



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FORMACIÓN DE PATRONES EN
SISTEMAS COLOIDALES
BIDIMENSIONALES CON
INTERACCIONES DE CORTO ALCANCE.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

JESÚS ERASMO BATA QUINTERO



TUTOR
DR. CARLOS IGNACIO MENDOZA RUIZ

2009

Hoja de Datos del Jurado

<p>1. Datos del alumno Apellido paterno Apellido materno Nombre(s) Teléfono Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Carrera Número de cuenta</p>	<p>1. Datos del alumno Batta Quintero Jesús Erasmo 57 00 32 69 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 404002943</p>
<p>2. Datos del tutor Grado Nombre(s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>2. Datos del tutor Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz</p>
<p>3. Datos del sinodal 1 Grado Nombre(s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>3. Datos del sinodal 1 Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa</p>
<p>4. Datos del sinodal 2 Grado Nombre(s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>4. Datos del sinodal 2 Dr. Denis Boyer</p>
<p>5. Datos del sinodal 3 Grado Nombre(s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>5. Datos del sinodal 3 Dr. Guillermo Ramírez Santiago</p>
<p>6. Datos del sinodal 4 Grado Nombre(s) Apellido paterno Apellido materno</p>	<p>6. Datos del sinodal 4 Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes</p>
<p>7. Datos del trabajo escrito. Título Número de páginas Año</p>	<p>7. Datos del trabajo escrito. Formación de patrones en sistemas coloidales con interacciones de corto alcance 56 pp. 2009</p>

*A Clara y José de Jesús. A la
familia Hernández González.
Dedicado a quién lo lea.*

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a Carlos I. Mendoza por su imprescindible ayuda en el desarrollo de este trabajo. Su orientación precisa de las acciones y discusiones que a éste conciernen es su fundamento.

A Guillermo Ramírez Santiago y Héctor Domínguez Castro por sus atinados consejos acerca de la simulación computacional. A Víctor Gomez por su apoyo técnico en el procesamiento de los datos.

Por último, agradezco el apoyo económico para la realización de esta tesis del Instituto de Investigaciones en Materiales y al proyecto DGAPA-PAPIIT IN-107607.

Jesús Erasmo Batta Quintero México D.F., febrero de 2009.

Índice general

1. Marco Teórico	1
1.1. Soluciones de partículas coloidales	1
1.2. Interacciones y estabilidad	4
1.3. Técnicas de simulación	7
1.3.1. Construcción de modelos y selección de métodos de simulación	7
1.3.2. Método de Monte Carlo	8
2. Antecedentes	13
3. Modelo y metodología	21
3.1. Sistema Homogéneo	24
3.2. Sistema Binario	27
3.2.1. Dependencia de los patrones como función del radio de la corona blanda y la densidad	32
3.2.2. Influencia de la temperatura en la formación de estruc- turas	40
3.2.3. Efecto de la concentración relativa de cada tipo de partícula.	48
4. Conclusiones	51

Resumen

En esta tesis se estudió la formación de patrones en una solución binaria de partículas coloidales cuyas interacciones son regidas por un potencial de esfera dura rodeado de una corona finita. La corona consiste de un hombro de potencial repulsivo si las partículas son del mismo tipo y de un pozo atractivo cuando son de distinto tipo.

Para este fin fueron empleadas simulaciones de Monte Carlo en un ensamble canónico con número de partículas y volumen constantes, mientras que la temperatura era reducida en intervalos regulares llevando a cabo en cada temperatura un ciclo de equilibrio.

Se manipuló la densidad, el radio de corte de la corona del potencial y la temperatura a la cual se iniciaba el proceso encontrando una amplia gama de estructuras donde ciertos aspectos de los patrones son recurrentes.

Dos estrategias para reducir la energía del sistema aparecen como las más comunes: la formación de franjas formadas de un mismo tipo de partículas y agregados de partículas del mismo tipo.

Introducción

Uno de los retos actuales de la ciencia de materiales es la implementación de técnicas eficientes para la formación de estructuras específicas en una escala nano y micrométrica. Bajo esta perspectiva, es de particular interés el estudio las fases cristalinas que se pueden obtener de una solución de partículas coloidales. Estos sistemas pueden ser empleados en el desarrollo de nanomateriales autoensamblados, cristales fotónicos, membranas de polímeros macroporosos, aplicaciones bioquímicas, etc.

Agregados cristalinos compuestos por uno o más tipos de metales y/ó semiconductores con dimensiones nanométricas son de gran importancia en el desarrollo de aplicaciones en optoelectrónica, almacenamiento de datos en alta densidad, catálisis, etc. Los coloides también nos sirven para modelar sistemas atómicos o moleculares, ya que exhiben el mismo comportamiento de fases, pero con la ventaja de que son más sencillos de manipular y observar.

En este contexto es imperativo entender el comportamiento de fases de estos sistemas. Experimentalmente podemos estudiar esto buscando, en tiempo real, la información microscópica completa del mismo. Sin embargo este método resulta complicado y costoso. Podemos también proceder de manera inversa, identificando el potencial óptimo para poder producir las estructuras.

Predecir por medio de técnicas computacionales estas estructuras constituye un gran reto, no sólo por el gran número de parámetros del sistema y las posibles estructuras resultantes, sino también por la variedad de interacciones atractivas y repulsivas, la entropía y los efectos de empaquetamiento.

En esta tesis nos centraremos en el caso de sistemas coloidales binarios cuyas interacciones dependen de la naturaleza de las partículas.

Nos interesa en particular la formación de estructuras en dos dimensiones por los alcances que tiene este modelo. A través de distintos experimentos y simulaciones basadas en él se ha reconocido la cristalización lateral bidimensional (en sistemas tridimensionales) para estados de alta densidad [1] e incluso se ha emulado a partículas confinadas entre dos placas [2].

Los sistemas coloidales binarios con interacciones opuestas han sido estudiados desde muchas perspectivas. Encontramos trabajos que emplean partículas cargadas que actúan un potencial Colombiano apantallado, generando diagramas de fase con la razón de cargas contra la constante de apantallamiento [3, 4] donde se corroboran experimentos y simulaciones. También ha sido estudiada numéricamente la tasa de nucleación, la energía libre de

las fases [5], la separación estable de fases específicas, mediante simulaciones de Monte Carlo [6] y experimentalmente [7], además de las condiciones que favorecen redes específicas ó floculación [8]. En dos dimensiones se ha estudiado sistemas con interacciones puramente repulsivas con diversos potenciales [9, 10]. El modelo consiste en una mezcla binaria de esferas duras de igual tamaño suspendidas en un solvente continuo y uniforme de manera que generen potenciales atractivos o repulsivos dependiendo si se trata de partículas semejantes o no.

Las posibilidades para describir las interacciones entre partículas son amplias. Las interacciones de corto alcance son una aproximación adecuada de muchos potenciales inversamente proporcionales a alguna potencia con exponente grande de la distancia entre partículas y también la descripción exacta de sistemas con algún estilo de receptores que permitan unir o repeler moléculas.

En el primer capítulo se presenta la teoría de las soluciones coloidales. Analizamos también las estructuras que se generan en el equilibrio de la solución variando los parámetros de control. Complementamos esta introducción teórica repasando la forma en que se simulan suspensiones coloidales, profundizando en el método de Monte Carlo.

En el segundo capítulo hacemos una revisión de los experimentos y simulaciones que se han realizado con sistemas coloidales binarios, para dos y tres dimensiones y que son relevantes para nuestro problema de estudio.

En el tercer explicamos el modelo restringido primitivo como el origen de nuestro modelo así como el potencial escalonado o de pozo (dependiendo del tipo de las partículas), parecido al potencial de esferas duras con corona suave empleado en otros trabajos [11, 12], con la variante de que la corona suave puede ser negativa (e.i. se convierte en pozo) dependiendo si las partículas son de tipo contrario.

Los resultados de la simulación se exhiben en el cuarto capítulo. Cada una de las peculiaridades de los procesos de simulación son reseñadas y discutidas.

Finalmente el quinto capítulo presenta las conclusiones de este trabajo así como un panorama de las posibilidades de investigación teórica, computacional y experimental que surgen a partir de este estudio.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Soluciones de partículas coloidales

El término coloide fue utilizado por primera vez por Thomas Graham en 1860 en estudios acerca de ósmosis y difusión. Proviene de la raíz griega *kolas*, la cual se traduce literalmente como pegamento, manifestando una de las propiedades de estos sistemas, que es su tendencia a coagularse (es decir pegarse y crear conjuntos de moléculas).

Actualmente se considera un sistema coloidal a aquel que consta de dos fases y una de estas fases forma un continuo donde la otra fase se halla dispersa[13]. De esta última fase al menos una de sus dimensiones espaciales está entre los $10nm$ hasta los $1000nm$ (dimensiones mucho mayores a las atómicas, propias de partículas de soluto en una solución real), por lo que los efectos de superficie se vuelven relevantes y compiten con los efectos de bulto, llegando en muchos casos a superarlos. Esta fase es propiamente el coloide.

Los sistemas coloidales suelen clasificarse según la forma en que interactúan las dos fases como liofóbicos ó liofílicos. Un coloide liofílico tiende a vincularse con la fase continua mientras que el liofóbico permanece inerte a ésta. Una suspensión liofílica es termodinámicamente estable, pero en el caso liofóbico existe una tendencia de ambas fases a formar fases continuas que disminuyan la superficie de las mismas.

Sin embargo un sistema como éste puede permanecer estable por al menos dos caminos. El primero de ellos es dotando de carga del mismo signo a las partículas, generando una repulsión entre las mismas y, por otro la-

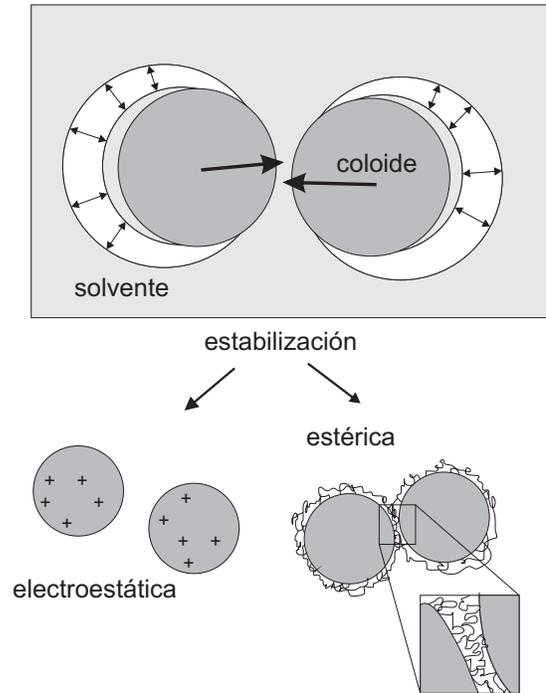


Figura 1.1: Las partículas coloidales liofóbicas tienden a pegarse disminuyendo su superficie. La estabilización de la solución coloidal se puede llevar a cabo introduciendo carga del mismo signo a las partículas o rodendolas de algún elemento, como por ejemplo un polímero.

do, rodeando la superficie del coloide con una capa de algún material adsorbente que evite que las partículas coloidales se toquen entre sí (figura 1.1). Estos métodos se conocen como estabilización electroestática y estérica, respectivamente[13].

En los sistemas coloidales se tiene un importante grado de control respecto al tamaño de las partículas. Se pueden crear sistemas con alto nivel de simetría que puedan ser caracterizados como esferas o discos así como partículas con asimetrías en alguna de sus dimensiones.

Los sistemas coloidales tienden a formar estructuras cristalinas como estados de equilibrio¹, dependiendo de la concentración de partículas coloidales

¹Los sistemas de equilibrio son aquellos cuyas propiedades dependen de factores in-

(sistemas liotrópicos) o de la temperatura (termotrópicos). Se puede obtener en muchos casos agregación y floculación dependiendo de las interacciones.

Es posible encontrar los estados de equilibrio mediante los potenciales termodinámicos del sistema que, según las constricciones del mismo, adquirirán características extremales precisamente en los estados de equilibrio.

La energía del sistema con respecto a un estado base es conocida como la energía interna del sistema (U), constituyendo el primero de los potenciales termodinámicos referidos. Su interpretación física es inmediata.

Otro potencial primordial es la entropía. Es interpretada estadísticamente por Boltzmann como una medida del número de estados accesibles del sistema, cobrando sentido como propiedad intrínseca de un sistema

$$S = k_B \log \Omega, \quad (1.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y Ω el es número de estados accesibles del sistema. Ω es una función de la energía del sistema.

Construimos a partir de estos potenciales y mediante transformadas de Legendre aquellos potenciales que se adecúen a las características del sistema.

Un sistema coloidal tiene de manera natural una gran cantidad de parámetros, y por ende, una gran cantidad de microestados que quedarán registrados en Ω . Asumimos que los microestados de cada punto con la misma energía tienen la misma probabilidad de presentarse.

Poniendo nuestro sistema en contacto con un reservorio podemos expresar la probabilidad de que nuestro sistema se encuentre en el j -ésimo estado como

$$f_j = \frac{\Omega_{res}(E_{tot} - E_j)}{\Omega_{tot}(E_{tot})}, \quad (1.2)$$

donde Ω_{res} corresponde al número de microestados accesibles para el reservorio y Ω_{tot} al del reservorio más el sistema.

Esta probabilidad está normalizada y corresponde a la función de partición de nuestro sistema. En virtud de lo anterior nuestro sistema tendrá una función de partición complicada cuya solución exacta será sumamente compleja.

Es por ello que cobra gran relevancia la solución numérica de su distribución en el equilibrio y de los procesos de termalización de nuestros sistemas.

trínsecos y no de los estados anteriores ni del tiempo. Existe una tendencia natural de los estados termodinámicos a evolucionar hasta algún estado de equilibrio [14].

1.2. Interacciones y estabilidad

Un sistema de partículas coloidales tiene como peculiaridad la gran cantidad de área que la fase disuelta tiene. Esta genera efectos de superficie, que se originan de la forma en que actúan en la frontera ambas fases. La forma en que se comportan las partículas durante su evolución al equilibrio es producto de las interacciones que se generan entre coloides así como de las fuerzas que el medio y los campos externos ejercen.

Son tres las fuerzas que encontramos en el caso de partículas finas en solución: La gravedad (dependiendo de la densidad), la fuerza de arrastre por viscosidad (en movimiento) y el movimiento Browniano. [15].

Cada partícula coloidal está sometida a una interacción constante debida a las colisiones con las partículas del solvente. Esto da como resultado el movimiento Browniano, consistente en un desplazamiento aleatorio de tal forma que el valor medio del cuadrado de este desplazamiento depende del número de pasos transcurridos, es decir, del tiempo [13].

Las interacciones que manifiestan los coloides son dependientes de la distancia entre cada partícula. La forma en que describimos estas interacciones a distancia delimitarán nuestro modelo, por lo que la expresión funcional de éstas debe dejar implícita la impenetrabilidad de las partículas y el efecto de las partículas en el solvente. A partir de los potenciales efectivos entre cada partícula encontramos la energía potencial del sistema por simple adición, bajo la premisa de que tales potenciales efectivos toman en cuenta los efectos de varios cuerpos,

$$U = \sum_{i < j}^N u(r_{ij}); \quad r_{ij} \equiv |r_i - r_j|. \quad (1.3)$$

Si los componentes de nuestro sistema tienen carga, los efectos que se generan son primordialmente electrostáticos. Las partículas coloidales cargadas interactúan por pares según su carga mediante el potencial Coulombiano.

También el movimiento de partículas globalmente neutras genera dipolos fluctuantes que generan interacciones de van der Waals que dependen de la orientación de estos dipolos. La magnitud de tal fuerza es proporcional r^{-3} pero para tomar en cuenta el retardo por la propagación de la interacción de una partícula a la otra (suponemos que un dipolo es generado en principio por la acción de otro dipolo) es sustituida por r^{-6} [16].

Para dos partículas aisladas, la fuerza de van der Waals resulta ser muy débil en comparación con otros potenciales de origen electrostático. Sin embargo, para cuerpos más grandes es muy fuerte en la misma comparación [13].

Al estar los coloides suspendidos en un solvente (por ejemplo agua), encontramos con frecuencia iones que "apantallan" las interacciones coulombianas de las partículas, es decir, disminuyen la interacción entre los cuerpos. Si se tiene una superficie cargada en un medio con iones disueltos, se formará una delgada capa de iones sobre la primera superficie la cual está ligada firmemente y es conocida como capa de Stern. Esta película continúa como una concentración difusa que es donde el número de iones se expresa como función de la carga de los iones y su distancia a la superficie

$$n(z, r) = n_0 \exp\left(-\frac{zeV(r)}{k_B T}\right), \quad (1.4)$$

donde $n(z, r)$ es la concentración de iones con carga z a una distancia r de la superficie del coloide, $n_0 = n(z, 0)$ y $V(r)$ es el potencial electrostático. $V(r)$ es determinada por la ecuación de Poisson para la densidad, en el caso simple en que esta densidad es $\rho = ze$ (ecuación de Poisson-Boltzmann).

$$V(r) = V_0 \exp(-\kappa r); \kappa = \left(\frac{2e^2 n_0 z^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.5)$$

La expresión 1.5 es conocida como la aproximación de Debye-Hückel y κ^{-1} como la longitud de apantallamiento de Debye, la cual es inversamente proporcional a la concentración de iones en el solvente. Este potencial es también conocido como potencial de Yukawa.

Otro tipo de efectos del medio pueden ser los de depleción o agotamiento. Más atractivas que repulsivas, estas interacciones se generan cuando en la solución existen partículas cuyas dimensiones se encuentran entre el tamaño de los coloides y las partículas del solvente. La concentración de estas partículas crea una presión osmótica entre dos coloides cuando existe un volumen entre estos ausente de partículas medianas (figura 1.2).

Comunmente la condensación de los sistemas se explica con la presencia de alguna interacción atractiva[17]. Usualmente al tener interacciones atractivas la magnitud de u_{ij} es mucho mayor a $k_B T$, por lo que cuando dos partículas se tocan, quedan pegadas irreversiblemente. Las partículas se pegan y tratan de encontrar su configuración de equilibrio moviéndose en

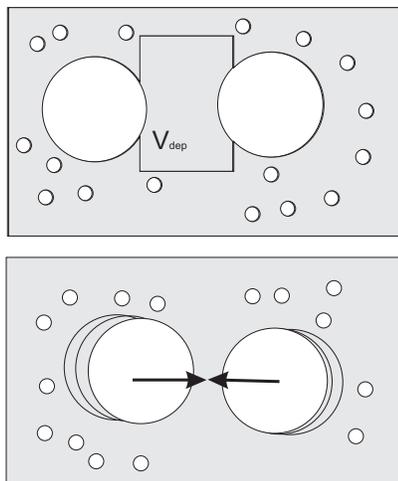


Figura 1.2: Las partículas medianas que se encuentran en la solución generan un volumen vacío de ellas V_{dep} el cual genera una fuerza atractiva entre las partículas coloidales F_{dep} que va como $-\frac{N}{V} k_B T V_{dep}$, donde N, V, T son características del sistema coloidal y k_B es la constante de Boltzmann.

conjunto y acumulándose en una posición de menor energía, antes de que se agregue una nueva. Dependiendo si la interacción atractiva es fuerte ó no, el agregado tendrá estructura fractal o se convertirá en un gran cúmulo de partículas [13].

Una región atractiva dentro de un potencial favorece la alineación de partículas, sobre todo a altas densidades.

En el caso de las fuerzas repulsivas es común que el rango efectivo de repulsión sea mayor al rango de los tamaños moleculares, pero menor al radio de la partícula. Uno de los comportamientos peculiares de sistemas coloidales como éstos es que llegan a formar estructuras cristalinas en el equilibrio. La razón de que esa estructura pueda corresponder al estado de equilibrio es que encontramos fuerzas de origen puramente entrópico.

Cuando los potenciales repulsivos son de corto alcance, es decir, que después de cierta distancia la interacción entre partículas es nula, estos potenciales tienen la virtud de dar lugar a formación de patrones de acuerdo a la competencia entre las longitudes características del potencial. Estas pueden ser, por ejemplo, el radio de la partícula impenetrable y el de algún potencial suave que lo rodee.

En general el estudio de los potenciales efectivos, con cualquiera de estos componentes es de suma importancia para el estudio de la materia blanda. La elección de uno en particular dependerá del ensamble con el que representemos el sistema.

Para un ensamble canónico, es decir, donde permanecen constantes el número de partículas, el volumen y la temperatura, el potencial que se emplea es la energía libre de Helmholtz. Un sistema donde coexistan interacciones repulsivas y atractivas mostrará un comportamiento intermedio (agregación, cristalización ó ambas) siempre respetando el hecho de que la energía libre del sistema sea mínima y que la entropía sea máxima para el sistema aislado.

Si expresamos las variables de nuestro sistema en unidades reducidas con respecto a los valores de las mismas en los puntos críticos² podemos generalizar nuestros valores a una gran cantidad de sustancias[17]. En algunos casos el comportamiento de fases de los sistemas coloidales puede ser considerado análogo al que ocurre en sistemas moleculares o atómicos.

1.3. Técnicas de simulación

Cuando nos encontramos ante un problema de más de dos cuerpos, determinar el movimiento de nuestro sistema vía las leyes del movimiento newtoniano se convierte esencialmente en un problema insoluble. Ante este panorama, la información de sistemas de muchas partículas no puede ser obtenida de otra manera que no sea mediante aproximaciones en las interacciones de las partículas.

Estos cálculos se comparan directamente con los resultados experimentales, constituyéndose en el producto final de un potencial teórico, y también en una prueba de la validez del mismo. Esta es la motivación principal para realizar las simulaciones de sistemas coloidales.

1.3.1. Construcción de modelos y selección de métodos de simulación

La mayoría de los sistemas físicos son extremadamente complejos. Los experimentos en muchos casos nos arrojarán resultados que son muy sensibles a cambios en los parámetros. Es aquí cuando cobran importancia los

²Entendemos como puntos críticos los puntos de nuestro sistema donde encontramos más de una configuración estable.

modelos. Un modelo es una simplificación de algún objeto real que preserva las cualidades esenciales del objeto.

Ante sistemas físicos complejos trataremos de que el modelo describa lo mejor posible al sistema, o al menos la parte del sistema que es primordial en nuestro estudio. En ocasiones sólo es conocido el comportamiento macroscópico del sistema.

Una vez constituido el modelo con el cual estudiaremos el sistema debemos analizar su capacidad de predicción. Para ello contamos con muchas alternativas para realizar una simulación computacional.

Un método que es común cuando tenemos pocas partículas es usar aproximaciones de su ecuación de movimiento y tomar en cuenta las interacciones con todas las partículas. Conocemos este método como Dinámica Molecular (DM).

Sin embargo son muchas las operaciones que se deben realizar antes de tener un estado semejante al de equilibrio. La eficiencia computacional de este método se puede incrementar de muchas maneras, como podría ser truncar la interacción o representando un gran número de partículas con una sola "superpartícula" (*PIC: Particle In Cell*)[18], por citar una de muchas posibilidades.

1.3.2. Método de Monte Carlo

Las funciones de partición de los sistemas de partículas son integrables en casos excepcionales y por lo regular se hace uso de aproximaciones numéricas.

Una de estas aproximaciones es el tomar el valor de la función para un punto dentro de una red discreta en las que dividimos el dominio que se conoce como cuadratura numérica (procedimiento base de muchos de los algoritmos de DM). Tales cuadraturas funcionan bien para funciones suaves en longitudes comparables con las distancias de la malla. Sin embargo la mayoría de los potenciales intermoleculares tienen un factor de Boltzmann que cambia rápidamente con sus coordenadas, por lo cual el uso de las cuadraturas numéricas dejan de ser una buena aproximación.

El método de Monte Carlo (MC) resuelve esta dificultad de una manera ingeniosa. MC consiste en hacer la elección de aquellos puntos en donde el factor de Boltzmann no es despreciable y obtener promedios de estos puntos [18].

Supongamos que tenemos una función entre 0 y 1 que deseamos integrar (La elección de estos límites es arbitraria si se normaliza la función). Para

poder implementar este método empleamos una densidad de probabilidad $\omega(x)$ tal que sea la derivada de una función $u(x)$, no negativa, no decreciente y donde $u(0) = 0$ y $u(1) = 1$. Podemos expresar nuestra integral como

$$I = \int_0^1 f(x)dx = \int_0^1 dx \omega(x) \frac{f(x)}{\omega(x)}. \quad (1.6)$$

La integral 1.6 puede expresarse como

$$I = \int_0^1 du \frac{f[x(u)]}{\omega[x(u)]}. \quad (1.7)$$

Si tomamos L puntos aleatorios del dominio de $f(x)$, la integral 1.7 se puede estimar como:

$$I \approx \frac{1}{L} \sum_{i=0}^L \frac{f[x(u_i)]}{\omega[x(u_i)]}. \quad (1.8)$$

Dependiendo de la elección de $\omega(x)$ la expresión (1.8) será más fácil de calcular que la integral inicial $\int dx f(x)$. Para estimar que tan buena es $\omega(x)$ usamos la varianza de I , que obteniendo de esta forma es

$$\sigma_I^2 = \frac{1}{L} \left[\left\langle \left(\frac{f}{\omega} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{f}{\omega} \right\rangle^2 \right]. \quad (1.9)$$

Reducimos esta varianza aumentando L y haciendo que f/ω sea una función suave (idealmente una constante). En el caso de sistemas multidimensionales, la transformación $u(x)$ no es evidente y por tanto tampoco la función de densidad de probabilidad. En estos casos no es posible una evaluación directa por Monte Carlo.

Podemos homologar la función de partición con la densidad de probabilidad de encontrar nuestro sistema en una configuración alrededor de r^N que corresponde a una coordenada del sistema de $3 \times N$ dimensiones.

$$N(r^N) = \frac{\exp[-\beta U(r^N)]}{\int dr^N \exp[-\beta U(r^N)]} = Z^{-1} \exp[-\beta U(r^N)]. \quad (1.10)$$

Como alternativa tomamos sólo el factor de Boltzmann $\exp[-\beta U]$ de (1.10). La diferencia con respecto a usar una distribución $\omega(x)$ consiste en que en (1.8) conocemos a priori la probabilidad de encontrar cada punto,

es decir, conocemos tanto Z como el factor de Boltzmann. La aproximación sigue siendo válida cuando normalizamos con respecto a los L puntos de nuestro muestreo y $L \rightarrow \infty$.

$$\mathcal{N}(r^N) = N(r^N)Z = \exp[-\beta U(r^N)]. \quad (1.11)$$

Esta forma del método de Monte Carlo es conocido como el algoritmo de Metrópolis y fue introducido en 1953 para el caso de discos rígidos con potenciales de Lenard-Jones [19].

Para estimar como es que un sistema transita de un estado a otro mediante esta distribución primero generamos un estado o , del cual conocemos su factor de Boltzmann y que constituye nuestro estado inicial. Se obtiene un nuevo estado n a partir de un desplazamiento aleatorio de uno o más de los componentes del sistema o . El nuevo sistema se aceptará o rechazará con alguna regla que haga que en promedio la probabilidad de encontrar al sistema en un estado n sea proporcional a $\mathcal{N}(n)$.

La matriz de probabilidad de transición $\pi(o \rightarrow n)$ es tal que, en el equilibrio, el promedio de aceptar un movimiento hasta n desde cualquier otro estado es igual que el de llegar a cualquier otro estado desde n y viceversa.

$$\sum_n \mathcal{N}(o)\pi(o \rightarrow n) = \sum_n \mathcal{N}(n)\pi(n \rightarrow o). \quad (1.12)$$

Si planteamos que las condiciones de nuestro proceso no se alterarán con el tiempo, pasar desde un estado o hacia un estado n será igualmente probable que pasar del estado n al estado o . Esta es la condición de balance detallado se expresa matemáticamente como

$$\mathcal{N}(o)\pi(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n)\pi(n \rightarrow o). \quad (1.13)$$

Lo que generamos como elementos de nuestra matriz de probabilidad son factores de aceptación con un factor $\alpha(o \rightarrow n)$ que es una cadena de Markov por un factor de aceptación $ac(o \rightarrow n)$ que obtenemos del criterio que establezcamos. Una cadena de Markov es un proceso para transitar de un estado a otro donde se cumple que la probabilidad de transición a un nuevo estado solo será función del estado actual y no de los anteriores, y que esta probabilidad es independiente del tiempo, con ello se cumple que $\sum_{\nu} \alpha(\mu \rightarrow \nu) = 1$ [20].

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times ac(o \rightarrow n). \quad (1.14)$$

De (1.13) se deduce que:

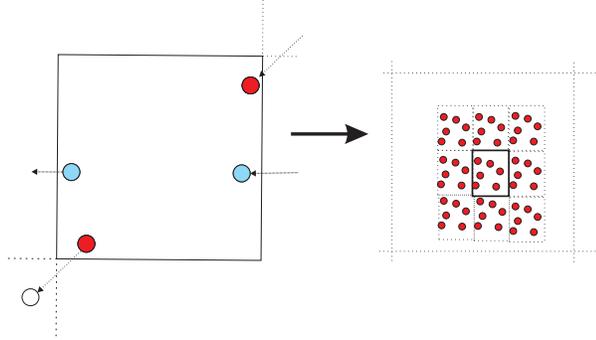


Figura 1.3: En una caja con condiciones periódicas de frontera las partículas finitas pueden reproducir de manera aproximada un sistema infinito y por lo tanto los fenómenos de bulto.

$$\begin{aligned} \pi(o \rightarrow n) &= \alpha(o \rightarrow n) \times ac(o \rightarrow n) \Rightarrow \frac{ac(o \rightarrow n)}{ac(n \rightarrow o)} \\ &= \frac{\mathcal{N}(n)}{\mathcal{N}(o)} = \exp \{-\beta [U(n) - U(o)]\}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

En las referencias [18, 21] la matriz de probabilidad que se emplea es la siguiente

$$\pi(o \rightarrow n) = \begin{cases} \alpha(o \rightarrow n) & \text{si } \mathcal{N}(n) < \mathcal{N}(o); \\ \alpha(o \rightarrow n) \left[\frac{\mathcal{N}(n)}{\mathcal{N}(o)} \right] & \text{si } \mathcal{N}(n) \geq \mathcal{N}(o); \\ 1 - \sum_{n' \neq o} \pi(o \rightarrow n') & \text{si } o = n. \end{cases} \quad (1.16)$$

En esta tesis éste es el algoritmo de Monte Carlo empleado, el cual se utiliza dentro de una caja cuadrada con condiciones periódicas de frontera, añadiendo una optimización mediante lista de celdas.

Las condiciones periódicas de frontera se construyen haciendo que al momento que una partícula salga de nuestro dominio sea colocada del lado contrario de la caja de simulación y contando dentro de las interacciones de cada partícula el efecto de las imágenes generadas por todas las partículas de la caja de simulación (estas imágenes son infinitas). Esta propiedad permite

que nuestro sistema con un número finito de partículas sea capaz de asemejar las propiedades de bulto de un sistema infinito (figura 1.3).

La contribución de todas estas imágenes a los potenciales de las partículas genera una suma infinita. En el caso de los potenciales de corto alcance, todas las contribuciones de partículas e imágenes que estén más lejos que el radio de alcance serán cero.

El uso de estas condiciones de frontera es extenso, y su eficacia se corrobora incluso en geometrias no euclidianas [22].

El método de optimización de lista de celdas consiste en evaluar las energías de interacción de cada i -ésima partícula sólo con el número de partículas con las cuales podría interactuar. Estas partículas están previamente enlistadas dentro de celdas en las cuales dividimos nuestra caja de simulación y sólo hasta que alguna de las partículas se desplace lo suficiente como para cambiar de celda, serán creadas nuevas listas. El uso de este método apropiado para sistemas con interacciones de corto alcance.

Capítulo 2

Antecedentes

Las características dinámicas de las partículas coloidales dispersas en un solvente difieren considerablemente del movimiento balístico de sistemas moleculares, es decir, de la descripción que obtenemos solamente de las leyes de Newton. El medio solvente y viscoso que envuelve a estas partículas, cuyo efecto no podemos despreciar, actúa sobre los coloides tanto amortiguando su movimiento como desplazándolos por el golpeteo de sus moléculas. Todos los efectos que este entorno genera deben contemplarse dentro del potencial entre partículas, y para ello se han generado un gran número de teorías.

El potencial entre las partículas se convierte entonces en parte fundamental de cualquier modelo que busque describir a una solución coloidal. Bajo esta visión, la búsqueda de patrones en equilibrio en sistemas coloidales está relacionada completamente con la manera en que las partículas se afectan entre sí.

La habilidad de las dispersiones coloidales de auto-organizarse en una amplia variedad de estructuras ordenadas es distintiva de la materia blanda. Tal formación de patrones es espontánea y para su comprensión se vuelve imperativo entender la liga entre el potencial entre partículas y el comportamiento de fase del ensamble. Experimentalmente, este vínculo puede ser estudiado usando equipo que provea de la información estructural en tiempo real. De manera complementaria se puede obtener información mediante la metodología inversa, es decir identificando el potencial óptimo que producirá la estructura deseada. Es natural preguntarse cuales serán las estructuras favorecidas por un conjunto dado de interacciones así como que tipo de manipulación en las interacciones producirá una estructura en particular. El interés por estas cuestiones crece conforme se incrementa el control

que podemos tener sobre las interacciones en sistemas reales de moléculas y coloides. La principal motivación para profundizar el entendimiento en estas áreas es el deseo de diseñar nuevos materiales y estructuras supramoleculares con propiedades inusuales y útiles.

Las estructuras periódicas son comúnmente el resultado de la competencia entre diferentes interacciones cuando es posible distinguir la contribución que cada interacción tiene en el potencial; de corto alcance, largo alcance, repulsivos, atractivos, etc. Puede darse el caso que las estructuras en equilibrio no sean explicables con un solo modelo en todo el dominio de sus variables [8].

Una forma en que las partículas interactúan es la caracterizada por un potencial de esfera dura más una corona blanda,

$$V(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{si } 0 \leq r_{ij} \leq \sigma_0; \\ \epsilon & \text{si } \sigma_0 < r_{ij} \leq \sigma_1 ; \\ 0 & \text{si } r_{ij} > \sigma_1, \end{cases} \quad (2.1)$$

donde $\epsilon > 0$ como se propone en las Refs. [9, 11, 12, 23]. Este potencial captura la esencia de los potenciales de corto alcance con un núcleo impenetrable, es decir, su capacidad de predicción abarca de manera general sistemas donde existe la competencia entre dos distancias características, el diámetro de la esfera dura y el alcance finito del potencial. También es capaz de representar a la mayoría de los potenciales que tienen un máximo secundario. Este potencial por si mismo también constituye una representación realista de la interacción en algunos sistemas como por ejemplo el caso de sistemas coloidales estabilizados estéricamente con una capa de copolímeros de bloque anclados a su superficie. Cálculos autoconsistentes muestran que las interacciones efectivas de este sistema recuerdan muy cercanamente al potencial descrito por la Ec.(2.1).

A pesar de su aspecto simple, muestra una serie de propiedades de las cuales podemos adquirir nociones generales de fenómenos como el de la condensación gas-líquido, el congelamiento de coloides o anomalías semejantes a las del agua. En este potencial aparecen dos escalas de longitud, ambas relacionadas con interacciones repulsivas de corto alcance que generan modulaciones espaciales en el sistema en equilibrio. Tomando en cuenta que podemos llevar a la realidad sistemas con interacciones de esfera dura con corona suave, la simulación de estos ofrece una nueva perspectiva en la formación espontánea de patrones y pueden ampliar la lista de materiales aptos para aplicaciones tecnológicas como nanolitografía, nanoelectricidad, cristales fotónicos

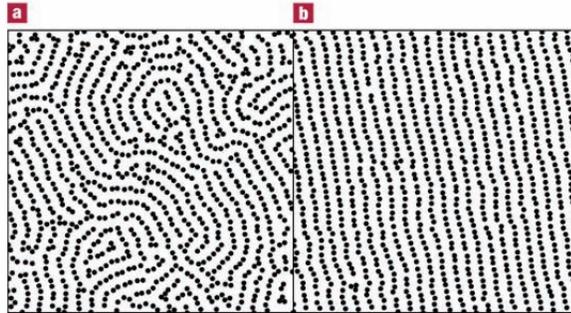


Figura 2.1: Patrones anisotrópicos de laberintos (a) y franjas alineadas (b) generados a partir del potencial de esfera dura con corona suave. La imagen es tomada de la referencia [11].

de tres dimensiones, etc. Este potencial fue estudiado numéricamente de manera exhaustiva por Malescio y Pellicane [11, 12]. El resultado más importante encontrado por estos investigadores consiste en la formación de estructuras anisotrópicas a pesar de la isotropía del potencial como se muestra en la Fig. 2.1. En esta figura se muestra la configuración espacial para un sistema bidimensional a dos diferentes temperaturas, ambas distintas que cero. En la Fig 2.1, panel (b) las partículas tienen una dirección preferencial en la cual forman franjas.

Este potencial estabiliza un rango de mesofases intermedias entre un fluido y un cristal compacto. En dos dimensiones, la secuencia de fases teóricas incluyen redes hexagonales cerradas y extendidas, monómeros, dímeros, trímeros, franjas y laberintos como las mostradas en la Fig. 2.1, etc [2]. La formación de estas fases no se altera de manera significativa cuando se introduce una componente atractiva en el potencial de interacción [12]. Se ha encontrado que incluyendo esta contribución, la transición a la fase de franjas ocurre a temperaturas más altas, sin alterar las características generales de los patrones. Tampoco la modificación de la proporción entre las distancias σ_0 y σ_1 altera cualitativamente las características de los patrones [23]. Algunos de estos patrones se muestran en la Fig. 2.2. La formación de agregados es el resultado del balance entre energía y entropía, o dicho de una manera simplista, es el resultado del requerimiento de minimizar el número de traslapes entre las coronas repulsivas de las partículas. Este comportamiento es contraintuitivo y se explicará mas adelante. Las estructuras que se encuen-

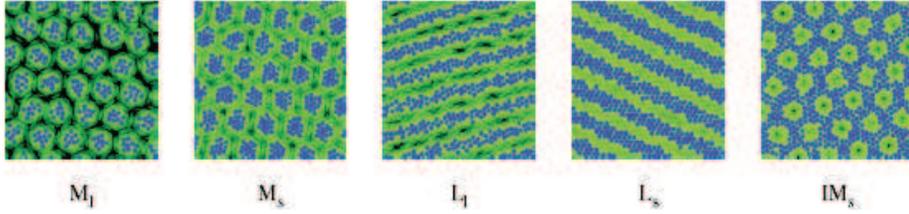


Figura 2.2: Estructuras en equilibrio de un sistema con el potencial 2.1. La imagen es tomada de la referencia [23]. En la figura los círculos azules representan las esferas duras y las verdes las coronas blandas. La intensidad del verde denota el traslape entre coronas blandas.

tran para este potencial, también han sido observadas experimentalmente en sistemas coloidales cuasi-planares, en donde partículas superparamagnéticas atrapadas en una celda delgada interactúan mediante un potencial dipolar repulsivo inducido por un campo magnético transversal [2].

El potencial 2.1 ha sido estudiado en el caso en el que la corona blanda es atractiva [17] coincidiendo con el potencial de partículas adhesivas[24] cuando $\sigma_1 \rightarrow \sigma_0$.

Las investigaciones que respecto al autoensamblaje se han realizado en sistemas de materia condensada blanda han generado un gran número de herramientas teóricas ya sea para la descripción simplificada de los potenciales o en conceptos de física estadística que provean bases para obtener información fiable de las propiedades termodinámicas: teorías de la función de densidad, teorías de estado líquido o simulaciones computacionales.

Durante las décadas pasadas han sido propuestas una gran cantidad de estrategias para encontrar el arreglo de partículas coloidales más favorable en términos energéticos basadas en la intuición o en primeros principios. Las simulaciones frecuentemente se tratan de procesos deterministas como la Dinámica Molecular, o procesos estocásticos como los de Monte Carlo, aunque existen otras formas que no necesariamente corresponden a una simulación del sistema como los Algoritmos Genéticos [25, 26] usados incluso a una temperatura $T=0$ [25]. En este último caso, se utilizan estrategias de optimización que adoptan características de procesos evolutivos como elementos clave para encontrar la solución a un problema. Siguiendo este método, se han logrado grandes avances en la determinación de las estructuras de mínima energía para este tipo de potencial [26]. Por su parte, las mez-

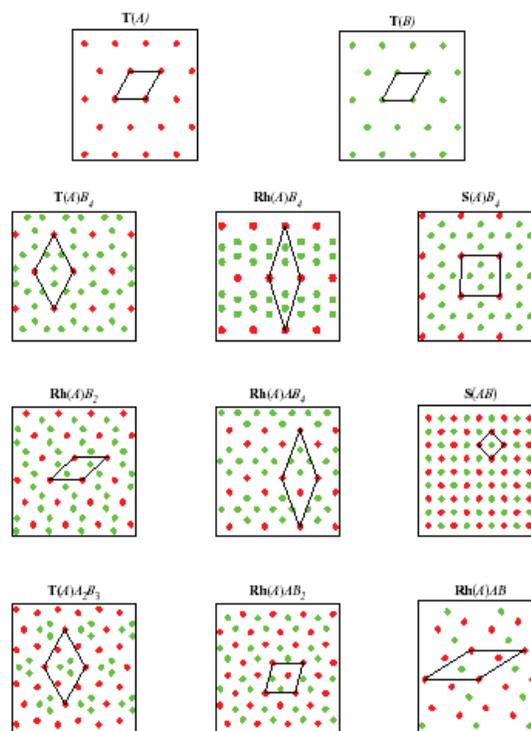


Figura 2.3: Estructuras en equilibrio de un sistema binario. La imagen es tomada de la referencia [27].

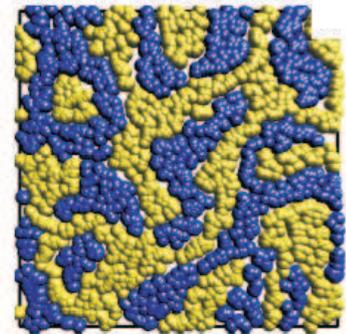


Figura 2.4: Estructura en equilibrio de un sistema binario cargado sometido a la acción de un campo externo. La imagen está tomada de la referencia [28] y representa un corte bidimensional de un sistema de tres dimensiones donde el campo eléctrico es perpendicular al plano.

clas de dos componentes exhiben en general una amplia gama de fenómenos de cristalización y polimorfismo en comparación con su contraparte de un solo componente. Aun estamos lejos de comprender como depende el comportamiento de fases en mezclas, de la interacción entre partículas, aunque tenemos algunas nociones. Por ejemplo, existen estudios tanto teóricos como experimentales sobre el comportamiento de fases de sistemas binarios conformados por partículas coloidales del mismo tamaño y con carga eléctrica opuesta. Simulaciones de Monte Carlo para este tipo de sistemas predicen nuevas fases sólidas similares a estructuras de CuAu. En este caso los potenciales de interacción han sido modelados de manera adecuada por potenciales coulombianos apantallados sumados a una esfera dura [3]. También se ha estudiado el diagrama de fases para un sistema análogo pero confinado a dos dimensiones y a $T = 0$ K. Variando la composición y la razón de carga entre las partículas se encuentra una gran riqueza de estructuras cristalinas estables [27] como se muestra en la Fig. 2.3. Este sistema al ser sometido a la acción de un campo eléctrico externo y añadiendo una repulsión estérica muestra formación de líneas [28] como las exhibidas en la Fig. 2.4. En ausencia de un campo externo estos sistemas forman cristales, mientras que el efecto del campo da lugar a la formación de líneas y en algunos casos de cristalización en algún corte del sistema de tres dimensiones. Además de estos trabajos, se han estudiado mezclas binarias bidimensionales de partículas duras y suaves, emulando mezclas granulares, coloides confinados, etc.

El simple hecho de que la mezcla sea binaria nos deja una gama muy amplia de parámetros de control como para ser generalizable. Con este panorama conformamos a continuación un nuevo modelo para sistemas binarios de partículas del mismo tamaño donde la interacción es descrita también por un potencial de esfera dura con corona blanda, la cual puede ser atractiva o repulsiva.

Capítulo 3

Modelo y metodología

En este capítulo se estudiará detalladamente el sistema binario de partículas con interacciones de corto alcance. Describiremos el modelo empleado y las simulaciones de Monte Carlo del tipo *NVT* (ensamble canónico con N , V y T constantes), que se desarrollaron con este fin. Finalmente, se expondrán los resultados obtenidos enfatizando el tipo de patrones que se generan junto con un análisis geométrico que permite predecir la aparición de estas estructuras. El modelo consiste en un sistema bidimensional de discos duros rodeados de una corona blanda como se muestra en la Fig. 3.1, cuyo potencial se puede expresar como

$$V_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{si } 0 < r_{ij} \leq \sigma_0, \\ \pm\epsilon & \text{si } \sigma_0 < r_{ij} \leq \sigma_1, \\ 0 & \text{si } r_{ij} > \sigma_1, \end{cases} \quad (3.1)$$

donde r_{ij} es la distancia entre la partícula i y la partícula j , σ_0 es el diámetro del núcleo impenetrable, σ_1 es el diámetro de la corona blanda y $\pm\epsilon$ es la intensidad del potencial en la corona el cual toma el valor positivo si se trata de partículas del mismo tipo y el negativo si son de distinto tipo. Esta forma del potencial sugeriría que dos partículas del mismo tipo que se encuentren a una distancia $\sigma_0 < r_{ij} \leq \sigma_1$ tienden a repelerse mientras que si son de distinto tipo tienden a atraerse.

Dentro del estudio computacional de soluciones coloidales mediante simulaciones es común el uso de métodos de Monte Carlo del tipo *NVT* donde el volumen, número de partículas y temperatura permanecen constantes [3, 4, 10]. Para este trabajo se eligió un ensamble canónico, correspondiente a *NVT*. En nuestro caso el volumen corresponde al área del sistema.

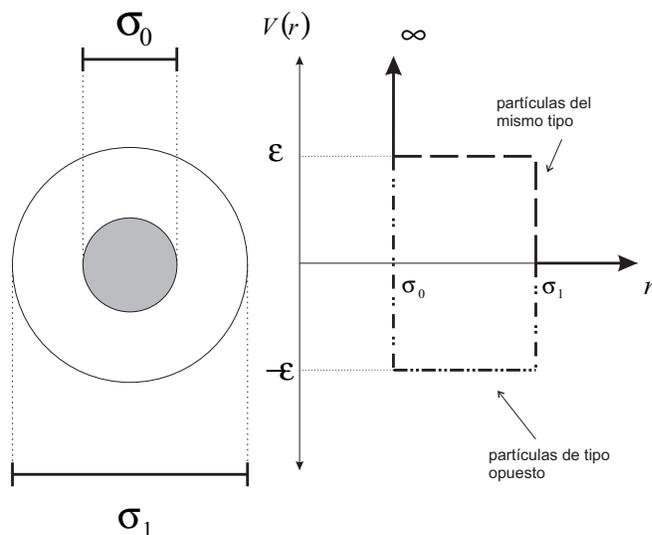


Figura 3.1: Esquema de las partículas que constituyen el sistema empleado junto con el potencial de interacción entre partículas. σ_0 representa el diámetro del núcleo impenetrable, σ_1 el diámetro de la corona blanda y ϵ la magnitud del escalon de potencial.

La simulación inicia con una configuración aleatoria de N partículas coloidales contenidas en una caja de simulación cuadrada de tamaño L . La densidad de partículas se describe por medio de una densidad reducida definida como

$$\rho = \frac{N\sigma_0^2}{L^2}, \quad (3.2)$$

la cual tiene la característica de que toma el valor $\rho = 1$ para una red cuadrada de partículas cuyos núcleos se tocan. Para aproximarnos a una representación del bulto de un sistema utilizamos condiciones periódicas de frontera.

El sistema se encuentra a una temperatura inicial la cual es reducida progresivamente hasta una temperatura menor en intervalos constantes. En cada uno de estos intervalos se realiza un ciclo de equilibrio que consiste en hasta 2×10^6 pasos de Monte Carlo, donde cada paso de Monte Carlo significa intentar mover al menos una vez cada una de las partículas del sistema. Este número de pasos nos garantiza que el cambio de energía en pasos posteriores sea prácticamente nulo y, por tanto, nos hallemos en equilibrio.

Tomamos como desplazamiento máximo de la partícula en la simulación el valor $\sigma_0/2$ tanto en la dirección vertical como en la horizontal. Este desplazamiento es uniforme y se acepta o se rechaza de acuerdo al algoritmo de Metrópolis que se describió en el Cap. 1, (ecuación 1.10). De esta manera todo movimiento que disminuya la energía del sistema será aceptado y aquellos movimientos que la incrementen tendrán alguna posibilidad de ocurrir. El algoritmo se detalla en la siguiente secuencia:

1. Se establece el estado inicial correspondiente a una configuración aleatoria.
2. Se selecciona aleatoriamente una partícula y se calcula su energía $U(r^N)$.
3. La partícula es desplazada hasta la posición $r' = (x + \Delta x, y + \Delta y)$. Δx y Δy son seleccionados de manera aleatoria y uniforme, acotados por el desplazamiento máximo establecido $\sigma_0/2$.
4. Se determina si en la nueva configuración no se empalman los núcleos duros de las partículas, de ser así se regresa al paso 2. De no haber partículas empalmadas, se calcula la energía de la partícula desplazada $U(r'^N)$ y se calcula el factor de aceptación $\alpha = -\beta[U(r'^N) - U(r^N)]$.
5. Se genera un número aleatorio γ entre 0 y 1. Si $\gamma \leq \exp(\alpha)$ el movimiento es aceptado y nos quedamos con la nueva configuración. En caso contrario regresamos al paso 2.

En el algoritmo descrito, la parte más costosa computacionalmente corresponde al cálculo de la energía. Esta es la razón por la cuál se determina el posible empalme entre núcleos de partículas antes que la energía del nuevo sistema.

Aunado a lo anterior se establece una optimización por listas de celdas que consiste en enlistar para secciones de la caja aquellas partículas que puedan llegar a interactuar, donde la energía sólo es calculada entre las partículas de cada celda. Para que la generación de listas sea menos costosa que calcular la energía, las listas deben tener el menor número de partículas posible pero de manera que la lista sea útil el mayor número de ciclos posible, lo cual se establece con un tamaño de celda adecuado. En nuestro código el tamaño de las celdas es σ_1 .

Cada vez que es desplazada una partícula se determina si es necesario crear nuevas listas de acuerdo a su desplazamiento acumulado. Siempre contemplamos las condiciones periódicas de frontera tomando las imágenes de las partículas cercanas a las orillas de la celda con las cuales se pueda interactuar.

3.1. Sistema Homogéneo

Para verificar que nuestro algoritmo funcionara correctamente reprodujimos en primer lugar el sistema homogéneo estudiado en la Ref. [11] en el cual las interacciones entre partículas están descritas por el potencial dado en la Ec.(3.1) con el signo positivo de ϵ . Es decir, las partículas interactúan de manera repulsiva. En el caso estudiado en la Ref. [11] $\sigma_1 = 2.5\sigma_0$ y se llevó a cabo un proceso de equilibración mediante un proceso de recocido el cual consiste en la reducción de la temperatura en ciclos de equilibrio consecutivos y en intervalos regulares. En este caso se realizó desde $T = 0.3$ hasta $T = 0.1$, con intervalos de $\Delta T = -0.1$, en unidades de ϵ/k_B .

Para una densidad $\rho = 0.15$ se obtiene una red triangular con algunos defectos donde la constante de red es σ_1 (Fig. 3.2 (b)). A una densidad cercana a $\rho = 0.277$ la red triangular se destruye y se forman dímeros y pequeñas cadenas sin alguna orientación preferencial (Fig. 3.2 (c)). El comportamiento más sorprendente del sistema se registra a una densidad de $\rho = 0.291$, donde los dímeros y cadenas se alinean formando una especie de laberinto, donde el espaciamiento entre las cadenas está determinado por el diámetro de las coronas blandas, σ_1 (Fig. 3.2 (d)). La última densidad que se reporta en la Ref. [11] es $\rho = 0.38$, en donde tales cadenas largas y ordenadas se convierten en trimeros (Fig. 3.2 (e)).

Habiendo verificado nuestro algoritmo al reproducir los resultados de la Ref. [11] decidimos estudiar densidades aún más altas para el mismo sistema homogéneo para los mismos parámetros. Encontramos que para una densidad reducida $\rho = 0.6$ se forman tetrámeros cuadrados dispuestos en una red ordenada (Fig. 3.3) cuyo espaciamiento está nuevamente determinado por el diámetro de las coronas, σ_1 y cuya densidad es $\rho = 0.6528$. Esta estructura no fue reportada por Malescio y Pellicane [11].

Las distancias características de esta estructura pueden analizarse por medio de la función de correlación de dos partículas $g(r)$. Tal función corres-

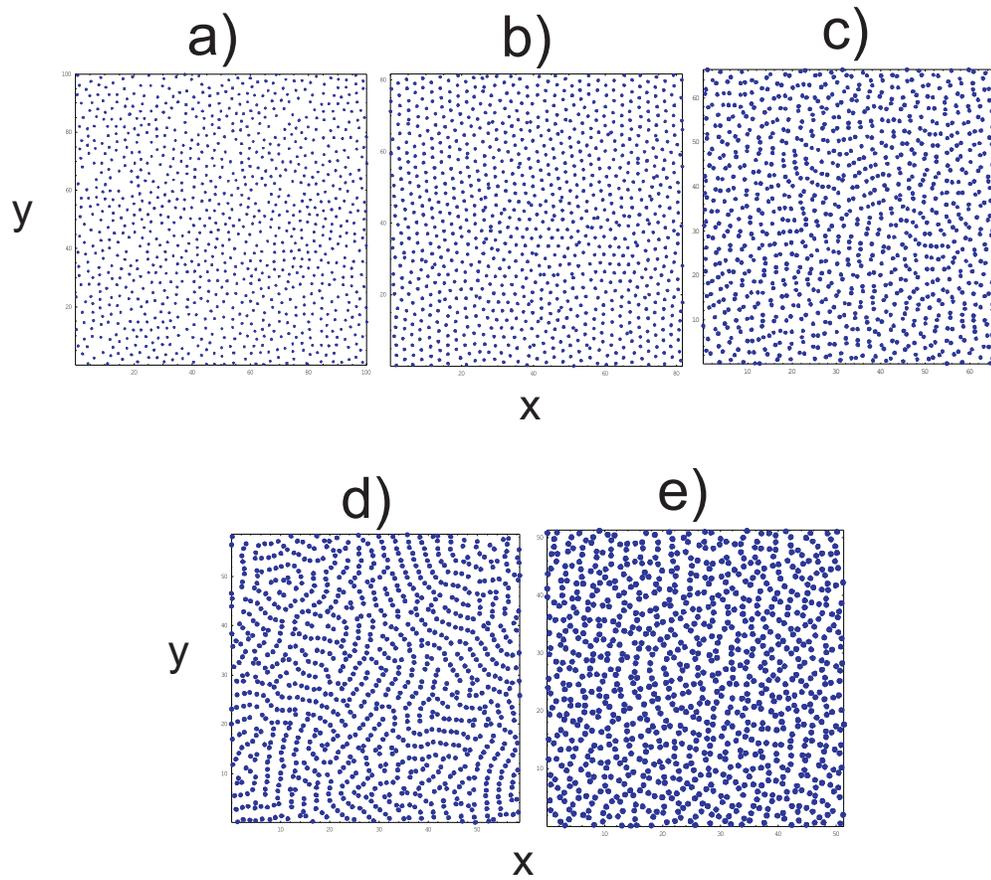


Figura 3.2: Configuraciones en equilibrio de un sistema de 1000 partículas después de un procedimiento de recocido desde $T = 0.3$ hasta $T = 0.1$. (a) $\rho = 0.10$, (b) 0.15, (c) 0.227 y (d) 0.291. (e) 0.38. x e y están en unidades de σ_0 .

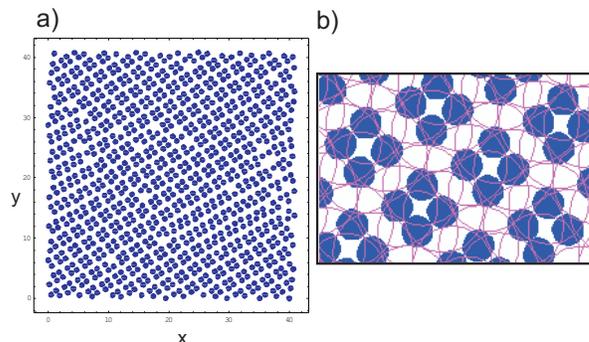


Figura 3.3: (a) Configuración en equilibrio de un sistema de 1000 partículas después de un procedimiento de recocido desde $T = 0.3$ hasta $T = 0.1$. para $\rho = 0.6$. (b) Detalle de la estructura anterior donde se dibujan las coronas blandas de las partículas.

ponde a un promedio de la densidad de partículas que hay a una distancia r de cualquier partícula y se calcula de la siguiente manera: de cada una de las partículas se calculan las distancias r a todas las otras partículas y se obtiene el histograma de la distribución de distancias $N(r, \Delta)$ contando el número de distancias en el intervalo $(r, r + \Delta)$. El histograma se promedia para todas las partículas del sistema. La función de correlación de dos partículas para objetos bidimensionales se obtiene por medio de la fórmula

$$g(r) = \frac{N(r, r + \Delta)}{2\pi r \Delta}. \quad (3.3)$$

El valor de $g(r)$ se reduce con respecto a el número de partículas N entre σ_0^2 , y se puede comparar con estas curvas el grado de semejanza que tienen las estructuras a las de un sistema perfecto (celda unitaria). En la Fig. 3.4 se muestra $g(r)$ para $\rho = 0.6$. Se observa que el primer máximo ocurre cerca de $r = \sigma_0$ lo cual refleja la posición de los primeros vecinos de cada partícula. El segundo máximo ocurre cuando $r = 1.5 \sigma_0$ correspondiente a la posición de los segundos vecinos formada por pares de partículas localizadas en los extremos opuestos de un mismo tetrámero. El tercer máximo es el principal y corresponde a la posición de partículas equivalentes en tetrámeros vecinos $r = 1.5 \sigma_0$ y así sucesivamente.

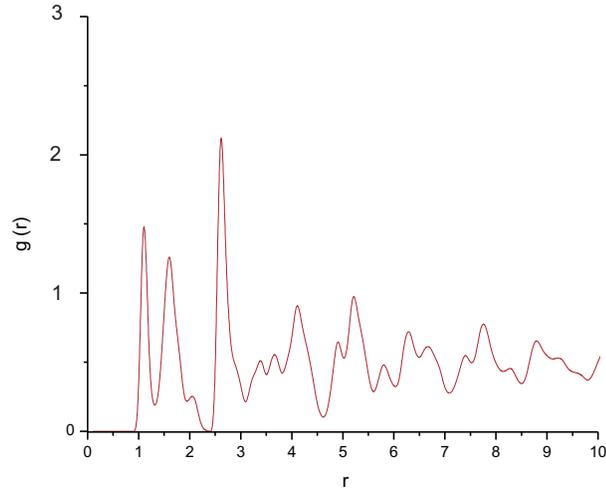


Figura 3.4: Función de correlación de dos partículas para un sistema homogéneo con un potencial de interacción dado por la Ec.(3.1) para $T = 0.1$ y $\rho = 0.6$.

3.2. Sistema Binario

Un sistema binario es el que consta de dos tipos de componentes diferentes en alguna de sus características. Las partículas coloidales pueden ser distintas en muchos aspectos como por ejemplo, su tamaño, su forma, el tipo de interacción, etc. En este trabajo consideramos partículas que difieren en la forma de interacción entre ellas. Tal y como se mencionó al inicio de este capítulo, si las partículas son del mismo tipo además del núcleo impenetrable se repelen mediante una barrera de potencial de intensidad ϵ mientras que las de tipo distinto se atraen mediante un pozo de potencial $-\epsilon$, como se describe en la Ec. (3.1).

Cuando abordamos un sistema binario es necesario determinar la cantidad de cada tipo de partícula. Sean N_1 y N_2 el número de partículas del tipo 1 y del tipo 2, respectivamente, y $N = N_1 + N_2$ es el número total de partículas coloidales. En primer lugar consideraremos un sistema con el mismo número de partículas de ambos tipos y con $\sigma_1 = 2.5 \sigma_0$.

Estudiaremos en primer lugar el tipo de estructuras que se forman cuando interaccionan pocas partículas. Esto nos permitirá tener una idea del tipo de

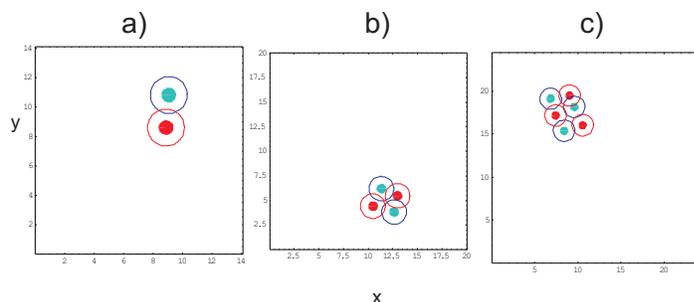


Figura 3.5: Agregados formados en el sistema binario para (a) 2, (b) 4 y (c) 6 partículas.

estructuras que esperamos. Empezamos con el número mínimo de partículas, una de cada tipo, para luego ir incrementandolas de dos en dos, de tal manera que se conserve la proporción de cada tipo de partícula y observamos en cada caso en el agregado formado y su energía correspondiente.

Al no poder hacer una medición de la entropía del sistema usamos en primera instancia la energía $U(r^N)$ para evaluar que tan conveniente es una estructura. Cuando este factor no nos basta para predecir cual es la estructura favorecida tomamos en cuenta la posibilidad que tienen las partículas de su posición conservando la misma energía para el sistema, tratando de estimar con esto, al menos de forma cuantitativa, cual estructura tiene más entropía.

El caso de dos partículas, es trivial: Las dos partículas se mueven libremente hasta encontrarse en cuyo caso tienden a formar un dímero de energía $U = -1$ en unidades de ϵ , el cual es más estable conforme se reduce la temperatura hasta el valor mínimo considerado de $T = 0.1$. Al incrementar a cuatro las partículas, éstas se acomodan en una estructura aproximadamente cuadrada que es la única que permite a cada partícula entrar en contacto con todas las partículas de distinto tipo, sin interactuar con la que es semejante como se muestra en la Fig. 3.5. Esto permite disminuir al máximo su energía obteniéndose $U = -4$. Las dimensiones de este cuadrado fluctúan ligeramente sin que cambie su energía.

Cuando tenemos seis partículas el agregado final es aproximadamente un rectángulo de dos por tres partículas alternadas según su tipo de manera que se minimiza el valor de la energía (ver Fig. 3.5) $U = -7$.

Al considerar ocho partículas, la forma en que éstas se ordenan deja de ser una simple alternancia según su tipo. La solución coloidal adopta una nueva estrategia: agrupar partículas del mismo tipo en dímeros con la finalidad

de reducir su energía. Más específicamente, el sistema trata de reducir su energía libre. Esto se muestra en la Fig. 3.6. En el panel (a) de esta figura mostramos la energía que tendría un agregado rectangular cuyas partículas estuvieran alternadas según su tipo, en este caso la mínima energía posible es $U = -10$. Sin embargo, existen agregados de menor energía como los que se muestran en los paneles (b) y (c). El agregado con menor energía de todos es el del panel (b) con energía $U = -12$, mientras que el agregado del panel (c) posee una energía de $U = -11$. Sin embargo, en las simulaciones aparece con mayor frecuencia este último agregado. Esto se debe a que a pesar de que este último tiene una energía más alta, su entropía es mayor ya que las posiciones de sus partículas pueden fluctuar sin que cambie la energía del agregado. Esto contrasta con el caso del agregado mostrado en el panel (b) ya que fluctuaciones relativamente pequeñas pueden cambiar la configuración del agregado aumentando su energía. En otras palabras, la energía libre del agregado, $F = U - TS$, donde T es la temperatura y S la entropía, es menor para el agregado mostrado en el panel (c) que la del panel (b) a la temperatura considerada. Sólo en el caso de temperaturas muy próximas a cero, el agregado del panel (b) sería el más favorecido.

Lo más interesante de los agregados formados en esta etapa es la formación de dímeros de partículas del mismo tipo. Esto parecería contradecir el hecho de que estas partículas se repelan. Sin embargo, tal como se acaba de explicar, estas configuraciones son las que minimizan la energía libre del agregado. En otras palabras, el requerimiento de minimizar la energía libre del sistema puede producir una atracción efectiva entre partículas del mismo tipo como de hecho lo hace en cúmulos pequeños como los presentados. Este factor debe considerarse junto con otros como lo la razón σ_1/σ_0 .

Al considerar una solución coloidal propiamente dicha y no únicamente la interacción entre un número pequeño de partículas, se observa que los efectos que percibimos en los ensayos de pocas partículas se manifiestan y compiten vinculados a la densidad de partículas. A bajas densidades (menores a 0.4, aproximadamente, para los parámetros que estamos considerando) se forman agregados compactos formados ya sea por franjas alternadas de partículas o por tetrámeros cuadrados de partículas del mismo tipo como se muestra en la Fig. 3.7. Los tetrámeros a su vez se acomodan formando una superestructura consistente de una red cuadrada de tetrámeros alternados según su tipo. Para altas densidades se conforma un continuo con fases mezcladas entre las que encontramos franjas, tetrámeros y en menor medida, dímeros.

El proceso de recocido que estamos empleando genera saltos abruptos en

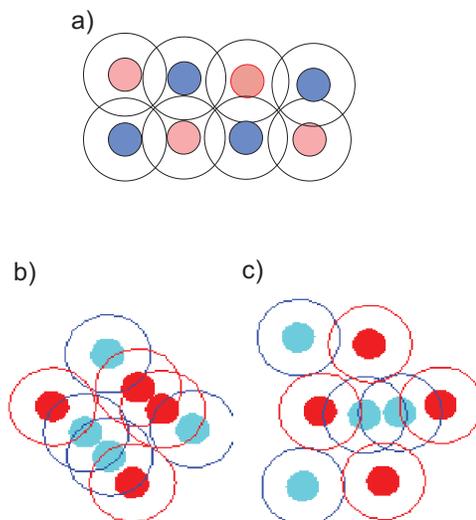


Figura 3.6: (a) Agregado hipotético formado por 8 partículas alternadas según su tipo. La energía de este agregado sería $U = -10$. (b) Agregado de menor energía posible ($U = -12$) formado por el sistema binario de 8 partículas. (c) Agregado de 8 partículas que aparece con mayor frecuencia para la temperatura considerada. Su energía es de $U = -11$.

la energía en cada cambio de temperatura. Ante la posibilidad que debido a estos saltos dejáramos de observar alguna estructura relevante se ensayaron distintos caminos para conseguir un relajamiento suave del sistema. Tales ensayos consistieron en realizar el proceso de recocido utilizando decrementos de temperatura ΔT más pequeños. Esto dio lugar a estructuras con menos defectos. Dado el enorme tiempo de cálculo que requieren las presentes simulaciones, el menor valor del decremento de temperatura considerado fue $\Delta T = 0.02$ en unidades de ϵ/k_B .

Las franjas aparecen formando una estructura en la que las partículas se encuentran localizadas en una red hexagonal en la cual la distancia entre ellas es lo suficientemente grande para que una partícula cualquiera no alcance a interactuar con segundos vecinos de la misma franja y lo suficientemente pequeña para que interactúe con los segundos vecinos de las franjas contiguas. Esto permite una reducción máxima de la energía tal como se muestra en la Fig. 3.8. Además, en las franjas las partículas pueden moverse ligeramente alrededor de sus posiciones sin afectar la energía de la configuración.

Por lo que respecta a los arreglos que forman tetrámeros (ver Fig. 3.9),

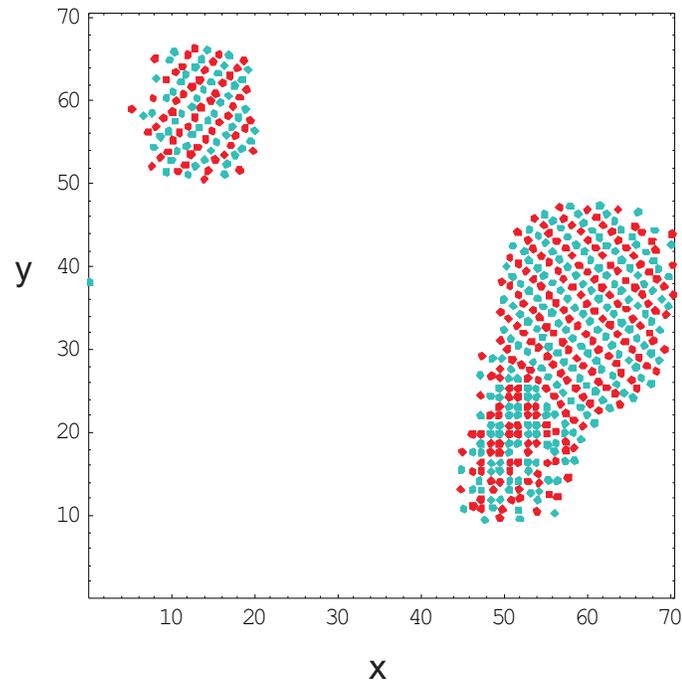


Figura 3.7: Estructuras formadas en un sistema binario con una densidad $\rho = 0.1$, $N = 500$ y 3×10^8 pasos de Monte Carlo.

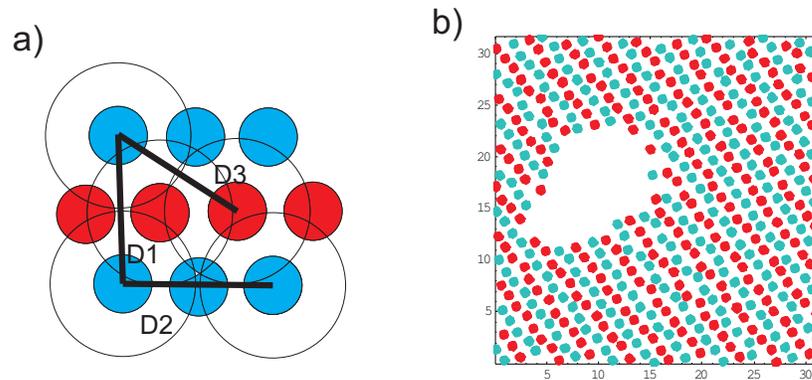


Figura 3.8: (a) Esquema de franjas formadas en sistemas binarios. Las distancias características entre las partículas que forman dichas franjas son: $D1 \geq \sigma_1$, $D2 \geq \sigma_1$ y $D3 \leq \sigma_1$. (b) Realización numérica que muestra la aparición de las franjas.

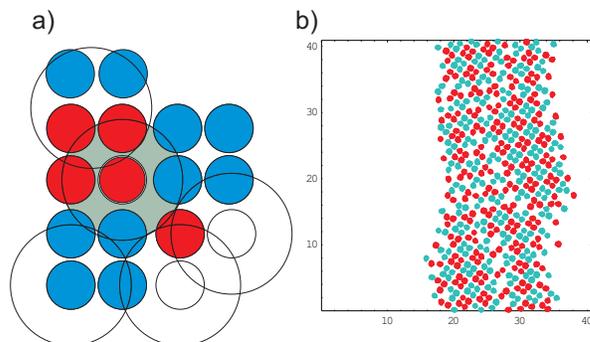


Figura 3.9: (a) Esquema que muestra las partículas formando un arreglo tetragonal en el que se muestra la corona blanda de las partículas. (b) Realización numérica que muestra que los tetrámeros se arreglan en una superestructura similar a una red cuadrada.

estos aparecen a temperaturas menores que las correspondientes a la formación de franjas. Esto se debe a que los tetrámeros son más favorables energéticamente, sin embargo, las partículas que lo conforman no pueden moverse tan libremente como en el caso de las franjas. Esto significa que la contribución entrópica es más favorable en el caso de las franjas por lo que a altas temperaturas este arreglo será el preferido, mientras que los tetrameros predominarán a bajas temperaturas.

3.2.1. Dependencia de los patrones como función del radio de la corona blanda y la densidad

Con el fin de analizar la manera en que la formación de patrones depende de los parámetros geométricos del sistema, se realizó un estudio sistemático, variando el alcance de la corona blanda, σ_1 y la densidad reducida ρ . Se consideraron sistemas con densidades $\rho = 0.1, 0.3, 0.5,$ y 0.65 mientras que para el alcance de la corona blanda se tomaron los siguientes valores: $\sigma_1 = 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$ y $4.5 \sigma_0$. Para cada pareja de parámetros se realizó un proceso de recocido tal y como se describió anteriormente, enfriando desde $T = 1.0$ hasta $T = 0.1$, en intervalos $\Delta T = -0.02$. Los resultados finales se muestran en la Fig. 3.10

Lo primero que observamos es que para $\sigma_1 = 1.5\sigma_0$ las partículas se acomodan en los nodos de una red cuadrada de tal manera que se alternan según su tipo. El parámetro de red, $a \geq \sigma_1/\sqrt{2}$ está determinado nuevamente por

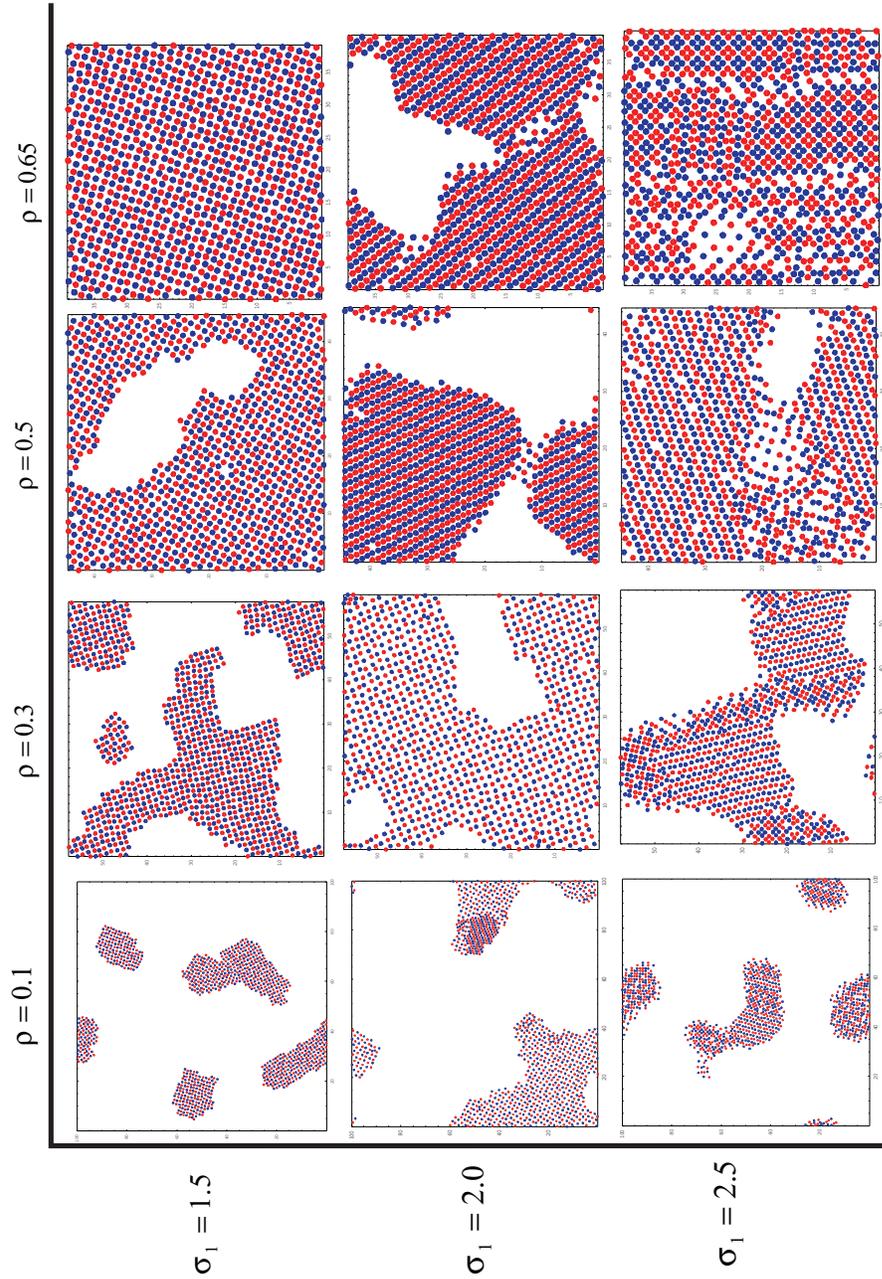


Figura 3.10: Formación de patrones en un sistema binario de $N = 1000$ partículas después de que se realizó un proceso de recocido desde $T = 1.0$ hasta $T = 0.1$, en intervalos de $\Delta T = -0.02$.

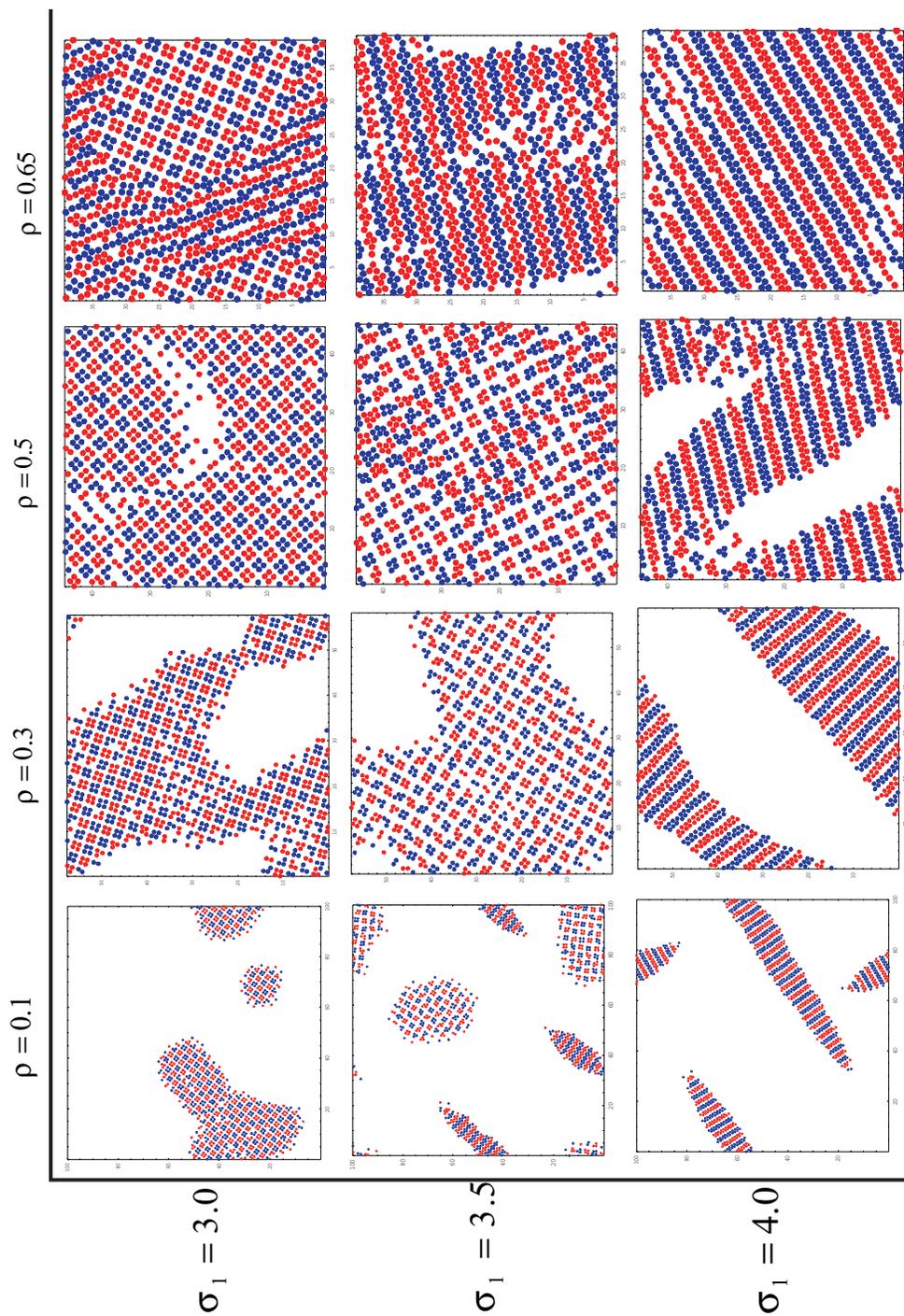


Figura 3.11: Formación de patrones en un sistema binario de $N = 1000$ partículas después de que se realizó un proceso de recocido desde $T = 1.0$ hasta $T = 0.1$, en intervalos de $\Delta T = -0.02$ (continuación).

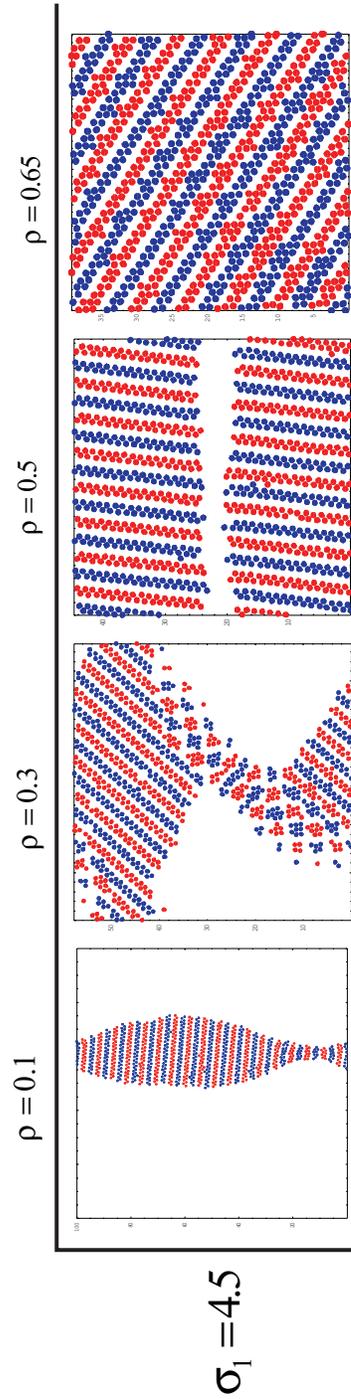


Figura 3.12: Formación de patrones en un sistema binario de $N = 1000$ partículas después de que se realizó un proceso de recocido desde $T = 1.0$ hasta $T = 0.1$, en intervalos de $\Delta T = -0.02$ (continuación).

el hecho de que el sistema busca minimizar su energía libre. Esto se consigue evitando la interacción entre partículas del mismo tipo tal como se esquematiza en la Fig. 3.13 panel(a). La igualdad se cumple a $T = 0$ mientras que a temperaturas mayores la agitación térmica produce un aumento en el valor del parámetro de red. Dado que el parámetro de red no puede ser menor a $\sigma_1/\sqrt{2}$ entonces la densidad máxima de partículas consistente con esta red es

$$\rho_{\text{máx}} \leq 2(\sigma_0/\sigma_1)^2, \quad (3.4)$$

donde la igualdad se cumple nuevamente cuando $T = 0$. Esto significa que un sistema cuya densidad esté por encima de dicho valor máximo no exhibirá tal tipo de red. Por ejemplo, para $\sigma_1 = 1.5 \sigma_0$, el valor máximo de la densidad para la cual se puede presentar esta red es $\rho_{\text{máx}} \leq 0.88$, por lo cual es posible observarla en todas las densidades que se simularon (ver Fig. 3.10). En cambio, para el caso en que $\sigma_1 = 2\sigma_0$, la densidad máxima en que se puede presentar esta red sería $\rho_{\text{máx}} \leq 0.5$. Como observamos en la Fig. (3.10) para densidades $\rho \geq 0.5$ no se forma esta red, en concordancia con la relación 3.4. A estas densidades y para este valor de σ_1 , la red cuadrada es reemplazada por una estructura de franjas formadas por partículas del mismo tipo alternadas con franjas formadas de partículas del tipo opuesto. En este caso, tanto la distancia entre partículas pertenecientes a la misma franja, a , como la distancia entre las franjas, b , está determinada por el alcance de la corona blanda como se muestra en la Fig. 3.13b.

La condición de que no se traslapen las coronas de los segundos vecinos pertenecientes a una misma franja conduce a la relación $a \geq \sigma_1/2$ mientras que la condición de que partículas pertenecientes a franjas del mismo tipo no interactúen conduce a que $b \geq \sigma_1/2$. Como resultado, las partículas se acomodan formando una red hexagonal que no es regular ya que está más alargada en la dirección perpendicular a las franjas que a lo largo de ellas (ver Fig. 3.13). Un análisis similar al realizado para la red cuadrada nos arroja que el patrón de franjas sólo puede aparecer para valores de la densidad $\rho < \rho_{\text{máx}}$ tales que

$$\rho_{\text{máx}} \leq 4(\sigma_0/\sigma_1)^2. \quad (3.5)$$

Para una corona blanda con espesor $\sigma_1 = 2 \sigma_0$, la densidad reducida máxima a la que aparecerán franjas según la desigualdad 3.5 es tal que $\rho_{\text{máx}} \leq 1$. Esto significa que aún para las densidades más altas que consideramos, el sistema es capaz de formar franjas, tal como se verifica en las simulaciones. Al

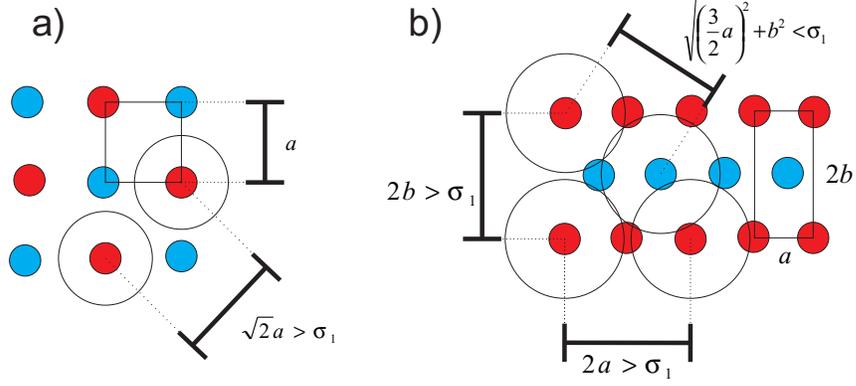


Figura 3.13: (a) Esquema que muestra cómo el parámetro de red a correspondiente a una red cuadrada de partículas alternadas se encuentra determinado por el alcance de la corona blanda σ_1 . (b) Lo mismo que en (a) pero para la estructura de franjas determinada por la distancia entre partículas de la misma franja y por la distancia entre franjas.

incrementar el radio de la corona blanda a $\sigma_1 = 2.5 \sigma_0$, la cota máxima para la densidad debajo de la cual aparecen franjas según (3.5) es $\rho_{\text{máx}} \leq 0.64$. Esta última predicción se corrobora en las simulaciones ya que las estructuras obtenidas a una densidad de $\rho = 0.65$ no corresponden a franjas sino a estructuras formadas por tetrámeros cuadrados alternados en una superestructura también cuadrada.

Esta estructura, de la cual ya hablamos en la sección anterior, tiene una densidad más alta que las franjas y que las partículas alternadas en una red cuadrada. La densidad máxima para los tetrámeros está dictada por la distancia de cada partícula con sus segundos vecinos dentro del tetrámero de partículas del mismo tipo más cercano como se muestra en la Fig. 3.9, en la cual dichos segundos vecinos corresponden a las partículas en color blanco. Esta distancia siempre deberá ser inferior a σ_1 . Si d es la distancia entre los tetrámeros de la red, de la condición anterior se deduce que $\sqrt{(d + \sigma_0)^2 + (d + 2\sigma_0)^2} \geq \sigma_1$, de donde se obtiene la expresión para su densidad máxima

$$\rho_{\text{máx}} \leq 8 \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1} \right)^2 \frac{1}{1 + \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1} \right)^2 \sqrt{2 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \right)^2 - 1}}, \quad (3.6)$$

es decir, para valores de la densidad por encima de $\rho_{\text{máx}}$ es imposible que

aparezca este tipo de estructura (a $T = 0$). Para $\sigma_1 = 2.5\sigma_0$ tal densidad es $\rho_{\text{máx}} \leq 0.83$ por lo que las estructuras simuladas están dentro del rango en que los tetrámeros pueden aparecer como se aprecia en la simulación.

A densidades menores encontramos tanto franjas como tetrámeros cuadrados ya que esto está permitido por las desigualdades (3.5) y (3.6), como se ve en la Fig. 3.10 ($\rho = 0.1, 0.3$ y $\sigma_1 = 2.5 \sigma_0$). Sabemos que la energía de los tetrámeros es menor que la de las franjas, sin embargo, la densidad de las franjas es menor por lo que las partículas tienen más espacio para moverse en este último caso. Esto se traduce en una mayor entropía para las franjas por lo que a temperaturas finitas, la energía libre en ambos casos puede llegar a ser muy similar dando como resultado que en las simulaciones aparezcan ambas estructuras.

Nótese que para $\sigma_1 = 3\sigma_0$, la expresión (3.6) predice que $\rho_{\text{máx}} \leq 0.61$, sin embargo, la simulación muestra la presencia de tetrámeros incluso en el caso en que $\rho = 0.65$, valor que se encuentra por encima de la densidad máxima (Fig. 3.11). Esto se debe a que el análisis que hemos hecho para determinar $\rho_{\text{máx}}$ es estrictamente válido solo a $T = 0$, mientras que las simulaciones se realizan a temperatura finita y dado que en este caso el valor 0.61 es muy cercano a 0.65, entonces la predicción puede fallar. Lo mismo ocurre cuando $\sigma_1 = 3.5 \sigma_0$ en cuyo caso la densidad máxima a $T = 0$ calculada de la relación (3.6) es $\rho_{\text{máx}} \leq 0.47$ pero los tetrámeros cuadrados siguen apareciendo a $\rho = 0.5$. A la densidad más baja considerada ahora aparece una estructura nueva que no se había mostrado antes consistente en agregados de forma alargada compuestos de franjas del mismo tipo pero que a diferencia de las descritas en la Fig. 3.13 están formadas por dos hileras de partículas del mismo tipo. Este tipo de franjas prevalecen para el resto de los parámetros (Fig. 3.10).

Hasta el momento, nuestro análisis geométrico se ha restringido a determinar los valores máximos de densidad a partir de los cuales ya no se presentan cada una de las estructuras. Ahora presentaremos un análisis que nos indica dado un valor de σ_1 que tipo de estructuras es posible obtener.

Para la red cuadrada de partículas alternadas, la distancia que separa a cada una de sus primeras vecinas a es tal que $a < \sigma_1$ para que sea capaz de interactuar con sus primeros vecinos, como se muestra en la Fig. 3.13. Esta distancia corresponde a la suma del diámetro del núcleo de cada una de las partículas, σ_0 mas la distancia que separa la orilla de los núcleos correspondientes a primeros vecinos, que llamaremos d . A partir de esta información

construimos la siguiente desigualdad $0 \leq d \leq \sigma_1 - \sigma_0$, es decir,

$$\sigma_1 \geq \sigma_0,$$

lo que significa que cualquier valor de σ_1 puede generar este tipo de configuración.

En el caso de las franjas formadas por una sola hilera de partículas, las distancias de la red exhibida en la Fig. 3.13 permitirán que las partículas entren en contacto con los segundos vecinos de las franjas de partículas de tipo opuesto más cercanas. Lo anterior se traduce como

$$\sqrt{b^2 + \left(\frac{3}{2}a\right)^2} \leq \sigma_1.$$

De igual manera, vemos que la distancia entre partículas de la misma franja es $a = \sigma_1/2$ mientras que la distancia entre franjas está determinada por $b = \sigma_1/2$, de tal manera que $b = a$. Sustituyendo este valor en la ecuación anterior y sabiendo que $a \geq \sigma_0$ encontramos finalmente que

$$\sigma_1 \geq \frac{\sqrt{13}}{2}\sigma_0 \cong 1,8\sigma_0. \quad (3.7)$$

En concordancia con esta expresión, en nuestras simulaciones las franjas aparecen sólo por encima de este valor.

Por otra parte, la estructura de tetrámeros cuadrados tiene dos distancias características que corresponden a la distancia entre partículas del mismo tetrámero y la distancia entre tetrámeros (Fig. 3.9). Esta última distancia d es tal que permite que cada partícula de un tetrámero interactúe con la partícula más lejana del tetrámero más cercano. Esto conduce a la relación $\sqrt{\sigma_0^2 + d^2} \leq \sigma_1$. Se determina entonces que la corona blanda debe satisfacer la condición

$$\sigma_1 \geq \sqrt{5}\sigma_0, \quad (3.8)$$

siendo otra vez un resultado que coincide con los parámetros de la simulación en donde observamos a los tetrámeros.

El estudio de la formación de patrones como función de σ_1 y ρ se extendió a los siguientes valores para el alcance de la corona blanda: $\sigma_1 = 5, 10$, y 15 , a las mismas densidades reducidas que los sistemas anteriores. Partículas con coronas de este tamaño interactúan con partículas muy distantes, razón por la cual un sistema de 1000 partículas comienza a manifestar problemas

de tamaño finito, lo que significa que una partícula comienza a percibir las paredes de la celda de simulación. Es por ello que el número de partículas se incrementó hasta $N = 4000$ para estos valores de σ_1 .

Con el fin de relajar las estructuras se sigue el mismo proceso de recocido que en los casos anteriores salvo que el proceso inicia a $T = 5$ con la intención de permitir un reacomodo eficiente de las partículas. Debido a la gran cantidad de pasos que un sistema de estas dimensiones requiere, cada uno de los sistemas simulados tardó alrededor de 21 días de tiempo de CPU, empleando un procesador Intel Pentium D CPU de 3.40 Hz, con dos cores cada uno y memoria RAM de 1 GB. Los patrones que se generan se muestran en las Fig. 3.14, 3.15 y 3.16. Se aprecia en todas ellas un empaquetamiento cerrado de partículas del mismo tipo que se acomodan ya sea en franjas o en agregados. Las franjas están constituidas de un número cada vez mayor de hileras conforme aumenta σ_1 . De la misma manera, el número de partículas que forman los agregados aumenta al aumentar σ_1 . Estos agregados aparecen cuando la densidad es de $\rho = 0.3$ y se presentan ordenados en una red cuadrada.

3.2.2. Influencia de la temperatura en la formación de estructuras

Hemos mencionado a lo largo de esta tesis que los sistemas buscan minimizar su energía libre, $F = U - TS$, por lo cual la temperatura es relevante para determinar la estructura en el equilibrio. Los patrones que se han exhibido son los que los sistemas alcanzan a la menor temperatura considerada, $T = 0.1$. En algunos casos, encontramos una combinación de estructuras, como por ejemplo, franjas y tetrámeros coexistiendo de manera simultánea. En este caso, aunque las estructuras tienen energías U distintas, sus energías libres a esta temperatura deben ser muy similares. Dado que los tetrámeros tienen menor energía que las franjas, esto significa que las franjas tendrán mayor entropía y por lo tanto serán preferidas a altas temperaturas. Esto se observa en las simulaciones como se muestra en la Fig. 3.17. Aquí mostramos el resultado de la simulación en etapas distintas del proceso de recocido. A altas temperaturas el sistema, inicialmente desordenado, comienza a acomodarse en franjas. Es sólo cuando la temperatura disminuye aún más que aparecen los tetrámeros. Otra forma en que la temperatura se manifiesta en nuestras simulaciones, más allá de la aparición simultánea de estructuras con distinta

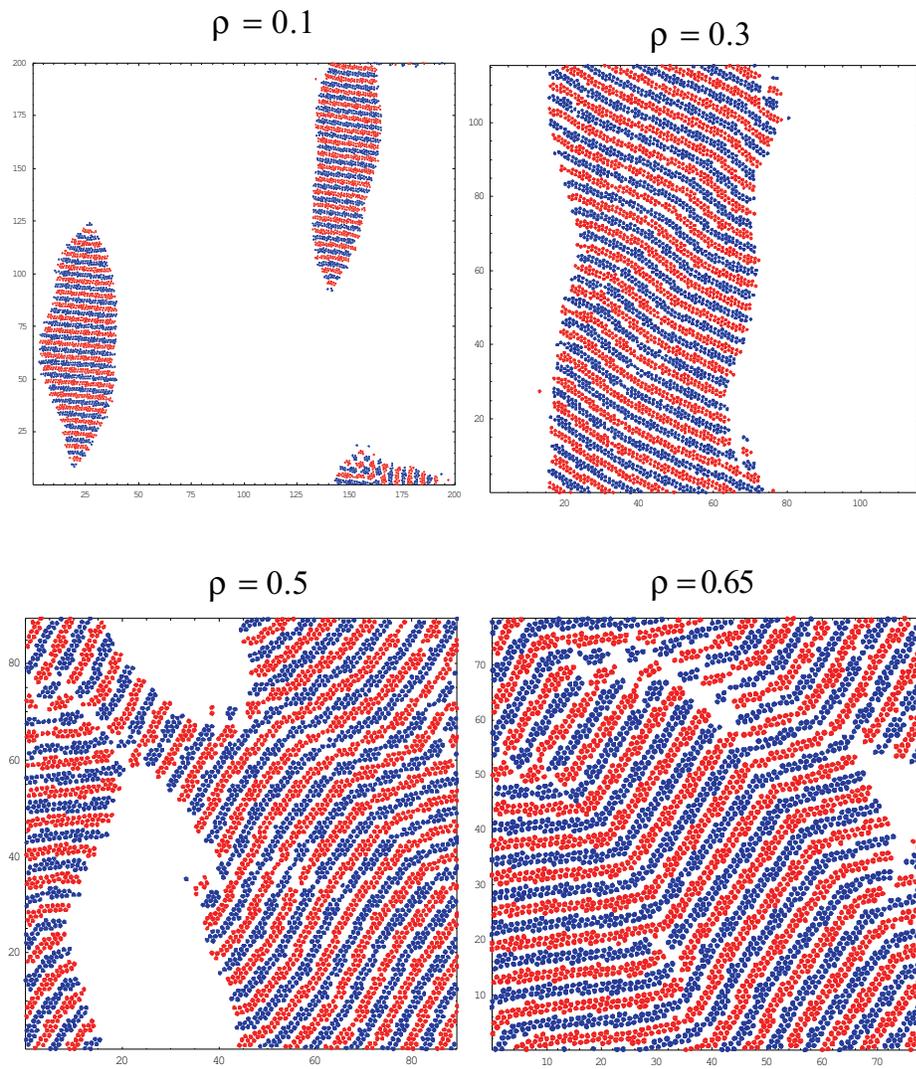


Figura 3.14: Formación de patrones en un sistema binario de $N = 4000$ partículas después de que se realizó un proceso de recocido desde $T = 5.0$ hasta $T = 0.1$, en intervalos de $\Delta T = -0.02$ para un alcance de corona blanda de $\sigma_1 = 5\sigma_0$.

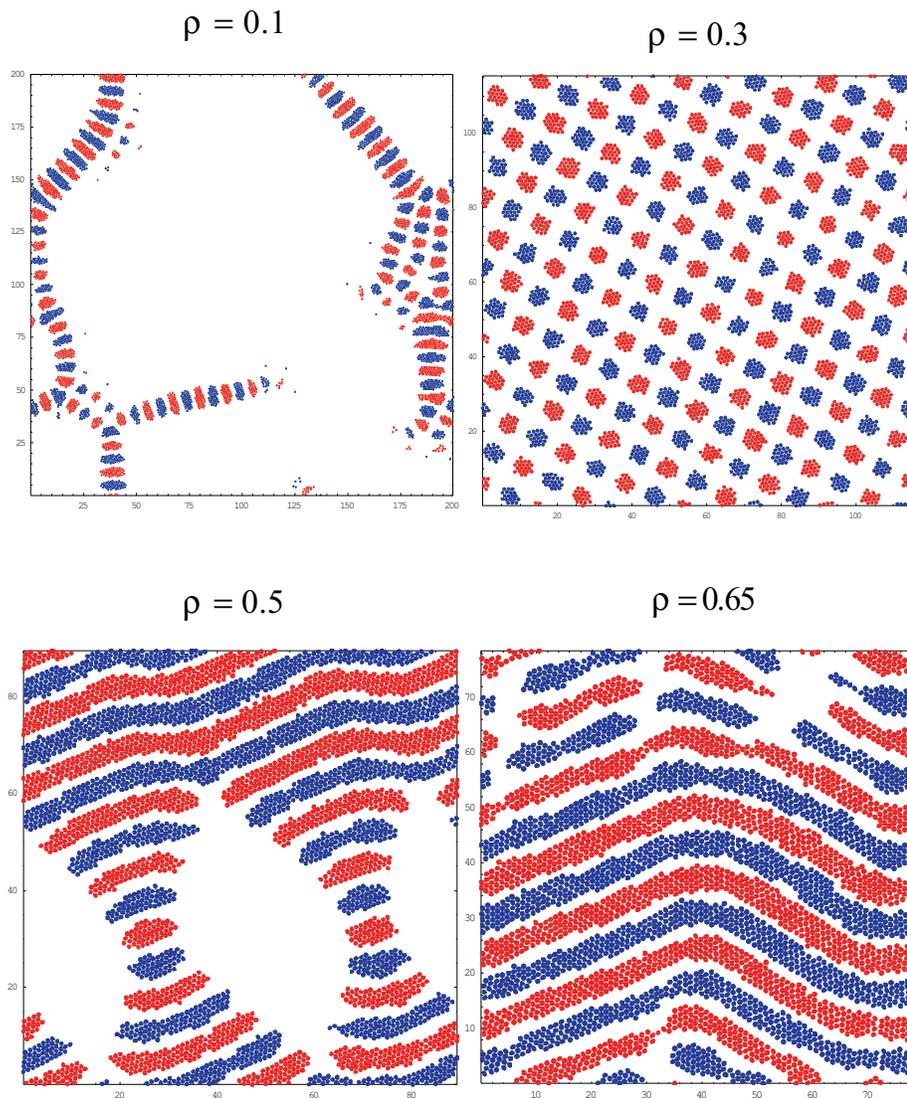


Figura 3.15: Formación de patrones en un sistema binario de $N = 4000$ partículas después de que se realizó un proceso de recocido desde $T = 5.0$ hasta $T = 0.1$, en intervalos de $\Delta T = -0.02$ para un alcance de corona blanda de $\sigma_1 = 10\sigma_0$.

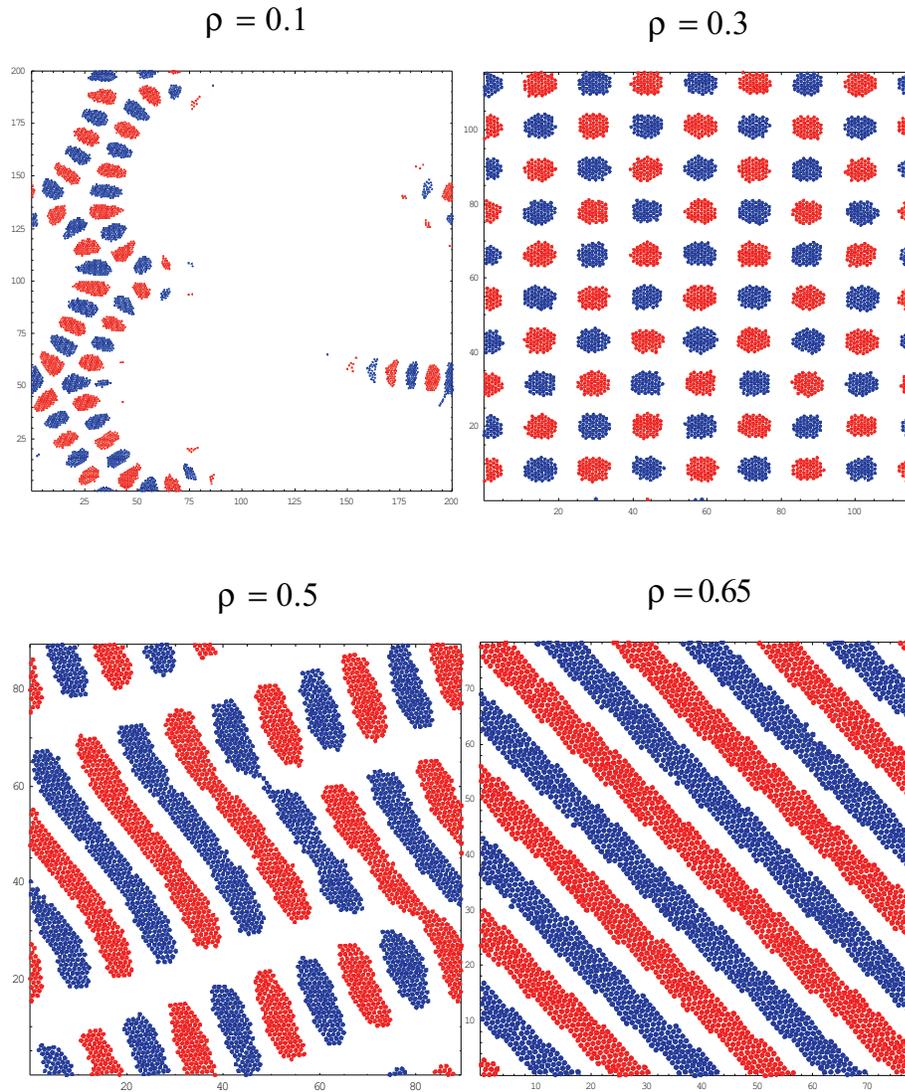


Figura 3.16: Formación de patrones en un sistema binario de $N = 4000$ partículas después de que se realizó un proceso de recocido desde $T = 5.0$ hasta $T = 0.1$, en intervalos de $\Delta T = -0.02$ para un alcance de corona blanda de $\sigma_1 = 15\sigma_0$.

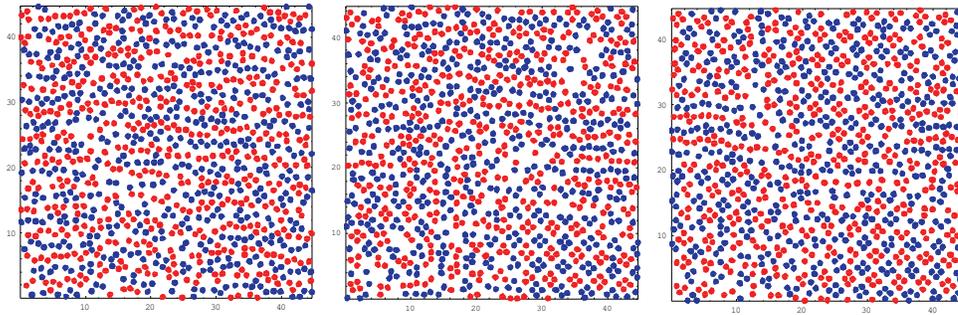


Figura 3.17: Cambio de patrones, de franjas a tetrámeros cuadrados, conforme el sistema reduce su temperatura. $\rho = 0.5$ y $\sigma_1 = 3$. El cambio de estructuras se halla a una temperatura aproximada de $T = 0.69$.

U , es la ligera modificación de la geometría de los patrones comparada con la correspondiente a $T = 0$. Estos cambios se deben al agitación térmica de las partículas. Una forma mediante la cual nos podemos percatar de ello es con el uso de la función de correlación de dos partículas $g(r)$ descrita con anterioridad en la ecuación 3.3. Esta función tiene como máximos las distancias a las que encontramos a los vecinos de cada partícula del sistema. Como nuestros sistemas simulados tienen una temperatura finita, tales máximos no corresponden de manera exacta con la estimación que hacemos de las distancias a $T = 0$, ya que debido a la agitación térmica, la distancia promedio entre las partículas es mayor.

Empleamos dos funciones de correlación entre dos partículas $g(r)$ distintas. Una de ellas que corresponde a la función de correlación entre partículas del mismo tipo y la otra se trata la función de correlación de una partícula con aquellas de tipo opuesto.

En las Figs. 3.18 y 3.19 graficamos la función de correlación para sistemas que presentan una sola fase. La temperatura de estos sistemas es $T = 0.1$.

La forma de las curvas de correlación es característica de cada patrón, siendo la posición de los picos un indicativo de las distancias típicas entre las partículas. Por ejemplo, en el caso de partículas alternadas en una red cuadrada, el análisis a $T = 0$ predice los puntos máximos de la función de correlación en $\frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_1$, σ_1 , $\sqrt{2}\sigma_1$, $\sqrt{\frac{5}{2}}\sigma_1$, etc. Estos valores se confirman en la Fig. 3.18, donde la posición de los picos está ligeramente desplazada a mayores valores de r debido a los efectos de la temperatura.

Para el caso de las franjas gruesas (Fig. 3.19, panel (a)) la curva tiene un máximo principal cerca de $r = \sigma_0$ que deja de manifiesto el empaquetamiento cerrado de las partículas dentro de la franja. El resto de los máximos en esta curva son de mucho menor magnitud que el primero. Tales picos aparecen sobre una curva de tipo sinusoidal donde se aprecia la separación de las franjas.

En los agregados de más de cuatro partículas (Fig. 3.19, panel (b)) la curva de correlación tienen similitudes con las que se muestran en la Fig. 3.18 pero a diferencia de estas el primer máximo (correspondiente a $r = \sigma_0$) es considerablemente mayor que el resto de los picos.

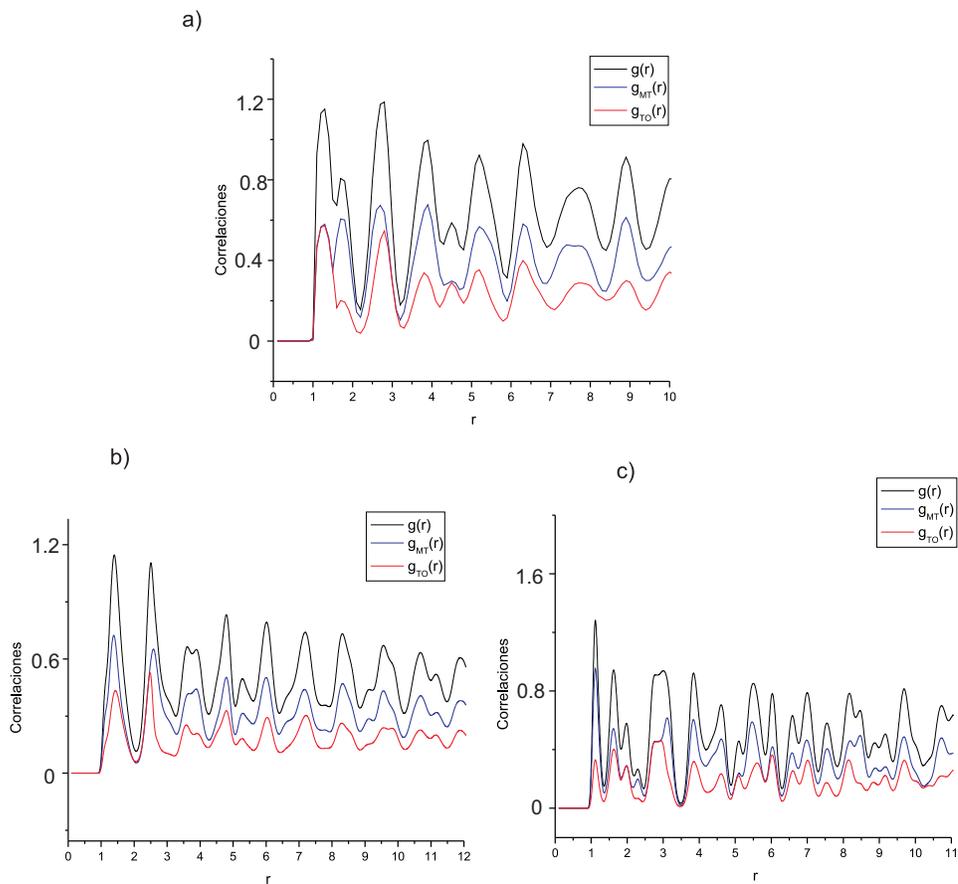


Figura 3.18: Función de correlación de sistemas que exhiben sólo un tipo de patrón. Denotamos como $g(r)$ a la función de correlación entre cualquier par de partículas, $g_{MT}(r)$ a la función de correlación para partículas del mismo tipo y $g_{TO}(r)$ a la función de correlación para partículas de tipo opuesto. (a) Red de partículas alternadas en una red cuadrada. $\rho = 0.65$ y $\sigma_1 = 1.5$. (b) Franjas de una sólo hilera de partículas del mismo tipo. $\rho = 0.5$ y $\sigma_1 = 2.5$. (c) Tetrámeros cuadrados. $\rho = 0.5$ y $\sigma_1 = 3$. r esta en unidades de σ_0

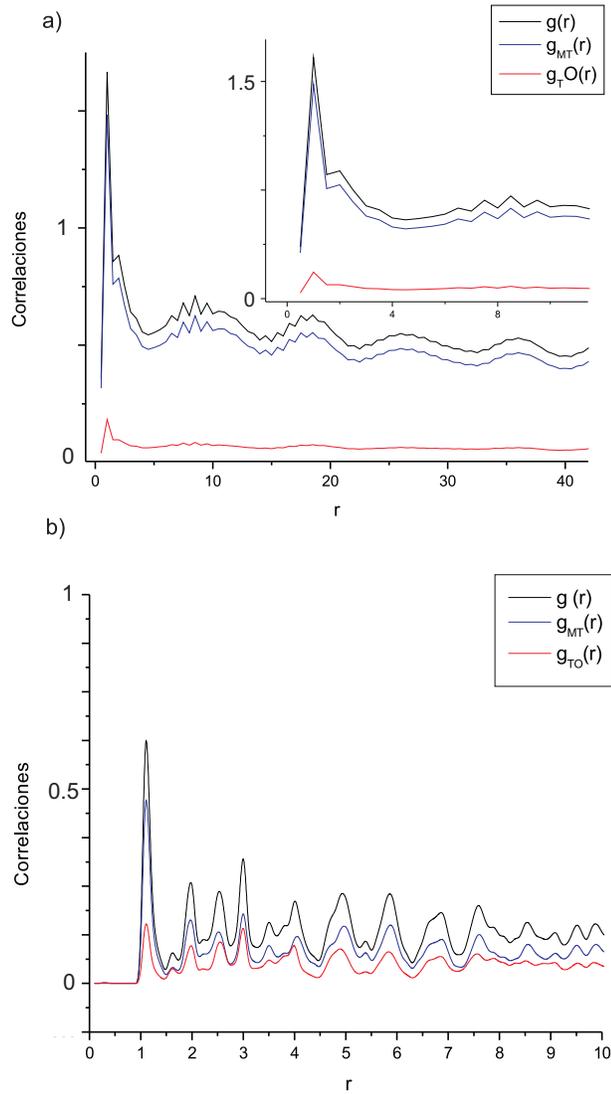


Figura 3.19: Función de correlación de sistemas que exhiben sólo un tipo de patrón. (a) Franjas de más de una hilera de partículas del mismo tipo. $\rho = 0.65$ y $\sigma_1 = 5$. (b) Agregados con más de 4 partículas en una superestructura cuadrada. $\rho = 0.3$ y $\sigma_1 = 10$.

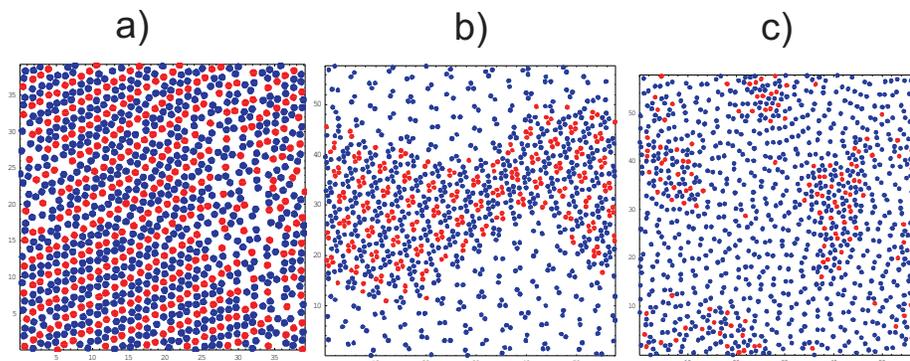


Figura 3.20: Patrones de equilibrio para sistemas binarios con distintas concentraciones relativa (a) $x = 2$, $\rho = 0.65$ y $\sigma_1 = 2.5$ (b) $x = 3$, $\rho = 0.3$ y $\sigma_1 = 3.5$ y (c) $x = 7$, $\rho = 0.3$ y $\sigma_1 = 2.5$.

3.2.3. Efecto de la concentración relativa de cada tipo de partícula.

En todos los sistemas coloidales binarios que hemos estudiado hasta el momento, hemos mantenido la paridad de partículas según su tipo. Presentamos a continuación las estructuras en equilibrio para sistemas cuya concentración relativa $x = N_1/N_2$ es distinta de uno. Las simulaciones las realizamos utilizando $N = 1000$ y el mismo proceso de recocido que en los casos anteriores. Se manejaron proporciones relativas de 2 a 1, 3 a 1 y de 7 a 1. En la figura 3.20 se pueden apreciar los patrones obtenidos en tales sistemas.

Encontramos que en algunos de estos sistemas aparecen regiones con las características de los sistemas homogéneos cuando la densidad permite que las partículas más numerosas rodeen a aquellas del tipo opuesto. Aquellas regiones donde las partículas menos numerosas se acumulan son considerablemente más densas que aquellas donde sólo hay un tipo de partícula. Lo anterior se puede percibir en los patrones que se producen en las regiones homogéneas que corresponden a estructuras encontradas de los sistemas homogéneos de la Fig. 3.2. Por ejemplo, en la Fig. 3.20, panel (c), donde la densidad de todo el sistema es de $\rho = 0.3$ se observa una región de partículas del mismo tipo que forman dímeros y trímeros, la misma que es observada en el sistema homogéneo de la Fig. 3.2, panel (c), donde la densidad es de $\rho = 0.227$.

En las regiones donde existen los dos tipos de partículas surgen nuevos

patrones que siguen a grandes rasgos las estrategias de agregación o formación de franjas para la reducción de la energía libre (Fig. 3.20).

Capítulo 4

Conclusiones

En esta tesis hemos presentado un modelo de una solución bidimensional de partículas coloidales que interactúan mediante un potencial de corto alcance. El uso de un potencial de esfera dura más una corona blanda de magnitud constante busca representar de manera esencial a todos los potenciales de corto alcance, los cuales tienen como característica común el radio de interacción de su potencial σ_1 .

Las simulaciones de Monte Carlo que empleamos para estudiar este sistema sólo nos representan estados de equilibrio y no nos dan información de las propiedades dinámicas de las soluciones coloidales. Tales estados de equilibrio tienden a reducir la energía libre $F = U - TS$ por tratarse de un ensamble canónico (NVT).

Primeramente consideramos un sistema homogéneo con interacciones puramente repulsivas. Aunque este sistema ya había sido estudiado con anterioridad por varios autores [11, 12, 17], hemos encontrado a una densidad reducida relativamente alta ($\rho = 0.6$) una estructura no reportada en dichos trabajos. Esta consiste en un patrón de tetrámeros en forma de rombos que se autoensamblan en una red cuadrada. El sistema homogéneo sólo tiene interacciones repulsivas, por lo que la conformación de los tetrámeros no es evidente.

En el caso de los sistemas binarios variamos los siguientes parámetros del sistema: la densidad reducida, el alcance de la corona, la temperatura y la concentración relativa de cada tipo de partícula. De manera general, se encontraron los siguientes patrones:

1. Un arreglo de partículas alternadas según su tipo en una red cuadrada.

Los primeros vecinos son los únicos que interactúan y por tanto la alternancia de las partículas es lo más conveniente para reducir la energía del sistema. La posibilidad de encontrar esta estructura depende de que el sistema tenga una densidad lo suficientemente pequeña como para que las coronas blandas de los segundos vecinos no entren en contacto.

2. Franjas alternadas cada una de las cuales está conformada por una sola hilera de partículas del mismo tipo. La disposición de las partículas en este arreglo es tal que forman una red hexagonal anisotrópico. Esta red es la que nuestro sistema prefiere adoptar a temperaturas relativamente altas y densidades no muy bajas.
3. Tetrámeros cuadrados de partículas del mismo tipo. Tales tetrámeros se alternan en una superestructura cuadrada según su tipo. Esta configuración es más densa que las anteriores y es la que el sistema adopta a muy bajas temperaturas.
4. Franjas alternadas constituidas por más de una hilera de partículas del mismo tipo. Estas aparecen cuando el alcance de la corona blanda es grande y el número de hileras se incrementa con dicho alcance.
5. Agregados de más de cuatro partículas del mismo tipo alternados en una superestructura cuadrada. Estos aparecen también cuando el alcance de la corona es grande.

Realizamos un análisis geométrico a $T = 0$ para estimar el valor de los parámetros para los cuales aparecen cada una de estas estructuras. De las estructuras más simples se obtuvieron la densidad máxima por encima de la cual es imposible encontrar el patrón en cuestión. De la misma forma se estableció una cota inferior para el alcance de la corona blanda σ_1 por debajo de la cual estas estructuras no existen.

Los resultados de las simulaciones corroboran la validez de estas estimaciones. La mayor parte de las estructuras se encuentran dentro de las predicciones y aquellas que no lo están se encuentran muy cerca de estos límites por lo que podemos atribuir esta variación al efecto de la temperatura finita. Este efecto también es notorio en el desplazamiento de los picos que aparecen en las gráficas de la función de correlación de dos partículas.

En un sentido general, las estrategias que encuentra nuestro sistema coloidal binario para reducir su energía libre son la conformación de franjas con hileras de partículas del mismo tipo y la agregación de partículas

del mismo tipo donde tales agregados se distribuyen en una superestructura cuadrada. En la mayoría de los casos, encontramos partículas del mismo tipo que se unen para reducir su energía contrariamente a lo que intuitivamente esperaríamos ya que su potencial de interacción es repulsivo.

Si en el sistema binario la paridad de las partículas no es uno a uno, ocurre entonces que los sistemas exhiben dos fases; una región de partículas del mismo tipo y una región binaria mucho más densa que la primera.

En esta tesis hemos variado sólo una pequeña cantidad de los parámetros que determinan a nuestro modelo y sin embargo obtenemos una rica variedad de patrones. Queda abierta una gran gama de posibilidades de estudio para el mismo modelo a través de la modificación de algún otro de sus parámetros como puede ser la magnitud del escalón con respecto a la del pozo del potencial o el tamaño relativo de los núcleos y de las coronas de las partículas de cada tipo. Se ha mencionado que el potencial empleado capta los aspectos fundamentales de los potenciales de corto alcance, pero también se podrían estudiar potenciales de corto alcance más complicados como el de rampa, por citar sólo alguno.

No sólo se podrían modificar las características del modelo, sino también la forma en que se simula. Hemos dicho que el método de Monte Carlo no muestra los aspectos dinámicos del sistema, por lo que de ser éste nuestro interés se puede recurrir a Dinámica Molecular. Incluso en el caso de las estructuras en equilibrio se puede optar por otros métodos de cálculo numérico como el Algoritmo Genético. Más allá de las simulaciones numéricas, también sería interesante tratar de realizar estudios teóricos que permitan predecir la aparición de los patrones. Tales estudios podrían consistir de funcionales de derivadas, teoría de líquidos, etc. También sería interesante estudiar como se modifican los patrones cuando es perturbado de alguna forma (digase campos externos, gradientes de temperatura, etc.). Todo lo anterior podría realizarse tanto en dos como en tres dimensiones.

Bibliografía

- [1] M. Rex, H. Löwen, Eur. Phys. J. E **26**, 143 (2008).
- [2] N. Osterman, et. al., Phys. Rev. Lett. **99**, 248301 (2007).
- [3] A. -P. Hynninen, et. al., Phys. Rev. Lett. **96**, 018303 (2006).
- [4] M. E. Leunissen, C. G. Christova, et. al., Nature **437**, 235 (2005).
- [5] E. Sanz, et. al., Phys. Rev. Lett. **99**, 055501 (2007).
- [6] A. Fortini, et. al., J. Chem. Phys. **125**, 094502 (2006).
- [7] M. S. Romero-Cano, et. al., J. Phys. Chem. B **110**, 13220 (2006).
- [8] A. M. Kalsin, et. al., Science **312**, 420 (2006).
- [9] P. J. Camp, Phys. Rev. E **68**, 061506 (2003).
- [10] E. A. Jagla, J. Chem. Phys. **110**, 451 (1999).
- [11] G. Malescio, G. Pellicane, Nature Materials **2**, 97 (2003).
- [12] G. Malescio, G. Pellicane, Phys. Rev. E **70**, 021202 (2004).
- [13] R. J. Hunter, *"Introduction to Modern Colloid Science"* Oxford University Press. Oxford (1993).
- [14] H. B. Callen, *"Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics"* 2da ed. Willey. New York (1985).
- [15] P. M. Pashley, M. E. Karaman *"Applied Colloid and Surface Chemistry"* Wiley. Sussex (2004).

-
- [16] R. Bowley, M. Sánchez *"Introductory Statistical Mechanics"* 2da ed. Oxford University Press. Oxford (1999).
- [17] G. Malescio, J. Phys: Condens. Matter **19**, 073101 (2007).
- [18] D. Frenkel, B. Smit, *"Understanding Molecular Simulation"* Academic Press. London (1996).
- [19] N. Metropolis, et. al., J. Chem. Phys. **21**, 187 (1953).
- [20] M. E. J. Newmann, G. T. Barkema, *"Monte Carlo Methods in Statistical Physics"* Oxford University Press. New York (1999).
- [21] M. M. Wolfson, G. J. Pert, *"An Introduction to Computer Simulation"* Oxford University Press. New York (1999).
- [22] S. Hanassab, T. J. van der Noot, J. Electroanalytical. Chem. **528**, 135 (2002).
- [23] M. A. Glaser, et. al., Europhys. Lett. **78**,46004(2007).
- [24] A. Jamnik, J. Chem. Phys. **128**, 234504 (2008).
- [25] G.J. Pauschwein, G. Kahl, Soft Matter **4**, 1396 (2008).
- [26] J. Fornleitner, G. Kahl, Europhys. Lett. **82**,18001 (2008).
- [27] L. Assoud, R. Messina, H. Löwen, J. Chem. Phys. **129**, 164511 (2008).
- [28] M. Rex, H. Löwen, Phys. Rev. E **75**,051402(2007).