

UNIVERSIDAD DE SONORA

**DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y
NATURALES**

DEPARTAMENTO DE FISICA

**Simulación de una Suspensión Coloidal en el Interior
de un Poro Cilíndrico**

Carlos Iván Ham Rodríguez

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



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

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mi maestra Laura Lorenia Yeomans Reyna por todo su apoyo y consideraciones a lo largo de toda esta etapa. En ella encontré a una persona que está dispuesta a dar sin condiciones, incluso dar más de lo que tiene, gracias por brindarme su valioso tiempo.

También le debo un profundo agradecimiento a mis padres, quienes siempre estuvieron conmigo, aún cuando yo no quisiera estar en ningún lado, y fueron siempre apoyo y aliciente más que ninguna otra cosa.

Gracias a Calcáneo y sus interminables vueltas para que los tramites estuvieran siempre a tiempo. No esta de más aclarar que nunca nadie me había correteado con tan buenas intenciones.

A mis compañeros de viaje, Maribel, Sergio, Emmanuel y Nata, con los que compartí dudas, desveladas y una carrera de fenómenos naturales, pero sobre todo compartimos juventud. Siempre recordaré esos días con una sonrisa.

También un agradecimiento al proyecto de CONACYT No. C02-44744.

Contenido

Introducción.....	1
Capítulo 1. Conceptos básicos	
Introducción	
1.1 Funciones de distribución.....	5
1.2 Perfil de concentración radial.....	8
1.3 Función de correlación axial.....	9
1.4 Potencial entre partículas coloidales.....	11
Teoría de Debye-Huckel	
1.5 Potencial partícula-pared.....	16
1.6 Desplazamiento cuadrático medio.....	18
Capítulo 2. Elementos de simulación con dinámica browniana	
Introducción	
2.1 Celda unitaria y condiciones periódicas.....	22
2.2 Parámetros importantes y configuración inicial.....	23
2.3 Convención de imagen mínima y radio de corte.....	24
2.4 Algoritmo de Ermak.....	25
2.5 Termalización.....	26
2.6 Cálculo del perfil de concentración radial.....	27
2.7 Cálculo de la función de correlación axial.....	28
2.8 Cálculo de los desplazamientos cuadráticos medios.....	29
2.9 Cálculo del tiempo de salto.....	31
Capítulo 3. Propiedades Estructurales	
Introducción	
3.1 Perfil de concentración radial.....	35
3.2 Función de correlación axial.....	39
Capítulo 4. Propiedades dinámicas	
Introducción	
4.1 Desplazamiento cuadrático medio radial.....	44
4.2 Desplazamiento cuadrático medio axial.....	47
4.3 Tiempo de salto.....	51
Conclusiones.....	62
Referencias.....	64
Anexo A. Programa en FORTRAN.....	66

Introducción

Las suspensiones coloidales incluyen una amplia variedad de materiales: líquidos en líquidos como las emulsiones, sólidos en líquidos como las dispersiones, líquidos en gases como los aerosoles, entre otros, donde la interacción entre las partículas coloidales y con sus interfaces determinan el comportamiento del sistema. Por otra parte, la ciencia coloidal ha sido muy importante para el diseño y producción industrial de diversos tipos de materiales como medicamentos, alimentos, pinturas, cosméticos, recubrimientos, entre muchos otros. El estudio de suspensiones coloidales, tiene relevancia actual, debido a su aplicación en la industria, medicina y sistemas biológicos.

Por otra parte las suspensiones coloidales, particularmente las suspensiones de partículas modelo bien caracterizadas en su tamaño y forma, se han constituido en sistemas modelo para estudiar su comportamiento en condiciones de equilibrio y fuera de equilibrio. La razón de ello estriba en que por sus dimensiones las partículas coloidales (10 nm - 100µm) son visibles al microscopio óptico lo cual permite seguir las en su movimiento mediante técnicas como la videomicroscopía, manipularlas, perturbarlas y desplazarlas con relativa facilidad.

El estudio de los sistemas coloidales constituye un área importante del conocimiento, que mantiene una fuerte relación tanto con la ciencia básica como con la ciencia aplicada.

La ciencia coloidal tiene una larga historia. El movimiento irregular de partículas de polen en agua fue observado por Robert Brown en 1828. Se les identificó y nombró como "coloides" por Thomas Graham en 1861. En la primera década del siglo pasado los estudios de coloides jugaron un papel fundamental en la construcción de la física estadística: los experimentos de Jean Perrin (1910), combinado con la teoría de Einstein del movimiento Browniano (1905,1906), no solo dieron una determinación del número de Avogadro, sino que además pusieron fin a las dudas que permanecían acerca de la composición molecular de la materia. Una aportación importante en el desarrollo de una descripción cuantitativa de sistemas coloidales fue la derivación del potencial de pares efectivo entre partículas coloidales cargadas, por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (potencial "DLVO"). Las partículas coloidales esféricas sintéticas fueron hechas por primera vez en los 40's. En los últimos treinta años la disponibilidad de muchos de los razonablemente bien caracterizados "modelos" de sistemas coloidales atrajo a los físicos al campo una vez mas [1].

A mediados del siglo pasado la investigación científica, y en particular el estudio de fluidos, se vio ampliada por una nueva técnica: la simulación computacional. Este recurso novedoso vino a complementar a los métodos tradicionales, experimental y teórico.

La incursión de las computadoras en la física fue con el trabajo de *Metropolis et al* en 1953, con un modelo molecular bastante simple e idealizado. Posteriormente, la creación de modelos más complejos y reales, permitió contrastar los resultados simulados con los experimentales; dando credibilidad a esta nueva herramienta [7].

El trabajo de *Metropolis et al* dio las bases de un método de simulación llamado Monte Carlo. Este método, todavía utilizado en la actualidad, es de carácter probabilístico y se utiliza para estudiar la estructura de equilibrio del sistema modelado. Por otra parte, para el estudio de las propiedades dinámicas, es necesario incluir otras técnicas de simulación que nos permita hacer una descripción en el tiempo de las configuraciones del sistema. El método de simulación de *Dinámica Molecular*, consiste en la solución de las ecuaciones de movimiento clásicas para un conjunto de moléculas, y fue implementado por primera vez por Alder y Wainwright (1957, 1959) [7], para un sistema modelo de esferas duras. En 1978 D. Ermak y J. A. McCammon proponen un algoritmo para simular la dinámica de partículas que presentan movimiento Browniano, de forma tal que a partir de la ecuación de Langevin, se obtienen las trayectorias de las partículas coloidales (simulación de *Dinámica Browniana*).

Actualmente, la simulación se ha afianzado como una tercer metodología de investigación, permitiendo validar modelos teóricos (que implican largos cálculos numéricos) a un nivel nunca antes alcanzado; y llegando a condiciones que son inaccesibles experimentalmente, pues al simular, se tiene una gran libertad de modificar los parámetros que describen al sistema. Esta doble función de la simulación la ha convertido en un puente entre modelos y predicciones teóricas, y entre modelos y resultados experimentales [7].

Dentro del estudio de las propiedades dinámicas de suspensiones coloidales muy confinadas, se presenta el fenómeno de difusión en línea, conocido como “single-file diffusion” (SFD) [2]. Este fenómeno se observa en sistemas restringidos a un movimiento unidimensional, en donde la secuencia de partículas permanece constante debido a que las partículas no pueden “pasarse” unas a otras [2, 4, 5, 8].

Esta difusión anómala fue predicha teóricamente para partículas difundiendo unidimensionalmente en un fondo browniano, pero hasta hace solo unos años se comprobó experimentalmente [2]. Trabajos como el de Wei, Bechinger y Leiderer, que en el 2000 mostraron evidencias de la difusión anómala, utilizando videomicroscopía, para un sistema de partículas coloidales esféricas en canales circulares unidimensionales de escala micrométrica [5], han confirmado sin ambigüedad que la difusión en línea ocurre en la escala de tiempos largos en tales sistemas de alto confinamiento.

Ejemplos de SFD pueden ser encontrados en movimiento molecular a través de materiales microporosos, canales iónicos a través de membranas biológicas, difusión en tamices moleculares tales como zeolitas, y migración de portadores de carga en polímetros unidimensionales y conductores superiónicos [2].

Una característica de los sistemas en los que ocurre SFD es que para tiempos largos, el desplazamiento cuadrático medio es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de observación ($W_z(t) \propto t^{1/2}$), en vez de tener la dependencia lineal, como ocurre con la difusión normal en dos y tres dimensiones [2,4,5].

Para partículas que se difunden en poros cilíndricos con un radio de varios diámetros moleculares, la ley de Fick describe acertadamente el proceso de difusión, con un valor para el coeficiente de difusión ligeramente menor al de sistemas en bulto [10]. Pero al tener un diámetro de poro menor a dos diámetros moleculares, las partículas no tienen espacio para pasar a sus vecinas y mantienen una formación cuasi-unidimensional en la que la secuencia de partículas en la dirección axial permanece constante. Esto se refleja en la difusión para tiempos mayores que el tiempo medio entre colisiones ($t \gg t_c$), pues en este régimen de tiempos largos las partículas ya interactúan entre sí. Para tiempos menores que t_c , en promedio las partículas se difunden sin “notar” la presencia de sus vecinas, por lo que la difusión a tiempos cortos obedece a la ley de Fick.

En este trabajo de tesis se estudia mediante simulaciones con Dinámica Browniana, la estructura y autodifusión de una suspensión coloidal dentro de un poro cilíndrico cargado de longitud infinita. Las partículas coloidales se modelan como esferas impenetrables de diámetro σ y carga puntual q en el centro de la esfera, inmersas en un solvente continuo. En el capítulo uno se presentan los conceptos básicos necesarios para el cálculo de las propiedades estructurales y dinámicas; en el segundo capítulo se presentan los conceptos e ideas básicas para la elaboración del código de simulación con Dinámica Browniana; los resultados sobre las propiedades de estructura de la suspensión: perfiles de concentración radial y función de correlación axial, se presentan en el tercer capítulo, para diferentes valores del radio del poro, constante del potencial partícula-pared y concentración (R , K_w y n^* , respectivamente); similarmente el cuarto y último capítulo se reserva para la presentación de resultados sobre los desplazamientos cuadráticos medios radiales y axiales, así como también los resultados obtenidos sobre el número y tiempo de salto en la dirección axial. Se presenta una breve sección de conclusiones y finalmente se incluye como anexo el código del programa elaborado en lenguaje FORTRAN.

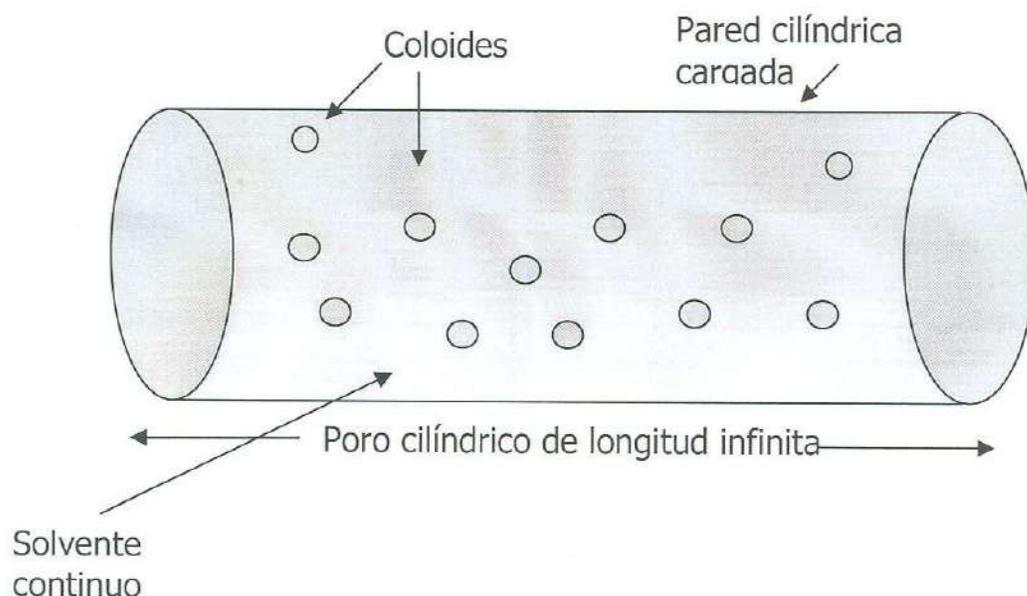


Figura 1. Representación de la suspensión coloidal en el poro cilíndrico.

Capítulo 1

Conceptos Básicos

Introducción

En este trabajo de simulación se hace la descripción del fluido bajo una teoría para suspensiones de electrolitos fuertes. El desarrollo de este modelo teórico y la estadística de las funciones con las que estudiaremos la estructura de nuestro sistema simulado se presentan en este capítulo.

Primeramente veremos a las funciones de distribución y su obtención mediante la física estadística. Utilizaremos el ensemble canónico para obtener la probabilidad de distribución de las partículas, a partir de la cual deduciremos las funciones con las que describiremos la estructura de la suspensión en la dirección axial y radial.

La parte correspondiente a los modelos de interacción entre partículas se desarrolla en la sección 1.3. Para ello, se resuelve la ecuación de Poisson-Boltzmann lineal mediante la teoría de Debye-Hückel obteniendo el potencial sobre una partícula fija debido a las partículas restantes. Mientras que en la sección 1.4 se desarrolla el potencial partícula-pared para una geometría cilíndrica.

Finalmente, en la sección 1.6 se presenta una breve presentación del desplazamiento cuadrático medio.

1.1 Funciones de distribución.

Consideremos un sistema de N partículas en un volumen V y a temperatura T , constantes, para llegar a obtener una relación entre las posiciones de un grupo de n partículas. En una descripción en el marco del ensemble canónico, la probabilidad de que el sistema se encuentre en un conjunto de microestados $d\Gamma$ es $dw = \rho d\Gamma$ [3], con la densidad de probabilidad definida como:

$$\rho(V, T) = \frac{e^{-\beta H}}{Z_N(V, T)} \quad (1.1)$$

donde $Z_N(V, T)$ es la función de partición canónica, y H la energía mecánica total del sistema:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta U} d\Gamma$$
$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

El diferencial $d\Gamma = d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$, es sobre todos los momentos y posiciones de cada partícula, por lo que dw es la probabilidad de encontrar a la partícula l esté alrededor $\vec{r}_l \sim d\vec{r}_l$ con un momento $\vec{p}_l \sim d\vec{p}_l$, a la 2 en $\vec{r}_2 \sim d\vec{r}_2$ con un momento $\vec{p}_2 \sim d\vec{p}_2, \dots$ a la N en $\vec{r}_N \sim d\vec{r}_N$ con un momento $\vec{p}_N \sim d\vec{p}_N$.

Podemos integrar sobre los momentos, para obtener la probabilidad de encontrar a las partículas independientemente de los momentos que tengan:

$$dP(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (1.2)$$

La integral que aparece en el denominador es la llamada *integral de configuración* I_N [3], por lo que podemos expresar la ecuación anterior como:

$$dP(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{I_N} \quad (1.3)$$

Ahora, si deseamos obtener la probabilidad de que la partícula 1 este alrededor de $\vec{r}_1 \sim d\vec{r}_1$, la 2 en $\vec{r}_2 \sim d\vec{r}_2, \dots$ y la partícula n en $\vec{r}_n \sim d\vec{r}_n$; independientemente de las posiciones de las $N-n$ partículas restantes, tendremos que integrar dP sobre las posiciones de estas $N-n$ partículas

$$\int_{\substack{\text{posiciones} \\ N-n}} dP = \frac{1}{I_N} \left[\int \dots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n, \quad (1.4)$$

y podemos definir una densidad de probabilidad $P^{(n)}$ como

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \equiv \frac{\int \dots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{I_N} \quad (1.5)$$

de tal forma que podemos escribir la ec. (1.4) como:

$$dP_n = P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (1.6)$$

Esta probabilidad nos da información de la manera en que se distribuye un grupo de n partículas del sistema de N partículas.

Finalmente, nos preguntamos por la probabilidad de encontrar en las posiciones $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$ a cualquiera de las N partículas.

Partiendo de dP_n , que es la probabilidad de encontrar n partículas, cada una en una posición determinada, y teniendo en cuenta que ahora nos interesa encontrar a cualquiera de las n partículas, las posibilidades se incrementan en un factor $\frac{N!}{(N-n)!}$ y solo basta multiplicarlo a dP_n para obtener la probabilidad deseada.

Se define la función de distribución de n partículas [3] como:

$$\begin{aligned}\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) &\equiv \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{I_N}\end{aligned}\quad (1.7)$$

En este trabajo se utilizarán dos funciones de distribución, el perfil de concentración radial para $n = 1$ y la función de distribución axial para $n = 2$.

En el caso de $n = 1$, la distribución es:

$$\rho^{(1)}(\vec{r}_1) = N \frac{\int \int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N}{I_N} \quad (1.8)$$

De este modo $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$ es la probabilidad (sin normalizar) de encontrar una partícula entre las posiciones \vec{r}_1 y $\vec{r}_1 + d\vec{r}_1$.

Además, de la ec. (1.8) se ve claramente que $\int \rho^{(1)}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 = N$ y como la concentración total de partículas es $\rho = N/V$, entonces:

$$\rho = \frac{\int \rho^{(1)}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1}{V} \Rightarrow \rho(\vec{r}_1) = \frac{1}{V} \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \quad (1.9)$$

donde $\rho(\vec{r}_1)$ puede identificarse como una concentración local de partículas. En el caso de un *fluido homogéneo* tenemos la misma probabilidad de encontrar a una partícula en cualquier punto, por lo que $\rho^{(1)}(\vec{r})$ es constante [3]. De modo que:

$$\rho = \frac{\rho^{(1)} \int d\vec{r}}{V} \Rightarrow \rho^{(1)} = \rho \quad (1.10)$$

ya que $\int d\vec{r} = V$.

En este trabajo se calcula la función de distribución de una partícula $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)$ para un *fluido inhomogéneo* y veremos que en este caso $\rho^{(1)}(\vec{r})$ no es constante sino que depende de la posición. El origen de la inhomogeneidad del fluido está determinada por la presencia de la pared interna del capilar cilíndrico.

Ahora bien, supongamos que las posiciones de las partículas no tienen correlación y podemos hacer una separación de variables en la ec. (1.7) para $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$, entonces:

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) \dots \rho^{(1)}(\vec{r}_n) \quad (1.11)$$

Y como sabemos que para un fluido homogéneo $\rho^{(1)}(\vec{r}) = \rho$, la ec. (1.11) queda expresada como:

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n \quad (1.12)$$

Pero en general, las posiciones de las partículas se encuentran correlacionadas, por lo que podemos escribir la función de distribución en términos de una función de correlación $g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$,

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (1.13)$$

Haciendo uso de las ecs. (1.7) y (1.13), definimos la función de correlación de n partículas como:

$$\begin{aligned} g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) &= \frac{1}{\rho^n} \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \\ &= \left(\frac{V}{N}\right)^n \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{I_N} \end{aligned} \quad (1.14)$$

Esta ecuación nos permite determinar si existe correlación entre las posiciones de un grupo de n partículas. El caso más importante, es cuando $n = 2$, ya que es posible expresar las propiedades termodinámicas del sistema, como la energía interna, presión, potencial químico, entre otras, en términos de $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ y el potencial de interacción par entre partículas $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ [3]. Para el caso de potenciales centrales es posible denotar a la función de correlación simplemente como $g(r)$ con $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, en este caso es costumbre referirse a $g(r)$ como *función de distribución radial (f.d.r.)* [3].

La estructura fundamental de la suspensión coloidal en el interior del poro cilíndrico que estudiamos mediante simulaciones en este trabajo de tesis, se obtiene analizando la función de distribución de una partícula $n(\vec{r})$ y por funciones de distribución de dos partículas $n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. A continuación planteamos las funciones de distribución que abordaremos en este trabajo, tomando en consideración la simetría cilíndrica impuesta por el poro.

1.2 Perfil de concentración radial

La concentración local de partículas esta determinada por la función de distribución de una partícula, ec. (1.9), mediante la relación:

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \rho^{(1)}(\vec{r}) \quad (1.15)$$

Podemos adimensionalizar la función multiplicándola por el diámetro de las partículas al cubo σ^3 , ya que la concentración $n = N/V$ tiene unidades de longitud inversa

al cubo, de esta forma, se puede definir una *concentración reducida* $n^* \equiv n\sigma^3$, de forma tal que:

$$n^* = \frac{N}{V}\sigma^3 \quad (1.16)$$

Similarmente, podemos adimensionalizar la ec. (1.15) y definir una *concentración local reducida* $n^*(\vec{r}) \equiv n(\vec{r})\sigma^3$, misma que podemos escribir como:

$$n^*(\vec{r}) = \frac{\sigma^3}{V} \rho^{(1)}(\vec{r}) \quad (1.17)$$

En un cilindro de longitud infinita, como en nuestro sistema, la concentración en las coordenadas axial y angular es uniforme, debido a la simetría. Pero en la dirección radial ρ , tenemos la interacción con la pared y es aquí donde nos interesa ver como se comporta la concentración. De esta manera, (1.17) queda simplemente:

$$n^*(\rho) = \frac{\sigma^3}{V} \rho^{(1)}(\rho) \quad (1.18)$$

A $n^*(\rho)$ se le conoce como *perfil de concentración radial*. En términos de $\rho^{(1)}(\rho)$ queda expresado como:

$$\begin{aligned} n^*(\rho) &= n^* \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N}{I_N} \\ &= n^* \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (1.19)$$

Como $n^*(\rho)$ nos da la concentración de la suspensión en función de ρ , al calcular esta función en simulación se divide el cilindro radialmente en segmentos de longitud $\Delta\rho$ y se calcula la concentración local en ese elemento de volumen. Específicamente, deberemos contabilizar el número de partículas $N(\rho)$ que se encuentren localizadas en los diferentes elementos de volumen $\Delta V^*(\rho)$ formados por cascarones cilíndricos de radio ρ , y proceder con el promedio que a continuación se indica:

$$n^*(\rho) = \left\langle \frac{N(\rho)}{\Delta V^*(\rho)} \right\rangle$$

donde $\Delta V^*(\rho) = \pi[(\rho + \Delta\rho)^2 - \rho^2]L/\sigma^3$ y los paréntesis angulares indican el promedio sobre las diferentes configuraciones de partículas generadas con la simulación [6].

1.3 Función de correlación axial

El perfil de concentración nos da una perspectiva del arreglo en la dirección radial. Si queremos una idea más completa de la estructura de la suspensión coloidal, necesitamos preguntarnos como están formadas las partículas a lo largo del cilindro. Sabemos que la

concentración es uniforme en esa dirección, pero la distribución de pares de partículas en este caso no es trivial.

La función de distribución para $n=2$ en el caso de fluidos inhomogeneos, se escribe de forma similar a la ec. (1.13). Sin embargo debe incluirse explícitamente la dependencia espacial de la función de distribución de una partícula, ya que como vimos anteriormente, en este caso el perfil de concentración no es uniforme, así escribimos:

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(1)}(\vec{r}_1)\rho^{(1)}(\vec{r}_2)g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1.20)$$

Como $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2$ es la probabilidad de encontrar una pareja de partículas en las posiciones $\vec{r}_1 \sim d\vec{r}_1$ y $\vec{r}_2 \sim d\vec{r}_2$, de la ec. (1.7) tenemos que:

$$\iint \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 = N(N-1) \quad (1.21)$$

Sustituyendo la ec. (1.20) en (1.21), podemos escribir:

$$\iint \rho^{(1)}(\vec{r}_1)\rho^{(1)}(\vec{r}_2)g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 = N(N-1) \quad (1.22)$$

Como para nuestro caso, las funciones de distribución de una partícula son función de la distancia radial ρ y tomando en consideración la simetría cilíndrica del sistema, podemos escribir la ec. (1.22) como:

$$\int g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rho^{(1)}(\rho_1)\rho^{(1)}(\rho_2)\rho_1\rho_2d\rho_1d\rho_2dz_1dz_2d\varphi_1d\varphi_2 = N(N-1) \quad (1.23)$$

Definiendo las variables relativas $z \equiv z_1 - z_2$ y $\varphi \equiv \varphi_1 - \varphi_2$ se puede escribir la ecuación anterior como:

$$\int g^{(2)}(\rho_1, \rho_2, z, \varphi)\rho^{(1)}(\rho_1)\rho^{(1)}(\rho_2)\rho_1\rho_2d\rho_1d\rho_2d\varphi dz \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^L dz_1 = N(N-1) \quad (1.24)$$

o bien como,

$$\int \left[\frac{2\pi L}{N} \int g^{(2)}(\rho_1, \rho_2, z, \varphi)\rho^{(1)}(\rho_1)\rho^{(1)}(\rho_2)\rho_1\rho_2d\rho_1d\rho_2d\varphi d\varphi_1 \right] dz = N-1 \approx N \quad (1.25)$$

Observemos que de la integral que aparece en el corchete, obtendremos una función de z , tal que al integrarse en z debe proporcionarnos el número total de partículas. Ello nos permite identificar una densidad axial de partículas $n(z)$ que podemos escribir como:

$$n(z) = \frac{2\pi L}{N} \int g^{(2)}(\rho_1, \rho_2, z, \varphi)\rho^{(1)}(\rho_1)\rho^{(1)}(\rho_2)\rho_1\rho_2d\rho_1d\rho_2d\varphi d\varphi_1 \quad (1.26)$$

de forma tal que la ec. (1.25) se puede escribir de la siguiente forma:

$$\int n(z)dz = N-1 \quad (1.27)$$

Definiendo la *función de correlación axial* $g(z)$ en términos de $n(z)$ a través de la relación $n(z) = n_\lambda g(z)$, obtenemos que:

$$n_\lambda \int g(z)dz = N-1 \quad (1.28)$$

donde $n_\lambda = N/L$ es la concentración de partículas por unidad de longitud, es decir, la concentración media axial. Esta relación nos dice que la función de correlación axial $g(z)$ nos permite conocer la estructura de las partículas de la suspensión en el interior del poro cilíndrico a lo largo del eje del mismo. Observe que una relación similar a la ec. (1.28) se obtiene en el caso de fluidos homogéneos, solo que en dicho caso, se involucra a la función de correlación radial $g(r)$ y a la concentración total n .

Para calcular la función de correlación axial con simulaciones, deberemos contabilizar el número de partículas $N(z)$ que se encuentran en el interior de un disco de radio R y grosor Δz que se encuentra localizado a una distancia z de la partícula de referencia. Concretamente, calcularemos:

$$g(z) = \left\langle \frac{N(z)}{n^* \Delta V^*} \right\rangle \quad (1.29)$$

donde $\Delta V^* = \pi R^{*2} \Delta z^* = \Delta V / \sigma^3$.

1.4 Potencial entre partículas coloidales

Elegir un potencial modelo que describa la interacción entre partículas de la suspensión coloidal es de suma importancia. De la precisión con que este represente la interacción real dependerá la veracidad de los resultados obtenidos.

En una suspensión las partículas interactúan debido a las distintas fuerzas presentes entre ellas. Estas fuerzas dependiendo de su alcance, serán importantes a ciertas distancias y despreciables a otras. Teniendo esto en cuenta, no es necesario tener que considerar cada una de esas fuerzas, y basta encontrar un “potencial efectivo” que describa adecuadamente las propiedades del sistema coloidal en su conjunto.

Una teoría comúnmente utilizada para tratar el potencial de interacción entre partículas coloidales es la teoría DLVO, en la que se consideran dos interacciones:

- van der Waals. Es originada ya que los átomos (aun los neutros) tienden a formar dipolos, de modo tal que el polo positivo se atrae con el negativo de otro, formándose una interacción atractiva entre los átomos que componen a la partícula coloidal y los de otras. Esta fuerza decae como $1/r^6$, por lo que su alcance es limitado.
- Fuerzas electrostáticas. Si las partículas coloidales están cargadas, se presenta una interacción del tipo Coulomb. Pero en las suspensiones en las que el solvente es dieléctrico no se manifiesta de manera directa. Esto se debe a que alrededor de un coloide cargado habrá una tendencia a formarse iones de carga opuesta del solvente que apantallarán la carga neta del coloide. A este efecto de apantallamiento se le conoce como “doble capa”.

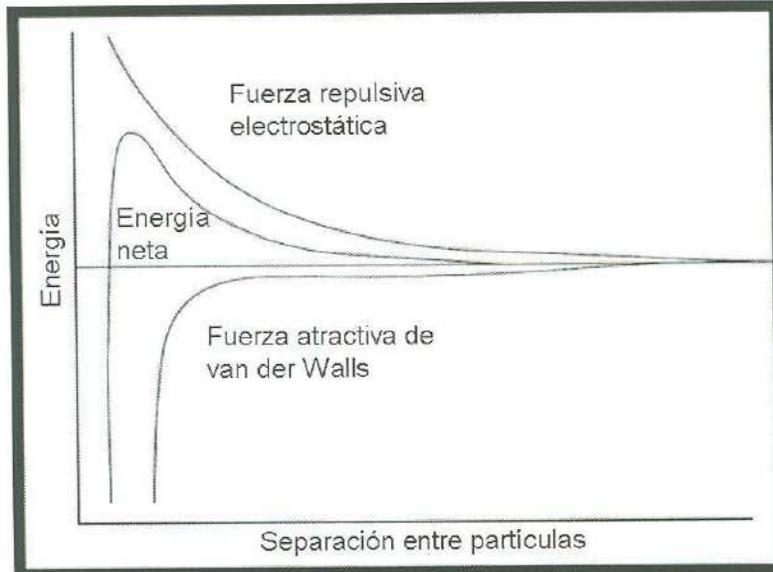


Figura 1.1. Gráfica de la energía potencial total entre dos partículas en función de su distancia de separación según la teoría DVLO.

En la figura 1.1 se puede observar la forma de las fuerzas de van der Waals y electrostáticas entre dos partículas en función de la distancia de separación entre ellas. La estabilidad de una suspensión coloidal esta determinada por el balance de estas dos fuerzas. A medida que dos partículas se acercan, hay una barrera repulsiva debido a la interacción electrostática, pero si la energía cinética es suficiente para traspasar esta barrera, la fuerza atractiva hará que estas dos partículas se adhieran entre si. Este último efecto no es de interés en este trabajo, por lo que solo consideramos la parte repulsiva del potencial DLVO.

Teoría de Debye-Hückel

Un modelo utilizado para describir una solución iónica es el “modelo primitivo restringido” (RPM), que considera a los iones como esferas duras de diámetro σ con sus cargas situadas en sus centros [3]. El solvente se supone un medio uniforme y continuo con constante dieléctrica ϵ . Además, se considera a las partículas con la misma constante dieléctrica del solvente.

Consideraremos a la solución compuesta de N aniones y N cationes distribuidos en el solvente. El potencial en un punto \vec{r} debido al conjunto de iones con carga q_i^+ y q_j^- situados en los puntos \vec{r}_i y \vec{r}_j :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i^+}{4\pi\epsilon|\vec{r}-\vec{r}_i|} + \sum_{j=1}^N \frac{q_j^-}{4\pi\epsilon|\vec{r}-\vec{r}_j|} \quad (1.30)$$

Si en lugar de partículas puntuales, consideramos una densidad de carga continúa:

$$\psi(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{\epsilon|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (1.31)$$

donde $\rho(\vec{r}') = \rho^+(\vec{r}') + \rho^-(\vec{r}')$ es la densidad de carga total en el punto \vec{r}' .

Ahora, obtenemos el promedio del potencial en el ensemble canónico:

$$\langle \psi(\vec{r}) \rangle = \frac{\int \dots \int \psi(\vec{r}) e^{-\beta U_N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{2N}}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{2N}} \quad (1.32)$$

donde U_N es la energía potencial electrostática del sistema.

Si mantenemos a un ion (digamos el 1) fijo en el punto \vec{r}_1 , el promedio queda expresado como:

$${}^1\langle \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle = \frac{\int \dots \int \psi(\vec{r}) e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}} \quad (1.33)$$

En esta ecuación el superíndice 1 indica que la partícula 1 está fija en la posición \vec{r}_1 .

Al aplicar el laplaciano en ambos lados de la ecuación (1.33) respecto a \vec{r} se obtiene que

$$\begin{aligned} \nabla^2 ({}^1\langle \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle) &= \frac{\int \dots \int \nabla^2 \psi(\vec{r}) e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}} \\ &= \frac{\int \dots \int -\frac{4\pi\rho(\vec{r})}{\epsilon} e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{2N}} \\ &= -\frac{4\pi}{\epsilon} {}^1\langle \rho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle \end{aligned} \quad (1.34)$$

es decir, el potencial promedio ${}^1\langle \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle$ satisface la ecuación de Poisson en la que la densidad de carga aparece como una densidad de carga promedio.

La densidad de carga promedio ${}^1\langle \rho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle$ puede escribirse en términos de la función de distribución radial de la suspensión [3] como:

$${}^1\langle \rho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle = \sum_{s=1}^2 c_s q_s g_{1s}(\vec{r}, \vec{r}_1) \quad (1.35)$$

donde $c_s = N_s/V$ es la concentración en bulto de los iones del tipo s y $g_{1s}(\vec{r}, \vec{r}_1)$ es la *función de distribución radial* de los iones del tipo s alrededor del ion central localizado en \vec{r}_1 . Como ${}^1\langle \rho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle$ y $g_{1s}(\vec{r}, \vec{r}_1)$ dependen solo de la distancia $|\vec{r} - \vec{r}_1|$ por conveniencia haremos $\vec{r}_1 = 0$.

Además, podemos expresar la función de distribución radial en términos del potencial de fuerza media, de modo que (1.34) queda:

$$\nabla^2 \left(\langle \psi(\vec{r}, r_1) \rangle \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{s=1}^2 c_s q_s g_{1s}(\vec{r}, \vec{r}_1) \quad (1.36)$$

La primera aproximación de la teoría de Debye-Hückel es tomar al potencial de la fuerza media como:

$$w_{1s}(\vec{r}) = q_s^{-1} \langle \psi(\vec{r}, r_1) \rangle \equiv q_s \phi_1(\vec{r}) \quad (1.37)$$

donde por simplicidad en la notación se escribe $\langle \psi(r, r_1) \rangle$ como $\phi_1(r)$, de forma tal que la ec. (1.36) queda expresada como:

$$\nabla^2 \phi_1(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{s=1}^2 c_s q_s g_{1s}(\vec{r}, \vec{r}_1) \quad r > \sigma \quad (1.38)$$

En el caso de $r < \sigma$, el lado derecho de la ec. (1.38) se anula para el modelo primitivo restringido.

La ec. (1.38) es una ecuación diferencial no lineal, lo que representa una dificultad para resolverse analíticamente en forma general, es por ello que dentro de la teoría de Debye-Hückel se introduce como segunda aproximación el linealizar dicha ecuación desarrollando la exponencial en series de potencias hasta primer orden:

$$\sum_s c_s q_s e^{-\beta q_s \phi_1(\vec{r})} = \sum_s c_s q_s [1 - \beta q_s \phi_1(\vec{r})] = \sum_s c_s q_s - \beta \sum_s c_s q_s^2 \phi_1(\vec{r}) \quad (1.39)$$

Como el sistema total es eléctricamente neutro, el primer termino $\sum_s c_s q_s = 0$, de tal forma que la ec. (1.38) puede escribirse como:

$$\nabla^2 \phi_1(\vec{r}) = \kappa^2 \phi_1(\vec{r}) \quad r > \sigma \quad (1.40)$$

donde

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\beta}{\epsilon} \sum_s q_s^2 c_s \quad (1.41)$$

Esta ecuación ahora es lineal y se puede resolver de forma sencilla, concretamente a la ec. (1.40) se le identifica como *ecuación de Poisson-Boltzmann lineal* [3]. Las aproximaciones realizadas están justificadas en el límite de bajas concentraciones, por lo que la ec. (1.40) es exacta cuando $\kappa \rightarrow 0$.

Para $r < \sigma$, el ion central no puede encontrar carga debido al volumen excluido por el modelo de esferas duras, como se muestra en la Figura 1.2, de forma tal que la ecuación para esta región es:

$$\nabla^2 \phi_1(\vec{r}) = 0; \quad 0 < r \leq \sigma \quad (1.42)$$

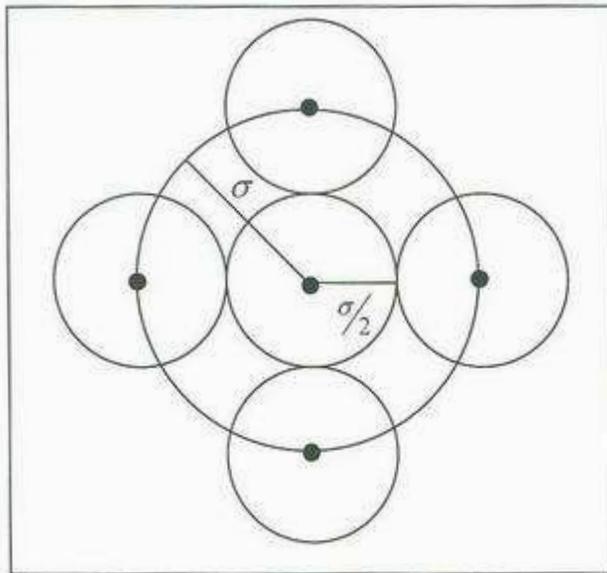


Figura 1.2. Distribución de iones alrededor del ion central.

Las ecs. (1.40) y (1.42) constituyen el sistema de ecuaciones a resolver para el potencial $\phi_1(\vec{r})$, con las siguientes condiciones de frontera:

- 1) $\lim_{r \rightarrow \infty} \phi_1(r) = 0$
- 2) El potencial debe de ser continuo al cruzar $r = \sigma$.
- 3) La derivada del potencial debe ser continua al cruzar $r = \sigma$.
- 4) $\left(-\frac{d\phi_1}{dr}\right) 4\pi\epsilon r^2 = 4\pi q_1$.

Utilizando coordenadas esféricas las ecs. (1.40) y (1.42) se escriben como:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_1}{dr} \right) = 0; \quad 0 < r \leq \sigma \quad (1.43)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_1}{dr} \right) = \kappa^2 \phi_1; \quad r > \sigma \quad (1.44)$$

cuyas soluciones generales son de la forma:

$$\phi_1(r) = \frac{A_2}{r} + B_2; \quad 0 < r \leq \sigma \quad (1.45)$$

$$\phi_1(r) = \frac{A_1 e^{-\kappa r}}{r} + \frac{B_1 e^{\kappa r}}{r}; \quad r > \sigma \quad (1.46)$$

con A_1 , B_1 , A_2 y B_2 constantes de integración. Aplicando las condiciones a la frontera planteadas previamente y elaborando los desarrollos necesarios, es posible mostrar que:

$$\phi_1(r) = \begin{cases} \frac{q_1}{\epsilon r} - \frac{q_1 \kappa}{\epsilon(1 + \kappa\sigma)} & 0 < r \leq \sigma \\ \frac{q_1 e^{-\kappa(r-\sigma)}}{\epsilon r(1 + \kappa\sigma)} & r > \sigma \end{cases} \quad (1.47)$$

Observemos que para distancias mayores que σ el potencial electrostático promedio presenta la forma de un potencial coulombiano apantallado, donde κ (ec. 1.42) determina la magnitud de dicho apantallamiento. Es por ello que a este parámetro se le conoce como *constante de Debye* o *constante de apantallamiento*.

Sustituyendo la ec. (1.47) en la segunda aproximación de Debye, ec. (1.37), obtenemos una expresión para el potencial de la fuerza media entre el ion central y cualesquier otro de la solución, a saber:

$$\begin{aligned} w_{1s}(r) &= \frac{q_s q_1 e^{-\kappa(r-\sigma)}}{\epsilon r(1 + \kappa\sigma)} \\ &= K \frac{e^{-\kappa r}}{r} \end{aligned} \quad (1.48)$$

En el contexto de una suspensión coloidal de partículas cargadas y la teoría DLVO, es posible considerar como potencial efectivo de interacción entre las partículas coloidales cargadas al potencial de la fuerza media de la ec. (1.48).

1.5 Potencial partícula-pared

En esta sección obtendremos una expresión para un modelo de potencial de interacción entre una partícula cargada de diámetro σ y la pared interna de un poro cilíndrico cargado de longitud infinita y radio R , como se ilustra en la Figura 1.3, en el contexto de la ecuación de Poisson-Boltzmann lineal [12].

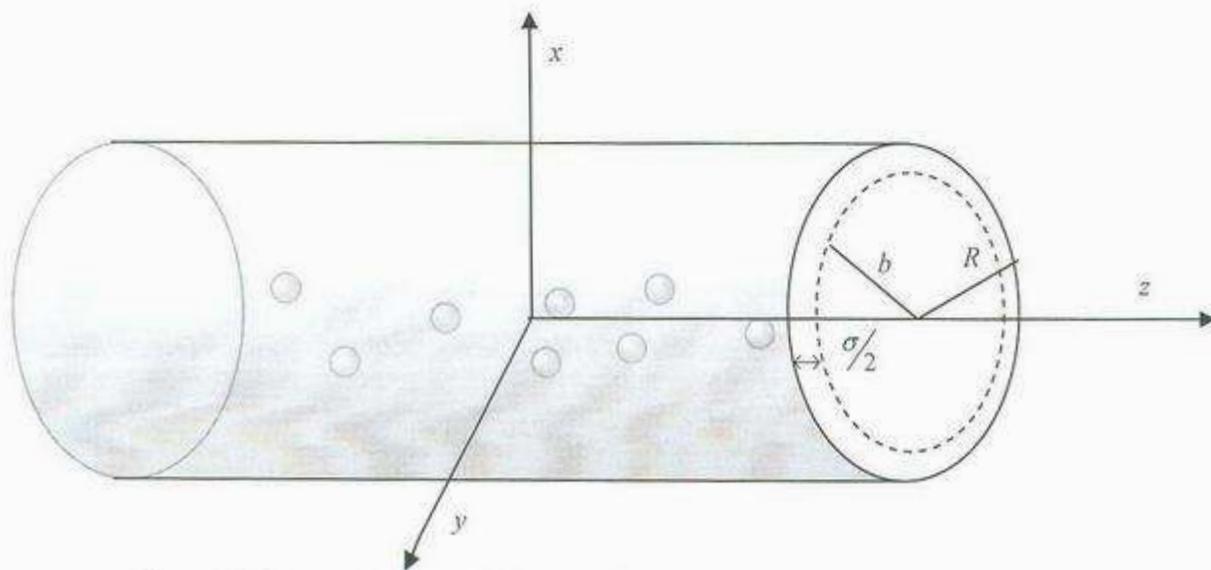


Figura 1.3. Suspensión de partículas cargadas en el interior de un poro cilíndrico cargado.

Debemos resolver la ecuación lineal de Poisson-Boltzmann, ecs. (1.40) y (1.42), pero en forma adecuada para la simetría cilíndrica del sistema y las condiciones geométricas del confinamiento. En este caso, el potencial electrostático promedio ϕ solo dependerá de la distancia radial ρ , de forma tal que deberemos resolver el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d\phi}{d\rho} \right) = \kappa^2 \phi(\rho) \quad 0 \leq \rho < b \quad (1.49)$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d\phi}{d\rho} \right) = 0 \quad b \leq \rho < b + \frac{\sigma}{2} \quad (1.50)$$

La segunda ecuación es para la región cercana a la pared, donde la carga queda excluida debido al volumen de las partículas en el modelo primitivo restringido.

Es fácil ver que de la ec. (1.49) se llega a la ecuación Bessel modificada de orden cero:

$$\rho^2 \frac{d^2\phi}{d\rho^2} + \rho \frac{d\phi}{d\rho} - \kappa^2 \phi = 0 \quad 0 \leq \rho < b \quad (1.51)$$

cuya solución general es:

$$\phi(\rho) = AK_0(\kappa\rho) + BI_0(\kappa\rho) \quad 0 \leq \rho < b \quad (1.52)$$

donde A y B son constantes de integración y, $K_0(x)$ e $I_0(x)$ las funciones Bessel modificadas de orden cero.

Por otra parte, simplificando la ecuación (1.50) para la región que se localiza en la vecindad de la pared interna del poro, se puede escribir como:

$$\frac{d\phi}{d\rho} = \frac{C}{\rho} \quad b \leq \rho < b + \frac{\sigma}{2} \quad (1.53)$$

cuya solución es de la forma:

$$\phi(\rho) = D + C \ln \rho \quad b \leq \rho < b + \frac{\sigma}{2} \quad (1.54)$$

con D y C constantes de integración.

Las condiciones de frontera que deben satisfacer las ecuaciones (1.52) y (1.54) son:

1. $\phi(\rho)$ continua en $\rho = b$
2. $\phi(\rho)|_{b+\sigma/2} = \phi_0$
3. $\left. \frac{d\phi}{d\rho} \right|_{\rho=0} = 0$
4. $\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=b+\frac{\sigma}{2}} = \frac{4\pi\sigma_p}{\epsilon}$

De la tercer condición a la frontera necesariamente obtenemos que $A = 0$, entonces la ec. (1.52) queda simplemente como:

$$\phi(\rho) = BI_0(\kappa\rho) \quad 0 \leq \rho < b \quad (1.55)$$

Además por electroneutralidad microscópica, la magnitud de carga de la pared cilíndrica debe ser igual a la carga total de los iones en la solución,

$$2\pi L\sigma_p(b + \sigma/2) + \int_0^b n(\rho')2\pi L\rho' d\rho' = 0 \quad (1.56)$$

donde $n(\rho)$ es la densidad de carga promedio en el interior del poro cilíndrico y que podemos expresar en términos del potencial electrostático promedio como:

$$n(\rho) = -\frac{\epsilon\kappa^2}{4\pi}\phi(\rho) \quad (1.57)$$

Sustituyendo en la ec. (1.57) obtenemos la expresión para la densidad de carga en la pared interna del cilindro:

$$\sigma_p = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{\kappa^2}{(b + \sigma/2)} \int_0^b \phi(\rho')\rho' d\rho' \quad (1.58)$$

Haciendo uso de las condiciones a la frontera restantes y de la expresión para la densidad de carga superficial, ec. (1.58), obtenemos para las ecs. (1.54) y (1.55) las expresiones siguientes:

$$\phi(\rho) = \begin{cases} \left[\phi_0 + \kappa^2 \ln\left(\frac{b}{b + \sigma/2}\right) \int_0^b \phi(\rho')\rho' d\rho' \right] \frac{I_0(\kappa\rho)}{I_0(\kappa b)}; & 0 \leq \rho < b \\ \phi_0 + \kappa^2 \ln\left(\frac{b}{b + \sigma/2}\right) \int_0^b \phi(\rho')\rho' d\rho'; & b \leq \rho < b + \sigma/2 \end{cases} \quad (1.60)$$

Finalmente, sustituyendo la ec. (1.60) en la expresión para el potencial de la fuerza media (segunda aproximación de Debye), obtenemos una expresión para el potencial de interacción partícula-pared $\psi(\rho)$, como la siguiente:

$$\begin{aligned} \psi(\rho) &= \left[\phi_0 + \kappa^2 \ln\left(\frac{b}{b + \sigma/2}\right) \int_0^b \phi(\rho')\rho' d\rho' \right] \frac{I_0(\kappa\rho)}{I_0(\kappa b)} \\ &= K_p \frac{I_0(\kappa\rho)}{I_0(\kappa b)} \end{aligned} \quad (1.61)$$

Las expresiones planteadas para los potenciales de interacción partícula-partícula, ec. (1.48), y partícula-pared, ec. (1.61), serán los potenciales modelo para simular al sistema coloidal que desarrollamos en este trabajo.

1.6 Desplazamiento Cuadrático Medio

Si una partícula coloidal se encuentra en un solvente continuo, ya hemos visto que se difundirá debido a las colisiones con las partículas microscópicas que componen al solvente. El movimiento que se produce es aleatorio, pero se puede estudiar estadísticamente a través de una función como el desplazamiento cuadrático medio, como se señala en el libro de Eliezer Braun:

Supongamos que en el instante inicial la partícula suspendida está en cierto punto, digamos en A. Después de cierto tiempo t , la partícula se encontrará en B, que está a una distancia d del punto inicial A. Si se repite esta experiencia, resulta que la partícula en el mismo tiempo t no se encontrará ahora a una distancia d como antes, sino a otra distancia, digamos d_1 . Si se vuelve a repetir la experiencia, en lugar de d_1 se encontrará otra distancia, digamos d_2 , y así sucesivamente. Se pueden tomar los cuadrados de estas distancias encontradas en una sucesión muy grande de experiencias y calcular el promedio de estos cuadrados. Denotaremos este promedio como $\langle d^2 \rangle$ y lo llamaremos desplazamiento cuadrático medio.

Einstein predijo que esta cantidad debe comportarse, según transcurre el tiempo, en la forma mostrada en la figura 1.4. Esta curva tiene dos secciones. La primera de ellas, que va de O a N, o sea entre el tiempo inicial y un tiempo que llamamos t es una parábola. Para tiempos mayores que t , la gráfica es una línea recta, que corresponde a la sección NM. El tiempo t es un tiempo extremadamente corto. Ahora bien, en mecánica se demuestra que el hecho de que la curva sea una parábola nos indica que en el intervalo entre O y t la partícula suspendida se comporta como una partícula libre. Esto se desprende del siguiente argumento. Al colocar la partícula en el fluido, mientras no choque con ninguna de las partículas del fluido, se comportará como partícula libre. Es obvio que este intervalo dura muy poco tiempo. Una vez que empieza a chocar con las partículas del fluido, entonces, según Einstein, la gráfica cambia y debe ser una línea recta. Resulta de la hidrodinámica que un comportamiento rectilíneo de este tipo corresponde a la difusión de la partícula en el fluido [13].

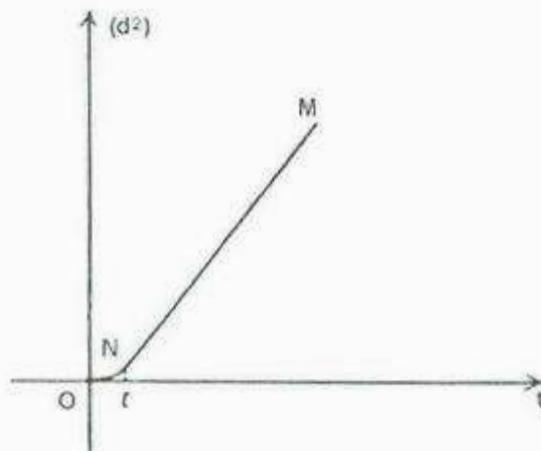


Figura 1.4 Desplazamiento cuadrático medio para una partícula Browniana en el bulto.

En el caso de una suspensión coloidal concentrada, el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio se modifica de nuevo, ya que en el régimen difusivo, además de que cada partícula browniana se ve sometida a las colisiones con de las partículas del solvente, interacciona con las otras partículas de la suspensión, mostrando un comportamiento como el siguiente:

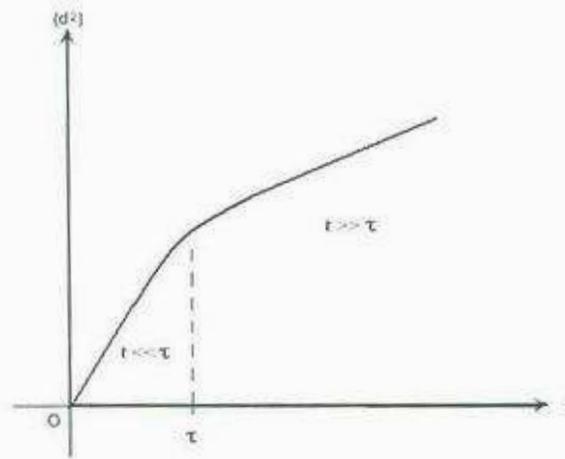


Figura 1.5 DCM de una partícula browniana de una suspensión coloidal concentrada.

El comportamiento del desplazamiento cuadrático medio, nos permite identificar las regiones difusivas siguientes:

Para tiempos menores al tiempo τ el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio presenta un comportamiento lineal, mismo que identificamos como régimen de tiempos cortos, en el que la partícula coloidal se difunde en el solvente y bajo las múltiples colisiones de las moléculas del mismo. Es decir, en este régimen de tiempo la partícula coloidal aun no siente la presencia de las otras partículas coloidales de la suspensión.

Para tiempos mayores al tiempo τ el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio de nuevo presenta un comportamiento lineal, con una pendiente menor a la correspondiente al régimen de tiempos cortos. Es decir, la movilidad de las partículas coloidales se ve disminuida adicionalmente por las múltiples colisiones con las partículas coloidales de la suspensión.

A la región intermedia entre estos dos regimenes de tiempo, se le conoce como región de interacción, mismo que se caracteriza precisamente por el “tiempo de interacción” τ . Esta región es en la que se presenta la interacción entre las partículas coloidales. El tiempo característico τ dependerá de las características de la suspensión.

Para analizar el comportamiento difusivo de suspensiones coloidales en el interior del poro cilíndrico, hemos calculado dos tipos de propiedades:

- ✓ Desplazamiento cuadrático medio en la dirección axial $W_z(t)$
- ✓ Desplazamiento cuadrático medio en la dirección radial $W_\rho(t)$

Capítulo 2

Elementos de simulación con dinámica browniana

Introducción

El objetivo de este capítulo es plantear los elementos necesarios que fueron utilizados para la simulación de una suspensión coloidal en el interior de un poro cilíndrico, con el propósito de estudiar el comportamiento de las propiedades estáticas y dinámicas de la suspensión coloidal en equilibrio.

Para ello presentamos primeramente, los elementos generales necesarios para estudiar con simulación de dinámica Browniana a la suspensión coloidal: celda unitaria, configuración inicial, convención de imagen mínima, algoritmo de Ermack y termalización. Por otra parte se presentan los aspectos esenciales para el cálculo de propiedades estáticas, como son el perfil de concentración radial de partículas alrededor del poro cilíndrico y la función de distribución axial. De igual forma se incluye lo necesario para calcular las propiedades dinámicas de la suspensión coloidal, dentro de las cuales se encuentran los desplazamientos cuadráticos medios radial y axial, así como también el cálculo del tiempo promedio de salto en la dirección axial entre partículas vecinas.

En el Apéndice A, se incluye el código, en lenguaje FORTRAN, que se elaboró para calcular las propiedades que se describen en el cuerpo de este capítulo.

2.1 Celda Unitaria y Condiciones Periódicas

Las simulaciones de sistemas moleculares se elaboran con un número de partículas mucho más pequeño que el que corresponde a un sistema real. El número de partículas que se utilizan en una simulación está limitado por la capacidad de memoria del equipo de cómputo que se tenga disponible, así como también por la velocidad de ejecución de los programas que se elaboran para tal fin. Simular una suspensión coloidal en la que un gran número de partículas están en constante interacción, requiere de aproximaciones y técnicas especiales que nos ayuden con el problema que representan los cálculos de dichas interacciones.

Cuando tratamos con un sistema de dimensiones y número de partículas infinito, como en el caso de suspensiones coloidales en el bulto, esta dificultad se resuelve construyendo un sistema de tamaño finito que se reproduce una y otra vez mediante imágenes, formando una red infinita y por lo tanto las condiciones deseadas. De forma tal que durante la simulación, conforme se mueven las partículas del sistema, sus imágenes periódicas lo hacen en la misma forma. Así también, si en alguno de los movimientos de la simulación sale una de las partículas del sistema, una de las partículas imágenes se hará entrar por la cara opuesta del mismo.

A dicho sistema finito se le llama *celda principal* y en ella se encuentran las partículas con las que se realizarán los cálculos. Los demás sistemas vecinos de la red son *réplicas exactas de la celda principal*, donde sus partículas también son imágenes y se mueven igual que sus contrapartes reales [7].

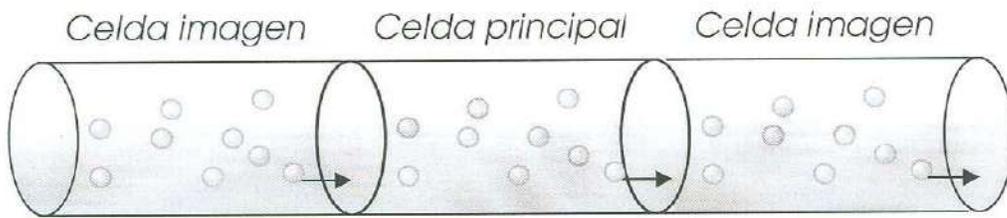


Figura 2.1 Celda principal y réplicas periódicas para la simulación de la suspensión coloidal en el interior de un poro cilíndrico de longitud infinita.

En el caso de una suspensión coloidal en el interior de un poro cilíndrico, que es el sistema que nos interesa estudiar con la simulación, tenemos que adecuar el concepto de celda principal y sus réplicas, con el objetivo de que reproduzca adecuadamente la situación del confinamiento.

Para un poro cilíndrico de longitud infinita, tenemos la pared real del cilindro, de modo que solo en la dirección axial deberemos construir la red de réplicas de la celda principal. Como se muestra en la Figura 2.1, si una partícula está por salir de la celda principal por la derecha, todas las imágenes de esa partícula saldrán hacia la derecha en sus respectivas celdas imagen. La partícula de la celda principal se vuelve ahora una imagen y otra toma su lugar.

En el programa de simulación esto se traduce en una simple condición de frontera para las partículas que están cerca de los límites de la celda unitaria en la dirección Z :

$$Z(i) = Z(i) - BOXL * DNINT(Z(i)/BOXL) \quad (2.1)$$

donde: $Z(i)$ es la coordenada Z de la i -ésima partícula, $BOXL$ representa la longitud axial L de la celda principal y la instrucción $DNINT(A)$ corresponde a una instrucción en lenguaje FORTRAN que calcula el entero más cercano de A , en nuestro caso del cociente de Z/L .

2.2 Parámetros importantes y Configuración Inicial.

Para estudiar a los sistemas mediante simulaciones moleculares, debemos especificar con claridad el conjunto de parámetros del sistema que deseamos describir. En el programa de simulación de la suspensión coloidal en el interior del poro, debemos incluir los parámetros que describen el modelo del sistema, tales como la concentración reducida n^* , el radio del poro R , los parámetros de los potenciales entre partículas K y $\kappa\sigma$ y partícula-pared K_w . Por otra parte debemos nutrir al programa de parámetros necesarios para la simulación, como son el número de partículas N con las que realizaremos la simulación, el tiempo de paso Δt , el número de configuraciones deseadas NS , la frecuencia de selección de configuraciones $NFREC$. Todos estos parámetros tienen que ver directamente con la estadística y la confiabilidad de los resultados que obtengamos.

Definida esta información, tenemos completa la descripción del sistema a simular,

sin embargo es necesario asignarle una posición inicial a cada partícula antes de empezar a moverlas de acuerdo al algoritmo implícito en la simulación. Cabe señalar que los resultados no dependerán de esta *configuración inicial*, toda vez que previo al cálculo de las propiedades de interés deberemos dejar que el sistema alcance el equilibrio (termalización). De esta forma, se pueden colocar a las partículas aleatoriamente o con una distribución regular arbitraria.

En nuestro caso, como estamos interesados en sistemas de alto confinamiento, hemos construido la configuración inicial colocando a las N partículas muy cerca del eje axial con el fin de evitar problemas de traslapes y con la termalización. Concretamente, la configuración inicial de nuestras simulaciones se basa en, colocar a las partículas con una distribución axial uniforme ($\lambda = N/L$) y una distribución radial aleatoria dentro de un radio menor o igual a la mitad del diámetro de las partículas ($\sigma/2$). La figura 2.2 ilustra un fragmento de una configuración inicial típica.

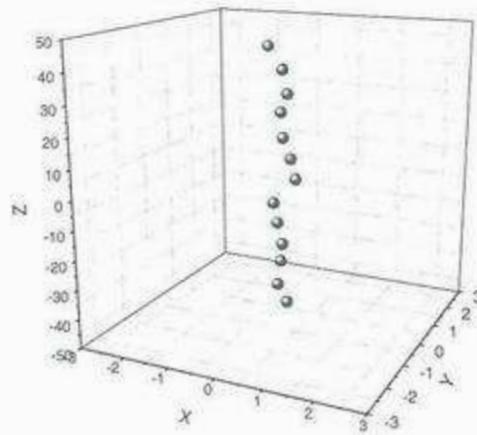


Figura 2.2 Ilustración de un fragmento de la configuración inicial.

2.3 Convención de Imagen Mínima y Radio de Corte.

Un aspecto central en los programas de simulación es el cálculo del potencial de interacción entre las partículas y las condiciones periódicas de frontera. Cuando calculamos la energía potencial de la i -ésima partícula debemos incluir, en principio, a las $N-1$ partículas restantes de la celda principal, así como también a las partículas imágenes de las celdas vecinas necesarias para representar adecuadamente la condición en que se encuentra la suspensión coloidal que deseamos estudiar (en el interior del poro cilíndrico, en nuestro caso). Ello nos llevaría a considerar un número infinito de términos en la energía potencial, lo cuál es imposible calcular en la práctica.

Afortunadamente, para los potenciales más comunes resulta innecesario debido al alcance limitado de estos, lo que permite incluir una aproximación conocida como *convención de imagen mínima*.

Esta convención consiste en considerar a la i -ésima partícula en el centro de una región cuyas dimensiones son similares a las de la celda principal, de forma tal que al calcular su interacción con las demás partículas, sólo se consideran a aquellas $N-1$ restantes (de la celda principal o de las respectivas imágenes) cuyos centros se localizan dentro de dicha región.

Una aproximación adicional que permite optimizar el cálculo del potencial de interacción entre las partículas de la simulación, es el *radio de corte*. Dependiendo del potencial utilizado se toma un radio de corte, que es la distancia a partir de la cual la interacción se considera despreciable. Por lo tanto, con esta aproximación, solo calcularemos el potencial de una partícula y las vecinas que estén dentro de una esfera de radio R_c .

En este trabajo de tesis hemos utilizado un radio de corte igual a la mitad de la dimensión axial de la celda central, es decir $R_c = L/2$, que es suficiente para el potencial tipo Yukawa con el que modelamos la interacción de las partículas coloidales de nuestro sistema.

2.4 Algoritmo de Ermak.

En una suspensión coloidal como la nuestra, las ecuaciones que gobiernan la dinámica microscópica son las de Langevin, que considera la interacción entre las partículas coloidales y el movimiento Browniano debido a los múltiples choques de las partículas del solvente. Para simular estos sistemas utilizamos Dinámica Browniana con el algoritmo de Ermack, que permite calcular las posiciones de las partículas de la siguiente forma:

$$r_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{R}_g(\Delta t) + \frac{D_0}{K_B T} \vec{F}_i(t) \Delta t \quad (2.2)$$

donde: $\vec{r}_i(t)$ y $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ corresponden a las posiciones de la partícula i en el instante t y $t + \Delta t$ respectivamente, $\vec{R}_g(\Delta t)$ es el desplazamiento aleatorio gaussiano, $\vec{F}_i(t)$ la fuerza sobre la partícula i -ésima debido a las $N-1$ restantes y a la interacción con la pared y Δt el tiempo de paso entre configuraciones. Este último debe tomarse suficientemente pequeño para que las partículas se muevan muy poco y $\vec{F}_i(t)$ se pueda considerar constante, esto se determina tomando el tiempo de paso como una pequeña fracción del tiempo medio de colisión entre las partículas coloidales.

En la simulación con dinámica Browniana, se construyen configuraciones del sistema a intervalos de tiempo Δt con el algoritmo de Ermack, es decir se calculan las posiciones de las N partículas para cada uno de los tiempos $t_j = j\Delta t$ con $j = 0, 1, \dots, NS$. En forma coloquial, obtenemos un conjunto de "fotografías" del sistema, que vistas en secuencia temporal nos proporciona una "película" de la suspensión coloidal modelo.

Es posible expresar la ec. (2.2) adimensionalmente de la siguiente manera:

$$\vec{r}_i^*(t^* + \Delta t^*) = \vec{r}_i^*(t^*) + \vec{R}_g^*(\Delta t^*) + \vec{F}_i^*(t^*)\Delta t^*$$

donde los asteriscos indican que las cantidades son adimensionales, concretamente las longitudes están adimensionalizadas con el diámetro σ , y el tiempo con un tiempo

característico $t_0 \equiv \sigma^2/D_0$.

2.5 Termalización.

Como se señaló en la Sección 3.3, para dar inicio a la simulación debemos partir de una configuración inicial arbitraria que nos proporcione las posiciones $\vec{r}_i(t=0)$ de las N partículas. Al dejar correr la simulación, es decir al aplicar iterativamente el algoritmo de Ermack, estamos permitiendo que las moléculas interactúen entre sí y con el poro cilíndrico, de forma tal que, obtienen y ceden energía en cada colisión. Todo esto afectará la energía potencial total del sistema, misma que después de un cierto tiempo llegará a estabilizarse alrededor de un valor fijo. Cuando esto ocurre decimos entonces que el sistema ha alcanzado el equilibrio térmico y a esta transición hasta el estado de equilibrio se le llama *termalización*.

El sistema partirá de la configuración inicial hasta llegar al equilibrio térmico, de tal modo que las primeras configuraciones de la simulación se realizarán con el único propósito de termalizar al sistema. Debido a que la teoría implícita es solo para sistemas en equilibrio, si la información de las configuraciones del sistema se almacena antes de que el sistema termalice, llevará al cálculo incorrecto de sus propiedades.

La forma de verificar este proceso en la simulación lo haremos monitoreando la energía potencial total promedio del sistema. En la Figura 2.3 se muestra una curva típica de la energía potencial promedio del sistema para diferentes configuraciones. Como se observa en ella y se mencionó anteriormente, luego de un cierto número de configuraciones (alrededor de 1000 en la figura), la energía potencial oscila alrededor de un valor fijo y decimos que se ha termalizado el sistema.

El número de configuraciones necesarias para termalizar el sistema es otro parámetro importante en la simulación, que depende de las condiciones propias de cada sistema modelo. Es por ello que el análisis de la termalización es un ejercicio preliminar al cálculo de las propiedades estáticas y dinámicas de un sistema. En el programa de simulación el parámetro NENER representa el número de configuraciones que debemos dejar ejecutar el programa para termalizarlo.

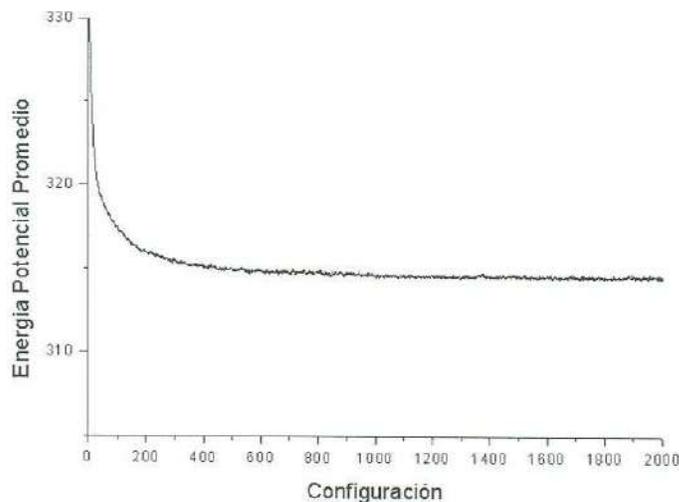


Figura 2.3 Termalización de un sistema con concentración reducida $n^*=0.0006$ y radio del poro cilíndrico $R=10\sigma$.

Concluida la termalización, estamos en condiciones de empezar a almacenar la información (posiciones de las N partículas en el tiempo), en matrices generadas para cada coordenada: $CX(I,J)$, $CY(I,J)$ y $CZ(I,J)$. Las columnas corresponden a las configuraciones y los renglones a las partículas, de forma tal que para el caso de una simulación de 1000 partículas, estas matrices serán de 1000 renglones y tantas columnas como tiempos diferentes se deseen calcular.

2.6 Cálculo del Perfil de Concentración Radial.

Almacenados los datos, se continúa con el cálculo de los promedios estadísticos. Uno de ellos es el perfil de concentración radial, que nos proporciona información de cómo están distribuidas las partículas coloidales en la dirección radial, respecto al eje cilíndrico.

Para obtener el perfil de concentración radial en la simulación, se calcula el número de partículas dentro de anillos centrados en el eje, de grosor 0.1σ y se divide por el volumen de estos anillos cilíndricos:

$$GDRTA = \text{REAL}(\text{NHIST}(\text{NBIN}))/\text{REAL}(\text{NTMAX})/\text{REAL}(N)/C2 \quad (2.3)$$

donde: GDRTA denota al perfil de concentración radial, NHIST(NBIN) corresponde al histograma que se genera para el conteo de partículas en función del radio, NTMAX es el número total de configuraciones almacenadas y C2 el volumen del anillo cilíndrico que corresponde a dicho radio.

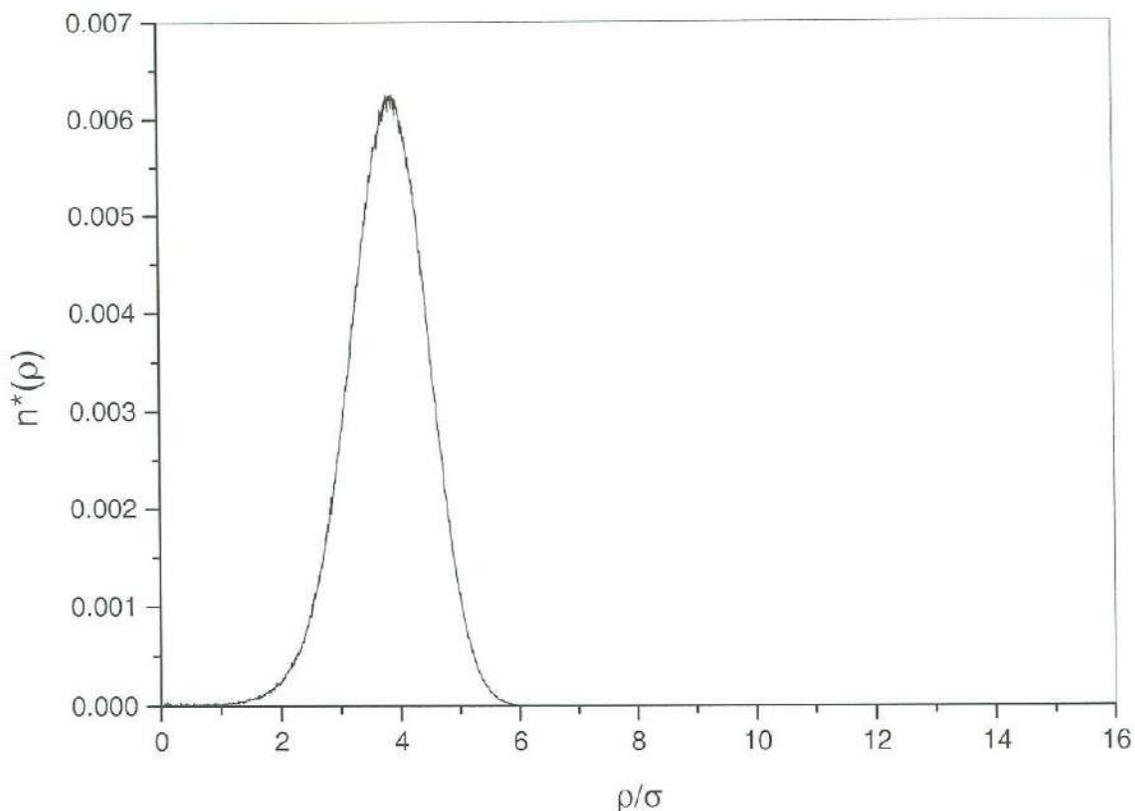


Figura 2.4 Perfil de concentración radial de un sistema con concentración reducida $n^*=0.0003$ y radio del poro cilíndrico $R=14\sigma$.

En la Figura 2.4 se muestra una gráfica del perfil de concentración radial de una suspensión coloidal como función del radio (adimensional) ρ/σ , obtenida con el programa de simulación que se incluye en el Apéndice A. De la figura se observa que las partículas están confinadas a una distancia radial menor a 6σ , con muy pocas partículas en el centro del cilindro.

2.7 Cálculo de la Función de Correlación Axial.

Esta función nos da la probabilidad de encontrar a dos partículas a una distancia axial z . Se toma una partícula de referencia en una determinada configuración y se calcula la diferencia de posiciones en Z con respecto a todas las demás creando un histograma con el número de partículas dentro de cilindros de longitud 0.5σ .

Después se promedian los histogramas sobre configuraciones y partículas utilizando el algoritmo siguiente:

$$GDZ=REAL(NHISTZ(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(N)/C2 \quad (2.4)$$

donde N es el número de partículas, $NTMAX$ es el número de configuraciones (KI),

$NHISTZ(NBIN)$ es el valor correspondiente a $NBIN$ de la partición en el histograma y $C2$ es una constante de normalización.

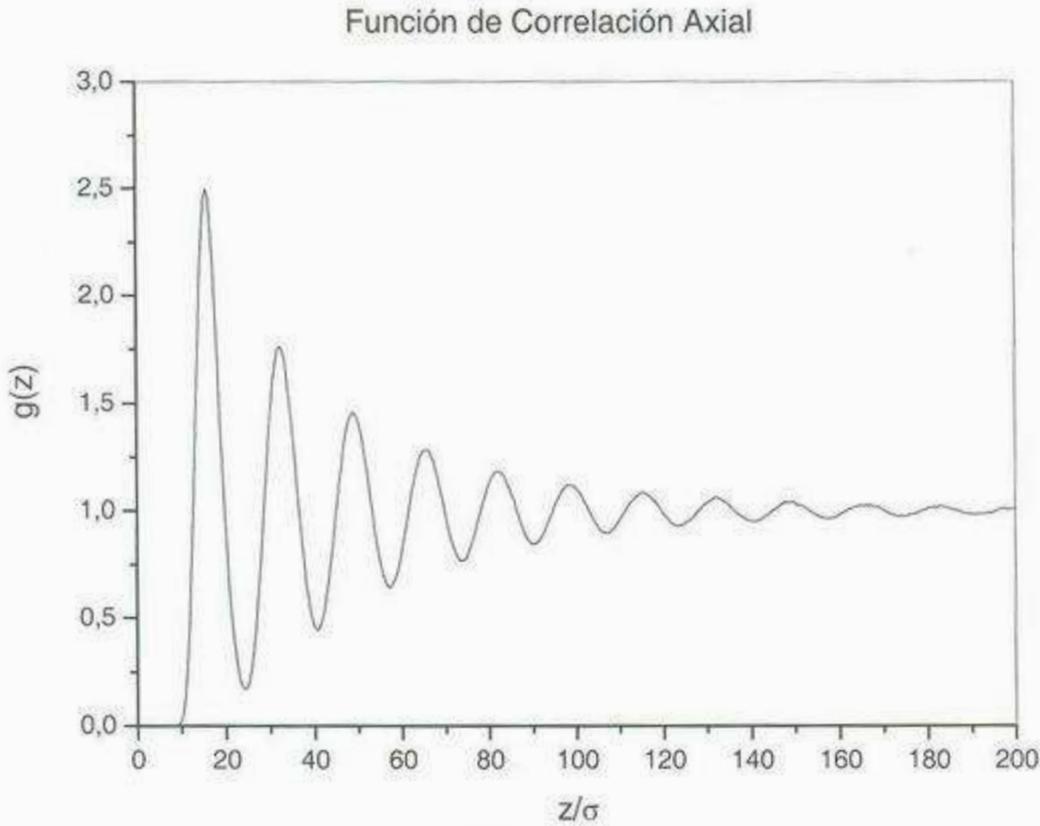


Figura 2.5 Función de distribución axial de un sistema con concentración reducida $n^*=3 \times 10^{-4}$ y radio del poro cilíndrico $R=8\sigma$.

En la Figura 2.5 se observa que la correlación axial entre las partículas disminuye conforme aumenta la separación Z entre ellas. Por otra parte se observa una correlación intensa y oscilante conforme Z disminuye, lo que nos indica que las partículas están más estructuradas axialmente a distancias cortas.

2.8 Cálculo de los Desplazamientos Cuadráticos Medios Radial y Axial.

Para el cálculo del desplazamiento cuadrático medio de las partículas coloidales del sistema, se requiere seguir en su trayectoria a las N partículas, es decir, cuantificar el desplazamiento $\Delta \vec{r}_i(t)$ para cada una de las partículas a lo largo de todo el tiempo de la simulación, calcular el promedio en el tiempo de cada partícula y calcular el promedio por partícula. De esta forma obtenemos el desplazamiento cuadrático medio $\langle \Delta \vec{r}(t)^2 \rangle$ que caracteriza a la suspensión coloidal.

Tomando en consideración la simetría cilíndrica de nuestro sistema, en este trabajo presentamos el cálculo del desplazamiento cuadrático medio en dos direcciones: axial

$W_z(t) \equiv \langle \Delta z(t)^2 \rangle$ y radial $W_\rho(t) \equiv \langle \Delta \rho(t)^2 \rangle$, con el fin de tener una amplia perspectiva de la difusión de las partículas coloidales.

El desplazamiento cuadrático medio axial $W_z(t)$, se calcula como

$$WT = (WTZ) / \text{REAL}(NTMAX) / \text{REAL}(N) / 2.D0 \quad (2.5)$$

donde: $WTZ = WTZ + (CZ(L,I+J) - CZ(L,J))^2$ corresponde a la distancia cuadrática axial de la l -ésima partícula, $NTMAX$ es el índice correspondiente al número de intervalos de tiempo considerados y N el número de partículas.

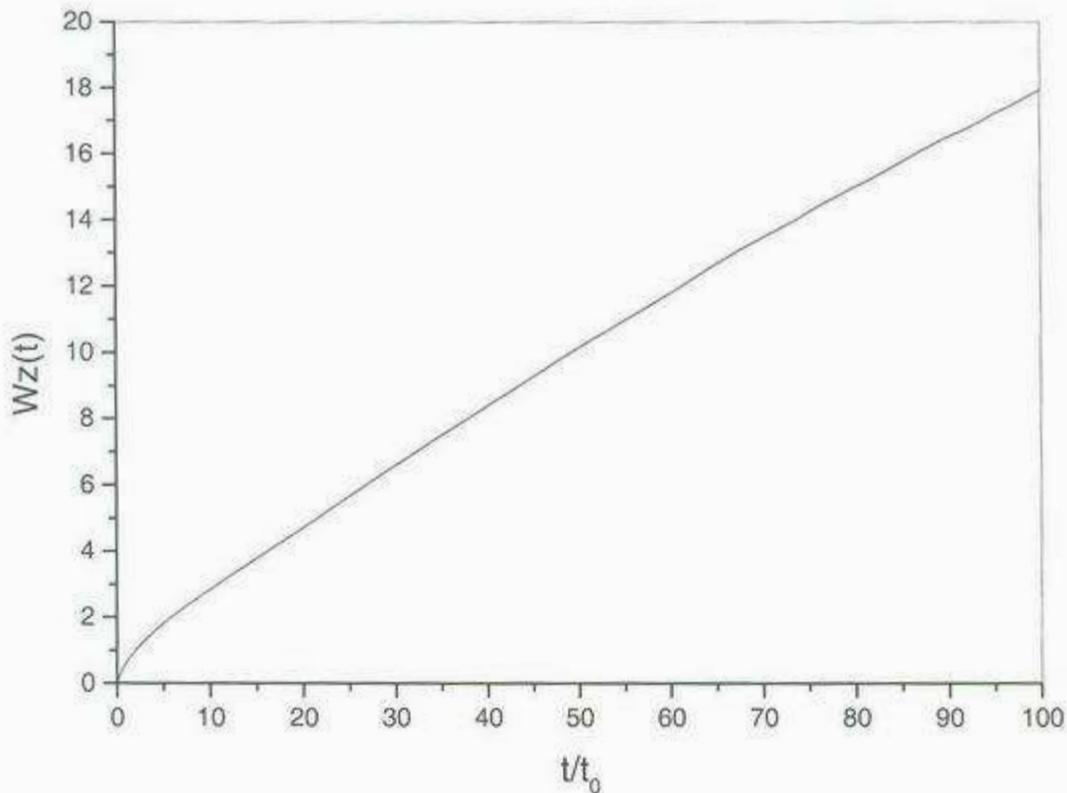


Figura 2.6 Desplazamiento cuadrático axial promedio como función del tiempo.

En la figura 2.6 ilustramos el comportamiento mostrado por el desplazamiento cuadrático medio axial obtenido con nuestra simulación para un poro de radio $R = 16\sigma$ y concentración $n^* = 3 \times 10^{-4}$. La figura muestra el incremento monótono de $W_z(t)$ en el tiempo adimensional t/t_0 .

El desplazamiento cuadrático medio en la dirección radial $W_\rho(t)$, se obtiene de manera similar. Primero se obtiene la distancia cuadrática en las direcciones X y Y :

$$\begin{aligned} WTX &= WTX + (CX(L,I+J) - CX(L,J))^2 \\ WTY &= WTY + (CY(L,I+J) - CY(L,J))^2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Para después obtener el desplazamiento cuadrático medio en la dirección radial de

forma similar que en la dirección Z :

$$WT=(W_{TX}+W_{TY})/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/4.D0 \quad (2.7)$$

En la figura 2.7 se muestra el desplazamiento cuadrático radial $W_{\rho}(t)$ que corresponde al mismo sistema de la figura 2.6, en el que se advierten diferencias apreciables: a pesar de que el desplazamiento cuadrático medio radial se incrementa en el tiempo, este lo hace de forma más lenta que en la dirección axial.

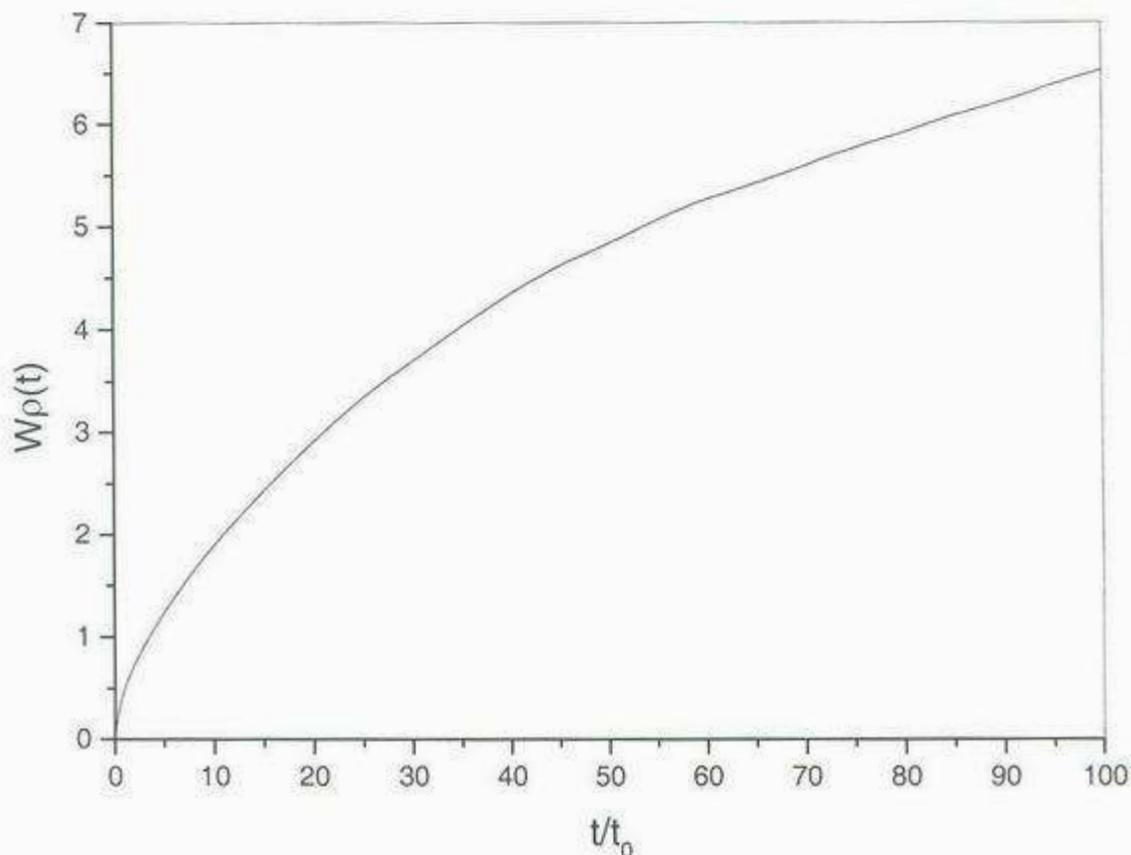


Figura 2.7 Desplazamiento cuadrático radial promedio como función del tiempo.

2.9 Cálculo del Tiempo de Salto.

Como se indicó en la introducción de este trabajo, para el caso de suspensiones coloidales confinadas la difusión puede ser anómala, es decir, que para tiempos suficientemente grandes el desplazamiento cuadrático medio no es proporcional a t sino que $W(t) \sim t^{\alpha}$. Concretamente para el caso de sistemas coloidales unidimensionales o cuasi-unidimensionales se reporta la manifestación de subdifusión conocida como difusión en línea (SFD), producto de la imposibilidad que tienen las partículas coloidales de pasarse unas a otras y en la que el exponente α del desplazamiento cuadrático medio tiene un valor de $1/2$.

Para estas situaciones de alto confinamiento, es decir para poros estrechos o bien para aquellas condiciones de concentración o fuerte interacción pared-partícula, se ideó una subrutina que nos permita calcular los saltos entre partículas vecinas a lo largo del eje Z, así como también el tiempo promedio que les lleva realizarlo. De modo que nos ayude a distinguir y entender las condiciones de autodifusión de las partículas coloidales de la suspensión confinada en el interior del poro.

Esta subrutina compara la diferencia entre las posiciones en z de dos partículas:

$$DZ = CZ(L,I) - CZ(J,I) \quad (2.8)$$

$$DZP = CZ(L,I+1) - CZ(J,I+1)$$

donde: $CZ(x,y)$ es el elemento de matriz de partícula x y configuración y . Por lo que DZ es la diferencia entre las posiciones de dos partículas distintas en la configuración "T" y DZP la misma diferencia pero para la configuración siguiente.

La forma de detectar el salto entre partículas es comparando el signo de DZ y DZP :

```
IF(DZ.GT.0.0D0.AND.DZP.LT.0.0D0)THEN
  IR=IR+1
ENDIF
IF(DZ.LT.0.0D0.AND.DZP.GT.0.0D0)THEN
  IR=IR+1
ENDIF
```

(2.9)

Con IR un contador iniciado en cero. Si el signo es distinto entre tales distancias hubo salto y se cuenta. Haciendo esto para todas las partículas y sobre todas las configuraciones generadas con la simulación, obtenemos el número total de saltos durante el tiempo de ejecución (IR) y el número medio de saltos por partícula ($XIRSUM=IR/NP$). Para después obtener el tiempo de salto promedio de la siguiente manera:

$$TAU = NN2 * NFREC * DT / XIRSUM \quad (2.10)$$

donde: $NN2$ es el número de configuraciones, $NFREC$ la frecuencia de almacenamiento de configuraciones y DT el tiempo de paso. En la figura 2.8 se muestra el comportamiento del número de saltos en función del tiempo para una suspensión coloidal en un poro de radio $R = 18\sigma$ y concentración $n^* = 0.0003$.

En la figura 2.8 se muestra una gráfica del número de saltos vs. tiempo, para una suspensión en la que frecuentemente se presentaron saltos.

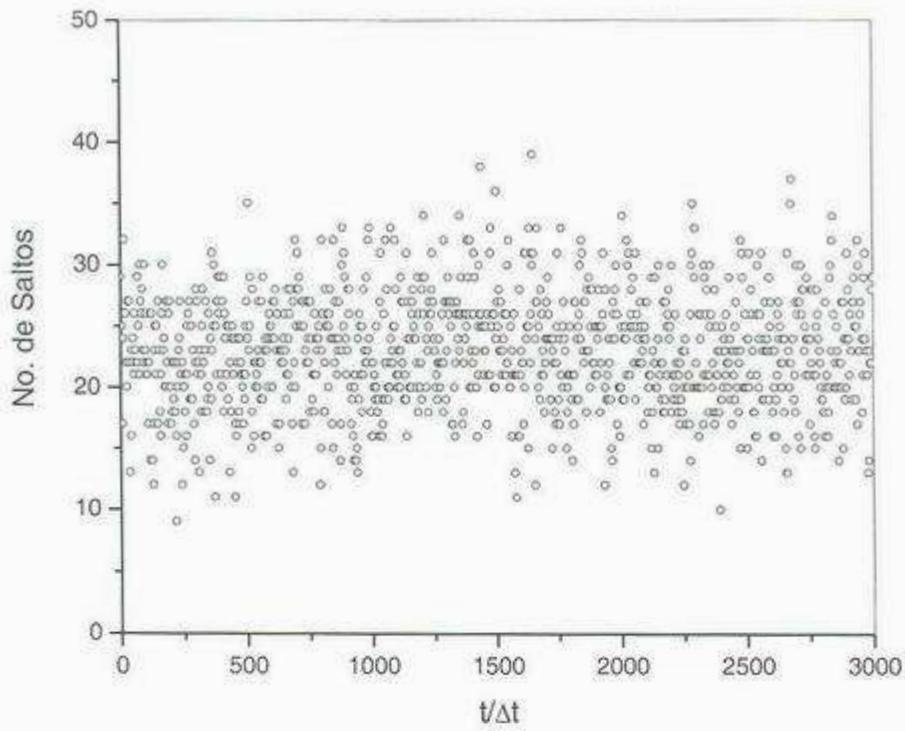


Figura 2.8 Número de saltos entre partículas como función del tiempo.

En los siguientes capítulos presentaremos los resultados obtenidos para las propiedades estructurales y dinámicas de la suspensión coloidal en el interior de un poro cilíndrico. Los programas se ejecutaron en un servidor Quad modelo WS-1U4XOPT/4GB, 4CPU Opteron 844 localizada en laboratorio de computo del edificio 3R del Departamento de Física de la Universidad de Sonora. El tiempo promedio de ejecución de los programas fue de 4 horas.

Capítulo 3

Propiedades Estructurales

Introducción

En este capítulo y en siguiente se presentan los resultados obtenidos para una suspensión coloidal en el interior de un poro cilíndrico mediante simulación con Dinámica Browniana. Para cada simulación se utilizaron 1,000 partículas y se generaron 650,000 configuraciones, seleccionando una de cada 100 para realizar los cálculos estadísticos y dejando las primeras 50,000 para termalizar la suspensión, es decir, las propiedades de equilibrio de la suspensión fueron calculadas con 6,000 configuraciones. Además se tomó el tiempo de paso como $\Delta t/t_0 = 0.005$, de forma tal que el tiempo entre configuraciones consecutivas, almacenadas para el cálculo de las propiedades es de $\tau_c/t_0 = 0.5$. Es importante mencionar que $t_0 = \frac{\sigma^2}{D_0}$ es el tiempo que tardaría una partícula en difundirse una distancia igual a su diámetro y se utiliza para adimensionalizar el tiempo.

La longitud de la celda principal se selecciona de manera tal que su valor corresponda a los valores de la concentración reducida de la suspensión n^* y al radio del poro R , de acuerdo a la siguiente relación:

$$L = \frac{N}{\pi R^2 n^*} \quad (3.1)$$

En las secciones 3.1 y 3.2 se muestran los resultados de simulación obtenidos para las propiedades estructurales de la suspensión mediante dos funciones de distribución, el perfil de concentración radial $n^*(\rho)$ y la función de correlación axial $g(z)$. Como podrá observarse, se muestra una selección de resultados para diferentes condiciones de concentración reducida n^* , radio interior del poro R e intensidad del potencial de interacción partícula-pared K_w .

3.1 Perfil de concentración radial

En las siguientes gráficas se muestra el perfil de concentración a lo largo de la dirección radial y su dependencia con el radio del poro R , la intensidad del potencial partícula-pared K_w y la concentración reducida del sistema n^* . El perfil de concentración radial $n^*(\rho)$, nos da información sobre la concentración local a una distancia ρ del eje cilíndrico independientemente de la posición axial y angular.

La forma del perfil de concentración, es el resultado del equilibrio de dos fuerzas opuestas, una que tiende a confinar a las partículas hacia el eje del cilindro y que es producto de la interacción de las partículas coloidales con la pared, y otra en la cual las partículas tienden a ocupar el mayor espacio posible como resultado de la interacción repulsiva entre ellas [6].

En la figura 3.1 se presenta $n^*(\rho)$ para tres radios R con el objetivo de cuantificar los efectos del confinamiento, que se logra en este caso reduciendo el radio del poro. Ya que la altura de los perfil de concentración nos dice que tan concentrado esta el sistema en ese punto, se puede ver en esta figura que las más altas concentraciones las encontramos en los sistemas de radio de poro más chico.

Como puede observarse los perfiles de concentración para los radios $R = 8\sigma$ y 12σ se encuentran contenidos dentro de la región $\rho < 2\sigma$ y presentan un agudo máximo muy próximo al eje de simetría axial del poro. Esto quiere decir que las partículas se encuentran situadas alrededor del eje en una formación cilíndrica.

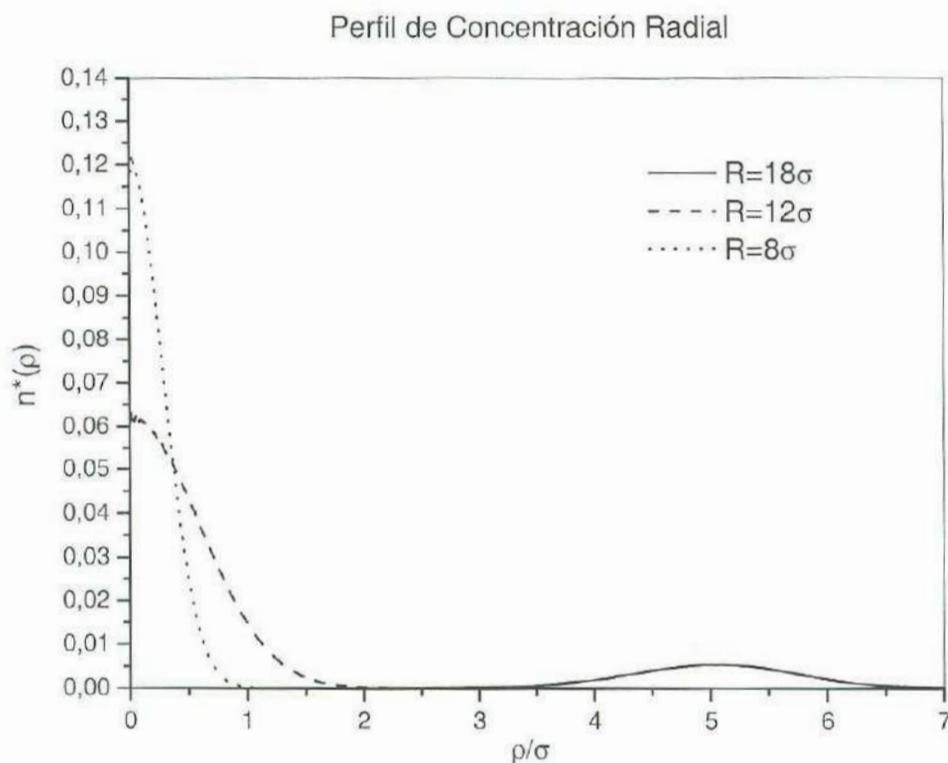


Figura 3.1. Gráfica del perfil de concentración radial para sistemas con $K_w = 400$, $z = 0.15$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$ y distintas R .

Por otra parte, el perfil de concentración radial para el sistema con $R = 18\sigma$ presenta una concentración más baja (< 0.01) y su máximo se sitúa fuera del eje de simetría axial. Resultados similares a este caso se obtuvieron para $R = 14\sigma$ y 16σ . Estos perfiles corresponden a formaciones tipo anillo cilíndrico coaxial, en las que no se encuentran partículas en el centro del poro. En la figura 3.1.1 se da una imagen gráfica de la estructuración de la suspensión correspondiente a los perfiles de concentración de la figura 3.1.

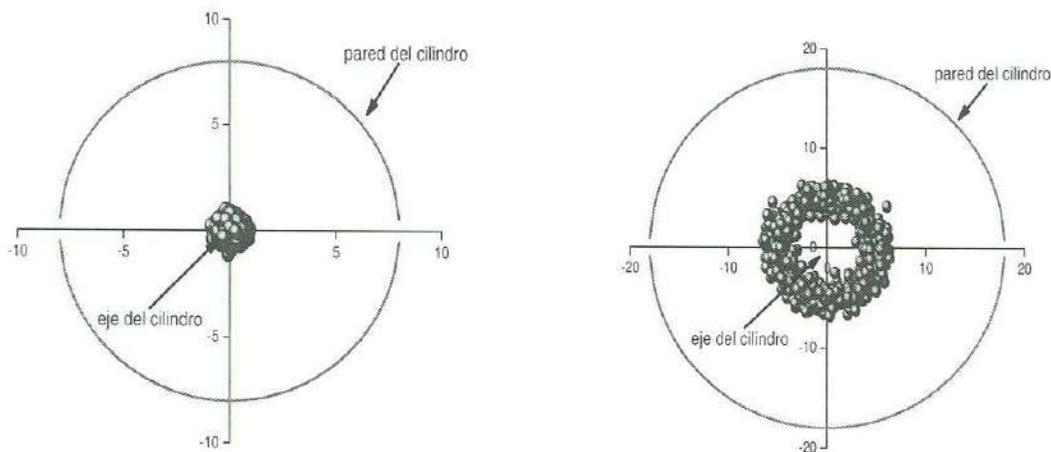


Figura 3.1.1. Ilustración de la vista transversal del cilindro para el caso de la figura 3.1. (a) formación axial $R = 8\sigma$, y (b) formación tipo anillo cilíndrico coaxial, $R = 18\sigma$.

Otra forma de comprimir al sistema es aumentando la intensidad del potencial partícula-pared K_w . En la figura 3.2 se muestran los resultados obtenidos para el mismo sistema de la figura 3.1 pero para un radio $R = 10\sigma$. El efecto observado en la figura 3.2 es similar al que se presentó en la figura 3.1, a medida que se aumenta K_w el perfil de concentración radial se vuelve más angosto y su máximo incrementa su altura. Pero en este caso, todos los perfiles de concentración se mantienen centrados alrededor del eje.

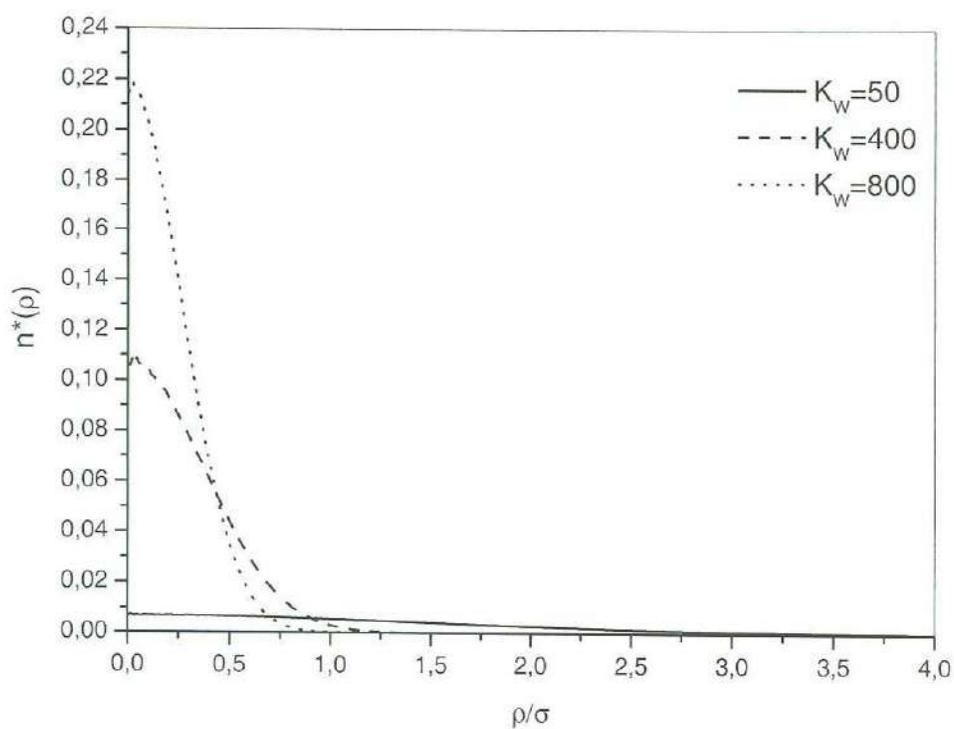


Figura 3.2. Perfil de concentración radial para sistemas con $R = 10\sigma$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z = 0.15$ y distintos valores de K_w .

Finalmente, se estableció la relación entre el perfil de concentración radial y la concentración reducida del sistema n^* . Este parámetro modifica la intensidad de la interacción entre las partículas coloidales, toda vez que las fuerzas entre partículas disminuyen a concentraciones más bajas, ya que la distancia media entre ellas aumenta (a diferencia de R y K_w , que modifican la interacción partícula-pared). Es por ello que en este caso la compresión se logra disminuyendo la intensidad de la interacción entre partículas, es decir disminuyendo la concentración reducida.

En la figura 3.3 se observa $n^*(\rho)$ para tres distintas concentraciones. Primeramente observamos que para el sistema con $n^*=3 \times 10^{-3}$ tenemos a la función en dos regiones separadas, una en $0 < \rho < 2\sigma$, y otra de $3.5\sigma < \rho < 6.5\sigma$. Esta es la mayor concentración n^* , donde las interacciones entre partículas son más intensas, por lo que no resulta extraño encontrar a las partículas en dos formaciones separadas, ocupando un mayor volumen. En la figura 3.3.1 se da una imagen gráfica de la estructuración de la suspensión correspondiente a este tipo de perfil de concentración.

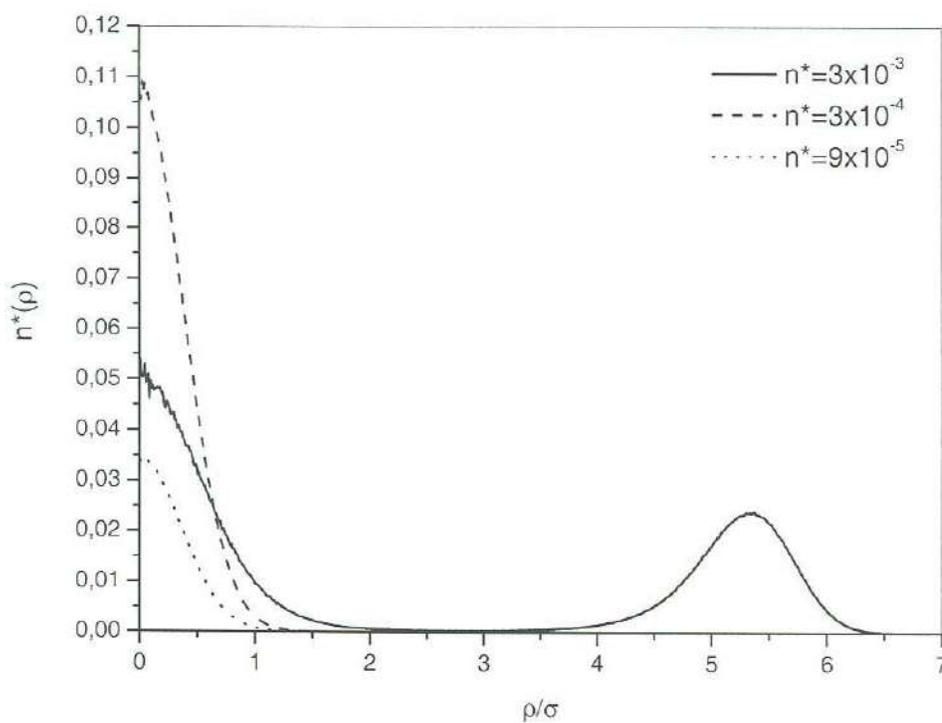


Figura 3.3. Perfil de concentración para sistemas con $R = 10\sigma$, $K_w = 400$, $z = 0.15$ y distintas n^* .

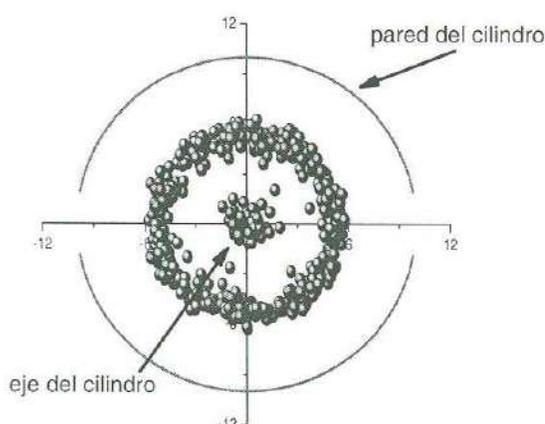


Figura 3.3.1. Ilustración de la vista transversal del cilindro para el caso de la figura 3.3 con $n^* = 3 \times 10^{-3}$.

Por otra parte, $n^*(\rho)$ se vuelve más angosta al disminuir la concentración, como es esperado, pero es de notar que la función con más altura no es la del sistema más confinado, como en las dos gráficas anteriores. Ello se debe a que si disminuimos lo suficiente la concentración, se llega a tener a las partículas alrededor del eje, y disminuciones posteriores, solo hacen que la distancia entre partículas aumente y la concentración radial disminuya como en el caso de $n^* = 9 \times 10^{-5}$.

En síntesis, de los perfiles de concentración radial mostrados en esta sección, vemos que la suspensión se estructura en distintas formaciones según el grado de confinamiento. Cuando las partículas se encuentran alrededor del eje en formación axial, en general, observamos perfiles más angostos y máximos de concentración local más altos. Mientras que para formaciones tipo anillo cilíndrico los perfiles muestran mayor libertad radial y concentraciones locales más bajas.

3.2 Función de correlación axial

Como se expuso en la sección 1.2, la probabilidad de que al situarnos en cualquier partícula encontremos una partícula vecina a una distancia axial z esta determinada por la función de correlación axial $g(z)$. Conocer el comportamiento de $g(z)$ nos ayuda a entender la formación relativa de las partículas en la dirección del eje cilíndrico.

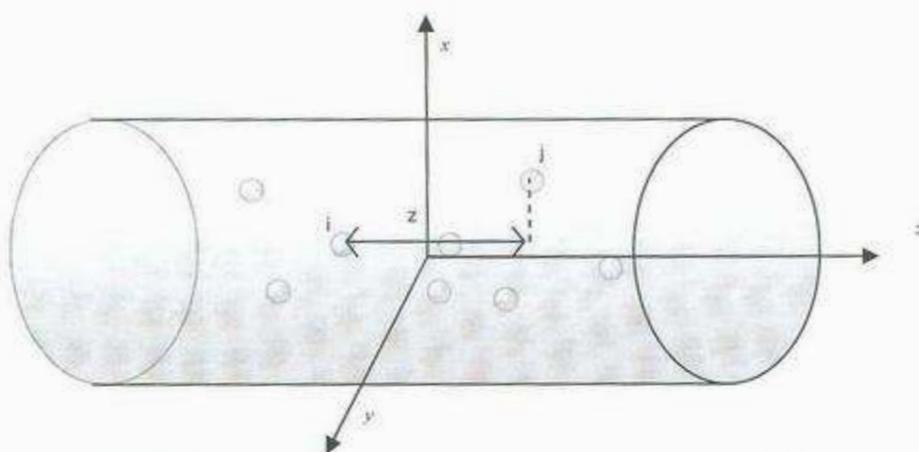


Figura 3.4 Representación de la distancia axial entre dos partículas.

Las gráficas que se presentan en esta sección muestran la dependencia de la función de correlación axial $g(z)$ respecto a: R , K_w y n^* .

En la figura 3.5 se muestra el comportamiento de la función $g(z)$ con el tamaño del poro, para tres valores del radio R . Primeramente observamos que todas las funciones de correlación axial se comportan de manera oscilatoria y todas tienden a disminuir la amplitud de su oscilación a medida que aumenta la distancia z , esto se debe a que conforme se incrementa la distancia axial entre las partículas, la correlación entre ellas disminuye también.

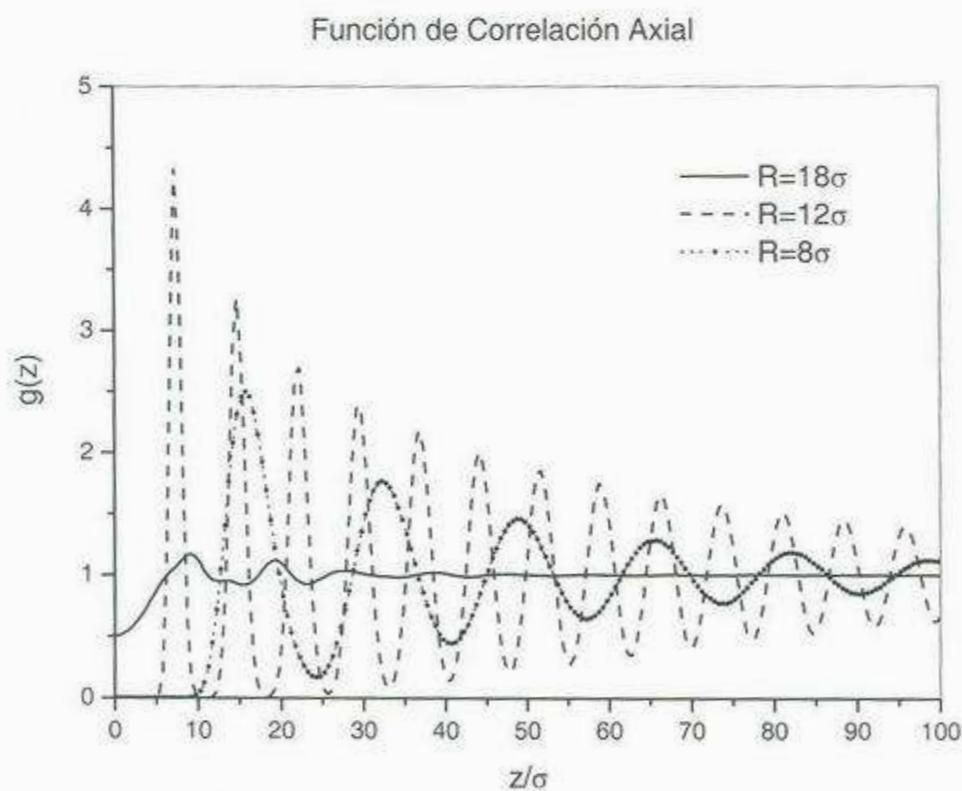


Figura 3.5. Función de correlación axial para sistemas con $K_w = 400$, $z = 0.15$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$ y distintas R .

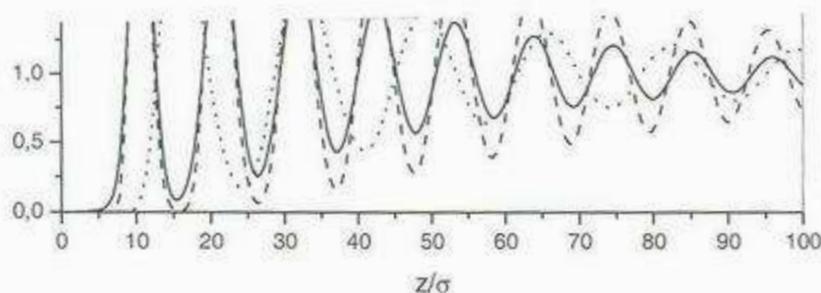


Figura 3.6. Función de correlación axial para sistemas con $R = 10\sigma$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z = 0.15$ y distintos K_w .

La función de correlación axial para un radio de poro $R = 12\sigma$ es la que tiene más agudos los rasgos, presenta picos más altos y sus primeros mínimos alcanzan el valor $g(z) = 0$, esto nos indica que se presenta un alto ordenamiento a largo alcance. Para este radio, una partícula tiene una alta probabilidad de encontrar a su vecina más próxima en $5 \leq z \leq 10$. En contraste, la función de correlación axial $g(z)$ para $R = 18\sigma$ apenas muestra algunos picos suaves a corto alcance en z , volviéndose prácticamente una recta con valor $g(z) = 1$ para $z > 40$. Esto indica que esa suspensión tiene poca o nula correlación entre partículas en z , teniendo una probabilidad bastante uniforme de encontrar vecinas a cualquier distancia. Es interesante hacer notar que para este caso la función $g(z=0) \neq 0$, esto nos indica que es posible encontrar partículas a una distancia $z=0$ de otra. La razón de ello se debe a que esta función nos da la correlación axial independientemente de las posiciones de las partículas en las coordenadas x y y , de forma tal que para el caso del poro cilíndrico de $R = 18\sigma$ muestra que otras partículas se encuentran a la misma altura z .

En la figura 3.6 se muestra la forma de $g(z)$ al variar el potencial partícula-pared. En ella se observa de nuevo que la función tiene un comportamiento oscilatorio de largo alcance, mostrando la preferencia de las partículas coloidales a situarse a ciertas distancias y a excluir otras. Esta estructura en capas está bien definida para los tres casos presentados, lo que indica fuertes correlaciones. Se observa también que conforme se incrementa la intensidad del potencial pared-partícula K_w se puede forzar a las partículas coloidales a estructurarse axialmente de forma que incrementen su distancia de separación z , como se observa para el caso $K_w = 800$. Recordemos que para este caso el perfil de concentración de la figura 3.2 nos indica que las partículas se estructuran radialmente alrededor del eje central.

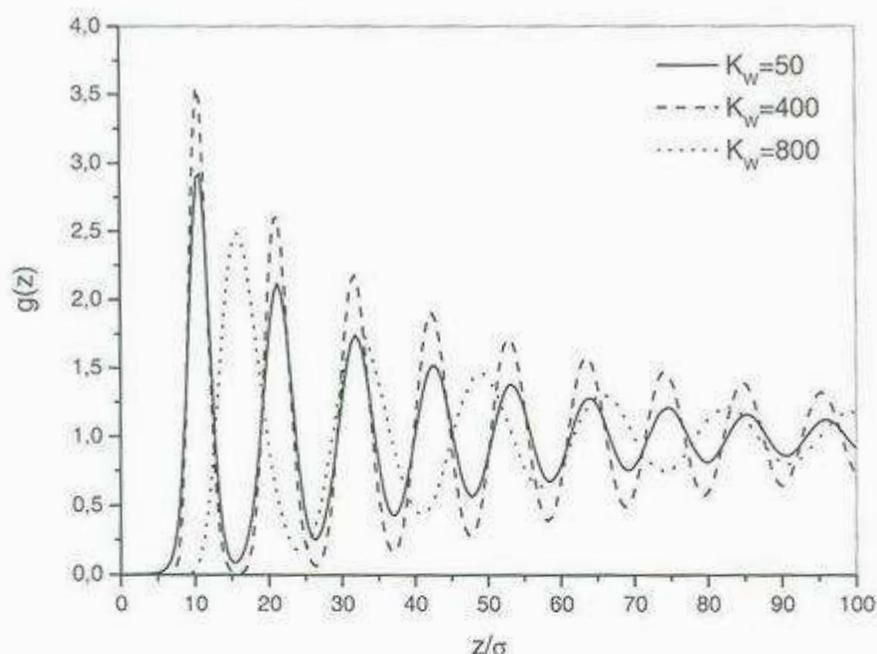


Figura 3.6. Función de correlación axial para sistemas con $R = 10\sigma$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z = 0.15$ y distintos K_w .

La gráfica de $g(z)$ al variar n^* se presenta en la figura 3.7. Las concentraciones $n^* = 3 \times 10^{-3}$ y $n^* = 9 \times 10^{-5}$ presentan bajas correlaciones. En el primer caso, una parte de las partículas coloidales se encuentran alojadas fuera del eje (ver figura 3.3), lo que produce una relación menos directa entre las posiciones en z de las partículas coloidales. Para $n^* = 9 \times 10^{-5}$, la concentración es suficientemente baja para mantener a las partículas alrededor del eje, pero esta disminución hace que las partículas se alejen a más de 10σ de distancia de su vecina más próxima y la interacción a distancias mayores se vuelve más bien débil.

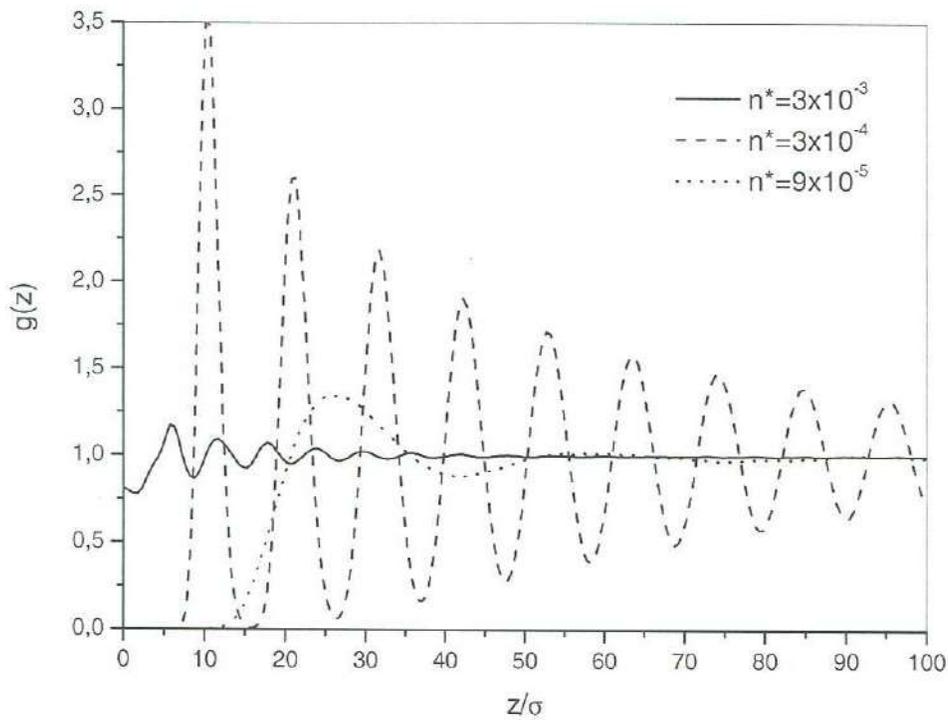


Figura 3.7. Función de correlación axial para $R = 10\sigma$, $K_w = 400$, $z = 0.15$ y distintas concentraciones reducidas n^* .

Como observaremos en el Capítulo 4 el comportamiento estructural analizado en aquí se encuentra fuertemente relacionado con las propiedades dinámicas de las partículas coloidales. Concretamente analizaremos la forma en que se manifiestan las propiedades de autodifusión de la suspensión en el interior del poro cilíndrico.

Capítulo 4

Propiedades Dinámicas

Introducción

Como se indicó en los capítulos anteriores, además de las propiedades estructurales hemos calculado con simulaciones con dinámica browniana, propiedades dinámicas. En las secciones 4.1 y 4.2 se presentan los resultados de los desplazamientos cuadráticos medios radial $W_\rho(t)$ y axial $W_z(t)$. La sección 4.3 se reserva para abordar con más detalle el comportamiento “anómalo” observado en el desplazamiento cuadrático medio axial, ello nos llevó a construir una subrutina que nos permitiera estimar el número de saltos y el tiempo de salto τ_h en esta dirección.

Las gráficas correspondientes a los desplazamientos cuadráticos medios tienen un rango de validez que depende de los parámetros del sistema. La estadística de estas funciones se va perdiendo a medida que el tiempo de simulación se incrementa, de forma tal que la manera de saber hasta que tiempo nuestros resultados son confiables, es ejecutando el programa de simulación, con diferentes semillas de números aleatorios y comparar las gráficas obtenidas para estas propiedades que dependen del tiempo. La región en la que las funciones se traslapan es estadísticamente confiable. En nuestro caso, la gran mayoría de los resultados mostrados en este capítulo se presentan para el intervalo de tiempo $0 \leq t/t_0 \leq 200$, donde los resultados se confirmaron de la manera mencionada.

4.1 Desplazamiento cuadrático medio radial

La figura 4.1 muestra el DCM radial $W_\rho(t)$ al variar el radio del poro. Se puede observar claramente el efecto del confinamiento sobre la movilidad de las partículas en esa dirección. Los sistemas con radios más grandes ($R = 14\sigma, 16\sigma$ y 18σ), son los que logran tener mayores desplazamientos con el tiempo. Para los demás radios ($R = 8\sigma, 10\sigma$ y 12σ), el confinamiento de las partículas coloidales alrededor del eje se manifiesta en los primeros tiempos, de forma tal que este adquiere un valor constante, es decir, el espacio radial disponible apenas y les permite moverse de sus posiciones iniciales. Como una muestra del comportamiento para estos radios, se incluye en el recuadro el DCM radial para $R=12\sigma$ en una ventana de tiempos cortos. También se puede ver que la transición al confinamiento se da de manera regular, disminuyendo siempre el desplazamiento a medida que R decrece.

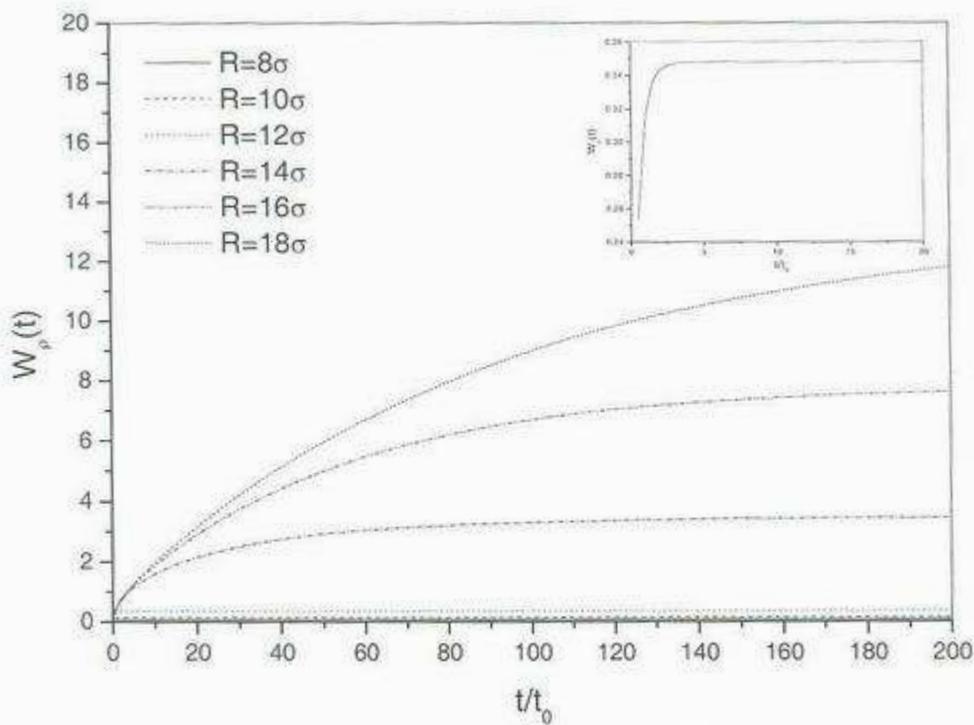


Figura 4.1. Desplazamiento cuadrático medio radial para sistemas con $K_w = 400$, $z = 0.15$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$ y distintas R .

En la figura 4.2 se muestra el comportamiento de $W_p(t)$ al realizar la compresión aumentando K_w . En la gráfica podemos ver como la función a tiempos cortos comienza "levantándose" y a medida que pasa el tiempo llega hasta un punto a partir de cual se mantiene constante. El tiempo que necesita el sistema para llegar a su máximo desplazamiento y la altura de dicho máximo, dependen del confinamiento. Para $K_w = 50$, la función alcanza su máximo en $t = 10t_0$ aproximadamente, mientras que para el potencial más grande, desde los primeros instantes la función ya lo ha alcanzado.

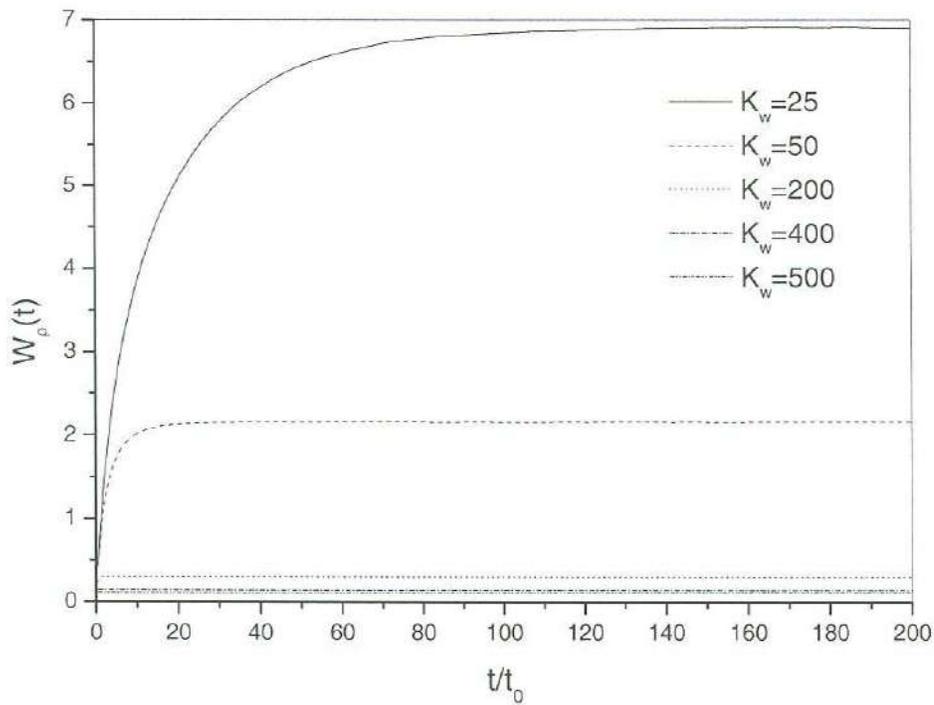


Figura 4.2. Desplazamiento cuadrático medio radial para sistemas con $R = 10\sigma$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z = 0.15$ y distintos K_w .

En la figura 4.3 se presenta el comportamiento del DCM radial para sistemas con distintas concentraciones reducidas. Los resultados de $W_\rho(t)$ mostrados en esta figura difieren principalmente en un aspecto a las gráficas anteriores. Las funciones se intersectan en algunos puntos. Esto quiere decir que, si comparamos la difusión entre dos sistemas, habrá intervalos de tiempo en los que uno tendrá mayores desplazamientos y otros en los que no. De tal manera que no hay una relación clara entre n^* y $W_\rho(t)$, como es el caso de R : a radios mayores, mayor difusión radial (para todo tiempo). Sin embargo se observa que para concentraciones bajas el desplazamiento radial es más acotado que el correspondiente a concentraciones mayores, como el caso que se ilustra para $n^* = 3 \times 10^{-3}$.

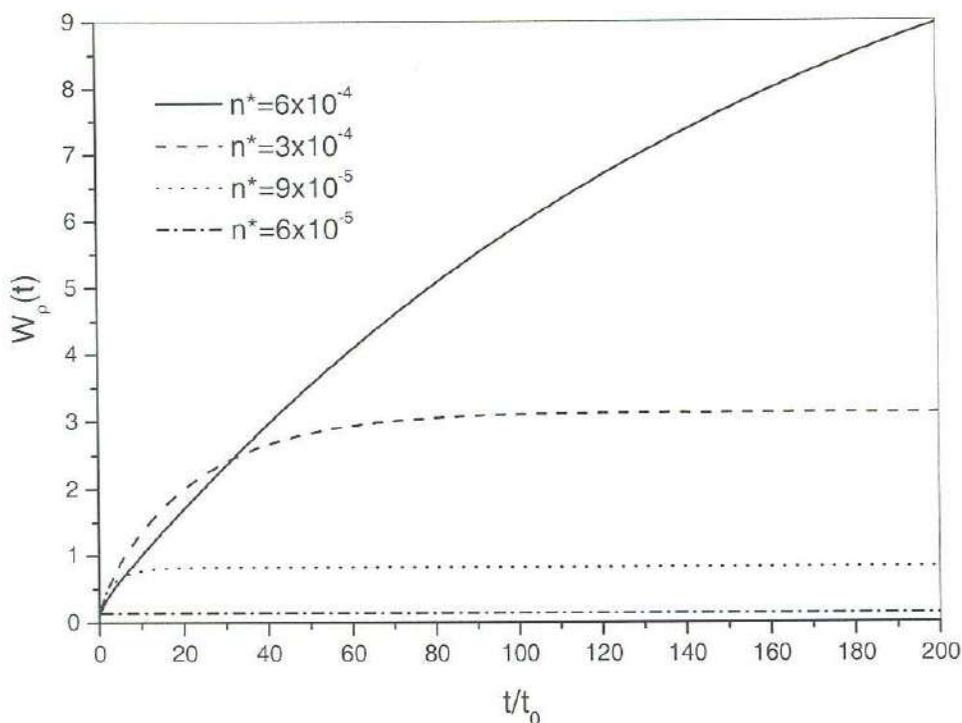


Figura 4.3. Desplazamiento cuadrático medio radial para sistemas con $R = 10\sigma$, $K_w = 400$, $z = 0.15$ y distintas n^* .

4.2 Desplazamiento cuadrático medio axial

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el desplazamiento cuadrático medio en la dirección axial y que denotamos por $W_z(t)$. Como veremos a continuación los resultados obtenidos, nos llevaron a analizar con más detenimiento el comportamiento mostrado por la difusión axial del sistema, lo cual nos llevó a elaborar una subrutina especial para explicar su comportamiento en términos del “tiempo de salto” entre las partículas coloidales. En la sección que sigue presentaremos los resultados correspondientes y ofreceremos una explicación fenomenológica del mismo.

En la figura 4.4 se muestran los resultados obtenidos de $W_z(t)$ para distintos valores de R . Como puede observarse cada función comienza desde el origen y a medida que transcurre el tiempo, todas tienden a aumentar su altura, es decir el DCM axial se incrementa indefinidamente con el tiempo. En esta dirección notamos que las partículas coloidales se difunden más que lo que lo hacen en la dirección radial (figura 4.1), tal como era de esperarse, debido a que en z no hay constricciones que confinen a la suspensión.

Desplazamiento cuadrático Medio Axial

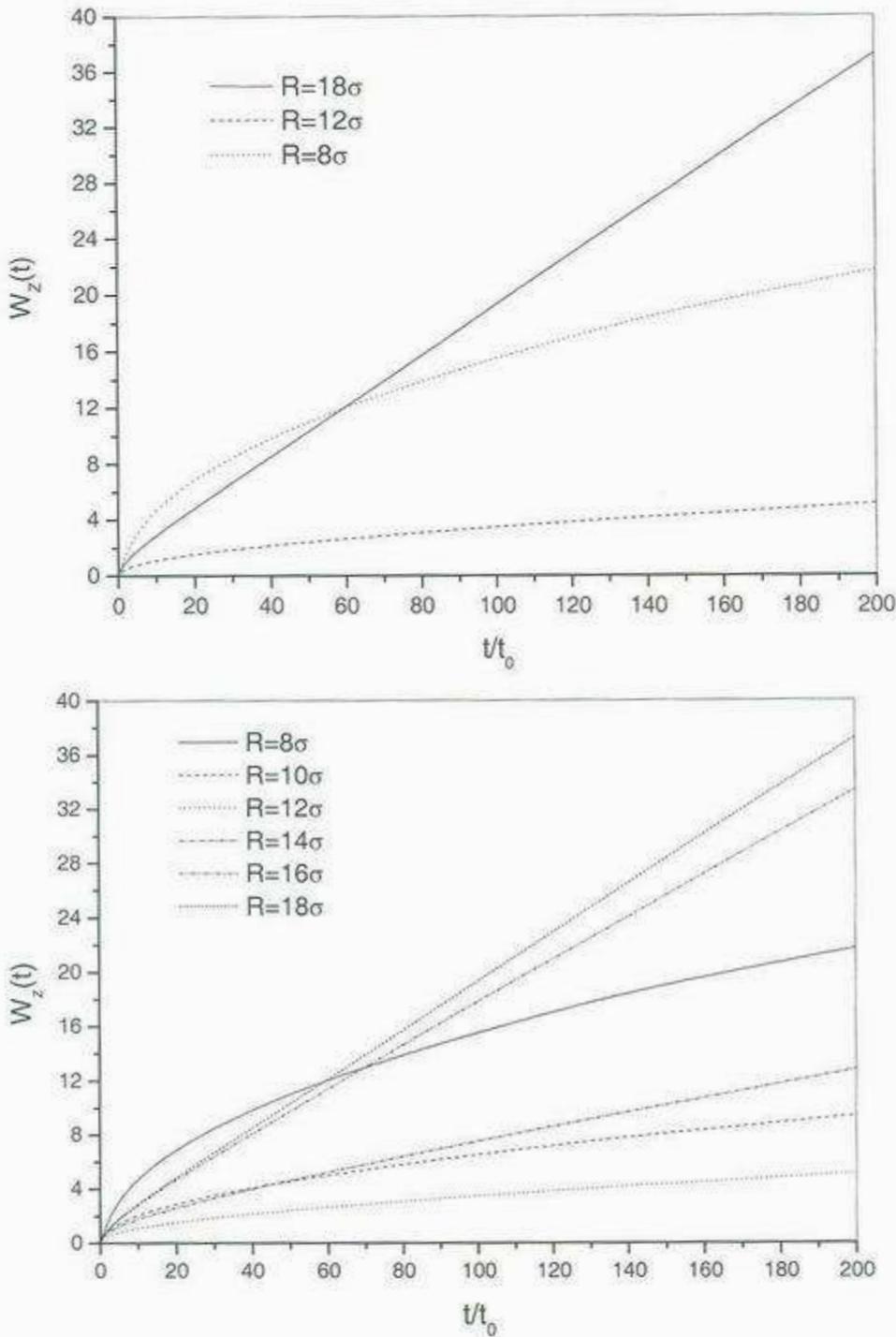


Figura 4.4. Desplazamiento cuadrático medio axial para sistemas con $K_w = 400$, $z = 0.15$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$ y distintas R . (a) comportamiento general; (b) comportamiento detallado.

Observamos que los sistemas con mayor libertad radial, radios grandes, muestran un comportamiento lineal, en el régimen de tiempos intermedios y grandes, no siendo siempre este el caso para los radios más chicos. En la parte final de este capítulo se muestran dos ajustes correspondientes a esta gráfica para ver la forma de la función de una manera más precisa.

En la figura 4.4 (b) se presenta el comportamiento de $W_z(t)$ para otros radios intermedios. Observamos que se presentan dos tendencias al disminuir el radio del poro: decrece su altura para los radios $R = 18\sigma, 16\sigma$ y 14σ y aumenta para $R = 12\sigma, 10\sigma$ y 8σ . Al pasar de $R = 18\sigma$ a $R = 16\sigma$ y luego a $R = 14\sigma$, las partículas coloidales se mantienen formadas en un anillo cilíndrico, pero ahora más angosto. Esta reducción del espacio radial disponible hace que las partículas coloidales aumenten su concentración axial, y estas, que ahora tienen más colisiones por unidad de tiempo en la dirección z , se difunden menos.

De $R = 14\sigma$ a $R = 12\sigma$ las partículas cambian de estructura y se forman alrededor del eje y una vez más, el espacio radial disponible disminuye y las partículas se difunden menos. El cambio en la tendencia de $W_z(t)$ se entiende si tomamos en cuenta que la disminución de R produce, además de la compresión radial, un aumento en la longitud L de la celda principal. Esto se debe a que los parámetros n^* y N se mantuvieron fijos para todos los sistemas de la figura. Recordemos que para mantener la concentración total reducida n^* del sistema constante, solo basta tener a las N partículas en un mismo volumen (de la celda principal) V . Pero el área transversal del cilindro ($A = \pi R^2$) disminuye junto con R , y L debe aumentar para compensar el volumen y mantenerlo constante. Esta tendencia es la que domina en las siguientes compresiones ($R = 10\sigma$ y $R = 8\sigma$), pues una vez que las partículas coloidales se encuentran alrededor del eje, el espacio radial disponible es muy poco y se ve ligeramente afectado por dichas compresiones, no siendo este el caso de L , que sigue aumentando. Este incremento en el espacio axial es lo que hace que ahora las partículas coloidales, con más libertad, se difundan más.

En la figura 4.5 se muestra el comportamiento de $W_z(t)$ al variar la intensidad del potencial pared-partícula K_w . Es de notar que para los tres potenciales más altos el DCM axial es muy similar. Observamos que al efectuar la compresión radial con K_w el sistema va disminuyendo su difusión. Esto se explica porque en este caso, el aumento en el confinamiento se logra sin mover la pared, incrementando solamente la intensidad de la interacción de esta con las partículas. De tal modo que el volumen no se ve afectado y L no aumenta. Un aspecto muy interesante de esta figura es que todas las gráficas muestran un comportamiento no lineal incluso para el caso de $K_w = 50$, donde el confinamiento es más débil. Como veremos en la siguiente sección a pesar de que el sistema es tal que la posibilidad de saltos entre partículas en la dirección axial no se impide, el tiempo que les lleva a las partículas pasarse unas a otras es muy grande.

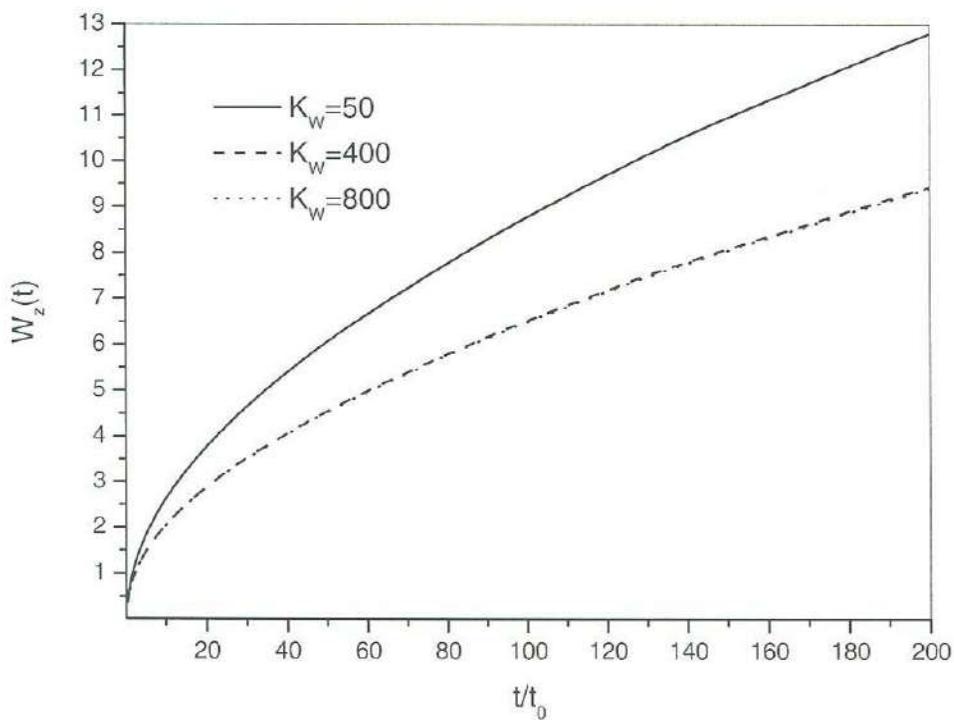


Figura 4.5. Desplazamiento cuadrático medio axial para sistemas con $R = 10\sigma$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z=0.15$ y distintos K_w .

Los resultados obtenidos para el comportamiento de $W_z(t)$ al variar la concentración reducida se muestra en la figura 4.6. En ella se observa un comportamiento no monótono, similar a lo que sucede al comprimir la suspensión reduciendo el radio. Al variar la concentración del sistema podemos observar un comportamiento lineal a tiempos intermedios y grandes para $n^* = 3 \times 10^{-3}$, sin embargo para las concentraciones más pequeñas el comportamiento es no lineal. De nuevo, como se mostrará en la siguiente sección ello es una manifestación de la imposibilidad de saltos en la dirección axial entre las partículas coloidales de la suspensión.

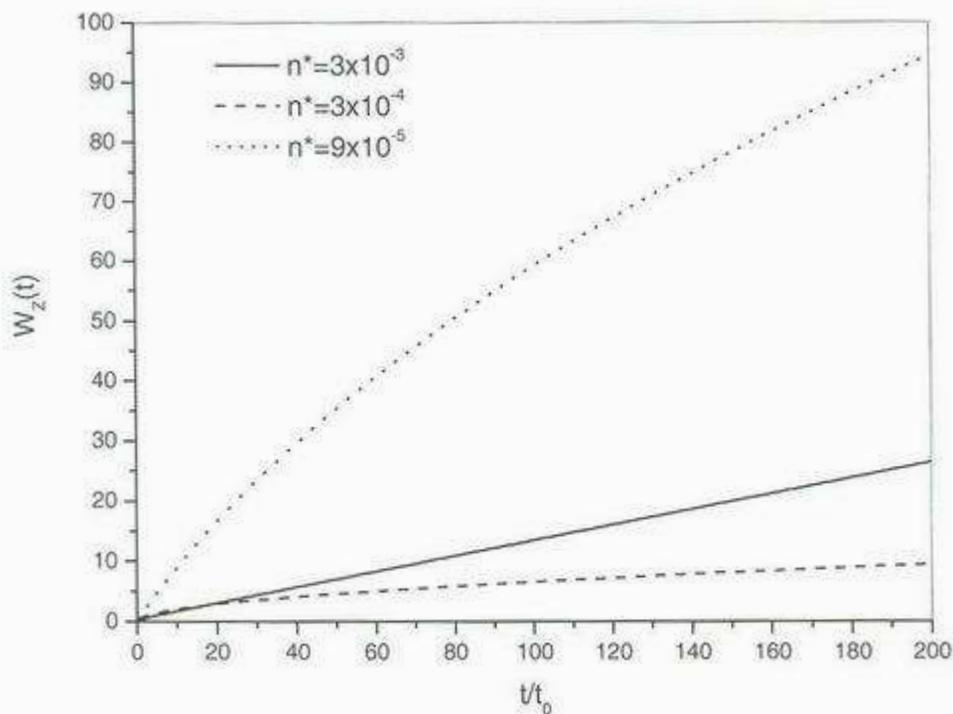


Figura 4.6. Desplazamiento cuadrático medio axial para sistemas con $R = 10\sigma$, $K_w = 400$, $z=0.15$ y distintos valores de n^* .

En síntesis, observamos que el comportamiento cuadrático medio axial de las partículas coloidales, es tal que bajo condiciones específicas del tamaño del poro, intensidad del potencial pared-partícula y concentración reducida, fue posible observar un comportamiento no-lineal a tiempos largos. Como veremos a continuación ello nos llevo a explorar y tratar de entender su comportamiento, mediante la estimación del tiempo de salto entre partículas coloidales vecinas, inspirados en la fenomenología descrita en la literatura para un tipo de difusión "anómala" (SFD).

4.3 Tiempo de salto.

Como se menciona anteriormente, el comportamiento anómalo del desplazamiento cuadrático medio axial nos llevó a abordar las razones de ello. Nuestra primera intención fue implementar un ajuste no lineal, encontrando que en gran medida un ajuste del tipo at^β con β fraccional era adecuado. Todos los ajustes presentados se realizaron en el programa Origin 7.

En la figura 4.7 se muestra el desplazamiento cuadrático medio axial $W_z(t)$ para una suspensión coloidal en el interior de un poro de radio $R = 8\sigma$. Como se indica, la línea continua corresponde a los resultados de simulación, mientras que la línea punteada corresponde a un ajuste de dos parámetros at^β , en la que el exponente toma el valor de $\beta \approx 0.5$. Como se observa en la figura, la coincidencia entre el ajuste y los resultados de la simulación se manifiesta más aun para tiempos intermedios y largos. En la tabla 4.1 se ven con mayor detalle los valores y errores de los parámetros obtenidos en los ajustes.

Radio del poro	a	β
$R=8\sigma$	1.54043 ± 0.00569	0.5009 ± 0.00077
$R=18\sigma$	1.1906 ± 0.01029	$0.18084 \pm 8.89258 \times 10^{-5}$
$R=14\sigma, t \in [0,15]$	0.52781 ± 0.00375	0.5272 ± 0.0031
$R=14\sigma t \in [150,200]$	$2,30549 \pm 0,00322$	$0,05257 \pm 1,83363 \times 10^{-5}$

Tabla 4.1. Valor de los parámetros obtenidos en los ajustes realizados a tres sistemas de radio de poro distinto.

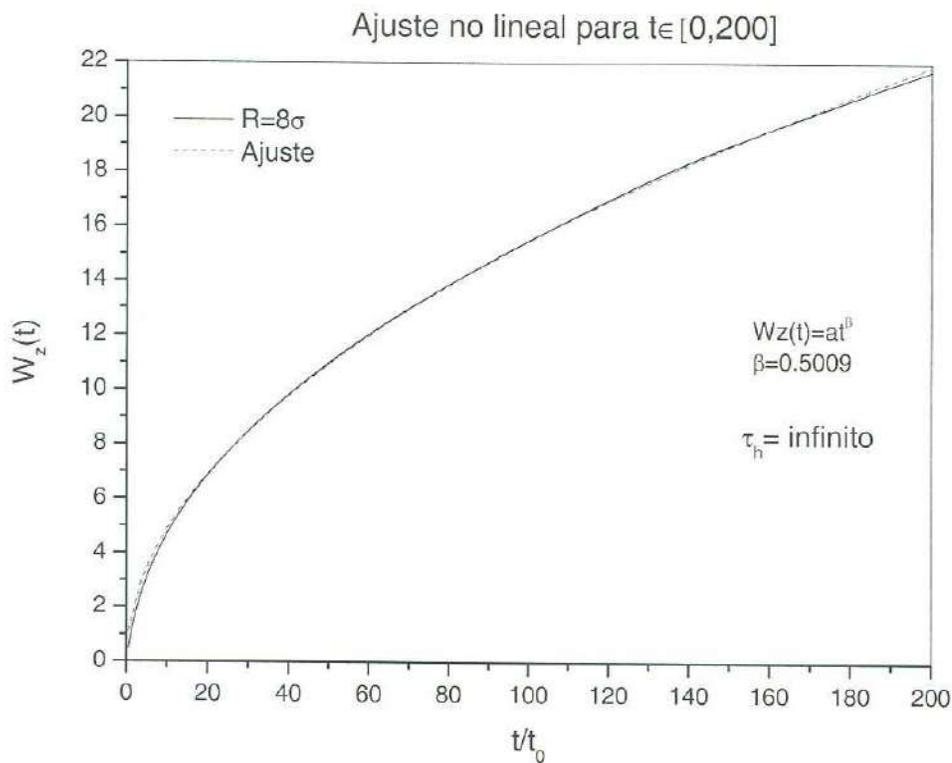


Figura 4.7 Ajuste no lineal para el caso de $R = 8\sigma$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z = 0.15$ y $K_w = 400$.

Por otra parte y con el objetivo de magnificar las diferencias en el comportamiento difusivo axial, en la figura 4.8 se muestra el comportamiento del mismo sistema coloidal pero en el interior de un poro de radio $R = 18\sigma$. En ella se incluye el resultado de la simulación en línea negra y un ajuste lineal en rojo.

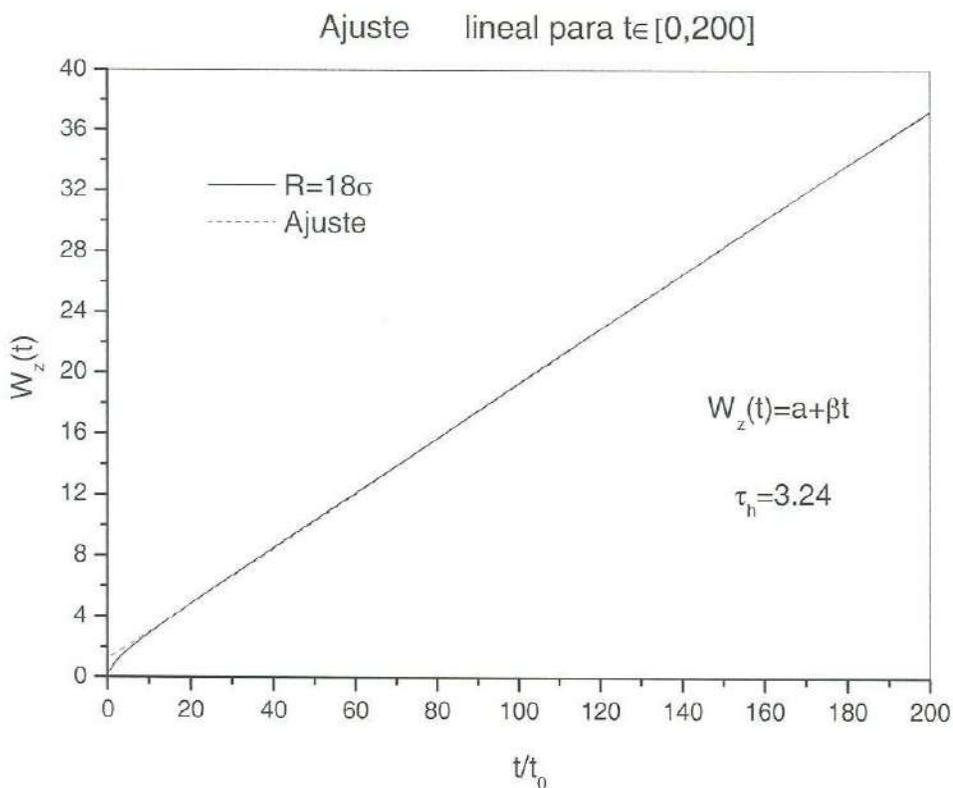


Figura 4.8 Ajuste lineal para el caso de $R = 18\sigma$ $n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z = 0.15$ y $K_w = 400$.

De la revisión bibliográfica realizada a partir de estas observaciones, encontramos que efectivamente, para el caso de sistemas muy confinados, concretamente para difusión estrictamente unidimensional el comportamiento de difusión es “anómalo”, en el sentido de que a tiempos largos el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio no es lineal como se esperaría para el caso de una suspensión coloidal en el bulto. Más aun, encontramos que para el caso de autodifusión en una dimensión, se reporta que el comportamiento esperado va como \sqrt{t} [2, 4, 5, 8, 9], consistente con nuestros resultados. En la literatura se aduce que la razón de ello se debe a la imposibilidad de que las partículas en su difusión puedan saltarse unas a otras [2, 4, 5, 8].

Con el objetivo de constatar lo anterior, procedimos a elaborar una subrutina sencilla en la que simplemente se cuente el número de saltos entre partículas en la dirección axial, y de esta forma entender este comportamiento singular. En las figuras 4.9 y 4.10, se muestra el resultado que arroja el programa de simulación elaborado, en las que se indican el número total de saltos por ciclo.

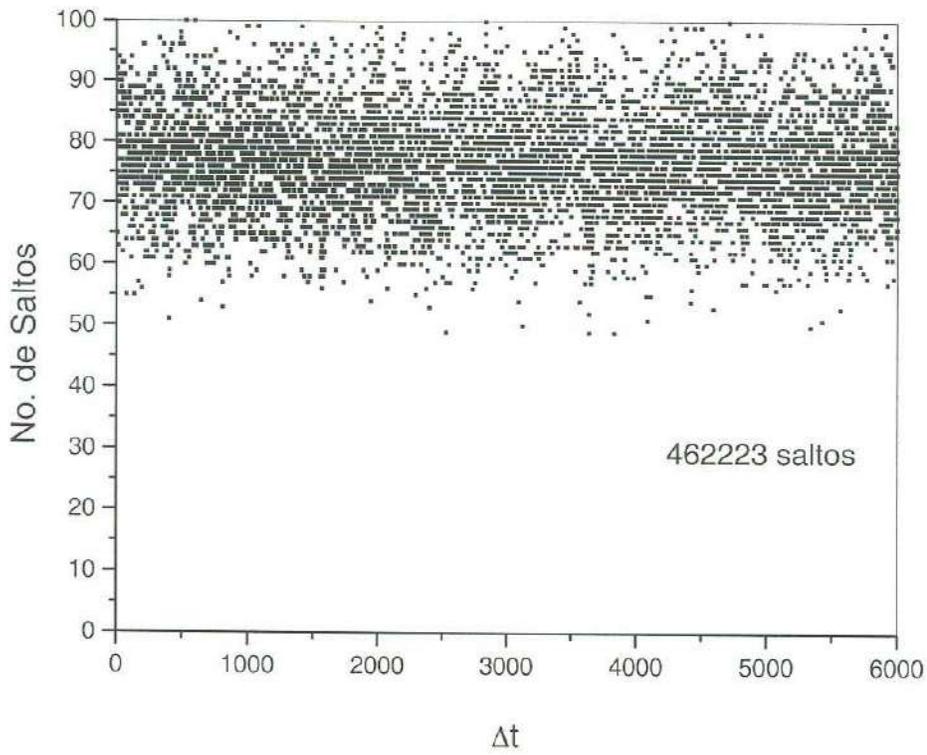


Figura 4.9. Número de saltos por ciclo para el caso de $R = 18\sigma$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z = 0.15$, $K_w = 400$.

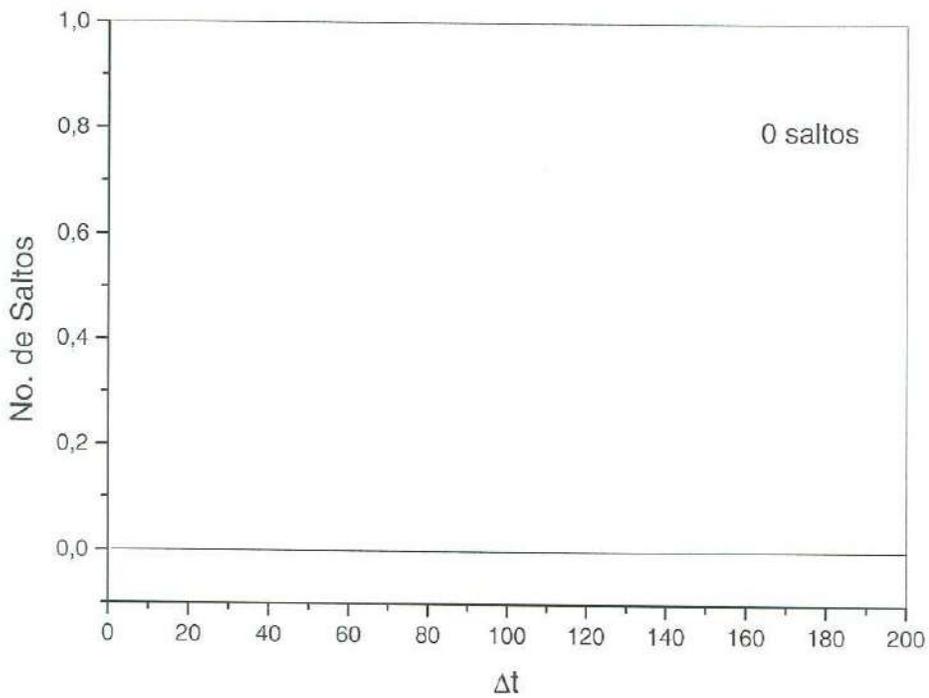


Figura 4.10. No. de saltos por ciclo para el caso de $R = 8\sigma$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z = 0.15$, $K_w = 400$.

Como se observa, para el sistema de $R = 18\sigma$, las partículas se saltaron frecuentemente, tal como se ve en la figura 4.9. Esto se entiende por la amplia estructura

del sistema en la dirección radial, donde una partícula está rodeada de muchas vecinas en todas direcciones, este resultado indica que un comportamiento difusivo es como en bulto (3D). Por el contrario, para el sistema de la figura 4.10 no se encontró ningún salto en la dirección axial, es decir, por las condiciones del sistema no será posible que las partículas se salten unas a otras. En los sistemas con $R=10\sigma$ y 12σ ($n^*=3\times 10^{-4}$, $z=0.15$, $K_w=400$) no se presentaron saltos, por otra parte, los sistemas en los que el perfil de concentración nos indica la formación de anillos cilíndricos si mostraron saltos, obteniéndose 13015 y 270,372 saltos para $R=14\sigma$ y 16σ , respectivamente. Observamos que a medida que el radio disminuye, el número de saltos disminuye, tal y como es de esperarse al comprimir la suspensión coloidal dentro del poro.

En el caso de los sistemas para los que variamos la amplitud del potencial partícula-pared, no se obtuvieron saltos para $K_w=200, 400$ y 500 , ($R=10\sigma$, $n^*=3\times 10^{-4}$, $z=0.15$), mientras que para $K_w=50$ y 25 ($R=10\sigma$, $n^*=3\times 10^{-4}$, $z=0.15$), se presentaron 226 y 16255 saltos, respectivamente. Observamos que, al igual que con la reducción del radio del poro, al incrementar el potencial pared-partícula se reducen el número de saltos en la dirección axial, llegándose a la situación en la que las partículas no pueden saltarse entre ellas.

Como se concluye del cálculo del número de saltos y los resultados mostrados en las figuras anteriores, la simulación con dinámica browniana de sistemas coloidales confinados en poros cilíndricos estrechos, estaba manifestando un comportamiento anómalo referido en la literatura como *difusión en línea (SFD)*. Toda vez que corresponde a la situación en la que las partículas coloidales, en situaciones muy confinadas, son incapaces de difundirse pasándose entre sí unas a otras.

En las figuras 4.11 y 4.12 se muestran las trayectorias en la dirección axial de 5 partículas coloidales vecinas. Como puede observarse para el caso de las partículas en el interior de un poro de radio $R=6\sigma$, las trayectorias nunca se cruzan durante el tiempo de la simulación, lo cual corrobora e indica la presencia de SFD. Mas aún, manifiesta de forma muy evidente que las partículas se encuentran correlacionadas a lo largo del tiempo de simulación, es decir, el desplazamiento de una partícula necesita del movimiento de las partículas vecinas en la misma dirección. A diferencia de lo anterior, para el caso de las partículas coloidales de la figura 4.12 sus trayectorias se cruzan, indicando los saltos entre ellas calculados previamente y manifestando la descorrelación entre los desplazamientos de unas y otras.

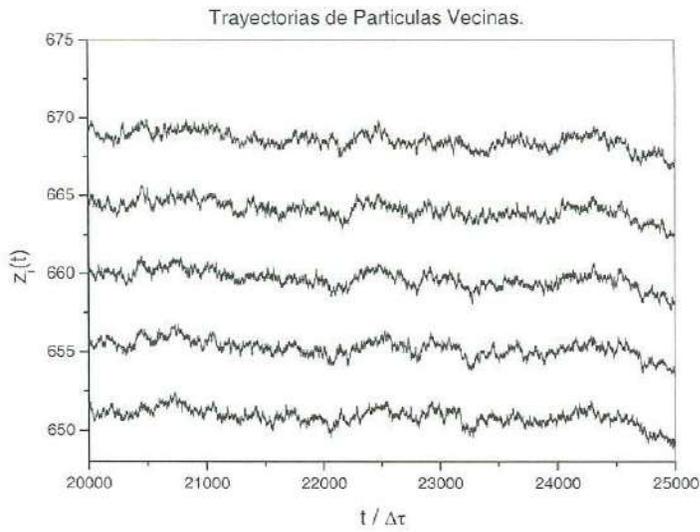


Figura 4.11. Trayectorias de 5 partículas coloidales para el caso de $R = 6\sigma$, $n^* = 2 \times 10^{-3}$, $z = 0.15$ y $K_w = 400$.

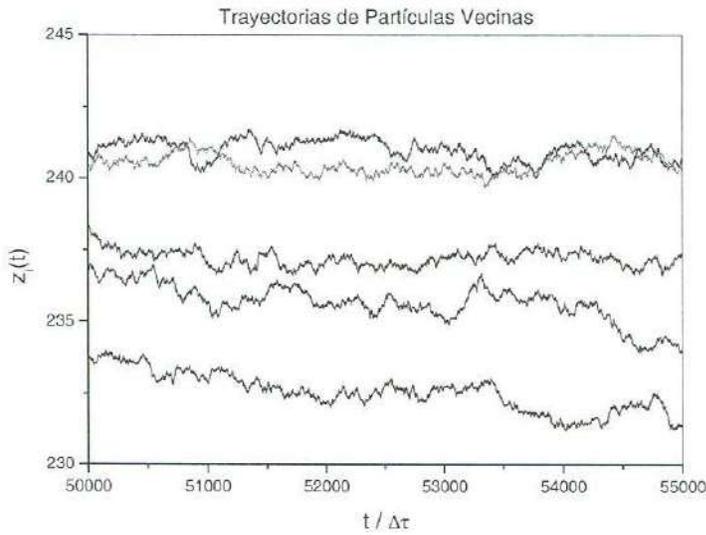


Figura 4.12. Trayectorias de 5 partículas para el caso de $R = 10\sigma$, $n^* = 2 \times 10^{-3}$, $z = 0.15$ y $K_w = 400$.

Extendiendo estas ideas y concientes de que para el caso de nuestro sistema es posible acceder al confinamiento extremo de difusión SF modificando los parámetros que lo caracterizan, como es el radio del poro o el parámetro de interacción partícula-pared, entendimos que el comportamiento de difusión SF es el que se espera para sistemas estrictamente unidimensionales a tiempos largos. Sin embargo, si el sistema es cuasi-unidimensional, debiera ser posible observar un comportamiento anómalo, tipo SFD , para tiempos intermedios, tales que sean menores que un tiempo característico del que le lleva, en promedio, saltarse a una partícula con su vecina. Ello nos llevo a plantear el cálculo de un “tiempo de salto” (τ_h) y a partir de él, analizar también el caso de sistemas coloidales

confinados en los que el comportamiento de difusión normal se alcanza a tiempos largos $t > \tau_h$.

Para el sistema con radio de poro $R = 14\sigma$ ($n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z = 0.15$, $K_w = 400$), se obtuvo un tiempo de salto $\tau_h = 115.25$, es decir, esperamos que este sistema nos permita observar las dos regiones de difusión. Para tiempos menores a τ_h que se pueda observar *SFD* y que para tiempos mayores a τ_h difusión normal. En la figura 4.13 se presenta el resultado de la simulación para $W_z(t)$ y un ajuste no lineal en la región $t \in (0, 15)$ obteniéndose el valor de $\beta = 0.527$. De modo que en este régimen de tiempos ($t < \tau_h$) encontramos la difusión anómala. Por otra parte, en la figura 4.14 se presentan los resultados para $W_z(t)$ y un ajuste lineal en la región $150 \leq t \leq 200$, donde se aprecia una buena consistencia entre los resultados. De forma que podemos concluir que a pesar de que durante un tiempo el comportamiento difusivo fue del tipo *SFD*, a tiempos suficientemente grandes las partículas pueden saltarse unas a otras, reestableciéndose un régimen difusivo normal.

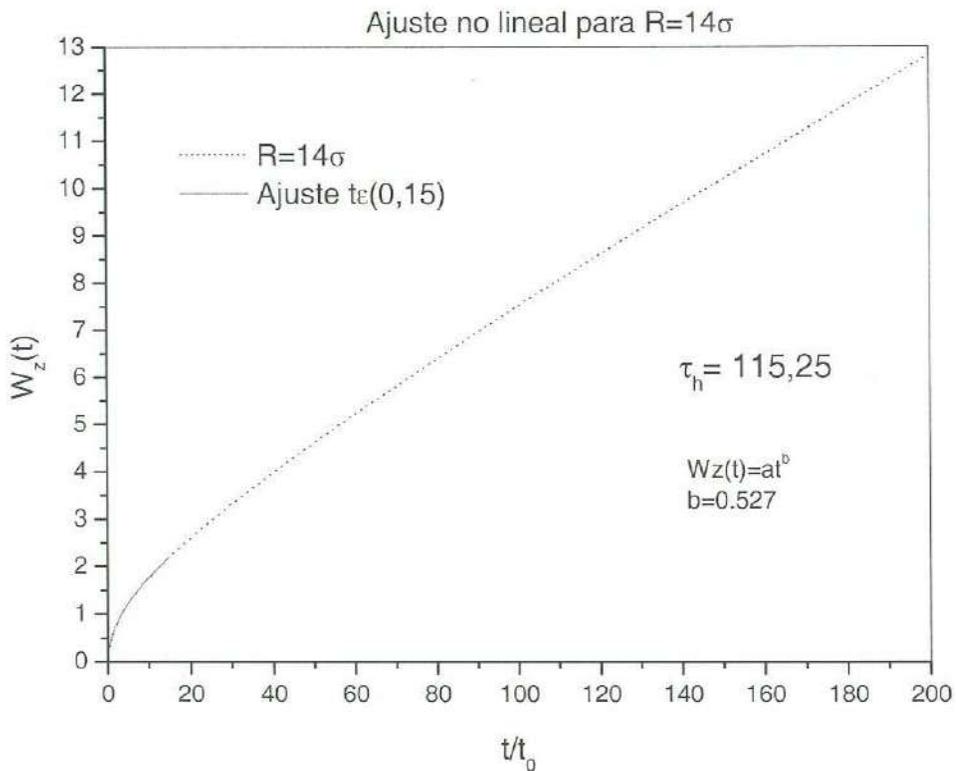


Figura 4.13 Ajuste no lineal de $W_z(t)$ para el caso de $R=14\sigma$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z=0.15$, $K_w = 400$.

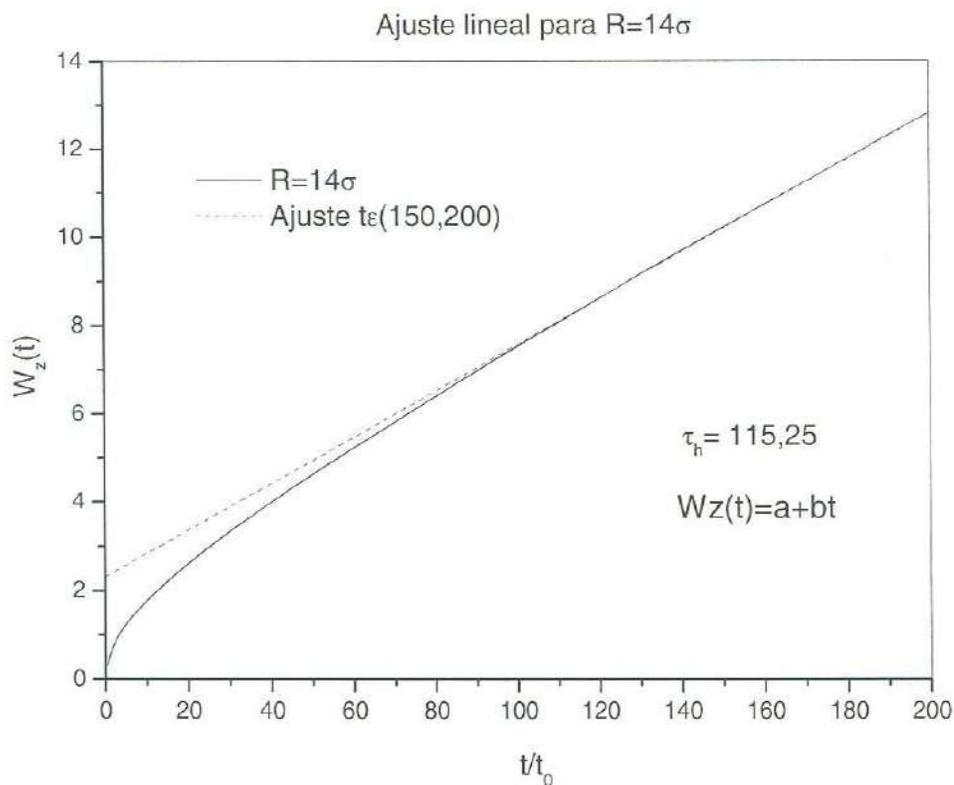


Figura 4.14 Ajuste lineal para el caso de $R = 14\sigma$, $n^* = 3 \times 10^{-4}$, $z=0.15$, $K_w = 400$.

En las figuras 4.15, 4.16 y 4.17, se presenta el comportamiento del desplazamiento cuadrático axial $W_z(t)$ como función del tiempo en escala logarítmica, con el objetivo de mostrar con mayor claridad el cambio en el comportamiento difusivo para el caso de sistemas de confinamiento variable. En las figuras incluimos también el valor del tiempo de salto τ_h correspondiente al sistema en cuestión con el objetivo de estimar la utilidad y correspondencia de nuestra propuesta para este tiempo característico.

En la figura 4.15 se muestran los resultados obtenidos para una suspensión coloidal en el interior de un poro de radio $R = 6.5\sigma$ fijo y dos concentraciones reducidas diferentes. En la figura 4.15 (a), la concentración de $n^* = 1 \times 10^{-3}$ corresponde a un sistema en el que no se encontraron saltos entre las partículas y en la que se observa un comportamiento difusivo a tiempos cortos tipo difusión normal ($m \sim 1$) y posteriormente tipo *SFD* ($m \sim 0.5$). En la figura 4.15 (b), la concentración se ha incrementado a $n^* = 2.75 \times 10^{-3}$ de forma tal que luego de un $\tau_h = 26.97$ se presentan saltos entre las partículas. En la figura puede apreciarse la presencia de tres comportamientos difusivos diferentes: tiempos cortos, *SFD* y tiempos largos en las que se observa la tendencia hacia un régimen de difusión más semejante a difusión normal ($m \sim 0.8$).

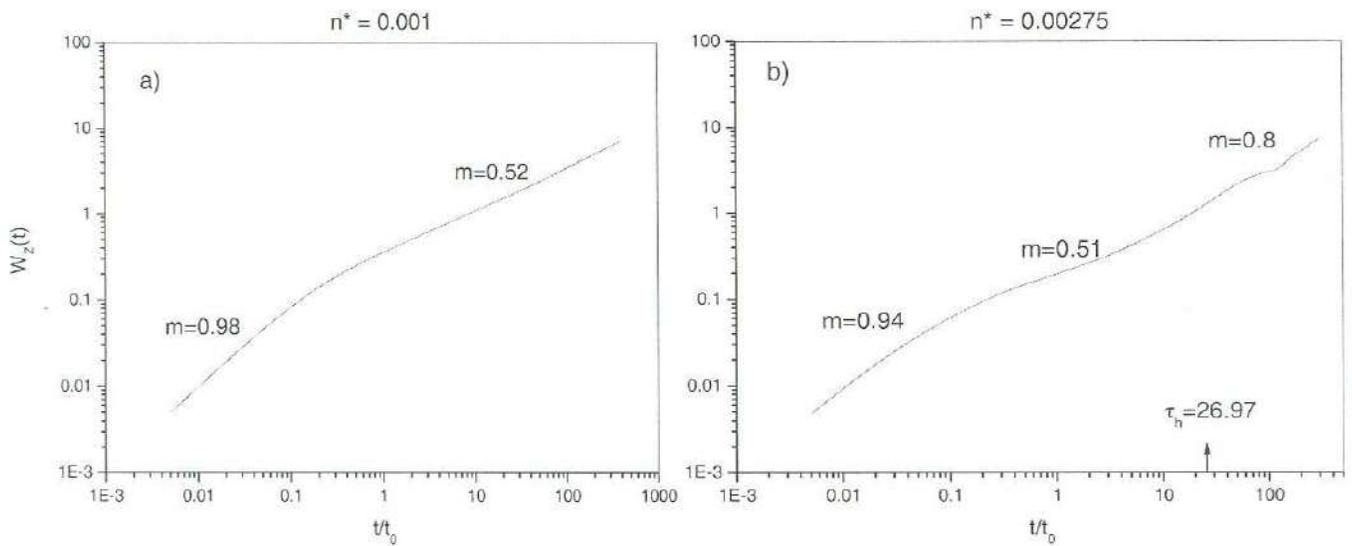


Figura 4.15 Desplazamiento cuadrático medio y tiempo de salto para sistemas con $R = 6.5\sigma$, $K_w = 400$, $z=0.15$: a) $n^* = 1 \times 10^{-3}$; b) $n^* = 2.75 \times 10^{-3}$.

En la figura 4.16 se muestran los resultados obtenidos para una suspensión coloidal con concentración reducida $n^*=0.002$ fija y dos poros de tamaño diferente. En la figura 4.16 (a), el radio del poro es $R = 3\sigma$ y corresponde a un sistema en el que no se presentaron saltos entre las partículas y en la que se observa un comportamiento difusivo a tiempos cortos tipo difusión normal ($m \sim 1$) y posteriormente tipo *SFD* ($m \sim 0.5$).

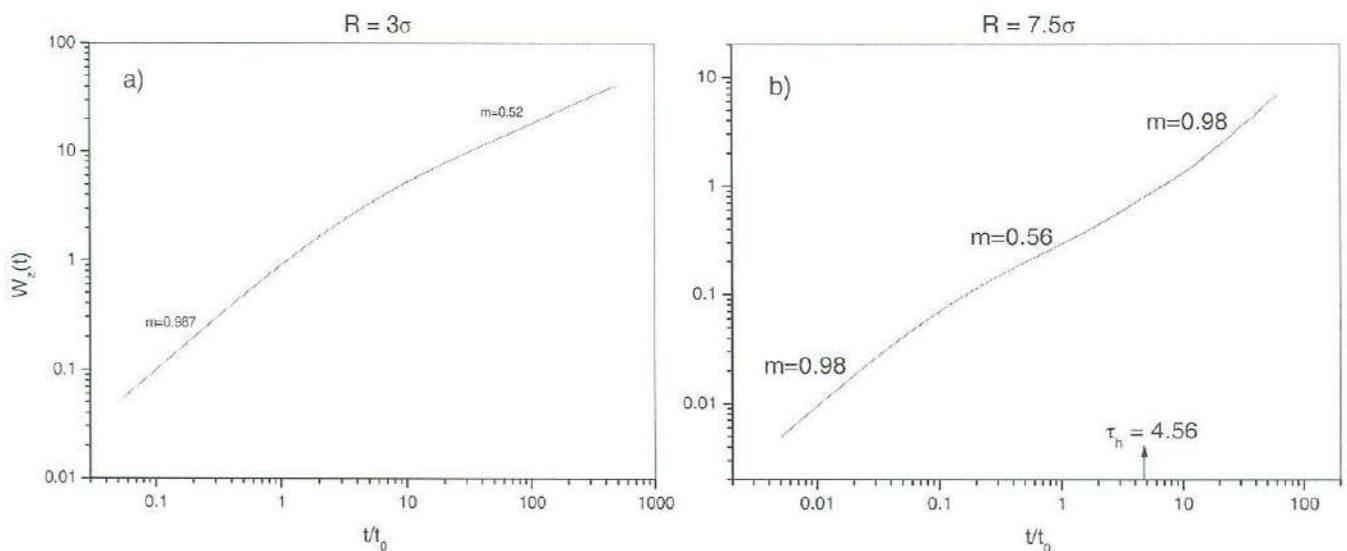


Figura 4.16 Desplazamiento cuadrático medio y tiempo de salto para sistemas con $n^* = 2 \times 10^{-3}$, $K_w = 400$, $z=0.15$: a) $R = 3\sigma$; b) $R = 7.5\sigma$.

En la figura 4.16 (b), el radio del poro se ha incrementado a $R = 7.5\sigma$ de forma tal que luego de un $\tau_h = 4.56$ se presentan saltos entre las partículas. En la figura puede

apreciarse la presencia de tres comportamientos difusivos diferentes: tiempos cortos, *SFD* y tiempos largos en las que se observa la tendencia hacia un régimen de difusión más semejante a difusión normal ($m \sim 1$).

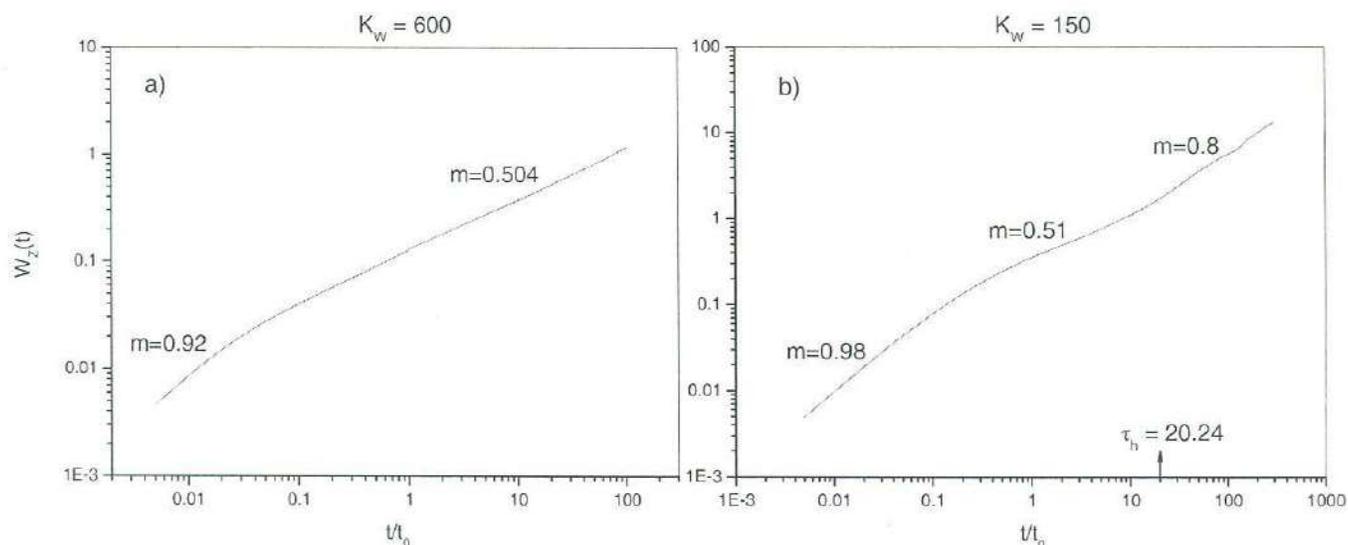


Figura 4.17 Desplazamiento cuadrático medio y tiempo de salto para sistemas con $n^* = 2 \times 10^{-3}$, $R = 6.5\sigma$, $z = 0.15$: a) $K_w = 600$; b) $K_w = 150$.

En la figura 4.17 se ilustra el comportamiento para un sistema similar a los anteriores pero en el que se ha variado la amplitud del potencial partícula-pared. Como puede apreciarse en las figuras (a) y (b), se manifiesta también el comportamiento de dos y tres regímenes de tiempo, consistente con la contabilidad del número de saltos y el tiempo de salto planteado en este trabajo.

Finalmente y con el objetivo de mostrar el comportamiento del tiempo de salto τ_h para los diferentes parámetros característicos del sistema, se incluye la figura 4.18. Como puede observarse, para valores de la concentración reducida o radio del poro, suficientemente pequeños, el tiempo de salto se hace muy grande, de forma tal que si seguimos reduciendo estos parámetros se suprimirán los saltos entre las partículas y $\tau_h \rightarrow \infty$, presentándose *SFD* como se ilustró previamente. En la figura 4.18 a) y b), las líneas son una guía para el ojo. Por el contrario, si se incrementa la amplitud del potencial partícula-pared, se incrementa también el tiempo de salto, alcanzándose el régimen *SFD* cuando $\tau_h \rightarrow \infty$. En la figura 4.18 c) la línea continua es un ajuste lineal a los puntos obtenidos de las simulaciones.

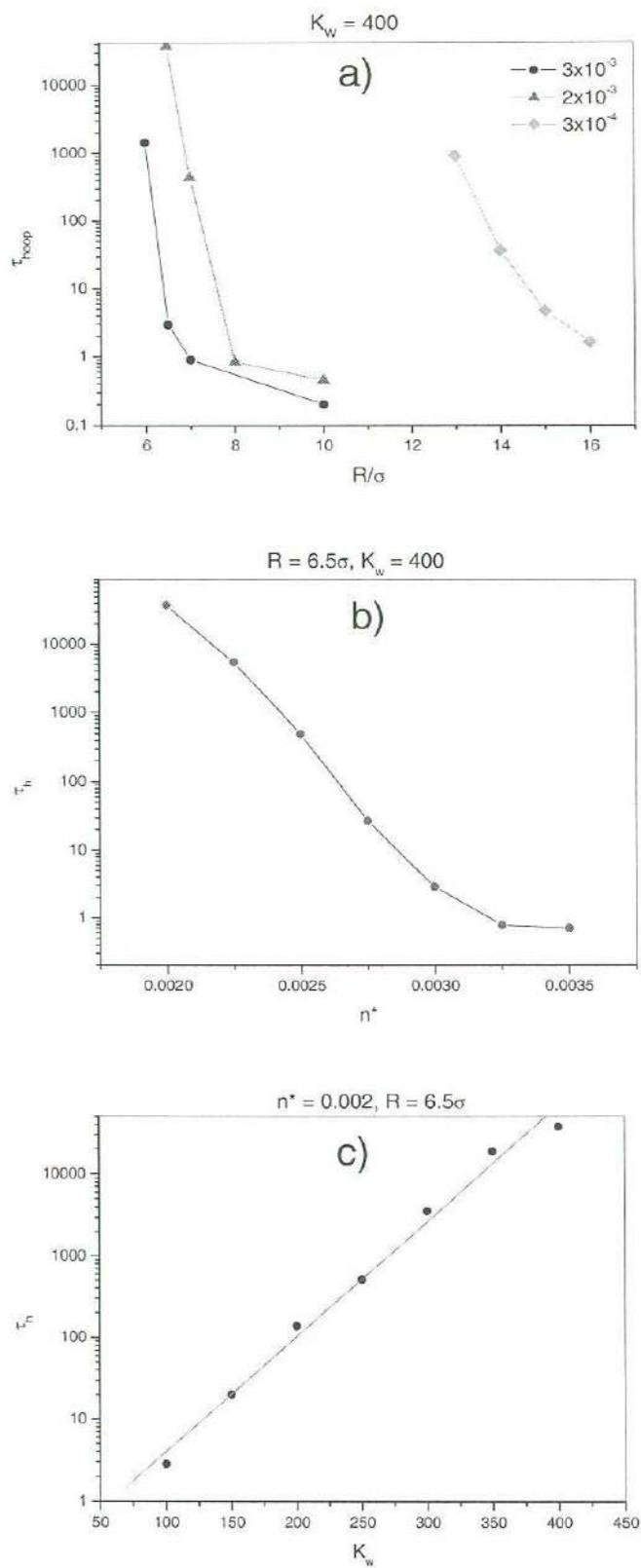


Figura 4.18 Comportamiento del tiempo de salto τ_h como función de: a) el radio del poro; b) concentración reducida y c) amplitud del potencial partícula-pared.

Conclusiones

Se ha presentado un estudio de la estructura y dinámica de una suspensión coloidal confinada en un poro cilíndrico de longitud infinita. Los resultados son en base a simulaciones realizadas con el método de Dinámica Browniana en lenguaje FORTRAN.

Las propiedades estructurales se describieron mediante dos funciones: el perfil de concentración radial y la función de correlación axial. Mientras que las propiedades dinámicas de la suspensión se obtuvieron a través el desplazamiento cuadrático medio en la dirección radial y axial, y el tiempo de salto.

En los capítulos 3 y 4 se presentaron estas cuatro propiedades variando los parámetros R , K_w y n^* , con el objetivo principal de ver los efectos del confinamiento radial sobre la difusión de la suspensión.

En el perfil de concentración el confinamiento produjo un desplazamiento de los coloides de la suspensión hacia el eje del cilindro. Al comprimir al sistema variando R y n^* la suspensión se formó en diferentes estructuras a medida que se confinaba al eje. Se observaron en la mayoría de los casos dos formaciones: en anillo cilíndrico y axial. Mientras que al variar el potencial partícula-pared, la suspensión se mantuvo en formación axial.

Este cambio en la estructura radial se manifiesta en la estructura y difusión axial, pues el área transversal disponible es mayor para formaciones tipo anillo cilíndrico, lo que facilita la difusión en z y disminuye la correlación entre las partículas en la misma dirección.

Independientemente del perfil de concentración radial, la función $g(z)$ se desplaza hacia la derecha a medida que se comprime al sistema, o bien, las partículas en promedio se separan más en la dirección z a medida que se hace más fuerte el confinamiento.

En el caso de las propiedades dinámicas, encontramos que en la dirección radial el DCM se ve directamente afectado ante las compresiones, reduciendo notablemente la movilidad de las partículas.

El DCM radial evoluciona con el tiempo aumentando de manera no lineal y después de un cierto tiempo llega a un máximo a partir del cual se mantiene constante. Mientras que los sistemas más confinados llegaron rápidamente a ese tiempo, en otros (con mayor libertad) no se observó el máximo en el tiempo graficado.

En z , los desplazamientos fueron mayores, ya que en esa dirección no hay constricción, sin embargo el confinamiento produjo un cambio en la forma del DCM axial, que se estudio con detalle en la sección 4.3.

Los sistemas con mayor espacio radial disponible presentan una difusión lineal en z a tiempos intermedios y largos, que se va perdiendo a medida que se comprime a la suspensión y se limita a una difusión unidimensional.

Con ayuda del tiempo de salto τ_h se distinguió a las suspensiones en las que el salto no esta permitido ($\tau_h = \infty$) y se observó para todas ellas la difusión anómala a tiempos largos. Los ajustes realizados en la sección 4.3 confirmaron la dependencia temporal esperada para el DCM axial : $W_z(t) \propto \sqrt{t}$.

Para las suspensiones en las que τ_h fue pequeño (con respecto al intervalo de tiempo graficado) se presento la difusión lineal a tiempos intermedios y largos. Mientras que para las que τ_h fue grande, mas no infinito, teóricamente se espera la difusión anómala para tiempos $t < \tau_h$ y que después de un cierto tiempo $t > \tau_h$ se restablezca la difusión lineal. Este comportamiento fue observado para un sistema como el de la figura 4.14, donde los ajustes realizados mostraron una buena aproximación con lo esperado.

En síntesis, la difusión anómala fue observada para sistemas fuertemente confinados en la dirección radial. De la estructura, tiempo de salto y seguimiento de las trayectorias de partículas vecinas, se concluye que la causa de esta difusión es el movimiento restringido a una dimensión, con el paso mutuo entre partículas prohibido. Ciertamente, la difusión anómala observada en las simulaciones es la difusión en línea (SFD) mencionada en las publicaciones.

Referencias

- [1] P. N. Pusey
Coloidal suspensions
in Liquids, Freezing and the Glass Transition, Proceedings of the **Les Houches Session LI, 1989**, edited by JP Hansen, D. Levesque, and J. Zinn; Eds.; Elsevier: Amsterdam, (1990)
- [2] K. K. Mon, J. K. Percus,
Self-diffusion of fluids in narrow cylindrical pores
Journal of Chemical Physics **117**, 5 (2002)
- [3] D. A. McQuarrie,
Statistical Mechanics.
Harper & Row. Nueva York, (1976)
- [4] C. Lutz, M. Kollmann, and C. Bechinger
Single-file diffusion of colloids in one-dimensional channels
Phys. Rev. Lett. **93**, 026001 (2004)
- [5] Q.-H. Wei, C. Bechinger, P. Leiderer,
Single-file diffusion of colloids in one-dimensional channels
Science **287**, 625 (2000)
- [6] M. Chavez, M. Medina
Axial and angular correlations between colloidal particules in narrow cylindrical pores
Phys. Rev. E **62**, 4 (2000)
- [7] M. P. Allen y D. J. Tildesley
Computer Simulation of Liquids
Oxford University Press, 1999
- [8] B. Lin, M. Meron, B. Cui, S. A. Rice, H. Diamant
From random walk to single-file diffusion
Phys Rev Lett **94**, 216001 (2005)
- [9] C. Lutz, M. Kollmann, P. Leiderer y C. Bechinger
Diffusion of colloids in one-dimensional light channels
Journal of Physics: Condensed Matter **16** (2004)
- [10] S. T. Cui
Molecular self-diffusion in nanoscale cylindrical pores and classical Fick's law predictions
J. Chem. Phys. **123**, 054706 (2005)

- [11] Binhua Lin, Bianxiao Cui, Ji-Hwan Lee y Honathan Yu
Hydrodynamic coupling in diffusion of quasi-one-dimensional Brownian particles
Europhysics Letters, **57**, 5 (2002)
- [12] Laura Alicia Ibarra Bracamontes
Electrolito en las vecindades de superficies cargadas: estudio comparativo en la aproximación de Poisson-Boltzmann lineal (tesis de licenciatura, 1995)
- [13] Eliezer Braun
Un movimiento en zigzag
Fondo De Cultura Económica, (1986)

Apéndice A

Programa de Simulación con Dinámica Browniana de una Suspensión Coloidal en el Interior de un Poro Cilíndrico

- Perfil de concentración radial
- Función de distribución axial
- Desplazamiento cuadrático medio radial
- Desplazamiento cuadrático medio axial
- Número de saltos
- Tiempo de salto

PROGRAMA DE SIMULACIÓN CON DINAMICA BROWNIANA DE UNA SUSPENSIÓN
COLOIDAL EN EL INTERIOR DE UN PORO CILINDRICO
ABRIL DE 2007

PROGRAM R10
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

definición del numero de renglones para las matrices
PARAMETER (NN1=1020)

definición del numero de columnas para las matrices
PARAMETER (NN2=6000)

configuración a partir de la cual el sistema se termaliza
PARAMETER (NENER=50000)

definición de funciones (Numeros aleatorios, Bessel Io e I1)
EXTERNAL ZRAN
EXTERNAL BESSIO
EXTERNAL BESSI1

definición de matrices para cada coordenada
DIMENSION CX(nn1,nn2),CY(nn1,nn2),CZ(nn1,nn2)

cajones de uso común
COMMON /POS1/X(NN1),Y(NN1),Z(NN1),RO1P(NN1),RO2(NN1),RO1PR(NN1)
COMMON /POS2/ XR(NN1),YR(NN1),ZR(NN1)
COMMON /FUERZAS/ FX(NN1),FY(NN1),FZ(NN1),FXP(NN1),FYP(NN1),
*FXT(NN1),FYT(NN1)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,A,ZK,BOXL,NP,NS,GAMAP,XKW,XRC
common/semillas/iseed3,iseed2,iseed1

* LECTURA Y CALCULO DE PARAMETROS *

semillas para generar números aleatorios
ISEED =43232
ISEED1=1775
ISEED2=92812
ISEED3=2338

definición del valor de PI
PI=4.D0*DATAN(1.D0)

número total de configuraciones generadas
NS=650000

tiempo de paso: tiempo entre cada configuración
DT=0.005

concentración reducida de partículas
dens=3.0E-4

número total de partículas
NP=1000

constante de fuerza entre partículas
A=400.D0

cte. de fuerza entre partícula y pared
XKW=400.D

parámetro de apantallamiento
ZK= 0.15D0

parametro gama (fijo en cero)
GAMAP=0.0

frecuencia de selección de configuraciones
NFREC=100
NFREC2=100

cte. utilizada para calcular raíces cúbicas
AA=1.D0/3.D0

cte. utilizada para el calculo del potencial entre partículas
A=A*DEXP(ZK)

contadores de configuraciones
KI=0
KI2=0

cantidades adimensionadas con el diámetro de las partículas
SIG=1.D0

radio del poro cilíndrico
XRC=10.0D0

distancia de máximo acercamiento entre una partícula y pared
del poro
XRCP=XRC-0.5D0

XRCP al cuadrado

1

BEI0=BESSIO(RCP)
BEI1=BESSI1(ROP)
XKWP=XKW/(BEI0-1.0D0)

FXP(I)=(ZK*X(I)*XKWP/RO1)*BEI1
FYP(I)=(ZK*Y(I)*XKWP/RO1)*BEI1

FXT(I)=-FXP(I)+FX(I)
FYT(I)=-FYP(I)+FY(I)

Algoritmo de Ermack

```

RC2=XRCP*XRCP
c longitud de la celda de simulación
BOXL=(1.D0*NP)/(PI*XRC**2*DENS)
c radio de corte
RCUT=BOXL/2.D0
c constante utilizada para la configuración inicial
DL=(BOXL-1.0)/NP
c distancia de movimiento estrictamente aleatorio
VAR=SQRT(2.D0*DT)

C *****
c * CONFIGURACION INICIAL *
c *****

c par de números aleatorios entre -0.5 y 0.5
R=zran(iseed)-0.5D0
S=zran(iseed)-0.5D0

c se coloca a la partícula 1 en L/2
XRCP=0.25D0
X(1)=R*XRCP*2.0
Y(1)=S*XRCP*2.0
Z(1)=(BOXL-1.0)/2.D0
XR(1)=X(1)
YR(1)=Y(1)
ZR(1)=Z(1)

DO 10 I=2,NP
c se coloca a las demás (en orden axial)
R=zran(iseed)-0.5D0
S=zran(iseed)-0.5D0
X(I)=R*XRCP*2.0
Y(I)=S*XRCP*2.0
Z(I)=Z(I-1)-DL

XR(I)=X(I)
YR(I)=Y(I)
ZR(I)=Z(I)

10 CONTINUE
L=1
c llama a la subrutina fuerzas
CALL FRZAS(L)

C *****
C * MOVIMIENTO BROWNIANO *
C *****

do 20 L=1,NS
DO 25 I=1,NP

c numeros aleatorios generados con distribución gaussiana
60 CALL AZARG(iseed,AX)
CALL AZARG(iseed,AY)
CALL AZARG(iseed,AZ)

c Interaccion partícula-pared

RO1P(I)=SQRT(X(I)**2+Y(I)**2)
RO1PR(I)=SQRT(XR(I)**2+YR(I)**2)
ROP=ZK*RO1P(I)
ROP1=RO1P(I)
RCP=ZK*(XRCP)

BEI0=BESSI0(RCP)
BEI1=BESSI1(ROP)
XKWP=XKW/(BEI0-1.0D0)

FXP(I)=(ZK*X(I)*XKWP/ROP1)*BEI1
FYP(I)=(ZK*Y(I)*XKWP/ROP1)*BEI1

FXT(I)=-FXP(I)+FX(I)
FYT(I)=-FYP(I)+FY(I)

3 Algoritmo de Ermack

```

```

X(I)=X(I)+FXT(I)*DT+VAR*AX
Y(I)=Y(I)+FYT(I)*DT+VAR*AY
Z(I)=Z(I)+FZ(I)*DT+VAR*AZ+
%(GAMAP*XRC/2.0)*(1.0-(RO1P(I)/XRC)**2)*DT

```

```

XR(I)=XR(I)+FXT(I)*DT+VAR*AX
YR(I)=YR(I)+FYT(I)*DT+VAR*AY
ZR(I)=ZR(I)+FZ(I)*DT+VAR*AZ+
%(GAMAP*XRC/2.0)*(1.0-(Z(I)/XRC)**2)*DT

```

condiciones periodicas

```

X(I)=X(I)
Y(I)=Y(I)
Z(I)=Z(I)-BOXL*DNINT(Z(I)/BOXL)

```

distancia de la I-esima partícula al eje cilíndrico

```

RO2(I)=X(I)**2+Y(I)**2
RO2P=RO2(I)

```

condición de traslape partícula-pared

```

IF (RO2P.GT.XRCP**2) THEN
write(*,*)'traslape-pared', I,L
GO TO 60
ENDIF
CONTINUE

```

```

*****
* CONFIGURACIONES *
*****

```

se escriben las configuraciones de equilibrio con frecuencia

```

NFREC
xmod=mod(L,nfrec)
if(xmod.eq.0.0 .and.L.GT.NENER)then
if(L.LE.NS)then
contador de configuraciones seleccionadas
ki2=ki2+1

```

se escriben las posiciones de las partículas en los arreglos CX, CY y CZ. Un renglon (I) para cada partícula y una columna (KI2) para cada una de las configuraciones seleccionadas.

```

do 30 i=1,np
CX(I,KI2)=XR(I)
CY(I,KI2)=YR(I)
CZ(I,KI2)=ZR(I)
CONTINUE
ENDIF
endif

```

calcula las fuerzas entre las partículas para la siguiente configuración

```
CALL FRZAS(L)
```

CONTINUE

Llamado de subrutinas para el cálculo de propiedades:

```

CALL GRHOT1(CX,CY,KI2)
CALL GZ(CZ,KI2)
CALL WDTXY(CX,CY,KI2,DT,NFREC2)
CALL WDTZ(CZ,KI2,DT,NFREC2)
CALL SFD(CZ,KI2,NFREC,DT)

```

```

STOP
END

```

```

*****
* SUBROUTINA PARA CALCULAR EL PERFIL DE CONCENTRACIÓN RADIAL *
*****

```

```

SUBROUTINE GRHOT1(CX,CY,KI)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
PARAMETER(NN1=1020)
PARAMETER(NN2=6000)
PARAMETER(NN3=3500)
INTEGER NHIST(NN3)
DIMENSION CX(nn1,nn2),CY(nn1,nn2),CZ(nn1,nn2)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,A,ZK,BOXL,NP,NS,GAMAP,XKW,XRC

```

```
COMMON /POS1/ X(NN1),Y(NN1),Z(NN1),RO1P(NN1)
COMMON /POS2/ XR(NN1),YR(NN1),ZR(NN1)
```

```
se especifica el archivo de salida para el perfil
OPEN(50,FILE='perf10.dat',STATUS='UNKNOWN')
```

```
pone en ceros las componentes del vector del histograma
DO 5 I=1,NN3
NHIST(I)=0
CONTINUE
```

```
parametro radial
XRCP=9.5D0
longitud de cada segmento de la malla en la dirección radial
DELTAR=0.01D0
número de secciones de la malla radial
MAXBIN=DINT(XRCP/DELTAR)
PI=4.D0*DATAN(1.D0)
numero maximo de configuraciones
NTMAX=KI
```

```
se calcula iterativamente sobre todos los pares de partículas y
todas las configuraciones seleccionadas
```

```
DO 20 L=1,NP
DO 25 M=1,NP
DO 40 J=1,NTMAX
calcula la distancia en X de dos partículas de la misma
configuración
XL0=CX(L,J)
XLT=CX(M,J)
XL0T=XL0-XLT
el mismo calculo en Y
YL0=CY(L,J)
YLT=CY(M,J)
YL0T=YL0-YLT
```

```
calcula la distancia al eje cilíndrico de la L-esima partícula
ROT=SQRT(XL0**2+YL0**2)
es el entero mas cercano y mayor que ROT/DELTAR
NBIN=INT(ROT/DELTAR)+1
si NBIN es menor que la ultima sección MAXBIN
IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
sumar uno al valor de la componente NBIN del histograma
NHIST(NBIN)=NHIST(NBIN)+1
ENDIF
```

```
40 CONTINUE
25 CONTINUE
20 CONTINUE
```

```
constante utilizada para calcular volumen
C1=PI*BOXL
```

```
construccion del perfil de concentracion radial
DO 30 NBIN=1,MAXBIN
a cada parte NBIN le asocia una longitud DELTAR;
RL es el extremo izquierdo de la parte NBIN
RL=REAL(NBIN-1)*DELTAR
RU es el extremo derecho
RU=RL+DELTAR
RT es el centro
RT=RL+DELTAR/2.D0
cte. para calcular volumen del cascaron cilindrico
C2=C1*(RU**2-RL**2)
calcula la concentración en el anillo cilíndrico de la parte
NBIN, es decir el perfil de concentracion.
GDRTA=REAL(NHIST(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/C2
escribe el perfil de concentracion radial en el archivo de salida
WRITE(50,*)SNGL(RT),SNGL(GDRTA)
30 CONTINUE
CLOSE (50)
```

```
RETURN
END
```

```
*****
```

```
* SUBROUTINA PARA CALCULAR LA FUNCION DE CORRELACION AXIAL *
*****
```

```
SUBROUTINE GZ(CZ,KI)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
PARAMETER(NN1=1020)
PARAMETER(NN2=6000)
PARAMETER(NN3=3500)
INTEGER NHIST(NN3)
DIMENSION CX(nn1,nn2),CY(nn1,nn2),CZ(nn1,nn2)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,A,ZK,BOXL,NP,NS,GAMAP,XKW,XRC
COMMON /POS1/ X(NN1),Y(NN1),Z(NN1),RO1P(NN1)
COMMON /POS2/ XR(NN1),YR(NN1),ZR(NN1)
```

```
se especifica el archivo de salida para la funcion de correlacion
axial
```

```
OPEN(52,FILE='gz10.dat',STATUS='UNKNOWN')
```

```
pone en cero las componentes del vector
```

```
DO 5 I=1,NN3
```

```
NHIST(I)=0
```

```
CONTINUE
```

```
parametro radial
```

```
XRCP=9.5D0
```

```
longitud de cada segmento de la malla en la direccion axial
```

```
DELTAR=0.5D0
```

```
numero de secciones de la malla axial
```

```
MAXBIN=DINT(RCUT/DELTAR)
```

```
PI=4.D0*DATAN(1.D0)
```

```
numero maximo de configuraciones
```

```
NTMAX=KI
```

```
se calcula iterativamente sobre todos los pares de partículas y
todas las configuraciones seleccionadas
```

```
DO 20 L=1,NP-1
```

```
DO 25 M=L+1,NP
```

```
DO 40 J=1,NTMAX
```

```
calcula la distancia axial entre dos partículas de la misma
```

```
configuración
```

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

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

```
ZL0T=ZL0-ZLT
```

```
condiciones de imagen minima
```

```
ZL0T=ZL0T-BOXL*DNINT(ZL0T/BOXL)
```

```
DROT=ABS(ZL0T)
```

```
el entero mas cercano mayor que DROT/DELTAR;
```

```
NBIN=INT(DROT/DELTAR)+1
```

```
si NBIN es menor que la ultima sección MAXBIN
```

```
IF(NBIN.LE.MAXBIN)THEN
```

```
sumar dos al valor de la componente NBIN del histograma.
```

```
observemos que siempre se contabilizan particulas diferentes.
```

```
esto se manifiesta en la definicion de los ciclos de L y M.
```

```
NHIST(NBIN)=NHIST(NBIN)+2
```

```
ENDIF
```

```
CONTINUE
```

```
CONTINUE
```

```
CONTINUE
```

```
constante utilizada para calcular el volumen
```

```
C1=2.D0*PI*DENS*XRC**2
```

```
construccion de la funcion de correlacion axial
```

```
DO 30 NBIN=1,MAXBIN
```

```
RL es el extremo izquierdo del segmento NBIN
```

```
RL=REAL(NBIN-1)*DELTAR
```

```
RU es el extremo derecho del segmento
```

```
RU=RL+DELTAR
```

```
RT es el centro del segmento
```

```
RT=RL+DELTAR/2.D0
```

```
cte. para calcular el volumen de las celdas axiales
```

```
C2=C1*(RU-RL)
```

```
calcula la concentración en el elemento cilíndrico de la parte
```

```
NBIN, es decir la funcion de correlacion axial
```

```
GDRTA=REAL(NHIST(NBIN))/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/C2
```

```
escribe la funcion de correlacion axial en el archivo de salida
```

```
WRITE(52,*)SNGL(RT),SNGL(GDRTA)
```

```
CONTINUE
```

```
CLOSE (52)
RETURN
END
```

```
*****
* SUBROUTINA PARA CALCULAR EL DESPLAZAMIENTO CUADRATICO MEDIO RADIAL *
*****
```

```
SUBROUTINE WDTXY(CX,CY,KI,DT,NFREC)
PARAMETER (NN1=1020)
PARAMETER (NN2=6000)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION CX(NN1,NN2),CY(NN1,NN2),CZ(NN1,NN2)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,A,ZK,BOXL,NP,NS,GAMAP,XKW,XRC
```

```
se especifica el archivo de salida para el desplazamiento
cuadratico medio radial
open(55,file='wtxy10.dat',STATUS='UNKNOWN')
```

```
define el tiempo entre configuraciones guardadas TIM
TIM=REAL(NFREC)*DT
```

```
DO 10 I=1,KI-1
NTMAX=KI-I
pone en ceros las variables WTX, WTY y WT
WTX=0.d0
WTY=0.d0
WT= 0.d0
```

```
DO L=1,NP
DO J=1,NTMAX
calcula el desplazamiento en X y en Y de una partícula
entre la configuración I+J y la configuración J
```

```
WTX=WTX+( CX(L,I+J)-CX(L,J) )**2
WTY=WTY+( CY(L,I+J)-CY(L,J) )**2
ENDDO
ENDDO
```

```
tiempo
TIME=TIM*REAL(I)
desplazamiento cuadrático medio radial
WT=(WTX+WTY)/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/4.D0
coeficiente de difusión radial
DIF=WT/TIME
escribe las propiedades de autodifusion radial en el archivo
de salida
WRITE(55,20)TIME,DIF,WT
opcion de salida por cota de tiempo arbitraria (ej.: TIME<500 )
if(time.gt.500)goto 11
ENDDO
format(3(2x,f10.5))
CLOSE(55)
```

```
RETURN
END
```

```
*****
* SUBROUTINA PARA CALCULAR EL DESPLAZAMIENTO CUADRATICO MEDIO AXIAL *
*****
```

```
SUBROUTINE WDTZ(CZ,KI,DT,NFREC)
PARAMETER (NN1=1020)
PARAMETER (NN2=6000)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION CZ(NN1,NN2)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,A,ZK,BOXL,NP,NS,GAMAP,XKW,XRC
```

```
se especifica el archivo de salida para el desplazamiento
cuadratico medio axial
open(55,file='wtz10.dat',STATUS='UNKNOWN')
```

```
define el tiempo entre configuraciones guardadas TIM
TIM=REAL(NFREC)*DT
```

```
DO 10 I=1,KI-1
NTMAX=KI-I
pone en ceros las variables WTZ y WT
```

```
WTZ=0.d0
WT= 0.d0
```

```
DO L=1,NP
DO J=1,NTMAX
calcula el desplazamiento en Z de una partícula entre la
configuración I+J y la configuración J
WTZ=WTZ+( CZ(L,I+J)-CZ(L,J) )**2
ENDDO
ENDDO
tiempo
TIME=TIM*REAL(I)
desplazamiento cuadrático medio axial
WT=(WTZ)/REAL(NTMAX)/REAL(NP)/2.D0
escribe las propiedades de autodifusion axial en el archivo
de salida
DIF=WT/TIME
WRITE(55,20)TIME,DIF,WT
opcion de salida por cota de tiempo arbitraria (ej.: TIME<500 )
if(time.gt.500)goto 11
ENDDO
format(3(2x,f10.5))
CLOSE(55)

RETURN
END
```

```
*****
* SUBROUTINA PARA CALCULAR EL NUMERO Y TIEMPO DE SALTO *
*****
SUBROUTINE SFD(CZ,KI,NFREC,DT)
PARAMETER (NN1=1020)
PARAMETER (NN2=6000)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION CZ(NN1,NN2)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,A,ZK,BOXL,NP,NS,GAMAP,XKW,XRC

se especifica el archivo de salida para el numero y tiempo
de salto
open(65,file='th10.dat',STATUS='UNKNOWN')

contadores de saltos (IR son los saltos por ciclo e IRSUM el
número total de saltos)
IR=0
IRSUM=0

DO 10 I=1,KI-1
DO 11 L=1,NP-1
DO 12 J=L+1,NP
distancia axial entre dos partículas en una configuración (I)
DZ=CZ(L,I)-CZ(J,I)
distancia axial de las mismas dos partículas en la configuración
siguiente (I+1)
DZP=CZ(L,I+1)-CZ(J,I+1)
verificacion de saltos: si hay cambio de signo, cuenta un salto
IF(DZ.GT.0.0D0.AND.DZP.LT.0.0D0)THEN
WRITE(*,*)L,J
IR=IR+1
ENDIF
IF(DZ.LT.0.0D0.AND.DZP.GT.0.0D0)THEN
WRITE(*,*)L,J
IR=IR+1
ENDIF
CONTINUE
CONTINUE
acumulacion de saltos
IRSUM=IRSUM+IR
escribe el numero de saltos de la configuracion y el total
en el archivo de salida
WRITE(65,*)I,IR,IRSUM

reinicia el contador IR para la siguiente configuracion
IR=0
CONTINUE
```

```

FXIJ=(XIJ)*U2
FYIJ=(YIJ)*U2
FZIJ=(ZIJ)*U2
FXI=FXI+FXIJ
FYI=FYI+FYIJ
FZI=FZI+FZIJ
FX(J)=FX(J)-FXIJ
FY(J)=FY(J)-FYIJ
FZ(J)=FZ(J)-FZIJ
ENDIF
CONTINUE
FX(I)=FXI
FY(I)=FYI
FZ(I)=FZI
continue

```

escribe la energia media en el archivo de salida
write(17,*)L,ENPOT/REAL(NP)

```

RETURN
RETURN
END

```

```

*****
* GENERADOR DE NUMEROS ALEATORIOS *
* computers in physics *
* vol. 8, No. 1 (1994) pag.117 *
*****

```

```

FUNCTION ZRAN(ISEED)
implicit real*8 (a-h,o-z)
common/semillas/iseed3,iseed2,iseed1
mzran=iseed3-iseed1
if(mzran.lt.0) mzran=mzran+2147483579
iseed3=iseed2
iseed2=iseed1
iseed1=mzran
iseed=ishft(3533*ishft(iseed,-16)+iand(iseed,65535),16)
# +3533*iand(iseed,65535)
mzran=mzran+iseed
zran=.5+.2328306d-9*mzran
return
end

```

```

subrutina que produce numeros al azar con dist. gaussiana
SUBROUTINE AZARG( ISEED,X )
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
external zran
common/semillas/iseed3,iseed2,iseed1
pi=4.0*atan(1.0)
R=zran(iseed)
S=zran(iseed)
X=SQRT(-2.0*LOG(R))*COS(2.0*PI*S)
RETURN
END

```

```

*****
* CALCULO DE FUNCIONES BESSEL MODIFICADAS DE ORDEN CERO *
* (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software *
*****

```

```

FUNCTION bessj0(x)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,o-z)
DOUBLE PRECISION p1,p2,p3,p4,p5,p6,p7,q1,q2,q3,q4,q5,q6,q7,q8,q9,y
SAVE p1,p2,p3,p4,p5,p6,p7,q1,q2,q3,q4,q5,q6,q7,q8,q9
DATA p1,p2,p3,p4,p5,p6,p7/1.0d0,3.5156229d0,3.0899424d0,
*1.2067492d0,0.2659732d0,0.360768d-1,0.45813d-2/
DATA q1,q2,q3,q4,q5,q6,q7,q8,q9/0.39894228d0,0.1328592d-1,
*0.225319d-2,-0.157565d-2,0.916281d-2,-0.2057706d-1,0.2635537d-1,
*-0.1647633d-1,0.392377d-2/
if (abs(x).lt.3.75) then
y=(x/3.75)**2
bessj0=p1+y*(p2+y*(p3+y*(p4+y*(p5+y*(p6+y*p7))))
else
ax=abs(x)
y=3.75/ax

```

```

c si no se presentaron saltos define el tiempo de salto como
c infinito
c IF(IRSUM.EQ.0)THEN
c escribe el tiempo de salto en el archivo de salida
WRITE(65,*)'TAU HOOP = infinito'
GO TO 44
ENDIF

c si se presentaron saltos, calcula el promedio de saltos por
c partícula
XIRSUM=2.0*REAL(IRSUM)/REAL(NP)
c calcula el tiempo medio de salto entre una partícula y sus
c vecinas mas próximas
TAU=NN2*NFREC*DT/XIRSUM
c escribe el tiempo de salto en el 'archivo de salida
WRITE(65,*)'TAU HOOP',TAU
ENDIF
CLOSE(65)

44 RETURN
END

*****
c * SUBROUTINA PARA CALCULAR LAS FUERZAS ENTRE LAS PARTICULAS *
c *****
SUBROUTINE FRZAS(L)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
PARAMETER (NN1=1020)
COMMON /FUERZAS/ FX(NN1),FY(NN1),FZ(NN1),FXP(NN1),FYP(NN1),
*FXT(NN1),FYT(NN1)
COMMON /POS1/ X(NN1),Y(NN1),Z(NN1),RO1P(NN1),RO2(NN1),RO1PR(NN1)
COMMON /VALORES/ DENS,RCUT,A,ZK,BOXL,NP,NS,GAMAP,XKW,XRC

c verificacion de termalizacion: se especifica el archivo de salida
c para la energia media de cada configuracion
OPEN(17,FILE='termaliza.dat',STATUS='UNKNOWN')

c pone en cero la energia potencial
ENPOT=0.d0

do 5 i=1,np
c pone en ceros las componentes de los vectores de fuerza
fx(i)=0.d0
fy(i)=0.d0
fz(i)=0.d0
5 continue

do 3 i=1,NP-1
FXI=fx(i)
FYI=fy(i)
FZI=fz(i)
C calcula las distancias entre todos los pares de partículas
DO 2 J=I+1,NP
XIJ=X(i)-X(j)
YIJ=Y(i)-Y(j)
ZIJ=Z(i)-Z(j)

C convencion de imagen minima
XIJ=XIJ
YIJ=YIJ
ZIJ=ZIJ-BOXL*DNINT(ZIJ/BOXL)
RIJ=SQRT(XIJ**2+YIJ**2+ZIJ**2)
c verificacion de traslape entre partículas
IF(RIJ.LE.1.D0)THEN
write(*,*)'traslape',i,j
c STOP
ENDIF
C si la distancia de una partícula esta dentro del radio de corte
c de la i-esima partícula
IF (RIJ.LT.RCUT) THEN
C calcula la fuerza entre ellas: en nuestro caso el modelo del
c potencial de interaccion entre partículas es YUKAWA:
U=DEXP(-ZK*RIJ)
U2=A*U*(ZK*RIJ+1.D0)/RIJ**3
ENPOT=(A*U)/RIJ+ENPOT

```

```

    bessl0=(dexp(ax)/sqrt(ax))*(q1+y*(q2+y*(q3+y*(q4+y*(q5+y*(q6+y*
*(q7+y*(q8+y*q9)))))))
endif
return
END

```

```

*****
* CALCULO DE FUNCIONES BESSEL MODIFICADAS DE PRIMER ORDEN *
* (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software *
*****

```

```

FUNCTION bessl(x)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (a-h,o-z)
DOUBLE PRECISION p1,p2,p3,p4,p5,p6,p7,q1,q2,q3,q4,q5,q6,q7,q8,q9,y
SAVE p1,p2,p3,p4,p5,p6,p7,q1,q2,q3,q4,q5,q6,q7,q8,q9
DATA p1,p2,p3,p4,p5,p6,p7/0.5d0,0.87890594d0,0.51498869d0,
*0.15084934d0,0.2658733d-1,0.301532d-2,0.32411d-3/
DATA q1,q2,q3,q4,q5,q6,q7,q8,q9/0.39894228d0,-0.3988024d-1,
*-0.362018d-2,0.163801d-2,-0.1031555d-1,0.2282967d-1,-0.2895312d-1,
*0.1787654d-1,-0.420059d-2/
if (abs(x).lt.3.75) then
    y=(x/3.75)**2
    bessl=x*(p1+y*(p2+y*(p3+y*(p4+y*(p5+y*(p6+y*p7))))))
else
    ax=abs(x)
    y=3.75/ax
    bessl=(dexp(ax)/sqrt(ax))*(q1+y*(q2+y*(q3+y*(q4+y*(q5+y*(q6+y*
*(q7+y*(q8+y*q9)))))))
    if(x.lt.0.)bessl=-bessl
endif
return
END

```