

Universidad Nacional de Córdoba  
Facultad de Matemática, Astronomía y Física

Trabajo Especial de la Licenciatura en Física

**Sistemas de coloides dipolares:  
Fases, dinámica de gelificación y  
caracterización estructural**

Autor: Mariano E. Brito

Directora: Verónica I. Marconi

9 de Agosto del 2013

## Resumen

Las partículas con interacción direccional han captado el interés reciente de los científicos. Esto se debe a su particular capacidad de formar una amplia variedad de estructuras anisotrópicas complejas, combinado con su gran potencial en vista al desarrollo de nuevos materiales. Comprender su comportamiento ante la variación de diferentes parámetros externos ajustables, es un foco de estudio importante para poder controlar sus propiedades de autoensamblaje con alta precisión. En esta tesina concentramos nuestro enfoque en el estudio de sistemas de coloides dipolares, formados por partículas nanométricas que llevan incorporado un momento dipolar eléctrico. Dichos sistemas poseen un diagrama de fase muy diverso, pudiendo destacar, a baja densidad, tres regímenes al ir disminuyendo su temperatura: *fluido*, *fluido de cadenas* y *gel con cadenas cortas*. A temperatura suficientemente bajas las cadenas crecen hasta formar un macrocluster percolante, es decir el gel, con el cual coexisten una variedad de subestructuras. En dicho trabajo estudiamos numéricamente el proceso de gelificación de coloides dipolares, proponiendo un modelo fenomenológico para tales coloides. Además usamos métodos de dinámica estocástica para estudiar su dinámica. Caracterizamos los diferentes regímenes tanto termodinámica como estructuralmente. Obtuvimos el correspondiente diagrama de fase en el plano  $\phi - T$  (fracción de volumen  $\phi = \pi N \sigma^3 / 6V$ , temperatura). Se estudió exhaustivamente la diversidad topológica encontrada en el régimen gel y las características de los clusters. Debido a la anisotropía intrínseca de los coloides, los clusters originados dan lugar a la formación de poros de tamaño y forma diversa. Desarrollamos un programa que utiliza un método de Monte Carlo para caracterizar el tamaño de los mismos y su relación con el solvente y la temperatura. En particular, analizamos en detalle la dinámica lenta de formación del gel a muy bajas temperaturas.

Palabras claves: sistemas coloidales, coloides dipolares, gel, transición de fase, diagrama de fase, interacciones anisotrópicas, fluido, fluido de cadenas, gel con cadenas, clusters, simulaciones numéricas.

Clasificación: 05.70.Fh; 64.70.pv

## Abstract

Lately, particles with directional interaction have attracted the attention of many scientists. This is because they can form a wide variety of complex anisotropic structures, and they are capable to develop novel materials. An actual topic of research is understand their behavior under the variation of different tunable external parameters to can control self-assembly properties of particles.

Our research focus on colloidal dipolar systems. They are formed by nanometric particles with an incorporated dipolar electric moment. These kind of systems have a varied phase diagram, where we can highlight three regimes, at low density, decreasing temperature: *fluid*, *string-fluid* and *string-gel*. At very low temperature the chain-like clusters grow until to form a percolated macrocluster, namely the string-gel. At this temperature, coexisting with the macrocluster there are a variety of substructures.

In this thesis, we study the gelation process of dipolar colloidal particles by numerical simulations, proposing a phenomenological model for them. We study as well their dynamics using stochastic dynamics. We characterize the three regimes both thermodynamically and structurally. The phase diagram in the plane  $\phi - T$  (packing fraction  $\phi = \pi N \sigma^3 / 6V$ , temperature) is obtained too. We study the topological variety that we found in the string-gel regime. The clusters formed allow the formation of pores of different sizes and shapes due to the intrinsic anisotropy of the colloids. We develop a Monte Carlo program to characterize their sizes and dependence with both solvent and temperature. Finally, we analyze the slow dynamics in the gelation process at very low temperatures.

*A mi familia y amigos que  
me acompañaron estos 5 años...*

*y a M.*



# Índice general

<b>1. Motivación</b>	<b>7</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>13</b>
2.1. Sistemas Coloidales . . . . .	13
2.2. Sistemas Coloidales con Interacción Direccional . . . . .	18
2.3. Transiciones de Fase . . . . .	20
2.4. Geles . . . . .	21
2.4.1. Aerogeles . . . . .	23
<b>3. Modelo</b>	<b>25</b>
3.1. Fuerzas y Dinámica . . . . .	28
3.2. Métodos Numéricos . . . . .	29
3.2.1. Dinámica Molecular . . . . .	29
3.2.2. Dinámica Estocástica . . . . .	32
3.2.3. Dinámica Browniana Sobreamortiguada . . . . .	33
3.2.4. Elección del Método Numérico . . . . .	33
3.3. Propiedades Estudiadas . . . . .	36
3.3.1. Energías . . . . .	37
3.3.2. Función Correlación de Pares . . . . .	37
3.3.3. Tamaño de los Clusters . . . . .	41
<b>4. Resultados</b>	<b>43</b>
4.1. Introducción . . . . .	44
4.2. Análisis Tipo Termodinámico . . . . .	48
4.2.1. Calor Específico y Susceptibilidad . . . . .	48
4.2.2. Diagrama de Fase . . . . .	51
4.3. Análisis Estructural . . . . .	54
4.3.1. Caracterización de los Clusters . . . . .	54
4.3.2. Diagrama de Fase . . . . .	61
4.3.3. Variedad de Estructura y Defectos Topológicos . . . . .	63
4.3.4. Características de los Agujeros . . . . .	69
4.4. Dinámica Lenta . . . . .	81

**5. Conclusiones y Perspectivas Futuras**

# Capítulo 1

## Motivación

Muchos de los materiales cotidianos como el yogurt, la gelatina, si nos concentramos en la comida; el dentífrico, las espumas de afeitar, si miramos algunos de los productos de higiene personal; o, en un marco más general, medicamentos, productos para la limpieza, pinturas y plásticos, son todos muy complejos tanto a nivel microscópico como a nivel molecular. Generalmente están compuestos por varios tipos de moléculas o diminutas partículas, las cuales permanecen unidas por fuerzas electrostáticas débiles [1]. En la mayoría de los casos sucede que estos sistemas, a temperatura ambiente, son fácilmente deformables y podemos hacer que cambien su apariencia de manera muy sencilla. El cepillarse los dientes genera que el dentrífrico forme espuma; algo similar sucede cuando obtenemos espuma de afeitar a partir de un gel si lo frotamos entre las manos. Estos son algunos de los tantos ejemplos de materiales cotidianos, que podemos encontrar a los cuales podemos alterar sus propiedades internas de manera relativamente sencilla. Es por esto que dichos materiales forman parte del estudio de la *materia blanda* y, en los últimos años, han abierto una nueva rama de investigación para los científicos.

El estudio de la materia blanda es muy amplio y altamente interdisciplinario. Como focos de estudio encontramos: *polímeros*, largas cadenas de moléculas que poseen una amplia variedad en forma y propiedades químicas; *anfífilos*, moléculas compuestas por un centro hidrofílico (que le gusta el agua) más una cola hidrofóbica (que no le gusta el agua); *sistemas coloidales*, suspensiones formadas por partículas de tamaño que varía desde las decenas de nanómetros a las decenas de micrómetros, inmersas en un fluido; y materiales biológicos, donde se destacan las *membranas*. Todos ellos poseen un comportamiento muy complejo; un pequeño cambio en la composición, ya sea en la cadena polimérica o la densidad de las suspensiones coloidales por ejemplo, puede generar grandes variaciones en sus propiedades. Existen varias razones por las cuales resulta importante entender estos comportamientos:

la industria necesita saber cómo sintetizar y procesar estos materiales blandos, y necesita poder estimar su estabilidad frente a diferentes condiciones del ambiente en el que se encuentren. La incorporación de estos materiales en los diferentes procesos de las industrias trae aparejada una mejora en las propiedades del producto final, como así también una optimización en el uso de energía y la disminución de la contaminación en la producción de los mismos; logrando procesos más eficientes. Pinturas que no chorrean, antigrafitis y fáciles de limpiar; o cosméticos con mayor vida útil son algunos ejemplos de productos mejorados que se logran. El agregado de estructuras de silicato contribuye al desarrollo de polímeros sintéticos, elásticos reforzados, para la fabricación de neumáticos. Esto brinda un mejor desempeño del neumático en la rodadura, logrando un mejor agarre a la vez que se disminuye la fricción. En la Fig. 1.1 vemos diferentes productos de nuestra vida cotidiana donde está involucrada la materia condensada blanda.

Además, los materiales blandos son utilizados en modelos para entender procesos biológicos. Entender las propiedades elásticas del plasma y cómo éstas influyen en el flujo de la sangre [2]; y el estudio de la flexibilidad de las cadenas de ADN y su influencia en la actividad celular [3] son algunos ejemplos.

Mas aún, estructuras nanométricas y micrométricas, frecuentemente inspiradas por la biología, son diseñadas para sofisticadas aplicaciones en electrónica y medicina. Algunas de las más delicadas formas y patrones que hay en la naturaleza, como los intrincados laberintos de las huellas digitales, son creados doblando y arrugando tejidos blandos. Con el fin de imitar estas estructuras, se buscan nuevas técnicas y teoría para la comprensión y desarrollo de las mismas [4]. Vemos, además, que los geles, sólidos blandos, desempeñan un importante rol en la producción de tecnología de punta: su desarrollo como potencial soporte para el transporte inteligente de drogas es una importante aplicación [5, 6, 7]. Lograr geles que se degraden en respuesta a estímulos ambientales apropiados en el cuerpo (por ejemplo, a la temperatura adecuada del torrente sanguíneo conseguir que el gel se degrade, liberando la droga que contiene) o hacer geles biocompatibles con el sistema inmunológico son algunas de las líneas de estudio en la medicina [8]. En la biotecnología se utilizan geles en la fabricación de sensores nanoscópicos y bioópticos. Materiales avanzados, como lo son los geles inteligentes sensibles a la concentración de sal son otro ejemplo. En la Fig. 1.2 observamos casos en que se estudian diferentes tipos de geles para la generación de productos de alta tecnología; en este caso particular, aplicaciones en la medicina.

Para la optimización de la investigación, la capacidad de simular estos sistemas es de vital importancia. El hecho de poder predecir resultados y estimar parámetros para los experimentos, son importantes ventajas que los



Figura 1.1: Diferentes ejemplos donde está involucrada la materia condensada blanda en la vida cotidiana.

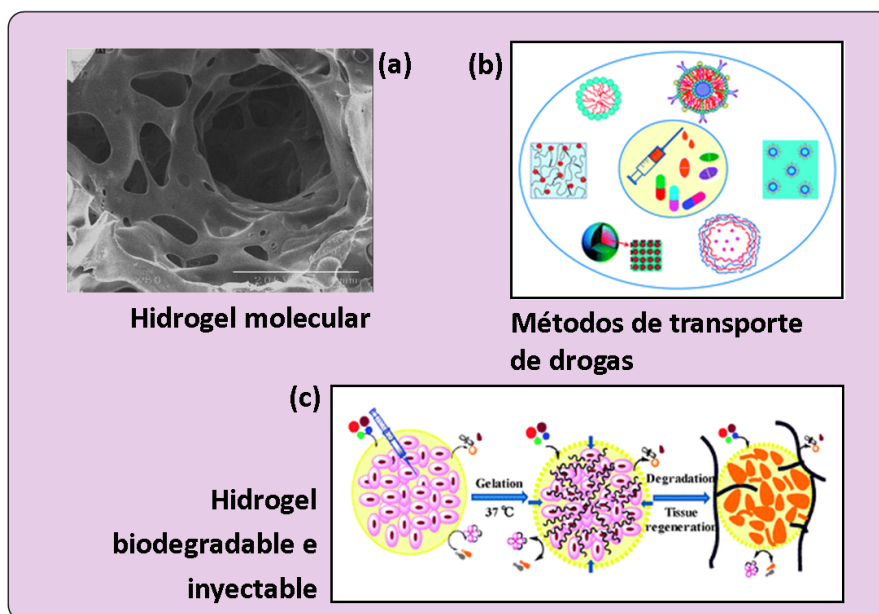


Figura 1.2: Aplicaciones de los geles en la producción de tecnología de punta: (a) imagen de microscópio electrónico de hidrogel molecular usado en medicina, tomada de la Ref. [4]; (b) Aplicación de los geles en diferentes métodos de transporte de drogas, imagen tomada de la Ref. [6]; (c) caso particular de un método de transporte, donde se ha logrado un hidrogel biodegradable e inyectable, imagen tomada de la Ref. [7].

métodos de simulación brindan. Esto los vuelve una herramienta clave en el proceso de investigación y desarrollo; y, en nuestro caso, nos llevó a hacer de ellos una herramienta fundamental para la generación de esta tesis.

Bajo estas motivaciones, destacando principalmente el interés en materiales de estructura controlables bajo parámetros externos, en esta tesis investigamos *sistemas coloidales*; en particular, coloides dipolares los cuales presentan interacciones direccionales y pueden formar geles. Comprender el comportamiento de este sistema, su dinámica y estructura, en particular a baja densidad, serán los objetivos principales a entender de este trabajo. Analizar la aptitud del modelo usado para reproducir experimentos reales serán consideraciones que tendremos en cuenta a la hora de evaluar el modelo simulado. En el Cap. 2 se introducirá la base necesaria para el planteo y abordaje del tema. Analizaremos trabajos previos focalizándonos en las problemáticas planteadas y los progresos en investigación que ha contribuido cada uno. Visualizaremos los interrogantes que existen hoy en día en el área pertinente, y cuáles son las líneas de estudio que contribuyen a las aplica-

ciones tecnológicas del tema. Se describirán modelos existentes para sistemas coloidales dipolares, [9, 10, 11, 12]. En el Cap. 3, introduciremos nuestro modelo para el estudio de este tipo de sistemas y analizaremos las ventajas que el mismo posee. Resolveremos las ecuaciones dinámicas de nuestro sistema modelado y presentaremos el método numérico utilizados para abordarlo. En el Cap. 4 se presentarán los resultados que obtuvimos, comparando estos con los resultados previos. Analizamos termodinámico y estructuralmente los diferentes regímenes encontrados en el sistema. Así se obtendrá el diagrama de fase, o regímenes estrictamente hablando, pertinente mediante la caracterización de cada región. A continuación profundizaremos en la descripción de la estructura de los geles. Analizaremos la variedad de estructuras encontradas y los defectos topológicos en función de la densidad; y veremos como afecta a la estructura del gel el cambio de solvente. En la última parte de este capítulo estudiaremos la dinámica lenta de formación de los geles a temperatura muy baja. Y para finalizar, en el Cap. 5, se presentarán las conclusiones y discusiones correspondientes, para cerrar con las perspectivas futuras de trabajo.





# Capítulo 2

## Introducción

Ya que nuestro interés radica en coloides dipolares, en este capítulo introduciremos nociones básicas que se deben tener en cuenta a la hora de tratar con sistemas coloidales, enfocándonos en los que poseen interacción direccional. Resumiremos conceptos relacionados a transiciones de fases, información que nos será de gran importancia cuando estudiemos los diferentes regímenes que presenta el sistema analizado. Y cerraremos con una descripción de geles en general, ya que el sistema presenta un régimen como tal, particularizando en los aerogeles como una aplicación de nuestro estudio.

### 2.1. Sistemas Coloidales

Los coloides son partículas mesoscópicas inmersas en un fluido. Por lo general estas partículas son lo suficientemente pequeñas lo cual le permite experimentar movimiento browniano [13]. Su tamaño típico varía entre  $1 \text{ nm}$  y  $5 \mu\text{m}$ . Las dispersiones coloidales, como tintas, pinturas, lubricantes, cosméticos, o leche, son típicos en la vida diaria, y juegan un rol importante en los procesos industriales. Por lo que, hoy en día, las suspensiones coloidales resultan ser ampliamente estudiadas, en particular las que involucran coloides sólidos. Estos pueden ser cristales, como los silicatos; o partículas poliméricas amorfas, como el poliestireno sintético (esferas de latex); o pequeños organismos biológicos, como los virus. Tales coloides sólidos podemos encontrarlos en diferentes formas: esféricos como las partículas de latex, laminar como las plaquetas de arcilla, o bastones alargados como el TMV (*tobacco mosaic virus*).

Se observa que las dispersiones coloidales dan lugar a la conformación de una variedad de fases o regímenes [14]. Como algunos ejemplos, mencionamos los coloides con fase cristalina, y, para el caso de partículas con forma de bastón, se puede encontrar una fase nemática suspendida en el fluido: las

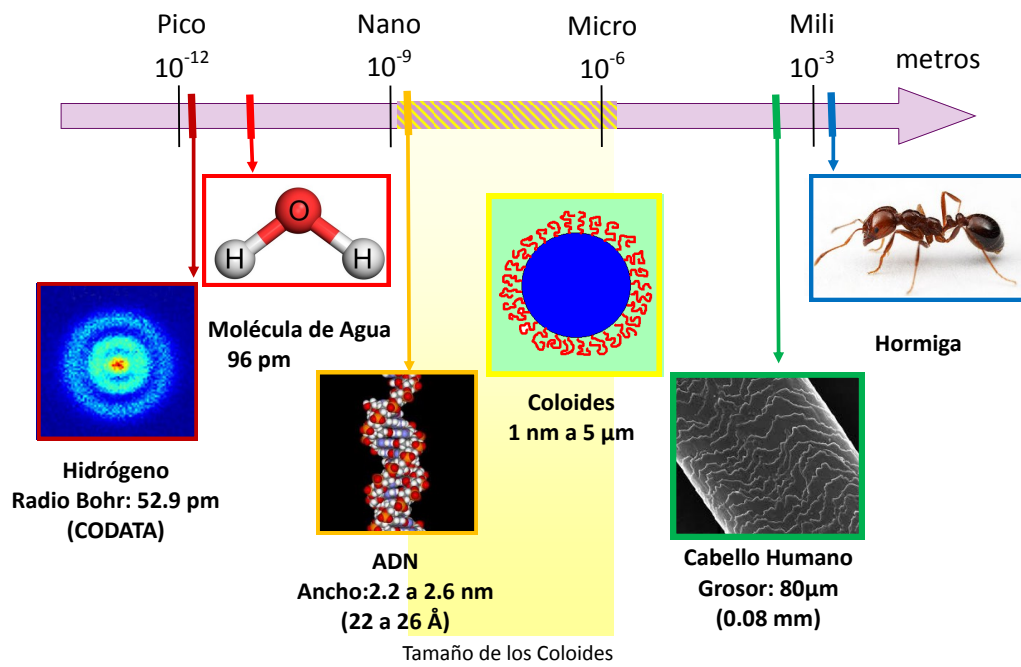


Figura 2.1: En escala de tamaño, vemos dónde podemos encontrar a los coloides.

partículas se alinean de manera tal que en promedio se encuentran paralelas a una dada dirección  $\mathbf{n}$ , y las posiciones de sus centros de masa se distribuyen aleatoriamente [15].

Si comparamos los ensambles moleculares y los coloidales, aparte de la diferencia de tamaño, existen numerosas diferencias que pueden resultar más fundamentales. Como primera, y más importante característica a destacar es que, dada una especie, los coloides presentan una distribución de tamaño. Por el contrario, en el caso de las moléculas se sabe que son todas idénticas. Es por esto que decimos que los coloides son *polidispersos*. Si bien los métodos actuales de síntesis limitan la diferencia relativa de tamaño para ciertos casos, la polidispersidad en tamaño es una propiedad intrínseca de las dispersiones coloidales. En el caso de las simulaciones, esto es algo relativamente sencillo de controlar, y si no se está tratando específicamente los efectos de polidispersidad en tamaño, se toman todos los coloides con el mismo tamaño como será nuestro caso. En segundo lugar podemos destacar la diferencia en la dinámica que rige a las partículas: mientras que el movimiento entre moléculas interactuantes es gobernado por una dinámica de Newton reversible, las interacciones entre los coloides es dominada por una dinámica Browniana irreversible. Esto se debe al acople entre las partículas y el medio fluido que las contiene. La gran diferencia de escalas de tiempo entre las moléculas, que sufren la agitación térmica, y el movimiento más lento presentado por los coloides, nos conduce a describir este acople por un término estocástico [16]. Es decir, se describen las ecuaciones de movimiento en el contexto de la *ecuación de Langevin*. La misma es una ecuación semi-empírica y originalmente fue ideada para describir el movimiento browniano [17].

Consideremos una partícula de masa  $m$  inmersa en un fluido, la ecuación de Langevin toma la forma

$$m \frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\gamma m \mathbf{V} + \mathbf{F}(\mathbf{R}) + \mathbf{L}(t) \quad (2.1)$$

donde  $\mathbf{V}$  es la velocidad de la partícula browniana, el primer término de la derecha representa el fuerza de fricción con constante  $\gamma$  ( $[\gamma] = 1/[tiempo]$ ),  $\mathbf{F}(\mathbf{R})$  es una fuerza externa y  $\mathbf{L}(t)$  es una fuerza aleatoria. Dicha fuerza aleatoria tiene dos propiedades importantes:

(i) posee promedio en ensamble nulo

$$\langle \mathbf{L}(t) \rangle = 0 \quad (2.2)$$

(ii) posee autocorrelación deltiforme

$$\langle \mathbf{L}(t_0) \mathbf{L}(t_0 + t) \rangle = 2\pi\Gamma\delta(t) \quad (2.3)$$

donde  $\Gamma$  es una constante que depende del sistema en cuestión y las condiciones del experimento. La primera de estas propiedades dice que en promedio la fuerza neta que percibe la partícula, debido a las partículas que conforman el fluido que la rodean, es nula. La segunda indica que las fuerzas causadas por las colisiones varían rápidamente. Cada colisión es prácticamente instantánea, y las colisiones sucesivas están descorrelacionadas [18]. En otras palabras, la escala de tiempo en la que los choques tienen lugar es mucho menor que la escala de tiempo en la que tiene lugar la evolución de las partículas coloidales en el medio. Con estas condiciones asumimos que el movimiento de las partículas brownianas (partículas coloidales) es markoviano [19]; por lo que la velocidad  $\mathbf{V}(t)$  analizada como un proceso estocástico satisface la siguiente ecuación de Fokker-Planck para la probabilidad condicional  $W(V, t|V_0, t_0)$  para cada una de las componentes

$$\frac{\partial}{\partial t}W = \frac{\partial}{\partial V} \left( D \frac{\partial}{\partial V} + \gamma V \right) W \quad (2.4)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión. Con condición inicial

$$W(V, t_0|V_0, t_0) = \delta(V - V_0). \quad (2.5)$$

Por simplicidad hemos asumido que los coloides, o partículas brownianas, se encuentran en el límite de alta dilución, no hay interacción entre ellos; y en ausencia de un campo externo

$$\mathbf{F}(\mathbf{R}) = -\nabla\Phi. \quad (2.6)$$

Bajo estas condiciones la Ec. 2.1 se reduce a

$$m \frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\gamma m \mathbf{V} + \mathbf{L}(t) \quad (2.7)$$

la que puede ser obtenida a partir de la Ec. 2.4 y la Ec. 2.5, [18]. Además, de las mismas ecuaciones, se puede demostrar que el coeficiente de difusión se relaciona con la fuerza aleatoria a través de la relación

$$D = \frac{1}{m^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{L}(t_0) \mathbf{L}(t_0 + t) \rangle dt \quad (2.8)$$

Como asumimos que el movimiento de los coloides tiene lugar en un medio en equilibrio térmico, pedimos que en el límite  $t \rightarrow \infty$  el sistema alcance el equilibrio, es decir que la solución estacionaria debe coincidir con la distribución de Maxwell

$$\lim_{t \rightarrow \infty} W(V, t|V_0, t_0) = C \exp \left[ -\frac{1}{2} \frac{mV^2}{k_B T} \right] \quad (2.9)$$

Con esto se obtiene la relación

$$D = \frac{\gamma k_B T}{m}. \quad (2.10)$$

Esta es la relación de Einstein, y aquí vemos de manifiesto una relación entre la fricción del sistema y las propiedades difusivas del mismo. Además podemos notar que la temperatura es directamente proporcional a la difusión.

También podemos obtener una relación entre la constante de fricción y la fuerza aleatoria

$$m\gamma = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle \mathbf{L}(t_0) \mathbf{L}(t_0 + t) \rangle dt \quad (2.11)$$

de donde, utilizando la Ec. 2.3 y Ec.2.10, tenemos

$$\Gamma = \frac{m\gamma k_B T}{\pi} = \frac{m^2 D}{\pi} \quad (2.12)$$

La Ec. 2.11 es una manifestación del teorema de fluctuación-disipación, donde se relaciona la fuerza de fricción con las fluctuaciones de la fuerza aleatoria, por medio de la cual se pone de manifiesto los efectos térmicos del sistema.

De manera análoga se pueden obtener los resultados expresados en las ecuaciones 2.11 y 2.12 en el caso en que el sistema se encuentre sometido a la acción de un potencial.

Los sistemas coloidales presentan comportamientos similares a los vidrios moleculares. Un vidrio es un sólido amorfo, es decir un material sólido que tiene la misma estructura que un líquido. Lo que lo diferencia es que el líquido posee un tiempo de relajación estructural muy corto [13]. Esta relajación estructural es manifiesto directo de la viscosidad del mismo. A medida que un líquido se aproxima a la transición vítrea su tiempo de relajación aumenta, alcanzando valores ampliamente superiores a la escala temporal de los experimentos, llevando consecuentemente a un aumento drástico de la viscosidad. A partir de esto se define un vidrio como un material para el cual su viscosidad se aproxima a los  $10^{12} Poise$ , es decir que su tiempo de relajación es del orden de días [20]. Para ayudarnos a comprender mejor la magnitud de la viscosidad tengamos en cuenta que la viscosidad del agua a  $20^\circ C$  es igual a  $1 Poise$ .

El comportamiento vítreo de los coloides es bien descrito por MCT (Mode-Coupling Theory), teoría desarrollada para vidrios y basada en la evolución de los tiempos de relajación del sistema, estudiada a través de la correlación entre las partículas del sistema. La idea esencial de esta teoría es que la transición hacia un estado vítreo es puramente dinámica, y se debe

al *efecto jaula* que sufren las partículas debido a sus vecinos. Físicamente el aumento del tiempo de relajación estructural se debe a que, debido a la gran acumulación, las partículas se encuentran atrapadas dentro de jaulas formadas por sus vecinos. Esto impide que las partículas se desplacen para permitir la fluidización del material. Es decir, las partículas sufren un *arresto dinámico*.

Las partículas coloidales tipo esferas rígidas, por ejemplo, exhiben una transición vítrea [21], donde la concentración se tiene como parámetro de control para lograr la transición. Notemos que los sistemas de esferas rígidas no poseen temperatura, por lo que este parámetro expresado en término de la fracción de volumen o fracción de ocupación, permite variar el régimen del sistema. Es importante que la concentración se varíe rápidamente para suprimir la cristalización. Cuando las partículas coloidales experimentan fuerzas atractivas, el arresto dinámico se obtiene a concentraciones menores a la requerida para tener una transición vítrea en coloides que interactúan como esferas rígidas. También existen sistemas coloidales, con interacción distinta a la de esferas rígidas, donde además de la concentración, se tiene la temperatura como parámetro de control. Debemos tener en cuenta que el sistema sea enfriado rápidamente, para evitar estados cristalinos y obtener un estado vítreo.

## 2.2. Sistemas Coloidales con Interacción Direccional

Las partículas coloidales con interacción direccional han captado el interés de muchos científicos en los últimos años. Esto se debe a que las mismos poseen la capacidad de poder formar materiales estructuralmente complejos y de propiedades controlables. Estas características distinguen a estos sistemas de los materiales convencionales. La posibilidad de controlar las interacciones atractivas y repulsivas, como así también la anisotropía del potencial de interacción [22], hacen que estos sistemas posean un diagrama de fase extremadamente diverso. Esto resulta una gran herramienta que permite recrear estructuras moleculares tanto en la nano como en la micro-escala [23]; además brinda los medios para generar fases no convencionales como *líquidos vacíos* (empty liquids) y *geles en equilibrio* (equilibrium gels). La reducción del número de enlaces entre las partículas ofrece la posibilidad de generar estados líquidos (estados con temperatura menor que la temperatura crítica líquido-gas) a muy baja densidad, líquidos vacíos [24]. Los geles en equilibrio están formados por redes de partículas ligadas en arresto dinámico, las cuales no requieren una separación de fases previa para formarlos [25] (veremos esto

en la sección donde tratamos con mayor profundidad los geles). Ruzicka *et al.* [25] en su trabajo publicado en el 2011, reportan la primera evidencia experimental de estas nuevas fases para laponitas, una arcilla sintética industrial formada de plaquetas en forma de discos nanométricos con una distribución de carga inhomogénea. En la Fig. 2.2 vemos el diagrama de fase para las laponitas en el plano tiempo de espera versus concentración, que presentan en su trabajo. El diagrama fue obtenido mediante una combinación de experimento y simulación. Experimentalmente tardaron entre uno y tres años en alcanzar estados en equilibrio dependiendo de la concentración. Podemos observar que este tipo de sistemas poseen una relajación lenta, y que se requiere alrededor de  $2 \times 10^4$  horas aproximadamente para alcanzar un gel en equilibrio, es decir que le toma al sistema más de dos años en alcanzar el equilibrio termodinámico.

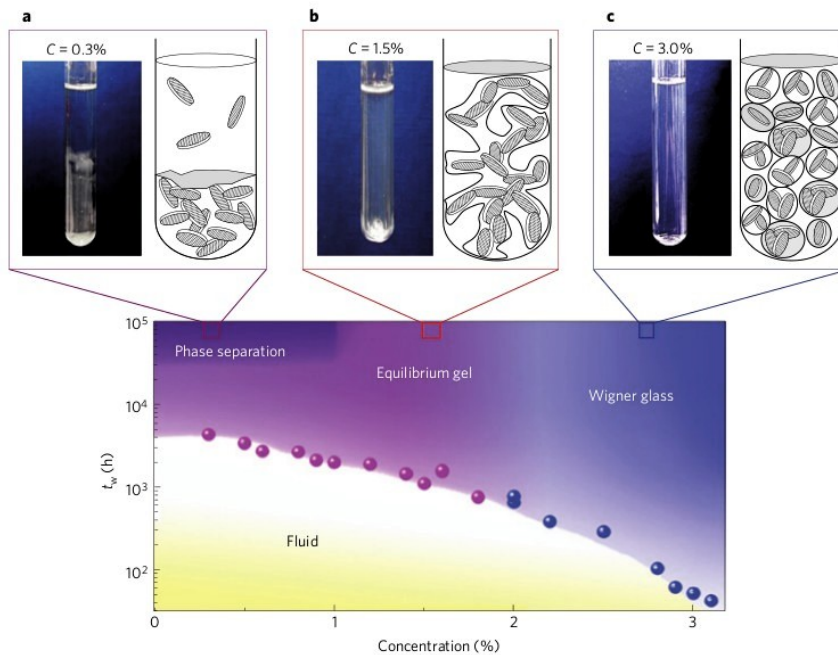


Figura 2.2: Diagrama de fase para laponitas, en plano tiempo de espera-concentración, imagen tomada de la Ref. [25], donde (a) corresponde a una concentración del  $C = 0,3\%$ , (b) corresponde a un gel en equilibrio a  $C = 1,5\%$ , y (c) es un vidrio de Winer obtenido a  $C = 3,0\%$ .

En particular, el diagrama de fase para partículas dipolares ha sido investigado en regímenes de alta y baja concentración [10, 26], en mezclas binarias [27] y en presencia de campos externos [28]. Se conoce que, para el caso de baja densidad, este sistema presenta tres regímenes diferentes según

la temperatura: *fluido*, *fluido de cadenas* y *gel*.

El desarrollo de nuevos métodos para fabricar, controladamente, partículas coloidales con carga superficial anisotrópica [23, 29, 30, 31] ha generado un esfuerzo por concentrar los estudios teóricos en comprender sus propiedades. Entender la relación entre la concentración de partículas y la fuerza de interacción, y cómo estos factores determinan la estructura del sistema, son algunas de nuestras motivaciones principales de estudio con el fin último de caracterizar nuevos materiales con interacciones direccionales altamente controlables.

### 2.3. Transiciones de Fase

Una transición de fase es un cambio abrupto o gradual en algunas propiedades macroscópicas de un dado sistema, y cada una puede ser vista como el resultado de la falla del criterio de estabilidad (convexidad o concavidad) para la relación fundamental que se considere [32]. Cambios en la temperatura, presión o composición química pueden llevar a una transición de fase continua o discontinua. Las transiciones de fase más comunes, como condensación de vapor, congelamiento o la transición de una fase isotrópica a una nemática en los cristales líquidos, son transiciones de fase de primer orden, caracterizadas por discontinuidades de primeras derivadas de la energía libre, como la entropía o el volumen molar; por lo que traen asociado un calor latente. Dos o más fases pueden coexistir sobre un rango de temperaturas o presiones, y estados termodinámicos *metaestables* de una fase pueden existir un tiempo apreciable bajo condiciones donde otra fase tiene menor energía. Las transiciones de fase de primer orden pueden ser bien descritas a través de un *parámetro de orden*, el cual generalmente caracteriza algún rompimiento de una simetría. Este toma un valor finito en la fase de menor simetría, y se anula discontinuamente en la transición hacia la fase de mayor simetría. En muchos casos el parámetro de orden esta asociado con una variable microscópica, como la diferencia en densidad o concentración entre dos fases para la mezcla de dos líquidos de diferente composición, o la orientación de los spines en la transición de un material paramagnético a uno ferromagnético.

En las transiciones de fase de segundo orden, o continuas, el parámetro de orden, asociado al rompimiento de alguna simetría, tiende a cero continuamente a una temperatura, llamada *temperatura crítica*. Es decir que, generalmente, para temperaturas altas ( $T > T_c$ ) se anula y es diferente de cero en la otra fase ( $T < T_c$ ). Las derivadas primeras de la energía libre son continuas, por lo que no tienen asociado un calor latente; y podría ocurrir que sus derivadas segundas diverjan.



También existen transiciones de fases de orden infinito, las cuales son continuas pero no hay rompimiento de simetría. Un ejemplo es la transición de Berezinsky-Kosterlitz-Thouless en el modelo XY, es decir un modelo donde tenemos un spin  $\mathbf{s}(\mathbf{x}) = s(\cos \theta(\mathbf{x}), \sin \theta(\mathbf{x}))$  de magnitud  $s$  para cada sitio  $\mathbf{x}$  de una red y estos spines interactúan con sus vecinos más cercanos a través de un hamiltoniano  $H_{xy} = -J \sum_{\langle l, l' \rangle} \cos(\theta_l - \theta_{l'})$  [15]. Muchas transiciones de fases cuánticas en gases de electrones dos-dimensionales pertenecen a esta clase.

Debemos recordar que todo este análisis surge del estudio termodinámico de los diferentes sistemas, el que se funda en el hecho de que los estados adquiridos por estos sistemas son estacionarios y los mismos se encuentran en el límite termodinámico,  $V \rightarrow \infty$  o lo que es equivalente  $N \rightarrow \infty$ , donde  $V$  es el volumen de sistema en cuestión y  $N$  la cantidad de partículas componentes. Es decir que los valores de los observables no dependen del tiempo ya que el sistema ha relajado. No se tiene en cuenta el tiempo requerido para que el mismo haya alcanzado ese estado estacionario. En la naturaleza existen sistemas donde la relajación posee tiempos característicos que resultan varios órdenes de magnitud superior a los tiempos del experimento. Si miramos los observables, veremos que para tiempos largos el sistema relaja, mientras que para tiempos cortos, localmente, se comporta como estacionario. Para todo este tipo de sistemas decimos que los podemos encontrar en diferentes regímenes para tiempos de experimentos; pero no pueden ser consideradas como fases termodinámicas pues no son estados estacionarios ni han alcanzado un equilibrio termodinámico. Más aún, no decimos que los mismos sufran transiciones de fases ante diferentes condiciones, sino que nos referimos a *crossover* o cambios de régimen. Estas son consideraciones importantes que debemos tener en cuenta a la hora de tratar con el sistema de coloides dipolares que analizaremos.

## 2.4. Geles

Si de una definición de diccionario se trata, podemos decir que un gel es un material formado por partículas de tamaño mesoscópico, las cuales se encuentran conectadas formando una red percolante e inmersa en un fluido. Con percolante se quiere decir que se puede atravesar la muestra en cualquier dirección por un camino formado por la red. El gel es un material sólido amorfo que puede ser blando, con notables características elásticas; o puede ser rígido. Si bien no existe una definición concensuada para gel, estas son un buen comienzo. En un sentido un poco más estricto, según Emanuela Zaccarelli en Ref. [33] un gel es un estado desordenado *arrestado* a baja densidad, que no fluye sino que posee propiedades de un sólido. El término

arrestado hace referencia a un estado de arresto dinámico. De manera similar a los vidrios, el gel no posee señales de orden estructural, sino que su estructura resulta similar a la de un líquido: puede poseer una estructura isotrópica y uniforme. Además tiene correlación de corto alcance, aunque, dependiendo de las propiedades estructurales, para sistemas diluídos presenta una longitud de correlación de larga escala, asociada a las propiedades fractales de la estructura.

Se llama transición *sol-gel* a la transición que lleva de un líquido con un soluto (sol) a un gel. En principio se tiene una mezcla de soluto, formado de partículas que pueden ser desde monómeros a macromoléculas biológicas, y líquido. Bajo las condiciones apropiadas, empieza a crecer el número de enlaces existentes entre las partículas del soluto dando lugar a la formación de clusters, hasta que para una cantidad crítica de enlaces  $p_c$  se tiene una red percolante que atraviesa el sistema. En el modelo clásico de transición sol-gel existen ciertas simplificaciones a cerca de las características de la red [34]. Las mismas se realizan a la hora de generar el modelo teórico, y se basan en la *aproximación de árbol*: se asume que la red no puede formar círculos cerrados ni posee impedimento estérico, es decir el efecto que se produce cuando el gran tamaño de los grupos dentro de una molécula evita reacciones químicas que se observan en moléculas relacionadas con grupos más pequeños. Se pueden definir dos tipos de procesos de gelificación: *gelificación química* y *gelificación física*. La gelificación química esta asociada generalmente a los geles de polímeros, donde la red está conformada por cadenas poliméricas. Las mismas se unen mediante enlaces químicos lo que hace de esta gelificación un proceso irreversible. Un ejemplo de geles químicos es la goma, cuyo proceso de gelificación es llamado vulcanizado, polímeros lineales paralelos cercanos crean enlaces covalentes para dar lugar a una red de entrecruzamiento. Tenemos una gelificación física cuando los enlaces se originan a partir de interacciones físicas, del orden de  $k_B T$ , entre los componentes. Esta gelificación es reversible, podemos controlar la gelificación del sistema mediante variaciones de la temperatura alrededor de esa temperatura  $T$  o haciendo trabajo, sobre el sistema del orden, de  $k_B T$ . Notemos que los enlaces en la gelificación química brindarán mayor estabilidad al gel a diferencia que los geles físicos.

Enfocándonos en los sistemas coloidales, sabemos que las interacciones entre las partículas pueden ser controladas de manera muy precisa. Esto nos lleva a disponer de dos parámetros de control importantes para los sistemas coloidales: la fracción de volumen  $\phi$  y la magnitud atractiva del potencial de interacción  $U$ . La fracción de volumen es proporcional a la densidad, es la proporción entre el volumen ocupado por las partículas y el volumen del espacio físico en que se encuentran. Es así que para coloides con una alta

repulsión en un rango pequeño (respecto del tamaño del coloide), se imita la interacción tipo esferas rígidas, pudiendo encontrar para cierta fracción de volumen crítica  $\phi_c$  una transición vítrea, como se mencionó arriba. En el caso de tener un potencial  $U$  con parte atractiva, se puede obtener una fase arrestada a fracciones de volumen mucho menor que la requerida para la obtención de una transición vítrea [35], tenemos entonces una gelificación. Nuestro sistema de interés, coloides dipolares inmersos en un solvente, posee parte atractiva en el potencial direccional, gracias a los dipolos, y tiene la posibilidad de alcanzar un régimen de gel.

### 2.4.1. Aerogeles

El rápido desarrollo de las técnicas sol-gel en las últimas décadas ha favorecido el progreso en la síntesis de materiales porosos. Estos últimos son materiales de gran importancia en varias aplicaciones, tales como adsorción y catálisis, debido a su gran área superficial y porosidad entre otras propiedades. Más allá de los materiales porosos sólidos, los aerogeles son particularmente conocidos por poseer poros pequeños, gran área superficial específica y una muy buena transmisión óptica. Un aerogel es, básicamente, un gel donde el líquido que contiene a la red estructural es reemplazado con gas a través de alguna técnica específica. Entre todos los aerogeles se destacan los aerogeles de sílica, los que se han vuelto bastante populares ya que poseen una amplia variedad de propiedades excepcionales como: baja conductividad térmica ( $\sim 0,01 E/mK$ ), alta porosidad ( $\sim 99\%$ ), alta transmisión óptica ( $99\%$ ) en la región visible, gran área superficial específica ( $1000 m^2/g$ ), baja constante dieléctrica relativa ( $1,0 - 2,0$ ), bajo índice de refracción ( $\sim 1,05$ ), a baja velocidad de sonido ( $100 m/s$ ) [36]. Para el caso de coloides dipolares, sabemos que la red percolante del gel presenta marcadas características estructurales para diferentes fracciones de volumen y temperatura. En particular, la anisotropía que presentan estos coloides genera distribuciones de partículas en el espacio tales que dan lugar a la formación de poros. Esto nos genera interrogantes en lo que respecta a la dependencia de estos poros con las propiedades del solvente, y el tipo de solvente en sí. La posibilidad de controlar las interacciones y la temperatura permite ajustar las propiedades porosas, la permeabilidad y la estabilidad mecánica de estos ensambles de partículas; lo que resulta una gran herramienta para el desarrollo de materiales altamente controlables y nuevos materiales inteligentes sensitivos al entorno. La alta sensibilidad de las interacciones dipolares a las concentraciones iónicas en medios dispersos significa que el gel creado presentaría marcadas respuestas ante los cambios de sal o pH del solvente [10]. En esta tesina analizaremos cuantitativamente los efectos que tiene el solvente

y la temperatura en las característica de los poros o agujeros.

# Capítulo 3

## Modelo

Estudiamos numéricamente un modelo de  $N$  partículas coloidales semi-rígidas que interaccionan entre sí por medio de fuerzas dipolares en una caja de volumen  $V = L^3$ , donde  $L$  es el lado de la caja. Para simular este sistema, proponemos que en nuestro modelo cada coloide esté representado por un trímero constituido por tres partículas  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . La partícula  $A$  es de carga nula y posee un diámetro  $\sigma$ . Las partículas  $B$  y  $C$  son de menor tamaño que  $A$  y poseen carga  $q$  y  $-q$  respectivamente. Estas últimas se encuentran separadas, una de otra, a una distancia  $d$  fija. De esta manera forman un dipolo eléctrico  $\mu = qd$ . Este dipolo se mueve solidario a la partícula  $A$ , es decir que las partículas  $A$ ,  $B$  y  $C$  se mueven de acuerdo a un vínculo fijo. Es así que obtenemos un coloide con un momento dipolar eléctrico incorporado, Fig. 3.1.

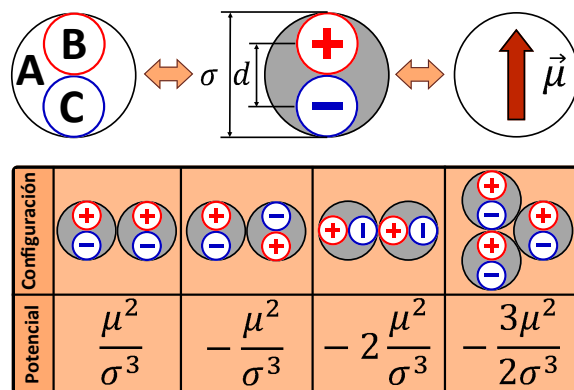


Figura 3.1: En la parte superior del panel se esquematiza el coloide dipolar formado por tres partículas  $A$ ,  $B$  y  $C$ . En la parte inferior se observa una tabla que muestra diferentes configuraciones bajo las que se pueden disponer los coloides y su energía correspondiente.

La ecuación para el potencial de interacción de dos coloides del sistema está dada por la suma de dos contribuciones: el potencial debido a la suma de las interacciones electrostáticas entre todos los pares de partículas ( $B$  y  $C$  de cada coloide),  $U_e$ , más un término que corresponde a la interacción repulsiva entre esferas semi-rígidas (para las partículas  $A$ ),  $U_c$ . Si  $r$  es la distancia mutua entre las partículas tipo  $A$  y  $r_{ij}$  la distancia en todos los pares, tenemos

$$U(r) = U_c(r) + U_e(r) \quad (3.1)$$

$$= u_c \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{36} + \sum_{ij} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (3.2)$$

donde  $u_c = 1$ ,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\epsilon$  es la permitividad relativa del solvente que será, en la mayoría de los casos salvo aclaración, la del agua, y finalmente  $q$  es la carga que tomamos para el dipolo. Es decir que las partículas de tipo  $A$  interactúan con un potencial de esferas semi-rígidas, y las  $B$  y  $C$  según la interacción Coulombiana. En la Fig. 3.2 podemos ver la forma del potencial  $U(r)$  en el caso en que la parte de interacción Coulombiana resulte atractiva o repulsiva. Debemos notar que el solvente está simulado implícitamente a través de la permitividad. Vale aclarar que si incluyéramos las partículas de agua, el tiempo computacional se incrementaría fuertemente y no resultaría simple simular evoluciones en el rango de los nanosegundos como lo hacemos aquí.

La elección del término repulsivo se debe a dos motivos: primero, es continuo por ende más realista que modelos previos [10]. Segundo, buscamos una repulsión lo más similar a esferas rígidas posible, pero además necesitamos que sea continuo y de manera tal que sus derivadas sean factibles de cálculo computacional. También la marcada repulsión es conveniente numéricamente para evitar la divergencia de las interacciones electrostáticas.

Resulta interesante ver que el término electrostático en la Ec. 3.2 junto con el vínculo de las cargas al dipolo imitan una interacción ideal dipolo-dipolo en el límite de alta dilución

$$U_{e_{ij}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[ \frac{1}{r^3} (\mu_i \cdot \mu_j) - \frac{3}{r^5} (\mu_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) \times (\mu_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right]. \quad (3.3)$$

Aquí resulta más evidente el sentido direccional de las interacciones, pero debemos tener en claro que éste no es el potencial propio del sistema. El potencial es el dado por la Ec. 3.2. Esto no se debe confundir. En la Fig. 3.1 también se puede observar algunas de las configuraciones típicas que pueden adoptar los coloides debido a su interacción electrostática dipolar. A partir de la Ec. 3.3 resulta inmediato calcular las energías correspondientes para cada

una, pudiendo identificar cuáles son los arreglos que corresponden a menor energía. Teniendo en cuenta el límite en el que trabajamos, alta dilución, estos resultados brindan información fiel sobre las configuraciones posibles en nuestro sistema. Nuestro modelo es, cualitativamente, similar al usado por Goyal *et al.*, pero descrito en término de interacciones suaves. En su trabajo, [10], han implementado una aproximación de dinámica discontinua para simular la interacción dipolo-dipolo entre las partículas mediante un potencial constante a trozos.

A partir de la Ec. 3.3, podemos identificar como unidad de energía para el sistema [37]

$$U_d = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\sigma^3}. \quad (3.4)$$

Este es el caso en que los dipolos se encuentran paralelos separados una distancia  $\sigma$ . Usando esta definición, introducimos la temperatura reducida

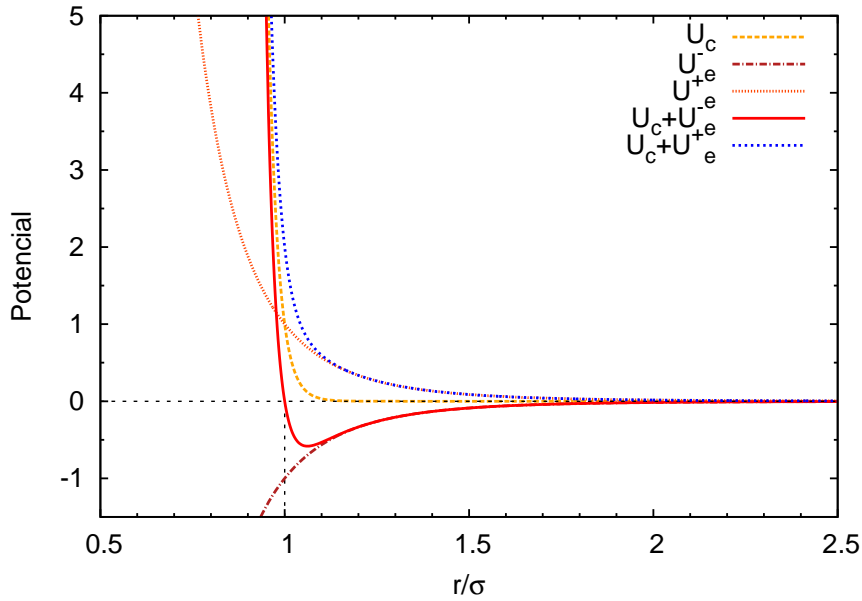


Figura 3.2: Potencial de interacción entre dos coloides donde :  $U_c$  corresponde a la interacción tipo esfera semi-rígida,  $U_e^-$  corresponde a interacción Coulombiana atractiva, y  $U_e^+$  corresponde a interacción Coulombiana repulsiva. También vemos el potencial resultante de la suma de estas interacciones.

del sistema como

$$T^* = \frac{k_B T}{U_d} \quad (3.5)$$

la cual es una medida de la energía térmica respecto de la energía dipolar. Vale destacar que estas *son las dos energías de mayor relevancia y competencia de nuestro problema*. Siguiendo la misma regla, tomamos como unidad de longitud  $\sigma$ , y como unidad de tiempo  $\tau_0 = \sqrt{\frac{m}{U_d}} \sigma$ .

Para el tiempo definimos el tiempo reducido como

$$t^* = \frac{t}{\sqrt{\frac{m}{U_d}} \sigma}.$$

donde  $t$  es el tiempo expresado en  $[ns]$ . En el caso de la energía, definimos como energía reducida

$$U^* = \frac{U}{U_d}$$

con  $U$  como la energía del sistema expresada en  $[kJ/mol]$ , que se obtiene a partir de Ec. 3.2. Y finalmente la distancia reducida es:

$$r^* = \frac{r}{\sigma}.$$

### 3.1. Fuerzas y Dinámica

Conocido el potencial de interacción partícula-partícula del sistema, pasamos a analizar las fuerzas que consideramos que intervienen en la determinación de la evolución temporal de la trayectoria de cada partícula. Por un lado tenemos la fuerza derivada del potencial  $U$  de interacción entre las partículas; el coloide  $i$ -ésimo se encuentra sometido a una fuerza generada por todos los coloides restantes del sistema:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j=1}^N \frac{\partial U_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (3.6)$$

A este término se le suma la fuerza de fricción de cada coloide con el solvente circundante

$$\mathbf{f}_i = -m\gamma \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (3.7)$$

donde  $\gamma$  es el coeficiente de fricción,  $m$  es la masa del coloide y  $d\mathbf{r}_i/dt$  la velocidad del coloide  $i$ -ésimo. Notar el signo menos, esto indica que es un término disipativo, de pérdida de energía. Según la ley de Newton,  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ ,



la ecuación de movimiento que determina la trayectoria de cada partícula considerando las fuerzas anteriores será

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -m\gamma \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{F}_i(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Esta ecuación es la que integro con el método numérico de Dinámica Molecular (DM) para, como dijimos antes, obtener las trayectorias de las partículas.

Si ahora consideramos una nueva fuerza de carácter estocástico  $\mathbf{L}(t)$ , que representa la interacción entre las partículas del solvente y los coloides, obtenemos la ecuación

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -m\gamma \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{F}_i(\mathbf{r}) + \mathbf{L}_i(t). \quad (3.9)$$

Esta es la ecuación que se integra si consideramos el método numérico Dinámica Estocástica (DE). Si en esta última ecuación consideramos el límite de alta fricción o sobreamortiguado (dinámica libre de inercia), obtenemos la ecuación que se integra en el caso de Dinámica Browniana Sobreamortiguada (DBS).

A continuación pasamos a describir con mayor detalle los métodos numéricos que intervienen en este estudio.

## 3.2. Métodos Numéricos

Se debe integrar las ecuaciones de movimiento, dadas en la sección anterior, para obtener las trayectorias de  $N$  partículas. Para integrar estas ecuaciones no desarrollamos un programa propio, sino que utilizamos un software de uso libre: GROMACS [38, 39]. Pasamos a describir las dinámicas.

### 3.2.1. Dinámica Molecular

El método de Dinámica Molecular (DM) calcula las propiedades del sistema usando las ecuaciones de movimiento, permitiéndonos obtener tanto propiedades estáticas como dinámicas. La descripción se expresa directamente a partir de las ecuaciones de movimiento de Newton

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum_j \mathcal{F}_{ij} \quad (3.10)$$

donde la suma es sobre todas las fuerzas  $\mathcal{F}_{ij}$  a las cuales está sometida la  $i$ -ésima partícula. En este caso son las fuerzas mencionadas en la Ec. 3.6 y Ec. 3.7. DM nos permite calcular las trayectorias de un conjunto de partículas donde cada una se rige la Ec. 3.10.

### Acople de la Temperatura

Debido a que las ecuaciones que rigen la DM no contienen la temperatura, es necesario incluirla. Existen diferentes acoples térmicos mediante los cuales es posible esto. En el caso de GROMACS se utilizan los siguientes:

### Termostato de Berendsen

El algoritmo de Berendsen imita un *acoplamiento débil* con cinética de primer orden en un baño térmico externo con una dada temperatura  $T_0$ . El efecto de este algoritmo consiste en que cualquier desviación de la temperatura del sistema de  $T_0$  es corregida de acuerdo a

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (3.11)$$

lo cual significa que la desviación de la temperatura decae con una constante de tiempo  $\tau$ . Se puede controlar la solidez del acople, de acuerdo a los requerimientos, mediante la elección adecuada de la constante de acoplamiento  $\tau$ .

El termostato de Berendsen suprime las fluctuaciones de la energía cinética, por lo que no puede reproducir estrictamente un ensamble canónico.

El flujo de calor entrante o saliente del sistema es efectuado mediante el escaleo de las velocidades de cada partícula, cada paso de simulación, a través de un factor  $\lambda$  que depende del tiempo

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T(t - \frac{\Delta t}{2})} - 1 \right) \right]^{1/2}. \quad (3.12)$$

El parámetro  $\tau_T$  es una constante de tiempo de acoplamiento proporcional a  $\tau$ .

$$\tau_T = \frac{2C_V\tau}{N_{df}k_B}$$

donde  $C_V$  es la capacidad calorífica del sistema,  $N_{df}$  es número de grados de libertad del sistema y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

### Termostato de reescalo de velocidades

Esencialmente este termostato es un termostato de Berendsen con un término estocástico adicional. Este último asegura una correcta distribución de la energía cinética. El método de reescalo de velocidades consiste en multiplicar todas las velocidades por un mismo factor  $\lambda$  dado por [40]

$$\lambda = \sqrt{\frac{K_0}{K}} \quad (3.13)$$

donde  $K$  y  $K_0$  deben satisfacer la relación

$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau_T} + 2 \sqrt{\frac{KK_0}{N_f}} \frac{dW}{\sqrt{\tau_T}} \quad (3.14)$$

$K$  es la energía cinética,  $K_0$  es la energía cinética de referencia del sistema,  $N_f$  es el número de grados de libertad y  $dW$  es un proceso de Wiener [18]. Un proceso de Wiener es un proceso estocástico markoviano, es decir un proceso sin memoria, de tiempo continuo cuya densidad de probabilidad tiene la forma

$$P(y, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} e^{-y^2/2t}$$

No hay parámetros adicionales, excepto por una semilla para la generación de números aleatorios. Este termostato produce correctamente un ensamble canónico, conservando las ventajas del termostato de Berendsen: decaimiento de primer orden en las desviaciones de la temperatura y la ausencia de oscilaciones.

### Termostato de Nosé-Hoover

A diferencia de los termostatos anteriores, el termostato de Nosé-Hoover utiliza un método determinista. Se basa en el uso de un Lagrangiano extendido; esto es, un Lagrangiano que contiene coordenadas y velocidades artificiales adicionales [41]. Esto es agregar a las ecuaciones propias del sistema una variable dinámica adicional. De esta manera se genera un vínculo extra, la temperatura.

En la formulación de Hoover, la ecuación de movimiento de las partículas, Ec. 3.10, es reemplazada por

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{1}{m} \sum_j \mathcal{F}_{ij} - \xi \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (3.15)$$

donde la ecuación de movimiento para el parámetro del baño térmico  $\xi$  es

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q} (T - T_0). \quad (3.16)$$

La temperatura de referencia es  $T_0$ , mientras que  $T$  es la temperatura instantánea del sistema. La intensidad del acople está determinado por la constante  $Q$ , llamada masa del reservorio, en combinación con la temperatura de referencia.

### 3.2.2. Dinámica Estocástica

La Dinámica Estocástica (DE) es un método numérico para calcular las trayectorias de las partículas según la ley de Newton, donde se consideran tres fuerzas: la fuerza de fricción, dada por la interacción de los coloides con el solvente; la fuerza de interacción de un dado coloide con el resto de los coloides; y un término de ruido. La misma posee la forma

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -m\gamma \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{F}_i(\mathbf{r}) + \mathbf{L}_i(t) \quad (3.17)$$

donde  $i$  es el índice de cada partícula,  $m$  es la masa,  $\gamma$  es el coeficiente de fricción y  $\mathbf{L}$  es un ruido descorrelacionado, de media nula que satisface

$$\langle \mathbf{L}_i(t) \mathbf{L}_j(t+s) \rangle = 2m_i \gamma k_B T \delta(s) \delta_{ij} \quad (3.18)$$

es decir un ruido blanco.

Con el término de fricción se incorpora el efecto de fricción que existe entre el solvente y los coloides. A través del ruido blanco, representamos las colisiones entre las partículas del solvente, que sufren los efectos térmicos, y las partículas coloidales. Podemos pensar esto como pequeñas patadas al azar que las partículas del solvente le dan a los coloides donde la intensidad de las patadas depende de la temperatura. Más aún, en la Ec. 3.18 podemos notar que la intensidad es proporcional a la temperatura y que también depende del coeficiente de fricción,  $\langle \mathbf{L}_i^2(t) \rangle = 2m_i \gamma k_B T$ . Entonces vemos que es a través de esta interacción que incorporamos la temperatura al sistema. Además, este ruido tiene el efecto adicional de distribuir la energía cinética entre todas las partículas coloidales, lo que es particularmente importante para el caso de bajas concentraciones.

Notemos que la Ec. 3.17 es equivalente a la Ec. 2.1, salvo que es una ecuación para la posición  $\mathbf{r}(t)$  en lugar de la velocidad. Las Ec. 2.1, 2.2 y 2.3 junto con

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt_i}(t) = \mathbf{V}_i(t) \quad (3.19)$$

generan el sistema de ecuaciones el cual en la literatura, a diferencia nuestra, llaman *dinámica browniana* [42]. Este sistema de ecuaciones debe arrojar soluciones estadísticamente equivalentes a la obtenida con DE, el método usado por nosotros. Con la sustitución dada por la Ec. 3.19 en la Ec. 3.17, la demostración hecha en §2.1 nos permite corroborar que se cumple la relación de Einstein para DE. Por lo tanto

$$\langle \mathbf{L}_i^2(t) \rangle \propto D \quad (3.20)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión.

Cuando  $1/\gamma$  es del orden de las escalas temporales presentes en el sistema, DE resulta equivalente a DM con un acople de temperatura estocástico.

### 3.2.3. Dinámica Browniana Sobreamortiguada

En el límite de fricción alta, la contribución inercial en la Ec. 3.17 resulta órdenes de magnitud menor a las restantes contribuciones, es decir que es despreciable. Por lo que podemos aproximar esta ecuación por

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{1}{m\gamma} [\mathbf{F}_i(\mathbf{r}) + \mathbf{L}_i(t)] \quad (3.21)$$

Esto se aplica a sistemas sobre-amortiguados y se denomina Dinámica Browniana Sobreamortiguada (DBS).

Notemos que estas dos últimas dinámicas recurren a un término aleatorio a diferencia de DM que es un método completamente determinista. DE y DB son métodos híbridos: involucran una parte determinista y una parte estocástica.

### 3.2.4. Elección del Método Numérico

Todas las simulaciones fueron realizadas usando GROMACS v.4.5.5 [38, 39], un software de uso libre que permite resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento 3.10, 3.17 y 3.21, para un sistema de uno a muchos grados de libertad, ver [www.gromacs.org].

Para la resolución de un sistema similar al presentado aquí y mediante la utilización de GROMACS, se encontraron resultados que contradecían las expectativas: se obtuvo que a menor densidad el sistema gelificaba más rápido [37]. A partir de estas controversias, V.I. Marconi y M. Carignano realizaron un estudio técnico detallado de los métodos de integración numérica usados. Estudiaron en detalle las tres dinámicas arriba mencionadas y analizaron los parámetros requeridos por el software y las condiciones físicas, en las cuales las descripciones de estas dinámicas coincidían. Bajo estas condiciones se obtuvieron resultados que concordaban con los resultados físicos que se esperaban, a menor densidad el sistema gelificaba más lento, y los resultados obtenidos estaban en acuerdo con trabajos previos. Con base en estos resultados se realizaron las simulaciones para el presente trabajo. Debido a que todas las dinámicas coinciden, se determinó que DE resulta el mejor método para la obtención de las trayectorias de las partículas, ya que no presenta restricciones acerca de las condiciones físicas del sistema, como en el caso de DB que es pensada para sistemas sobreamortiguados; y dispone de un mejor acople de la temperatura, aspecto que no se logra resolver de manera trivial para el caso de DM con condiciones de constrains (ligaduras).

Se integraron las ecuaciones de movimiento para diferentes densidades y diferentes temperaturas, a NVT constante (número de partículas, volumen y temperatura constante) con condiciones periódicas de contorno. El análisis de

estos resultados será presentado en el Cap. 4. Si bien este programa requiere que los parámetros físicos sean ingresados en ciertas unidades especificadas, la definición de las unidades antes mencionadas nos permitirá expresar los resultados en función de unidades reducidas.

Para integrar la ecuación de movimiento, el software utiliza un algoritmo de *leap-frog* modificado, el cual incorpora el término aleatorio a las fórmulas de integración, por lo que requiere un número aleatorio gaussiano. Recordemos que el algoritmo *leap-frog* original es un método de segundo orden. Consiste en evaluar las velocidades en intervalos de tiempo semi-enteros y usar esas velocidades para calcular las nuevas posiciones [41]. Las fórmulas básicas de integración son

$$x_{n+1} = x_n + hv_{n+1/2} \quad (3.22)$$

$$v_{n+3/2} = v_{n+1/2} + hF(x_{n+1}) \quad (3.23)$$

donde  $x$  y  $v$  son la posición y la velocidad, y  $h$  es el intervalo de tiempo de integración;  $n = t/h$ , con  $n \in \mathbb{N}$  y  $t, h \in \mathbb{R}$ .

Los valores utilizados para los diferentes parámetros son:  $N = 1000$ ,  $L = 18, 19, 22, 26, 30, 32, 39, 40, 44, 45, 65$  nm lo que nos da una fracción de volumen  $\phi$ ,  $\phi = \pi N \sigma^3 / 6V$ , entre  $\phi = 0,0019 - 0,0899$ . Las temperaturas estudiadas son  $T = 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5$  y  $T = 1,0 - 4,0$  con  $\Delta T = 0,3$ . Esto nos brinda un exhaustivo mapeo del plano  $\phi - T$ . Otros parámetros son  $\sigma = 1$  nm,  $\epsilon = 80$  que es la permitividad relativa del agua,  $q = 0,5e$  y  $\gamma = m/\tau_T$ ;  $m = 10$  uma y  $\tau_T = 20,0$  ps. Se estudiarán sistemas con otro valor de  $\epsilon$ , esto se aclarará cuando así sea.

El tiempo de simulación varía entre  $50 - 80$  ns dependiendo de la densidad del sistema. Estos valores, según la unidad de tiempo  $\tau_0$  arriba definida, varían aproximadamente entre  $5000 - 8000$ . Para la integración mediante el método de leap-frog usamos un  $\Delta t = 0,001$ , con lo que tenemos una cantidad de pasos de integración  $N_{max}$  entre  $5 - 8 \cdot 10^7$  para obtener los  $50 - 80$  ns. Mientras menor es la fracción de volumen, se requiere mayor tiempo de CPU para que el sistema alcance la estabilidad. Simular  $60$  ns implicaba un tiempo de CPU aproximado de ocho horas reloj con ocho procesadores Intel Core i7 920 con 4 cores de 2.67GHz, 6GB RAM en paralelo. Para un sistema con  $\phi = 0,0898$  ( $L = 18$ ) a  $T = 0,01$  a partir de los  $2000\tau_0$  podemos decir que ha alcanzado el estado estacionario. Si la temperatura es mayor, el tiempo necesario es el mismo. En cambio, para el caso en que  $\phi = 0,0061$  ( $L = 44$ ) se requiere de  $5000\tau_0$  para que el sistema se encuentre en estado estacionario, y si  $T = 4,0$  a los  $2000\tau_0$  el sistema lo habrá alcanzado (ver Fig. 3.3).

Un detalle técnico de GROMACS a tener en cuenta es el comportamiento de la evolución temporal de la temperatura, para toda fracción de volumen, para DE. Como se mencionó arriba, las simulaciones son a temperatura cons-

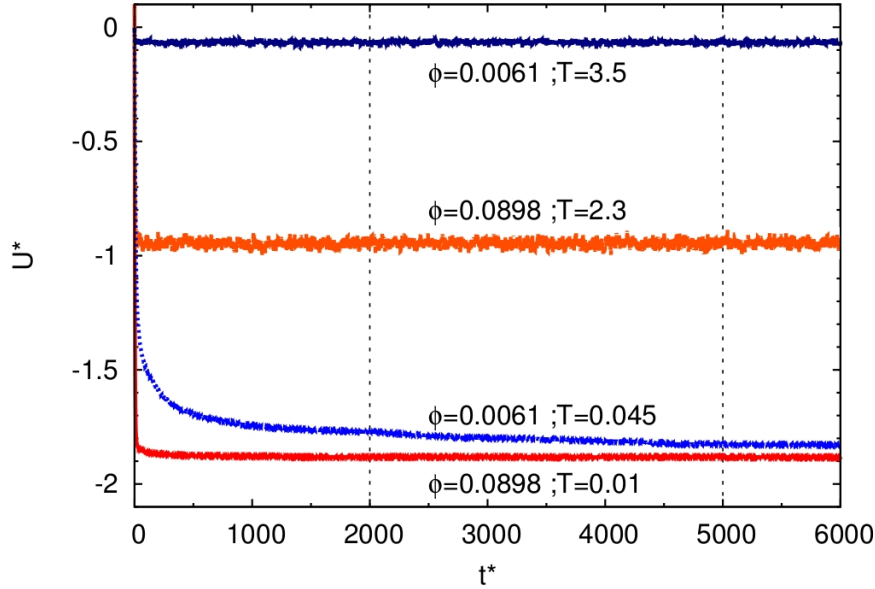


Figura 3.3: Evolución temporal de la energía potencial,  $U^*$ , para diferentes  $\phi$  y  $T$ .

tante. Debemos ingresar al programa la temperatura mediante un parámetro al que denominamos *temperatura de referencia*  $T_{ref}$ . Cuando representamos la evolución de la temperatura en el tiempo obtenemos lo mostrado en la Fig. 3.4. Aquí podemos notar que al sistema le toma alrededor de  $300\tau_0$  llegar a una temperatura constante, efecto que es consecuencia del quenching que le realizamos. Esto representa alrededor del 0,06 % del tiempo total simulado, lo cual asegura que el sistema evoluciona a una temperatura constante. Otro detalle importante a destacar es que la temperatura a la que converge el sistema no siempre es la misma que fijamos como referencia. El sistema converge a una temperatura, denominada *temperatura de convergencia*  $T_{conv}$ , que es próxima a la fijada y que consideramos como la temperatura del sistema. Analizando la convergencia observamos que la relación entre  $T_{ref}$  y  $T_{conv}$  está bien descrita por una función lineal en el rango de temperatura estudiadas. Para el caso en que la constante de permitividad relativa es  $\epsilon = 80$  tenemos

$$T_{conv} = a.T_{ref} + b \quad (3.24)$$

donde  $a = 0,924 \pm 0,002$  y  $b = (-1,1 \pm 0,4) * 10^{-2}$ . Este ajuste nos permite predecir la temperatura a la que convergerá un sistema con una dada temper-

atura de referencia con un error aproximado del 5%. En el inset de la figura podemos ver cómo, a medida que aumentamos  $T_{ref}$ , el sistema converge a una temperatura cada vez más alejada de la temperatura fijada. Hablaremos de aquí en más de  $T_{conv} = T$ , siendo T la temperatura de nuestro sistema.

Una vez finalizada la simulación, obtenemos la temperatura del sistema promediando sobre los últimos  $100\tau_0$ . Esto se realiza para toda simulación. Al igual que la temperatura, toda otra cantidad calculada a partir de GRO-MACS, la cual se puede promediar temporalmente, luego de la estabilización, promediamos típicamente sobre los últimos  $100\tau_0$ .

### 3.3. Propiedades Estudiadas

A continuación presentamos las cantidades calculadas para el análisis de tipo termodinámico y estructural de nuestro sistema.

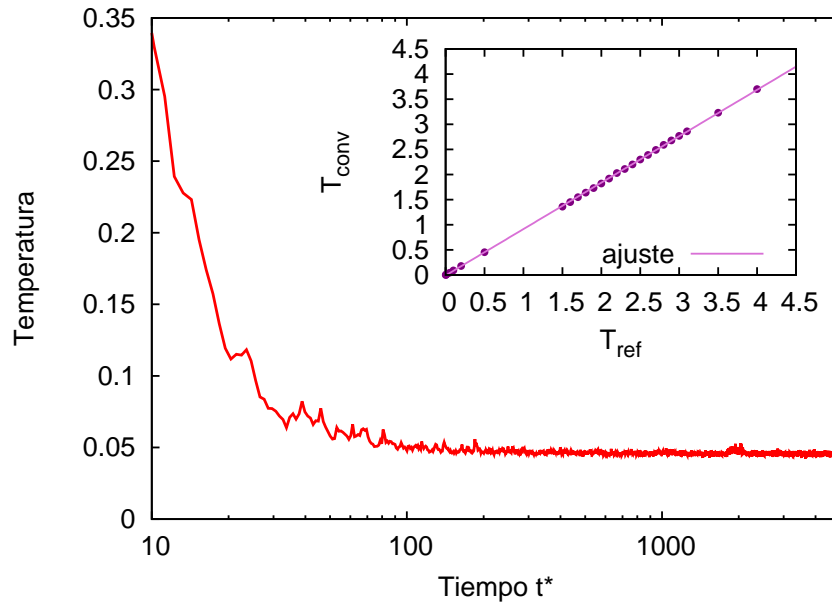


Figura 3.4: Evolución temporal de la temperatura para un caso típico,  $T_{ref} = 0,05$ ,  $T_{conv} = 0,045$  y  $\phi = 0,0062$ . En el inset, los puntos representan los diferentes pares  $(T_{ref}; T_{conv})$  y la línea representa el ajuste dado por la Ec. 3.24.



### 3.3.1. Energías

La energía cinética del sistema, que contiene  $N$  partículas resulta

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2. \quad (3.25)$$

Y su relación con la temperatura está dada por

$$\frac{1}{2} N_{df} k_B T = K \quad (3.26)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $N_{df}$  es el número de grados de libertad [43]. La energía potencial  $U$  se calcula a partir de la definición del potencial de interacción entre las partículas, sumando las interacciones entre todos los pares de partículas. Así es que podemos obtener la energía total del sistema,  $E$ , como

$$E = K + U. \quad (3.27)$$

### 3.3.2. Función Correlación de Pares

La *función de distribución radial* o, también conocida como *función correlación de pares*,  $g(r)$ , nos provee una medida cuantitativa del orden local de las partículas, en nuestro caso, de los coloides. La misma caracteriza la modulación de la densidad local  $\rho(r)$  alrededor de una dada partícula, como función de la distancia  $r$  desde esa partícula [16]. Ha sido demostrado que el concepto de funciones de distribución reducidas es muy utilizado en la teoría de estado líquido, en particular la función de distribución radial la cual es medida indirectamente a través de experimentos de scattering.

Veamos la deducción teórica de esta función [44]. Consideremos un sistema de  $N$  partículas esféricas idénticas en un volumen  $V$  a temperatura  $T$ . En el ensamble canónico, la probabilidad de encontrar los centros de las partículas en las posiciones  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  está dada por

$$P_N(\mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{Z_N(V, T)} \quad (3.28)$$

donde

$$Z_N(V, T) = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} \quad (3.29)$$

Notemos que como el tipo de interacción más común entre las partículas involucra solamente las coordenadas, el Hamiltoniano puede expresarse como la suma de un término de energía cinética y el potencial de interacción  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ . La función partición  $\mathcal{Z}_N(T, V)$  toma la forma

$$\mathcal{Z}_N(T, V) = Z_{GI} V^{-N} Z_N$$

donde  $Z_N$  tiene la expresión de la Ec. 3.29 y  $Z_{GI}$  es la función partición del gas ideal. Entonces el valor medio de cualquier expresión que dependa solamente de las coordenadas se calculará con la distribución de la Ec. 3.28 integrada sólo en las posiciones.

Todo esto provee mucha más información de la necesaria para el cálculo de las propiedades de scattering. Lo que realmente se necesita son funciones de distribución reducidas para un subconjunto de  $n \ll N$  partículas independientemente de la posición de las partículas restantes. Con este fin introducimos la función distribución de  $n$  partículas, que tiene la forma.

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = N(N-1)\dots(N-n+1) \int d\mathbf{r}_{n+1}\dots d\mathbf{r}_N P_N(\mathbf{r}^N). \quad (3.30)$$

Esta función es una función de distribución reducida, y arroja la distribución de probabilidad de encontrar cualquier conjunto de  $n$  partículas indistinguibles en una configuración especificada  $\mathbf{r}^n = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n\}$ . Las funciones distribución reducidas de mayor importancia son las de orden  $n = 1, 2$ .

La longitud de correlación  $\xi(T)$  es una distancia característica sobre la cual dos partículas están correlacionadas. Para un grupo de  $n$  partículas con una gran distancia mutua  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \gg \xi$ , y  $N \gg 1$ , tenemos

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \approx \prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i) = \rho^n \quad (3.31)$$

ya que las partículas están descorrelacionadas,  $\rho = \rho_N^{(1)} = N/V$ . Para describir correlaciones de pares relativa a un gas ideal clásico de partículas descorrelacionadas a la misma densidad y temperatura, se define la función distribución de pares,  $g_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , en el ensamble  $NVT$  como

$$g_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) := \frac{\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_2)}, \quad (3.32)$$

tal que  $g_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow 1$  si  $r_{12} \rightarrow \infty$ . Si el sistema es isotrópico y homogéneo,  $\rho_N^{(2)}$  y  $g_N$  son funciones de la separación  $r = r_{12}$  solamente. Entonces

$$g_N(r) = \frac{\rho_N^{(2)}(r)}{\rho^2} = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N P_N(\mathbf{r}^N), \quad (3.33)$$

a la cual llamamos función de distribución radial.

En lo que respecta al cálculo de esta función por medio de métodos numéricos, podemos expresar la función de distribución radial de la siguiente manera de acuerdo al software que usamos [43]:

$$g_N(r) = \frac{\langle \rho(r) \rangle}{\langle \rho \rangle_{local}} = \frac{1}{\langle \rho \rangle_{local}} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \quad (3.34)$$

donde  $\langle \rho(r) \rangle$  es la densidad de partículas a distancia  $r$  alrededor de una dada partícula, Fig. 3.5 (a), y  $\langle \rho \rangle_{local}$  es la densidad de partículas promediada sobre toda la esfera de radio  $r$  alrededor de la partícula central, Fig. 3.5 (b).

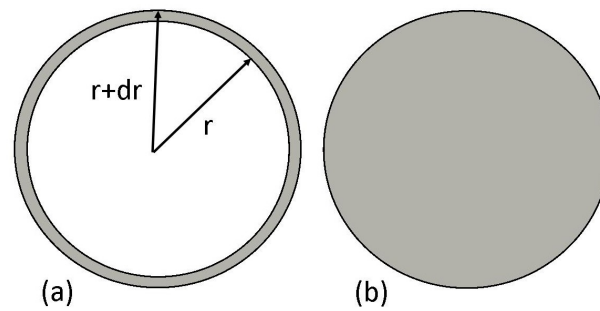


Figura 3.5: (a) Región del espacio sobre la que se calcula  $\langle \rho(r) \rangle$ . (b) Región del espacio sobre la que se calcula  $\langle \rho \rangle_{local}$ .

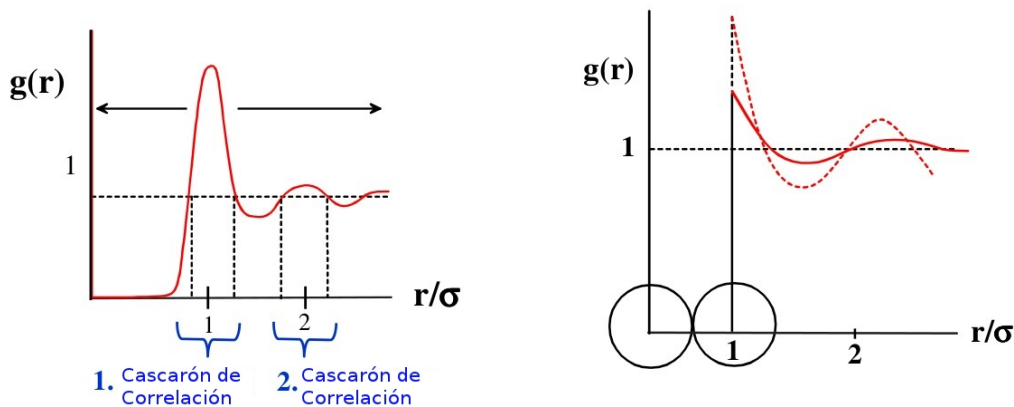


Figura 3.6: Función distribución radial para un fluido con potencial de Lenard-Jones (izquierda), y para un potencial de esferas rígidas (derecha). Imagen tomada de la Ref. [44].

En la Fig. 3.6 (b) observamos  $g(r)$  para un sistema esferas rígidas. En el límite de partículas no interactuantes, la densidad local es, en todo lugar, igual a su promedio  $\rho$ . Como las partículas interactúan mediante un potencial que depende solamente de la distancia de centro a centro de sus componentes, la densidad local alrededor de una partícula fija decae a cero drásticamente para  $r$  menor al diámetro de las partículas, y será modulado por el factor de

Boltzmann

$$\rho(r) \equiv \rho g(r) = \rho \cdot \exp \left[ -\frac{U(r)}{k_B T} \right], \quad (3.35)$$

(ver Fig. 3.7 (a)). En líquidos la posición de las partículas vecinas están fuertemente correlacionadas, dando lugar a que la modulación de  $\rho$  se extienda por algunos diámetros más, Fig. 3.7 (b). Los máximos están asociados con cascarones (*shells*) de vecinos, Fig. 3.6 (a). Las oscilaciones decaen rápidamente, mostrando la pérdida gradual del orden de corto alcance. Para  $r \gg \sigma$ ,  $\sigma$  diámetro de las partículas,  $g(r)$  va a uno, es decir que la densidad alrededor de una partícula fija tiende a su valor macroscópico  $\rho$ . En la Fig. 3.8 podemos observar  $g(r)$  para un líquido, donde además tenemos un esquema que ayuda a la interpretación de la misma. Esta figura pertenece a Ziman [45].

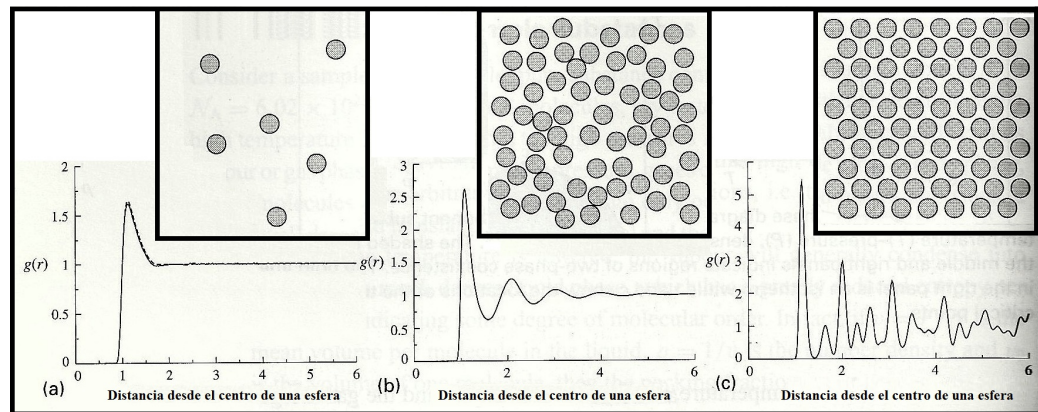


Figura 3.7: Función distribución radial típica para tres fases: (a) gaseosa, (b) líquida y (c) sólida. Imagen tomada de la Ref. [16].

En la transición a una fase cristalina el orden de corto alcance característico de los líquidos crece espontáneamente obteniéndose un orden de largo alcance. Esto es consecuencia de que las posiciones de las partículas se encuentran bien definidas dando lugar a patrones periódicos. A temperatura cero, esto reduciría  $g(r)$  a una secuencia de funciones  $\delta$  localizadas a distancia  $r$  dictada por la geometría de la red. A temperatura finita los picos correspondientes a las  $\delta$  son ensanchados por la vibración térmica de las partículas alrededor del sitio de equilibrio en la red, Fig. 3.7 (c). Vemos que la correspondiente función de distribución radial es claramente distinta a la de un líquido. A diferencia de la del líquido que oscila alrededor de uno sin alcanzar el cero, en este caso vemos que no existen oscilaciones marcadas en torno a uno y la misma, para distancias próximas a uno se anula. Se debe notar que como el cristal es anisotrópico, su función de distribución radial envuelve un promedio sobre todas las orientaciones de la red. Es por esto

que dicha función no refleja fielmente el carácter periódico de la red cristalina del sólido, por lo que no resulta ser el mejor parámetro de orden para estudiar transiciones de fases cristalinas. Caso contrario es el de los líquidos, donde la función  $g(r)$  si brinda un parámetro de orden adecuado para estudiar las transiciones de fase que involucren fluidos. Si consideramos el caso de un sólido amorfo, es decir un material sólido pero que no posee estructura cristalina, el mismo es isotrópico por lo que es difícil distinguir su función de distribución radial de la de un líquido [46].

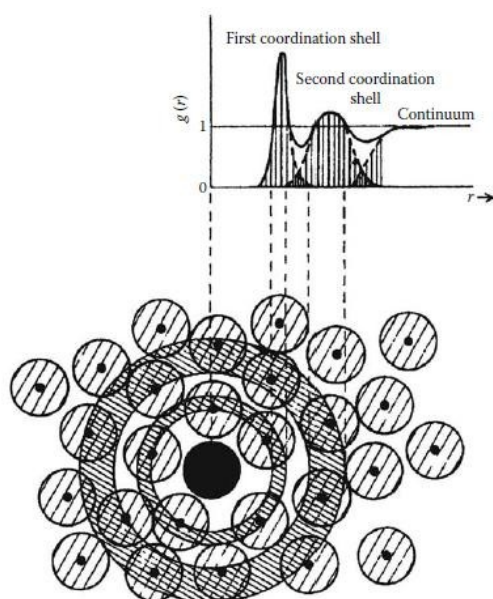


Figura 3.8: Esquema de interpretación de la función de distribución radial para un líquido tomada de la Ref. [45].

### 3.3.3. Tamaño de los Clusters

Una vez determinado el radio de corte  $r_c$ , distancia que nos permite discernir si una partícula forma parte de un cluster o no, podemos calcular el tamaño de los clusters. A la misma la determinamos a través de la función de distribución radial, volveremos sobre esto más adelante. Dado  $r_c$ , GROMACS nos permite calcular la distribución de tamaños de clusters. Podemos obtener el número de clusters en función del tiempo como así también podemos ver la evolución temporal del tamaño del cluster máximo.

Cabe destacar que debido a la interacción dipolar de las partículas, los clusters no tendrán la forma de los aglomerados de partículas típicamente conocidos. Las cadenas se ensamblarán siguiendo la orientación del dipolo

dando lugar a la formación de cadenas. Estas cadenas posibilitan la conformación de una amplia variedad topológica. Podemos encontrar cadenas lineales aisladas, manojos de cadenas, anillos, anillos entrelazados, bifurcaciones entre otros. Estas formaciones son clusters, pero de una estructura particular, atípica al fenómeno común de crecimiento isotrópico; sino que todo lo contrario, debido al dipolo, su crecimiento es anisotrópico.

# Capítulo 4

## Resultados

Estudiamos la gelificación física para coloides dipolares a través de un modelo de potencial de interacción continuo. Simulamos un sistema de  $N = 1000$  coloides de este tipo en una caja de volumen  $V = L^3$  con condiciones periódicas de contorno a NVT. Para la obtención de las trayectorias integramos la ecuación de movimiento de DE, Ec. 3.17. Para cada simulación se varió la temperatura  $T$  y la fracción de volumen  $\phi$ ,  $\phi = \pi N \sigma^3 / 6V$ , mediante la variación de  $L$ . Estudiamos un rango de temperaturas dado por:  $T = 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5$  y  $T = 1,0 - 4,0$  con  $\Delta T = 0,3$ ; y fracciones de volumen dadas por  $L = 18, 19, 22, 26, 30, 32, 39, 40, 44, 45, 65$  nm. Para la integración mediante un algoritmo tipo leap-frog usamos un  $\Delta t = 0,001$ , con lo que tomamos una cantidad de pasos de integración  $N_{max}$  entre  $5 - 8 * 10^7$  para obtener los  $50 - 80ns$  que es el tiempo, dependiendo de  $\phi$ , donde la energía potencial se estabilizaba. Todas las simulaciones fueron iniciadas a temperatura alta, un estado de alta energía donde no existe contacto entre las partículas. A tiempo  $t = 0$ , se disminuye la temperatura abruptamente y se deja evolucionar el sistema siguiendo la dinámica dictada por la ecuación de movimiento, hasta que su energía se estabilice. Debemos destacar que, a diferencia de otros trabajos [10], nosotros nos concentramos en sistemas muy diluidos, donde  $\phi \sim 10^{-2}$ , región del diagrama de fase no estudiada previamente para este tipo de sistemas.

En la Fig. 4.1 podemos ver la evolución temporal de las diferentes energías del sistema para (a)  $\phi = 0,0898$ , (b)  $\phi = 0,0089$  y (c)  $\phi = 0,0061$ , todos a  $T = 0,045$ , graficadas para un intervalo de tiempo donde los tres casos resultan comparables. Es por esto que en el caso de  $\phi = 0,0061$  no logramos ver que las energías potencial y total se estabilizan. Se puede ver que la energía total  $E$  del sistema posee una evolución dominada por los valores que toma la energía potencial  $U$ . Es por este motivo que los resultados y análisis se expesarán a partir de esta última. La energía cinética  $K$  no es más que un reflejo de la temperatura del sistema, es constante para casi la

totalidad del tiempo de simulación.

## 4.1. Introducción

En la Fig. 4.2 se muestra la evolución temporal de la energía potencial del sistema, para temperaturas diferentes, para dos fracciones de volumen representativas,  $\phi = 0,0898$  ( $L = 18 \text{ nm}$ ) y  $\phi = 0,0089$  ( $L = 39 \text{ nm}$ ), ambas con una condición inicial a temperatura tal que las partículas se encuentran en régimen fluido. Inicialmente, para los primeros instantes de tiempo, el sistema posee energía alta y los coloides se mantienen distribuidos en el espacio, por lo general separados unos de otros. A medida que el sistema evoluciona, para temperaturas altas este comportamiento se mantiene, y la energía continúa alta. A medida que decrece la temperatura, las partículas comienzan a asociarse para formar *clusters* con forma de cadenas cortas. Hablamos de cadenas pues los coloides se ensamblan siguiendo el sentido del dipolo que traen, lo cual favorece una formación tipo *alargada*. Esto genera una disminución de la energía pero retiene una entropía similar a la de un fluido, los distintos clusters se encuentran aislados ocupando toda la caja de simulación. A bajas temperaturas el sistema forma un macrocluster el cual percola expandiéndose a lo largo de toda la caja, forma lo que llamamos gel. Además, podemos ver en la Fig. 4.2 que el sistema más diluido, (b), tarda más tiempo en alcanzar el estado estacionario que el más denso, (a). En particular este resultado es más marcado mientras la temperatura es menor. Aclaremos que, en el caso de  $\phi = 0,0089$  ( $L = 39 \text{ nm}$ ), vemos que las curvas correspondientes al régimen de gel no muestran claramente haberse estabilizado. Esto es porque hemos graficado el intervalo temporal necesario para poder comparar los resultados con  $\phi = 0,0898$  ( $L = 18 \text{ nm}$ ). Estos tres regímenes mencionados han sido identificados en trabajos anteriores [10, 37]: *fluido*, *fluido de cadenas* y *gel con cadenas*. En la Fig. 4.3 podemos observar una imagen tomada para cada uno de estos regímenes mencionados una vez que el sistema se ha estabilizado:  $\phi = 0,0089$ ,  $T = 0,001$  para gel con cadenas,  $T = 1,73$  para fluido de cadenas y  $T = 3,70$  para fluido. Estrictamente, las llamadas fase *fluido* son fases tipo gaseosas para nuestro modelo de simulación, una formada por partículas aisladas y otra por pequeños clusters; y la fase gel es la polimerización del sistema donde se forma una red que involucra gran parte de las partículas del sistema.

Estudios teóricos predecían, para un potencial de esferas rígidas dipolares, una coexistencia vapor-líquido para temperaturas suficientemente bajas [47]. Pero en la Ref. [9] se demostró que las esferas dipolares favorecen en gran medida la formación de cadenas, como sucede en nuestro caso, las cuales, gracias a su alta interacción atractiva, son responsables de la falta de coexistencia.



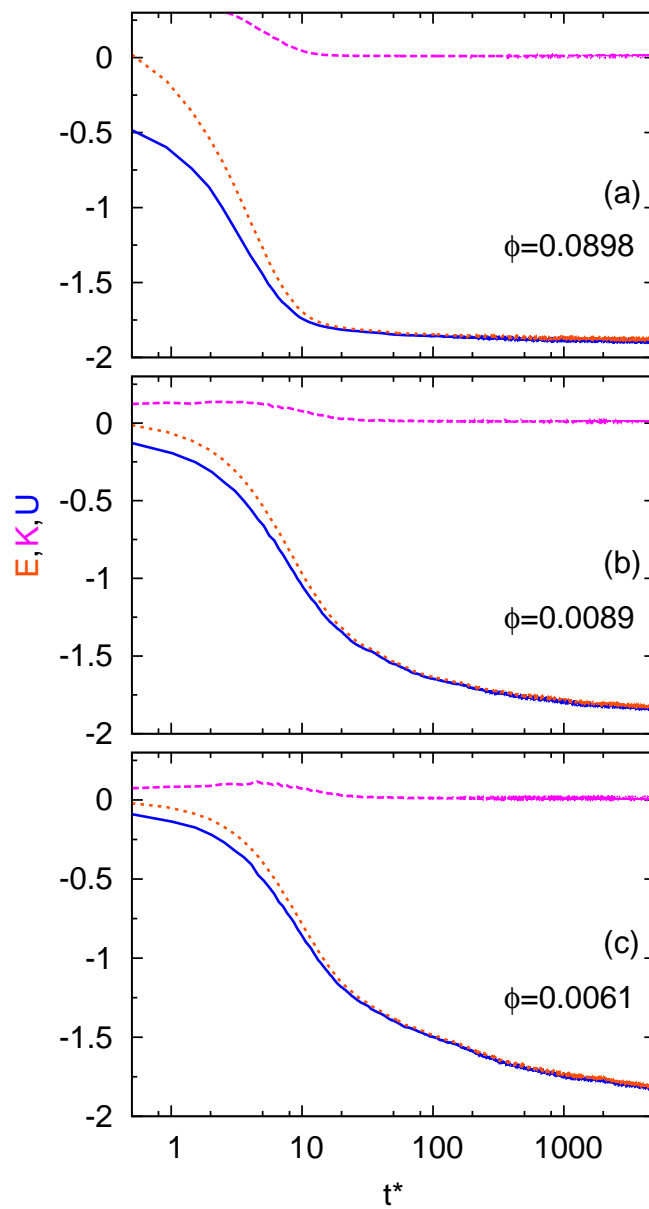


Figura 4.1: Comportamiento típico de las energías del sistema, para tres fracciones de volumen representativas: energía cinética  $K$  (línea a trozos), energía potencial  $U$  (línea continua) y energía total  $E$  (línea punteada).

También asegura que estas cadenas resultan muy estables.

El proceso de polimerización afecta la cinética del sistema, la cual depende de la estructura particular que se forme. En la Fig. 4.2 vemos que como consecuencia, el claro orden monótono de las curvas para temperaturas altas se pierde para temperaturas bajas y las curvas se intersectan unas con otras de manera no sistemática. A pesar de esto, la energía potencial final del sistema es una buena medida del grado de asociación entre las partículas.

Bajo este criterio es que obtenemos la Fig. 4.4. En la misma se representa la energía final de cada sistema en función de la temperatura para algunas fracciones de volumen,  $\phi$ , estudiadas. Esta energía asociada a cada sistema es obtenida de la misma manera que la temperatura: promediamos sobre las últimas mil unidades de tiempo en que la cantidad se ha estabilizado. Los símbolos representan los resultados de las simulaciones para cada conjunto de datos con  $\phi = cte$ , con un error del orden del punto, mientras que las líneas sólidas son los ajustes con una función de la forma

$$U^*(T^*) = A_0 + A_1 \cdot \text{atan} \left( \frac{T^*}{A_2} - A_3 \right) \quad (4.1)$$

Para todos los casos, el ajuste se adecúa a los resultados con un coeficiente de correlación mayor a 0,99. La Fig. 4.4 sugiere que existe una transición entre dos regímenes diferentes bien marcados a temperatura alta y baja, donde la energía alcanza dos *plateaus* o “mesetas” distintas. Estos extremos corresponden al régimen de fluido para temperaturas  $T^*$  altas, y gel para el caso de temperaturas  $T^*$  bajas. Para el caso de  $\phi = 0,0019$   $L = 65 \text{ nm}$  vemos que si bien, para la región de gel con cadenas, los puntos no caen al valor de energía correspondiente a este régimen debido a la falta de tiempo de simulación pues resultan ser cálculos muy demandantes en costo de CPU, existen dos motivos importantes por los cuales mostramos estos resultados. Esta curva nos muestra claramente que el salto entre gel con cadenas y fluido es más brusco en el límite de alta dilución,  $\phi \rightarrow 0$ . También muestra que resulta más fácil alcanzar la meseta correspondiente a fluido se obtiene cada vez a menor temperatura en este límite.

Es importante enfatizar que para el régimen de temperaturas altas el sistema alcanza su equilibrio termodinámico, el régimen fluido es una fase termodinámica. Para el caso de temperaturas bajas, la configuración final alcanzada es metaestable o una conformación particular que sufre una evolución muy lenta hacia un estado metaestable, es por esto que en todo momento hablamos de regímenes, especialmente si nos referimos a fluido de cadenas o gel con cadenas. Entonces, como no estamos tratando con fases termodinámicamente estables, no podemos hablar de transiciones de fases en un sentido estricto, sino que, de ahora en adelante, cuando hablemos de transición nos referiremos a cambios de régimen.

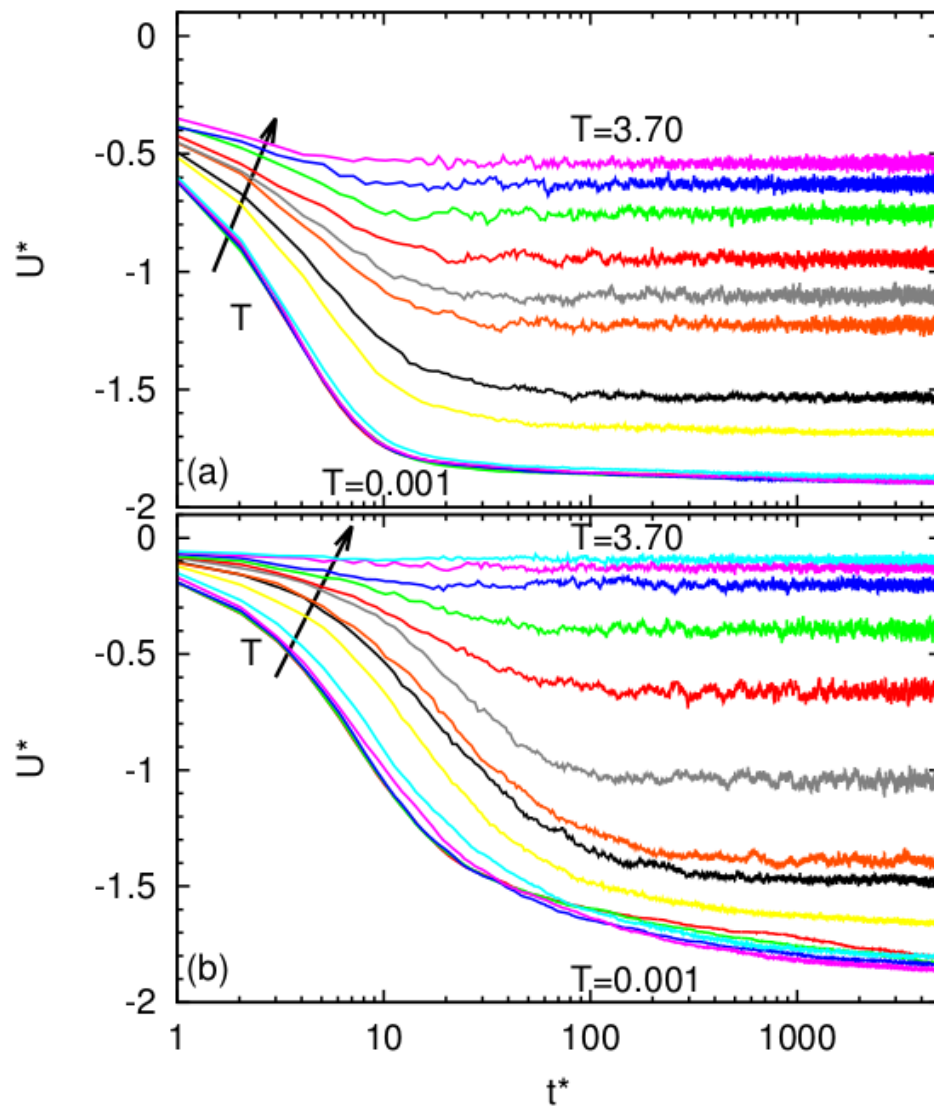


Figura 4.2: Energía potencial en función del tiempo para: (a)  $\phi = 0,0898$  ( $L = 18 \text{ nm}$ ),  $T = 0,001 - 0,009 - 0,045 - 0,09 - 0,18 - 1,0 - 1,36 - 1,82 - 2,03 - 2,3 - 2,77 - 3,24 - 3,70$ ; (b)  $\phi = 0,0089$  ( $L = 39 \text{ nm}$ ),  $T = 0,001 - 0,005 - 0,045 - 0,18 - 0,45 - 1,00 - 1,36 - 1,45 - 1,73 - 2,03 - 2,30 - 2,77 - 3,24 - 3,70$ .

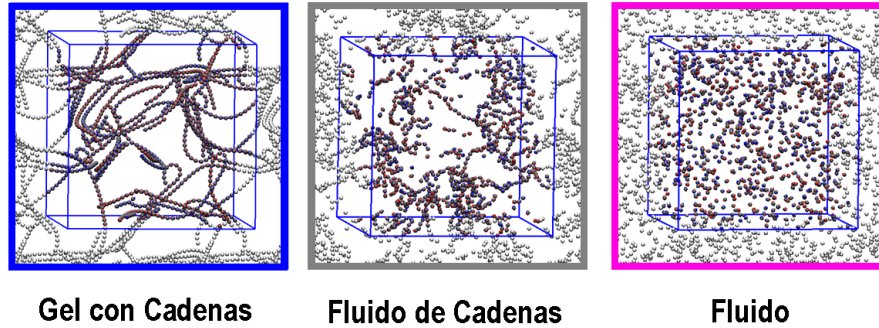


Figura 4.3: Configuraciones, que han alcanzado sistemas representativos, de los diferentes regímenes, en este caso para  $\phi = 0,0089$ .

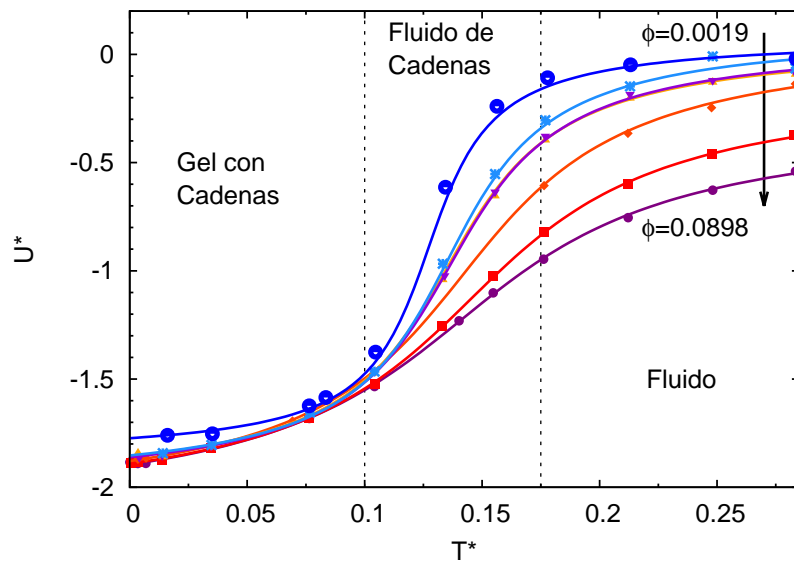


Figura 4.4: Energía potencial vs temperatura a  $t^* = 6000$ . Los diferentes colores y puntos identifican las distintas fracciones de volumen,  $\phi = 0,0019 - 0,0061 - 0,0082 - 0,0089 - 0,0194 - 0,0492 - 0,0898$ .

## 4.2. Análisis Tipo Termodinámico

### 4.2.1. Calor Específico y Susceptibilidad

A partir de los datos obtenidos para el comportamiento de la energía del sistema  $U^*$  en función de la temperatura  $T^*$ , Fig. 4.2, y el resultado de ajust-

tar los mismos, podemos obtener su derivada primera y derivada segunda. Estas cantidades, al no tratar con estados termodinámicos, no corresponden en sentido estricto al calor específico del sistema y la susceptibilidad respectivamente. Sino que las denominamos calor específico aparente  $C_v$  y susceptibilidad aparente  $\chi$ . En la Fig. 4.5 se observa lo obtenido para cada una de las fracciones de volumen  $\phi$ .

El pico que presenta  $C_v$  generalmente es asociado a una transición de fase de primer orden, sin embargo no podemos hablar de transición de fase porque el régimen correspondiente a bajas temperaturas no es una fase termodinámica. Además, como se mencionó antes, observando las configuraciones de los sistemas identificamos que nos encontramos frente a la existencia de tres regímenes diferentes.

En primera instancia, vemos los resultados inmediatos que obtenemos a partir de los resultados de la Fig. 4.4 para cada uno de los regímenes. Al régimen fluido se le puede asociar una energía que lo caracterice. Extrapolando los datos vemos que para todas las fracciones de volumen el sistema tiende a un determinado valor de energía a medida que  $T^*$  aumenta. Reflejo de este comportamiento se observa en el calor específico aparente: luego de los puntos de inflexión, para altas temperaturas, todas las curvas decaen a un mismo valor constante. Este efecto es aún más marcado en el caso de bajas temperaturas, para el caso de gel.

Considerando el límite en que  $T^* \rightarrow \infty$  podemos estimar, a partir de la Ec. 4.1, que la energía adoptará un valor dado por  $U^* \rightarrow A_0 + \frac{\pi}{2}A_1$ . Con los valores de los parámetros del ajuste para cada  $\phi$  obtenemos una energía para el régimen fluido  $U_f^* = 0,0 \pm 0,1$ . De manera similar estimamos que para el caso del gel si  $T^* \rightarrow 0$ ,  $U^* \rightarrow A_0 + A_1 \cdot \text{atan}(-A_2)$ . En este caso se obtiene  $U_g^* = -1,86 \pm 0,04$ . Se debe tener en cuenta que el límite de  $T^* \rightarrow 0$  no indica estrictamente que  $T^*$  se anule, sino que es el límite de temperaturas pequeñas.

Este comportamiento que presenta la energía para temperaturas altas y bajas sugiere que la existencia de los diferentes regímenes continúa presente ante el cambio de fracción de volumen en el rango de valores estudiados. Si bien, en el caso de fluido esto puede resultar trivial, para el caso de gel no resulta ser un dato menor.

Respecto al régimen fluido de cadenas no podemos decir lo mismo. Vemos que para cada fracción de volumen, el sistema transita por este régimen de manera diferente como se ve en la Fig. 4.5. El calor específico aparente alcanza máximos que son cada vez mayores a medida que disminuimos la fracción de volumen. Esto genera que la región de temperaturas en que estas funciones alcanzan un comportamiento cualitativamente semejante sea mucho mayor que en el caso de transición gel a fluido de cadenas que en el

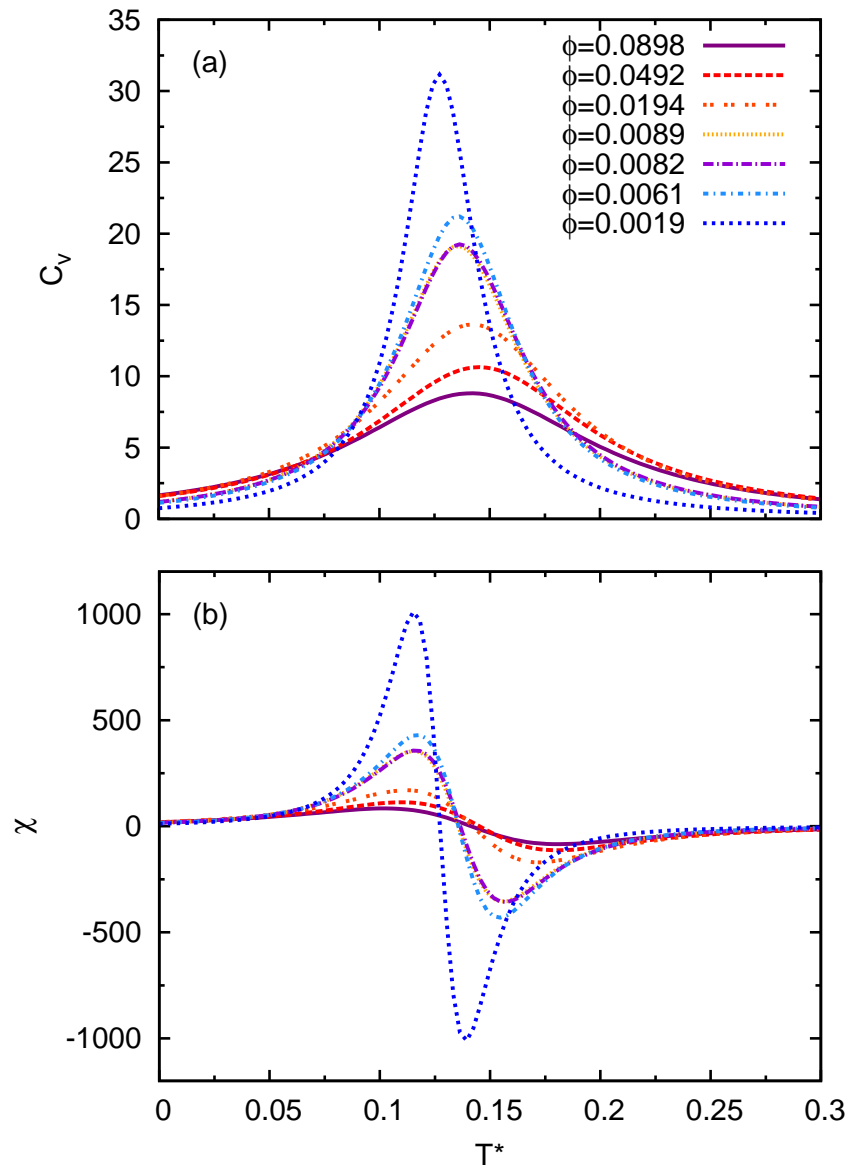


Figura 4.5: (a) Calor específico aparente  $C_v$ ; (b) susceptibilidad aparente  $\chi$ , derivada del calor específico aparente. Ambas cantidades para diferentes fracciones de volumen.

caso de fluido de cadenas a fluido. Es decir que alrededor de  $T^* = 0,075$ , los calores específicos tienen un comportamiento muy similar, a diferencia de lo que sucede alrededor de  $T^* = 0,18$ , región en la cual se da el cambio de régimen fluido de cadenas a fluido. Lo que muestra que esta última transición de régimen presenta fuerte dependencia con la fracción de volumen.

### 4.2.2. Diagrama de Fase

A continuación presentamos el diagrama de fase fuera de equilibrio obtenido para nuestro sistema bajo un análisis hecho a partir de una caracterización “*tipo termodinámica*” de dichos regímenes. En la sección siguiente se presentarán los resultados obtenidos mediante la caracterización estructural, para, en el capítulo final, comparar ambos resultados.

Para determinar la curva de transición entre los diferentes regímenes mencionados utilizamos los puntos de inflexión del calor específico aparente, donde la susceptibilidad aparente alcanza máximos y mínimos. En la Fig. 4.6 podemos ver para el caso de  $\phi = 0,0061$  cómo es que identificamos las tres regiones, encontrando las correspondientes temperaturas de transición. El máximo y el mínimo de la susceptibilidad aparente indican las temperaturas de transición, en este caso destacadas con estrellas. Bajo este análisis para cada fracción de volumen se obtiene el diagrama expuesto en la Fig. 4.7, donde hemos resaltado los puntos encontrados en la Fig. 4.6. Notemos que el diagrama está expresado en función de  $1/T^*$ . Veamos también que determinar los máximos y mínimos a medida que se aumenta la fracción de volumen incluye cada vez mayor incerteza, las máximos en la susceptibilidad aparente son cada vez menos agudos y pronunciados, y lo mismo sucede para los mínimos.

Se puede notar en la Fig. 4.4 que a medida que disminuimos la fracción de volumen, el salto en energía entre gel y fluido es más abrupto. Esto se transmite al diagrama en el hecho que a medida que tendemos a anular la fracción de volumen, el régimen de fluido de cadenas tiende a desaparecer, dando lugar a configuraciones tipo fluido en mayor medida que gel. Esto está en total acuerdo con lo que se espera teóricamente. Sabemos que la existencia de una parte atractiva en el potencial es requisito fundamental para la posible existencia del gel, hecho que también dependerá fuertemente de la concentración de coloides, o, dicho de otra manera, de la fracción de volumen [13]. Entonces, en el límite de baja densidad que nos encontramos resulta muy importante que la fuerza atractiva dipolar domine las interacciones, pues de esta manera se consigue una estructura arrestada a menor concentración que en el caso de una transición vítrea; más aún, esto es crucial en el límite de densidad en el que estamos trabajando.

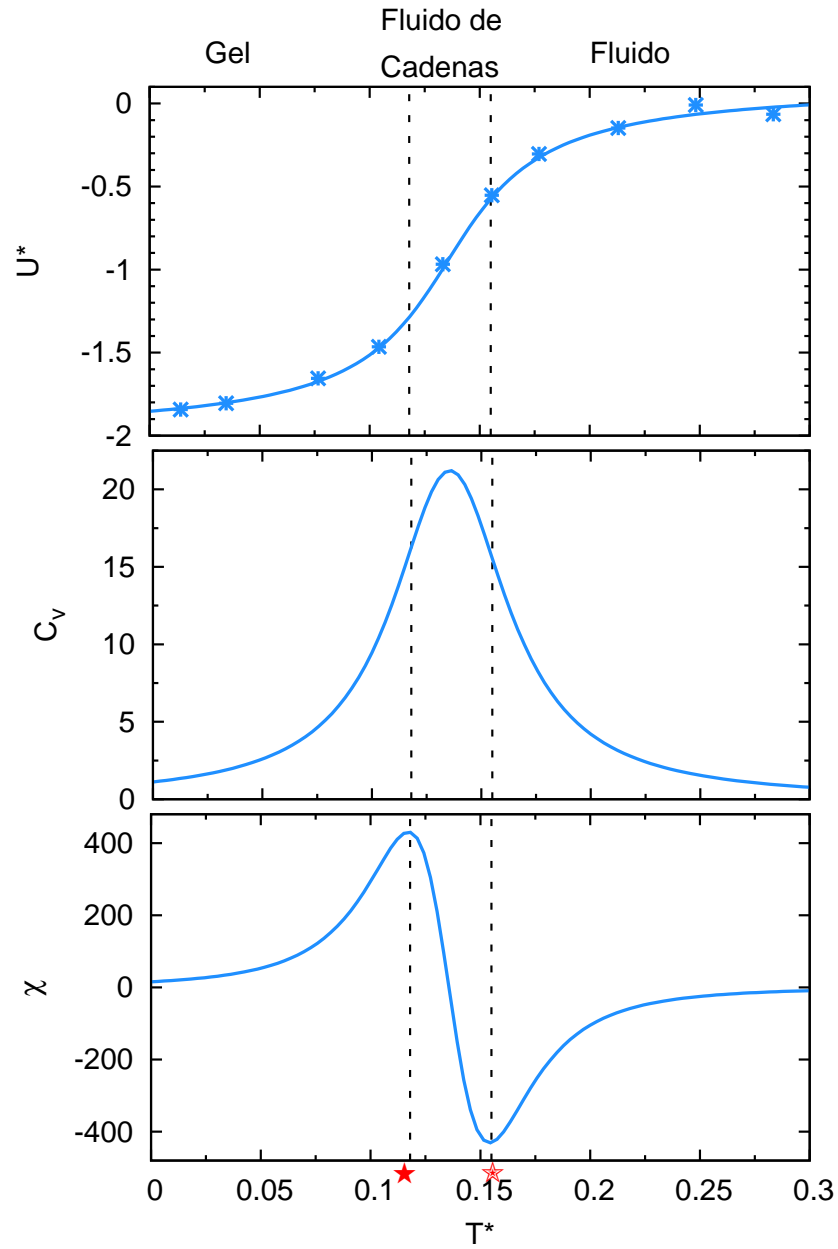


Figura 4.6: Ejemplo de cómo se obtienen las temperaturas de cambio de régimen para  $\phi = 0,0061$ .



Analizando la bibliografía, corroboramos que el diagrama obtenido está en concordancia con trabajos previos [10, 22]. Se puede observar que la tendencia a desaparecer del régimen fluido de cadenas que obtenemos, se presenta también en modelos de sistemas coloidales dipolares en dos dimensiones [26].

También se pudo observar que en otros trabajos se refleja la peculiaridad que presenta la transición fluido de cadenas-fluido. Por ejemplo en el trabajo de Goyal *et al.* [10] localizan la transición entre fluido y fluido de cadenas a partir de la longitud promedio de las cadenas. Con longitud indican la cantidad de partículas que conforman la cadena. En la Fig. 4.8 podemos ver el gráfico que presentan, donde se muestra la longitud promedio de las cadenas en función de la fracción de volumen. Definen que la transición ocurre a la temperatura reducida  $T^*$  y fracción de volumen donde la longitud promedio de las cadenas crece drásticamente. Podemos observar que para  $T^* < 0,33$  la longitud promedio de las cadenas presenta un cambio abrupto, pero si  $T^* \geq 0,33$  se suaviza el cambio de régimen. Esto marca la manera particular en que el sistema se comporta en la transición fluido de cadenas-fluido para cada temperatura y fracción de volumen. Teniendo en cuenta los valores de fracción de volumen estudiados por Goyal *et al.*, podemos decir, con nuestros

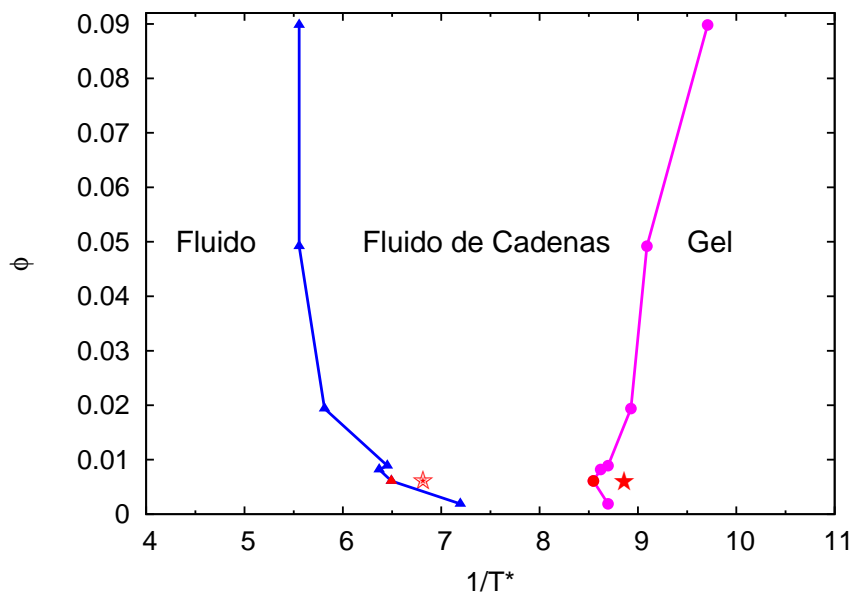


Figura 4.7: Diagrama de fase obtenido mediante un análisis termodinámico de los resultados.

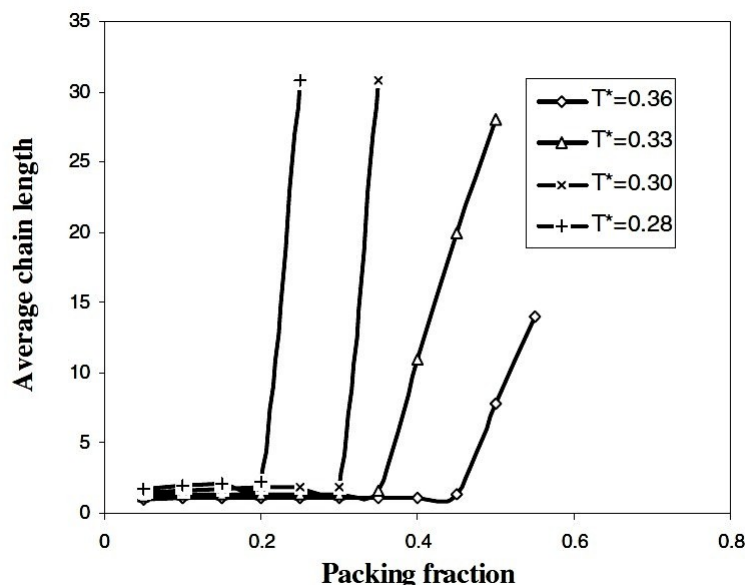


Figura 4.8: Figura extraída del artículo [10]. Se muestra la longitud promedio de las cadenas en función de la fracción de volumen.

resultados, que este comportamiento peculiar de la transición entre fluido de cadenas y fluido se mantiene si se disminuye este parámetro, ya que ellos estudiaron hasta  $\phi = 0,08$  y nosotros  $\phi$  entre 0,0019 y 0,09.

## 4.3. Análisis Estructural

### 4.3.1. Caracterización de los Clusters

#### Función de distribución radial para los diferentes regímenes

Calculamos  $g(r)$  promediada en el tiempo. Bajo la suposición de ergodicidad del sistema tomamos que el promedio temporal es equivalente al promedio en el ensamble.

En la Fig. 4.9 se muestra la función de distribución radial para los tres regímenes, para tres fracciones de volumen bien diferenciadas (dentro de los valores estudiados) en cada régimen. Para el caso de régimen fluido, en la Fig. 4.9 (a) vemos que  $g(r)$  tiene un comportamiento típico de una fase gaseosa; recordemos que al incorporar el solvente de manera implícita, el régimen fluido es una fase gaseosa estrictamente hablando. A medida que se aumenta la fracción de volumen se observan leves señales de aumento de correlación, esto se refleja en el valle poco pronunciado que presenta la curva

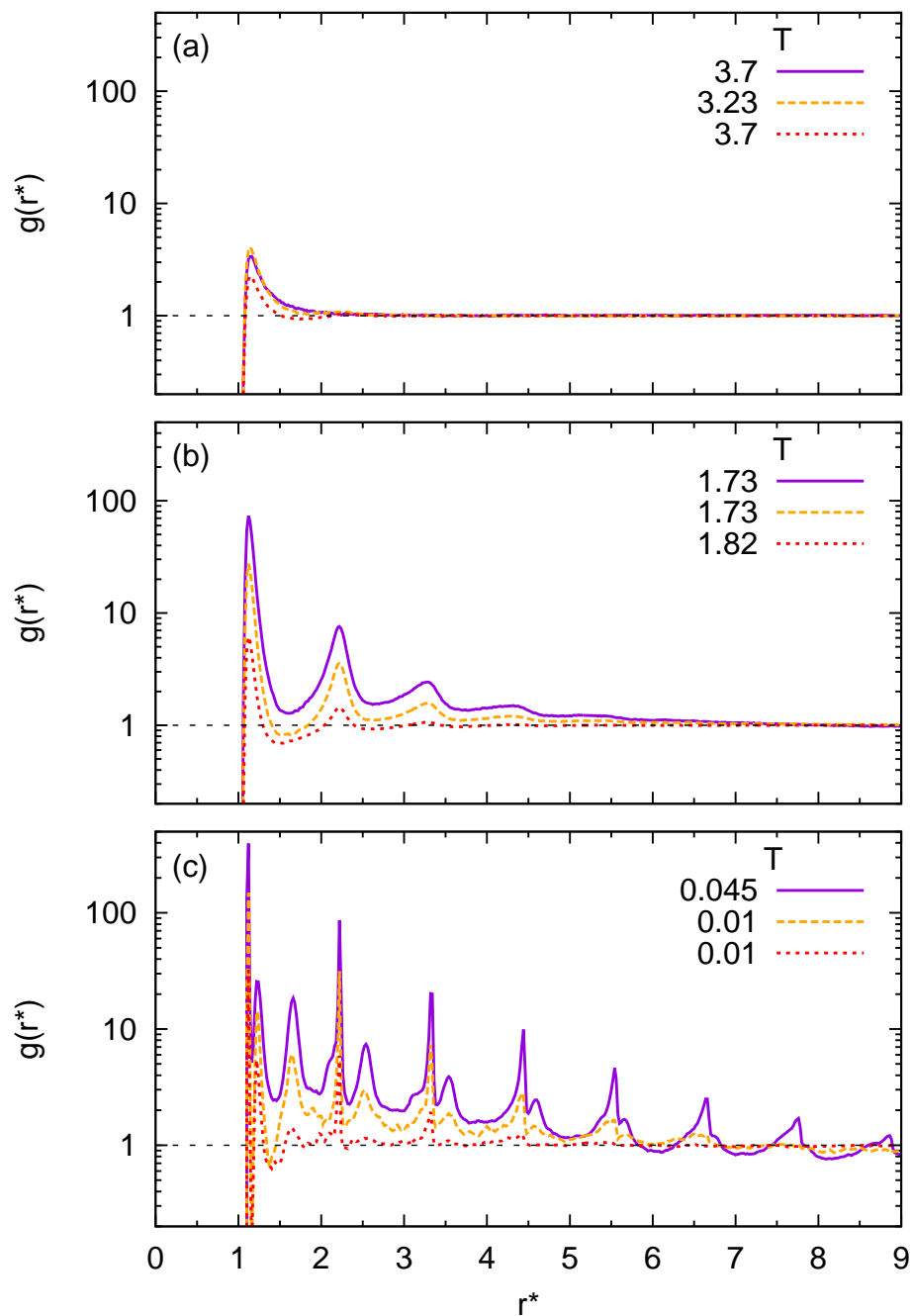


Figura 4.9: Función correlación de pares típicas para diferentes fracciones de volumen,  $\phi$ , y  $T$  para: (a) fluido, (b) fluido de cadenas y (c) gel con cadenas. Representamos  $\phi = 0,0061$  con línea continua,  $\phi = 0,0194$  con línea a trozos y  $\phi = 0,0898$  con línea punteada.

asociada a  $\phi = 0,0898$  (línea punteada) y  $T = 3,7$ . Recordemos que en el potencial que determina la interacción entre las partículas existe un término correspondiente a una interacción electrostática, que es de largo alcance. Como consecuencia de disminuir el volumen, aumentando  $\phi$ , empiezan a emerger sus efectos.

Para el caso de tener un régimen de fluido de cadenas, la formación de las cadenas cortas brinda al sistema mayor estructura. Esto se refleja en los picos que presenta  $g(r)$  para este régimen, Fig. 4.9 (b), los cuales denotan una correlación de hasta tres a seis veces  $\sigma$  dependiendo de la fracción de volumen. Notemos que  $g(r)$  luce cualitativamente similar a la de un líquido, salvo que no oscila exactamente en torno a uno. Es decir que estos picos no indican la presencia de cascarones. Sino que, debido a la formación de cadenas cortas, existen vecinos que se ubican a ciertas distancias, de la partícula central, denotadas por estos picos. Como  $g(r)$  no tiene en cuenta la posible anisotropía del sistema, al promediar para todo ángulo sólido se obtiene un comportamiento similar al de los fluidos. Cuando calculamos  $g(r)$  para un régimen de gel debemos tener en cuenta este efecto de promediado, y así podemos obtener información válida a partir de ésta. Rápidamente se observa, en la Fig. 4.9 (c), que en el régimen de gel con cadenas las partículas se encuentran altamente correlacionadas hasta doce veces  $\sigma$  de acuerdo a la densidad. Se puede observar que además existen picos secundarios los que indican la presencia de una subestructura la cual resulta estable y altamente localizada ya que  $g(r)$  está promediada en el tiempo y sobre todas las partículas del ensamble.

La función de distribución radial nos permite inferir a qué distancia de una dada partícula podemos encontrar el vecino más próximo. Consideramos que dos coloides están asociados en el mismo cluster si la distancia entre los centros de las partículas  $A$  que las conforman es menor o igual a un determinado radio de corte  $r_c$ . Dado que el primer pico que presenta  $g(r)$  corresponde a un promedio de la distancia del vecino más cercano, típicamente se considera como  $r_c$  la distancia del primer mínimo, distancia que permite la determinación de cuáles son las partículas que conforman un cluster. En nuestro caso se tomó como  $r_c$  la distancia media entre el primer máximo y el primer mínimo. Teniendo en cuenta que debemos adoptar un criterio que pueda ser aplicado a todas las densidades estudiadas, nos focalizamos en la densidad donde el criterio típico presenta inconvenientes. La densidad más alta corresponde a  $\phi = 0,0898$  donde  $L = 18 \text{ nm}$ . Si pensamos que las partículas se encuentran en el régimen fluido, sin formar clusters, podemos asumir que su correlación espacial es mínima, entonces también podemos aceptar que se disponen de manera tal que se encuentran lo más alejadas posible entre ellas. Por lo que en una caja de  $L^3$  se puede acomodar 1000

partículas separadas una distancia óptima  $r_{opt} = 1,8 \text{ nm}$  a lo largo de cada eje. Por otro lado, si observamos  $g(r)$  para un sistema con esta densidad a una temperatura tal que el sistema se encuentra en la región de transición entre un régimen de fluido de cadenas y fluido, Fig. 4.10, vemos que el primer mínimo tiene lugar a una distancia muy próxima a  $r_{opt}$ . Es por eso que si tomamos el valor del primer mínimo como  $r_c$ , el análisis del tamaño de los clusters nos lleva a resultados que no concuerdan con lo que se observa en la imagen de la configuración espacial del sistema: para configuraciones que son típicas de fluido se miden clusters del orden de 800 a 1000 partículas. Todo esto nos lleva a adoptar un criterio más estricto. Por eso es que elegimos  $r_c = (r_{min} + r_{max}/2)$ , donde  $r_{min}$  y  $r_{max}$  son las distancias del primer mínimo y primer máximo respectivamente. De esta manera logramos fijar un  $r_c$  que arroja resultados más acertados, según lo observado, sobre las características de los clusters. En alguna medida nuestro criterio resulta más estricto que el criterio típico, pero con la importante salvedad que aún contiene casos en los que las partículas se encuentran a distancias mayores al promedio.

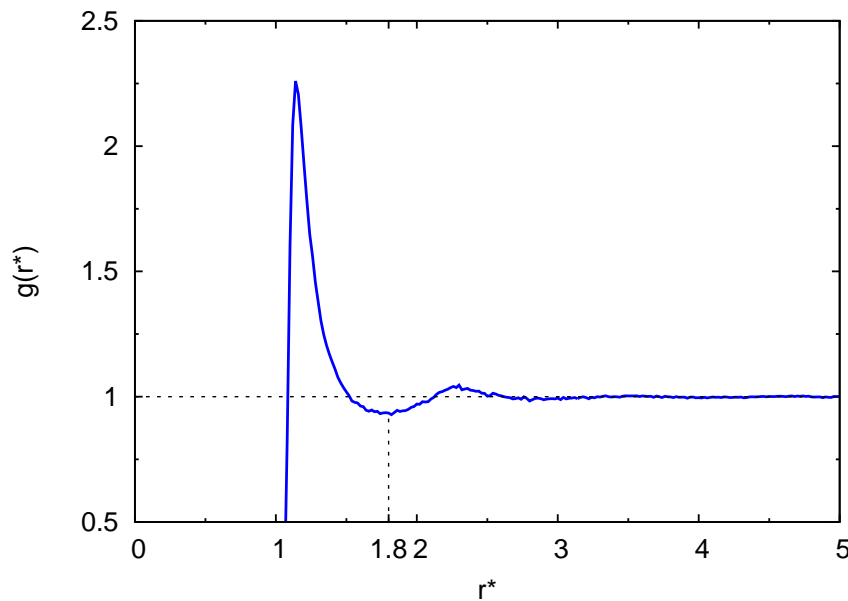


Figura 4.10: Función correlación  $g(r)$  para  $\phi = 0,0898$  y  $T = 3,7$ .

En los sistemas que gelifican, los valores  $r_{min}$  y  $r_{max}$  son más próximos que para el caso de fluido de cadenas o fluido, como así también podemos encontrar una relación con la temperatura; pero estos efectos no resultan pre-

ponderantes. Y para sistemas con  $\phi < 0,2$  ambos criterios de determinación de  $r_c$ , arrojan resultados equivalentes en cuanto a tamaño de clusters.

### Medida del Tamaño de los Clusters

Calculamos el número de clusters existentes en el sistema, y el tamaño del cluster máximo en función del tiempo. En la Fig. 4.11 podemos observar los comportamientos típicos de estas cantidades para el caso de  $\phi = 0,0089$  para tres temperaturas diferentes, una en cada régimen. En la columna izquierda tenemos el número de clusters en función tiempo; mientras que en la de la derecha vemos el tamaño del cluster máximo en función del tiempo. De abajo hacia arriba se incrementa la temperatura. En la parte inferior tenemos el caso de gel, Fig. 4.11 (a) y (d). Se observa que el número de clusters existentes en el sistema oscila entre siete y nueve, a la vez que el cluster máximo está formado por 920 partículas en promedio. Esta cantidad de partículas le permite a la muestra percolar. Si observamos la imagen de la configuración en la Fig. 4.12 (a), fácilmente se puede notar que es posible atravesar la caja en toda dirección recorriendo las cadenas que se forman. Respecto al caso de fluido de cadenas, Fig. 4.11 (b) y (e), podemos ver que el sistema posee un aproximado de 500 clusters alcanzando como máximo una conformación de 30 partículas. En cuanto lo que determinamos como régimen fluido, Fig. 4.11 (c) y (f), vemos que posee un promedio de 700 clusters en las últimas mil unidades de tiempo. Vemos que al cluster de mayor tamaño posee alrededor de ocho partículas. El comportamiento de estos dos últimos regímenes es similar. Ambos poseen fluctuaciones notables en ambas cantidades, y si miramos el tamaño del cluster mayor vemos que son muy próximos. Entonces ¿qué es lo que nos lleva a considerarlos en diferentes regímenes? Es aquí donde hacemos uso de la visualización de las configuraciones. Analizando esta en detalle, se observan notables diferencias entre ambos sistemas. El sistema caracterizado como fluido posee un distribución más homogénea en el espacio que el fluido de cadenas. Reflejo de esto lo vemos en la función de distribución radial de cada uno.

En la Fig. 4.13 (a) vemos que ambos sistemas cumplen con las correspondientes características antes mencionadas. Para un caso vemos que casi no existe correlación entre las partículas mientras que en el otro tenemos una correlación de unos diámetros más. Esto nos permite entender con mayor detalle los resultados acerca de las características de los clusters. Si bien, como se dijo, la función de distribución radial promedia sobre ángulo sólido, es posible obtener una buena interpretación de los resultados si se tiene en cuenta esto. Para el caso fluido este promedio nos dice que existen muchas partículas que se encuentran aisladas; y que el número de clusters conformados por más de una partícula es despreciable. En particular, el cluster

máximo que posee entre 6 y 14 partículas no es preponderante frente a los demás. Más aún, podemos pensar que el tamaño del cluster máximo en esta región del diagrama depende fuertemente del  $r_c$  elegido para determinar los clusters. Con esto se quiere decir que el cluster máximo posea un promedio de 6, 8 ó 14 partículas depende sutilmente del  $r_c$  considerado y de las fluctuaciones térmicas. En el caso del fluido de cadenas, vemos que su  $g(r)$  presenta la existencia de mayor estructura que brinda a la distribución de partículas una correlación superior al caso anterior. Es decir que, caso contrario al fluido, se pueden encontrar clusters conformados por más de una partícula las cuales contribuyen a que  $g(r)$  posea la forma que describe. Esta información se puede resumir en el histograma que presenta la Fig. 4.13 (b). En este podemos ver cuántas partículas, en promedio, podemos encontrar con un dado tamaño de cluster. Estos tamaños son promediados en el tiempo.

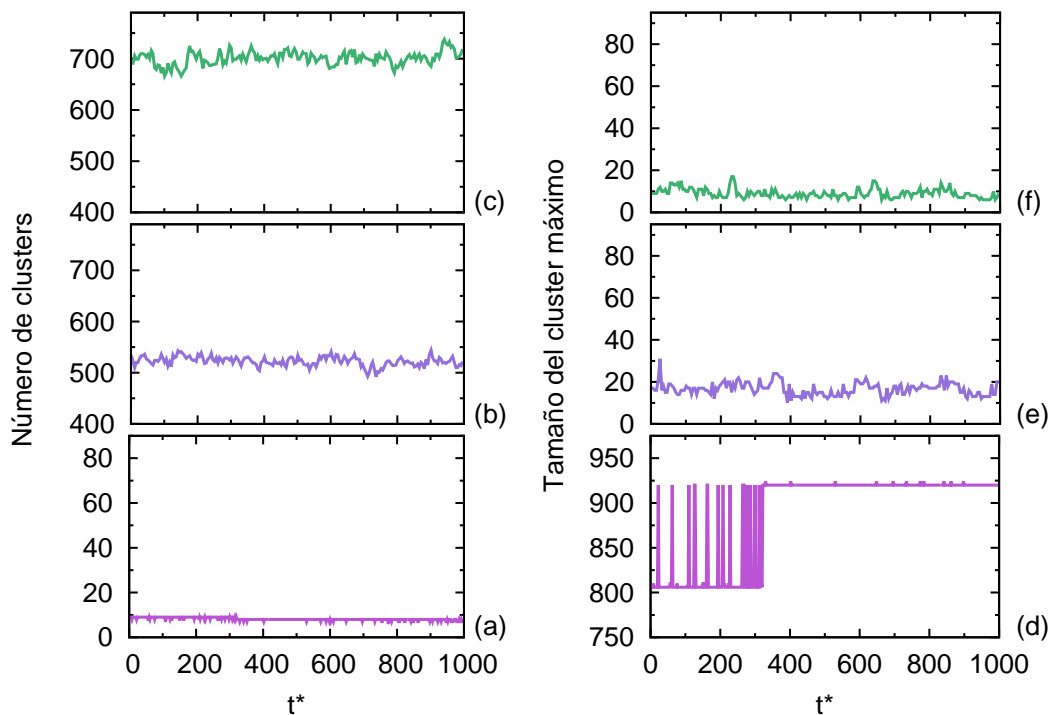


Figura 4.11: En columna izquierda se muestra el número de clusters en función del tiempo para (a)  $T = 0,009$ , (b)  $T = 2,3$  y (c)  $T = 3,7$ . En la columna derecha se muestra el tamaño del cluster máximo en función del tiempo para (d), (e) y (f) con las mismas temperaturas respectivamente. Todo para  $\phi = 0,0089$ .

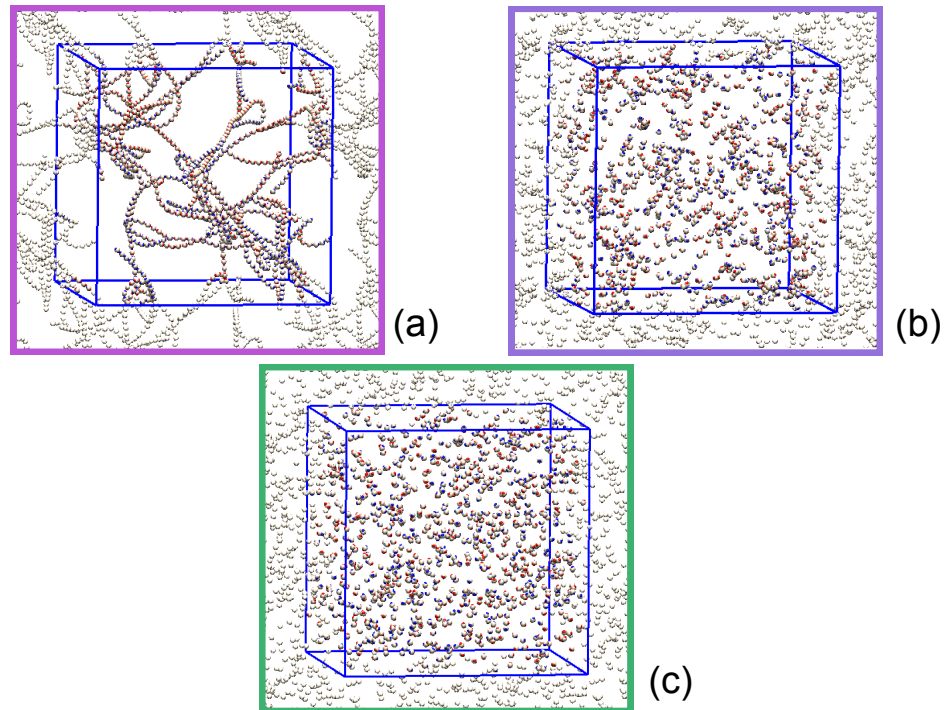


Figura 4.12: Configuraciones finales para los sistemas asociados al a Fig. 4.11: (a) gel con cadenas  $T = 0,009$ , (b) fluido de cadenas,  $T = 2,3$ ; y fluido,  $T = 3,7$ . Todos para  $\phi = 0,0089$ .

Aquí se puede observar que más de la mitad de las partículas se encuentran aisladas para el caso del fluido; mientras que para el caso de fluido de cadenas podemos encontrar una distribución más variada en el tamaño de los clusters.

Los comportamientos descritos resumen en rasgos generales los resultados sobre el mismo análisis para el resto de las densidades estudiadas. Es importante destacar particularidades que se presentan a medida que se aumenta la fracción de volumen. Como se mencionó, la determinación del radio de corte tiene una destacada dependencia con la fracción de volumen. Esto es una señal de que a medida que se aumente la concentración de coloides, el efecto de llenado empieza a tener preponderancia. Es decir que a medida que aumente la fracción de volumen, los coloides dispondrán de menor espacio para moverse. Esto los lleva a encontrarse más próximos a sus vecinos, y considerando la fuerza electrostática de largo alcance, el sistema podrá formar un gel a una temperatura mayor que en el caso de fracciones de volumen



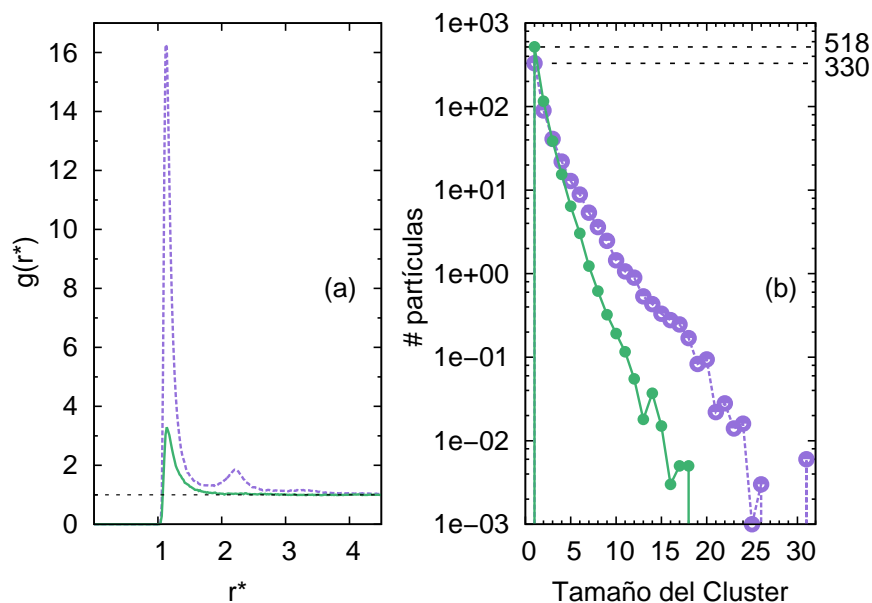


Figura 4.13: En el panel (a) se muestra la función de distribución radial para  $T = 2,3$  (línea a trozos) y  $T = 3,7$  (línea continua), a  $\phi = 0,0089$ . En el panel (b) se muestra los correspondientes histogramas, cantidad de partículas vs tamaño del cluster.

menores. Este efecto de llenado es un comportamiento similar al que encontramos en los sistemas vítreos, donde se utiliza la fracción de volumen como parámetro de control, en lugar de la temperatura como es nuestro caso.

### 4.3.2. Diagrama de Fase

A partir del análisis del tamaño del cluster máximo del sistema, podemos establecer como parámetro de orden, para determinar la curva de transición entre gel y fluido de cadenas, el promedio temporal del tamaño del cluster máximo  $\langle m \rangle_t$ ,  $\langle \cdot \rangle_t$  denota promedio temporal. Elegimos esta cantidad, porque la misma nos revela la existencia del macro-cluster, el cual es la característica principal del gel. Este macrocluster es el que determina la percolación o no del sistema, lo que indica si se encuentra en un régimen de gel. Es a través de la conformación del macrocluster que el sistema pierde en su totalidad el carácter entrópico que particulariza al fluido o al fluido de cadenas. Ambos poseen simetría traslacional. Podemos decir que estos últimos son isotrópicos,

más allá de la formación de cadenas cortas para el régimen de fluido de cadenas, se puede observar al sistema como un *gas de clusters*, lo que le permite conservar una entropía similar a la de un fluido. Una vez formado el macrocluster el sistema se vuelve totalmente anisotrópico, es decir que ha ocurrido el cambio de régimen pertinente. Esto es reflejado mediante el decaimiento abrupto de  $\langle m \rangle_t$ . En la Fig. 4.14 observamos  $\langle m \rangle_t$  en función de  $T^*$  para diferentes  $\phi$ . Para  $T^*$  entre 0,1–0,15 las curvas mostradas presentan este decaimiento. Observamos que  $\langle m \rangle_t$  presenta un máximo para  $T^*$  entre 0–0,1; y que a medida que  $T^*$  se aproxima a cero disminuye. Esto es evidencia de que coexistiendo con el macrocluster existen estas subestructuras que a medida que la temperatura es menor, se vuelven más estables y permanecen aisladas del macrocluster mucho más tiempo.

Tomamos como temperatura de transición  $T_t^*$  la temperatura dada por  $T_t^* = (T_{>}^* + T_{<}^*)/2$ , donde  $T_{>}^*$  y  $T_{<}^*$  son las temperaturas reducidas correspondientes a los puntos que delimitan el decaimiento. El número medio de clusters  $\langle n \rangle_t$  no sirve para determinar esta transición ya que al promediar el tamaño de los clusters se pierde información, con lo que no se revela claramente el comportamiento del macrocluster. Sin embargo se puede observar un vestigio de la transición a través de esta cantidad; es de esperar que la presencia de un cluster formado por más de 400 partículas de diferencia con el resto se refleje mínimamente en el promedio.

En lo que respecta a la transición entre fluido y fluido de cadenas, en  $\langle m \rangle_t$  no podemos observar la transición. En este caso utilizamos  $g(r)$  ya que la misma brinda información acerca de la estructura. Sabemos que la diferencia entre los dos regímenes es que uno es gas de partículas aisladas, mientras que el otro es un gas de clusters. Por lo que uno poseerá mayor longitud de correlación que el otro. Esto se refleja a través de los diferentes picos presentados en la función  $g(r)$ . Entonces consideramos que la transición tendrá lugar cuando  $g(r)$  adquiera la forma de la  $g(r)$  de un gas, Fig. 3.7 (a). En la Fig. 4.15 podemos observar, para el caso de  $\phi = 0,0089$ , que a medida que aumentamos la temperatura los picos secundarios de  $g(r)$  comienzan a desaparecer. Es decir que la estructura de gel, presente a bajas temperaturas, comienza a perderse, pasando por fluido de cadenas hasta que el segundo pico desaparece. Esto da lugar a una función  $g(r)$  del régimen fluido. Cuando  $g(r)$  tomó la forma de gas por primera vez,  $T = 3,7$  en este caso, decimos que hay una disminución de correlación entre las partículas y tienen lugar el cambio de régimen. Debemos aclarar, como fue mencionado antes, que la  $g(r)$  que utilizamos es promediada sobre las partículas y en el tiempo. Por lo cual si se observa en detalle las configuraciones espaciales de sistemas considerados fluidos se pueden observar algunos clusters de más de una partícula.

Con estos resultados obtenemos el correspondiente diagrama de fase mos-

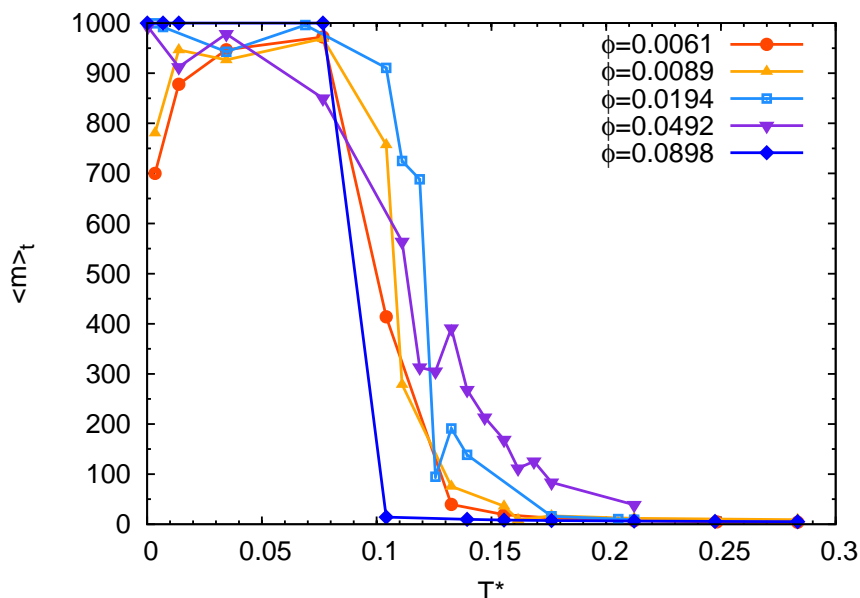


Figura 4.14: Promedio temporal del tamaño del cluster máximo,  $\langle m \rangle_t$ , en función de  $T^*$  para diferentes  $\phi$ .

trado en la Fig. 4.16. Aquí también se obtienen tres regiones bien diferenciadas, una correspondiente a cada régimen: a bajas temperaturas tenemos gel, a altas temperaturas fluido y a temperaturas intermedias fluido de cadenas.

### 4.3.3. Variedad de Estructura y Defectos Topológicos

El hecho de que el sistema en régimen gel no cumpla con la situación que, una vez el sistema percolado, el cluster máximo sea conformado por la totalidad de las partículas es un detalle muy importante del sistema. Puede observarse que no todos los coloides forman parte del macrocluster, sino que existen algunos que forman microclusters aislados los que coexisten con el cluster que percola. Esto se muestra en la Fig. 4.17, donde podemos observar un histograma asociado a un sistema en régimen gel donde tenemos el tamaño de clusters  $N$  en las abscisas y la cantidad de clusters con ese tamaño en las ordenadas. Recordemos que el tamaño está promediado en el tiempo. Podemos notar que no existe ningún cluster con 1000 coloides, pero si existe uno con aproximadamente 800 coloides y algunos clusters conformados por 1 a 60 coloides.

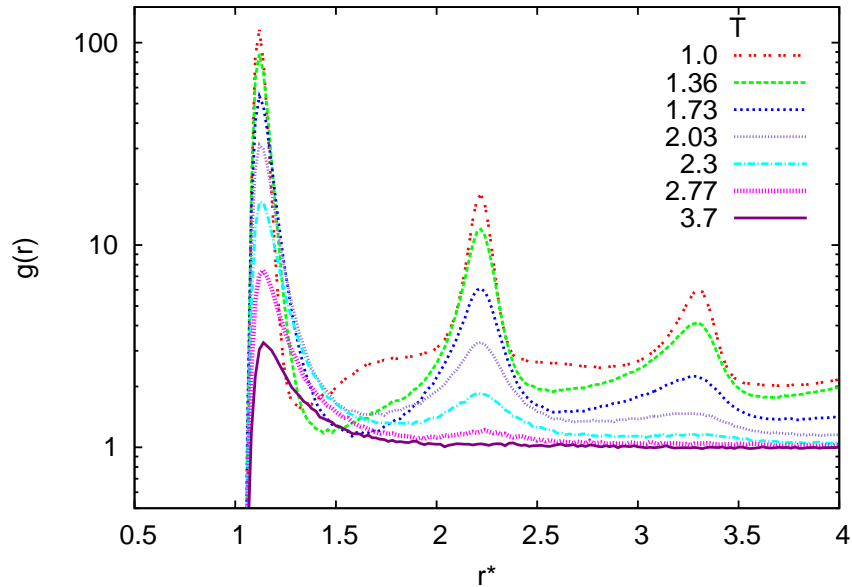


Figura 4.15: Funciones de distribución radial para diferentes temperaturas a  $\phi = 0,0089$ .

Analizando en detalle estos clusters aislados encontramos que los mismos se disponen formando estructuras muy interesantes. En la Fig. 4.18 podemos observar los ejemplos más generales encontrados en cuanto a estructuras que acompañan al macrocluster del gel, como así también vemos algunas estructuras particulares que pueden ser parte de este macrocluster, para los diferentes sistemas. Destacamos que estas estructuras tienen lugar, especialmente, en los casos de mayor dilución. Aquí presentamos las diferentes configuraciones de acuerdo a su grado de complejidad estructural. En principio podemos establecer tres niveles. En el nivel 1, cuadro 1 de la figura, encontramos las conformaciones más simples que se obtienen a partir de los enlaces más favorecidos por la dipolaridad de las partículas. Esta cualidad se muestra en el panel inferior de la Fig. 3.1, aquí vemos los diferentes enlaces posibles y su correspondiente energía de conformación. Vemos que los dos últimos casos son los más favorables. Por lo que estos son los casos que darán forma a las conformaciones, de grupos partículas, más simples y también más probables. Es por esto que en este primer estamento encontramos cadenas lineales y puntos triples, configuraciones que se encuentran en mayor cantidad. En el nivel 2, cuadro 2 de la Fig. 4.18, tenemos conformaciones más com-

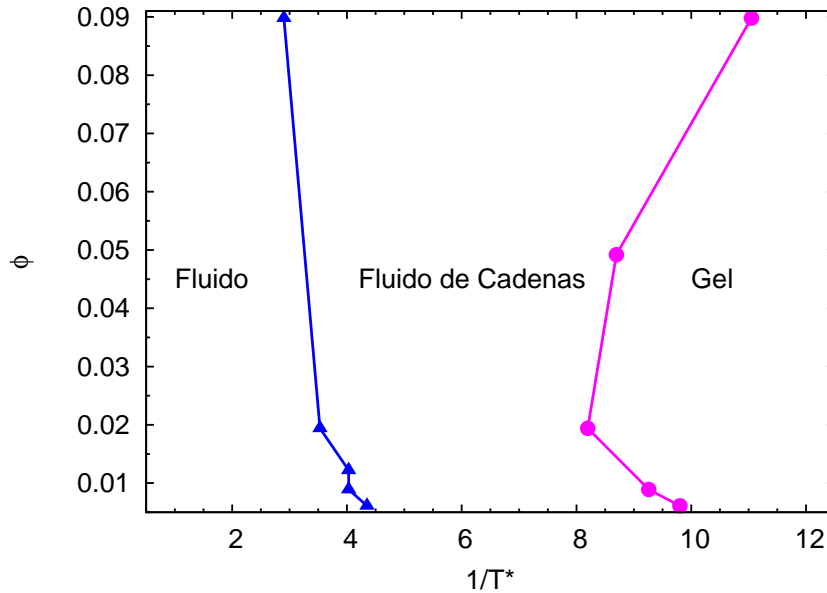


Figura 4.16: Diagrama de fase en el plano fracción de volumen-temperatura reducida.

plejas las cuales involucran mayor cantidad de partículas y poseen un mayor costo energético conformacional. Vemos que las cadenas lineales se pueden agrupar formando manojos; encontramos grupos con forma de anillos; y vemos también cómo se pueden disponer cadenas lineales con anillos, o cómo se pueden obtener grandes anillos alargados. A esta altura cabe aclarar que ni la cantidad de partículas que conforman la estructura, ni el costo energético que involucra la conformación de la misma, trabajo requerido, son parámetros adecuados para la clasificación de las mismas. Notemos que estudiar el costo energético es equivalente a analizar los enlaces de la misma, pues el decaimiento del potencial de interacción hace que la contribución de vecinos que se encuentran a una distancia mayor a  $2\sigma$  de la partícula en cuestión sea despreciable. Como ejemplo, vemos que los enlaces entre pares de partículas que conforman los anillos, que encontramos en el nivel 2, involucran menor energía que alguno de los enlaces de los puntos triples. Pero es claro que para poder obtener ese tipo de enlaces se requiere de mayor cantidad de partículas que tres. Es por esto que se deben tener en cuenta ambas cantidades a la vez. De esta manera es que, a grandes rasgos, podemos generar esta primera clasificación. Finalmente, en el nivel 3 vemos estructuras mucho más complejas en

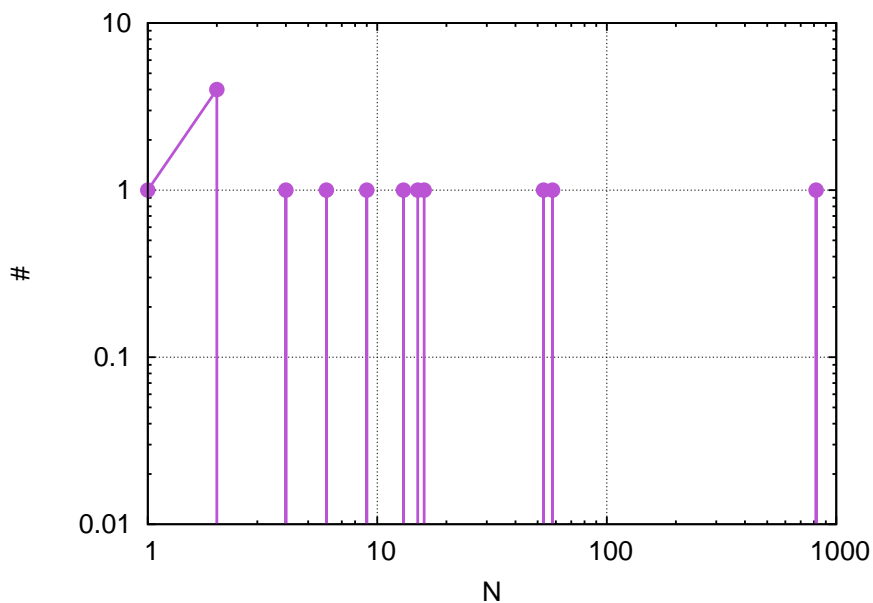


Figura 4.17: Histograma, cantidad de partículas vs tamaño del cluster, para un gel con cadenas a  $T = 0,009$  y  $\phi = 0,0089$ .

las que se pueden disponer los anillos, o cómo se pueden doblar las cadenas generar enlaces intrincados. Vemos también que, gracias a los puntos triples, los anillos pueden dar lugar a formaciones del tipo  $\theta$ . Todo esto brinda a los geles una interesante variedad topológica.

Concentrándonos en las estructuras tipo anillo, vemos que en el estudio de polímeros han sido ampliamente estudiados los casos en que las cadenas poliméricas tienden a formar anillos [34]. En particular, a través de modelos de esferas con dos sitios de atracción y cadenas de esferas con el mismo comportamiento en la primera y última esfera; Sear *et al.* [48] muestran que para densidades muy bajas se favorece la formación de anillos ya que la formación de cadenas tiene un costo entrópico muy alto. Si bien este estudio es motivado por el estudio de moléculas las cuales presentan este tipo de comportamiento, y, en el caso de coloides dipolares, los estudios teóricos excluyen la posibilidad de que se formen anillos [9], a nivel cualitativo se observan comportamientos comparables. Para el caso de alta densidad, a valores de  $\phi$  grandes, en el rango de valores estudiados, no observamos la formación de anillos. Es aquí donde generalmente el macrocluster si puede llegar a estar formado por todos los coloides, Fig. 4.19 (a). A medida que

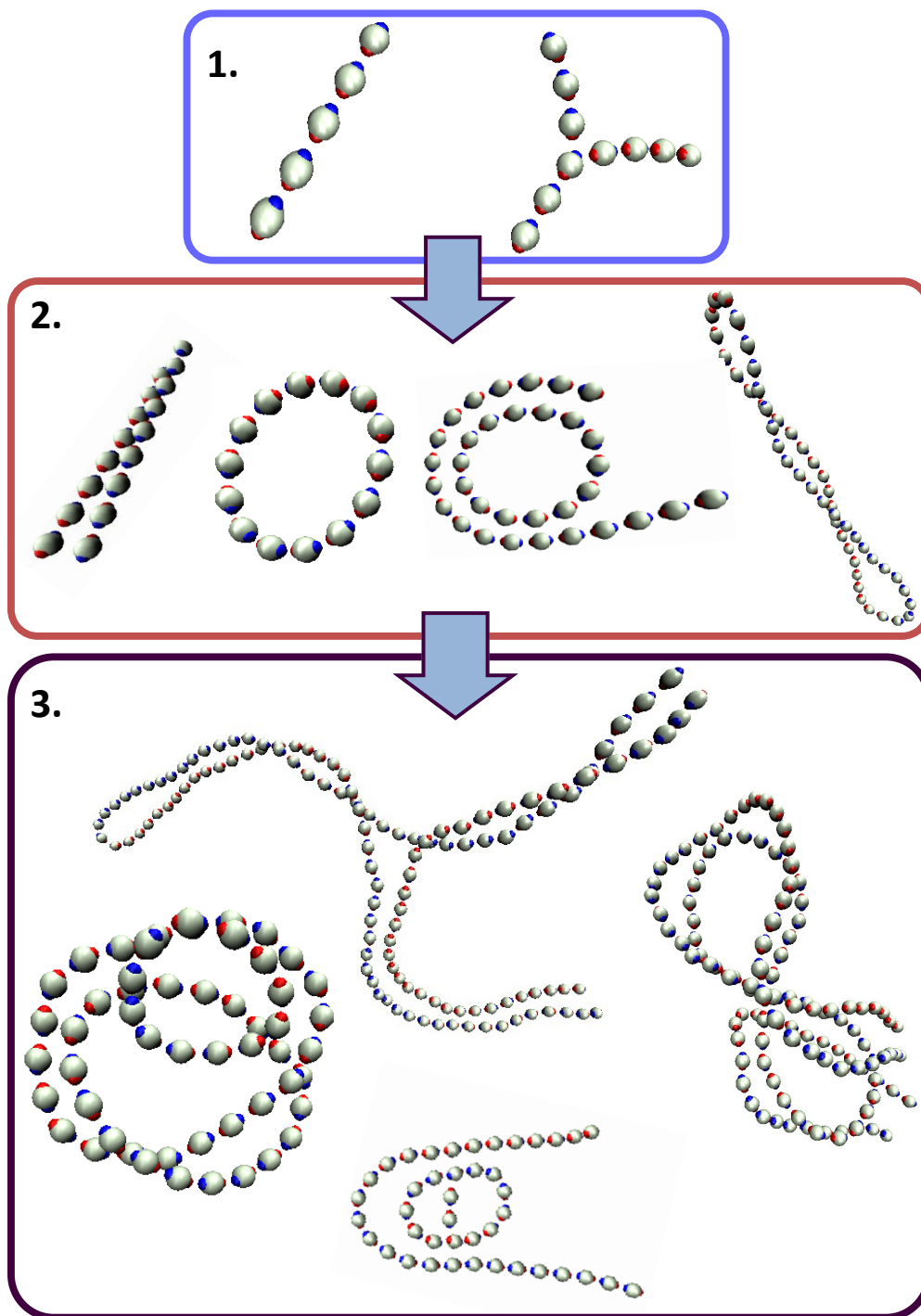


Figura 4.18: Esquema de la diversidad topológica.

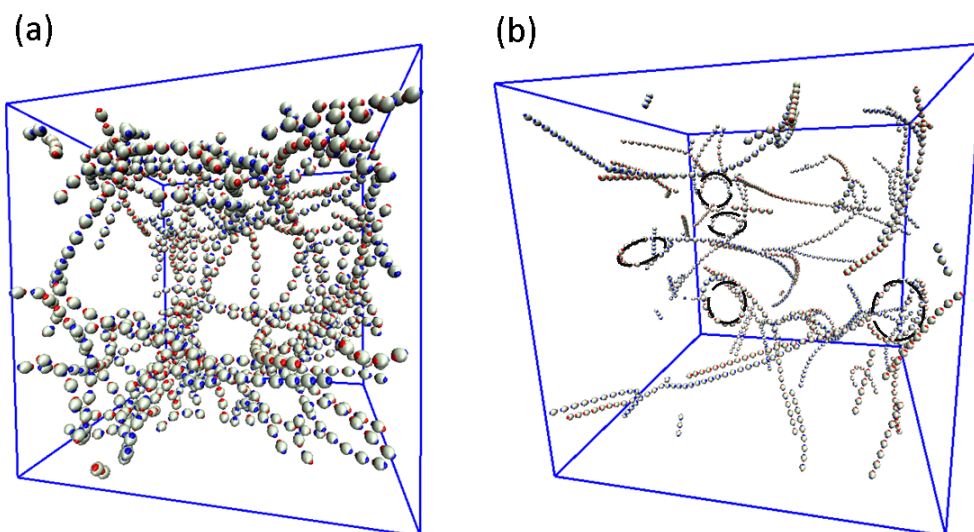


Figura 4.19: Configuraciones finales para: (a)  $\phi = 0,0898$  y (b)  $\phi = 0,0061$ ; ambos a  $T = 0,009$ . En la figura (b) se destacan los anillos formados.

disminuimos la densidad comenzamos a encontrar anillos, a la vez que las cadenas tienden a ser más rectas, Fig. 4.19 (b). Cualitativamente es notable el efecto que tiene la densidad sobre la capacidad de los coloides en disponerse formando anillos. También debemos destacar el hecho de que los coloides se dispondrán formando cadenas más rectas mientras menor sea la densidad. A diferencia de los polímeros y cadenas moleculares antes mencionadas, la alta interacción electrostática hace que las cadenas formadas por estos coloides no sean muy flexibles, aumentando su rigidez lo que limita la formación de anillos y favorece la formación de cadenas rectas si disminuimos aún más la densidad.

Una manera de estudiar el comportamiento de las configuraciones que los coloides presentan a muy alta dilución, o fracción de volumen baja ( $\phi \sim 10^{-2}$ ), es analizar cuan rectas son las cadenas formadas. Para esto estudiamos el ángulo formado por el vector que une dos coloides vecinos y el vector que forma uno de estos con el otro vecino que posee. En la Fig. 4.20 esquematizamos esto. Con los cosenos de estos ángulos obtenemos la correspondiente distribución angular para las cadenas de coloides a diferente fracción de volumen. En la Fig. 4.21 podemos comparar dos casos: (a) tiene mayor fracción de volumen que (b). Aquí observamos que para el caso (b) la distribución se encuentra más localizada que en el caso (a). Claramente en el caso (b) predominan las cadenas rectas, el pico en uno muestra que casi la totalidad



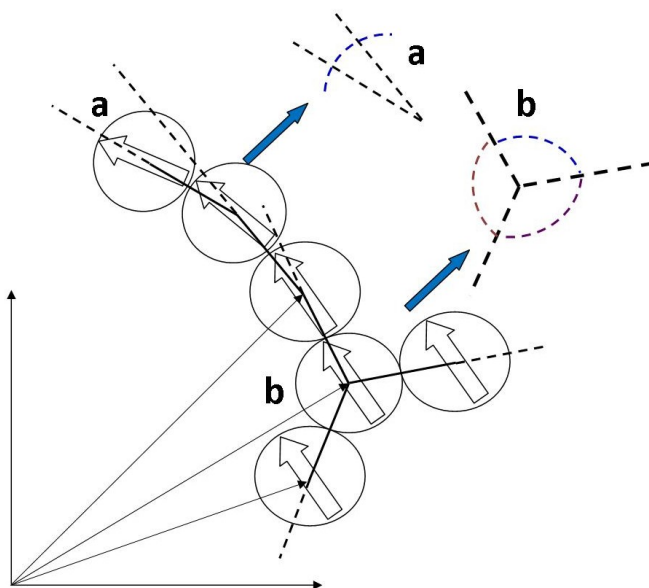


Figura 4.20: Esquema representativo del análisis de los ángulos característicos de las cadenas. En el caso (a) vemos el ángulo típico que forman las cadenas, en el caso (b) vemos la formación de puntos triples.

de los coloides se disponen de esta manera. El pico presente entre  $-0,25$  y  $-0,5$  lo asociamos a defectos topológicos como en este caso, ya que el coseno corresponde a un ángulo próximo a  $120^\circ$ , a los puntos triples, Fig. 4.20 (b). Este mismo análisis sobre (a) nos dice que podemos encontrar mayor cantidad de puntos triples como así también mayor curvatura y tortuosidad en las cadenas, reflejo del ancho del pico en uno.

Finalmente podemos concluir que mientras mayor es el ancho de los picos en la distribución, mayor será la diversidad topológica presente en las formaciones estructurales para alta dilución. Además hemos logrado identificar y clasificar cualitativamente estas estructuras, que si bien fue mencionada su existencia en trabajos anteriores para modelos similares [9], no fueron analizadas.

#### 4.3.4. Características de los Agujeros

##### Variación de la constante de permitividad relativa $\epsilon$

Una de las características más notables que diferencia a los ensambles de partículas que poseen interacción anisotrópica alineada de los materiales convencionales, es la capacidad de formar estructuras anisotrópicas.

Una característica principal que presenta el régimen gel, además del he-

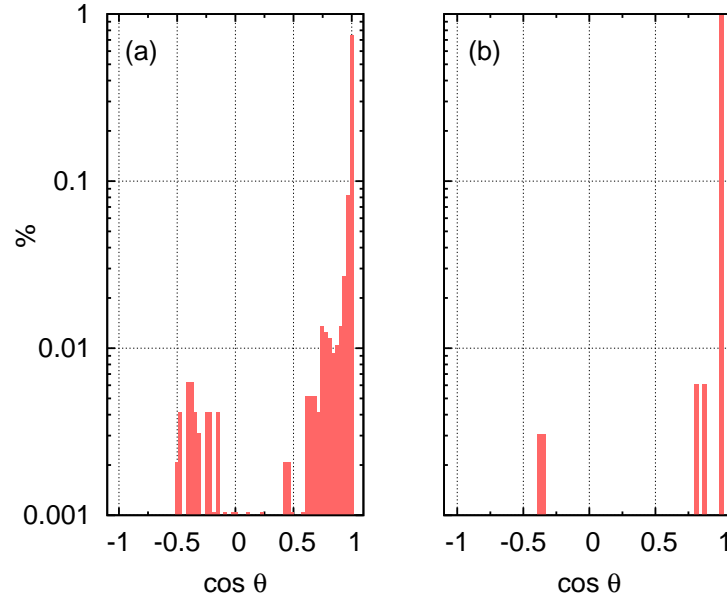


Figura 4.21: Histograma, porcentaje de ocupación vs. coseno del ángulo, para sistemas a  $T = 0,001$  con: (a)  $\phi = 0,0089$  y (b)  $\phi = 0,0019$

cho de percolar; es que esta percolación da lugar a una distribución de las partículas en el espacio de manera irregular. La formación del macrocluster tiene como consecuencia que existirán regiones del espacio donde la concentración de partículas será mayor que en otro. Esto lleva a la formación de *poros* o *agujeros*. Un análisis cualitativo de las configuraciones alcanzadas por los sistemas para las diferentes temperaturas y fracciones de volumen, revelan que la forma que presentan estos agujeros adquiere diferentes aspectos dependiendo de estos parámetros.

En la Ec 3.2 se observa que a medida que hacemos crecer  $\epsilon$ , el término correspondiente a la interacción eléctrica entre los coloides tiende a anularse. Podemos notar que domina la parte repulsiva únicamente, brindando al sistema un comportamiento del tipo esferas rígidas. Recordemos que en el término del potencial electrostático reside el carácter atractivo de las interacciones entre los coloides, lo cual es sumamente necesario para la formación de los geles. Si por el contrario, hacemos tender  $\epsilon$  a cero, el sistema se regirá con un comportamiento dominado por las interacciones de los dipolos. Podemos analizar cualitativamente cómo estos límites afectan al diagrama de fase encontrado a partir de la Ec. 3.5. Recordemos que el diagrama fue obtenido a

partir del comportamiento de sistemas donde  $\epsilon = 80$ , permitividad relativa del agua. Por lo tanto podemos observar que:

1- si  $\epsilon > 80$  tenemos que  $U_d$  dado por la Ec. 3.4, la cual es una energía característica de las interacción electrostática, será menor. Lo que implica que la energía térmica dominará en mayor medida las interacciones. Esto repercute directamente en una disminución de la parte atractiva de la interacción, lo que limita la capacidad del sistema para gelificar. Lo cual conduce a que la curva de transición al régimen gel se desplace hacia temperaturas menores para una dada fracción de volumen.

2- si  $\epsilon < 80$  la interacción dipolar adquiere más preponderancia. De manera inversa al razonamiento anterior, se disminuye el apantallamiento favoreciendo la interacción atractiva. Esto trae como consecuencia la capacidad de encontrar geles a mayor temperatura que en el caso de  $\epsilon = 80$  para una dada fracción de volumen.

Dejando fija una temperatura de manera tal de asegurar que el sistema se encuentre en régimen gel, graficamos la evolución temporal de la energía para diferentes valores de  $\epsilon$ , Fig. 4.22. En esta figura vemos que una variación de  $\epsilon$  en tres órdenes de magnitud genera un cambio en la energía potencial de dos órdenes de magnitud. Esta variación no es lineal, y para  $\epsilon = 80$  y  $\epsilon = 800$  los regímenes alcanzados, energéticamente, son indistinguibles frente a los demás. Reseñas del razonamiento anterior pueden ser observadas en la figura: mientras mayor es  $\epsilon$ , menor es la energía potencial del sistema; mientras menor es el apantallamiento que sufre el campo eléctrico generado por los dipolos, las fuerzas atractivas que tienen lugar brindan al sistema la posibilidad de formar configuraciones espaciales que disminuyen cada vez más la energía interna del sistema mientras menor es  $\epsilon$  para una misma temperatura y fracción de volumen. Analizaremos en profundidad las características de estas configuraciones en la sección siguiente.

Podemos repetir el análisis tipo termodinámico antes realizado. Simulamos el mismo sistema de 1000 coloides dipolares para el caso de  $\epsilon = 800$ , para una fracción de volumen  $\phi = 0,0194$  y una serie de temperaturas que varía entre  $T = 0,01 - 0,4$ ; tenemos que la transición entre un fluido y fluido de cadenas se da a  $T = 0,19$ ,  $T^* = 0,15$ , y fluido de cadenas y gel a  $T = 0,13$ ,  $T^* = 0,01$ . Estos resultados, mostrados en la Fig. 4.23, concuerdan con el análisis cualitativo hecho al comienzo de la sección.

### Caracterización de los Agujeros

Para caracterizar los agujeros, o poros, que se forman en el sistema debido a la distribución inhomogénea de los coloides en el espacio, hacemos uso de un método de Monte Carlo.

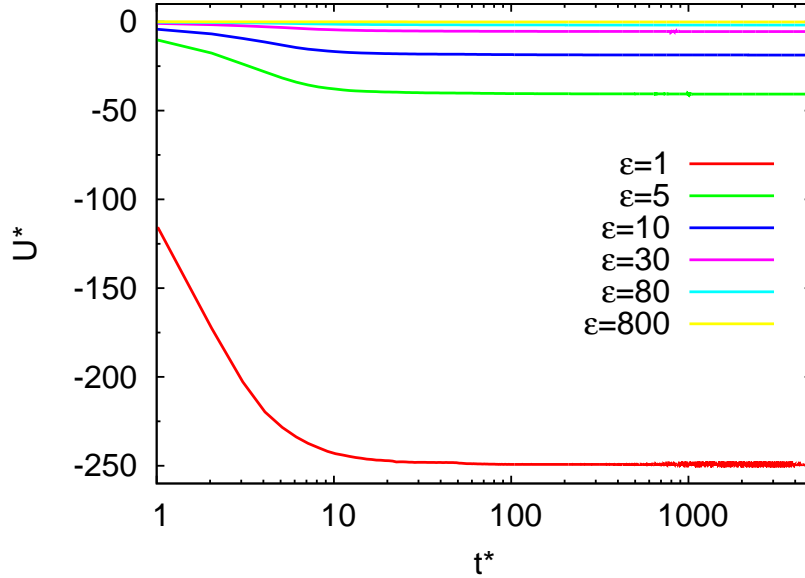


Figura 4.22: Para una temperatura de referencia  $T = 0,05$  y fracción de volumen  $\phi = 0,0194$ , vemos la evolución temporal de la energía potencial para sistemas con distintas constante dieléctrica  $\epsilon$ . Vemos que los sistemas alcanzan regímenes finales que se diferencian cuando todos parten de una misma condición inicial de fluido.

### Simulación Tipo MC: Algoritmo Metrópolis

El método Monte Carlo (MC) es una aproximación estadística al cálculo de integrales usando posiciones aleatorias, llamadas muestras, cuya distribución es elegida cuidadosamente [49].

Supongamos que tenemos un sistema caracterizado por un Hamiltoniano  $H$ , en un ensamble adecuado. El observable  $A$  entonces se calculará usando la función distribución asociada y la función partición correspondiente. Consideremos el caso de tener un sistema de  $N$  partículas en el ensamble canónico,  $NVT$  constante, entonces

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{x} A(\mathbf{x}) e^{-\beta H(\mathbf{x})}}{\int d\mathbf{x} e^{-\beta H(\mathbf{x})}} \quad (4.2)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$ , ambas integrales son sobre el espacio de las fases,  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  donde  $\mathbf{r}^N$  representa las posiciones de las  $N$  partículas y  $\mathbf{p}^N$  el momento correspondiente. Existen pocos casos en que estas integrales pueden

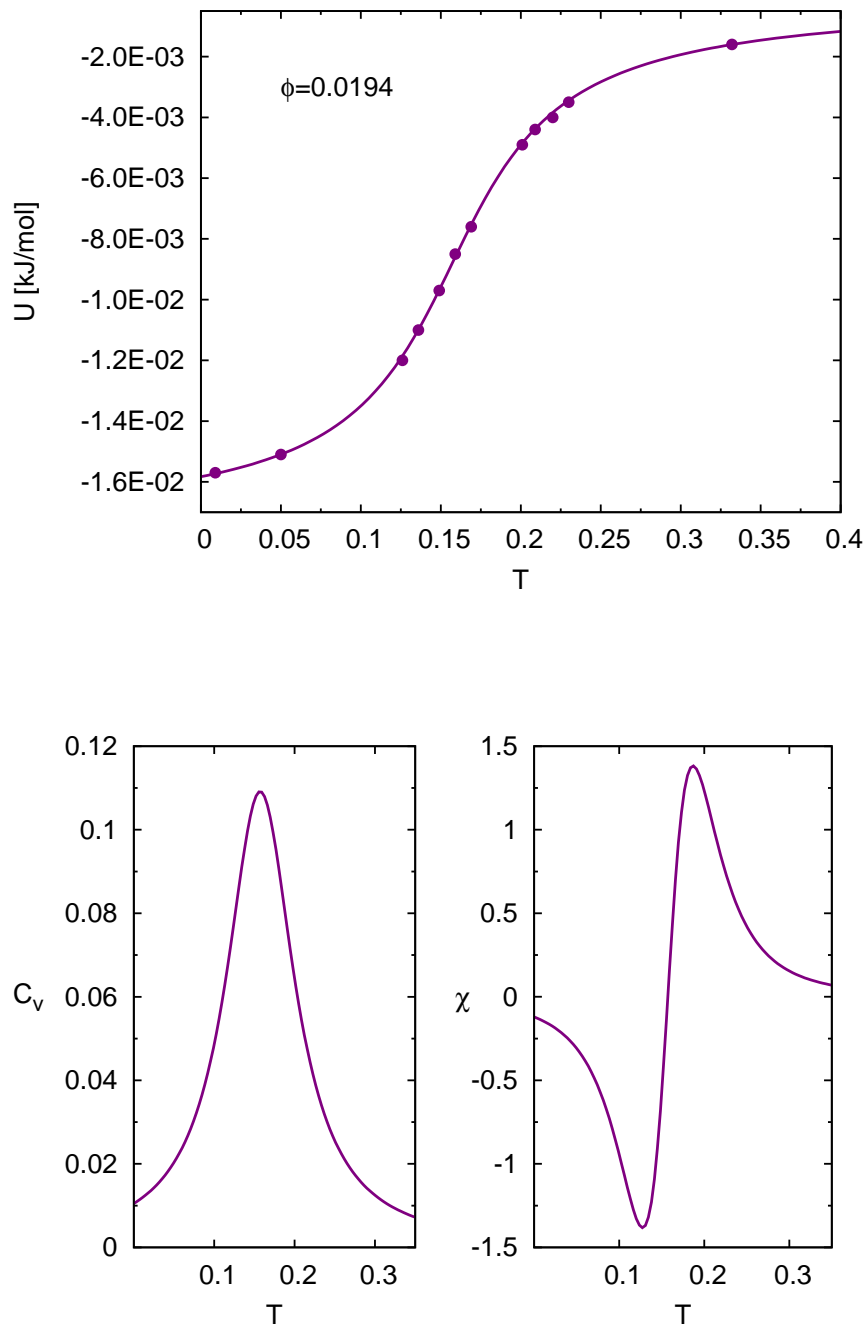


Figura 4.23: En la parte superior observamos la energía potencial en función de la temperatura para un sistema con  $\phi = 0,0194$  y  $\epsilon = 800$ . En la parte inferior tenemos el correspondiente calor específico aparente  $C_v$  y la susceptibilidad aparente  $\chi$ .

ser resueltas analíticamente, en la mayoría de los casos se requiere de técnicas numéricas. Pero debemos notar que no cualquier método resulta factible. Consideremos que se quiere realizar la integración mediante cuadratura numérica. Si tenemos  $DN$  coordenadas independientes, y  $m$  puntos equidistantes a lo largo de cada eje coordenado; tenemos que evaluar el integrando en  $m^{DN}$  puntos. Teniendo en cuenta que hablamos de sistemas termodinámicos, donde numéricamente se toma  $N$  del orden de 100 como mínimo, y  $D = 3$ ; considerando  $m = 10$ , tenemos que evaluar el integrando en  $10^{300}$  lo que resulta imposible computacionalmente. Todo esto sin tener en cuenta los errores estadísticos.

Vemos que es necesario un método de integración mejor. Metrópolis *et al.*[50] en 1953 introducen un método de integración tipo Monte Carlo; es decir un método que utiliza números aleatorios para el cálculo de integrales. El algoritmo, que lleva este nombre, se basa en que el valor de la integral a calcular se puede expresar como el promedio pesado de otra función. En el caso de la Ec. 4.2, la misma se puede expresar como

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{x} A(\mathbf{x}) P(\mathbf{x}) \quad (4.3)$$

donde  $P(\mathbf{x})$  es la distribución de probabilidad

$$P(\mathbf{x}) = \frac{e^{-\beta H(\mathbf{x})}}{\int d\mathbf{x} e^{-\beta H(\mathbf{x})}}. \quad (4.4)$$

Es por esto que decimos que es un caso especial de integración de Monte Carlo con muestreo por importancia. En lugar de tomar una red regular sobre la cual calcular la integral, como lo hacen los métodos clásicos, se eligen los puntos aleatoriamente. En el caso de muestreo por importancia estos puntos se eligen según una distribución de probabilidad determinada *a priori*. Entonces decimos que el algoritmo de Metrópolis consiste en seleccionar las muestras donde evaluar el integrando, de acuerdo a una distribución de probabilidad dada. Más específicamente, para evaluar las integrales de la Ec. 4.2 se eligen configuraciones de manera tal de generar una *cadena de Markov*

$$\mathbf{x}_0, \dots, \mathbf{x}_n \quad (4.5)$$

teniendo en cuenta la distribución de probabilidad  $P(\mathbf{x})$  dada por la Ec. 4.4 para elegir cada nuevo elemento. Es decir que la elección de la configuración  $\mathbf{x}_{i+1}$  depende solamente de la configuración  $\mathbf{x}_i$ .

Pasamos a describir el método para determinar la cadena de Markov, la cual suponemos que asintóticamente tiende a una distribución estacionaria dada por la Ec. 4.4. Sea  $\mathbf{x}_i$  la configuración  $i$ -ésima, la cual tiene asociada

una distribución de probabilidad  $P(\mathbf{x}_i)$ ; y sea  $T(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{new})$  la probabilidad de transición de la configuración  $\mathbf{x}_i$  a una nueva configuración  $\mathbf{x}_{new}$ . Para garantizar la existencia de esta distribución estacionaria se sabe, como condición suficiente pero no necesaria, que se debe cumplir la condición de *balance detallado* [41]:

$$P(\mathbf{x}_i)T(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{new}) = P(\mathbf{x}_{new})T(\mathbf{x}_{new} \rightarrow \mathbf{x}_i). \quad (4.6)$$

Si bien esta última ecuación no especifica la forma de  $T$  unívocamente, una elección simple que es consistente con esta ecuación es

$$T(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{new}) = \min \left[ 1, \frac{P(\mathbf{x}_{new})}{P(\mathbf{x}_i)} \right] \quad (4.7)$$

$$= e^{-\beta(H(\mathbf{x}_{new})-H(\mathbf{x}_i))}. \quad (4.8)$$

Entonces haciendo uso de esta  $T$  podemos elegir cada nueva configuración siguiendo los siguientes pasos:

1. Dada una configuración  $\mathbf{x}_i$ , elijo una nueva configuración  $\mathbf{x}_{new} = \mathbf{x}_i + \Delta$ , donde  $\Delta$  es un desplazamiento aleatorio.
2. Calculo  $\alpha = e^{-\beta(H(\mathbf{x}_{new})-H(\mathbf{x}_i))}$ .
3. Si  $\alpha \geq 1$  aceptamos el cambio y tomamos  $\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_{new}$ .
4. Si  $\alpha < 1$  generamos un número aleatorio  $r$ .
5. Si  $r \geq \alpha$ , aceptamos el cambio y tomamos  $\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_{new}$ .
6. Si el cambio no se acepta, tomamos  $\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i$ .

De esta manera podemos generar las configuraciones adecuadas para calcular integrales como la presentada en la Ec. 4.2, pero también podemos utilizar este método para minimización de la energía, es decir generar una sucesión de configuraciones que tiendan asintóticamente a una configuración donde la energía es mínima

En base a esto desarrollaremos un programa tipo Monte Carlo elemental para estudiar los tamaños de los agujeros.

### Tamaño de los Agujeros

Variando la constante dieléctrica relativa del solvente  $\epsilon$ , configuracionalmente se obtienen diversos arreglos estructurales. Si fijamos la fracción de volumen  $\phi$  y la temperatura  $T$  de manera tal que el sistema siempre se encuentre en un régimen del gel, los coloides se dispondrán creando un macrocluster el

cual da lugar a la formación de agujeros, como ha sido mencionado. Podemos ver que para valores de  $\epsilon$  superiores al correspondiente valor característico del agua ( $\epsilon = 80$ ), los agujeros serán más pequeños en tamaño; mientras que si tomamos valores por debajo podemos notar que los mismos crecen, ver Fig. 4.24.

Con el fin de cuantificar los cambios observados, definimos el *espacio libre mínimo*  $\mathcal{L}$  por agujero. Para entender su significado analicemos el caso de una configuración bidimensional. Consideremos una partícula, a la que llamaremos *partícula de prueba*, la cual interacciona con las partículas que forman el gel mediante un potencial repulsivo. Si tenemos la partícula de prueba dentro de un poro, esperamos que la misma se ubique en la región de este poro donde la repulsión minimice la energía de interacción. En dos dimensiones un poro será una región del espacio delimitada por partículas de gel, Fig. 4.25. Una vez que la partícula de prueba se encuentra en este punto, tomamos la distancia de la partícula de prueba a la partícula de gel más cercana como  $\zeta$ . Entonces  $\mathcal{L}$  será el área del círculo de radio  $\zeta$  centrado en la partícula de prueba, o en el caso de tres dimensiones, será el volumen de la esfera de radio  $\zeta$  centrada en la partícula de prueba.

Debemos notar que la partícula de prueba es ficticia, es decir que no afecta la física del sistema. Se toma una configuración del gel en determinado instante y la interacción de la partícula de prueba con cada una de las del gel es ajena a la interacción entre éstas, e independiente de la evolución del sistema en sí. Podemos decir que es una herramienta sólo para la medida de los agujeros.

Para llevar a cabo esto, diseñamos un programa tipo MC donde hacemos interaccionar una partícula de prueba con una dada configuración del gel a  $\phi$  y  $T$  fijos. Esta partícula de prueba es de caracter semi-rígida, interacciona con las partículas de gel mediante un potencial repulsivo  $U_p$  de la forma

$$U_p = \frac{\gamma}{r^{36}} \quad (4.9)$$

donde

$$\mathbf{r} = \mathbf{u} - \mathbf{x}_i \quad (4.10)$$

con  $\mathbf{u}$  como posición de la partícula de prueba y  $\mathbf{x}_i$  como la posición de la  $i$ -ésima partícula del gel; y  $\gamma$  es constante,  $\gamma = 10^8$ . Notamos que el potencial es semejante a un potencial de esferas rígidas, pero es continuo y derivable con un exponente que permite calcular numéricamente sus derivadas sin inconvenientes, al igual que antes.

El algoritmo Metrópolis permite que la partícula de prueba explore el espacio describiendo una sucesión de posiciones, las que se irán escogiendo de acuerdo a una probabilidad de aceptación. Esta probabilidad de aceptación



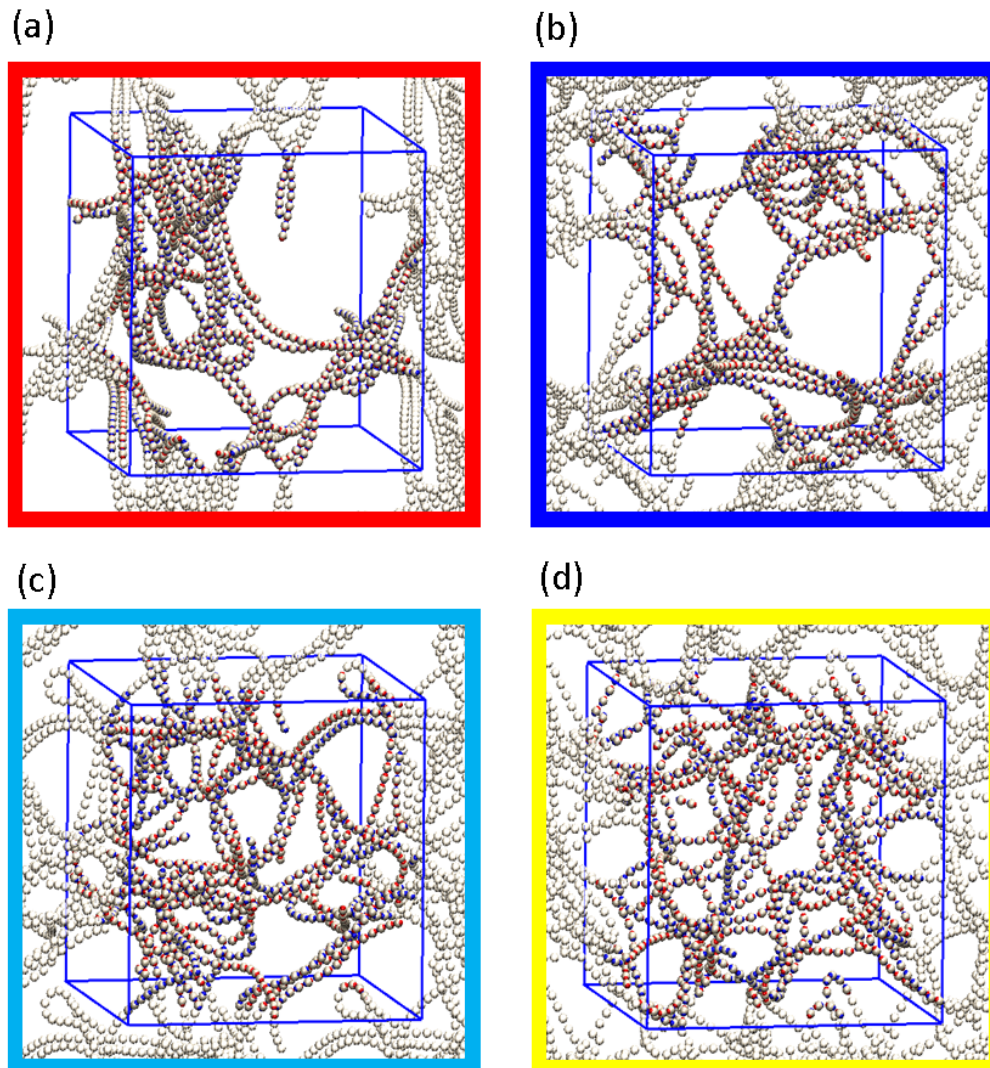


Figura 4.24: Configuraciones estructurales que alcanzan los diferentes sistemas en régimen de gel con cadenas. En este caso tenemos que los sistemas poseen una temperatura  $T = 0,001$  y  $\phi = 0,0194$ . (a), (b), (c), (d) corresponden a  $\epsilon = 1, 10, 80, 800$  respectivamente.

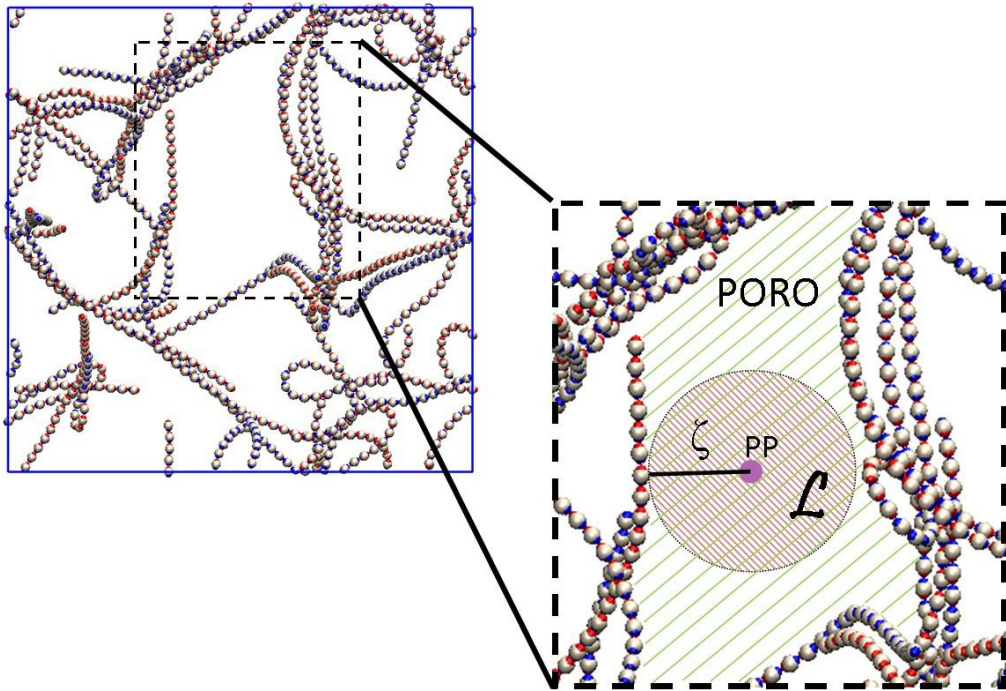


Figura 4.25: Esquema de la medida de el espacio libre mínimo,  $\mathcal{L}$ , en una configuración de gel bidimensional. PP representa la partícula de prueba y  $\zeta$  corresponde al radio del disco asociado a  $\mathcal{L}$ .

está relacionada con el hecho de que ese nuevo paso sea hacia un sitio donde se minimice la energía o no. Es así que esta sucesión nos brinda un mapeo de las regiones del espacio donde la partícula de prueba minimiza su energía.

Se realizaron simulaciones de 5000 pasos de MC para 10 configuraciones espaciales tomadas a lo largo de los últimos 1000 tiempos de simulación de la evolución del sistema, de manera de obtener un promedio temporal para  $\zeta$ . Todo esto para diferentes valores de  $\phi$  y  $T$  para encontrar los comportamientos  $\zeta$  vs  $\epsilon$  y  $\zeta$  vs  $T$ . Notemos que la cantidad de pasos de MC tomada no es del orden de la cantidad típica necesaria para que el método converja. No nos interesa que el método converja, simplemente este es un medio para explorar el espacio de manera óptima y encontrar las regiones de menor energía, que están asociadas a los agujeros porque con este fin fue diseñado el experimento numérico.

Una vez que la partícula de prueba explora el espacio, nos quedamos con la posición de menor energía. Si bien, dada una posición  $\mathbf{x}_i$ , el método favorece la elección de una posición  $\mathbf{x}_{i+1}$  asociada a menor energía, existe una probabilidad de que se acepte un cambio a una posición con energía mayor a la de la posición anterior. Por lo que la energía no será decreciente. Esta posición

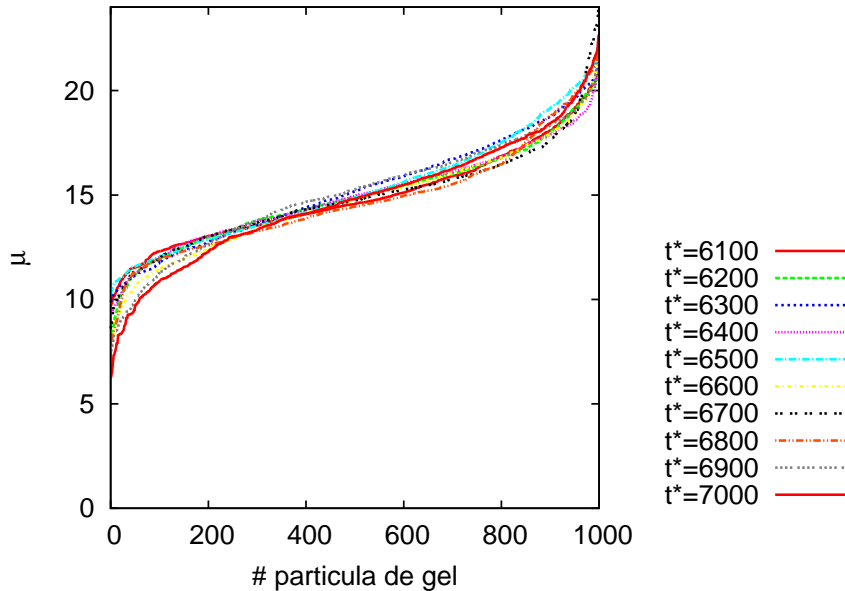


Figura 4.26: Sucesiones para los diferentes instantes de tiempo,  $\epsilon = 1$ ,  $\phi = 0,0194$ ,  $T = 0,045$ .

de menor energía la asociamos al poro de mayor espacio libre. Seleccionada esta posición, el programa desarrollado realiza el siguiente procedimiento: enumera las partículas de gel de acuerdo a la distancia que se encuentran respecto de la partícula de prueba en esta posición. La más cercana será etiquetada como la partícula 1, la más cercana del conjunto restante será el número 2; y así hasta etiquetar las 1000 partículas. En el caso de encontrar dos o más partículas con una misma distancia, las enumeramos siguiendo el orden de etiquetado que se trae sin importar cual se etiqueta primero. Como resultado de este procedimiento podemos construir una sucesión creciente a valores reales, donde a cada etiqueta  $n$  ( $1 \leq n \leq 1000, n \in \mathbb{N}$ ) le corresponde un valor  $\mu \in \mathbb{R}$  que es igual a la distancia de la  $n$ -ésima partícula de gel a la partícula de prueba tomada. Graficando esta sucesión se obtiene lo observado en la Fig. 4.26.

Tomando el promedio sobre las distintas curvas obtenemos lo que muestra la Fig. 4.27. Este tipo de gráfico nos permite dilucidar fielmente el tamaño mínimo que existe en el poro encontrado a través de la partícula de prueba. La región sombreada en esta última figura da cuenta del espacio libre mínimo, tenemos para este caso entonces  $\zeta = 8,19$ . Notar que todo esto solo presenta

dependencia radial, no tenemos información acerca de la distribución angular de las partículas de gel.

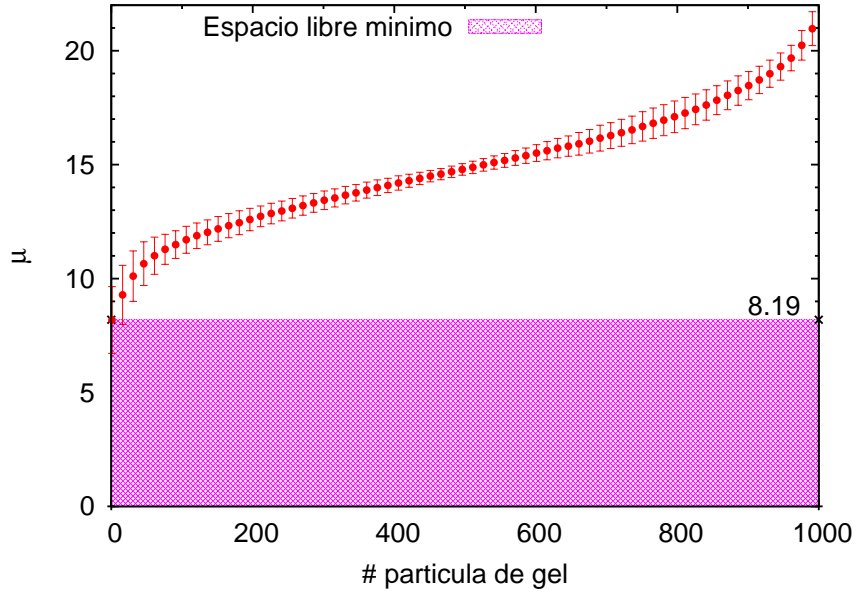


Figura 4.27: Aquí tenemos las sucesiones de la Fig. 4.26 promediada sobre los diez instantes de tiempo,  $\epsilon = 1$ ,  $\phi = 0,0194$ ,  $T = 0,045$ .

Ahora buscamos obtener la variación del tamaño de los agujeros del gel en función de la constante de permitividad relativa  $\epsilon$ . Para esto hacemos el análisis arriba descrito para sistemas con diferente  $\epsilon$ . Para poder comparar estos sistemas definimos la proporción  $\Lambda$  dada por:

$$\Lambda = \frac{T_{sist}}{T_{g-fc}} \quad (4.11)$$

donde  $T_{sist}$  es la temperatura del sistema a un dado  $\epsilon$  mientras que  $T_{g-fc}$  es la temperatura de transición entre los regímenes gel y fluido de cadenas del sistema con el mismo  $\epsilon$ . Se tomó  $\Lambda = 0,03$ ; este valor nos asegura que ante pequeñas variaciones en el valor de la temperatura del sistema, el mismo no cambia de régimen. Se analizaron sistemas con  $\epsilon = 1, 10, 80, 800$  a 10 instantes de tiempos diferentes cada uno.

En la Fig. 4.28 se presentan los resultados obtenidos para sistemas con diferente constante de permitividad relativa  $\epsilon$ . Podemos notar claramente que

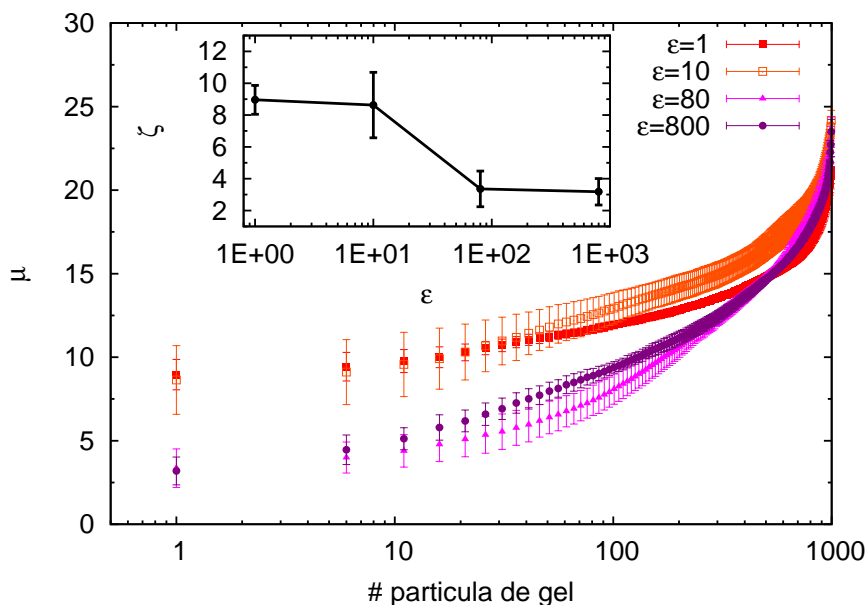


Figura 4.28: Sucesiones para diferentes constante dieléctrica  $\epsilon$ , para  $T = 0,045$  y  $\phi = 0,0194$ . En el inset tenemos el radio  $\zeta$  vs.  $\epsilon$ .

el espacio libre mínimo para cada sistema es diferente. En la Fig 4.29 vemos los resultados para el caso en que miramos  $\zeta$  en función de la temperatura. Podemos notar que ante la variación de ambos parámetros,  $\epsilon$  y  $T$ ,  $\zeta$  responde de manera similar.

Podemos concluir que el espacio libre mínimo es una buena medida de las características de los poros, y que es posible generar cambios apreciables en la estructura del gel mediante la variación de parámetros externos como lo son la temperatura y la constante dieléctrica del solvente. Es decir que este tipo de gel presenta potenciales singularidades para la producción de nuevos materiales con propiedades ajustables, en este caso, porosidad controlada.

## 4.4. Dinámica Lenta

Si nos concentramos en la región del diagrama de fase donde las temperaturas son muy bajas ( $T \approx 0,001$ ), podemos observar que la dinámica del sistema se vuelve no trivial. En la Fig. 4.2 vemos que para temperaturas suficientemente bajas, las curvas de la energía potencial adoptan un compor-

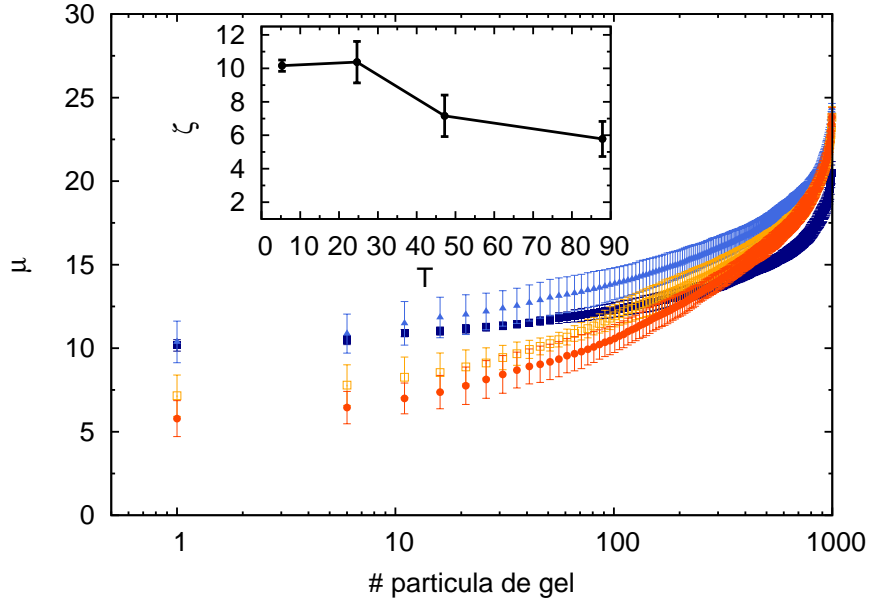


Figura 4.29: Sucesiones para diferentes temperaturas, para  $\epsilon = 80$  y  $\phi = 0,0194$ . En el inset tenemos el radio  $\zeta$  vs.  $T$ .

tamiento irregular. Si bien las curvas decaen como es de esperar, notamos que para temperaturas menores a uno las mismas se cortan de manera no sistemática. Interpretamos ésto como una consecuencia del proceso de gelificación; éste limita el movimiento de las partículas brindando al sistema un comportamiento particular. En la Fig. 4.30 podemos observar la evolución temporal de un gel para tiempos superiores a los fijados anteriormente. Antes determinamos que el sistema alcanza un régimen estacionario cuando su energía se mantiene constante por al menos  $1000\tau_0$  ( $\approx 10000 ps$ ). En este caso doblamos el tiempo de simulación (lo que implica un doble costo computacional) de manera de poder analizar con mayor detalle este régimen estacionario que adquiere el gel. Acá podemos observar que el sistema no ha alcanzado un estado de equilibrio, sino que si se espera el tiempo suficiente se ve que la energía continúa decayendo. Es decir que la formación de clusters afecta la cinética de las partículas, generando que este observable adquiera un tiempo de relajación muy lento. El sistema adquiere una dinámica lenta. Analizando en detalle las trayectorias de las partículas para este caso, llámese tiempos largos, vemos que cada escalón que presenta la energía, zoom de Fig. 4.30, está asociado con la unión de dos clusters, o grupos de partículas,

para dar lugar a una nueva configuración espacial de menor energía. En la Fig. 4.31 tenemos un ejemplo de esto. En la misma podemos observar una secuencia de imágenes tomadas para el sistema descrito arriba, a través de las que visualizaremos estos cambios estructurales que sufre el sistema y que dan lugar a estos pequeños escalones en la energía. En la parte superior de la figura tenemos el diagrama de la energía donde nos hemos concentrado en uno de los escalones. Los diferentes números en el diagrama se corresponden con las figuras indicadas abajo. De 1 a 2 se observan leves cambios debidos a la vibración térmica del sistema. En 3 tenemos el cambio de configuración, dando lugar a la formación de un punto triple. En el punto 4 vemos que el sistema se estabiliza en la nueva configuración; y 5 nos muestra que el sistema continúa evolucionando presentando las típicas vibraciones debidas a la temperatura.

Notemos, en la Fig. 4.30 que bajo el estudio anterior, el sistema alcanza la primer meseta en energía (entre los 50000 y 60000 *ps*), aquí fijamos que el mismo ha alcanzado un régimen estacionario. En 40000 *ps* más la energía varía solamente el 1,3% de lo que cambió en los primeros 60000 *ps*. Esto dice que el efecto que es ínfimo, el cambio de estructura que se produce en el sistema y que se refleja a través de estos escalones en la energía, es despreciable macroscópicamente.

Con todo esto podemos ver claramente que para bajas temperaturas el sistema no ha alcanzado el equilibrio termodinámico, y es dominado por una dinámica lenta.

Otro detalle importante surge a la hora de analizar la dependencia de la configuración final obtenida en función de la condición inicial. En la Fig. 4.32 podemos observar estos resultados. Acá vemos que en el caso de tener como configuración inicial un régimen fluido o fluido de cadenas, energéticamente se obtiene el mismo sistema luego de realizar un quenching a una temperatura final fija, tal que el sistema gelifique. En cambio, si tenemos un gel como condición inicial al cual le disminuimos aún más la temperatura, tal que sea igual a la temperatura final anterior, podemos ver que la configuración alcanzada es distinta energéticamente a la anterior.

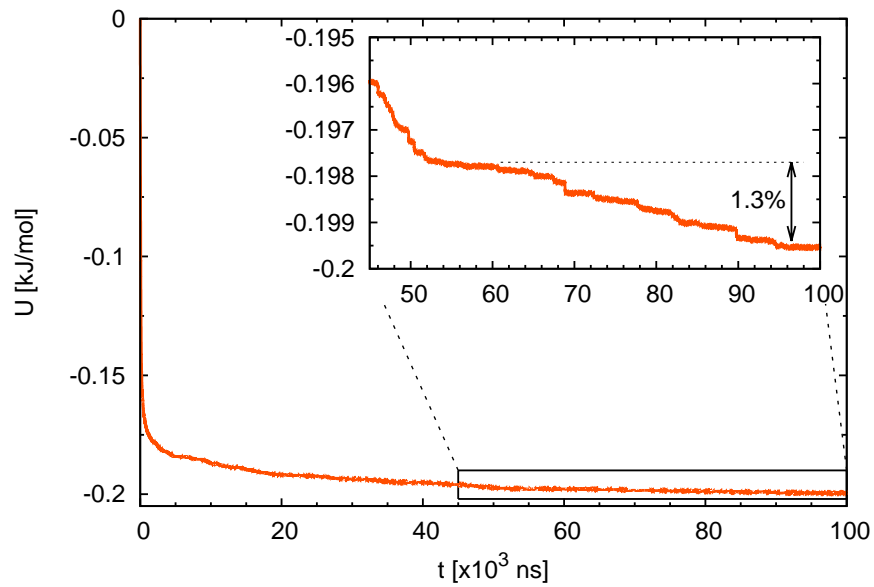


Figura 4.30: Evolución temporal de la energía potencial  $U$  para un sistema a muy baja temperatura,  $T = 0,001$  y  $\phi = 0,0194$  ( $\epsilon = 80$ ). En el inset tenemos un zoom de la evolución temporal.



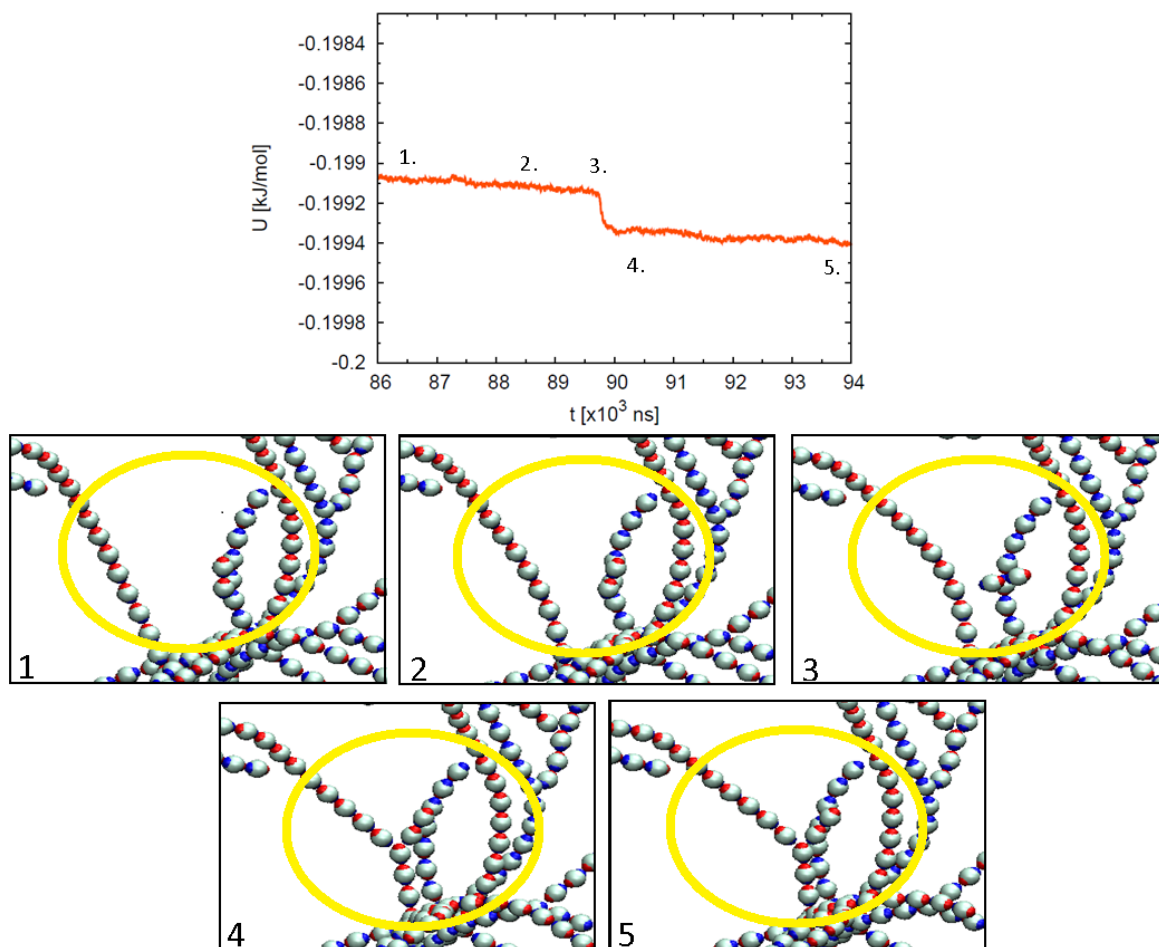


Figura 4.31: En el panel superior tenemos maximizado un escalon de la energía. En el panel inferior tenemos una secuencia de imágenes que se corresponden con los números indicados en el gráfico, y representan el cambio estructural que sufre el sistema en el escalon, destacado con los círculos.

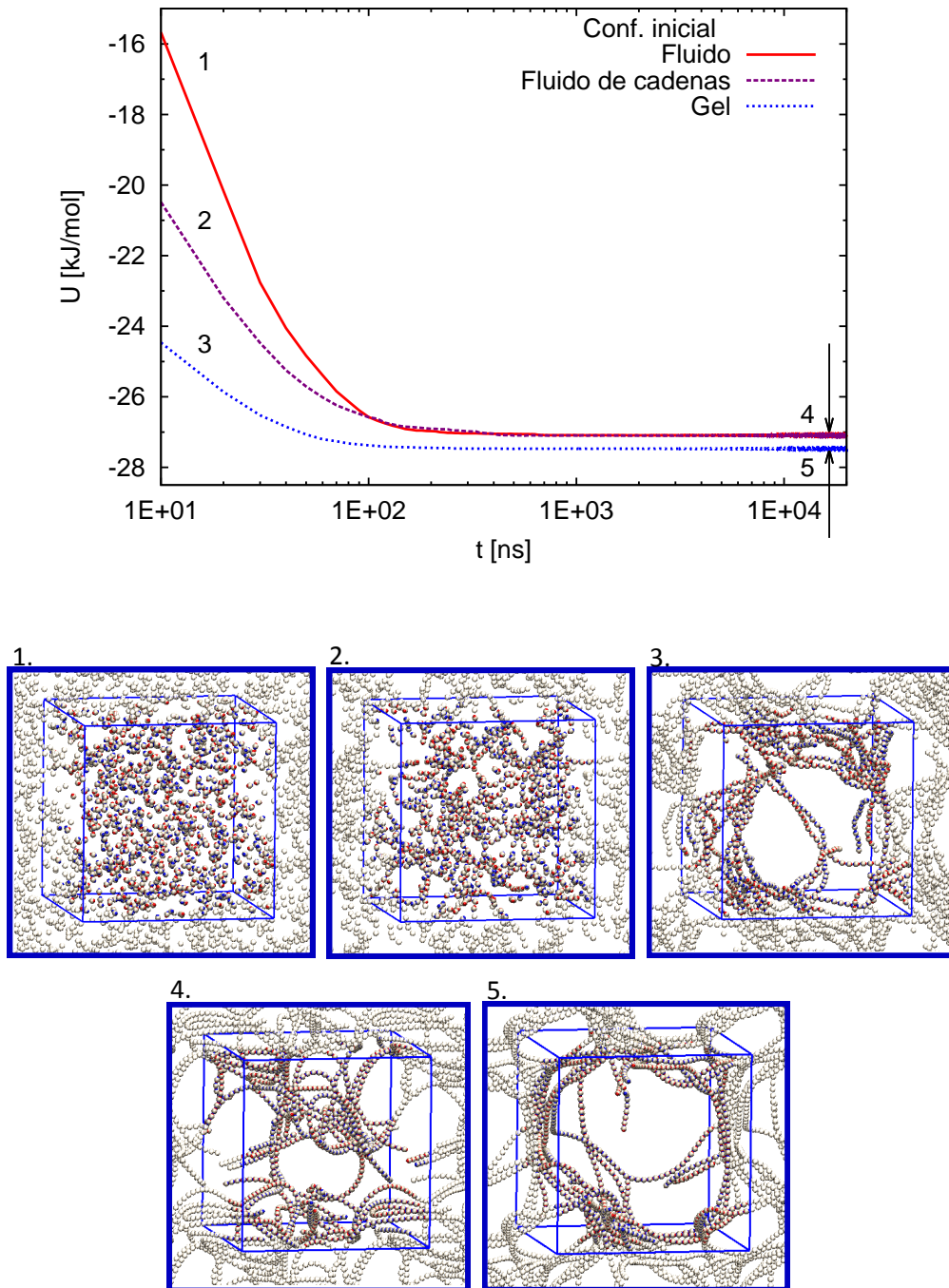


Figura 4.32: En la parte superior tenemos la evolución de la energía potencial para un sistema con  $T = 0,001$ ,  $\phi = 0,0194$  y  $\epsilon = 1$  con diferentes condiciones iniciales. En la parte inferior tenemos imágenes de las configuraciones espaciales: 1-2-3 corresponden a las condiciones iniciales indicadas; y 4-5 corresponden a las configuraciones finales obtenidas.

# Capítulo 5

## Conclusiones y Perspectivas Futuras

Se estudió numéricamente un sistema de coloides dipolares a NVT altamente diluído mediante dinámica estocástica con un nuevo modelo propuesto de potencial continuo. Se encontró que en esta región del diagrama de fase, densidad vs. temperatura, se obtienen tres regímenes: fluido a temperaturas altas, fluido de cadenas a temperaturas intermedias y gel con cadenas a temperaturas bajas. Estos resultados concuerdan con lo que se espera a raíz del análisis de resultados previos para sistemas más concentrados. Se observó que, cualitativamente, el diagrama de fase obtenido concuerda con el expuesto por Goyal *et. al* corroborando la existencia y estabilidad del controvertido régimen fluido de cadenas [10].

Se obtuvieron las curvas de transición entre los diferentes regímenes a través de dos análisis diferentes: uno tipo termodinámico y otro estructural. En el análisis tipo termodinámico se calculó la energía en función de la temperatura para cada fracción de volumen, determinando los puntos pertenecientes a la curva de transición a través de los puntos de inflexión del calor específico aparente, indicados a través de los máximos y mínimos de la susceptibilidad aparente. En lo que respecta al análisis estructural se estudiaron las propiedades de las estructuras formadas en los diferentes regímenes. A partir de esto se establecieron dos parámetros de orden para obtener la curva de transición correspondiente entre cada uno de los regímenes. Para determinar la transición entre fluido de cadenas y gel con cadenas se consideró como parámetro de orden el tamaño del cluster máximo promediado temporalmente,  $\langle m \rangle_t$ . Este exhibe un claro comportamiento que denota la transición, no así el número medio de clusters  $\langle n \rangle_t$  que fue otra cantidad que se analizó para estudiar la transición, pero que se descartó por no presentar indicios bien claros y notorios. En cuanto a la transición entre fluido de cadenas y fluido se consideró que la misma tiene lugar cuando existe una

disminución de correlación espacial entre las partículas, estudiado a partir de la función de distribución radial.

Encontramos que los resultados de ambos métodos exhiben comportamientos semejantes, Fig. 5.1. La línea continua corresponde a los resultados obtenidos mediante el análisis estructural, mientras que la línea punteada al termodinámico. En la transición entre fluido de cadenas y gel con cadenas ambas curvas se encuentran en la misma región y poseen un comportamiento similar. Para estas curvas, en ambos análisis, a medida que aumentamos la fracción de volumen la temperatura de transición es menor. Esto es de esperar ya que al encontrarse más concentrado el sistema, el macrocluster percolante se obtiene con mayor facilidad. Bajo el análisis estructural este comportamiento es más marcado. También podemos ver que mediante el análisis estructural se presenta una leve tendencia a que desaparezca el régimen de fluido de cadenas para fracciones de volumen muy pequeñas, casi nulas. Para el caso de la transición fluido-fluido de cadenas se tiene que las dos curvas obtenidas describen la misma forma, sólo que se encuentran desplazadas en temperatura. Vemos que, estructuralmente, es apreciable una diferencia entre los sistemas asociados a dos puntos cercanos a la curva de transición estructural, tomados uno en cada lado; y no sucede lo mismo para el caso de la curva de transición deducida mediante el análisis tipo termodinámico. Esto muestra que el criterio que tomamos, en base a las derivadas de la energía como función de la temperatura, no denota una delimitación rigurosa entre dos regiones que posean características macroscópicas bien diferenciadas. No así el análisis estructural. Sin embargo, al no tratar con estados termodinámicamente estables, el criterio establecido a partir de las derivadas, sirve simplemente para la determinación de regiones en el diagrama de fase.

Este modelo utilizado para coloides dipolares resulta una buena aproximación para sistemas coloidales dipolares reales como lo son las partículas de Janus. Las partículas de Janus son partículas esféricas que poseen una distribución de carga igual y opuesta en cada uno de sus hemisferios. Notemos que en el límite de alta dilución, estas esferas pueden ser aproximadas por dipolos. Las configuraciones obtenidas para nuestro sistema son comparables con resultados experimentales. En la Fig. 5.2 A y C tenemos imágenes que partículas de Janus que exponen Cayre *et al.* en su trabajo Ref. [29], en las figuras B y D tenemos los resultados de nuestras simulaciones. Mediante una técnica de impresión de microcontacto, Cayre *et al.* logran depositar una distribución de carga superficial sobre partículas de latex. Mediante un microscopio de fluorescencia obtienen las imágenes que exhibimos. En Fig. 5.2 A podemos ver que las partículas se unen siguiendo claramente la distribución de carga superficial, gracias a que solo una de las superficies cargadas resulta fluorescente. En la figura B observamos la analogía con nuestro sistema.

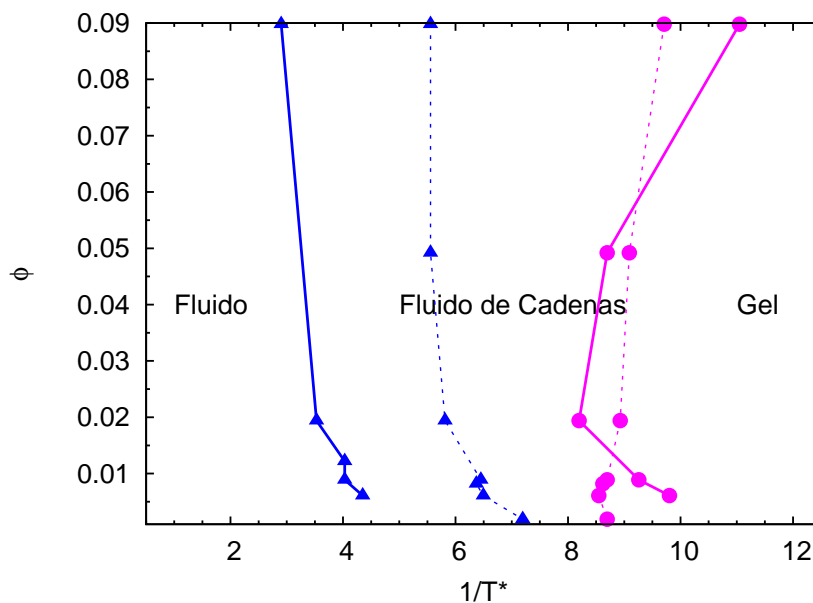


Figura 5.1: Comparación de los resultados para las curvas de transición a partir de un análisis termodinámico (línea punteada) y un análisis estructural (línea continua).

En ambos casos las partículas se ensamblan siguiendo la orientación determinada por las cargas, pudiendo notar las claras limitaciones que presenta nuestro modelo que utiliza un dipolo ideal. La posibilidad de ensamble entre dos partículas es mucho mayor en el caso de tener una distribución de carga superficial, lo podemos notar en la figura. Pero en el caso de una baja concentración de partículas, vemos en la Fig. 5.2 C y D que nuestro modelo reproduce adecuadamente las configuraciones obtenidas por medio de las experiencias.

El hecho de haber utilizado un modelo continuo para el potencial de interacción entre las partículas coloidales, nos brinda una descripción más detallada, en tiempos cortos, de la dinámica de los mismos. Bajo este potencial obtuvimos trayectorias más realistas, lo que nos permitió estudiar con mayor detalle las subestructuras existentes junto al macrocluster en el régimen gel. Se encontró que este macrocluster no está conformado por la totalidad de la partículas, sino que coexisten con él pequeños clusters. Encontramos que estas subestructuras son estables y permanecen aisladas una vez que el sistema ha alcanzado un estado estacionario. Se observó que a me-

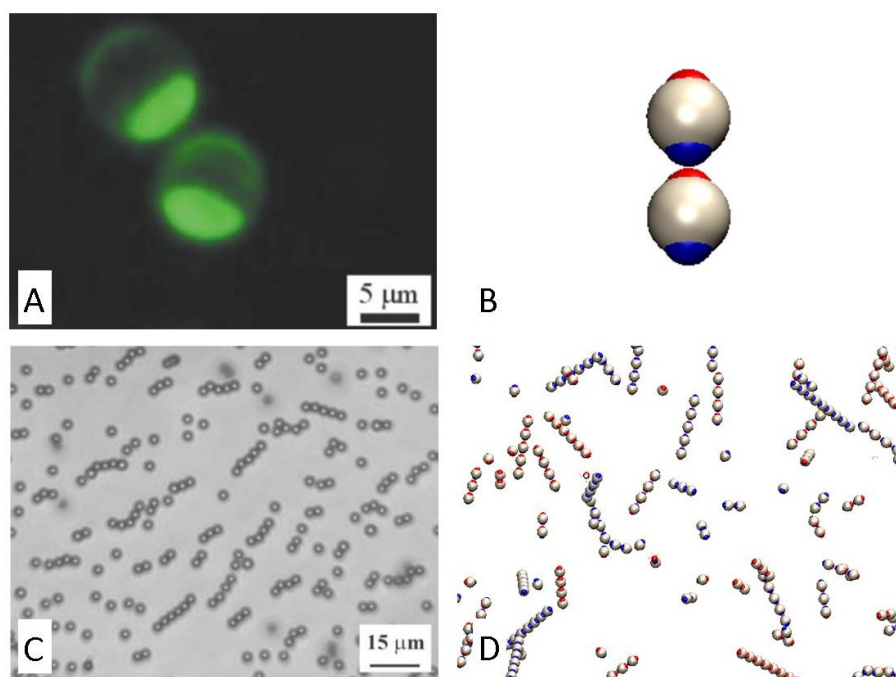


Figura 5.2: En las figuras A y C tenemos imágenes obtenidas mediante microscopio óptico, pertenecientes a la Ref. [29], para partículas de Janus. En A tenemos la unión de dos partículas, las cuales tienen un tratamiento con una película fotoluminiscente que permite identificar la ubicación de los diferentes hemisferios cargados. En C se observa una muestra de partículas de Janus sintetizadas. En las figuras B y D observamos resultados obtenidos para nuestras simulaciones.

didada que la dilución del sistema es mayor, menor fracción de volumen, estas subestructuras se encuentran en mayor cantidad. Lo mismo sucede mientras la temperatura es menor. Vimos que, en muchos casos, estas subestructuras tienen forma de anillos. Se estudió la formación de estos anillos cualitativamente y se encontró que los resultados coinciden con los estudios previos, los anillos son más probables a baja concentración [48]. También se estudió la forma que presentaban las cadenas de los geles, y se encontró que a menor fracción de volumen predominan las cadenas rectas.

Se estudió la porosidad de los geles obtenidos, midiéndose el tamaño del poro en función de las propiedades del solvente, a través de la constante dieléctrica relativa, y de la temperatura del sistema. Determinamos que mientras menor es la temperatura mayor será el tamaño del agujero, y a medida que disminuimos la constante dieléctrica el tamaño del poro también será mayor. Esto último arroja nociones acerca del efecto de los procesos de

secado sobre el gel con cadenas obtenido. Vimos, además, que para constante dieléctrica relativa próxima a la del vacío ( $\epsilon = 1$ ) o a la del aire, se obtiene un macrocluster formado por todas las partículas coloidales del sistema, suprimiéndose las subestructuras que encontramos para el caso en que el solvente era agua. También vimos que a medida que se disminuye el apantallamiento entre los coloides, generado por el solvente, el sistema adopta configuraciones donde los enlaces son más estables dando lugar a la formación de cadenas y arreglos estructurales que brindan mayor rigidez al sistema. Todo esto implica que las propiedades de porosidad y la estabilidad mecánica de este tipo de ensamblajes pueden ser controladas y ajustadas mediante parámetros como la temperatura, o la concentración de sal o pH del solvente; lo que permite diseñar materiales sensitivos al entorno.

La dinámica del sistema no presenta marcadas anomalías según el análisis que hemos realizado para la mayor parte del diagrama de fase. Se estudió con mayor rigurosidad el comportamiento del sistema para muy bajas temperaturas. Se pudo observar que, en esta región del diagrama, las partículas presentan una dinámica lenta. Mirando en detalle la evolución de la energía pudimos notar que, cuando parece que el sistema se ha estabilizado, vemos que existe una lenta relajación a estados de menor energía. Estos cambios de configuración son despreciables macroscópicamente para tiempos de experimento. Se sabe que para potenciales simétricos esféricos con parte atractiva, la gelificación se logra mediante un arresto dinámico, lo que implica largos plateaus en los tiempos de relajación de los observables. En la bibliografía se plantea como objetivo futuro comprender si sucede lo mismo para sistemas coloidales con interacción anisotrópica ¿Cómo se podría medir experimentalmente los efectos de la dinámica lenta?, ¿cómo podemos cuantificar estos efectos y caracterizarlos? y, enfocándonos en las aplicaciones de estos materiales, ¿en qué medida influyen macroscópicamente dichos efectos, según el tiempo característico del proceso del cual forman parte? Estas son algunas interrogantes que nos surgen tras el análisis de los resultados mencionados. Se observó, además, para esta región del diagrama de fase que para diferentes condiciones iniciales el sistema alcanza diferentes estados finales. Esto genera fuertes interrogantes acerca de la ergodicidad del sistema al menos es esta región del diagrama que motivan futuras líneas de trabajo.

En los últimos años se ha desarrollado una amplia variedad de métodos para la síntesis de partículas coloidales [23, 29, 30, 31]. Éstas, debido a su amplia variedad de geometría y la capacidad de ajustar las interacciones, juegan el rol de bloques unidad para la construcción de una gran diversidad de estructuras anisotrópicas. Estos bloques podrían convertirse en los átomos o moléculas de los nuevos materiales desarrollados en el futuro si logran ser ensamblados de manera segura en estructuras útiles [51]. En la

Fig. 5.3, extraída de la Ref. [51], podemos ver algunos ejemplos de partículas anisotrópicas recientemente sintetizadas. Las mismas son expuestas en una escala de tamaño y son clasificadas de acuerdo al tipo de anisotropía según Glotzer *et al.* La variedad de formas, composición y funcionalidades que son

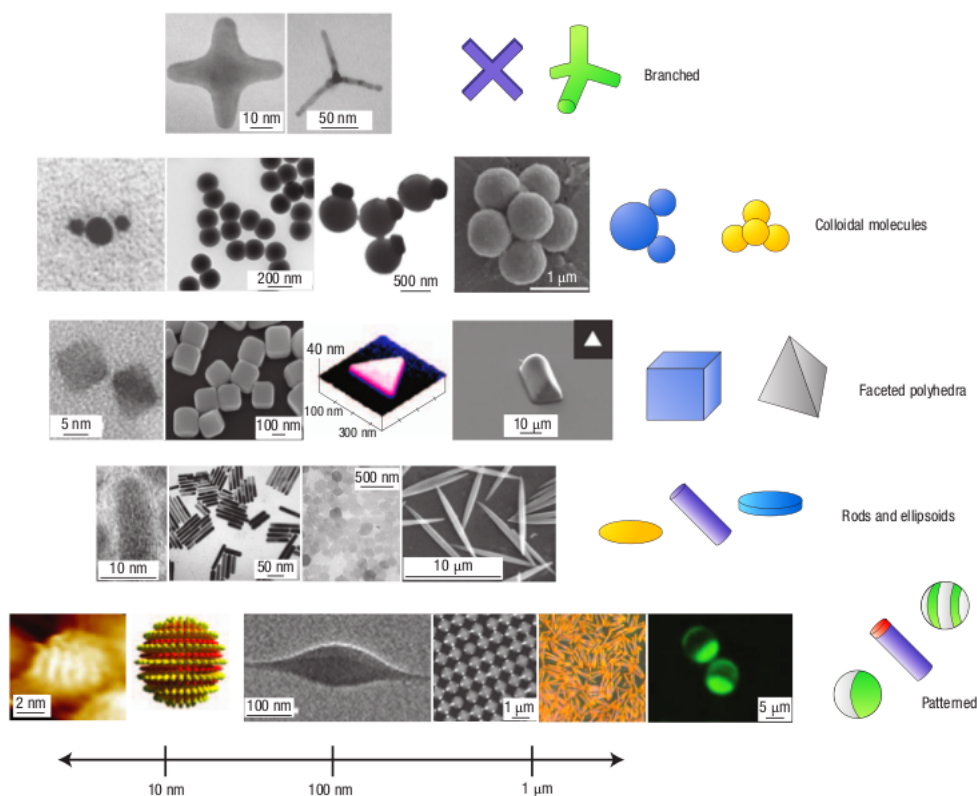


Figura 5.3: Diferentes ejemplos de la variedad partículas anisotrópicas que se han logrado sintetizar, imagen tomada de la Ref. [51].

logrados para estos bloques, genera la posibilidad de obtener nuevos materiales con fases no convencionales y altamente complejas e imprevisibles. A raíz de esto surge la necesidad de desarrollar un marco conceptual unificador en el que se puedan clasificar y describir esta variedad de partículas. Así poder obtener una mejor comprensión de las propiedades y comportamientos, que favorecerían un óptimo desarrollo para nuevos materiales enfocados en necesidades futuras. Debido a que los coloides dipolares son unas de las partículas más simples las cuales presentan interacción anisotrópica, resulta de gran importancia un profundo entendimiento de su comportamiento. Esto establece bases para el estudio de partículas mucho más complejas mediante la extrapolación de los resultados para estas partículas más simples. Algunas de las



preguntas inmediatas a resolver radican en la estabilidad de los regímenes encontrados y una mejor comprensión de la dinámica, sobre todo en el caso de la posibilidad de existencia de estados arrestados generando todo esto motivaciones para el estudio del trabajo siguiente.



# Bibliografía

- [1] [www.eu-softcomp.net](http://www.eu-softcomp.net).
- [2] M. Brust, C. Schaefer, R. Doerr, L. Pan, M. Garcia, P. E. Arratia, and C. Wagner. Rheology of human blood plasma: Viscoelastic versus newtonian behavior. *Phys. Rev. Lett.*, 110:078305, Feb 2013.
- [3] Agnes Noy and Ramin Golestanian. Length scale dependence of dna mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.*, 109:228101, Nov 2012.
- [4] Howon Lee, Jiaping Zhang, Hanqing Jiang, and Nicholas X. Fang. Prescribed pattern transformation in swelling gel tubes by elastic instability. *Phys. Rev. Lett.*, 108:214304, May 2012.
- [5] Rui Liu, Li-Bing Wang, Ren-Liang Huang, Rong-Xin Su, Wei Qi, Yan-Jun Yu, and Zhi-Min He. Self-assembled oligomeric procyanidin-insulin hybrid nanoparticles: a novel strategy for controllable insulin delivery. *Biomater. Sci.*, 1:834–841, 2013.
- [6] Yulin Li, Joao Rodrigues, and Helena Tomas. Injectable and biodegradable hydrogels: gelation, biodegradation and biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.*, 41:2193–2221, 2012.
- [7] Gunjan Verma and P. A. Hassan. Self assembled materials: design strategies and drug delivery perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013.
- [8] Somali Chaterji, II Keun Kwon, and Kinam Park. Smart polymeric gels: Redefining the limits of biomedical devices. *Prog. Polym. Sci.*, 32:1083–1122, 2007.
- [9] Richard P. Sear. Low-density fluid phase of dipolar hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2310–2313, Mar 1996.
- [10] Amit Goyal, Carol K. Hall, and Orlin D. Velev. Phase diagram for stimulus-responsive materials containing dipolar colloidal particles. *Physical Review E*, 77(3):031401, March 2008.

- [11] P.C. Brandt, A.V. Ivlev, and G.E. Morfill. String-fluid transition in systems with aligned anisotropic interactions. *J. Chem. Phys.*, 132:234709, 2010.
- [12] Matthew C. Hagy and Rigoberto Hernandez. Dynamical simulation of dipolar janus colloids: Equilibrium structure and thermodynamics. *J. Chem. Phys.*, 137:044505, 2012.
- [13] *Glasses and Grains*, chapter Colloidal Glasses. Springer, 2009.
- [14] Michael J. Solomon. Directions for targeted self-assembly of anisotropic colloids from statistical thermodynamics. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16:158–167, 2011.
- [15] *Principles of condensed matter physics*. Chaikin P. M. and Lubensky L. C., Cambridge university Press, 1995.
- [16] *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Barrat Jean-Louis and Hansen Jean-Pierre, Cambridge university Press, 2003.
- [17] Paul Langevin. Sur la théorie du mouvement brownien. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 146:530–533, 1908.
- [18] *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. van Kampen N.G., Elsevier.
- [19] Ming Chen Wang and G. E. Uhlenbeck. On the theory of the brownian motion ii. *Rev. Mod. Phys.*, 17:323, 1945.
- [20] C. A. Angell, D. R. MacFarlane, and M. Oguni. The kauzmann paradox, metastable liquids, and ideal glasses. *Ann. NY Acad. Sci*, 484:241–247, 1986.
- [21] P. N. Pusey and W. van Megen. Observation of a glass transition in suspensions of spherical colloidal particles. *Phys. Rev. Lett.*, 59:2083–2086, Nov 1987.
- [22] Anand Yethiraj and Alfons van Blaaderen. A colloidal model system with an interaction tunable from hard spheres to soft and dipolar. *Nature*, 421:513, 2003.
- [23] Stefano Sacanna and David J. Pine. Shape-anisotropic colloids: Building blocks for complex assemblies. *Current Opinion In Colloid & Interface Science*, 16(2):96–105, April 2011.

- [24] Emanuela Bianchi, Julio Largo, Piero Tartaglia, Emanuela Zaccarelli, and Francesco Sciortino. Phase diagram of patchy colloids: Towards empty liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 97:168301, Oct 2006.
- [25] Barbara Ruzicka, Emanuela Zaccarelli, Laura Zulian, Roberta Angelini, Michael Sztucki, Abdellatif Moussaïd, Theyencheri Narayanan, and Francesco Sciortino. Observation of empty liquids and equilibrium gels in a colloidal clay. *Nature Mater.*, 10:56–60, 2011.
- [26] Heiko Schmidle, Carol K. Hall, Orlin D. Velev, and Sabine H. L. Klapp. Phase diagram of two-dimensional systems of dipole-like colloids. *Soft Matter*, 8(5):1521–1531, 2012.
- [27] Amit Goyal, Carol K. Hall, and Orlin D. Velev. Self-assembly in binary mixtures of dipolar colloids: Molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 133(6):064511, August 2010.
- [28] Heiko Schmidle and Sabine H. L. Klapp. Phase transitions of two-dimensional dipolar fluids in external fields. *Journal of Chemical Physics*, 134(11):114903, March 2011.
- [29] O. Cayre, V. N. Paunov, and O. D. Velev. Fabrication of asymmetrically coated colloid particles by microcontact printing techniques. *Journal of Materials Chemistry*, 13(10):2445–2450, 2003.
- [30] Erik C. Nelson and Paul V. Braun. Enhancing colloids through the surface. *Science*, 318(5852):924–925, November 2007.
- [31] P. C. Brandt, A. V. Ivlev, and G. E. Morfill. String-fluid transition in systems with aligned anisotropic interactions. *Journal of Chemical Physics*, 132(23):234709, June 2010.
- [32] *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Callen Herbert, New York : Wiley J., 1985.
- [33] Emanuela Zaccarelli. Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 19(32):323101, August 2007.
- [34] *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Pierre- Gilles de Gennes, Cornell university Press, 1979.
- [35] Luca Cipelletti and Eric R. Weeks. Glassy dynamics and dynamical heterogeneity in colloids. In *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*.

- [36] Jyoti L. Gurav, In-Keun Jung, Hyung-Ho Park, Eul Son Kang, and Digambar Y. Nadargi. Silica aerogel: Synthesis and applications. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 2010.
- [37] Veronica I. Marconi, Pablo Serra, and Marcelo A. Carignano. Kinetics of string-gel formation in a system of dipolar colloidal particles. *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 369(1935):351–358, January 2011.
- [38] Berk Hess, Carsten Kutzner, David van der Spoel, and Erik Lindahl. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(3):435–447, March 2008.
- [39] D Van der Spoel, E Lindahl, B Hess, G Groenhof, AE Mark, and HJC Berendsen. Gromacs: Fast, flexible, and free. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16):1701–1718, December 2005.
- [40] Giovanni Bussi, Davide Donadio, and Michele Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.*, 126:014101, Jan 2007.
- [41] *Understanding Molecular Simulation*. Frenkel Daan and Smit Berend, Academic Press, 2002.
- [42] *Computer Simulation of Liquids*. M. P. Allen and D. J. Tildesley, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [43] *Gromacs User Manual*. Version 4.0, 2006.
- [44] *The Physics of Colloidal Soft Matter*. Gerhard Nägele, AMAS Lecture Notes, 2004.
- [45] *Model of disorder*. J. M. Ziman, Cambridge U. Press, 1979.
- [46] Andrea Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports*, 476:51–124, 2009.
- [47] G. S. Rushbrooke, G. Høye Stell, and J. S. Theory of polar liquids, dipolar hard spheres. *Mol. Phys.*, 26.
- [48] Richard P. Sear and George Jackson. Thermodynamics perturbation theory for association into chains and rings. *Phys. Rev. E*, 50:386, 1994.

- [49] *Statistical Mechanics: Algorithms and Computations*. Werner Krauth, Oxford Master Series in Statistical, Computational, and Theoretical Physics.
- [50] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, and Augusta H. Teller. Equation of state calculations by fast computing machine. *J. Chem. Phys.*, 21(6):1087, 1953.
- [51] Sharon C. Glotzer and Michael J. Solomon. Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures. *Nature Mater.*, 6:557–562, 2007.