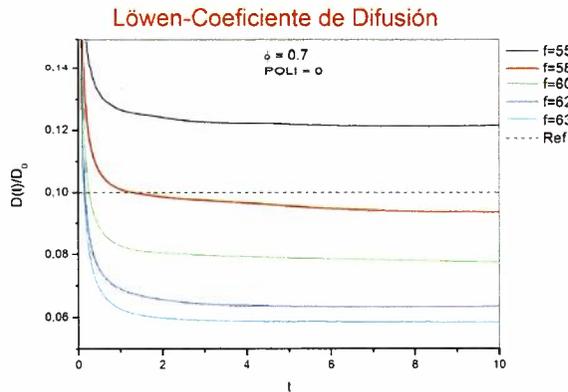


Figura 3.9: Coeficiente de Difusión con  $\phi = 0.45$  y  $55 \leq f \leq 63$ .

En la figura 3.9 se muestra el comportamiento del coeficiente de difusión como función del tiempo para una fracción en volumen de  $\phi = 0.7$  y funcionalidades de  $55 \leq f \leq 63$  donde se observa que disminuye el coeficiente de difusión a tiempos largos al incrementar la funcionalidad.

En la figura se incluye como referencia la línea puntuada con un valor constante de 0.1 y de ella se observa que para funcionalidades próximas a 58 ocurría la transición líquido-sólido que establece el criterio de Löwen [10].

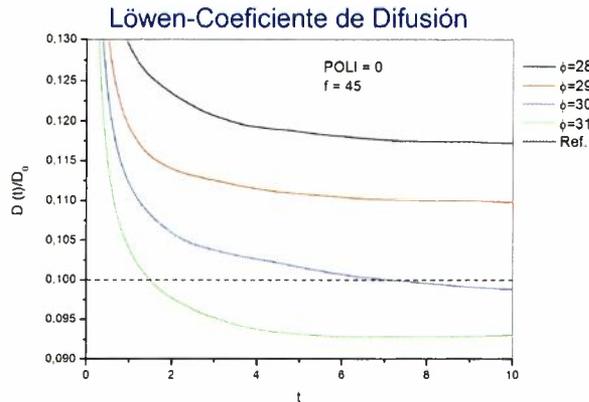


Figura 3.10: Coeficiente de Difusión con  $f = 46$  y  $0.28 \leq \phi \leq 0.31$ .

En la figura 3.10 se ilustra el comportamiento del coeficiente de difusión como función del tiempo para un sistema de polímeros estrella con una funcionalidad  $f = 45$  y fracciones en volumen  $0.28 \leq \phi \leq 0.31$ . Se observa que para una funcionalidad fija conforme se aumenta la fracción en volumen el coeficiente de difusión de tiempo largos disminuye. Para este caso la fracción en volumen para la cual se cumple el criterio de Löwen es de  $\phi \simeq 0.3$ .

Si en un diagrama de fase se unen los estados para los cuales el coeficiente de difusión a tiempos largos tiene asociado un valor constante se obtiene una línea identificada como *isodifusiva*. Se pueden construir diferentes isodifusivas para el intervalo de valores de 0 y 1; el caso particular en el que la isodifusiva corresponde a  $D_L/D_0 = 0.1$  se identifica como la línea de transición líquido-sólido de acuerdo al criterio de Löwen.

Con lo anterior se exploró el diagrama de fases de los polímeros estrella y se contruyó la isodifusiva correspondiente al criterio de Löwen. Para obtener esta isodifusiva con la simulación de dinámica Browniana se requirió hacer un análisis como el que se muestra en la figura 3.9 y la figura 3.10 en diferentes zonas del diagrama de fase. En la figura 3.11 se presentan con círculos rojos los resultados obtenidos en este trabajo, se muestran también con círculos azules los resultados reportados en la literatura obtenidos mediante cálculos de energías libres e integración termodinámica haciendo uso de simulaciones de Monte Carlo, con círculos negros se muestran

resultados reportados haciendo uso de cálculos de energías libres usando como insumo las funciones de distribución radial obtenida de teoría de líquidos, las cruces rojas y negras corresponden a resultados experimentales obtenidos por dispersión de neutrones de bajo ángulo (SANS) para fases fluidas y cristalinas.

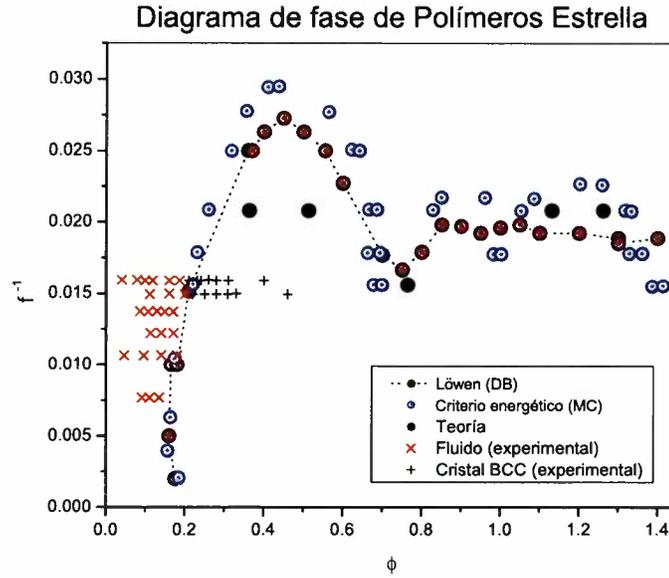


Figura 3.11: Diagrama de fase de Polímeros Estrella con isodifusiva de cambio de fase.

Como se observa en la figura para el régimen de alta funcionalidad y baja fracción en volumen los resultados obtenidos en este trabajo coinciden con reportados con Monte Carlo y resultados experimentales, esto brinda confianza a nuestra metodología de exploración haciendo uso del criterio de Löwen. En la región con un intervalo de  $0.3 \leq \phi \leq 0.7$  y funcionalidades en el intervalo  $35 \leq f \leq 45$  los resultados obtenidos se encuentran comprendidos entre los obtenidos con MC y los resultados teóricos; y para la régimen de alta fracción en volumen y funcionalidades  $45 \leq f \leq 60$  se observa que existe una mayor coincidencia entre los resultados obtenidos en este trabajo y los similares obtenidos con MC y teoría. Cabe señalar que no se encontró en la literatura resultados obtenidos para baja funcionalidad. Con lo anterior se considera que la metodología empleada en este trabajo de tesis para obtener la línea de transición fluido-sólido con el criterio de Löwen y simulaciones de dinámica Browniana es satisfactoria [11] - [13].

## Capítulo 4

# Sistema polidisperso de polímeros estrella

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para las propiedades estructurales y dinámicas de un sistema de polímeros estrellas con polidispersidad en el tamaño de las partículas. Es interesante el estudio del efecto de la polidispersidad en las propiedades antes mencionadas y en el diagrama de fases de la suspensión coloidal, debido a que la polidispersidad es una característica de las suspensiones coloidales reales. En este sentido, el presente capítulo se reserva para presentar exclusivamente la forma en que se incorporará la polidispersidad en las simulaciones, para posteriormente pasar a exponer los resultados comparativos para una selección de valores de funcionalidad y fracción en volumen.

### 4.1 Concepto de polidispersidad

En los sistemas atómicos las partículas tienen el mismo tamaño, mientras que en una suspensión coloidal las partículas en general se sintetizan de forma tal que tienen en general diferente tamaño, diferente geometría y por ejemplo, en nuestro caso de los polímeros estrella, pueden tener diferentes valores de funcionalidad por partícula. Lo que se presentará a continuación se referirá exclusivamente al efecto de la polidispersidad en tamaño como se ilustra en la figura 4.1.

Cuando se sintetizan partículas coloidales de geometría esférica se tiene un conjunto de ellas con diámetros diferentes y para conocer la polidispersidad se procede a realizar un análisis estadístico con el objetivo de encontrar la forma funcional de la distribución de tamaño, ya que conocida ésta se puede calcular todas las propiedades estadísticas en relación a las tallas de las partículas. Para abordar la polidispersidad en las simulaciones se debe proceder al revés, es decir, se necesita partir de un modelo de distribución de tamaños para poder construir un sistema con

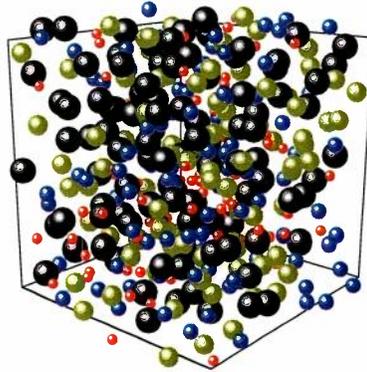


Figura 4.1: Ejemplo de polidispersidad en tamaño en una suspensión coloidal.

la polidispersidad. Con este objetivo a continuación se presenta la forma en la cual se asigna un tamaño a cada partícula en la simulación partiendo de un modelo muy sencillo de distribución uniforme del diámetro de los polímeros estrella.

Sea  $f(\sigma)$  una función de distribución de diámetros de un sistema coloidal, a partir de la condición de normalización de esta función podemos escribir:

$$\int_0^{\infty} f(\sigma) d\sigma = 1 \quad (4.1)$$

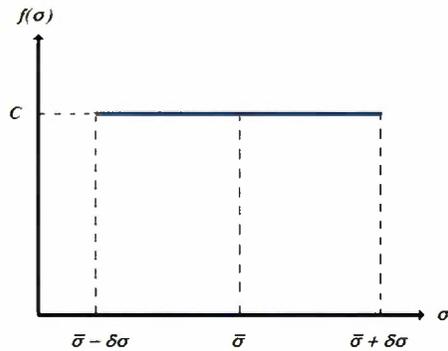


Figura 4.2: Función de distribución uniforme.

considerando el caso de una función de distribución uniforme, como la que se ilustra en la figura 2, la ecuación anterior para este caso se puede expresar como:

$$\int_{\bar{\sigma}-\delta\sigma}^{\bar{\sigma}+\delta\sigma} C d\sigma = 1 \quad (4.2)$$

donde  $C$  es la constante de la distribución, cuyo valor habra de obtenerse de la condición de normalización;  $\bar{\sigma}$  es el valor promedio del diámetro de las partículas y  $\delta\sigma$  es la dispersión de los diámetros alrededor del diámetro promedio; Obteniendo que:

$$C = \frac{1}{2\delta\sigma} \quad (4.3)$$

de esta forma, la función de distribución de diámetros se expresa como:

$$f(\sigma) = \begin{cases} 0 & \text{si } \sigma < \bar{\sigma} - \delta\sigma \\ \frac{1}{2\delta\sigma} & \text{si } \bar{\sigma} - \delta\sigma \leq \sigma \leq \bar{\sigma} + \delta\sigma \\ 0 & \text{si } \bar{\sigma} + \delta\sigma < \sigma \end{cases} \quad (4.4)$$

La polidispersidad  $p$  se define como la razón entre la desviación estandar del diámetro y el diámetro medio de las partículas del sistema. Denotando a  $s$  a la desviación cuadrática de los diámetros de las partículas; expresamos la polidispersidad como:

$$p = \frac{\sqrt{s}}{\bar{\sigma}} \quad (4.5)$$

haciendo uso de la función de probabilidad  $f(\sigma)$  es posible mostrar que la desviación estandar del diámetro se puede expresar como:

$$\sqrt{s} = \frac{\delta\sigma}{\sqrt{3}} \quad (4.6)$$

de forma tal que

$$p = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\delta\sigma}{\bar{\sigma}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \delta\sigma^* \quad (4.7)$$

donde  $\delta\sigma^*$  representa a  $\delta\sigma$  adimensionalizado con  $\bar{\sigma}$ .

En la figura 4.3 se muestra a la función de distribución de tamaños adimensionalizada con el diámetro medio y se indica con  $\gamma$  al ancho de la distribución. Como  $\gamma = 2\delta\sigma^*$  se concluye que conocida la polidispersidad  $p$  el ancho de la distribución de tamaños de las partículas de la suspensión queda determinado como  $\gamma = \sqrt{12}p$ . Es importante en la simulación de sistemas

polidispersos, es decir, dada la polidispersidad queda definido el ancho de la distribución de los diámetros de las partículas con las que se simulará al sistema.

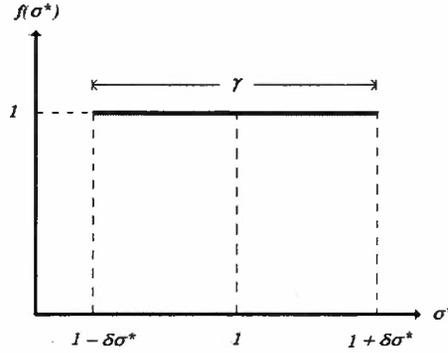


Figura 4.3: Función de distribución adimensionalizada

Se debe asignar a cada una de las  $N$  partículas de la simulación un diámetro consistente con la polidispersidad de interés. Con este objetivo lo que se hizo fue asignar a cada partícula un tamaño aleatoriamente seleccionado que corresponda a la distribución de ancho  $\gamma$ . Para implementar este protocolo, haremos uso de un generador de números aleatorios  $\alpha_i$  con distribución uniforme en el intervalo  $[0, 1]$ , de forma tal que el diámetro de la  $i$ -ésima partícula se determina como:

$$\sigma_i^* = 1 + (\alpha_i - 0.5)\gamma \quad (4.8)$$

Sustituyendo la expresión de  $\gamma$  en términos de la polidispersidad obtenemos

$$\sigma_i^* = 1 + (\alpha_i - 0.5)\sqrt{12}p \quad (4.9)$$

o bien, en términos de la polidispersidad porcentual  $p\%$ .

$$\sigma_i^* = 1 + (\alpha_i - 0.5)\sqrt{12}\frac{p\%}{100} \quad (4.10)$$

Como se deduce de la expresión anterior, para el caso particular  $p = 0$  el diámetro de cada partícula será único, es decir, se recupera el caso monodisperso. En la figura 4.4 se muestra como ejemplo el histograma de la distribución de tamaños de un sistema con polidispersidad del 15% generada con el modelo de polidispersidad de la ecuación 4.10.

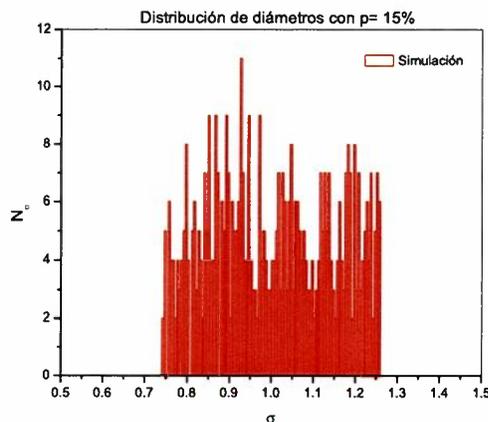


Figura 4.4: Histograma de radios de los polímeros estrella

La adaptación de los programas de simulación de Monte Carlo y Dinámica Browniana para el caso polidisperso se realizó de la siguiente forma: en el programa principal se generó la distribución de diámetros de las partículas, mismos que se incorporaron mediante el vector  $DIAM(I)$ . Este vector es determinante en la subrutina de fuerzas en las simulaciones de dinámica browniana y en las subrutinas del cálculo de energías en el caso de Monte Carlo ya que el potencial de interacción de polímeros estrellas  $u(r_{ij})$  esta definido dependiendo de la distancia de separación entre las partículas  $i$  y  $j$ :

En los códigos de los programas la construcción del vector  $DIAM(I)$  es de la forma:

```
DO 88 I = 1, N
DIAM(I)= 1.0+(ZRAN(IDIAM)-0.5)*SQRT(12.0)*POLI/100.0
WRITE(14,*)I,DIAM(I)
88 CONTINUE
```

donde  $ZRAN$  es la función generadora de números aleatorios,  $IDIAM$  es un número entero arbitrario dado por el usuario, el cual es necesario para correr el generador y  $POLI$  es el valor de la polidispersidad porcentual que se le da al inicio del programa el cual es un valor porcentual.

Como ilustración a construcción se incluye le selección del código de Monte Carlo de la subrutina de la energía en la cual se incorpora la distribución de diámetros en el cálculo de la energía potencial.

```
SIGIJ=(DIAM(I)+DIAM(J))/2.0
```

Reg. T395

```

!C MODELO DE POTENCIAL PARA  $r^* > SIGIJ$ :
IF (RIJ.LE.SIGIJ)THEN
VIJ=TETA*(-dlog(RIJ)+XKAPPA)
ENDIF
!C MODELO DE POTENCIAL PARA  $r^* < SIGIJ$ :
IF (RIJ.GT.SIGIJ)THEN
VIJ=TETA*XKAPPA*exp(-(sqrt(FUN)/2.0)*(RIJ-1.0))/RIJ
ENDIF

```

De forma similar se incluye la distribución de diámetros en la subrutina de fuerzas del programa de dinámica Browniana.

## 4.2 Efecto de la polidispersidad en las fases fluidas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para las propiedades estructurales y dinámicas de suspensiones polidispersas de polímeros estrella en las regiones fluidas del diagrama de fases. Las regiones que se analizan corresponden a la fase fluida de baja fracción en volumen y la región fluida que se observa a fracciones en volumen alta y funcionalidades pequeñas. El intervalo en el que se exploró los efectos de la polidispersidad comprende valores menores del 15%.

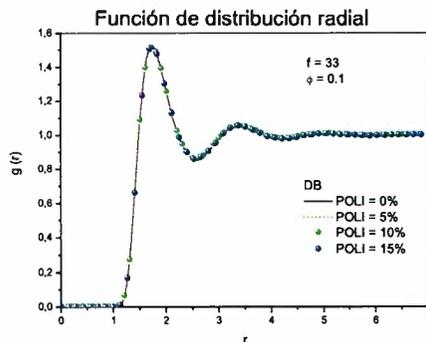


Figura 4.5: Función de distribución radial para diferentes polidispersidades del sistema con  $f = 33$  y  $\phi = 0.1$ .

En las figuras 4.5 y 4.6, se ilustra el comportamiento de la función de distribución radial  $g(r)$  para dos estados diferentes de la región fluida de baja fracción en volumen:  $\phi = 0.1$  y funcionalidad

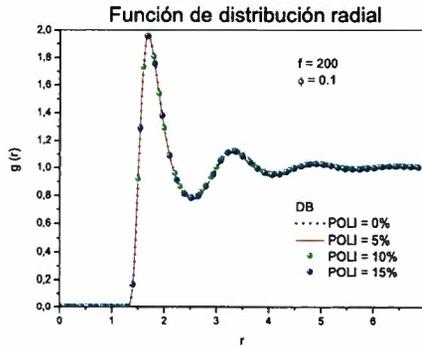


Figura 4.6: Función de distribución radial para diferentes polidispersidades del sistema con  $f = 200$  y  $\phi = 0.1$ .

$f = 33$  y  $f = 200$ . En estas figuras se presenta el resultado para el caso monodisperso ( $p = 0\%$ ) y polidispersidad  $p = 5, 10, 15 \%$ ; y como se observa de la superposición de los resultados obtenido se concluye que la polidispersidad no tiene un efecto evidente en las propiedades estructurales de esta fase fluida.

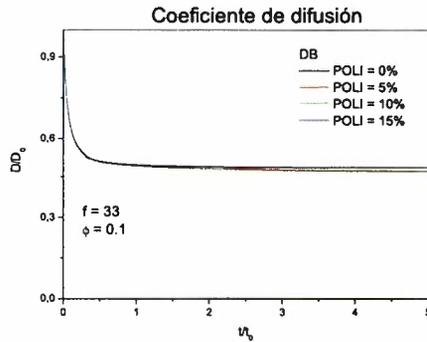


Figura 4.7: Coeficiente de difusión dependiente del tiempo para los mismos parámetros de la figura 4.5.

En las figuras 4.7 y 4.8 se muestran los resultados obtenidos del coeficiente de difusión dependiente del tiempo para los mismos estados de esta región fluida. En la figura 4.7 no se observa un efecto apreciable de la polidispersidad en el coeficiente de difusión; sin embargo, en la figura 4.8 correspondiente a una funcionalidad mayor ( $f = 200$ ) se observa una leve separación entre los coeficientes de difusión a tiempos largos.

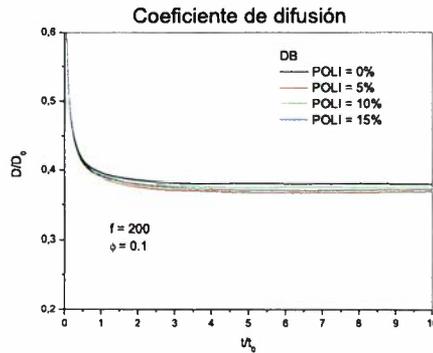


Figura 4.8: Coeficiente de difusión dependiente del tiempo para los mismos parámetros de la figura 4.6

En las figuras 4.9 y 4.10 se muestra los resultados para la región fluida con una alta concentración en volumen, específicamente para una funcionalidad de  $f = 33$  y fracciones en volumen de  $\phi = 0.8$  y  $\phi = 1.2$  respectivamente. Debido a la alta concentración en volumen y a la suavidad de los polímeros estrella se puede observar la presencia de partículas a una distancia menor al diámetro medio (figura 4.3).

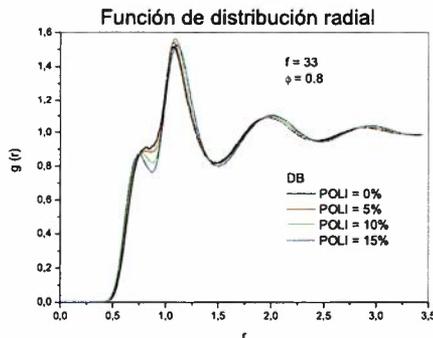


Figura 4.9: Función de distribución radial para diferentes polidispersidades del sistema con  $f = 33$  y  $\phi = 0.8$ .

Como se ilustra en 4.9 se observa que para distancias menores que el máximo principal la diferencia en la estructura de la suspensión sólo se muestra en el primer mínimo, indicándonos que a mayor polidispersidad disminuye el número de partículas alojadas en  $r \approx 0.85$ . Para  $r$  mayores que el máximo no se observan diferencias apreciables por efecto de la polidispersidad, si bien se puede

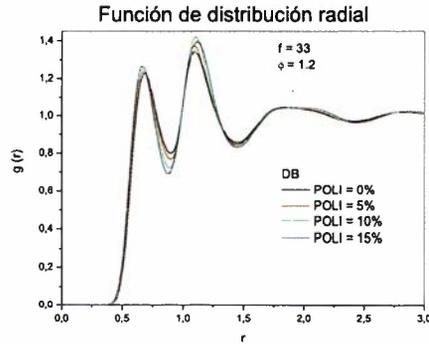


Figura 4.10: Función de distribución radial para diferentes polidispersidades del sistema con  $f = 33$  y  $\phi = 1.2$ .

observar un ligero barrimiento de lo máximos hacia  $r$  mayores. En el caso de  $\phi = 1.2$  ilustrado en la figura 4.10 se observa un comportamiento similar sin embargo se acentúa la diferencia con la polidispersidad, tanto en el mínimo como el máximo principal.

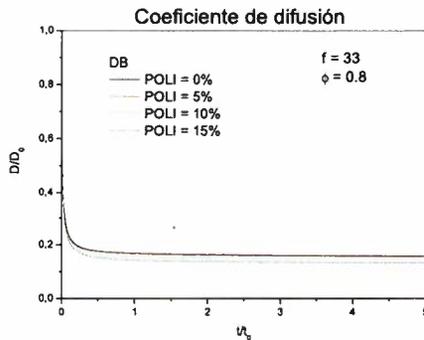


Figura 4.11: Coeficiente de difusión dependiente del tiempo para los mismos parámetros de la figura 4.9.

El comportamiento del coeficiente de difusión dependiente del tiempo para los sistemas mencionados anteriormente se muestra en la figura 4.11 y 4.12. Como se observa, el impacto de la polidispersidad se manifiesta en la reducción de los valores del coeficiente de difusión a tiempos largos en ambos casos, es decir, a mayor polidispersidad menor valor de  $D_L/D_0$ . Sin embargo, la reducción en la movilidad de las partículas con la polidispersidad es mayor para el caso de fracción en volumen mayor.

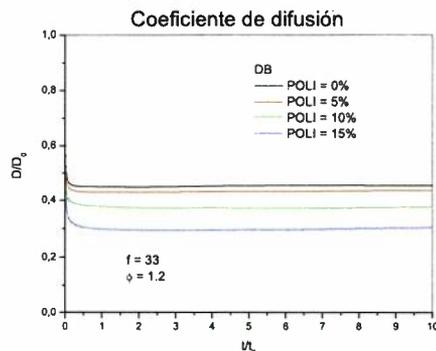


Figura 4.12: Coeficiente de difusión dependiente del tiempo para los mismos parámetros de la figura 4.10.

### 4.3 Diagrama de fase de polímeros estrella con polidispersidad

En el diagrama de fase de polímeros estrella en el capítulo anterior, se estudió el cambio de transición fluido-sólido con el criterio de Löwen para el caso monodisperso (figura 3.11); en esta sección se hizo un estudio similar para explorar el impacto de la polidispersidad porcentual en el diagrama de fase. En la figura 4.13 se muestra la isodifusiva de  $D_L/D_0 = 0.1$  para el caso monodisperso y de forma similar se ilustra la misma isodifusiva pero para una polidispersidad en tamaño de 10%, también se incluye valores de la isodifusiva para una selección de estados en el diagrama en los casos de polidispersidad de 5% y 15%. Los resultados nos muestran que la forma de la isodifusiva de 10% es muy similar a la forma que la correspondiente al caso monodisperso, es decir presenta la misma cadencia de máximos y mínimos.

Los resultados indican que en el régimen de  $\phi < 0.4$  el impacto de la polisdispersidad es despreciable, es decir, las isodifusivas de polidispersidades diferentes coinciden con la correspondiente al caso monodisperso. En el régimen de  $0.4 < \phi < 0.7$  se empieza a manifestar las diferencias entre las isodifusivas polidispersa y monodispersa, mientras que para fracciones en volumen mayor se aprecia de forma evidente la diferencia que hay entre ellas.

Cabe señalar que no se ha encontrado en la literatura resultados sobre el estudio de diagrama de fases para polímeros estrella con polidispersidad en tamaño, sólo se ha encontrado un estudio en relación a la polidispersidad en la funcionalidad, es decir en el número de brazos que conforma a los polímeros estrella, sin embargo, este estudio se hace en la región de fracciones en volumen no

muy grandes (del orden de 0.5). Nuestros resultados con simulaciones de Dinámica Browniana nos indica que las isodifusivas se trasladan a valor menores de funcionalidad conforme se incrementa la polidispersidad [14].

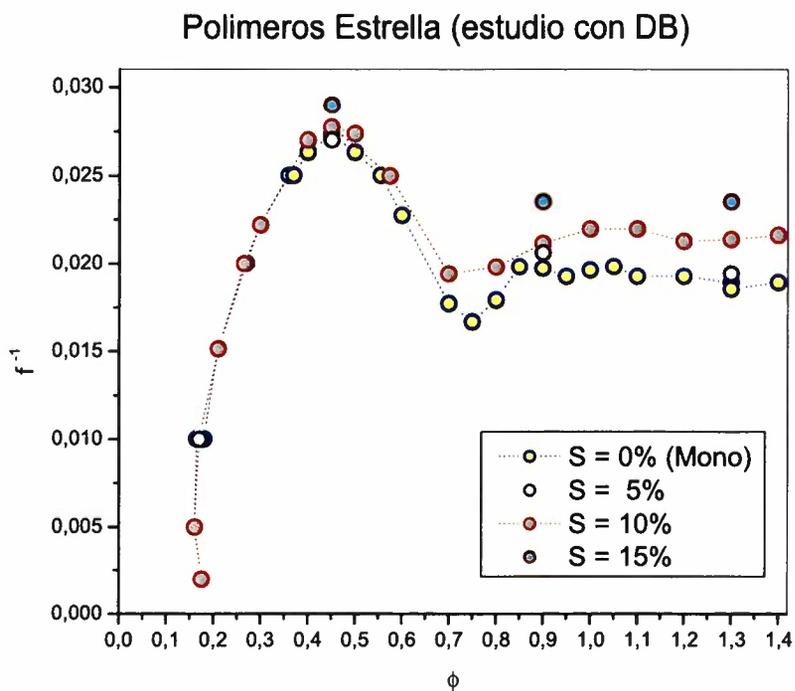


Figura 4.13: Diagrama de fase de polímeros estrella con polidispersidad porcentual  $0 \leq POLI \leq 15$ .

# Conclusiones

En este trabajo de tesis se ha estudiado un sistema modelo de suspensión coloidal de partículas ultrasuaves, mediante técnicas de simulación de computadora de Monte Carlo y dinámica Browniana. Se calculan propiedades estructurales como la función de distribución radial y propiedades dinámicas de autodifusión como el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión dependiente del tiempo para suspensiones monodispersas y polidispersas.

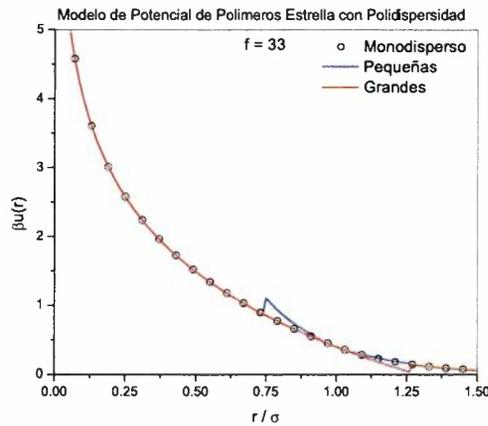
El sistema de partículas ultrasuave seleccionado es el sistema modelo de polímeros estrella, que consiste en diminutas partículas coloidales a las que se le han anclado cadenas poliméricas que determinan la interacción ultrasuave. El modelo de interacción par entre partículas es un potencial con un crecimiento logarítmico para distancias menores al diámetro de corona ( $\sigma$ ) y un decaimiento exponencial tipo Yukawa para distancias mayores que  $\sigma$ .

Se elaboraron los códigos de los programas de simulación de dinámica Browniana y Monte Carlo en lenguaje Fortran para estudiar suspensiones monodispersas y polidispersas para distribución uniforme en el diámetro de las partículas de los polímeros estrella.

Se muestran resultados obtenidos con nuestras simulaciones realizadas para diferentes condiciones en la funcionalidad y concentración de las suspensiones. Para el caso de suspensiones monodispersas se establece un esenario de comparación de la función de distribución radial, el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión dependiente del tiempo. Como una aplicación de las propiedades dinámicas se construye el diagrama de fases líquido-sólido haciendo uso del criterio de H. Löwen que requirió el cálculo sistemático del coeficiente de difusión a tiempo largos para obtener la isodifusiva correspondiente  $D_L/D_0 = 0.1$ . Este diagrama se compara con el diagrama de fase de polímeros estrella reportado en la literatura obtenido con simulación de Monte Carlo y cálculo de energía libre así como también con resultados experimentales obtenidos hasta el momento de estos sistemas. Considerando que la concentración de este diagrama de fases de los más importantes en esta tesis, msmo que requirió de un seguimiento sistemático del coeficiente de difusión de tiempo largos para diferentes condiciones de funcionalidad y fracción en volumen. Así

mismo lo consideramos muy satisfactorio.

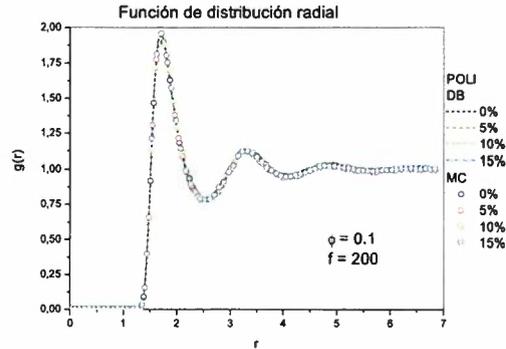
Se explora el impacto que tiene la polidispersidad en las propiedades estructurales y dinámicas presentadas para los sistemas monodispersos y en el diagrama de fases. De forma audaz, se extendió el potencial monodisperso al caso polidisperso, visualizando a la suspensión coloidal como un mezcla de coloides con tamaños comprendidos a la polidispersidad correspondiente y manteniendo la funcionalidad fija en todas las partículas coloidales, es decir, como si fuese una mezcla multicomponente. Si bien es cierto que para polidispersidades bajas  $p < 10\%$  la selección de potencial es bastante realista, para nuestra idea de modelo polidisperso, para polidispersidades mayores el modelo de potencial manifiesta cambios y dificultades apreciables en la simulación.



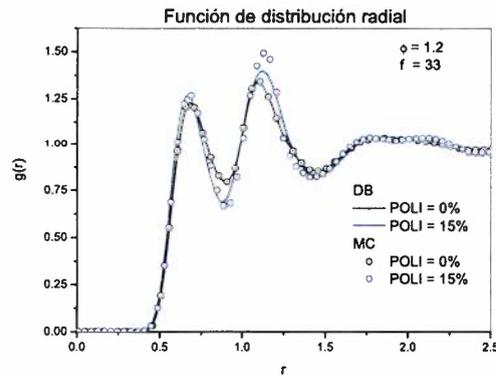
En la figura anterior se muestra la forma del potencial de interacción par entre partículas: de diámetro igual al diámetro medio  $\sigma = \bar{\sigma}$  (símbolo), de diámetro igual a diámetro mínimo  $\sigma = \sigma_{min}$  (línea azul) y de diámetro igual a diámetro máximo  $\sigma = \sigma_{max}$  (línea roja), estas dos últimas correspondientes a una polidispersidad de 15%. En ella se manifiesta la discontinuidad del potencial de interacción al incorporar polidispersidad en el tamaño manteniendo fija la funcionalidad de las partículas coloidales.

La forma discontinua del potencial de interacción para la suspensión polidispersa, estrictamente nos limitaría a utilizar simulaciones de Monte Carlo, ya que la dinámica Brownianase requiere de potenciales continuos con los cuales se calcule la fuerza adecuadamente. A pesar de lo anterior y tomando en consideración de los resultados mostrados en el capítulo 4, se concluye que para polidispersidades bajas no se observan diferencias apreciables en las propiedades estructurales calculadas con Monte Carlo y con dinámica Browniana para funcionalidades no muy pequeñas

como se muestra el siguiente figura:



Para los casos de funcionalidad intermedias (o bajas) y fracciones en volumen grandes se manifiestan cambios en las funciones de distribución radial obtenidas por Monte Carlo y dinámica Browniana. Lo anterior se entiende en el sentido de que a fracciones en volumen grandes la distancia promedio entre las partículas es la del contacto y es precisamente en esta región del potencial donde se encuentran las discontinuidades.



De la discusión anterior y tomando en consideración que las isodifusivas sólo se pueden obtener con las simulaciones de dinámica Browniana, es preciso señalar que el comportamiento del diagrama de fase para fracciones en volumen grandes, es una exploración para la cual se debera de adecuar el potencial de interacción correlacionando la polidispersidad en tamaño con la polidispersidad en la funcionalidad. Este aspecto está fuera del alcance de este trabajo de tesis y queda para posibles extensiones del estudio del diagrama de fase en sistemas polidispersos para polímeros estrella [14].

Cabe señalar que C. von Ferber y colaboradores reportan en el año 2000 un estudio del efecto de la polidispersidad en la funcionalidad de polimeros estrella menores al 14%, pero sólo lo hacen en la región de  $\phi < 0.5$  y funcionalidades medias y altas. Señalan además no encontrar un cambio apreciable en el diagrama de fases en la región explorada, como lo es también en nuestro caso.

En los últimos años, el interés por los efectos de la polidispersidad en los sistemas coloidales se ha incrementado, entre otras cosas por que se ha observado como fundamental para acceder a estados de no-equilibrio. En los últimos 10 años se ha avanzado en la adaptación de algoritmos adecuados para el estudio de la polidispersidad. Un estudio riguroso de los sistemas polidispersos concentrados mediante simulación de computadora deberá incluir herramientas más satisfactorias

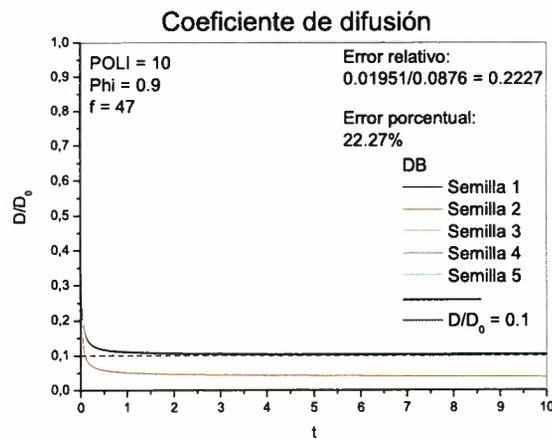
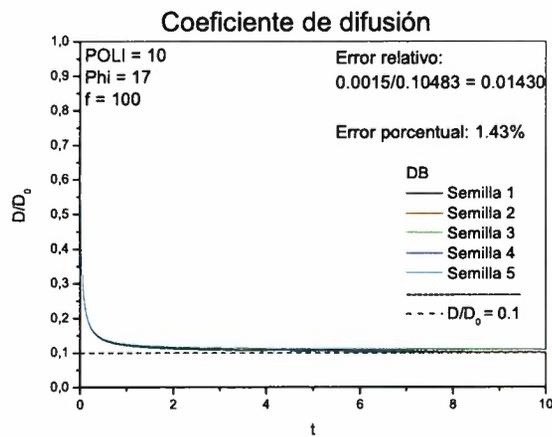
# Bibliografía

- [1] C. N. Likos, Soft matter with soft particles, *Soft Matter*, **2** 487-498 (2006).
- [2] W. C. K. Poon and E. R. Weeks, In search of colloidal hard spheres, *Soft Matter*, **9** 17-27 (2012).
- [3] C. N. Likos, H. Löwen, M. Watzlawek, B. Abbas, O. Jucknischke, J. Allgainer and D. Richter, Star polymers viewed as ultrasoft colloidal particles, *Physical Review Letter*, **80**, 4450 (1998).
- [4] C. von Ferber, A. Jusufin, M. Watzlawek, C. N. Likos and H. Löwen, Polydisperse star polymer solution, *Physical Review E*, **62**, 6949 (2000).
- [5] M. Laurati, J. Stellbrink, R. Lund, R. Willner, E. Zaccarelli and D. Richter, Asymmetric poly(ethylene-alt-propylene)-poly(ethylene oxide) micelles: A system with starlike morphology and interactions, *Physical Review E*, **76**, 041503 (2007).
- [6] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*, Academic Press (2002).
- [7] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press Oxford (1987).
- [8] Donald A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row (1976).
- [9] E. Braun, *Un movimiento en zigzag*, Fondo de Cultura Económica (1986).
- [10] G. Foffi, F. Sciortion, P. Tartaglia, E. Zaccarelli, F. Lo Verso, L. Reatto, K. A. Dawson and C. N. Likos, Structural arrest in dense star-polymer solutions, *Physical Review Letters* **90**, 238301 (2003).
- [11] M. Watzlawek, C. N. Likos and H. Löwen. Phase diagram of star polymer solutions, *Physical Review Letters*, **82**, 5289 (1998).

- [12] H. Löwen, Computer Simulations of Colloidal Suspensions, Lect. Notes Phys. **704**, 139-161 (2006).
- [13] A-P Hynninen and A. Z. Panagiotopoulos, Phase diagrams of charged colloids from thermodynamic integration, *J. Phyc.: Condens Matter*, **21**, 465104 (2009).
- [14] N. B. Wilding and P. Sollich, Phase behavior of polydisperse spheres: Simulation strategies and an application to the freezing transition, *Journal of Chemical Physics*, **133**, 224102 (2010).
- [15] Mónica Isabel Soto Tapiz, Propiedades estáticas y autodifusión en un medio poroso bidimensional modelo, **Tesis licenciatura** (2001).
- [16] H. Löwen, T. Palberg, R. Simon, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1557 (1993)
- [17] H. Löwen, Melting, freezing and colloidal suspensions, *Phys. Rev.*, **237**, 249-324, 1994.

## Barras de error

En apendice se muestra los resultados obtenido para el cálculo de estimaciones de error de las simulaciones de dinámica Browniana, concretamente en lo relativo a los valores de los coeficiente de difusión a tiempos largos. A razón de muestrear el orden del error en algunos de los sistemas estudiados fue con el objetivo de tener una idea de la precisión con las que nuestras dinámicas Browniana nos permitieron calcular las isodifusivas con el criterio de Löwen en el diagrama de fase de polímeros estrella:



# Programas de simulación

## Monte Carlo

```
!C Inicio del programa
PROGRAM MCSP
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON / BLOCK1 / RX, RY, RZ
COMMON / VALORES / DENS,RCUT,BOXL,FUN,XKAPPA,TETA
COMMON / SEMILLAS / ISEED3,ISEED2,ISEED1
PARAMETER ( N = 500 )
PARAMETER ( NN2 = 1000 )
PARAMETER ( NENER = 15000 )
EXTERNAL ZRAN
EXTERNAL GAMMLN
DIMENSION CX(n,nn2),CY(n,nn2),CZ(n,nn2)
DIMENSION RX(N), RY(N), RZ(N)
!C VARIABLES PARA INCLUIR POLIDISPERSIDAD
COMMON / POLI / DIAM
DIMENSION DIAM(N)
OPEN (10, FILE = 'dt12f1s0.dat', STATUS = 'UNKNOWN')
NSTEP=25000
IPRINT=100
ISAVE=10
IRATIO=10
!C PARAMETROS DEL SISTEMA
!c fraccion en volumen
PHI=1.2
!C funcionalidad (f) de los polimeros estrella
FUN=100
!C definicion de factores para simplificar escritura del potencial
A=3.0/2.0
XKAPPA=1.0/(1.0 + SQRT(FUN)/2.0)
TETA=(5.0/18.0)*FUN**A
!C parametro para incluir polidispersidad (%). TOTALMENTE MONODISPERSO con POLI=0
POLI=0.0
PI=4.E0*ATAN(1.E0)
AA=1.0/3.0
DENS=6.0D0*PHI/PI
BOXL=((1.0*N)/DENS)**AA
RCUT=BOXL/2.0
KI2=0
!C ** GENERANDO LA DISTRIBUCION DE DIAMETROS SEGUN LA POLIDISPERSIDAD
OPEN (14, FILE = 'di12f1s0.dat', STATUS = 'UNKNOWN')
!C DAME UNA SEMILLA PARA POLIDISPERSIDAD (ENTERO)
IDIAM= 245724
DO 88 I = 1, N
DIAM(I)= 1.0+(ZRAN(IDIAM)-0.5)*SQRT(12.0)*POLI/100.0
WRITE(14,*)I,DIAM(I)
88 CONTINUE
WRITE(*, '( " NUMERO OF ATOMOS ",I10 )') N
WRITE(*, '( " NUMERO OF CICLOS ",I10 )') NSTEP
WRITE(*, '( " FRECUENCIA DE ESCRITURA ",I10 )') IPRINT
WRITE(*, '( " FRECUENCIA DE RESGURADO ",I10 )') ISAVE
WRITE(*, '( " FRECUENCIA DE DESPL. ",I10 )') IRATIO
WRITE(*, '( " RADIO DE CORTE DEL POT. ",F10.4 )') RCUT
WRITE(*, '( " DENSIDAD REDUCIDA ",F10.4 )') DENS
WRITE(*, '( " FRAC. EN VOL. ",F10.4 )') PHI
WRITE(*, '( " FUNCIONALIDAD ",F10.4 )') FUN
WRITE(10, '( " NUMERO OF ATOMOS ",I10 )') N
WRITE(10, '( " NUMERO OF CICLOS ",I10 )') NSTEP
WRITE(10, '( " FRECUENCIA DE ESCRITURA ",I10 )') IPRINT
WRITE(10, '( " FRECUENCIA DE RESGURADO ",I10 )') ISAVE
WRITE(10, '( " FRECUENCIA DE DESPL. ",I10 )') IRATIO
WRITE(10, '( " RADIO DE CORTE DEL POT. ",F10.4 )') RCUT
WRITE(10, '( " DENSIDAD REDUCIDA ",F10.4 )') DENS
WRITE(10, '( " FRAC. EN VOL. ",F10.4 )') PHI
WRITE(10, '( " FUNCIONALIDAD ",F10.4 )') FUN
!C ** CONFIGURACION INICIAL **
!C ** SE CALCULA EN LA SIGUIENTE SUBROUTINA PARA UNA CONFIGURACION ALEATORIA
```

```

CALL CONFIG
!C ** CONVERTIR DATOS DE ENTRADA (EN UNIDADES REDUCIDAS) **
!C ** A UNIDADES DEL PROGRAMA **
SIGMA = 1.0
RMIN = SIGMA
DRMAX = 0.01 * SIGMA
ACM = 0.0
ACATMA = 0.0
!C ** CORRECCION DE LARGO ALCANCE **
!C ** NO HAY CORRECCION EL POTENCIAL ES DE CORTO ALCANCE **
VLRC = 0.0
!C ** CALCULO DE LA ENERGIA DE LA CONFIGURACION INICIAL**
CALL SUMUP ( RMIN, SIGMA, V)
!C VS = ( V + VLRC ) / REAL ( N )
WRITE(*,('/'" START OF MARKOV CHAIN "///'))
WRITE(*,('" NMOVE RATIO V/N "///'))
!C ** ITERACION SOBRE CICLOS Y MOLECULES **
!C ** ABRIENDO ARCHIVOS PARA INFORMACION DE SALIDA **
OPEN (12, FILE = 'cf12fls0.dat', STATUS = 'UNKNOWN')
OPEN (13, FILE = 'te12fls0.dat',STATUS = 'unknown')
IDUMMY=1357
JDUMMY=3689
KDUMMY=16890
LDUMMY=95767
DO 100 ISTEP = 1, NSTEP
DO 99 I = 1, N
RXIOLD = RX(I)
RYIOLD = RY(I)
RZIOLD = RZ(I)
!QC ** ENERGIA DE LA I-ESIMA EN LA CONFIGURACION VIEJA **

      CALL ENERGY (RXIOLD,RYIOLD,RZIOLD,I,SIGMA,VOLD)

!C ** MIVIMIENTO DE LA I-ESIMA **

      RXINEW = RXIOLD + ( 2.0 * ZRAN ( IDUMMY ) - 1.0 ) * DRMAX
      RYINEW = RYIOLD + ( 2.0 * ZRAN ( JDUMMY ) - 1.0 ) * DRMAX
      RZINEW = RZIOLD + ( 2.0 * ZRAN ( KDUMMY ) - 1.0 ) * DRMAX

!C ** CONDICIONES PERIODICAS DE LA CELDA: IMAGEN CENTRAL **

      RXINEW = RXINEW - BOXL*ANINT ( RXINEW/BOXL )
      RYINEW = RYINEW - BOXL*ANINT ( RYINEW/BOXL )
      RZINEW = RZINEW - BOXL*ANINT ( RZINEW/BOXL )

!C ** ENERGIA DE LA I-ESIMA EN LA CONFIGURACION NUEVA **

      CALL ENERGY (RXINEW,RYINEW,RZINEW,I,SIGMA,VNEW)

!C ** CRITERIO PARA ACEPTAR CONFIGURACIONES (MONTECARLO) **

      DELTV = VNEW - VOLD
      DELTVB = DELTV
      IF ( DELTVB .LT. 75.0 ) THEN
      IF ( DELTV .LE. 0.0 ) THEN
      V = V + DELTV
      RX(I) = RXINEW
      RY(I) = RYINEW
      RZ(I) = RZINEW
      ACATMA = ACATMA + 1.0
      ELSEIF ( EXP ( - DELTVB ) .GT. RAN ( LDUMMY ) ) THEN
      V = V + DELTV
      RX(I) = RXINEW
      RY(I) = RYINEW
      RZ(I) = RZINEW
      ACATMA = ACATMA + 1.0
      ENDIF
      ENDIF
      ACM = ACM + 1.0
      VN = ( V + VLRC ) / REAL ( N )

```

```

!C ** CONCLUYE ITERACION SOBRE ATOMOS **

99 CONTINUE

!C ** VERIFICANDO SI AJUSTA EL DESPLAZAMIENTO DRMAX **
IF ( MOD ( ISTEP, IRATIO ) .EQ. 0 ) THEN
RATIO = ACATMA / REAL ( N * IRATIO )
IF ( RATIO .GT. 0.5 ) THEN
DRMAX = DRMAX * 1.05
ELSE
DRMAX = DRMAX * 0.95
ENDIF
ACATMA = 0.0
ENDIF
IF ( MOD ( ISTEP, IPRINT ) .EQ. 0 ) THEN

!C ** ESCRIBE INFORMACION DURANTE LA EJECUCION DEL PROGRAMA **

WRITE(*,*) INT(ACM), sngl(RATIO), sngl(VN)
ENDIF

IF ( MOD ( ISTEP, ISAVE ) .EQ. 0.AND.ISTEP.GT.NENER ) THEN
!C ** GUARDA CONFIGURACIONES PERIODICAMENTE **
KI2=KI2+1
do 11 k=1,n,1
CX(K,KI2)=RX(K)
CY(K,KI2)=RY(K)
CZ(K,KI2)=RZ(K)
11 continue
ENDIF

!c ** VERIFICANDO TERMALIZACION

WRITE(13,*)ISTEP,VN

!C ** ESCRIBE LA CONFIGURACION FINAL

IF(ISTEP.EQ.NSTEP)THEN
DO J=1,N
WRITE(12,*)RX(J),RY(J),RZ(J)
ENDDO
ENDIF
100 CONTINUE

!C ** CONCLUYE ITERACION DE CICLOS **

!C ** ENERGIA DE LA CONFIGURACION FINAL **

CALL SUMUP ( RMIN, SIGMA, VEND)

!C ** FINALIZANDO**

WRITE(*,')(/" FIN DE LA SIMULACION ")')
WRITE(*,')(/" AL CALCULO DE PROPIEDADES ")')

!C CALCULO DE LA FUNCIOIN DE DISTRIBUCION RADIAL

CALL GDR(CX,CY,CZ,KI2)
STOP
END

!C ** SUBROUTINAS **
!C SUBROUTINA PARA CALCULAR LA ENERGIA DE LA CONFIGURACION

SUBROUTINE SUMUP (RMIN, SIGMA, V)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON / BLOCK1 / RX, RY, RZ
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,BOXL,FUN,XKAPPA,TETA
PARAMETER ( N = 500 )
DIMENSION RX(N), RY(N), RZ(N)

```

```

!C VARIABLES PARA INCLUIR POLIDISPERSIDAD
COMMON / POLI / DIAM
DIMENSION DIAM(N)
RCUTSQ = RCUT * RCUT
RMINSQ = RMIN * RMIN
SIGSQ = SIGMA * SIGMA
V = 0.0
DO 100 I = 1, N - 1
RXI = RX(I)
RYI = RY(I)
RZI = RZ(I)
DO 99 J = I + 1, N
!C INTRODUCIENDO POLIDISPERSIDAD
SIGIJ=(DIAM(I)+DIAM(J))/2.0
AIJ=SIGIJ**NU2
RXIJ = RXI - RX(J)
RYIJ = RYI - RY(J)
RZIJ = RZI - RZ(J)
RXIJ = RXIJ - BOXL*ANINT( RXIJ/BOXL )
RYIJ = RYIJ - BOXL*ANINT( RYIJ/BOXL )
RZIJ = RZIJ - BOXL*ANINT( RZIJ/BOXL )
RIJSQ = RXIJ * RXIJ + RYIJ * RYIJ + RZIJ * RZIJ
IF ( RIJSQ .LT. RCUTSQ ) THEN
RIJ=SQRT(RIJSQ)
!C MODELO DE POTENCIAL PARA r* i 1:
IF (RIJ.LE.1.0)THEN
VIJ=TETA*(-dlog(RIJ)+XKAPPA)
ENDIF
!C MODELO DE POTENCIAL PARA r* i 1:
IF (RIJ.GT.1.0)THEN
VIJ=TETA*XKAPPA*exp(-(sqrt(FUN)/2.0)*(RIJ-1.0))/RIJ
ENDIF
V = V + VIJ
ENDIF
99 CONTINUE
100 CONTINUE
RETURN
END

```

```

!C SUBROUTINA PARA CALCULAR LA ENERGIA DE LA I-ESIMA PARTICULA
!C EN PRESENCIA DE LAS N-1 RESTANTES

```

```

SUBROUTINE ENERGY (RXI,RYI,RZI,I,SIGMA,V)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON / BLOCK1 / RX, RY, RZ
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,BOXL,FUN,XKAPPA,TETA
PARAMETER ( N = 500 )
DIMENSION RX(N), RY(N), RZ(N)
!C VARIABLES PARA POLIDISPERSIDAD
COMMON / POLI / DIAM
DIMENSION DIAM(N)
RMIN=SIGMA
RCUTSQ = RCUT * RCUT
RMINSQ = RMIN * RMIN
SIGSQ = SIGMA * SIGMA
V = 0.0
!C ** ITERACION SOBRE LAS MOLECULES EXCEPTO LA I-ESIMA **
DO 100 J = 1, N
!C INTRODUCIENDO POLIDISPERSIDAD
SIGIJ=(DIAM(I)+DIAM(J))/2.0
IF ( I .NE. J ) THEN
RXIJ = RXI - RX(J)
RYIJ = RYI - RY(J)
RZIJ = RZI - RZ(J)
RXIJ = RXIJ - BOXL*ANINT( RXIJ/BOXL )
RYIJ = RYIJ - BOXL*ANINT( RYIJ/BOXL )
RZIJ = RZIJ - BOXL*ANINT( RZIJ/BOXL )
RIJSQ = RXIJ * RXIJ + RYIJ * RYIJ + RZIJ * RZIJ
IF ( RIJSQ .LT. RCUTSQ ) THEN
RIJ=SQRT(RIJSQ)
!QC MODELO DE POTENCIAL PARA r* i 1:

```

```

IF (RIJ.LE.1.0)THEN
VIJ=TETA*(-dlog(RIJ)+XKAPPA)
ENDIF
!C MODELO DE POTENCIAL PARA r* i 1:
IF (RIJ.GT.1.0)THEN
VIJ=TETA*XKAPPA*exp(-(sqrt(FUN)/2.0)*(RIJ-1.0))/RIJ
ENDIF
V = V + VIJ
ENDIF
ENDIF
100 CONTINUE
RETURN
END

```

```

!C SUBROUTINA PARA CALCULAR CONFIGURACIONES INICIALES "ALEATORIAS" SUBROUTINE CONFIG IMPLICIT
REAL*8 (A-H,O-Z) COMMON / BLOCK1 / RX, RY, RZ COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,BOXL,FUN,XKAPPA,TETA COM-
MON /SEMILLAS/ISEED3,ISEED2,ISEED1 PARAMETER (N = 500) DIMENSION RX(N), RY(N), RZ(N)

```

```

EXTERNAL ZRAN
OPEN(10,FILE='ci12f1s0.dat',STATUS='UNKNOWN')
SIGMA=1.0
!C SE INCLUYEN TRES SEMILLAS PARA EL GENERADOR DE ALEATORIOS ISEED =4356 ISEED1=4568908 ISEED2=7840
ISEED3=75398

```

```

DO 10 I=1,N
!C SE COLOCA A LAS PARTICULAS EN LA CAJA ALEATORIAMENTE
2 R=zran(iseed)-0.5d0
S=zran(iseed)-0.5D0
T=zran(iseed)-0.5D0
RX(I)=R*BOXL
RY(I)=S*BOXL
RZ(I)=T*BOXL
WRITE(10,*)SNGL(RX(I)),SNGL(RY(I)),SNGL(RZ(I)) 10 CONTINUE
RETURN END

```

```

!C SUBROUTINA PARA CALCULAR LA FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL SUBROUTINE GDR(CX,CY,CZ,KI) IM-
PLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)

```

```

PARAMETER(N = 500) PARAMETER(NN2=1000) PARAMETER(NN3=3500)
INTEGER NHIST(NN3) DIMENSION CX(n,nn2),CY(n,nn2),CZ(n,nn2) COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,BOXL,FUN,XKAPPA,TET.
DO 5 I=1,NN3 NHIST(I)=0 5 CONTINUE
DELTAR=0.01E0 MAXBIN=INT(BOXL/2.E0/DELTAR) PI=4.E0*ATAN(1.E0) NTMAX=KI
DO 20 L=1,N DO 25 M=1,N IF(M.EQ.L)GOTO 25 DO 40 J=1,NTMAX
XL0=CX(L,J) XLT=CX(M,J) XL0T=XL0-XLT
YL0=CY(L,J) YLT=CY(M,J) YL0T=YL0-YLT
ZL0=CZ(L,J) ZLT=CZ(M,J) ZL0T=ZL0-ZLT
XL0T=XL0T-BOXL*ANINT(XL0T/BOXL) YL0T=YL0T-BOXL*ANINT(YL0T/BOXL) ZL0T=ZL0T-BOXL*ANINT(ZL0T/BOXL)
R0T=SQRT(XL0T**2+YL0T**2+ZL0T**2)
NBIN=INT(R0T/DELTAR)+1 IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN NHIST(NBIN)=NHIST(NBIN)+1 ENDIF
40 CONTINUE 25 CONTINUE 20 CONTINUE
C1=4.0E0*PI*DENS/3.0E0
OPEN(50,FILE='gr12f1s0.dat',STATUS='UNKNOWN')
DO 30 NBIN=1,MAXBIN RL=REAL(NBIN-1)*DELTAR RU=RL+DELTAR RT=RL+DELTAR/2.E0 C2=C1*(RU**3-RL**3)
GDRTA=REAL(NHIST(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(N)/C2 !c GDRTA=GDRTA-1.D0 WRITE(50,*)SNGL(RT),SNGL(GDRTA)
30 CONTINUE
CLOSE (50)
RETURN END

```

```

!C SUBROUTINA GENERADORA DE NUMEROS ALEATORIOS [0,1] FUNCTION ZRAN(ISEED)

```

```

!c GENERADOR DE NUMEROS ALEATORIOS
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON /SEMILLAS/ISEED3,ISEED2,ISEED1

```

```

mzran=iseed3-iseed1
if(mzran.lt.0) mzran=mzran+2147483579
iseed3=iseed2
iseed2=iseed1
iseed1=mzran
iseed=ishft(3533*ishft(iseed,-16)+iand(iseed,65535),16) +3533*iand(iseed,65535)
mzran=mzran+iseed
zran=.5+.2328306d-9*mzran
return
end

```

```

!C**** CALCULA LA FUNCION LOGARITMO NATURAL DE LA FUNCION GAMMA !C**** NUMERICAL RECIPES
SECCION 6.2

```

```

FUNCTION gammln(xx)

```

```

      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z) DOUBLE PRECISION ser,stp,tmp,x,y,cof(6) SAVE cof,stp DATA cof,stp/76.18009172947146d0,-
86.50532032941677d0,& & 24.01409824083091d0,-1.231739572450155d0,.1208650973866179d-2,& & -.5395239384953d-5,2.5066282746310005d0/
x=xx y=x tmp=x+5.5d0 tmp=(x+0.5d0)*log(tmp)-tmp ser=1.000000000190015d0 do 11 j=1,6 y=y+1.d0 ser=ser+cof(j)/y 11 continue
gammln=tmp+log(stp*ser/x) return END

```

## Dinámica Browniana

```

!Inicio del programa
PROGRAM DBSP
IMPLICIT REAL*4 (A-H,O-Z)
PARAMETER (NN1=500)
PARAMETER (NN2=4000)
PARAMETER (NENER=1000)
EXTERNAL ZRAN
DIMENSION CX(nn1,nn2),CY(nn1,nn2),CZ(nn1,nn2)
COMMON /POS1/ X(NN1),Y(NN1),Z(NN1)
COMMON /POS2/ XR(NN1),YR(NN1),ZR(NN1)
COMMON /FUERZAS/ FX(NN1),FY(NN1),FZ(NN1)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,BOXL,NP,NS,XKAPPA,TETA,FUN
COMMON/semillas/iseed3,iseed2,iseed1
COMMON /POLI/ DIAM(NN1)
!C PARA ESCRIBIR CONFIGURACION INICIAL Y FINAL
OPEN(10,FILE='cid22f66p10.dat',STATUS='UNKNOWN')
OPEN(20,FILE='cfd22f66p10.dat',STATUS='UNKNOWN')
!C SEMILLAS DE NUMEROS ALEATORIOS
ISEED =4321
ISEED1=2835
ISEED2=97328
ISEED3=2352
PI=4.D0*DATAN(1.D0)
!C PARAMETROS DE LA SIMULACION
NS=401000
DT=0.0001
NP=500
NFREC=100
NFREC2=100
SIG=1.D0
!C PARAMETROS DEL SISTEMA
!c fraccion en volumen
PHI=0.22
!C densidad o conetracion reducida
DENS=6.0D0*PHI/PI
!C parametro para incluir polidispersidad (%). TOTALMENTE MONODISPERSO con POLI=0
POLI=10.0
!C funcionalidad (f) de los polimeros estrella
FUN=66.0
!C definicion de factores para simplificar escritura del potencial
A=3.0/2.0
XKAPPA=1.0/(1.0 + SQRT(FUN))/2.0
TETA=(5.0/18.0)*FUN**A
!C CONTADORES Y CELDA
AA=1.D0/3.D0
KI=0
KI2=0
BOXL=((1.D0*NP)/DENS)**AA
RCUT=BOXL/2.D0
VAR=SQRT(2.D0*DT)
!C ** GENERANDO LA DISTRIBUCION DE DIAMETROS SEGUN LA POLIDISPERSIDAD
OPEN (14, FILE = 'did22f66p10.dat.dat', STATUS = 'UNKNOWN')
!C DAME UNA SEMILLA PARA POLIDISPERSIDAD (ENTERO)
IDIAM= 245724
DO 98 I = 1, NP
DIAM(I)= 1.0+(ZRAN(IDIAM)-0.5)*SQRT(12.0)*POLI/100.0
WRITE(14,*)I,DIAM(I)
98 CONTINUE
DO 10 I=1,NP

```

```

!C CONFIGURACION INICIAL: SE COLOCA A LOS CENTROS DE LAS PARTICULAS
!C EN LA CAJA (ALEATORIAMENTE)
2 R=zran(iseed)-0.5d0
S=zran(iseed)-0.5D0
T=zran(iseed)-0.5D0
X(I)=R*BOXL
Y(I)=S*BOXL
Z(I)=T*BOXL
XR(I)=X(I)
YR(I)=Y(I)
ZR(I)=Z(I)
!C ESCRIBE LA CONFIGURACION INICIAL ALEATORIA
WRITE(10,*)X(I),Y(I),Z(I)
10 CONTINUE
L=1
CALL FRZAS(L)
!C *****
!C MOVIMIENTO BROWNIANO
!C *****
do 20 L=1,NS
DO 25 I=1,NP
CALL AZARG(iseed,AX)
CALL AZARG(iseed,AY)
CALL AZARG(iseed,AZ)
!C ALGORITMO DE ERMAK PARA EL DESPLAZAMIENTO
X(I)=X(I)+FX(I)*DT+VAR*AX
Y(I)=Y(I)+FY(I)*DT+VAR*AY
Z(I)=Z(I)+FZ(I)*DT+VAR*AZ
XR(I)=XR(I)+FX(I)*DT+VAR*AX
YR(I)=YR(I)+FY(I)*DT+VAR*AY
ZR(I)=ZR(I)+FZ(I)*DT+VAR*AZ
!C CONDICIONES PERIODICAS
X(I)=X(I)-BOXL*NINT(X(I)/BOXL)
Y(I)=Y(I)-BOXL*NINT(Y(I)/BOXL)
Z(I)=Z(I)-BOXL*NINT(Z(I)/BOXL)
25 CONTINUE
xmod=mod(L,nfrec)
if(xmod.eq.0.0 .and.L.GT.NENER)then
if(L.LE.NS)then
ki2=ki2+1
do 30 i=1,np
CX(I,KI2)=XR(I)
CY(I,KI2)=YR(I)
CZ(I,KI2)=ZR(I)
30 CONTINUE
ENDIF
endif
!C ESCRIBE LA CONFIGURACION FINAL
IF(L.EQ.NS)THEN
DO 88 I=1.NP.1
WRITE(20,*)X(I),Y(I),Z(I)
88 CONTINUE
ENDIF
CALL FRZAS(L)
20 CONTINUE
!C AL CALCULO DE PROPIEDADES
CALL GR(CX,CY,CZ,KI2)
CALL WDT(CX,CY,CZ,KI2,DT,NFREC2)
STOP
END
!C *****
SUBROUTINE GR(CX,CY,CZ,KI)
!C *****
IMPLICIT REAL*4 (A-H,O-Z)
PARAMETER(NN1=500)
PARAMETER(NN2=4000)
PARAMETER(NN3=3500)
INTEGER NHIST(NN3)
DIMENSION CX(nn1,nn2),CY(nn1,nn2),CZ(nn1,nn2)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,BOXL,NP,NS,XKAPPA,TETA,FUN
COMMON /POS1/ X(NN1),Y(NN1),Z(NN1)

```

```

COMMON /POS2/ XR(NN1),YR(NN1),ZR(NN1)
DO 5 I=1,NN3
NHIST(I)=0
5 CONTINUE
DELTAR=0.01D0
MAXBIN=DINT(BOXL/2.D0/DELTAR)
PI=4.D0*DATAN(1.D0)
NTMAX=KI-I
DO 20 L=1,NP
DO 25 M=1,NP
IF(M.EQ.L)GOTO 25
DO 40 J=1,NTMAX
XL0=CX(L,J)
XLT=CX(M,J)
XL0T=XL0-XLT
YL0=CY(L,J)
YLT=CY(M,J)
YL0T=YL0-YLT
ZL0=CZ(L,J)
ZLT=CZ(M,J)
ZL0T=ZL0-ZLT
XL0T=XL0T-BOXL*NINT(XL0T/BOXL)
YL0T=YL0T-BOXL*NINT(YL0T/BOXL)
ZL0T=ZL0T-BOXL*NINT(ZL0T/BOXL)
R0T=SQRT(XL0T**2+YL0T**2+ZL0T**2)
NBIN=INT(R0T/DELTAR)+1
IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
NHIST(NBIN)=NHIST(NBIN)+1
ENDIF
40 CONTINUE
25 CONTINUE
20 CONTINUE
C1=4.0D0*PI*DENS/3.0D0
OPEN(50,FILE='gd22f66p10.dat',STATUS='UNKNOWN')
DO 30 NBIN=1,MAXBIN
RL=REAL(NBIN-1)*DELTAR
RU=RL+DELTAR
RT=RL+DELTAR/2.D0
C2=C1*(RU**3-RL**3)
GDRTA=REAL(NHIST(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/C2
WRITE(50,*)(RT),(GDRTA)
30 CONTINUE
CLOSE (50)
RETURN
END
!C *****
SUBROUTINE WDT(CX,CY,CZ,KI,DT,NFREC)
!C *****
PARAMETER (NN1=500)
PARAMETER (NN2=4000)
IMPLICIT REAL*4 (A-H,O-Z)
DIMENSION CX(NN1,NN2),CY(NN1,NN2),CZ(NN1,NN2)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,BOXL,NP,NS,XKAPPA,TETA,FUN
TIM=REAL(NFREC)*DT
open(50,file='wd22f66p10.dat',STATUS='UNKNOWN')
DO 10 I=1,KI-1
NTMAX=KI-I
WTX=0.d0
WTY=0.d0
WTZ=0.d0
WT= 0.d0
DO L=1,NP
DO J=1,NTMAX
WTX=WTX+( CX(L,I+J)-CX(L,J) )**2
WTY=WTY+( CY(L,I+J)-CY(L,J) )**2
WTZ=WTZ+( CZ(L,I+J)-CZ(L,J) )**2
ENDDO
ENDDO
TIME=TIM*REAL(I)
WT=(WTX+WTY+WTZ)/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/6.D0
DIF=WT/TIME

```

```

WRITE(50,*)TIME,WT,DIF
10 ENDDO
11 CLOSE(50)
RETURN
END
!C *****
SUBROUTINE FRZAS(L)
!C *****
IMPLICIT REAL*4 (A-H,O-Z)
PARAMETER (NN1=500)
COMMON /FUERZAS/ FX(NN1),FY(NN1),FZ(NN1)
COMMON /POS1/ X(NN1),Y(NN1),Z(NN1)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,BOXL,NP,NS,XKAPPA,TETA,FUN
COMMON /POLI/ DIAM(NN1)
OPEN(41,FILE='ted22f66p10.dat',STATUS='UNKNOWN')v ENPOT=0.0
do 5 i=1,np
fx(i)=0.d0
fy(i)=0.d0
fz(i)=0.d0
5 continue
do 3 i=1,NP-1
FXI=fx(i)
FYI=fy(i)
FZI=fz(i)
DO 2 J=I+1,NP
!C INTRODUCIENDO POLIDISPERSIDAD
SIGIJ=(DIAM(I)+DIAM(J))/2.0
XIJ=X(i)-X(j)
YIJ=Y(i)-Y(j)
ZIJ=Z(i)-Z(j)
!C CONVENCION DE IMAGEN MINIMA
XIJ=XIJ-BOXL*NINT(XIJ/BOXL)
YIJ=YIJ-BOXL*NINT(YIJ/BOXL)
ZIJ=ZIJ-BOXL*NINT(ZIJ/BOXL)
RIJ=SQRT(XIJ**2+YIJ**2+ZIJ**2)
IF (RIJ.LT.RCUT) THEN
!C MODELO DE POTENCIAL PARA r* i SIGIJ:
IF (RIJ.LE.SIGIJ)THEN
ENPOT=ENPOT+TETA*(-log(RIJ)+XKAPPA)
U2=TETA/RIJ**2
ENDIF
!C MODELO DE POTENCIAL PARA r* i SIGIJ:
IF (RIJ.GT.SIGIJ)THEN
ENPOT= ENPOT+TETA*XKAPPA*exp(-(sqrt(FUN)/2.0)*(RIJ-1.0))/RIJ
U=TETA*XKAPPA*exp(-(sqrt(FUN)/2.0)*(RIJ-1.0))/RIJ**2
U2=U*((sqrt(FUN)/2.0)+1.0/RIJ)
ENDIF
FXIJ=(XIJ)*U2
FYIJ=(YIJ)*U2
FZIJ=(ZIJ)*U2
FXI=FXI+FXIJ
FYI=FYI+FYIJ
FZI=FZI+FZIJ
FX(J)=FX(J)-FXIJ
FY(J)=FY(J)-FYIJ
FZ(J)=FZ(J)-FZIJ
ENDIF
2 CONTINUE
FX(1)=FXI
FY(1)=FYI
FZ(1)=FZI
3 continue
nfre3=200
xmod3=mod(L,nfre3)
if(xmod3.eq.0.0)then
write(41,*)L,ENPOT/REAL(NP)
end if
RETURN
END
!c*****
FUNCTION ZRAN(ISEED)

```

```
!c*****
```

```
!c GENERADOR DE NUMEROS ALEATORIOS
```

```
      IMPLICIT REAL*4 (A-H,O-Z)
      common/semillas/iseed3,iseed2,iseed1
      mzran=iseed3-iseed1
      if(mzran.lt.0) mzran=mzran+2147483579
      iseed3=iseed2
      iseed2=iseed1
      iseed1=mzran
      iseed=ishft(3533*ishft(iseed,-16)+iand(iseed,65535),16) +3533*iand(iseed,65535)
      mzran=mzran+iseed
      zran=.5+.2328306d-9*mzran
      return
      end
```

```
      !C *****
      SUBROUTINE AZARG( ISEED,X )
      !C *****
      IMPLICIT REAL*4 (A-H,O-Z)
      external zran
      common/semillas/iseed3,iseed2,iseed1
      pi=4.0*atan(1.0)
      R=zran(iseed)
      S=zran(iseed)
      X=SQRT(-2.0*LOG(R))*COS(2.0*PI*S)
      RETURN
      END
```