



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

“Estructura e interacciones efectivas entre  
microgeles altamente cargados”

**Tesis que presenta**

**Leopoldo Antonio Aguirre Manzo**

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis: Dr. Pedro González Mozuelos

# Agradecimientos

Agradezco a CONACYT por la beca proporcionada durante el doctorado.

Igualmente, agradezco a la profesora Catalina Haro Pérez por brindar los datos experimentales con los que se comparan las teorías desarrolladas en esta tesis.

# Resumen

Estudios experimentales recientes han demostrado la gran influencia que la transición de volumen tiene sobre la estructura colectiva de microgeles termo-responsivos altamente cargados en una solución acuosa con pequeñas concentraciones de sal monovalente, abriendo así una ruta prometedora para controlar las propiedades generales de suspensiones coloidales prácticas. Aquí se presenta un análisis de esta estructura basado en el potencial electrostático efectivo obtenido mediante la metodología de la teoría de iones vestidos. Las correlaciones entre las componentes iónicas son determinadas de forma completamente no lineal por medio de la teoría de dos densidades (TDT por sus siglas en inglés), la cual permite considerar valores realistas de la carga del microgel. Los factores de estructura resultantes muestran un buen acuerdo con los reportados en las mediciones de dispersión de luz, mientras que las distribuciones de pares microscópicas revelan que los estados colapsados de los microgeles promueven la absorción de contraiones, que al mismo tiempo induce fuertes correlaciones entre los iones empaquetados. Las interacciones efectivas encontradas a partir de este conjunto de correlaciones muestran que la magnitud y el alcance de estos potenciales declinan marcadamente cuando los microgeles se encogen, y quizás más relevante, que la no linealidad introducida con TDT genera una forma que diverge del Coulomb apantallado convencional. Posteriormente, se desarrolla una prescripción efectiva establecida en la ecuación multicomponente de Ornstein-Zernike que logra replicar con una buena medida cuantitativa la mayoría de los aspectos mesoscópicos vistos en los experimentos, pero en un marco de trabajo teórico más simple. Esta misma sencillez permite a esta prescripción la posibilidad de obtener soluciones numéricas en condiciones más complicadas que las que la TDT puede manejar, como en cargas de microgeles muy grandes o en mezclas de sales, aunque sacrificando la precisión microscópica que la teoría completamente no lineal sí contiene. Para ejemplificar su desempeño en tales situaciones, se utiliza este método para analizar la respuesta en la estructura colectiva de los microgeles al añadir una sal multivalente al sistema estudiado inicialmente.

# Abstract

Recent experimental studies have demonstrated the huge influence that the volume phase transition has on the collective structure of highly charged thermo-responsive microgels in aqueous solution with low concentrations of added monovalent salt, thus opening a promising new route for controlling the overall properties of practical colloidal suspensions. We present here an analysis of this structure based on the effective electrostatic potential obtained with the exact methodology of the dressed ion theory. The correlations among the ionic components are determined fully non-linearly by means of the two-density integral equation theory (TDT), thus allowing us to consider realistic values of the microgels charge. The ensuing structure factors show a good agreement with the reported light scattering measurements, whereas the microscopic pair distributions reveal that the microgel collapsed states promote the absorption of the counterions, which at the same time induce strong correlations among these packed small ions. The effective interactions obtained from this set of correlations show that the magnitude and reach of these potentials decline markedly when the microgels shrink, and perhaps more relevant, the non-linearity introduced by the TDT generates a deviation from the conventional screened Coulomb potential shape. Subsequently, an effective prescription established on the multicomponent Ornstein-Zernike equation is developed, being able to replicate to a high quantitative degree most of the mesoscopic aspects seen in the experiments, but enacted within an easier theoretical framework. This simplicity gives this prescription the opportunity to obtain numerical solutions in more complex circumstances than the TDT can handle, as for very high microgel charges or in salt mixed situations, although dropping the microscopic accuracy that the full non-linear theory does contain. To illustrate the performance of the theory in these conditions, it is utilized to extend this analysis to the case where a multivalent salt is added to the initial suspension, exploring the prominent influence of the counterions valence on the makeup of the effective potentials.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Modelo</b>	<b>7</b>
<b>3. Teoría estándar</b>	<b>11</b>
3.1. Ornstein Zernike . . . . .	11
3.2. Potencial de pares efectivo . . . . .	12
3.3. Alcances de la teoría estándar . . . . .	16
<b>4. Teoría de dos densidades</b>	<b>22</b>
4.1. Ecuación de Wertheim-Ornstein-Zernike . . . . .	22
4.1.1. Separación del potencial microgel-catión . . . . .	26
4.2. Funciones de correlación . . . . .	27
4.3. Potenciales efectivos . . . . .	39
4.4. Límites de la teoría de dos densidades . . . . .	47
<b>5. OZ Jellium Extendido</b>	<b>49</b>
5.1. Planteamiento del método . . . . .	49
5.1.1. Algoritmo del OZ jellium extendido . . . . .	52
5.1.2. Carga renormalizada en sistemas altamente cargados. . . . .	54
5.2. Sales monovalentes . . . . .	55
5.3. Sales multivalentes . . . . .	59
<b>6. Conclusiones</b>	<b>67</b>
<b>A. Potencial electrostático efectivo</b>	<b>71</b>
<b>B. Método de Newton-Krylov</b>	<b>73</b>
B.1. Aplicación a la ecuación de Ornstein-Zernike . . . . .	74



# Capítulo 1

## Introducción

En los últimos años, el interés por las suspensiones de microgeles ha estado en aumento debido a su prometedor rango de aplicaciones tecnológicas [1, 2, 3]. Sus características como material blando y la accesible manipulación de sus atributos por medio de estímulos externos los convierte en candidatos ideales para materiales bio-responsivos, reconstrucción de tejido biológico, e incluso como mecanismo de transporte y liberación de fármacos [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Los microgeles iónicos son partículas esféricas de escala mesoscópica (10 – 1000nm) formadas por polielectrolitos entrecruzados que muestran encogimiento o expansión reversible en respuesta a cambios en las propiedades del solvente en que se encuentran suspendidos [1, 2, 3, 4]. La naturaleza de su composición fibrosa permite la entrada de pequeños iones y moléculas de solvente, otorgándoles un comportamiento más rico e interesante que el de los coloides comunes [8, 9]. La solubilidad de sus cadenas poliméricas puede depender de diferentes parámetros del entorno, como el valor del pH, la fuerza iónica, la presión hidrostática, *etc* [2]. Entre todas estas posibilidades, los microgeles termoresponsivos se caracterizan por mostrar una fuerte dependencia en su tamaño en función de la temperatura del solvente. En el caso de suspensiones acuosas de microgeles iónicos termoresponsivos de PNiPAM, por ejemplo, la temperatura crítica de esta transición de volumen (también denominada transición de colapso) se encuentra cerca de los 32 °C, y el radio del estado colapsado puede ser duplicado al enfriar el sistema unos cuantos grados debajo de este valor [4, 2, 10, 11, 12]; una representación gráfica de este fenómeno se muestra en la figura 1.1 tomada del trabajo experimental de *Ledesma M.* [12], donde se muestra la respuesta del radio hidrodinámico a los cambios de temperatura cuando se tienen diferentes concentraciones de sal en la suspensión. En general, el tamaño final de los microgeles queda determinado por la repulsión electrostática entre sus cadenas poliméricas, la hidrofobicidad de estas, y la

presión osmótica del electrolito de soporte [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. Esta variación de volumen preserva la carga desnuda de cada microgel, pero la reorganización de carga impacta la distribución de las nubes iónicas que los rodean, que a su vez modifican las interacciones electrostáticas efectivas microgel-microgel.

Pese a que la transición de volumen es llevada a cabo con cambios menores en la temperatura, mediciones recientes de dispersión de luz demostraron que la estructura mesoscópica de una suspensión de microgeles en un electrolito simple puede afectarse drásticamente durante este proceso, incluso llegando a pasar del estado cristalizado al líquido en algunos casos [10, 11, 12]. Desde la perspectiva teórica, el enfoque más simple para predecir los cambios en la estructura mesoscópica de estos sistemas fue desarrollado por Denton [24], obteniendo de forma exacta la interacción efectiva entre macroiones permeables al integrar los grados de libertad de los iones pequeños en un régimen de respuesta lineal (LRA). El resultado es una interacción entre dos cargas renormalizadas mediada por un potencial de Coulomb apantallado (también denominado potencial de Yukawa), con el decaimiento determinado completamente por la densidad de microiones y la carga renormalizada en función de estas concentraciones y además de la carga total del microgel. Ya que esta descripción está al mismo nivel que la teoría de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek para coloides duros (DLVO) [25], sufre de las mismas dificultades: sus predicciones solo son válidas cuando la carga eléctrica de los microgeles es lo suficientemente pequeña o el apantallamiento producido por la sal es grande, de modo que los efectos provenientes de la condensación de microiones alrededor de los macroiones permanezcan aproximadamente lineales. Por tal razón, los enfoques teóricos posteriores toman como punto de partida el potencial de Denton, pero modifican el valor de los parámetros que lo conforman al incorporar los efectos no lineales en las nubes de microiones rodeando cada microgel, suministrando así una primera corrección al potencial efectivo cuyo factor de estructura asociado retrata mejor a los experimentos cuando la LRA pierde validez [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Cálculos basados en estos últimos esquemas proveen una descripción cualitativa de la inhibición estructural inducida por el encogimiento de los microgeles, mostrando que este hecho se explica predominantemente por el aumento en la absorción de contraiones en los estados colapsados, que consecuentemente reduce la repulsión efectiva electrostática entre los microgeles [10, 11]. De igual forma, estudios realizados con el modelo de celda de Poisson-Boltzmann (PBCM por sus siglas en inglés) sugieren que esta supresión de la estructura solo se da cuando los microgeles están lo suficientemente cargados [33], por lo cual es necesario emplear teorías que puedan extenderse a este régimen de forma

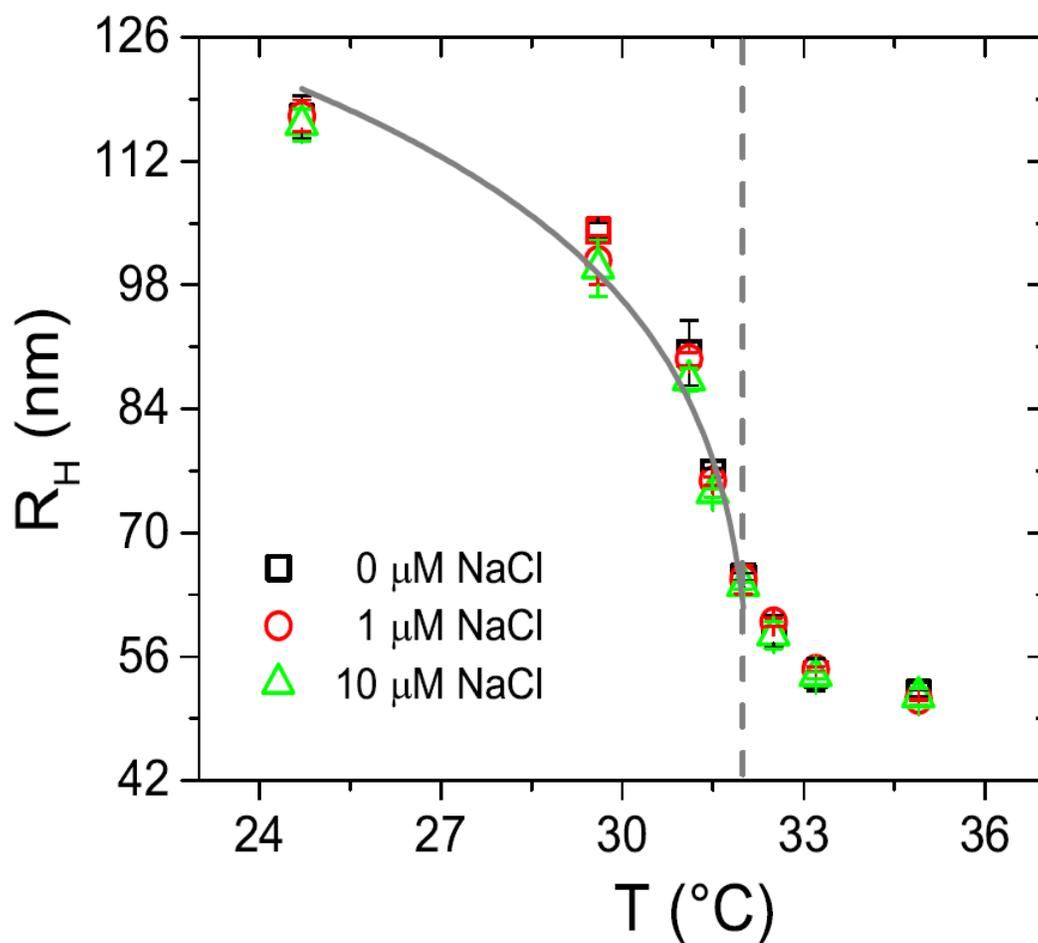


Figura 1.1: Transición de volumen de microgeles termoresponsivos de PNiPAM suspendidos en agua con diferentes concentraciones de sal monovalente añadida. Se puede observar que la sal no modifica el tamaño de estas partículas. Imagen tomada del trabajo experimental de *Ledesma M.* [12].

apropiada.

Sin embargo, estos enfoques teóricos están fundados en extrapolaciones del límite de dilución infinita de microgeles, menospreciando gran parte de los efectos no lineales que surgen de la distribución espacial entre los macroiones. Asimismo, estos se basan en la premisa de que las correlaciones espaciales entre los microiones del electrolito de soporte son débiles, suposición que se vuelve menos realista cuando la carga desnuda de los microgeles y la fracción de contraiones atrapados aumentan. Aunque esta es una aproximación aceptable en muchas situaciones, existe una variedad de fenómenos complejos, asociados a la transición de volumen del microgel, donde el papel de estos efectos no lineales es central para alcanzar un entendimiento teórico apropiado [9, 17, 23]. Así, la pregunta crucial sobre qué pasa con las interacciones efectivas microgel-microgel cuando se consideran completamente las correlaciones no lineales entre todas las especies, permanece sin respuesta.

Para estudiar estos sistemas con este grado de detalle se necesita dejar atrás las teorías efectivas y abordar la descripción más general brindada por el modelo primitivo, en donde los microgeles y microiones están presentes explícitamente en todo momento. Este nivel requiere de ecuaciones integrales, y la elección común es la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ), que en principio puede capturar toda la no linealidad involucrada en las correlaciones de pares, describiendo la estructura del fluido tanto a escala mesoscópica, es decir, las correlaciones espaciales microgel-microgel, como en la microscópica, proporcionando información sobre las distribuciones microión-microión y microgel-microión. Con esta representación más especificada disponible, este esquema tiene la posibilidad de ejecutar una contracción del modelo primitivo al modelo donde solo aparece la especie observable (los microgeles en este caso), ofreciendo una definición intuitiva y precisa de los potenciales de pares efectivos entre los macroiones detectables [34, 35, 36, 37, 38, 39]. Asimismo, la metodología de la teoría de iones vestidos (DIT) [40, 41] establece una ruta rigurosa para extraer la parte electrostática de estos potenciales a partir de las correlaciones que involucran a las especies iónicas contraídas [42, 43, 44], proporcionando un procedimiento general que no se restringe a suponer una forma de Yukawa en estas interacciones. En particular, una caracterización de este nivel solo es accesible mediante teorías de esta índole, pues las técnicas experimentales vigentes solo disciernen las propiedades mesoscópicas de la suspensión, mientras que las simulaciones del modelo primitivo cuando las especies tienen una gran asimetría en carga y tamaño se encuentran fuera del alcance computacional actual.

Desafortunadamente, la ecuación de OZ complementada con la aproximación más simple carece de solución arriba de cierta magnitud de la carga del microgel, y este umbral se encuentra muy por debajo de los valores experimentales donde los efectos de la transición de colapso son claramente discernibles. Consecuentemente, este enfoque solo logra reproducir características cualitativas dentro de un intervalo reducido de cargas, pero una descripción cuantitativa de lo observado en el laboratorio se encuentra fuera de su capacidad. En vista de esta dificultad, en este trabajo se aplican enfoques teóricos alternativos que logran ampliar el entendimiento general del impacto que tiene la transición de colapso sobre la estructura colectiva de estas suspensiones en condiciones con relevancia experimental.

Para cumplir con lo anterior, esta tesis aborda el problema al nivel del modelo primitivo por medio de la teoría de dos densidades, que ha demostrado sobrepasar los límites que tiene la ecuación de OZ en sistemas con coloides iónicos duros; igualmente, se analizan las consecuencias que los efectos no lineales tienen sobre la interacción electrostática efectiva, repercusiones que hasta el momento no se han reportado para ningún sistema coloidal en este rango de asimetría. Teniendo en cuenta la complejidad de la teoría de dos densidades, y que las suposiciones en que está basada quedan anuladas cuando la carga o la concentración de macroiones sigue escalando (aunque esto ocurre mucho más allá del extremo de la teoría estándar de OZ), es entonces conveniente construir también un esquema alternativo planteado en términos de un modelo efectivo. Para esto, el segundo producto de esta tesis introduce aproximaciones físicamente razonables para proponer un enfoque de este tipo desarrollado en el marco de trabajo de ecuaciones integrales, de manera que aún se cuente con parte de la no linealidad entre los microiones, pero sin comprometer la solución numérica de estas ecuaciones. Aunque este no expone cabalmente todas las sutilezas que incorpora la teoría de dos densidades, logra un nivel de descripción cuantitativo comparable, y además, puede aplicarse directamente al estudio de sistemas más complejos como aquellos con sales multivalentes, e incluso mezclas de sales, a la vez que mantiene una complejidad de cálculo moderada.

Para validar las predicciones se comparan las correlaciones microgel-microgel con el conjunto de mediciones reportadas en [11, 12]. Este arreglo experimental consiste en dirigir un láser de helio-neón hacia la suspensión de microgeles y medir la intensidad de luz dispersada por la muestra a un ángulo  $\phi$  del haz incidente, como se señala en el diagrama 1.2 (en realidad, el método es más sofisticado que este, como se describe a detalle en [12], pero la idea general de su funcionamiento es la misma); realizando un barrido sobre varios ángulos, y dividiendo el promedio temporal de estas intensidades

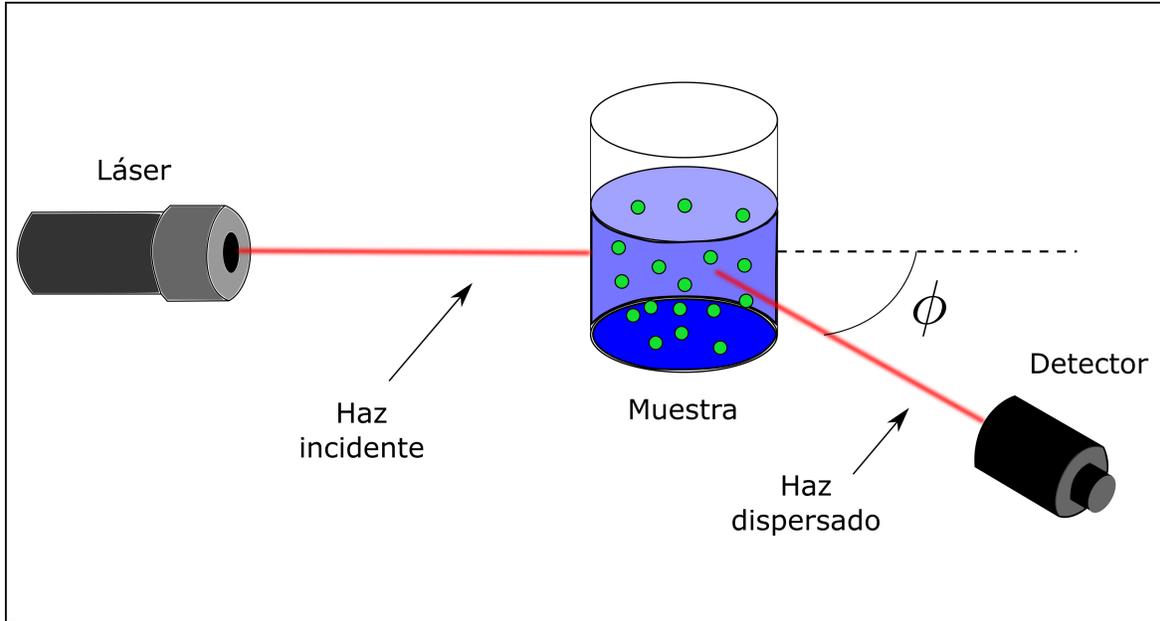


Figura 1.2: Diagrama de un experimento típico de dispersión de luz. El detector obtiene la intensidad del haz dispersado por la muestra a diferentes ángulos  $\phi$  respecto del haz incidente. La dependencia angular de estas intensidades normalizada por el factor de forma es proporcional al factor de estructura  $S(k)$ , donde  $k = (4\pi n_s/\lambda) \sin[\phi/2]$ ,  $n_s$  es el índice de refracción del medio que suspende a los microgeles, y  $\lambda$  es la longitud de onda del láser.

entre el promedio temporal de las intensidades dispersadas por una muestra muy diluida de la misma suspensión, se construye el factor de estructura  $S(k)$  (con  $k \propto \sin[\phi/2]$ ), que está directamente relacionado con las correlaciones entre microgeles por una transformada de Fourier. De este modo, se realizan varios barridos cambiando levemente la temperatura en cada uno de estos, obteniendo así una serie de factores de estructura a través de la transición de colapso sin modificar la carga total de los microgeles durante todo el experimento. Las concentraciones de microgeles y de sal son parámetros controlados, y por otro lado, el tamaño de los microgeles para cada temperatura puede inferirse a partir de las intensidades recabadas, así que el único parámetro libre para caracterizar la suspensión es precisamente la carga desnuda de los microgeles. Por lo tanto, la competencia de los esquemas planteados en este trabajo quedará evaluada por su capacidad de predecir adecuadamente todos los datos experimentales usando siempre el mismo valor de esta carga.

# Capítulo 2

## Modelo

En principio, el sistema en estudio consiste en microgeles inmersos en agua con sal monovalente añadida, como se ilustra en la figura 2.1. El solvente se asume como un medio dieléctrico continuo de constante dieléctrica  $\epsilon_w$ , por lo que sus efectos son considerados a través de la longitud de Bjerrum correspondiente  $l_b = \beta e_p^2 / 4\pi\epsilon_w\epsilon_0$ , donde  $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $e_p$  la carga del protón y  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío. Para agua a temperatura ambiente se tiene  $l_b = 0.71432$  nm. Los contraiones (cationes) liberados por el microgel y los provenientes de las disociaciones de las moléculas de sal y de agua, son considerados iguales; del mismo modo, los coiones (aniones) provenientes de estas disociaciones se asumen equivalentes. Así, inicialmente se tiene un modelo primitivo con tres componentes iónicas: los microgeles (macroiones) denotados por  $M$ , aniones y cationes monovalentes, denotados por  $a$  y  $c$ , respectivamente. No obstante, en el capítulo 5 también se estudia la posibilidad de añadir una sal multivalente, considerando una cuarta componente  $d$  que representa sus cationes, mientras que los aniones correspondientes son monovalentes y por lo tanto pertenecen a la especie  $a$ . Para una notación más compacta, el conjunto de microiones  $a$ ,  $c$  y  $d$  se denotará  $\{N_m\}$ . Cada partícula de la especie  $\alpha$  tiene una carga eléctrica  $q_\alpha$  y la concentración de estas está medida por la densidad de número  $\rho_\alpha$ , con ambos parámetros sujetos a la condición  $q_M \rho_M + q_c \rho_c + q_a \rho_a + q_d \rho_d = 0$  para preservar la electroneutralidad global. Ya que las cargas están medidas en unidades elementales (carga del protón), se tiene  $q_a = -q_c = -1$  para los iones monovalentes, mientras que  $q_d = 2$  ó  $3$  para los cationes multivalentes. Por otra parte, los microgeles son negativos y altamente cargados, esto es,  $q_M < 0$  y  $|q_M| \gg 1$ . Además, para tener una notación acorde con la utilizada habitualmente en los experimentos, la cantidad de sal monovalente se expresa en términos de su concentración molar  $\theta_s$ , y entonces la concentración

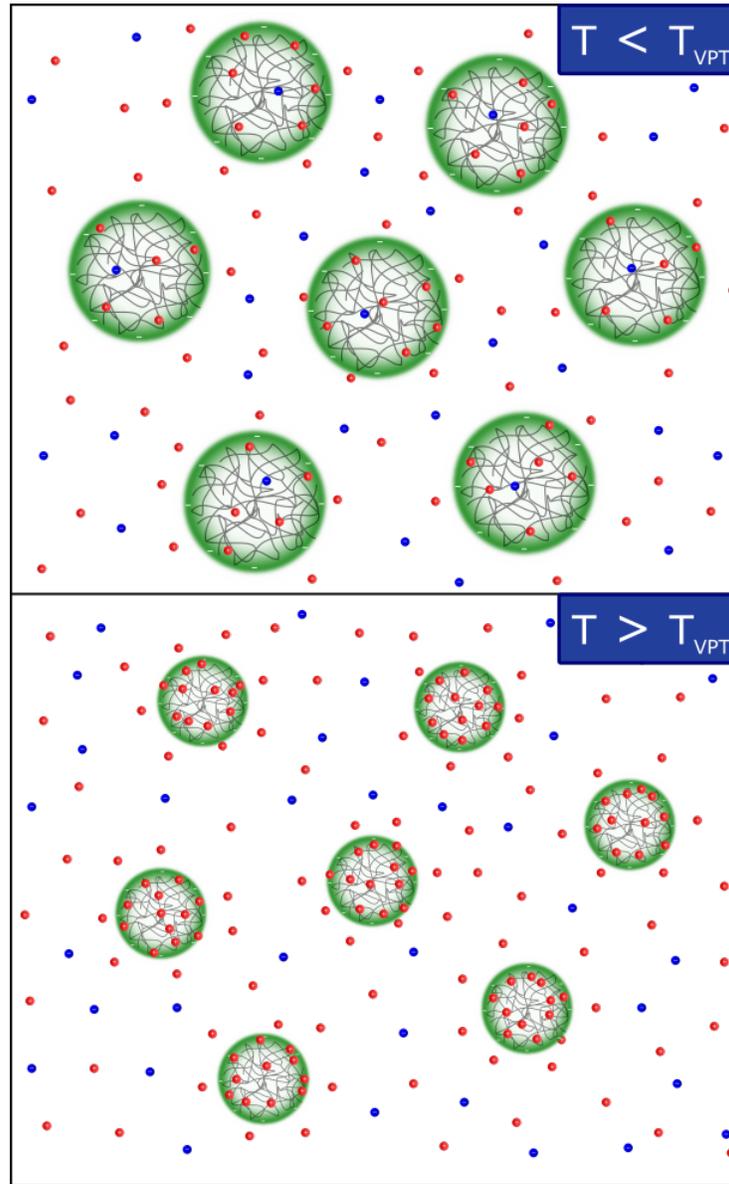


Figura 2.1: Modelo utilizado para el caso en que solo se tienen microgeles y sal monovalente. Los microgeles están representados por las partículas más grandes, con la carga distribuida en el cascarón esférico verde. Los aniones y cationes monovalentes son, respectivamente, las esferas azules y rojas. Estas tres especies iónicas se encuentran en un medio dieléctrico continuo que representa al agua, cuya aportación se toma en cuenta a través de la longitud de Bjerrum. El panel superior representa el estado para temperaturas antes de la crítica  $T_{VPT}$ , por lo que aquí los microgeles se encuentran hinchados; por otro lado, el panel inferior corresponde al estado en el cual los microgeles están contraídos por estar en temperaturas por encima de  $T_{VPT}$ .

de aniones provenientes de esta sal se puede obtener con el factor de conversión  $1 \text{ M} = 0.60221413 \text{ nm}^{-3}$ .

Las principales propiedades estructurales de un fluido iónico están gobernadas por la interacción electrostática  $\beta u_{\alpha\gamma}^{el}(r)$ , que usualmente se complementa con un potencial de esfera dura  $\beta u_{\alpha\gamma}^{HS}(r)$  para prevenir la unión irreversible entre especies con cargas opuestas, teniendo entonces la interacción inter-partícula neta entre una partícula de la especie  $\alpha$  y una de la  $\gamma$  dada por

$$\beta u_{\alpha\gamma}(r) = \beta u_{\alpha\gamma}^{HS}(r) + \beta u_{\alpha\gamma}^{el}(r), \quad (2.1)$$

con  $\alpha, \gamma = M, a, c$  y  $d$ . Estas interacciones están reguladas por las distribuciones de carga  $z_\alpha(r)$  y los diámetros de esfera dura  $\sigma_{\alpha\gamma}$  (en este caso no aditivos), correspondientemente. En particular, aquí se eligen los diámetros impenetrables de microiones  $\sigma_{cc} = \sigma_{ca} = \sigma_{aa} = \sigma_{cd} = \sigma_{ad} = \sigma_{dd} = 0.6 \text{ nm}$  para tomar en cuenta la solvación y efectos relacionados. En contraste, la porosidad de los microgeles permite el tránsito de los iones pequeños en su interior, incluso en el estado colapsado, donde el empaquetamiento de los monómeros que constituyen al microgel es de 0.6 aproximadamente [33], dejando suficiente espacio libre para atrapar un gran número de microiones; por lo tanto, en este caso es razonable asumir  $\sigma_{Mc} = \sigma_{Ma} = \sigma_{Md} = 0$ . Además, la falta de un modelo para el escenario en que dos microgeles se traslapan está justificada por la gran magnitud de  $q_M$ , que previene a los microgeles de acercarse entre ellos, dejando entonces  $\sigma_{MM} = 0$  como una aproximación viable.

Por otro lado, introduciendo la transformada de Fourier radialmente simétrica,

$$\tilde{f}(k) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 f(r) j_0(kr), \quad (2.2)$$

donde  $j_0(x)$  es la función de Bessel esférica de orden cero, entonces la interacción electrostática entre dos distribuciones radiales de carga puede expresarse fácilmente de acuerdo a

$$\beta \tilde{u}_{\alpha\mu}^{el}(k) = l_b \tilde{z}_\alpha(k) \tilde{v}(k) \tilde{z}_\mu(k), \quad (2.3)$$

donde  $\tilde{v}(k) = 4\pi/k^2$  corresponde al potencial de Coulomb  $v(r) = 1/r$ . Respecto a las distribuciones de carga, una elección usual es asumir que la carga total está contenida totalmente en el centro de las partículas; sin embargo, este estándar no es adecuado para los microgeles, pues al ser un coloide penetrable la energía potencial entre éste y un microión dentro de él será diferente del potencial de Coulomb entre cargas puntuales.

En lugar de esto, las  $z_\alpha(r)$  son asumidas como cascarones esféricos con la carga total  $q_\alpha$  distribuida uniformemente entre los radios interno  $S_\alpha$  y externo  $R_\alpha$ . En otras palabras, las distribuciones de carga tienen la forma  $z_\alpha(r) = 3 q_\alpha/4\pi (R_\alpha^3 - S_\alpha^3)$  para  $S_\alpha \leq r \leq R_\alpha$  y  $z_\alpha(r) = 0 \text{ nm}^{-3}$  en cualquier otro punto. Consecuentemente, la representación de estas cargas en el espacio de Fourier es

$$\tilde{z}_\alpha(k) = \frac{F(k R_\alpha) R_\alpha^3 - F(k S_\alpha) S_\alpha^3}{R_\alpha^3 - S_\alpha^3} q_\alpha \quad (2.4)$$

con  $F(x) \equiv 3 [\sin(x) - x \cos(x)]/x^3$ . Para los microiones, estos parámetros son escogidos como  $R_a = R_c = R_d = \sigma_{aa}/2$  y  $S_a = S_c = S_d = 0 \text{ nm}$ , por lo que son esferas con la carga distribuida uniformemente a través de todo su volumen. Aunque esto difiere del modelo tradicional de carga puntual, no afecta la interacción neta una vez que se añade el potencial de esfera dura. Por otro lado, trabajos experimentales donde reportan una comparación entre el radio de giro y el hidrodinámico, concluyen que los microgeles tienen la mayor parte de la carga adherida en su borde [10, 11, 12], de modo que como una primera aproximación para modelar esta configuración se toma  $S_M = 0.9R_M$ . En cuanto al radio exterior, las características más prominentes generadas por la transición de volumen son capturadas por los valores representativos  $R_M = 51\text{nm}$  a  $T = 34.9 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $R_M = 117\text{nm}$  a  $T = 24.79 \text{ }^\circ\text{C}$ , que de hecho abarcan la mayor parte de esta transición. Con esto, en este capítulo queda completamente definido el modelo que se considera para estudiar la suspensión de microgeles, y el cual será el insumo de las teorías presentadas en los siguientes capítulos.

# Capítulo 3

## Teoría estándar

En este capítulo se discute la teoría estándar para abordar las suspensiones coloidales al nivel del modelo primitivo. En la sección 3.1 se introduce la ecuación de Ornstein-Zernike con la ecuación de cerradura respectiva. En la sección 3.2 se comenta la derivación del potencial de pares efectivo a partir de las correlaciones obtenidas por los medios de la sección 3.1. Por último, en la sección 3.3 se discuten con mayor profundidad los obstáculos que aparecen cuando este formalismo es aplicado al sistema en cuestión.

### 3.1. Ornstein Zernike

La descripción completa de la estructura de un líquido iónico de  $N$  componentes está dada por la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) multicomponente

$$\tilde{h}_{\alpha\mu}(k) = \tilde{c}_{\alpha\mu}(k) + \sum_{\gamma=1}^N \tilde{c}_{\alpha\gamma}(k) \rho_{\gamma} \tilde{h}_{\gamma\mu}(k), \quad (3.1)$$

con  $\alpha, \mu = 1, 2, \dots, N$  etiquetando cada una de las especies involucradas. Las funciones  $\tilde{h}_{\alpha\mu}(k)$  y  $\tilde{c}_{\alpha\mu}(k)$  son, respectivamente, las transformadas de Fourier de las funciones de correlación total y directa entre partículas de especie  $\alpha$  y  $\mu$ . Estrechamente relacionada se tiene la función de distribución radial  $g_{\alpha\mu}(r) = h_{\alpha\mu}(r) + 1$ , que representa la densidad local de partículas de especie  $\mu$  a una distancia  $r$  de una partícula de especie  $\alpha$ , siendo esta el objeto de estudio central en esta teoría.

Con el fin de tener un sistema de ecuaciones soluble se necesita un conjunto extra de relaciones entre las correlaciones implicadas en la ecuación (3.1). Definiendo las funciones de correlación indirecta  $\gamma_{\alpha\mu}(r) = h_{\alpha\mu}(r) - c_{\alpha\mu}(r)$ , estas relaciones complementarias

están estandarizadas por la ecuación de cerradura

$$c_{\alpha\mu}(r) = \exp[-\beta u_{\alpha\mu}(r) + \gamma_{\alpha\mu}(r) + b_{\alpha\mu}(r)] - \gamma_{\alpha\mu}(r) - 1, \quad (3.2)$$

donde las  $b_{\alpha\mu}(r)$  se denominan funciones puente, y  $\beta u_{\alpha\mu}(r) = \beta u_{\alpha\mu}^s(r) + \beta u_{\alpha\mu}^{el}(r)$  es la interacción por pares descompuesta en parte de corto alcance y electrostática, respectivamente; por supuesto, para el caso presente se utiliza el potencial neto presentado en el capítulo 2. Aunque las ecuaciones (3.1) y (3.2) son la forma habitual de expresar esta teoría, en el caso de sistemas con potenciales de largo alcance conviene definir las funciones de correlación de corto alcance directa  $c_{\alpha\mu}^s(r) = c_{\alpha\mu}(r) + \beta u_{\alpha\mu}^{el}(r)$  e indirecta  $\gamma_{\alpha\mu}^s(r) = \gamma_{\alpha\mu}(r) - \beta u_{\alpha\mu}^{el}(r)$ . Esta separación es de ayuda en el trato numérico de las ecuaciones (3.1) y (3.2), y además es la clave para implementar la teoría de iones vestidos utilizada más adelante en la sección 3.2 para calcular las interacciones efectivas.

El inconveniente en este punto es que la forma general de las funciones puente es desconocida, haciendo necesario introducir aproximaciones para poder avanzar a un sistema de ecuaciones en concreto. Por ejemplo, la suposición más ingenua es la cerradura de Debye-Hückel (DH), que consiste en elegir  $b_{\alpha\mu}(r)$  de modo que  $c_{\alpha\mu}^s(r) = 0$ , obteniendo entonces una versión lineal de la ecuación (3.2). Por supuesto, esta sobresimplificación elimina cualquier efecto no lineal y se restringe a sistemas con electrostática tenue, sin embargo tiene cierta relevancia teórica por tener solución analítica. Por otro lado, una buena parte de estos efectos no son despreciados en la cerradura de cadena hiper-tejida (HNC por sus siglas en inglés), que se realiza al fijar  $b_{\alpha\mu}(r) = 0$ . Ya que la aplicación de HNC a sistemas con interacciones de largo alcance moderadamente fuertes ha mostrado resultados fehacientes al compararlos con simulaciones, es la aproximación de referencia en las suspensiones coloidales iónicas, y por lo tanto, el punto de partida lógico para atacar el problema en cuestión; no obstante, en la sección 3.3 se expone la incapacidad de esta aproximación para dar una descripción en la región con relevancia experimental.

## 3.2. Potencial de pares efectivo

Una vez que se cuenta con el panorama general en donde todas las especies de iones aparecen explícitamente, se puede contraer la descripción al nivel distinguible en las configuraciones experimentales típicas, donde solo son discernibles las propiedades estructurales entre los macroiones, mientras que la presencia de los iones pequeños es indirectamente perceptible a través de su modificación a la interacción efectiva entre los macroiones. Reinterpretando entonces las correlaciones entre las especies observables

(los microgeles en este caso) en términos de cantidades efectivas, se define la función de correlación directa efectiva  $c_{MM}^{eff}(r)$  mediante el modelo de una componente

$$\tilde{h}_{MM}(k) = \tilde{c}_{MM}^{eff}(k) + \tilde{c}_{MM}^{eff}(k) \rho_M \tilde{h}_{MM}(k), \quad (3.3)$$

la cual además puede entenderse como una correlación generada por un potencial de pares efectivo  $\beta u_{MM}^{eff}(r)$  introducido a través de la cerradura

$$c_{MM}^{eff}(r) = -\beta u_{MM}^{eff}(r) + h_{MM}(r) - \ln[1 + h_{MM}(r)] + b_{MM}^{eff}(r), \quad (3.4)$$

con  $b_{MM}^{eff}(r)$  representando una función puente efectiva. Nuevamente, esta función requiere de una suposición, por lo cual en lo siguiente se asumirá  $b_{MM}^{eff}(r) = 0$ .

La idea central consiste en que la teoría de iones vestidos asegura que si las interacciones desnudas son de la forma (2.1) con (2.3), entonces el potencial efectivo entre macroiones puede separarse de una manera similar

$$\beta u_{MM}^{eff}(r) = \beta u_{MM}^{es}(r) + \beta u_{MM}^{ee}(r), \quad (3.5)$$

donde  $\beta u_{MM}^{es}(r)$  decae rápidamente, mientras que el término de largo alcance  $\beta u_{MM}^{ee}(r)$  preserva una forma tipo electrostática

$$\beta \tilde{u}_{MM}^{ee}(k) = l_b \tilde{z}_M^{(R)}(k) \tilde{v}^{(R)}(k) \tilde{z}_M^{(R)}(k). \quad (3.6)$$

En otras palabras, la estabilidad de la suspensión está dominada por las cargas renormalizadas  $z_M^{(R)}(r)$  cuya interacción es dictada por un potencial electrostático renormalizado  $v^{(R)}(r)$ . Por lo tanto, el conocimiento de estas cantidades condensa información valiosa para analizar el nivel mesoscópico de estos sistemas.

Más específicamente, partiendo de las correlaciones de corto alcance  $\tilde{c}_{\alpha\mu}^s(k)$  extraídas del modelo primitivo y recordando que  $\{N_m\}$  denota al conjunto de microiones, la conexión entre la descripción completa (sección 3.1) y las componentes del potencial (3.6) es la siguiente:

$$\tilde{z}_M^{(R)}(k) = \tilde{z}_M(k) + \sum_{\alpha, \mu \in \{N_m\}} \tilde{c}_{M\alpha}^s(k) \tilde{w}_{\alpha\mu}(k) \tilde{z}_\mu(k), \quad (3.7)$$

que ilustra la carga desnuda siendo vestida por la nube iónica de las especies contraídas; por otra parte, el potencial  $\tilde{v}^{(R)}(k)$  depende exclusivamente del apantallamiento generado por los microiones de acuerdo a

$$\begin{aligned}
\tilde{v}^{(R)}(k) &= \frac{\tilde{v}(k)}{1 + \tilde{v}(k) \frac{\kappa_B^2(k)}{4\pi}} \\
&= \frac{4\pi}{k^2 + \kappa_B^2(k)}
\end{aligned} \tag{3.8}$$

donde se ha sustituido  $\tilde{v}(k) = 4\pi/k^2$  y definido la función de apantallamiento

$$\kappa_B^2(k) = 4\pi l_b \sum_{\alpha, \mu \in \{N_m\}} \tilde{z}_\alpha(k) \tilde{w}_{\alpha\mu} \tilde{z}_\mu(k). \tag{3.9}$$

Además, para una notación más compacta se ha introducido la función auxiliar  $\tilde{w}_{\alpha\mu}(k)$  que obedece la siguiente relación

$$\sum_{\alpha \in \{N_m\}} \tilde{w}_{\eta\alpha}(k) [\rho_\alpha^{-1} \delta_{\alpha\mu} - \tilde{c}_{\alpha\mu}^s(k)] = \delta_{\eta\mu}. \tag{3.10}$$

Ya que  $\tilde{c}_{\alpha\mu}^s(k)$  está involucrado en todas las ecuaciones de esta contracción, el potencial  $\beta u_{MM}^{ee}(r)$  depende directamente de la cerradura utilizada, haciendo que la transformada de Fourier inversa de la ecuación (3.6) sea, en general, solo posible mediante métodos numéricos. Sin embargo, en algunos casos es posible dar una aproximación funcional bastante cercana al resultado numérico. Por ejemplo, si el sistema está lo suficientemente diluido, la función  $\tilde{v}^{(R)}(k)$  tiene un polo complejo dominante  $i\eta$ , mientras que la mayoría de la carga que viste a los macroiones,  $\Delta z_M^{(R)}(r) = z_M^{(R)}(r) - z_M(r)$ , queda básicamente contenida en la región  $r \leq R_M$ ; en tales situaciones, la aplicación del teorema del residuo sobre la ecuación (3.6) devuelve la contribución con más peso cuando  $\beta u_{MM}^{ee}(r)$  es evaluado en  $r$  grandes

$$\beta u_{MM}^{ee}(r) \approx \frac{l_b}{E^{(R)}} A_M^2 \frac{\exp[-\eta r]}{r} \tag{3.11}$$

donde  $A_M \equiv \tilde{z}_M^{(R)}(i\eta)$  define la carga renormalizada y  $E^{(R)}$  es una constante que proviene de la evaluación del residuo. A pesar de que los parámetros de la ecuación (3.11) se introducen de forma meramente matemática, a menudo se les da la siguiente interpretación física:  $E^{(R)}$  es una constante dieléctrica efectiva generada por la polarización del medio de fondo;  $\eta$  representa el inverso de la longitud de apantallamiento inducido por la presencia de los microiones; y  $A_M$  provee la fuerza de acoplamiento que emerge de las nubes iónicas vistiendo a cada macroión. Además, en este punto también es favorable

introducir una carga efectiva  $q_M^{eff}$  que discierne los efectos no lineales de esta fuerza de acoplamiento. La definición de esta carga efectiva depende del modelo escogido para  $z_M(r)$ , y en particular para los macroiones penetrables descritos en la sección 2 se tiene

$$A_M = \frac{G(\eta R_M)R_M^3 - G(\eta S_M)S_M^3}{R_M^3 - S_M^3} q_M^{eff}, \quad (3.12)$$

con  $G(x) \equiv 3[x \cosh(x) - \sinh(x)]/x^3$ . Uno puede verificar que  $q_M^{eff}$  se desvía de  $q_M$  conforme  $c_{M\alpha}^s(r)$  aumenta, por lo que en efecto esta carga cuantifica de manera simple los efectos no lineales provocados por la condensación de microiones. Entonces, la ventaja de la definición (3.12) es que recupera el potencial de Denton cuando se evalúa en el límite  $q_M^{eff} \rightarrow q_M$ ,  $E^{(R)} \rightarrow 1$  y  $\eta \rightarrow \kappa_{se}$ , donde  $\kappa_{se}^{-1}$  es la longitud de Debye del electrolito de soporte, calculada a partir de

$$\kappa_{se}^2 = 4\pi l_b \sum_{\alpha \in \{N_m\}} \rho_\alpha q_\alpha^2. \quad (3.13)$$

Respecto al término  $\beta u_{MM}^{es}(r)$ , hay que notar que la sustracción de  $\beta u_{MM}^{ee}(r)$  de la ecuación (3.4) deja a esta componente de corto alcance dependiendo fuertemente de la función puente efectiva correspondiente, por lo que se necesitaría una suposición razonable de esta última función para estimar satisfactoriamente esta parte del potencial. Sin embargo, esta interacción solo importa cuando los macroiones se encuentran cercanos entre ellos, lo cual simplemente no ocurre en sistemas altamente cargados, y consecuentemente puede ser despreciada para las situaciones consideradas aquí. Realmente, esto es equivalente a pensar que una cerradura efectiva que cancela este término de corto alcance es una opción práctica para evitar atracciones sin sentido físico; aunque este no es necesariamente el caso cuando se resuelve el modelo primitivo por medio de la teoría de dos densidades en el capítulo 4, sí es un obstáculo común en los cálculos de la prescripción jellium desarrollada en el capítulo 5. Entonces, bajo estas circunstancias la solución del modelo de una componente (3.3) con el potencial (3.11) proporcionará básicamente las mismas correlaciones microgel-microgel que las obtenidas en el modelo primitivo.

### 3.3. Alcances de la teoría estándar aplicada a una suspensión de microgeles iónicos

El antecedente de la aplicación de la teoría de OZ a las suspensiones de microgeles es el trabajo de *González* [45], quien usando el modelo de la sección 2 y la cerradura HNC, obtuvo las funciones  $g_{\alpha\mu}(r)$  en la frontera de valores de  $q_M$  en donde el método numérico de Ng [46] aún converge. En acuerdo con lo concluido por otros autores mediante el modelo de celda de Poisson-Boltzmann [10], estas distribuciones de pares mostraron una absorción de cationes hacia los microgeles acrecentada cuando estos se encogen, que sin embargo no es suficiente para provocar la evidente inhibición de la estructura microgel-microgel que reportan los datos experimentales en [10, 11]; esta mínima respuesta de la estructura vista por *González* se puede observar en los factores de estructura  $S(k) = 1 + \tilde{h}_{MM}(k)$  de la figura 3.1, que corresponden a la máxima carga analizada por este autor en [45]. Pese a que esta reacción fue prácticamente imperceptible desde el punto de vista de las correlaciones, un análisis complementario por los medios del potencial efectivo indica claramente que el efecto en cuestión es amplificado conforme  $q_M$  aumenta (figura 3.2), sugiriendo así que la carga de los microgeles usados en los experimentos debe estar bastante lejos del umbral de convergencia alcanzado en [45].

Por otro lado, diversos autores han apuntado que cuando HNC se aplica en general a sistemas con alguna componente atractiva enfrenta serias dificultades si este acoplamiento se vuelve intenso [47, 48, 49]. En esta instancia, la solución numérica del conjunto de ecuaciones (3.1) y (3.2) deja de existir, incluso aunque el sistema no presente ningún comportamiento extraordinario en el laboratorio o en simulaciones. En el caso concreto de suspensiones de coloides iónicos, este punto de inestabilidad numérica coincide con el momento en que los contraiones empiezan a desarrollar fuertes correlaciones entre ellos por estar agrupados cerca de los macroiones. En particular, esto representa una desventaja para la suspensión a estudiar aquí, puesto que los estudios [33] y [45] claramente inferen que la valencia de los microgeles empleados en los experimentos debe ser tan grande que la atracción en el par microgel-cación será significativa.

Para corroborar que en efecto este fenómeno es el obstáculo que interfiere en los cálculos de *González*, el primer paso de este trabajo consistió en aplicar un algoritmo de solución suficientemente robusto para intentar traspasar el umbral de  $q_M$  reportado en [45]. Para tal fin, se utilizó el algoritmo de pseudo-longitud de arco (PAL por sus siglas en inglés), que es una versión modificada del método de Newton-Raphson (el

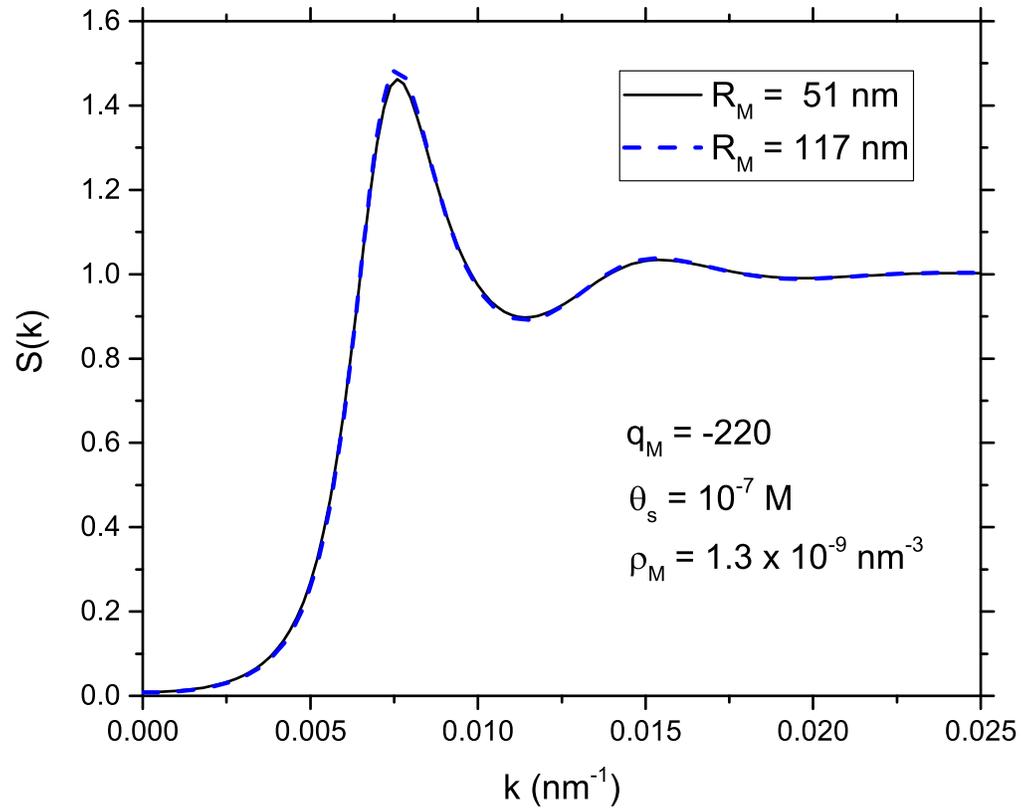


Figura 3.1: Factor de estructura en la carga máxima en que *González* encuentra solución de la ecuación de OZ. Se puede observar que en este valor de  $q_M$ , la transición de colapso induce diferencias mínimas en el factor de estructura. Además, como se mostrará más adelante en la sección 4 (figura 4.7), el valor del pico principal de estas funciones se encuentra lejos de lo reportado experimentalmente. La concentración de microgeles  $\rho_M$  y la concentración molar de sal monovalente  $\theta_s$  se han elegido de acuerdo a los datos experimentales en [11].

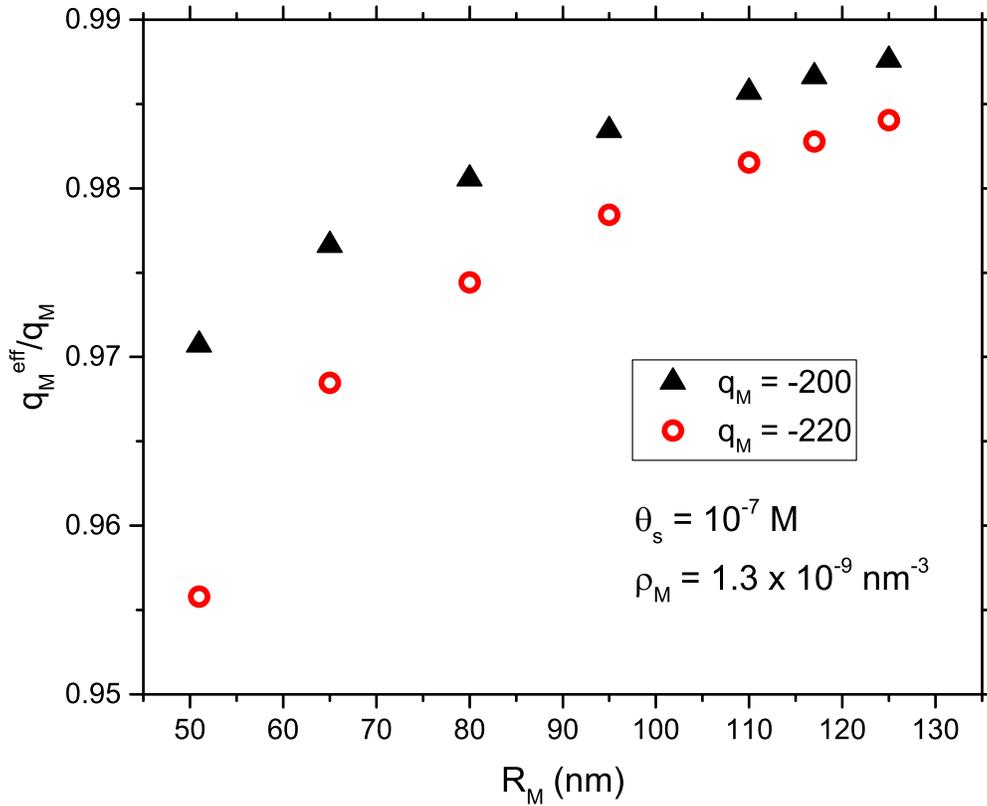


Figura 3.2: Razón entre carga efectiva y carga desnuda de los microgeles conforme atraviesan la transición de volumen. Se muestra la razón para dos cargas representativas cercanas al límite de soluciones alcanzado en [45]. La concentración de microgeles  $\rho_M$  y la concentración molar de sal monovalente  $\theta_s$  se han elegido de acuerdo a los datos experimentales en [11]. El descenso hacia la izquierda más pronunciado en el caso  $q_M = -220$  indica una tendencia de la estructura a volverse más sensible a la transición de colapso si se sigue aumentando  $q_M$ .

cual también falla en hallar las soluciones en cargas grandes) que se mantiene funcional cuando el jacobiano envuelto en este último método introduce inestabilidades numéricas [49]; una descripción breve de este algoritmo puede encontrarse en el apéndice C. La figura 3.3 muestra el resultado de este ejercicio para una concentración de microgeles de  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y una concentración molar de sal  $\theta_s = 10^{-7} \text{ M}$ , considerando los estados colapsado ( $R_M = 51 \text{ nm}$ ) e hinchado ( $R_M = 117 \text{ nm}$ ). Ya que la sal es monovalente, se tiene el factor de conversión  $1 \text{ M} = 0.60221413 \text{ nm}^{-3}$ , teniendo entonces  $\rho_a = 0.60221413 \times 10^{-7} \text{ nm}^{-3}$ . Cada punto de las curvas corresponde a una solución para una  $q_M$  determinada, representada por la norma de la matriz de correlaciones indirectas con componentes  $[\Gamma^s]_{\alpha\mu} = \gamma_{\alpha\mu}^s(r)$ ,

$$|\Gamma^s| = \sqrt{\sum_{\alpha=1}^N \sum_{\mu=1}^N \int [\gamma_{\alpha\mu}^s(r)]^2 dr}, \quad (3.14)$$

Se puede observar que de hecho existen regiones con dos ramas de soluciones:  $140 \leq -q_M \leq 220$  para el caso colapsado y  $220 \leq -q_M \leq 340$  en el inflado. De estas ramas, solo la superior presenta correlaciones con características físicamente aceptables, que efectivamente corresponden a las soluciones en [45] obtenidas mediante algoritmos más simples. Más importante aún es que el método PAL pone en evidencia la ausencia de soluciones para  $|q_M|$  superiores, presentándose justamente después de la región con doble solución. También se observa que una mayor concentración de carga ( $R_M$  menores) origina efectos no-lineales más intensos, contrayendo la zona de soluciones hacia cargas menores. Aunque el método Ng en realidad no consigue llegar precisamente a esta frontera, queda claro que la inestabilidad introducida por acercarse a esta región es la causa de que dicho algoritmo falle, y además, este resultado pone de manifiesto la imposibilidad de explorar estas suspensiones mediante la cerradura HNC.

Por supuesto, es posible asumir otras cerraduras para intentar que la región de soluciones se extienda. Como pruebas preliminares se intentaron algunas alternativas: la cerradura de campo medio esférico (MSA por sus siglas en inglés), la propuesta por Kinoshita, y una mezcla MSA-HNC reminiscente a la cerradura de Zerah-Hansen, todas aplicadas solo en la correlación  $g_{Mc}(r)$ . Aunque ciertamente amplían las soluciones a cargas mayores, ninguna logra capturar los dos efectos más importantes originados por el colapso de los microgeles: el gran cambio en la estructura mesoscópica y el aumento en las correlaciones entre los cationes atrapados dentro de los microgeles. Por otro lado, incluso la opción sencilla de asumir la cerradura DH en las correlaciones entre los microiones y manteniendo HNC en las componentes restantes falla de la misma

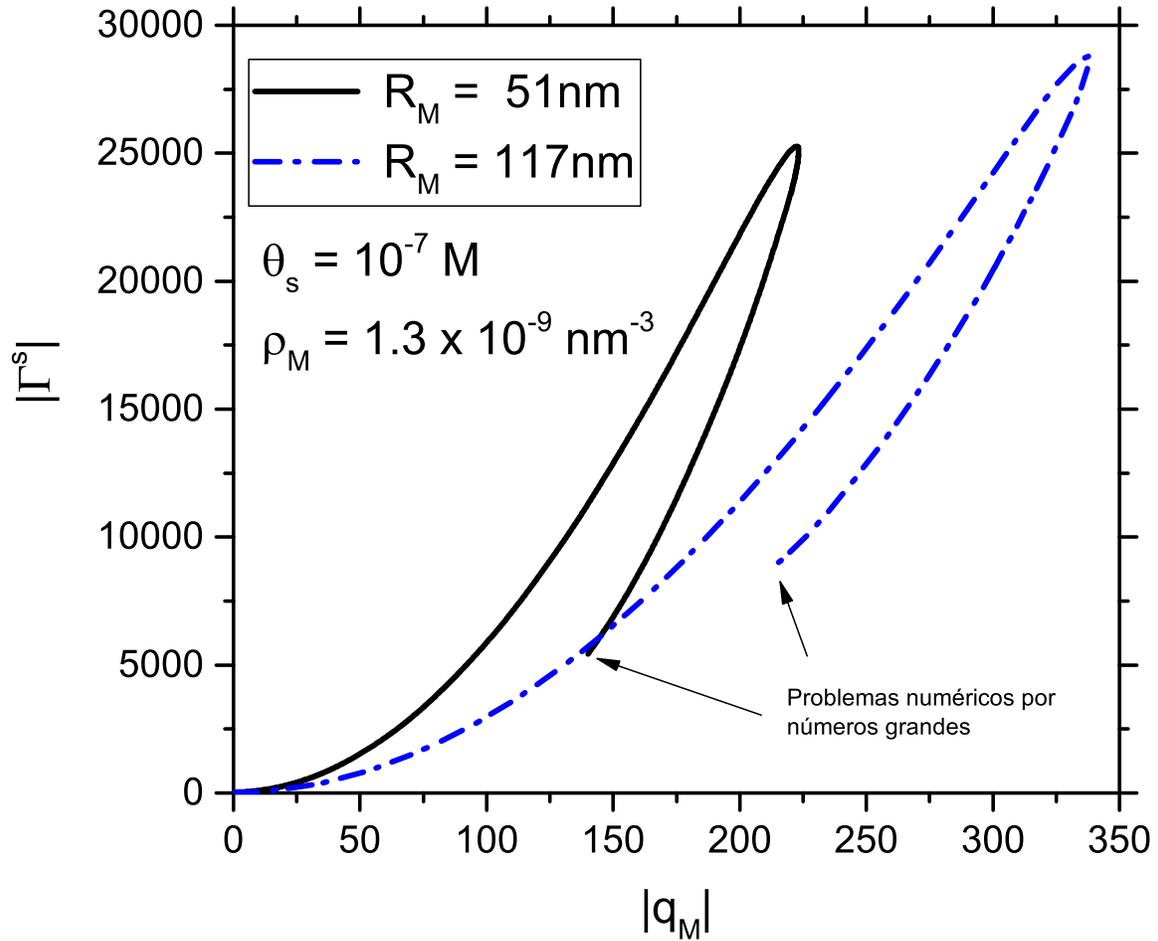


Figura 3.3: Curva de soluciones para los parámetros  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9}\text{nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 10^{-7}\text{M}$ . Las líneas se calculan a partir de las soluciones  $\gamma_{\alpha\mu}(r)$  a través de la ecuación (3.14). Los puntos señalados presentan problemas por la aparición de cantidades muy grandes, obstaculizando el manejo numérico a partir de dichos puntos.

forma que cuando se asume HNC en todas las correlaciones. Por lo tanto, difícilmente puedan calificar como una cerradura adecuada para este sistema, imposibilitando atacar el problema presente en términos de la teoría estándar de OZ.

# Capítulo 4

## Teoría de dos densidades

En este capítulo se introduce el formalismo de dos densidades (también conocido como Ornstein-Zernike asociativo), propuesto primeramente por *Wertheim* [50, 51], y posteriormente adaptado por *Kalyuzhnyi et al* para electrolitos altamente asimétricos [52, 53, 54]. Esta teoría proporciona un trato más apropiado de las cantidades relacionadas a los contraiones al hacer una distinción entre aquellos libres y los condensados. El formalismo ha tenido éxito en predecir la estructura en sistemas coloide-contraión sin sal, mostrando un buen acuerdo con simulaciones del modelo primitivo en la región no convergente de HNC [53, 54]. En la primera sección se presenta una extensión de este marco de trabajo teórico que permite investigar en detalle las propiedades estructurales de un sistema de microgeles altamente cargados a una concentración finita de macroiones y de sal monovalente. En la segunda sección se muestra que ahora es posible alcanzar magnitudes en la carga del microgel que se encuentran dentro de la región con relevancia experimental, y en efecto la evolución de la estructura mesoscópica provocada por la transición de volumen concuerda con los reportes experimentales. Posteriormente, utilizando la metodología DIT descrita en el capítulo pasado, en la tercera sección se evalúa la influencia que la concentración finita de macroiones y las intensas correlaciones entre contraiones tienen en las interacciones efectivas entre los microgeles. Finalmente, la cuarta sección discute brevemente las limitaciones que esta teoría presenta para el sistema en cuestión.

### 4.1. Ecuación de Wertheim-Ornstein-Zernike

El formalismo de dos densidades es una teoría de ecuaciones integrales diseñada para manejar adecuadamente interacciones atractivas fuertes. Ya que la complejidad de

este esquema escala rápidamente con el número de potenciales fuertemente atractivos, en este caso solo se considerará un sistema con las tres componentes iónicas  $M$ ,  $c$  y  $a$ . Su implementación consta de dos pasos: primero, los potenciales de pares pertinentes son separados en partes asociativa y no asociativa, y teniendo en cuenta que la única atracción intensa en este sistema es aquella entre macroiones y contraiones, entonces

$$\beta u_{Mc}(r) = \beta u_{Mc}^a(r) + \beta u_{Mc}^n(r), \quad (4.1)$$

donde los superíndices  $a$  y  $n$  denotan asociativo y no asociativo, respectivamente. La separación es arbitraria, como se discute más adelante en 4.1.1, pero  $\beta u_{Mc}^a(r)$  debe al menos ser de corto alcance y contener el mínimo del potencial; esto obliga a incluir la cola de Coulomb en  $\beta u_{Mc}^n(r)$ . El segundo paso es considerar que debido a la interacción asociativa una fracción de los contraiones quedan ligados a los macroiones, mientras que el resto permanecen vagando libremente. Consecuentemente, se introduce la separación  $\rho_c = \rho_c^0 + \rho_c^1$ , donde  $\rho_c^0$  y  $\rho_c^1$  son, respectivamente, las densidades de número de contraiones libres y ligados. Por lo tanto, aquí se está considerando la versión particular de este formalismo en la que un contraión puede adjuntarse a lo más a un macroión, mientras que un macroión puede estar ligado a un número arbitrario de contraiones [53, 54]. Esta es una buena aproximación para sistemas diluidos con cargas altamente asimétricas, donde la distancia entre macroiones es suficientemente grande para asegurar que dos de ellos no comparten contraiones ligados. En contraste, la ocurrencia de estos estados ligados no es muy probable entre coiones y contraiones, por lo que la separación de su interacción no es necesaria.

El punto de este formalismo es que las separaciones que se acaban de describir conducen a una partición de las funciones de correlación relacionadas a los contraiones, contabilizando explícitamente las contribuciones parciales de los libres y de los ligados. Introduciendo las funciones matriciales de correlación directa  $\theta_{\mu\nu}(r)$  y total  $\chi_{\mu\nu}(r)$ , la relación entre estas queda establecida por la ecuación de Wertheim-Ornstein-Zernike (WOZ)

$$\tilde{\chi}_{\mu\nu}(k) = \tilde{\theta}_{\mu\nu}(k) + \sum_{\eta=M,c,a} \tilde{\theta}_{\mu\eta}(k) \sigma_{\eta} \tilde{\chi}_{\eta\nu}(k) \quad (4.2)$$

para  $\mu, \nu = M, c, a$ . Si bien esta evoca a la ecuación de OZ (3.1), las matrices que aparecen en (4.2) están compuestas por las correlaciones parciales antes mencionadas. Usando  $\tilde{\mathbf{x}}$  para representar  $\tilde{\chi}$  o  $\tilde{\theta}$ , estas matrices adquieren la forma

$$\tilde{\mathbf{x}}_{\mu\nu} = \left[ \tilde{\mathbf{x}}_{\mu\nu} \right] \quad (4.3)$$

para  $\mu, \nu = M, a$ ,

$$\tilde{\mathbf{x}}_{\mu c} = \tilde{\mathbf{x}}_{c\mu}^T = \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{x}}_{\mu c}^0 & \tilde{\mathbf{x}}_{\mu c}^1 \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

para  $\mu = M, a$ , y

$$\tilde{\mathbf{x}}_{cc} = \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{x}}_{cc}^{00} & \tilde{\mathbf{x}}_{cc}^{01} \\ \tilde{\mathbf{x}}_{cc}^{10} & \tilde{\mathbf{x}}_{cc}^{11} \end{bmatrix}. \quad (4.5)$$

La principal diferencia de la ecuación de OZ se encuentra en las matrices de densidad  $\boldsymbol{\sigma}_\mu$ , ya que ahora puede tener términos fuera de la diagonal,

$$\boldsymbol{\sigma}_\mu = \left[ \rho_\mu \right] \quad (4.6)$$

para  $\mu = M, a$ , y

$$\boldsymbol{\sigma}_c = \begin{bmatrix} \rho_c & \rho_c^0 \\ \rho_c^0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (4.7)$$

Los superíndices entonces denotan el estado de los contraiones, con 0 siendo los libres y 1 los ligados. Un aspecto clave de este formalismo es que las correlaciones totales  $h_{\mu\nu}(r)$  que aparecen en la ecuación de OZ estándar (3.1) están relacionadas a las funciones matriciales  $\chi_{\mu\nu}(r)$  a través de la expresión general

$$\rho_\mu h_{\mu\nu}(r) \rho_\nu = [\boldsymbol{\sigma}_\mu \boldsymbol{\chi}_{\mu\nu}(r) \boldsymbol{\sigma}_\nu]_{oo}, \quad (4.8)$$

donde los subíndices *oo* indican el primer elemento de la matriz resultante. Esta relación entonces implica que el formalismo de dos densidades puede ser interpretado como una cerradura compleja de la teoría de OZ estándar. Para mayor claridad, la expansión de la ecuación (4.8) obtiene expresamente las funciones de correlación de acuerdo a

$$h_{\mu\nu}(r) = \chi_{\mu\nu}(r) \quad (4.9)$$

para  $\mu, \nu = M, a$ ,

$$h_{\mu c}(r) = \chi_{\mu c}^0(r) + \frac{\rho_c^0}{\rho_c} \chi_{\mu c}^1(r) \quad (4.10)$$

para  $\mu = M, a$ , y

$$h_{cc}(r) = \chi_{cc}^{00}(r) + \frac{\rho_c^0}{\rho_c} (\chi_{cc}^{01}(r) + \chi_{cc}^{10}(r)) + \left(\frac{\rho_c^0}{\rho_c}\right)^2 \chi_{cc}^{11}(r). \quad (4.11)$$

Para proceder ahora se introducen las cerraduras complementarias que conectan  $\chi_{\mu\nu}(r)$  con  $\theta_{\mu\nu}(r)$  en la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathfrak{g}_{\mu\nu}(r) &\equiv \chi_{\mu\nu}(r) + 1 \\ &= \exp[-\beta u_{\mu\nu}(r) + t_{\mu\nu}(r)] \end{aligned} \quad (4.12)$$

para  $\mu, \nu = M, a$ ,

$$\begin{aligned} \mathfrak{g}_{\mu c}^i(r) &\equiv \chi_{\mu c}^i(r) + \delta_{i0} \\ &= \exp[-\beta u_{\mu c}^n(r) + t_{\mu c}^0(r)] [f_{Mc}^a(r) \delta_{M\mu} \delta_{i1} + t_{\mu c}^i(r) \delta_{i1} + \delta_{i0}] \end{aligned} \quad (4.13)$$

para  $\mu = M, a$  con  $i = 0, 1$ , y

$$\begin{aligned} \mathfrak{g}_{cc}^{ij}(r) &\equiv \chi_{cc}^{ij}(r) + \delta_{i0} \delta_{j0} \\ &= \exp[-\beta u_{cc}(r) + t_{cc}^{00}(r)] \\ &\quad \times [\delta_{i0} \delta_{j0} + t_{cc}^{10}(r) \delta_{i1} \delta_{j0} + t_{cc}^{01}(r) \delta_{i0} \delta_{j1} + t_{cc}^{11}(r) \delta_{i1} \delta_{j1}] \end{aligned} \quad (4.14)$$

para  $i, j = 0, 1$ ; donde, por simplicidad, se establecieron las abreviaturas

$$\mathbf{t}_{\mu\nu}(r) = \chi_{\mu\nu}(r) - \theta_{\mu\nu}(r) + \omega_{\mu\nu}(r) \quad (4.15)$$

y  $u_{ac}^n(r) = u_{ac}(r)$  (i.e.,  $u_{ac}^a(r) = 0$ , como se menciona arriba), mientras que

$$f_{Mc}^a(r) = \exp[-\beta u_{Mc}^a(r)] - 1 \quad (4.16)$$

define una función  $f$  de Mayer asociativa. Las expresiones anteriores pueden ser también entendidas como las definiciones de las matrices de función puente  $\omega_{\mu\nu}(r)$ , por lo cual hasta el momento este formalismo aún permite un retrato exacto del modelo de interés. Al igual que en OZ, este punto requiere invariablemente de aproximaciones en

las funciones puente; debido a los potenciales de largo alcance involucrados en esta suspensión, la aproximación HNC asociativa (AHNC), que consiste en asumir  $\omega_{\mu\nu}(r) = 0$ , resulta ser una opción apropiada. El ingrediente final en este formalismo es la ecuación

$$\rho_c^0 = \rho_c \left( 1 + 4\pi \rho_M \int_0^\infty dr r^2 \mathfrak{g}_{Mc}^0(r) f_{Mc}^a(r) \right)^{-1}, \quad (4.17)$$

que determina auto-consistentemente la fracción de contraiones que vagan libres en términos del potencial asociativo y de la distribución de esos contraiones alrededor de cada microgel. Entonces, la combinación de ecuaciones (4.2), (4.12), (4.13), (4.14), y (4.17) brinda un sistema cerrado de ecuaciones no-lineales que en este trabajo se soluciona con el método de Newton-Krylov (i.e, el sistema de ecuaciones lineales implícito en el método de Newton se resuelve por medio del algoritmo generalizado de residuos mínimos [GMRES por sus siglas en inglés], como se comenta en el apéndice B). Además, este método se complementa con la transformada rápida de Fourier logarítmica empleada por *Heinen et al* para una convergencia rápida y sin la necesidad de utilizar muchos puntos de discretización [55]. Así mismo, al igual que en la teoría de OZ estándar, también es de ayuda eliminar las funciones de correlación total  $\chi_{\mu\nu}(r)$  usando las funciones de correlación indirecta  $\tau_{\mu\nu}(r) \equiv \chi_{\mu\nu}(r) - \theta_{\mu\nu}(r)$ , contemplando también la sustracción de las colas electrostáticas correspondientes para el tratamiento numérico de estas ecuaciones.

#### 4.1.1. Separación del potencial microgel-catión

Como se apuntó anteriormente, la separación del potencial puede ser implementada de diversas maneras. Aquí, la parte asociativa se elige como la parte del potencial que se encuentra por debajo del nivel de energía  $U_o < 0$ , esto es

$$\beta u_{Mc}^a(r) = \begin{cases} \beta u_{Mc}(r) - U_o & \text{si } \beta u_{Mc}(r) - U_o < 0, \\ 0 & \text{en otro caso;} \end{cases} \quad (4.18)$$

donde  $U_o$  puede ser tomado a conveniencia. Una posibilidad es usar este parámetro para minimizar la energía libre de Helmholtz obtenida bajo una teoría de perturbación termodinámica [52]; este enfoque, sin embargo, involucra cálculos tediosos y usualmente el  $U_o$  obtenido de este proceso se encuentra en una región donde las correlaciones  $h_{\alpha\nu}(r)$  resultantes no son muy sensibles a su valor particular. Por lo tanto, aquí se introduce un criterio más sencillo mediante el monitoreo del cambio en el factor de estructura  $S(k) \equiv 1 + \rho_M \tilde{h}_{MM}(k)$  que se produce conforme la magnitud de  $U_o$  es variada, y posteriormente

eligiendo el  $U_o$  que minimiza esta tasa de cambio. Una forma fácil de completar esta tarea es rastreando el mínimo local más amplio de  $\partial S_{max}/\partial U_o$ , donde  $S_{max}$  es el valor del pico principal del factor de estructura.

## 4.2. Funciones de correlación

En esta sección se presentan las funciones de distribución radial  $g_{\alpha\mu}(r)$  encontradas por medio de la teoría de dos densidades. En primera instancia se discutirán los resultados relevantes a nivel microscópico, cuyas particularidades ayudarán posteriormente a interpretar la estructura mesoscópica. El análisis se enfoca en el impacto que tiene el volumen de los microgeles sobre la estructura general cuando estos cuentan con una carga  $q_M = -700$  y una concentración de  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$ . Además, se considera una suspensión desionizada, teniendo únicamente una salinidad proveniente de la disociación de moléculas de agua, a la que corresponde una concentración molar  $\theta_s = 10^{-7}$  M. Tomando en cuenta el factor de conversión  $1\text{M} = 0.60221413 \text{ nm}^{-3}$ , entonces la densidad de aniones respectiva es  $\rho_a = 0.60221413 \times 10^{-7} \text{ nm}^{-3}$ . Para una concepción más intuitiva de lo que representan estas funciones de distribución, se tomarán las ilustraciones de la figura 4.1 como apoyo visual.

En la figura 4.2 se presentan las distribuciones de iones monovalentes alrededor de un microgel, considerando tres valores del radio  $R_M$ . El panel superior muestra que la absorción de los cationes que se encuentran en la proximidad de los microgeles es impulsada por el encogimiento de estos, ganando un orden de magnitud cuando se pasa del radio mayor al menor (véase fig. 4.1). Aunque esta ingesta mejorada también es evidente en el límite de dilución infinita ( $\rho_M = 0$ ) [11], el escaso apantallamiento y la concentración finita de microgeles considerados en este ejemplo inducen además correlaciones notables entre cada macroión y los cationes absorbidos por los primeros microgeles vecinos (es decir, el microgel de la izquierda con los cationes que se encuentran en el microgel de la derecha, en la figura 4.1), como lo ilustran las oscilaciones en  $r \gtrsim 800\text{nm}$ . Contrariamente, el panel inferior expone una expulsión de aniones más intensa conforme el colapso de los microgeles ocurre, además de oscilaciones debido a los primeros vecinos menos marcadas. Aunque la mayoría de las características recién mencionadas provocadas por la concentración finita fueron observadas en [45] usando la aproximación HNC básica, el estudio presente confirma que estas propiedades son magnificadas considerablemente cuando  $q_M$  incrementa.

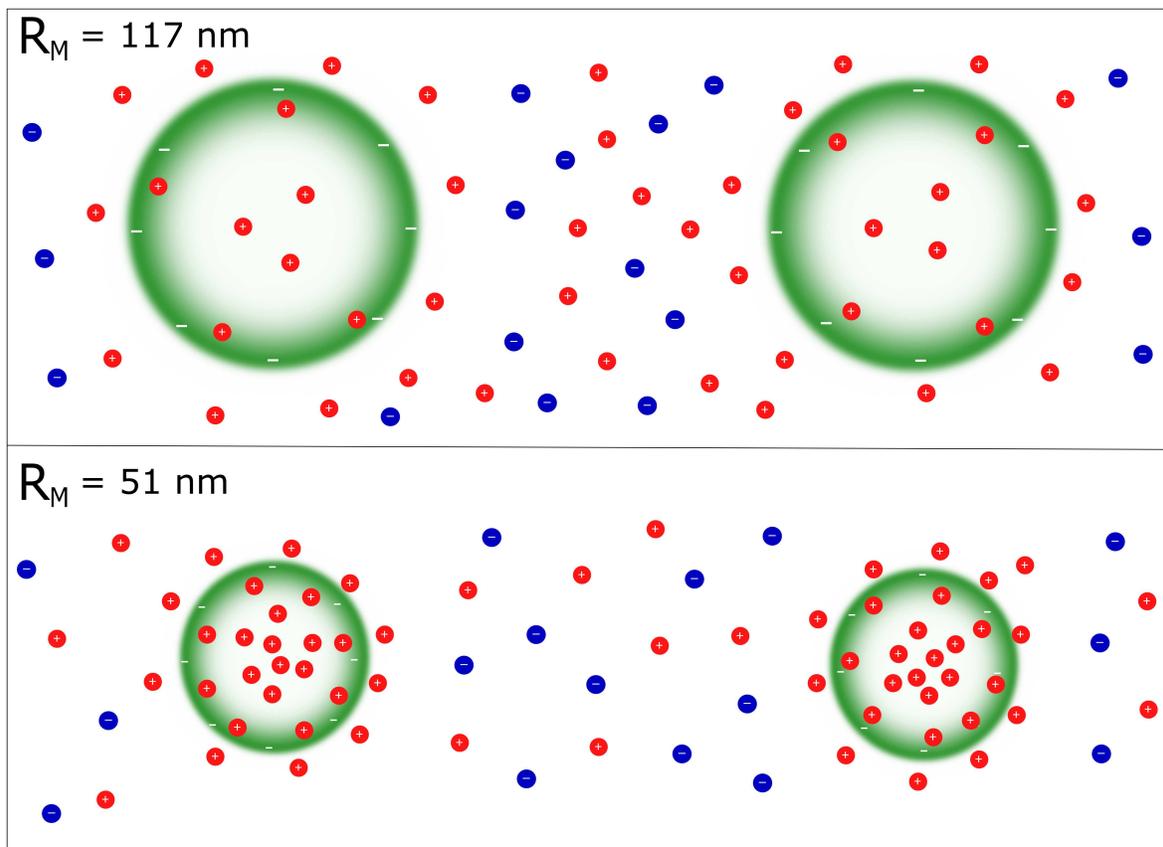


Figura 4.1: Esquema de la condensación/expulsión de cationes/aniones al colapsar los microgeles. Los cationes y aniones monovalentes son las esferas pequeñas rojas y azules, respectivamente, y los microgeles los cascarones esféricos verdes.

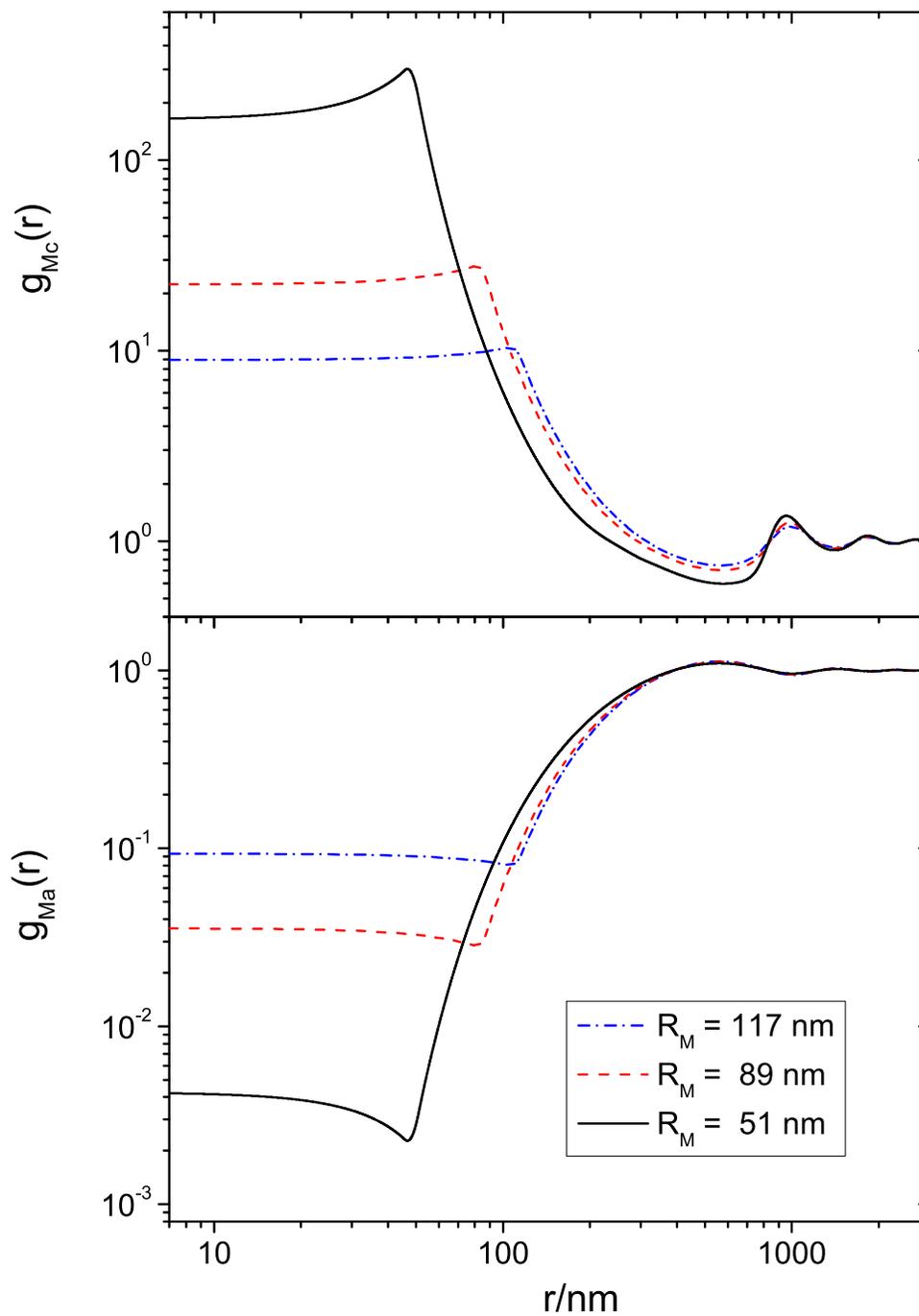


Figura 4.2: Funciones de distribución de los iones pequeños alrededor de un microgel para  $q_M = -700$ ,  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9} \text{nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 10^{-7} \text{M}$ .

Las correlaciones entre los microiones son reportadas en la figura 4.3. La inspección de las correlaciones contraíón-contraíón en el panel superior de la figura 4.3 desvela el principal logro de la cerradura AHNC sobre el HNC básico, a saber, el manejo adecuado de las correlaciones entre los cationes monovalentes cuando están empaquetados dentro de los microgeles. En particular, es de resaltar que el arreglo de los contraiones atrapados genera una joroba en estas distribuciones en el rango  $r \lesssim 300\text{nm}$ , siendo responsable también del decaimiento oscilatorio cuyos picos corresponden a los cationes condensados en capas subsecuentes de macroiones vecinos; por ejemplo, la correlación entre los cationes en el microgel de la izquierda con los cationes en el de la derecha en la figura 4.1 sería la primera de estas oscilaciones. La anchura de esta joroba básicamente tiene un escalado lineal respecto al radio de los microgeles, en cambio, la influencia de este radio en la altura de la joroba es extremadamente no lineal, manifestando una atenuación excepcional cuando los microgeles se hinchan; por supuesto, esto está directamente relacionado con la cantidad de cationes interactuando dentro de cada microgel en la figura 4.1. Contrario a las distribuciones microgel-microión, este comportamiento es completamente inaccesible mediante cálculos con la aproximación HNC estándar; precisamente, esta cerradura falla en el momento en que esta joroba comienza a desarrollarse. Por otro lado, un cambio mucho menos llamativo es encontrado en las correlaciones anión-cation mostradas en el panel medio, las cuales despliegan una ligera pero apreciable caída en respuesta al encogimiento, aparentemente inducida por la reducción en el número de cationes libres vagando en la capa difusa donde la mayoría de los aniones permanecen expelidos; la figura 4.1 ejemplifica este hecho mostrando una mayor cantidad de cationes en el espacio entre los dos microgeles cuando estos se hinchan. La estructura menos sensible a la transición de volumen corresponde a las correlaciones anión-anión ilustradas en el panel inferior. Aquí se observa un aumento aproximadamente monótono hacia el valor de bulto, apenas desviándose de los resultados que se obtendrían en  $|q_M|$  pequeño, indicando así que los macroiones aún se encuentran tan diluidos que el espacio libre entre ellos es suficientemente extenso para evitar que los aniones monovalentes adquieran un acomodamiento adicional entre ellos.

Las funciones de distribución obtenidas mediante la ecuación WOZ y la cerradura AHNC pueden ser retroalimentadas dentro de las ecuaciones de la teoría OZ estándar (3.1 y 3.2) para determinar las funciones puente que les corresponden. Los resultados de este ejercicio concernientes a los casos de las figuras 4.2 y 4.3 son reportados en las figuras 4.4 y 4.5, respectivamente. La magnitud de estas funciones puente ilustran qué tan lejos se desvían los resultados del esquema de dos densidades respecto del HNC

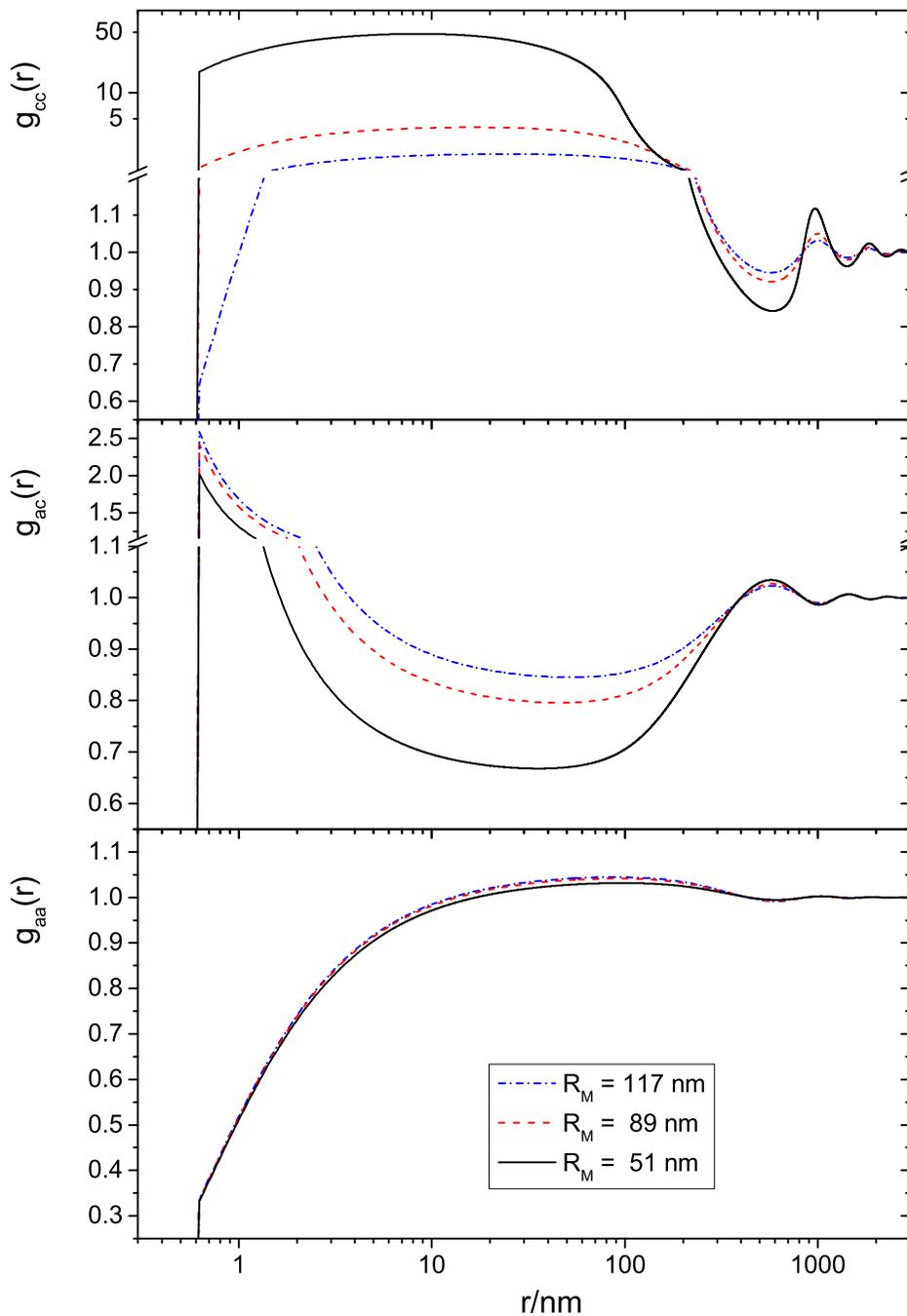


Figura 4.3: Funciones de distribución entre microiones con los mismos valores de parámetros que en la figura 4.2.

estándar. El panel superior de la figura 4.4 muestra que las funciones puente macroión-contraión para  $R_M = 117\text{nm}$  y  $R_M = 89\text{nm}$  son esencialmente despreciables, mientras que la correspondiente a  $R_M = 51\text{nm}$  exhibe una desviación significativa respecto de la aproximación HNC. Esta tendencia también es evidente para la función puente macroión-coión, presentada en el panel inferior de la misma figura, aunque aquí incluso el caso de  $R_M = 51\text{nm}$  resulta irrelevante.

Con respecto a las funciones puente entre los iones pequeños, la mayor desviación del HNC estándar se tiene en las contraión-contraión presentadas en el panel superior de la figura 4.5, que igualmente aumenta cuando los microgeles se contraen. La amplitud de la gran joroba observada en  $g_{cc}(r)$  para  $r \lesssim 300\text{nm}$  está claramente relacionada a la magnitud de  $b_{cc}(r)$  en la misma región; esto es, el enorme aumento en las correlaciones entre los contraiones dentro de cada microgel colapsado debe ser capturado por una cerradura que definitivamente diverge de la aproximación HNC estándar. En contraste, los paneles medio e inferior de la misma figura demuestran que las funciones puente contraión-coión y coión-coión difieren apenas de HNC, lo cual también se encuentra acorde con el comportamiento ordinario que se observa en las funciones de distribución correspondientes.

Por otra parte, el aspecto más distintivo de estas suspensiones es la disminución sustancial de las correlaciones microgel-microgel cuando estos colapsan, ilustrado en la figura 4.6. En primera instancia, se puede observar que en todos los casos el pico máximo de  $g_{MM}(r)$  se encuentra prácticamente localizado a la distancia  $d_{fn} \equiv \rho_M^{-1/3}$ , como se espera en suspensiones coloidales estabilizadas por la repulsión electrostática entre sus macroiones. Más al punto, la figura muestra que el primer pico pierde aproximadamente 15% de su valor cuando los microgeles pasan de  $R_M = 117\text{ nm}$  a  $R_M = 51\text{ nm}$ , que desde luego es una manifestación de la mayor condensación de contraiones en los estados compactos. Ya que además este atrapamiento va de la mano con las fuertes correlaciones entre los contraiones, entonces el tratamiento apropiado de estas correlaciones es esencial para extender el entendimiento del debilitamiento visto en la mesoestructura.

Aunque las funciones  $g_{MM}(r)$  dan muestra de la habilidad de la teoría de dos densidades para lidiar con esta suspensión, una manera más conveniente de presentar esta información es a través de los factores de estructura, los cuales se pueden contrastar directamente con datos experimentales. Los resultados de esta comparación, en la figura 4.7, corroboran que la teoría destaca en capturar los aspectos cualitativos de los factores medidos, mostrando una supresión de la estructura bastante cercana a la real e

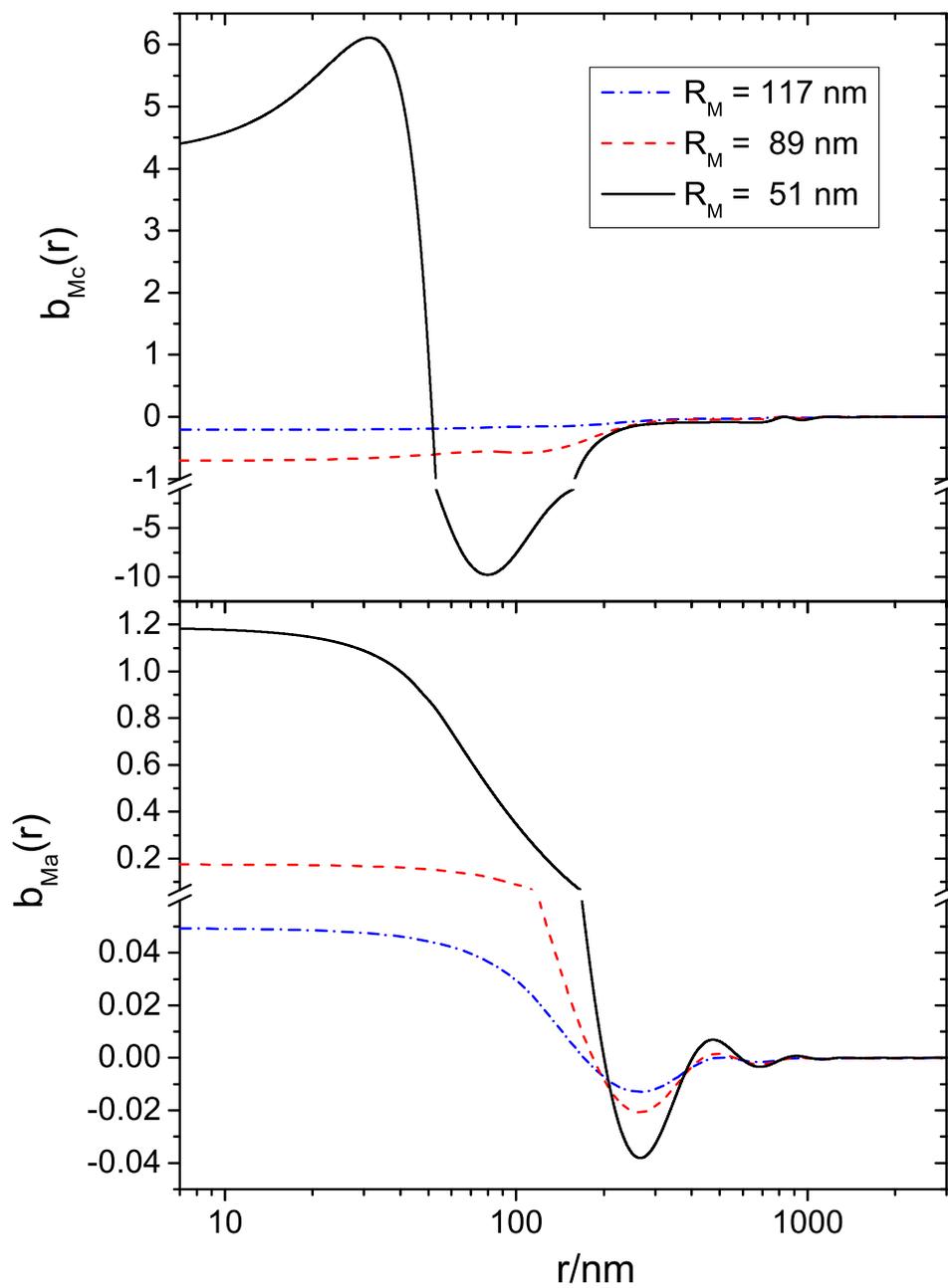


Figura 4.4: Funciones puente microgel-microión para los mismos valores de parámetros que en la figura 4.2.

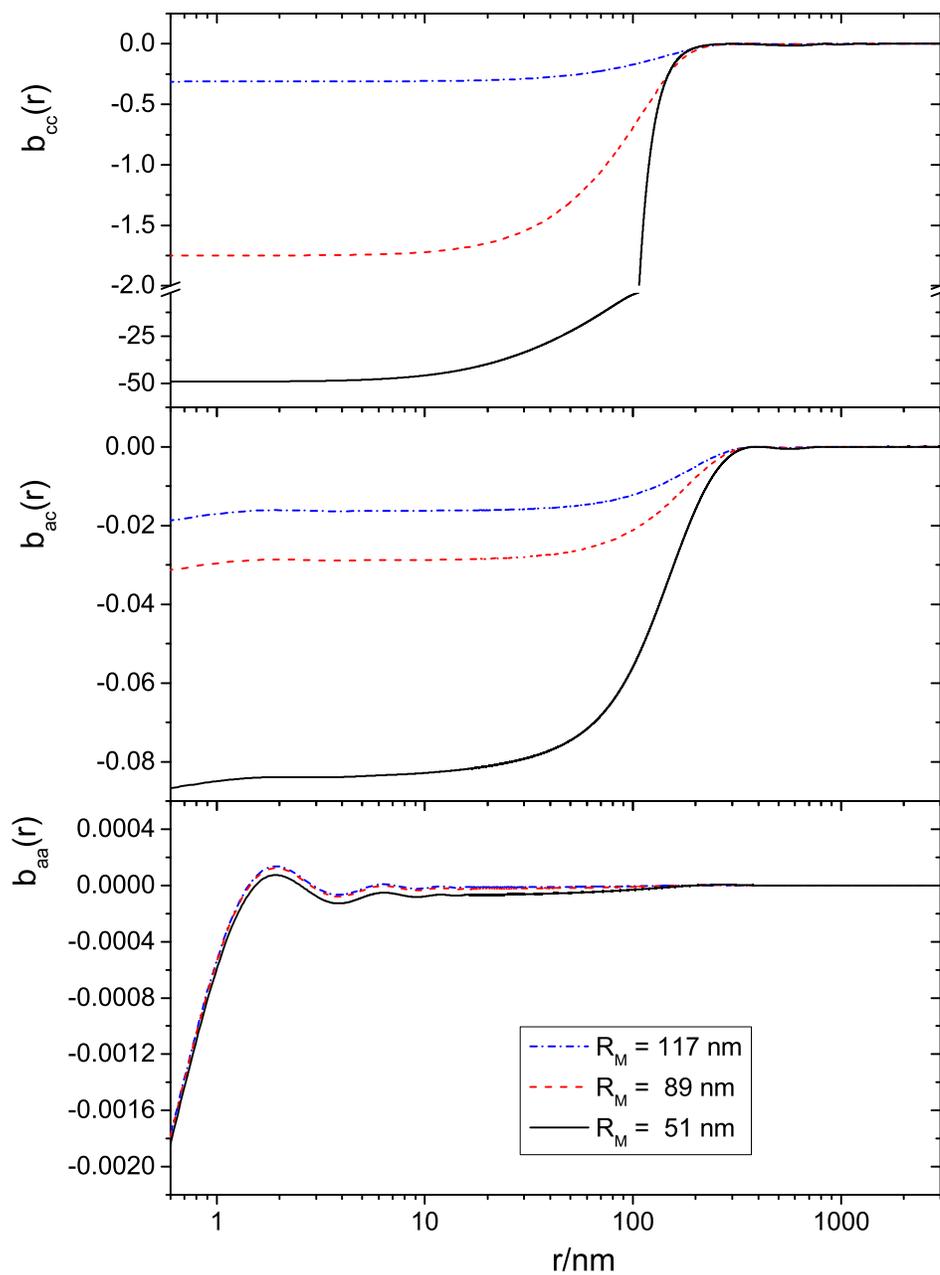


Figura 4.5: Funciones puente microión-microión para los mismos valores de parámetros que en la figura 4.3.

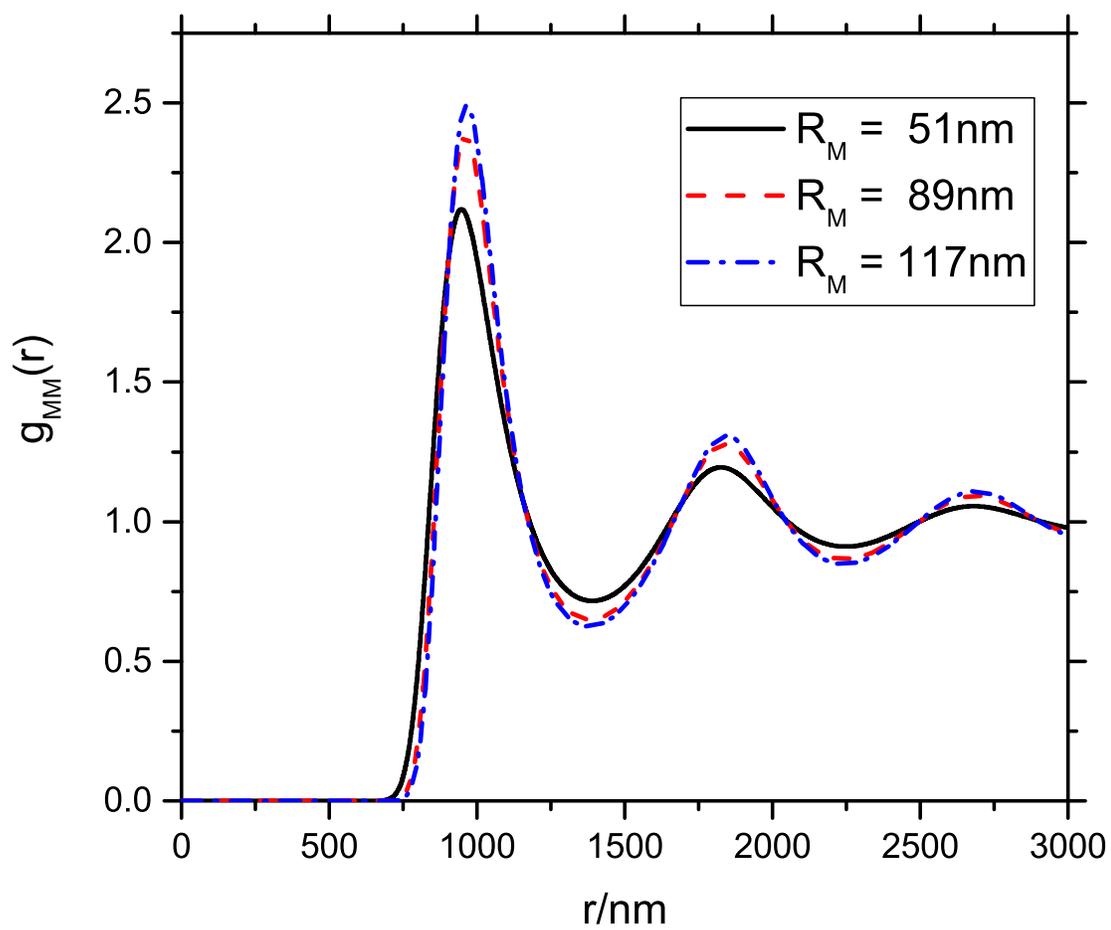


Figura 4.6: Funciones de correlación microgel-microgel para  $q_M = -700$ ,  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 10^{-7} \text{ M}$

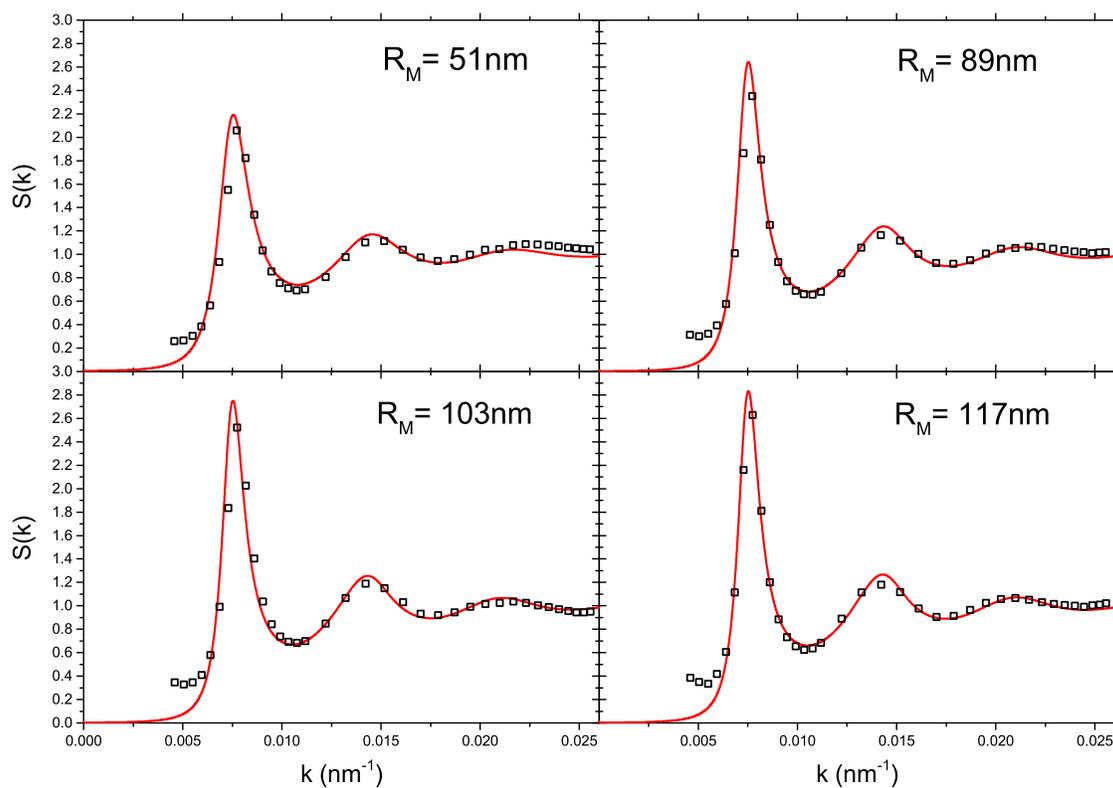


Figura 4.7: Factor de estructura para  $q_M = -700$ ,  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 10^{-7} \text{ M}$ . Las líneas sólidas corresponden a los resultados de la teoría de dos densidades, mientras que los símbolos son los datos experimentales reportados en [11].

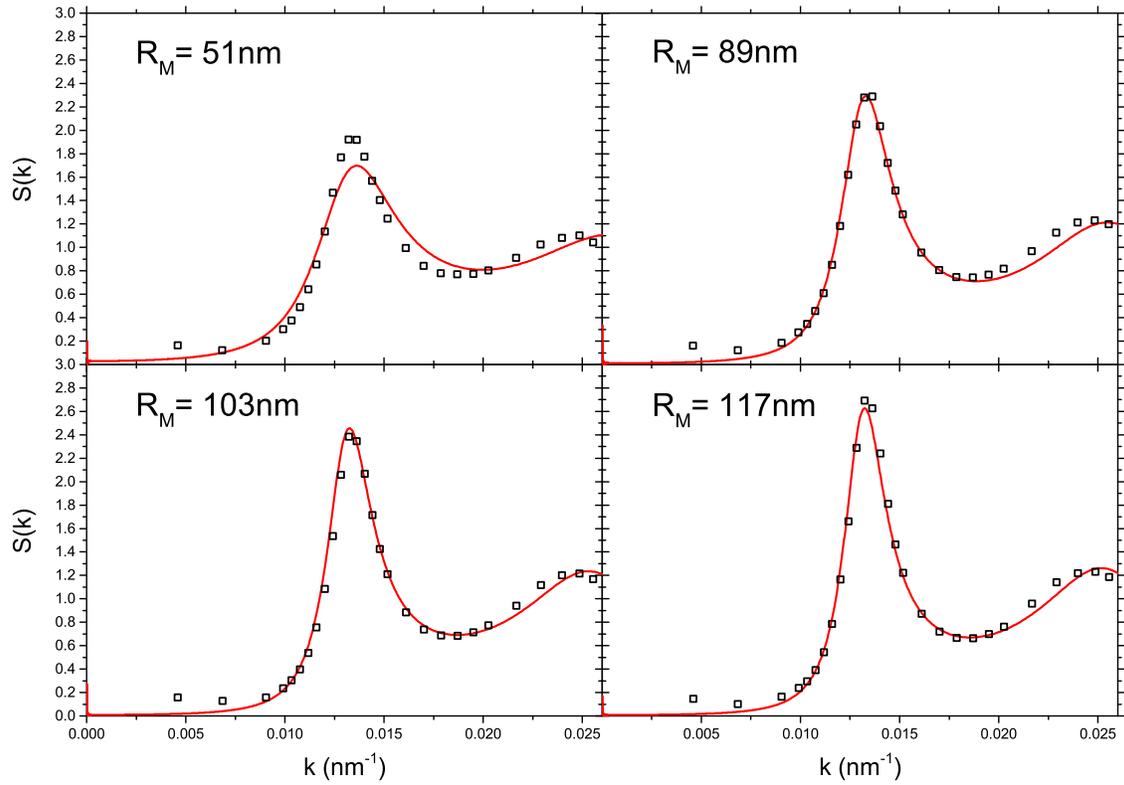


Figura 4.8: Factor de estructura para  $q_M = -700$ ,  $\rho_M = 6.9 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 3 \times 10^{-6}$  M. Las líneas sólidas corresponden a los resultados de la teoría de dos densidades, mientras que los símbolos son los datos experimentales reportados en [11].

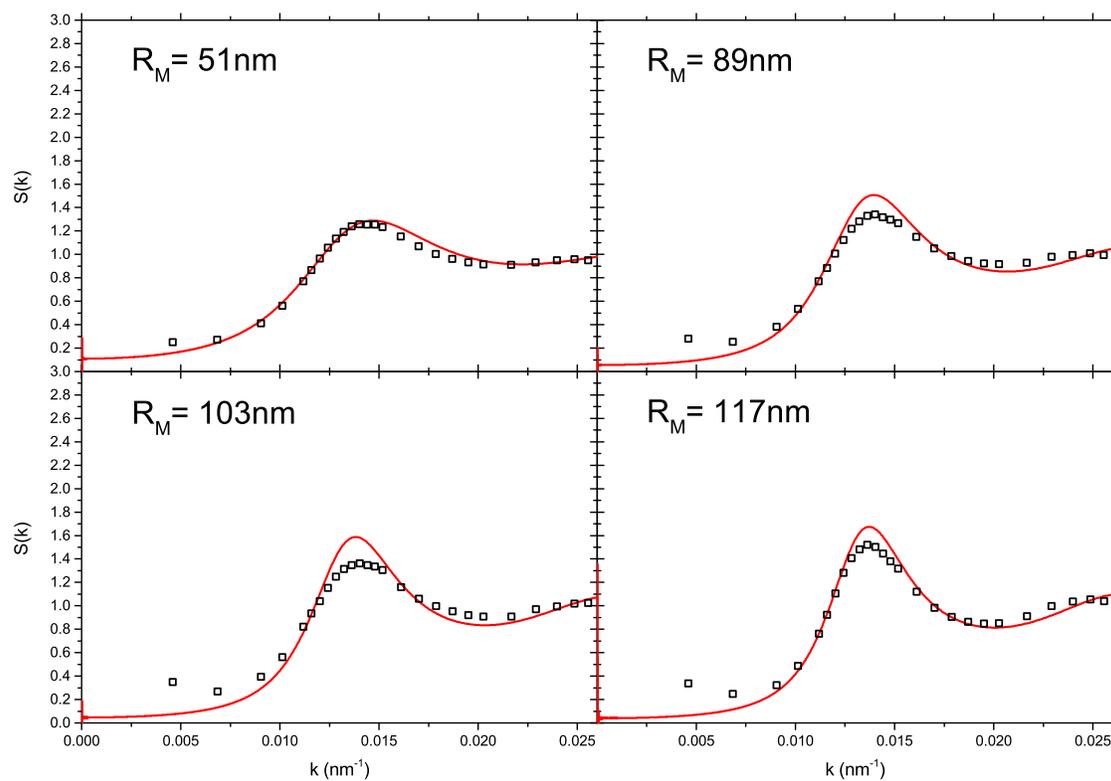


Figura 4.9: Factor de estructura para  $q_M = -700$ ,  $\rho_M = 6.9 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 13 \times 10^{-6}$  M. Las líneas sólidas corresponden a los resultados de la teoría de dos densidades, mientras que los símbolos son los datos experimentales reportados en [11].

incluso consiguiendo un grado aceptable de congruencia cuantitativa en la mayoría de los puntos. Para una comparación más completa, en las figuras 4.8 y 4.9 se muestran también los resultados para el caso más concentrado con  $\rho_M = 6.9 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y una sal añadida de  $\theta_s = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$  y  $\theta_s = 13 \times 10^{-6} \text{ M}$ , respectivamente. En general, estos casos adicionales siguen mostrando un buen acuerdo, con algunas disparidades en los máximos del caso más salado, que sin embargo no van más allá de un 10 % en el peor de los casos. Evidentemente, desviaciones más considerables son observadas en el límite de longitud de onda larga, pero este fenómeno en realidad deriva de un problema técnico típico en los experimentos de dispersión de luz estática y suspensiones coloidales altamente cargadas [11, 56], cuya explicación aún se desconoce. Ciertamente, estos datos no reflejan la compresibilidad verdadera de la suspensión en cuestión, como lo verifica la gran estabilidad de esta observada en el laboratorio. Por lo tanto, por medio del esquema de dos densidades se puede concluir que la carga de los microgeles usados en dichas mediciones debe ser aproximada a  $q_M = -700$ .

### 4.3. Potenciales efectivos

Ahora es el turno de analizar los efectos que la intensa no-linealidad de las correlaciones tiene sobre la electrostática efectiva entre microgeles. Un camino para hacer este cálculo es extrayendo las correlaciones  $\tilde{c}_{\alpha\mu}^s(k)$  a partir de las  $\tilde{h}_{\alpha\mu}(k)$  que proporciona la teoría de dos densidades, para posteriormente usar la maquinaria del DIT discutida en la sección 3.2. Por otra parte, también se puede construir una prescripción similar a la de la sección 3.2, pero en términos de correlaciones parciales  $\tilde{\theta}_{\alpha\mu}^s(k)$ , lo cual evita ciertos problemas numéricos que aparecen en la inversión de la ecuación de OZ. Sin embargo, ambos métodos ofrecen una estructura matemática bastante similar, y de hecho arrojan el mismo potencial efectivo, por lo que la presentación de esta prescripción alternativa se deja en el apéndice A.

En las figuras 4.10 y 4.11 se expone la parte electrostática del potencial efectivo para una carga de microgeles de  $q_M = -700$ , y en las concentraciones  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  con  $\theta_s = 10^{-7} \text{ M}$  (correspondiente a las correlaciones mostradas en la sección 4.2), y  $\rho_M = 6.9 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  con  $\theta_s = 30 \times 10^{-7} \text{ M}$ , respectivamente. Para sopesar los efectos no lineales, el panel superior de ambas figuras muestra el potencial calculado bajo la cerradura AHNC, mientras que el panel inferior es el potencial  $\beta u_{MM}^{ee0}(r)$  obtenido en la aproximación de Debye-Hückel (DH), esto es, haciendo  $\tilde{c}_{\alpha\mu}^s(k) = 0$  para  $\alpha, \mu = M, c, a$ . Para facilitar la comparación, ambos paneles se presentan con la misma escala vertical.

Para empezar, en el panel inferior de ambas figuras se observa que  $\beta u_{MM}^{ee0}(r)$  adquiere la forma predicha por Denton en  $r > 2R_M$ , con un decaimiento  $\eta \approx \kappa_{se}$  independiente del tamaño de los microgeles. Además, la estrecha separación entre las distintas curvas indica que en esta aproximación  $A_M$  es apenas dependiente de  $R_M$ , siendo incluso prácticamente indistinguible en el caso más diluido en la figura 4.10. Contrariamente, el potencial efectivo alcanzado con la teoría de dos densidades muestra un comportamiento mucho más elaborado. El panel superior de ambas figuras demuestra cómo la absorción de contraiones, provocada por el colapso de los microgeles, produce un debilitamiento pronunciado de las interacciones efectivas, traduciéndose inmediatamente en el amortiguamiento notable de las correlaciones microgel-microgel en la figura 4.6. Además, uno de los rasgos más sobresalientes es que estos potenciales difieren definitivamente de la forma de Yukawa (3.11), siendo más visible en el caso con mayor concentración mostrado en la figura 4.11, donde por ejemplo se tiene claramente un decaimiento oscilatorio para  $R_M = 51\text{nm}$ . Estas desviaciones se han reportado anteriormente en experimentos y simulaciones de suspensiones con coloides iónicos duros [57, 58], en donde extraen el potencial efectivo de las correlaciones mediante la inversión de la ecuación de OZ, y concluyen que este es un efecto de muchos cuerpos inducido por la concentración finita de macroiones, por lo que hasta ahora únicamente se puede obtener teóricamente por los medios del formalismo de dos densidades. El límite lineal no solamente es incapaz de capturar correctamente la supresión de las repulsiones inducida por el encogimiento de los microgeles, sino también ignora la estructura más rica del comportamiento asintótico de  $\beta u_{MM}^{ee}(r)$ .

Para complementar el estudio de los efectos no lineales, ahora se procede a analizar por separado las componentes del potencial electrostático efectivo. Las gráficas logarítmicas de  $r v^{(R)}(r)$  de las dos concentraciones en consideración son presentadas en la figura 4.12, con los paneles superior e inferior correspondiendo a los parámetros de las figuras 4.11 y 4.10, respectivamente. Estas brindan una vista más clara del declive en la tasa de decaimiento de  $v^{(R)}(r)$ , que como lo muestra la figura 4.12, claramente se acentúa cuando los microgeles se encogen y atrapan más contraiones. Sin embargo, quizás más destacable es que el progreso de esta absorción llega a generar una desviación de la línea recta que se esperaría en el potencial de Yukawa, que si bien no es tan contundente en el caso con menor concentración, el de mayor difiere definitivamente de la forma de un Coulomb apantallado; en este último caso inclusive se distinguen dos regiones aparentemente rectas con pendientes diferentes antes y después de  $r \approx 800\text{nm}$ . A fin de explorar más a fondo estas regiones, este análisis además puede ser asistido

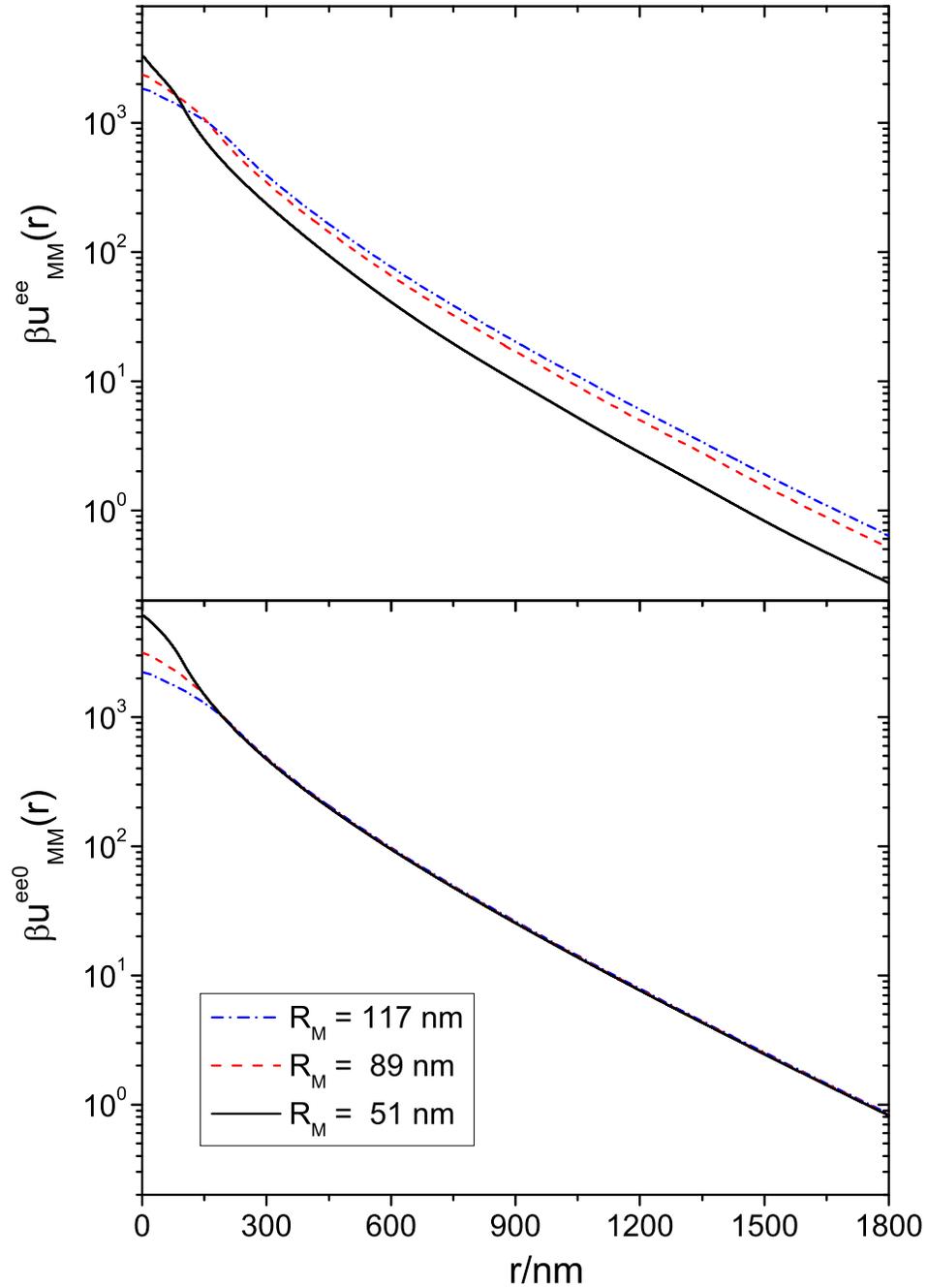


Figura 4.10: Potencial efectivo electrostático para  $q_M = -700$ ,  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 10^{-7} \text{ M}$ . El panel superior contiene los cálculos con la cerradura AHNC, mientras el inferior muestra el caso con la cerradura DH en todas las correlaciones.

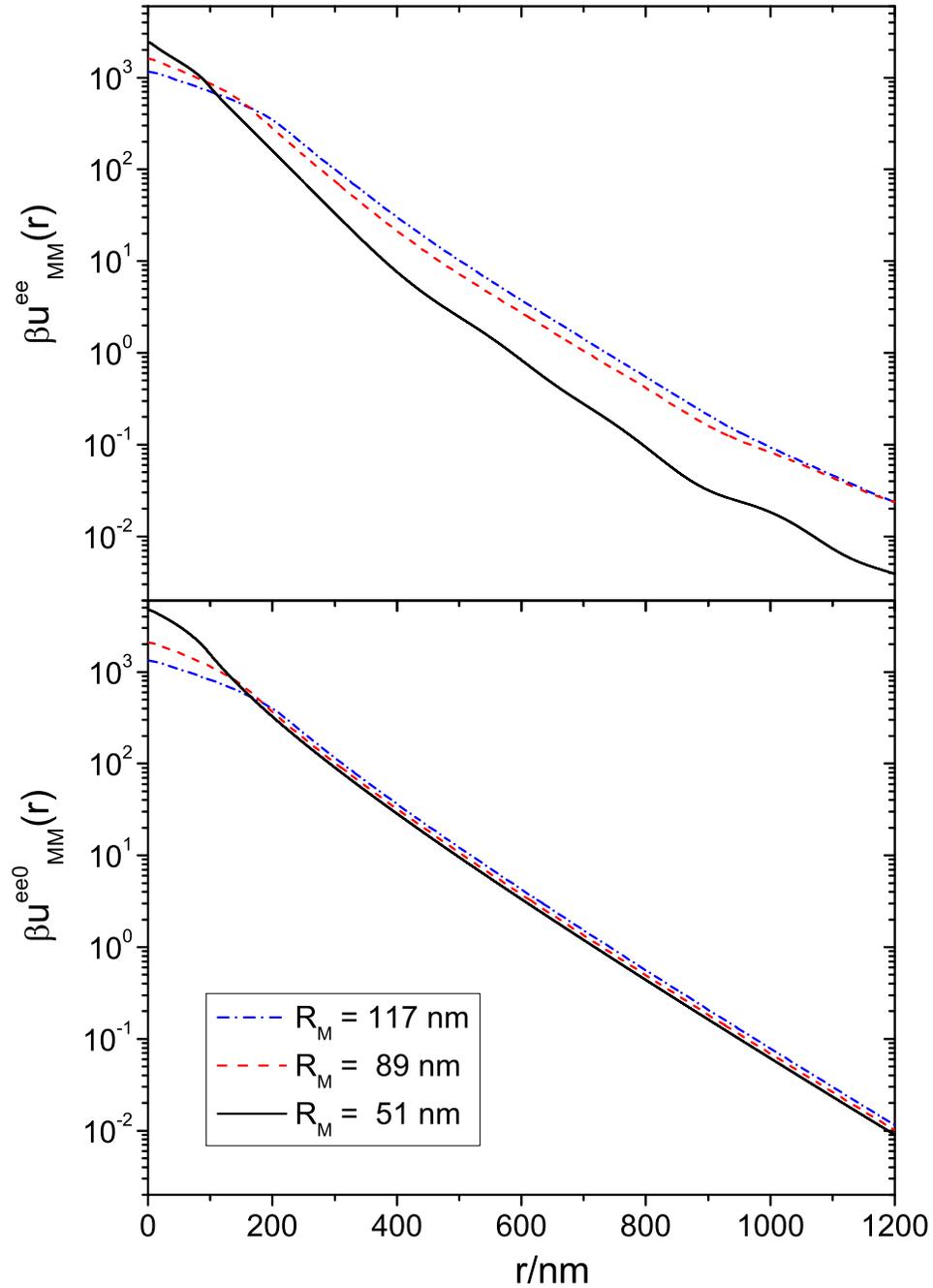


Figura 4.11: Potencial efectivo electrostático para  $q_M = -700$ ,  $\rho_M = 6.9 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ . El panel superior contiene los cálculos con la cerradura AHNC, mientras el inferior muestra el caso con la cerradura DH en todas las correlaciones.

introduciendo la derivada logarítmica

$$\eta^{(R)}(r) \equiv -\frac{d}{dr} \ln [r v^{(R)}(r)] \quad (4.19)$$

ilustrado en la figura 4.13. Como punto de comparación, la línea punteada representa la misma derivada para los resultados lineales correspondientes, en los cuales  $\eta^{(R)}(r) \approx \kappa_{se}$  con bastante precisión. Evidentemente, las intensas correlaciones entre los microiones proporcionan una desviación obvia en el comportamiento de  $\eta^{(R)}(r)$  con respecto al más simple predicho por el límite lineal, desplegando un aspecto semi-sigmoidal con oscilaciones en sus valores asintóticos - nuevamente, este no es completamente distinguible en el caso diluido, pero esto se debe a que se muestra la misma región de distancias para tener una comparación entre las dos concentraciones. Así, la falta de una forma de Yukawa en  $\beta u_{MM}^{ee}(r)$  no es solo una consecuencia de los efectos de muchos cuerpos que provoca tener una concentración finita de macroiones, sino también se debe a que la interacción  $v^{(R)}(r)$  entre estos cuerpos en sí ya no presenta este carácter. Por otro lado, el hecho de que  $\eta^{(R)}(r)$  cruce por debajo de  $\kappa_{se}$  para  $r$  suficientemente grandes parece ser consistente con el argumento de que los contraiones condensados no participan en el apantallamiento de largo rango en la electrostática efectiva; sin embargo, esto ocurre para  $r > d_{fn} \equiv \rho_M^{-1/3}$ , por lo cual este desplazamiento de largo rango no tiene un rol importante en la determinación de las correlaciones entre los microgeles vecinos. Más aún, tampoco hay una conexión clara entre el grado de vinculación contraión-macroión y el valor correspondiente de  $\eta^{(R)}(r)$  para  $r \gg d_{fn}$ , ya que generalmente se anticipa que este valor decrezca conforme la concentración de contraiones libres es reducida [11], no obstante, los resultados presentados en esta figura parecen contradecir este punto de vista.

Como se define en (3.6), la otra componente de la interacción electrostática efectiva es la distribución de carga renormalizada  $z_M^{(R)}(r)$ , compuesta de sumar a la distribución de carga desnuda  $z_M(r)$  el aporte de las nubes de microiones rodeando cada microgel a través del término de carga vistiente  $\Delta z_M(r)$  [44, 45]. La figura 4.14 muestra las gráficas de  $\Delta z_M(r)$  obtenida para las mismas condiciones de la figura 4.12. En general, la contribución principal de estas distribuciones de carga se encuentra en la región  $r < R_M$ , donde exhiben valores positivos y se comportan de forma básicamente constante hasta  $r \approx S_M$ , para después mostrar un pico en la región más cercana al borde del microgel. Naturalmente, estas aportaciones positivas cancelan parte de la carga desnuda de cada microgel, por lo que el incremento de la amplitud de esta carga vistiente durante la transición de colapso es ciertamente la causa central detrás del descenso de

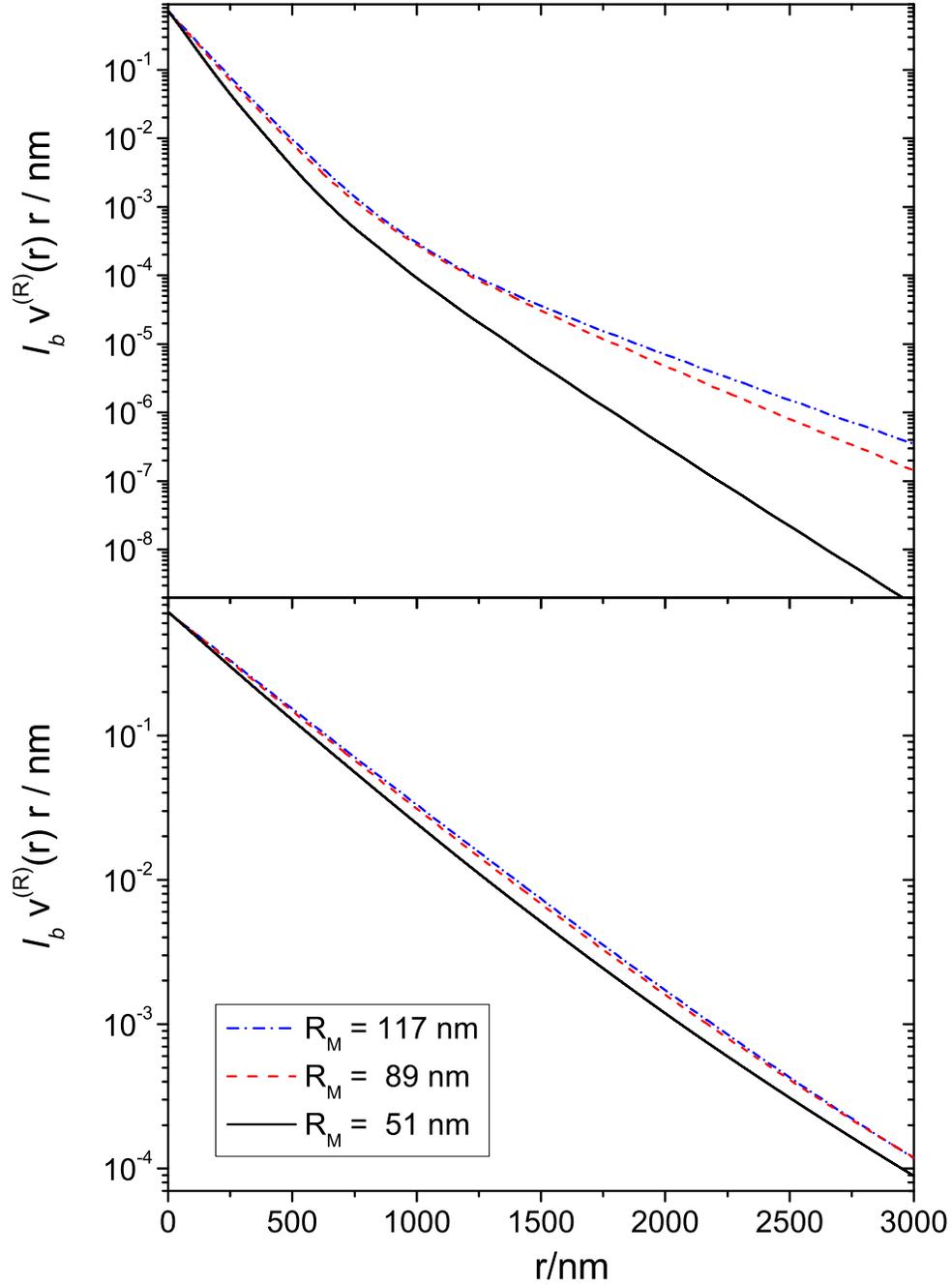


Figura 4.12: Función  $r v^{(R)}(r)$  para  $q_M = -700$ . El panel superior corresponde a  $\rho_M = 6.9 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 30 \times 10^{-7} \text{ M}$ , mientras que el panel inferior corresponde a  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 10^{-7} \text{ M}$ .

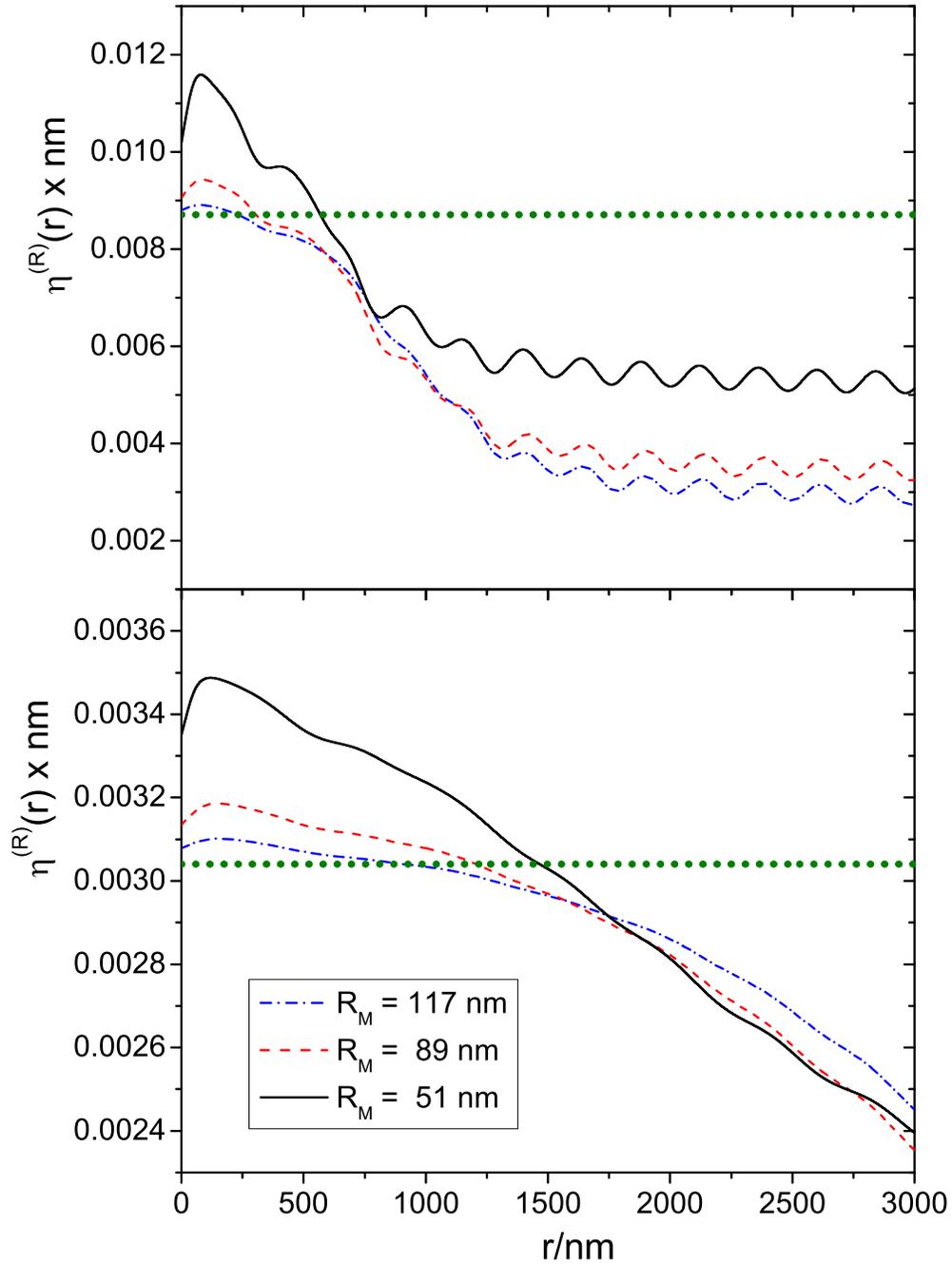


Figura 4.13: Derivada logarítmica de  $r v^{(R)}(r)$  para los mismos casos de la figura 4.12. Las líneas punteadas son los resultados correspondientes a la aproximación lineal, cuyos valores son cercanos a la  $\kappa_{se}$  respectivo.

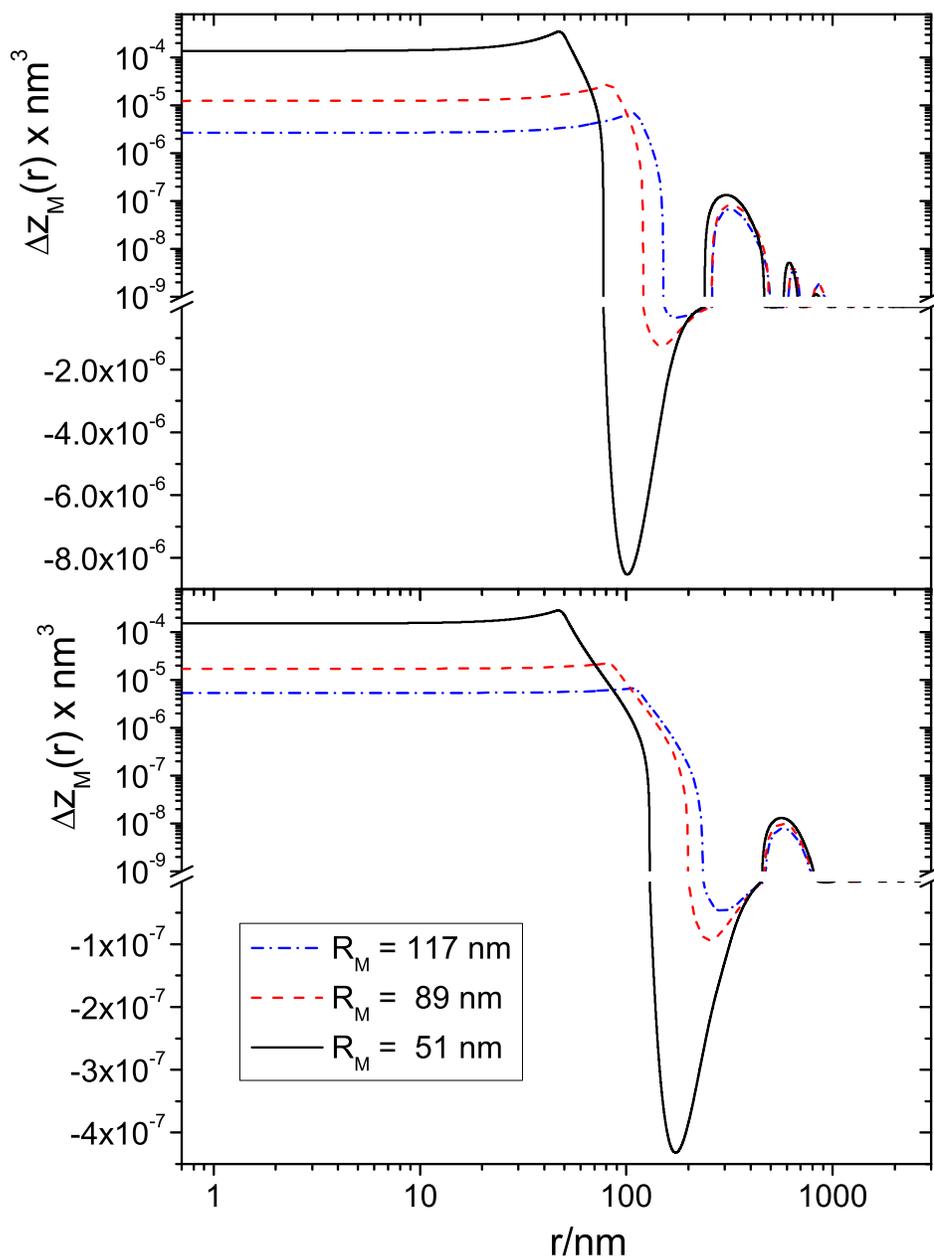


Figura 4.14: Distribuciones de carga vistiente  $\Delta z_M(r)$  correspondientes a los mismos casos graficados en la figura 4.12.

las correlaciones macroión-macroión. Aunque intuitivamente este mismo efecto puede ser explicado por la carga interna neta, esto es, la carga desnuda del microgel más la contribución de carga de todos los microiones dentro del microgel [10], el enfoque del DIT tiene la ventaja de proveer una cuantificación rigurosa de los mecanismos involucrados en la atenuación de las repulsiones efectivas entre los macroiones. Por último, las gráficas en la figura 4.14 también muestran la importancia relativa de las correlaciones entre un microgel dado y los cationes adheridos a los microgeles vecinos, manifestado por el comportamiento oscilatorio de  $\Delta z_M(r)$  en  $r > R_M$ ; si bien la amplitud de esta estructura es modesta, resulta ser suficiente para aportar a la desviación de  $\beta u_{MM}^{ee}(r)$  de la forma del potencial de Yukawa.

#### 4.4. Límites de la teoría de dos densidades

Para terminar la discusión sobre este formalismo, vale la pena poner en perspectiva qué tanto se extiende la región de soluciones con la teoría empleada aquí, así como también mencionar las limitantes que presenta. Para el caso diluido y desionizado, es decir, con los parámetros utilizados en la figura 4.7, la teoría de OZ complementada con la cerradura HNC estándar tiene solución hasta una carga de  $q_M \approx -225$  para el radio  $R_M = 51$  nm, mientras que las pruebas realizadas para este trabajo señalan que el formalismo de dos densidades se mantiene dando resultados aceptables hasta cargas de microgeles cercanas a  $q_M \approx -1000$ , y desde luego, las predicciones de ambas son bastante cercanas en la región donde las dos tienen solución. La teoría de dos densidades aún tiene solución numérica al pasar este umbral, sin embargo, después de este punto no fue posible encontrar un valor de  $U_o$  en el cual las funciones  $h_{\alpha\omega}(r)$  no presentaran características espurias. Por ejemplo, una de estas es la aparición de un máximo en las distribuciones radiales, precisamente en la distancia en la cual el potencial  $\beta u_{Mc}(r)$  es separado en parte asociativa y no asociativa, y ya que esta partición es arbitraria, entonces cualquier rasgo vinculado a esta distancia carece de relevancia física. El mismo fenómeno se observa al aumentar gradualmente la concentración  $\rho_M$ , por lo que esta falta de sentido físico debe corresponder al punto en el que las nubes de contraiones ligados empiezan a traslaparse, invalidando una de las principales premisas de este formalismo. En estas circunstancias, el problema aún puede tratarse con la ecuación WOZ (4.2), aunque requiere de cerraduras más complicadas que AHNC, o alternativamente tratarlo al nivel de teoría de tres densidades, donde se toma en cuenta la posibilidad de que un catión esté ligado a dos macroiones a la vez.

Por otro lado, también hay que tener en cuenta la complejidad de la teoría de dos densidades, que si bien en la versión usada aquí resulta manejable, puede extenderse rápidamente si se introducen más especies que deriven en otras interacciones fuertemente asociativas que tengan que separarse del mismo modo que  $\beta u_{Mc}(r)$ ; en tal caso, la minimización realizada en 4.1.1 requeriría un método de optimización más robusto al depender de más variables del tipo  $U_o$ .

# Capítulo 5

## OZ Jellium Extendido

En este capítulo se retoman las ideas de Beresford-Smith *et al* [36], posteriormente mejoradas en una versión auto-consistente por Anta [39], sobre el planteamiento de una teoría efectiva en términos de la ecuación de OZ simplificada mediante una aproximación tipo jellium. A diferencia del planteamiento habitual en términos de la ecuación de Poisson-Boltzmann (PB) [59, 60, 61, 62, 63, 64], que trata la electrostática de iones puntuales en presencia de un macroión en un nivel de campo medio, el uso de ecuaciones integrales permite introducir potenciales de corto alcance y un cierto grado de no linealidad en las correlaciones entre los microiones. En concreto, aquí se integra la metodología DIT al esquema construido por Anta, ayudando a discernir y remover la atracción espuria del potencial efectivo que obstaculiza la solución numérica de su esquema cuando la carga de los macroiones aumenta. La primera sección contiene una descripción detallada de las aproximaciones realizadas, así como la prescripción misma. En la segunda sección se muestra que aunque esta prescripción proporciona una visión incompleta de la estructura en la escala microscópica, aún suministra una descripción adecuada de las observaciones experimentales que se mostraron en el capítulo anterior. Por último, la tercera sección ejemplifica la facilidad con que este esquema puede manejar varias especies microiónicas al analizar las consecuencias de añadir una sal multivalente a la suspensión de microgeles estudiada inicialmente.

### 5.1. Planteamiento del método

El punto de partida de este esquema es la ecuación de OZ (3.1), separando el subconjunto encargado de las correlaciones microión-microión

$$\tilde{h}_{\alpha\mu}(k) = \tilde{c}_{\alpha\mu}(k) + \sum_{\gamma \in \{N_m\}} \tilde{c}_{\alpha\gamma}(k) \rho_\gamma \tilde{h}_{\gamma\mu}(k) + \tilde{c}_{\alpha M}(k) \rho_M \tilde{h}_{M\mu}(k) \quad (5.1)$$

para  $\alpha, \mu \in \{N_m\}$ , y el subconjunto asociado a las correlaciones macroión-microión

$$\tilde{h}_{\alpha M}(k) = \tilde{c}_{\alpha M}(k) + \sum_{\gamma \in \{N_m\}} \tilde{c}_{\alpha\gamma}(k) \rho_\gamma \tilde{h}_{\gamma M}(k) + \tilde{c}_{\alpha M}(k) \rho_M \tilde{h}_{MM}(k), \quad (5.2)$$

para  $\alpha \in \{N_m\}$ . Respecto a las correlaciones macroión-macroión, estas son consideradas a través del modelo de una componente (3.3) con la cerradura respectiva (3.4). Las correlaciones entre microiones sienten la distribución de los macroiones a través del último término en la relación (5.1), y precisamente, esta es la contribución responsable de que aparezcan las intensas correlaciones entre los contraiones mostradas en la figura 4.3, que a su vez frustran la solución de este conjunto de ecuaciones [47, 48, 49]. Sin embargo, estas fuertes correlaciones se encuentran contenidas dentro de las componentes de corto alcance  $c_{\alpha\mu}^s(r)$ , y consecuentemente su papel en la determinación de las distribuciones macroión-microión en la ecuación (5.2) es escaso en comparación con aquel de la cola electrostática correspondiente  $\beta u_{\alpha\mu}^{el}(r)$ . Por el contrario, el último término en la relación (5.2) indica que existe un marcado entrelazamiento entre la estructura mesoscópica y las distribuciones macroión-microión, específicamente en el decaimiento oscilatorio de ambas. Por lo tanto, ya que la solución simultánea de estos conjuntos de ecuaciones puede ser inalcanzable, aquí se introducen aproximaciones adecuadas para separarlos, permitiendo la solución de cada conjunto de forma separada mientras que sus efectos mutuos son considerados a través de densidades de microiones efectivas e interacciones de macroiones efectivas.

Para dar una prescripción concisa, de aquí en adelante se tomará la aproximación HNC para todas las correlaciones, pero se debe tener en mente que el procedimiento permite elegir cualquier otra suposición, e incluso una mezcla de cerraduras puede ser considerada para las diferentes funciones puente; por ejemplo, si se busca una mayor consistencia termodinámica, entonces pueden implementarse las cerraduras de Rogers-Young [65] o Zerah-Hansen [66] en el modelo de una componente mientras se mantiene HNC en el resto de las correlaciones. La aproximación principal para simplificar el problema está basada en las ideas de jellium de Beresford-Smith *et al* [36]. Puesto que una porción considerable de los microiones se encuentra relativamente lejos de los macroiones, la distribución de estos últimos no debería impactar determinantemente en las correlaciones microión-microión. Es entonces posible asumir que los iones pequeños que

se encuentran vagando libremente solo perciben a los grandes como un medio uniforme de carga esparcida por todo el espacio, y consecuentemente la aproximación jellium  $h_{M\mu}(r) = 0$  para  $\mu \in \{N_m\}$  puede ser impuesta en (5.1). Aunque esta suposición no da necesariamente un retrato fiel del sistema, hace posible el desacoplamiento de las correlaciones microiónicas en (5.1) de las correlaciones asociadas a los macroiones, suministrando a su vez las características básicas de la situación real. Así, la solución del conjunto (5.1) arroja correlaciones simples que tienen la virtud de no comprometer la solución del conjunto restante de ecuaciones (5.2).

Una vez que se tiene una primera estimación de las correlaciones entre los microiones móviles, se puede proceder a determinar la distribución de estos iones alrededor de cada macroión resolviendo las ecuaciones (5.2). No obstante, para que este conjunto de ecuaciones sea soluble, se requiere de un conocimiento previo de las correlaciones entre los macroiones. Para esto se puede utilizar, en primera instancia, las correlaciones obtenidas del modelo de una componente (3.3) acompañado del potencial efectivo en el régimen lineal; esto es, usando las ecuaciones (3.11) y (3.12) con  $q_M^{eff} = q_M$ ,  $E^{(R)} = 1$ , y  $\eta = \kappa_{se}$ . Aunque esto claramente devuelve una estimación cruda de la estructura macroiónica, los perfiles de densidad macroión-microión adquiridos proveen un buen punto de partida para cálculos subsecuentes. Con estas estimaciones iniciales de las correlaciones microión-microión y macroión-microión, ahora se procede a aplicar el formalismo de DIT (sección 3.2) para obtener una corrección directa en la parte electrostática del potencial efectivo, que posteriormente puede ser usada para reevaluar el modelo de una componente, obteniendo una mejora en las correlaciones macroión-macroión.

Esta primera evaluación podría dar ya una descripción apropiada de la estructura mesoscópica, pero aún tiene algunos aspectos que pueden mejorarse para alcanzar una estimación superior. En primer lugar, hasta este punto el apantallamiento sigue tomando en cuenta a todos los microiones, en lugar de considerar solo aquellos que permanecen vagando libremente. Por lo tanto, este efecto de condensación implícito en (3.12) es emulado resolviendo nuevamente las correlaciones microión-microión de la ecuación (5.1) con las densidades de microión efectivas empleadas usualmente en los esquemas de Poisson-Boltzmann [61, 62, 63, 64]:

$$\rho_\alpha^{eff} = \rho_\alpha \exp(-q_\alpha \phi) \quad (5.3)$$

para  $\alpha \in \{N_m\}$ , donde el potencial de Donnan  $\phi$  es determinado a partir de la relación

$$q_M^{eff} \rho_M + \sum_{\alpha \in \{N_m\}} q_\alpha \rho_\alpha^{eff} = 0, \quad (5.4)$$

la cual replantea la condición de electroneutralidad global en términos de la carga efectiva calculada. En segundo lugar, ya que los perfiles macroión-microión actuales fueron calculados de (5.2) empleando la estructura mesoscópica obtenida bajo un régimen lineal, estos no incluyen todavía los efectos no lineales incorporados en los parámetros renormalizados de la ecuación (3.11). Asimismo, en este momento se tiene una falta de congruencia entre la correlación macroión-macroión empleada inicialmente y aquella obtenida con este potencial de pares efectivo. Entonces, para tomar en cuenta estos efectos, el conjunto (5.2) debe resolverse nuevamente, pero ahora usando la estimación más reciente de  $h_{MM}(r)$  como punto de partida, así como sustituyendo  $\rho_\alpha \rightarrow \rho_\alpha^{eff}$ , y además usando las correlaciones microión-microión correspondientes a estas densidades efectivas. Por supuesto, las funciones de distribución resultantes pueden ser de nuevo retroalimentadas en el formalismo DIT para alcanzar una mejor estimación de  $q_M^{eff}$ ,  $\eta$ , y  $E^{(R)}$ , y de hecho, la iteración recurrente de este proceso converge a valores límites estables de estos parámetros. Al final, las correlaciones macroión-macroión aparecen sin ambigüedad en todo el esquema, dando así una caracterización auto-consistente de  $h_{MM}(r)$ .

### 5.1.1. Algoritmo del OZ jellium extendido

Empezando con  $q_M^{eff} = q_M$ ,  $\eta = \kappa_{se}$ , y  $E^{(R)} = 1$  (aunque  $q_M^{eff} = 0$ , por ejemplo, también funciona), y reformulando las ecuaciones (5.1) y (5.2) como

$$\tilde{h}_{\alpha\mu}(k) = \tilde{c}_{\alpha\mu}(k) + \sum_{\gamma \in \{N_m\}} \tilde{c}_{\alpha\gamma}(k) \rho_\gamma^{eff} \tilde{h}_{\gamma\mu}(k) \quad (5.5)$$

y

$$\tilde{h}_{\alpha M}(k) = \left[ 1 + \rho_M \tilde{h}_{MM}(k) \right] \tilde{c}_{\alpha M}(k) + \sum_{\gamma \in \{N_m\}} \tilde{c}_{\alpha\gamma}(k) \rho_\gamma^{eff} \tilde{h}_{\gamma M}(k), \quad (5.6)$$

respectivamente, los pasos de este enfoque iterativo pueden ser resumidos de la siguiente manera:

1. Calcular  $\rho_\alpha^{eff}$  para  $\alpha \in \{N_m\}$  usando el valor actual de  $q_M^{eff}$  por medio de las ecuaciones (5.3) y (5.4).

2. Obtener las correlaciones macroión-macroión  $\tilde{h}_{MM}(k)$  mediante el modelo de una componente (3.3) usando el potencial efectivo actual (3.11).
3. Extraer las correlaciones microión-microión  $\tilde{c}_{\alpha\mu}^s(k)$  para  $\alpha, \mu \in \{N_m\}$  de (5.5).
4. Usar las funciones de correlación adquiridas en los pasos 2 y 3 para obtener las funciones macroión-microión  $\tilde{c}_{\alpha M}^s(k)$  para  $\alpha \in \{N_m\}$  de (5.6).
5. Calcular las componentes del potencial efectivo en el espacio de Fourier que aparecen en la ecuación (3.6),  $\tilde{v}^{(R)}(k)$  y  $\tilde{z}_M^{(R)}(k)$ , mediante la introducción de las correlaciones de los pasos 3 y 4 dentro del formalismo del DIT.
6. Obtener el nuevo apantallamiento  $\eta$ , la nueva permitividad efectiva  $E^{(R)}$ , y la nueva carga efectiva  $q_M^{eff}$  mediante las funciones renormalizadas del paso 5. Este procedimiento se describe más a fondo en la subsección 5.1.2.
7. Verificar si la carga efectiva utilizada en el paso 1 y la que resulta del paso 6 concuerdan. Si no, regresar al paso 1 y repetir el procedimiento con los nuevos valores obtenidos en el paso 6.

Por supuesto, las ecuaciones (5.5) y (5.6) deben ser complementadas con las cerraduras apropiadas obtenidas de (3.2). En el caso de  $c_{\alpha M}(r)$ , la distribución desnuda  $z_M(r)$  (relacionada a la carga desnuda  $q_M$ ) debe ser utilizada en todo momento en la  $\beta u_{\alpha M}^{el}(r)$  correspondiente, así como para la  $z_M^{(R)}(r)$  empleada en el paso 5. Como se mencionó anteriormente, en este trabajo se implementó la cerradura HNC en todas las correlaciones, incluso para  $c_{MM}^{eff}(r)$  en la ecuación (3.3), pero aproximaciones alternativas pueden ser más adecuadas en otras situaciones [39].

Aunque el procedimiento que se acaba de describir tiene muchas similitudes con otros enfoques auto-consistentes [39, 63, 64], el propuesto aquí tiene varias ventajas. Por ejemplo, al utilizar el formalismo DIT se puede ignorar la parte de corto alcance del potencial efectivo  $\beta u_{MM}^{se}(r)$ , que debido a las distintas aproximaciones hechas a lo largo de toda la prescripción, eventualmente se vuelve más atractiva que la repulsión electrostática e imposibilita la convergencia del método de Anta [39]. Aunado a esto está el hecho de que se usa una definición bien establecida del apantallamiento de la interacción en términos de las correlaciones; incluso si esto no es definitivamente relevante cuando se aplica a sales monovalentes, donde las aproximaciones de campo medio funcionan bien, abre la oportunidad de atacar problemas con sales multivalentes. También, permite manejar directamente las interacciones estéricas entre los pequeños

iones, lo cual podría tener un papel significativo cuando los microiones son grandes [67]. Además, la generalidad del formalismo de DIT respecto a múltiples especies de macroiones hace sencilla la extensión de este jellium a casos con mezclas coloidales.

Por último, vale la pena señalar una diferencia conceptual entre este jellium y las versiones previas. En el jellium tradicional el fondo uniforme compuesto por los macroiones es observado por el macroión de referencia [36, 39, 63], mientras que aquí es sentido más bien por los microiones vagantes. Entonces, el primero de estos permite calcular la carga renormalizada sin tomar en cuenta la presencia de los otros macroiones, aunque esto introduce una contradicción entre las funciones  $h_{MM}(r)$  que aparecen en las (5.2) y (3.3). Sin embargo, este desacuerdo puede corregirse con el esquema iterativo implementado en la versión auto consistente [63]. Por otra parte, el uso del fondo uniforme empleado aquí causa un desacuerdo entre las funciones  $h_{M\alpha}(r)$  implicadas en (5.1) y (5.2). Aunque este desacuerdo no puede ser fácilmente reparado, esta aproximación ayuda a evaluar el apantallamiento y la renormalización producidos por los microiones de una forma no-lineal. Así, ambas son aplicaciones de la idea básica de un medio uniforme, aunque empleadas para diferentes propósitos y causando diferentes niveles de inconsistencia interna en la teoría.

### 5.1.2. Carga renormalizada en sistemas altamente cargados.

Como ya se observó en los resultados del capítulo pasado, uno de los efectos principales de tener una concentración finita de macroiones es el desarrollo de una estructura perceptible a distancias intermedias en los perfiles macroión-microión, alrededor de la distancia promedio entre macroiones  $d_{fn} \equiv \rho_M^{-1/3}$ . En particular, los potenciales efectivos calculados con la teoría de dos densidades en la figura 4.11 dan muestra de que esta estructura de largo alcance puede llegar a interferir en la transformada de  $\beta\tilde{u}_{MM}^{ee}(k)$  y evitar que adquiera la forma de Yukawa (3.11). No obstante, trabajos previos con el modelo primitivo [57, 58] sugieren que incluso en estas instancias existe una ventana pequeña antes de  $d_{fn}$  donde la interacción efectiva sí puede ser aproximada con la ecuación (3.11), y de hecho, al introducir este ajuste al modelo de una componente se obtienen correlaciones que están en buen acuerdo con aquellas del modelo primitivo inicial. Por lo tanto, es necesario un criterio para rastrear la región en la que este ajuste debe efectuarse. Con este propósito, se define la función

$$\theta_M(r) \equiv \frac{1}{2\pi^2 v^{(R)}(r)} \int_0^\infty dk k^2 j_0(kr) \tilde{v}^{(R)}(k) \tilde{z}_M^{(R)}(k), \quad (5.7)$$

por lo que si  $\tilde{v}^{(R)}(k)$  tiene un polo dominante puramente imaginario  $i\eta$ , se tendrá una región donde  $\theta_M(r)$  tenderá a la constante  $\tilde{z}_M^{(R)}(i\eta)$ . Así, la receta para determinar la región tipo Yukawa consiste en encontrar el punto que minimiza las variaciones de  $\theta_M(r)$ ; esto es, operacionalmente, se necesita encontrar  $r_0$  tal que

$$\left. \frac{\partial^2 \theta_M(r)}{\partial r^2} \right|_{r=r_0} = 0, \quad (5.8)$$

y entonces la carga renormalizada adoptada para el potencial efectivo (3.11) queda dada por  $A_M = \theta_M(r_0)$ , mientras que el apantallamiento  $\eta$  respectivo y el residuo  $E^{(R)}$  son fácilmente calculados de  $v^{(R)}(r)$  y sus derivadas, ambas evaluadas en  $r = r_0$ .

## 5.2. Sales monovalentes

En esta sección se presentan las correlaciones determinadas con el esquema jellium en el caso donde el sistema solo contiene sal monovalente. Para empezar, en las figuras 5.1 y 5.2 se comparan las predicciones del factor de estructura contra los resultados experimentales extraídos de Aguirre-Manzo *et al* [11], mismos que se examinaron en el capítulo pasado con la teoría de dos densidades (TDT por sus siglas en inglés), por lo que aquí se usa la carga determinada anteriormente:  $q_M = -700$ . La figura 5.1 corresponde a las concentraciones  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 10^{-7} \text{ M}$ , mientras que en la figura 5.2 se tiene  $\rho_M = 6.9 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y dos concentraciones de sal:  $\theta_s = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$  (primer y segundo panel) y  $\theta_s = 13 \times 10^{-6} \text{ M}$  (tercer y cuarto panel). La teoría muestra un evidente acuerdo con las principales propiedades experimentales, mostrando la misma atenuación de la mesoestructura conforme la transición de colapso ocurre, e incluso ajustando cercanamente las alturas y posiciones de los picos correspondientes; en particular se puede distinguir que ya que los efectos no lineales entre los microiones se intensifican cuando la salinidad disminuye, el haber despreciado estos efectos se corresponde con predicciones un poco menos precisas en la figura 5.1, mientras que la comparación cuantitativa es más acertada en los casos concentrados presentados en la figura 5.2. Este acuerdo ha sido corroborado para todos los valores de parámetros considerados en [11], por lo que puede decirse que el enfoque introducido aquí brinda un buen retrato de dichas mediciones.

Desde el punto de vista microscópico, también es sobresaliente que este marco de trabajo da una representación realista de los perfiles iónicos rodeando cada microgel. Por ejemplo, la figura 5.3 presenta las gráficas de los perfiles de densidad  $\rho_{M\alpha}(r) =$

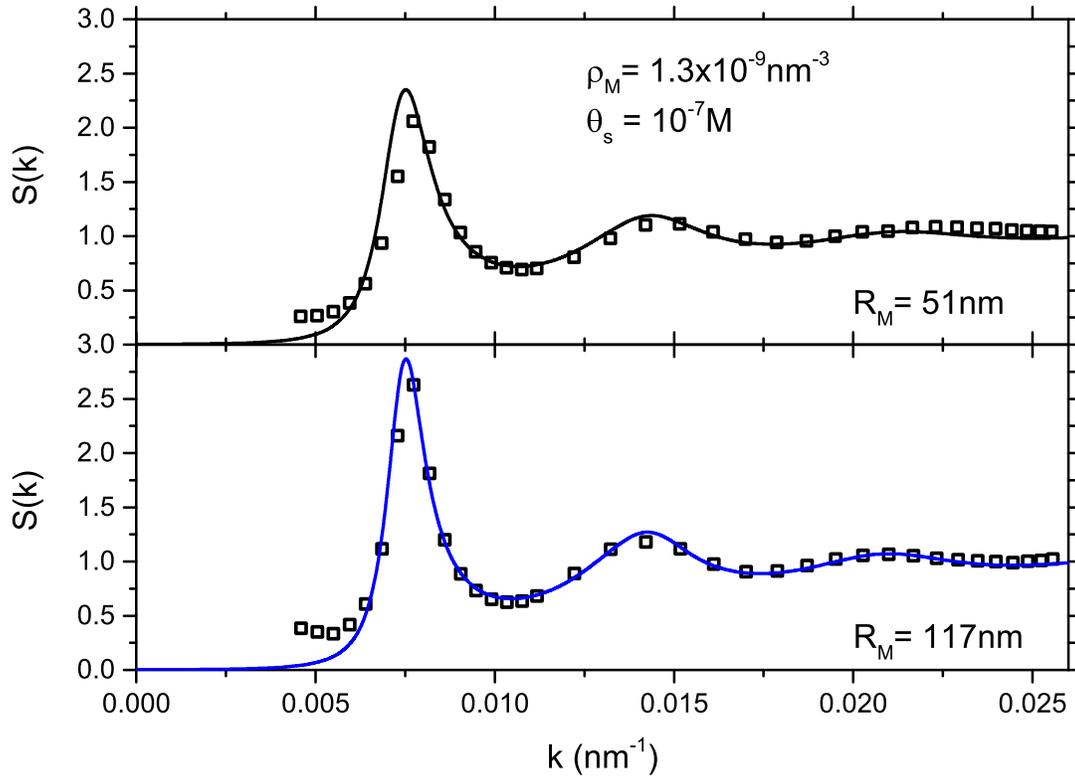


Figura 5.1: Factores de estructura para  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y  $\theta_s = 10^{-7} \text{ M}$  de sal monovalente, correspondiendo así al caso desionizado. El negro representa un radio de microgel de  $R_M = 51 \text{ nm}$  y el azul es para  $R_M = 117 \text{ nm}$ . Los cuadrados son los resultados experimentales de la referencia [11], mientras que las líneas sólidas corresponden a la prescripción de jellium con  $q_M = -700$ .

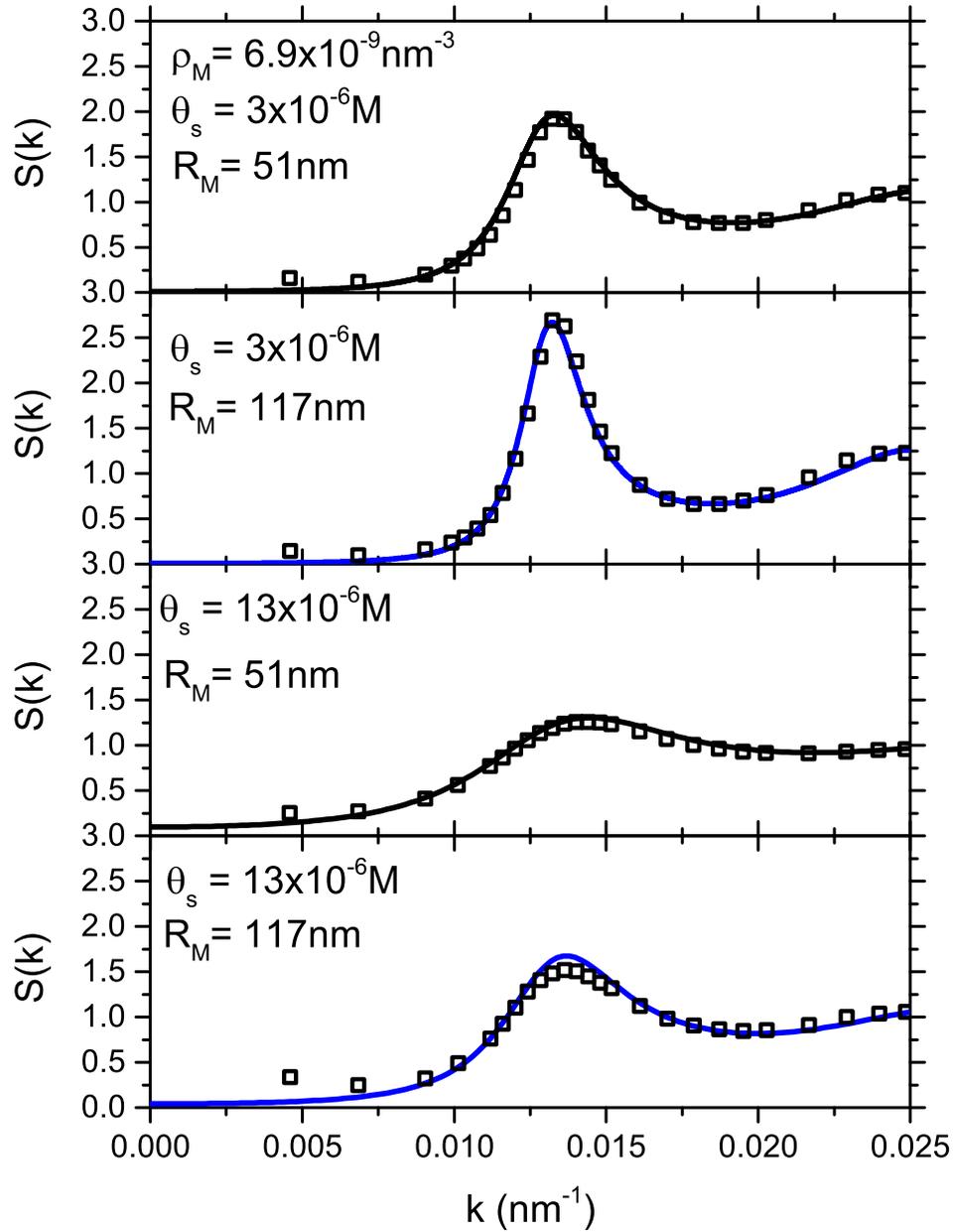


Figura 5.2: Factores de estructura para  $\rho_M = 6.9 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  y dos concentraciones diferentes de sal monovalente. El negro representa un radio de microgel de  $R_M = 51 \text{ nm}$  y el azul es para  $R_M = 117 \text{ nm}$ . Los cuadrados son los resultados experimentales de la referencia [11], mientras que las líneas sólidas corresponden a la prescripción de jellium con  $q_M = -700$ .

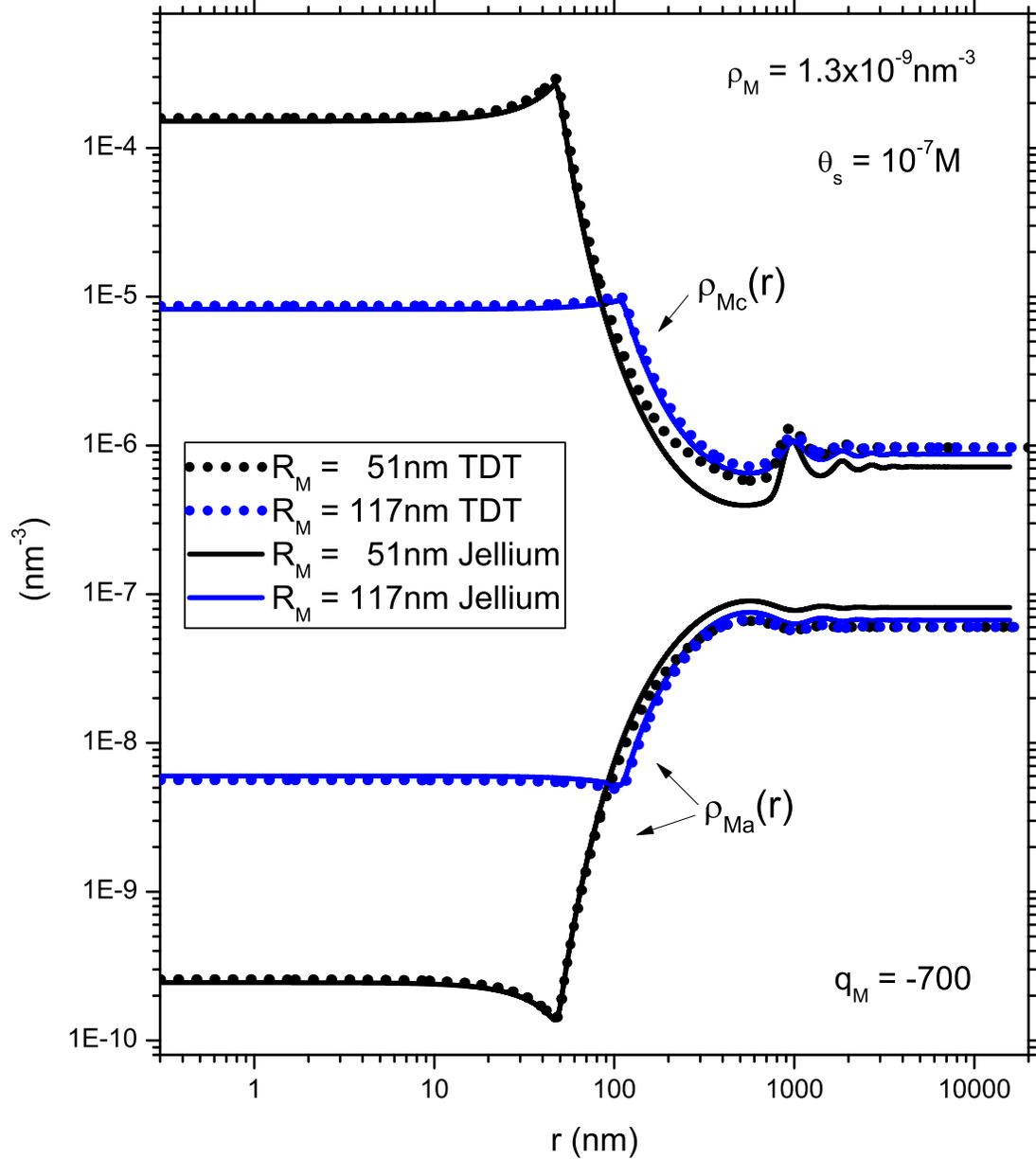


Figura 5.3: Perfiles de densidad microgel-microión para  $q_M = -700$ ,  $\rho_M = 1.3 \times 10^{-9} \text{nm}^{-3}$ , y  $\theta_s = 10^{-7} \text{M}$  de sal monovalente, correspondiendo así un caso desionizado. Las líneas gruesas punteadas son las obtenidas al nivel del modelo primitivo utilizando la teoría de dos densidades del capítulo pasado, mientras que las líneas sólidas corresponden a la prescripción de jellium.

$\rho_\alpha^{eff} [1 + h_{\alpha M}(r)]$  para  $\alpha = c, a$  correspondiendo a los mismos valores de parámetros que la figura 5.1. Para tener un punto de comparación, estos resultados se muestran a la par de los obtenidos con la TDT en el capítulo anterior. Los perfiles muestran el atrapamiento (expulsión) típico de contraiones (coiones) para  $r \leq R_M$ , exhibiendo también las capas de estructura para  $r \geq R_M$ , siendo esta última una característica de sistemas con concentración finita que otras teorías efectivas más simples no logran capturar [59, 60, 61, 62, 63, 64, 11, 36, 39]. Las posiciones de estas capas coinciden con las predichas por la TDT, y de hecho la correspondencia numérica parece ser bastante buena hasta  $r \approx 2R_M$ , para después irse perdiendo gradualmente ya que por construcción se tiene que los perfiles del jellium decaen al valor  $\rho_{M\alpha}(\infty) \rightarrow \rho_\alpha^{eff}$ , y en cambio la TDT tiene el valor asintótico  $\rho_{M\alpha}(\infty) \rightarrow \rho_\alpha$ . Así, mientras el jellium requiere mucho menos cálculo computacional, el comportamiento cualitativo de las funciones  $S(k)$  y  $\rho_{M\alpha}(r)$  predichas por ambas teorías se encuentra en concordancia, incluso aunque el enfoque de este capítulo no incorpora completamente las correlaciones contraión-contraión que si se encuentran incluidas en la TDT. Por supuesto, la naturaleza misma de esta subestimación hace que las correlaciones microión-microión de este jellium no den la imagen veraz que se obtuvo con la TDT, por lo que una comparación de estas funciones no tiene mucho sentido en este caso.

Un elemento destacable de esta prescripción es el alcance de su región de parámetros con solución numérica, sobrepasando sin problemas el umbral de cargas al cual la TDT está limitada (comentado en la sección 4.4), inclusive hasta el momento no se ha encontrado un tope superior en este valor para las concentraciones trabajadas aquí. Este alcance aumentado es la ventaja de haber despreciado la atracción en el potencial de pares efectivo que aparece cuando se usa la metodología propuesta por Anta [39], y ya que los resultados provenientes de esta omisión arrojan correlaciones que concuerdan con una teoría más rigurosa y con los datos experimentales, se puede concluir entonces que dicha atracción es ciertamente falsa.

### 5.3. Sales multivalentes

Después de certificar la efectividad de la prescripción del jellium introducida en este capítulo, cuando menos para suspensiones de microgeles con sal monovalente, ahora es el turno de ilustrar la capacidad de este esquema para tratar múltiples especies de microiones más allá del nivel de campo medio, procediendo entonces a analizar el impacto de añadir sales con contraiones multivalentes. Para este fin, se considera una suspensión

conteniendo  $\rho_M = 6.9 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3}$  de microgeles con un tamaño de  $R_M = 51 \text{ nm}$  y una carga  $q_M = -700$ . Al inicio, se asume un sistema de referencia con  $\theta_s = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$  de sal monovalente añadida, valor que corresponde a la saturación iónica proporcionada por la atmósfera cuando una suspensión desionizada es expuesta a ella. Seguidamente, tres escenarios son considerados en las figuras 5.4 y 5.5, cada uno correspondiendo a añadir cantidades extras de diferentes tipos de sales: con cationes monovalentes (línea sólida), cationes divalentes (línea discontinua), y cationes trivalentes (línea punteada).

La figura 5.4 muestra los cambios en la carga efectiva del macroión (panel superior) y en la longitud de apantallamiento (panel inferior) conforme la fuerza iónica (representada por la constante de Debye  $\kappa_{se}$ ) es variada. Además,  $E^{(R)} \approx 1$  para todas las condiciones consideradas aquí. En todos los casos  $|q_M^{eff}|$  comienza con un descenso provocado por el aumento de contraiones disponibles para ser atrapados por los macroiones, hasta alcanzar un mínimo y retornar de forma ascendente debido a la eventual re-disolución de los cationes condensados causada por el apantallamiento general de la electrostática al agregar sal. Para el caso monovalente el mínimo de  $|q_M^{eff}|$ , localizado en  $\kappa_{se} \approx 0.012 \text{ nm}^{-1}$ , es en realidad apenas perceptible, con un valor de alrededor del 98 % respecto del punto de referencia, mientras que el repunte subsecuente rebasa rápidamente el valor de referencia en su camino hacia el valor asintótico  $|q_M|$ . Por otra parte, un declive más destacado es claramente contemplado en el caso divalente, y aún mayor para el trivalente, naturalmente inducido por el acoplamiento más intenso de sus contraiones a los microgeles. Para el caso divalente el valor más profundo en  $|q_M^{eff}|$ , de alrededor de 65 % respecto del punto de referencia, queda localizado en  $\kappa_{se} \approx 0.023 \text{ nm}^{-1}$ , mientras que el mínimo del caso trivalente, de alrededor de 45 %, ocurre cerca de  $\kappa_{se} \approx 0.026 \text{ nm}^{-1}$ . Además, se observa que la tasa de crecimiento de  $|q_M^{eff}|$  más allá de estos valores mínimos es menos pronunciada que en el caso monovalente, con ambos casos multivalentes retornando lentamente en su camino hacia el límite lineal  $|q_M|$ .

En lo que respecta al apantallamiento efectivo, la re-disolución de los contraiones condensados lleva claramente al valor asintótico  $\eta/\kappa_{se} \rightarrow 1$  a medida que la fuerza iónica aumenta, independientemente del tipo de sal añadida. El comportamiento inicial, por otra parte, es definitivamente diferente. En el caso monovalente la dependencia de  $\eta/\kappa_{se}$  en  $\kappa_{se}$  es completamente monotónica, con una pendiente inicial positiva, y con el límite asintótico alcanzado bastante rápido. En contraste, la pendiente inicial del caso divalente es prácticamente nula, mientras que en el caso trivalente es definitivamente negativa. En esta última situación la razón  $\eta/\kappa_{se}$  alcanza un mínimo en  $\kappa_{se} \approx 0.014 \text{ nm}^{-1}$  antes de empezar su ascenso, cuyo comportamiento puede ser interpretado como una

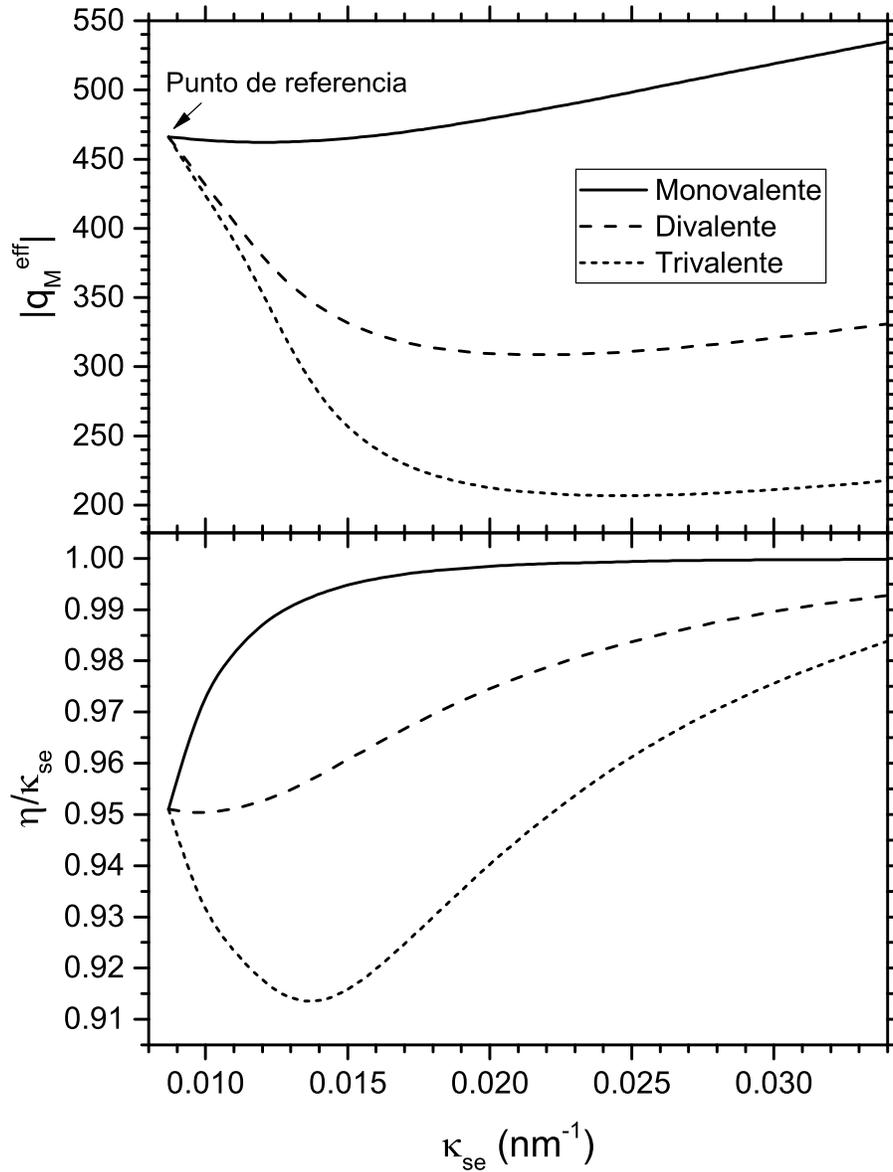


Figura 5.4: Carga efectiva (panel superior) y apantallamiento (panel inferior) conforme la constante de Debye del electrolito de soporte es modificada por la adición de sal monovalente, divalente o trivalente. El punto de referencia denota un sistema caracterizado por  $R_M = 51$  nm,  $\rho_M = 6.9 \times 10^{-9}$  nm $^{-3}$ ,  $q_M = -700$ , y  $\theta_s = 3 \times 10^{-6}$  M de sal monovalente, que corresponde a la concentración alcanzada cuando una dispersión desionizada y sellada es destapada y expuesta a las condiciones ambientales.

señal del intenso atrapamiento de los cationes trivalentes que imposibilita la liberación inmediata de estos cuando más sal es añadida.

La influencia de la valencia de los contraiones sobre la estructura colectiva de los microgeles es revisada en la figura 5.5, donde el máximo valor de  $S(k)$ , denotado por  $S_{max}$ , es graficado contra el parámetro  $\kappa_{se}$  para las mismas condiciones de la figura 5.4 (como se ilustra en la figura 5.2, la posición de este máximo es básicamente invariante). En todos los casos la mesoestructura es continuamente debilitada cuando la fuerza iónica del electrolito de soporte crece, llevando casi a la desaparición completa ( $S_{max} \approx 1$ ) en las mayores concentraciones de sal consideradas aquí. Por lo tanto, los efectos de condensación provenientes de la unión intensificada microgel-contraión ilustrados en la figura 5.4 son reflejados aquí por el decaimiento acelerado observado en los casos multivalentes. La diferencia entre los tres casos se destacan en el recuadro que aparece en la misma figura, el cual despliega la dependencia de la razón  $P_m \equiv [S_{max}(m) - S_{max}(x)]/S_{max}(m)$  respecto de  $\kappa_{se}$  para  $x = d, t$ , donde  $m$  representa monovalente,  $d$  divalente (línea discontinua), y  $t$  para trivalente (línea punteada). Dos regiones distintivas se vuelven evidentes aquí. Al inicio, la adhesión más fuerte de los contraiones multivalentes hace que la estructura mesoscópica correspondiente se desvíe del caso monovalente, hasta que la diferencia relativa llega a un máximo de 5.5% en el caso divalente y 8% en el trivalente. Sin embargo, nuevamente, conforme el apantallamiento general de las interacciones electrostáticas borra las correlaciones entre los macroiones (ver figura 5.2), se vuelve más difícil observar diferencias significativas, incluso aunque estas puedan ser obvias en las cargas efectivas respectivas (ver figura 5.4).

Una breve inspección del comportamiento microscópico que acompaña los efectos observados en las figuras 5.4 y 5.5 se ejemplifica en la figura 5.6, donde se inspeccionan los perfiles microgel-catión monovalente y microgel-catión multivalente cuando la sal adicional es divalente o trivalente; esto se puede complementar con la ilustración en la figura 5.7 para una interpretación más intuitiva. Dos valores representativos de la fuerza iónica son considerados: el primer caso,  $\kappa_{se} = 0.0097\text{nm}^{-1}$  (líneas negras), se encuentra cerca del sistema de referencia, por lo cual tiene una cantidad relativamente pequeña de la sal adicional; mientras el segundo caso,  $\kappa_{se} = 0.0217\text{nm}^{-1}$  (líneas rojas), está cerca del fondo de la curva de carga efectiva trivalente en la figura 5.4. Las distribuciones correspondientes a la especie  $c$  (panel superior) muestran que cuando se añade la sal complementaria, los cationes monovalentes del sistema inicial compiten con los multivalentes por un lugar dentro del microgel, disminuyendo entonces  $\rho_{Mc}(r)$  indepen-

dientemente del valor de  $q_d$ . Sin embargo, las diferencias entre los casos divalente (línea sólida) y trivalente (línea punteada) manifiestan que esta valencia es en efecto relevante para el grado de expulsión de los cationes monovalentes, y que esta disimilaridad es de hecho amplificada a medida que más sal complementaria es agregada.

Por otra parte, ya que aquí se modula la fuerza iónica mediante la adición de la sal multivalente, la cantidad de cationes  $d$  absorbidos incrementa cuando  $\kappa_{se}$  se fortalece, como se representa en las distribuciones de la especie  $d$  en el panel inferior. También se puede observar cómo una mayor valencia enfatiza el agrupamiento dentro de la región cargada de los microgeles, como lo señala la agudeza de las cúspides cerca de  $r \sim R_M = 51\text{nm}$  y  $r \sim 600\text{nm}$ , así como el efecto recíproco para las regiones menos cargadas, visto por ejemplo en los valles alrededor de  $r \sim 200\text{nm}$ . Consecuentemente, la carga del microgel distribuida en forma de cascarón esférico puede motivar a que el número de cationes  $d$  atrapados sea mayor para el caso  $q_d = 2$  que en el  $q_d = 3$ , pues con la menor valencia tienen más libertad de explorar el amplio núcleo descargado del microgel. Sin embargo, en realidad el factor más determinante aquí es que el caso divalente tiene más cationes  $d$  disponibles para absorber, pues se requiere una mayor concentración  $\rho_d$  para que esta sal tenga el mismo valor de  $\kappa_{se}$  que una trivalente. Estos aspectos se corroboran al integrar los perfiles de la figura 5.6; por ejemplo, en el caso de  $\kappa_{se} = 0.0097\text{nm}^{-1}$ , se tiene que  $N_d \sim 28$  para  $q_d = 2$  mientras  $N_d \sim 18$  para  $q_d = 3$ , donde  $N_d \equiv 4\pi \int_0^{R_M} \rho_{Md}(r) r^2 dr$ .

En cuanto a la influencia de la transición de colapso, se verificó que las disparidades inducidas por la valencia de la sal es menos evidente en los estados hinchados que en los colapsados. Por otro lado, tratar de acentuar estas diferencias manipulando otros parámetros parece llevar a resultados inconclusos dentro del tipo de configuraciones experimentales consideradas hasta ahora [11, 10]; para valores reducidos de  $\rho_M$  o  $q_M$  los cambios subsecuentes en la mesoestructura pueden ser bastante modestos para notar algo. En cambio, valores más altos de estos parámetros incrementan la fracción de contraiones monovalentes en el estado de referencia, haciendo entonces necesario una mayor cantidad de sal extra para observar el impacto multivalente, lo cual al mismo tiempo apantalla las interacciones y deshace la estructura al punto en que las diferencias se vuelven vagas. Es así que este es un tema que requiere más investigación, por ejemplo, acerca de maneras de sintetizar microgeles que contengan exclusivamente contraiones multivalentes, o un posible método de añadir sal multivalente dentro de una cámara de gas inerte.

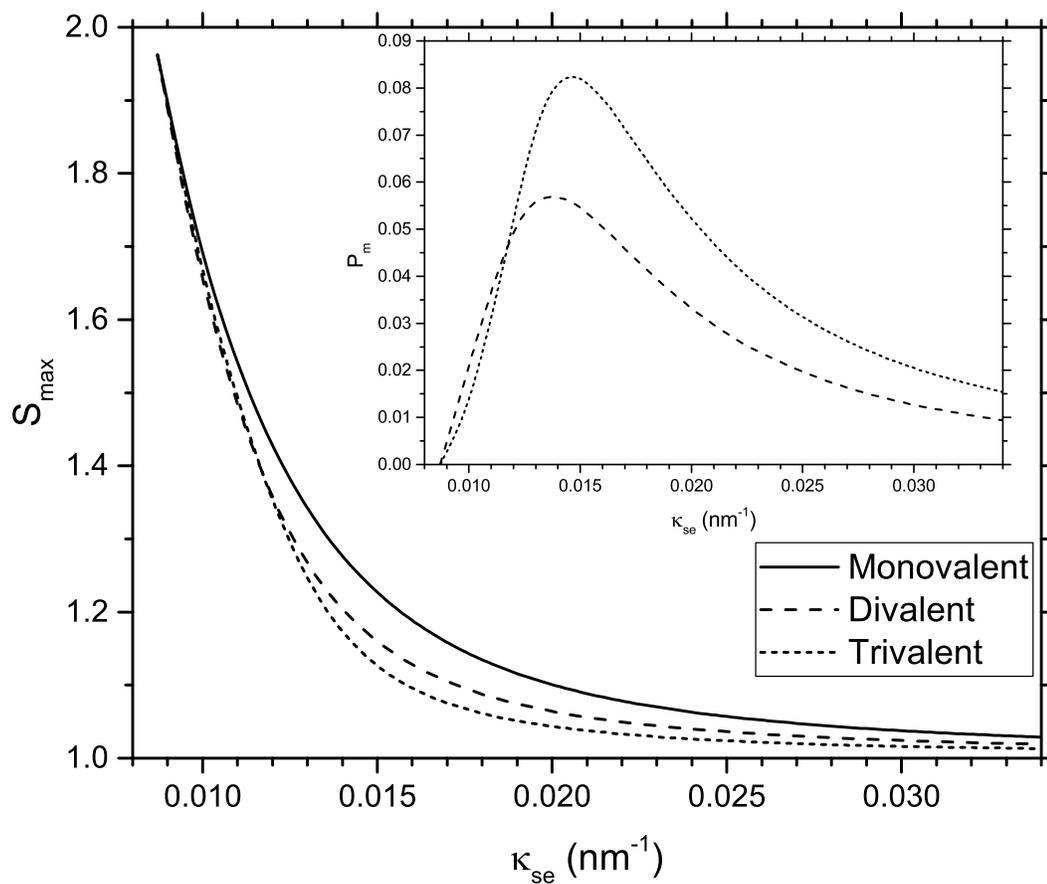


Figura 5.5: Maximo del factor de estructura para las condiciones de la figura 5.4. El recuadro ilustra la diferencia porcentual entre el caso monovalente y los multivalentes.

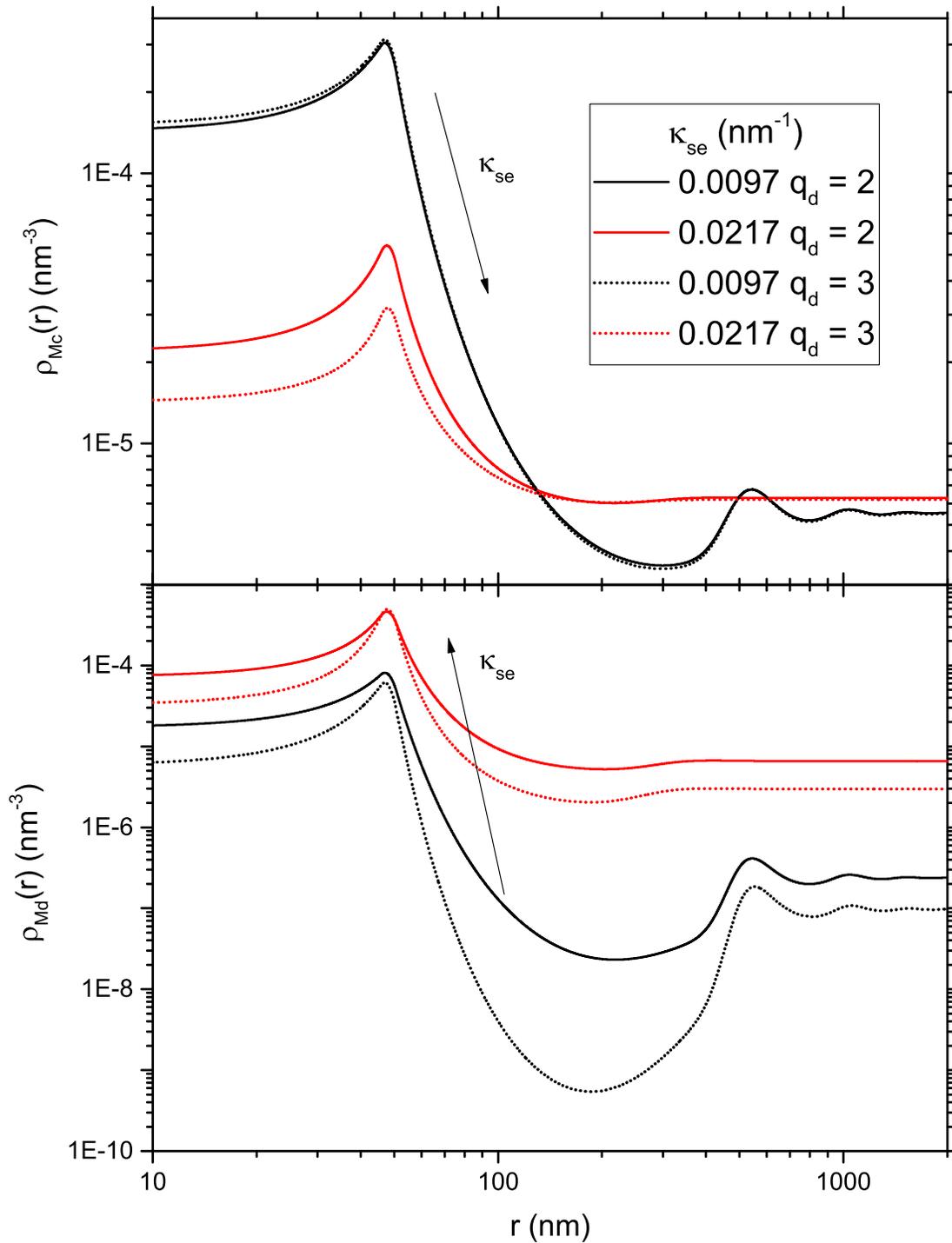


Figura 5.6: Perfiles de densidad microgel-contracción para las condiciones de la figura 5.4. El panel superior corresponde a los cationes  $c$  monovalentes y el panel inferior a los cationes  $d$ , que pueden ser divalentes (líneas sólidas) o trivalentes (líneas punteadas).

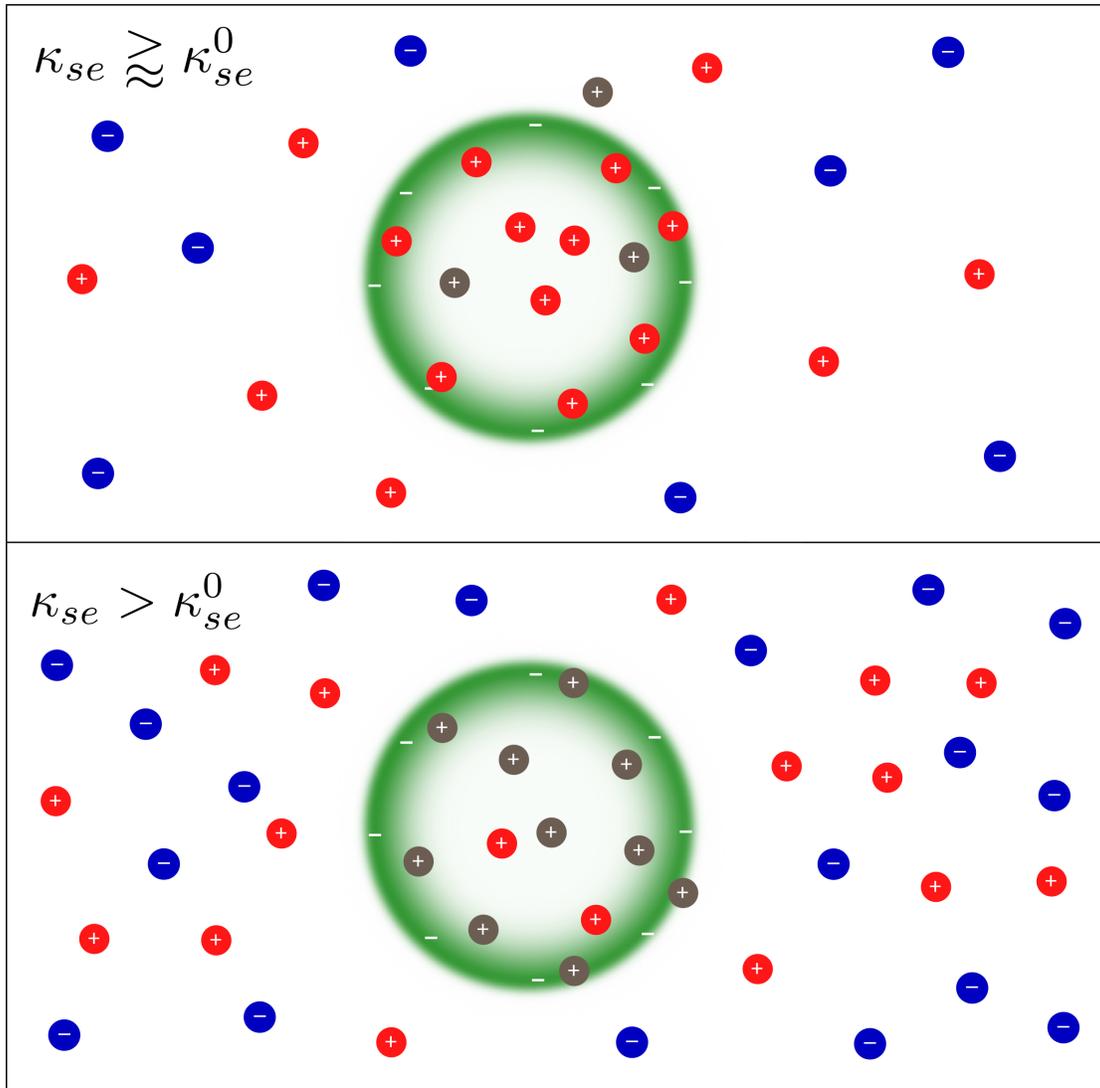


Figura 5.7: Representación del comportamiento observado en 5.6, con las esferas grises simbolizando a los cationes multivalentes. El panel superior muestra un estado en el que  $\kappa_{se}$  es apenas mayor al punto de referencia, por lo que el espacio dentro del microgel sigue estando dominado por los contraiones monovalentes. En el panel superior se ha aumentado  $\kappa_{se}$  añadiendo la sal multivalente, y se ejemplifica como los cationes multivalentes desplazan a los monovalentes del interior del microgel. Además, los aniones extra en conjunto con los cationes monovalentes expulsados forman una capa más densa que apantalla las interacciones con los microgeles vecinos (no mostrados).

# Capítulo 6

## Conclusiones

Este estudio muestra que las características estructurales más prominentes de las suspensiones de microgeles cargados inmersos en un electrolito simple pueden explorarse correctamente, en sus múltiples escalas, por medio de la teoría de dos densidades (TDT por sus siglas en inglés). Es esperado que los efectos no lineales encontrados con este enfoque sean relevantes también en suspensiones de microgeles que no son sensibles solamente a los cambios de temperatura, sino también a otros factores ambientales como la fuerza iónica. En un régimen de baja salinidad, donde las interacciones electrostáticas entre las partículas aún conservan un largo alcance, la cuantificación apropiada de las correlaciones entre los contraiones condensados es necesaria para explicar cómo los microgeles aumentan la ingesta de estos iones a pesar de la fuerte repulsión entre estos cuando se encuentran empaquetados. Gracias a esta habilidad de seguir permitiendo un aumento de la condensación al encogerse, las correlaciones entre los microgeles son claramente deprimidas conforme atraviesan la transición de colapso; de esta forma, la TDT se corresponde con los datos experimentales determinando una carga de microgeles  $q_M = -700$ . De manera remarcable, se encuentra que en estas cargas superiores la concentración finita de microgeles no solo induce claramente una estructura oscilatoria en las distribuciones microgel-microión, sino también fuertes correlaciones entre los contraiones confinados, la cual incluso es perceptible entre contraiones que pertenecen a distintos microgeles. Asimismo, la revisión de las funciones puente correspondientes demuestra que estos resultados son inasequibles empleando la aproximación HNC estándar, evidenciando la necesidad de desarrollar mejores cerraduras si uno aún considera la aplicación de la ecuación de OZ.

Posteriormente, las correlaciones entre los macroiones fueron interpretadas en términos del potencial de pares efectivo relacionado, y su componente electrostática se analizó

usando la metodología del DIT. Desde esta perspectiva se revela que los cambios en la estructura mesoscópica son de hecho provocados por la inhibición sustancial de la electrostática efectiva entre los microgeles cuando estos se encogen, asociada directamente al aumento en la condensación de contraiones. Cuando los iones pequeños se asumen puntuales, y por lo tanto la aproximación DH es aplicada a todas las correlaciones microión-microión, el potencial  $v^{(R)}(r)$  resultante toma necesariamente la forma estándar de Coulomb apantallado conduciendo al potencial de Yukawa [24, 35, 36, 37, 42, 43]. Sin embargo, los resultados reportados en las figuras 4.10 y 4.11 claramente contradicen las expectativas usuales que siguen de esta hipótesis. Los efectos no lineales desplegados por el enfoque de dos densidades producen una interacción efectiva que en general no tiene una forma de Yukawa en distancias intermedias (es decir, para  $d_{fn} \lesssim r \lesssim 4d_{fn}$ ), particularmente en el estado colapsado, haciendo confusos en este contexto a los conceptos estándar de carga renormalizada y constante de apantallamiento [44, 45]. Esto es además reforzado por el hecho de que las densidades de carga vistientes asociadas a cada microgel también exhiben una estructura más matizada que la que se obtiene en el caso de dilución infinita o en el régimen débilmente cargado [45].

Es interesante que aún es posible mirar los potenciales electrostáticos efectivos en los paneles superiores de las figuras 4.10 y 4.11, y aplicar el criterio de la subsección 5.1.2 para ubicar la región más similar a un Coulomb apantallado. Este procedimiento encuentra que en una ventana estrecha centrada alrededor de  $r = d_{fn}/2$  se tiene aproximadamente una forma de Yukawa, y en efecto, resolver el modelo de una componente con este ajuste y la aproximación HNC estándar arroja correlaciones microgel-microgel (no mostradas) que difieren de las presentadas en la figura 4.6 por 3%, a lo más, en la altura y posición del primer pico. Mientras esto ya es distinguible a simple vista, esta desviación es semejante a la que se encuentra cuando se comparan teoría con experimentos (o simulaciones) y es dependiente de la cerradura usada en la ecuación de OZ estándar [57, 58]. Una conclusión tentativa en este punto es entonces que la estructura mesoscópica de estas suspensiones queda principalmente dominada por la forma del potencial electrostático efectivo en distancias interpartícula, por lo que discernir la forma detallada de los potenciales de pares efectivos a partir de los factores de forma experimentales es una pregunta abierta aún.

Por otro lado, el enfoque que se desarrolla en el capítulo 5, una prescripción tipo jellium establecida en el contexto de ecuaciones integrales, demuestra que haciendo suposiciones básicas es posible plantear un esquema simple que también proporcione predicciones adecuadas de la estructura colectiva de una suspensión coloidal altamente

cargada, a la vez que se mantiene la versatilidad de incluir interacciones de corto alcance entre los microiones y un carácter no lineal entre sus correlaciones. La teoría es puesta a prueba aplicándola al mismo sistema del capítulo 4, y al igual que la TDT, ajusta el conjunto completo de datos experimentales con solo un valor de la carga desnuda:  $q_M = -700$ . Esta prescripción además es capaz de proveer información confiable acerca de las distribuciones macroión-microión, dando resultados equiparables a aquellos obtenidos de la TDT con el modelo primitivo completamente no lineal, pero en un marco de trabajo más sencillo. Esta comparación tiene sentido en el contexto presente ya que la validación de estos perfiles es claramente inviable con las técnicas experimentales actuales. No obstante, en principio es posible implementar simulaciones computacionales al nivel del modelo primitivo, aunque esto sería extremadamente demandante con los valores de parámetros en los que la suspensión en cuestión tiene el comportamiento más intrigante. Por lo tanto, incluso aunque la TDT pudiera parecer incompetente por los obstáculos anteriormente señalados, proporciona una vista acertada y a detalle de lo que se esperaría de estas simulaciones.

También se demostró que este jellium puede lidiar fácilmente con múltiples especies microiónicas aunque estas sean multivalentes, explorando los efectos de variar la fuerza iónica del electrolito de soporte al añadir sales monovalentes, divalentes o trivalentes, a la suspensión que se estudió inicialmente. Se encuentra que, dentro del rango de parámetros empleados aquí, existen diferencias conspicuas en la respuesta de la carga efectiva y la longitud de apantallamiento cuando la valencia de la sal es cambiada, aunque estos cambios son mucho más leves cuando se miran los máximos del factor de estructura. La diversidad de estos comportamientos es explicada en términos del grado de absorción de los distintos contraiones, y de su liberación posterior cuando la fuerza iónica es tan alta que suaviza todas las interacciones de Coulomb teniendo lugar en la suspensión. Por lo pronto, una conclusión remarcable de este estudio es la confirmación de la utilidad del potencial de Coulomb apantallado (3.11) para la determinación de la estructura mesoscópica de dispersiones de coloides iónicos, incluso ante condiciones poco comunes, aunque el cálculo explícito de los parámetros efectivos implicados en este potencial ahora requiere un enfoque mucho más sofisticado.

Para terminar, hay que mencionar que las teorías y resultados desarrollados durante este trabajo dieron como producto tres artículos científicos publicados en revistas internacionales de renombre en el área de la física estadística, los cuales se presentan a continuación

- L. A. Aguirre-Manzo, M. Ledesma-Motolinía, L. F. Rojas-Ochoa, V. Trappe, J. Callejas-Fernández, C. Haro-Pérez, and P. González-Mozuelos, *Phys. Rev. E* **100** 032602 (2019)
- L. Aguirre-Manzo y P. González-Mozuelos, *Soft Matter*, **16** 5081 (2020)
- L. Aguirre-Manzo y P. González-Mozuelos, *J. Phys.: Condens. Matter* **33** 275101 (2021)

El primero de estos consiste en un primer acercamiento al problema de los microgeles, que sin embargo dio pie posteriormente al desarrollo de la teoría de jellium. El segundo plantea la solución no-lineal con el enfoque de la teoría de dos densidades. Y por último, el tercero introduce el algoritmo del jellium para coloides iónicos en general, aunque se pone a prueba contrastándolo con los datos experimentales de microgeles.

# Apéndice A

## Potencial electrostático efectivo en teoría de dos densidades

Al igual que en la teoría convencional de OZ, el punto principal para aplicar la metodología DIT al esquema de dos densidades es la introducción de las correlaciones parciales directas de corto alcance. No obstante, a partir de las cerraduras (4.12)-(4.14) se puede observar que solo algunas de estas correlaciones tienen un decaimiento lento, mientras que el resto son ya funciones de corto alcance. Sustrayendo la parte electrostática de las correlaciones pertinentes se tienen las funciones de corto alcance  $\tilde{\theta}_{\alpha\mu}^s(r)$  de acuerdo a

$$\theta_{\alpha\mu}(r) = \theta_{\alpha\mu}^s(r) - \beta u_{\alpha\mu}^{el}(r), \quad (\text{A.1})$$

para  $\alpha, \mu = M, a$ ,

$$\theta_{\alpha c}^i(r) = \theta_{\alpha c}^{s i}(r) - \beta u_{\alpha c}^{el}(r) \delta_{i0} \quad (\text{A.2})$$

para  $\alpha = M, a$ , y

$$\theta_{cc}^{ij}(r) = \theta_{cc}^{s ij}(r) - \beta u_{cc}^{el}(r) \delta_{i0} \delta_{j0}. \quad (\text{A.3})$$

En realidad esta separación es básicamente el único punto en el que hay que tener cuidado, ya que las expresiones restantes son bastante semejantes a las presentadas en la sección 3.2. Para condensar las ecuaciones (A.1), (A.2) y (A.3), ahora se define el vector  $\tilde{\mathfrak{z}}_\alpha(k)$ , con  $\alpha = M, c, a$ . Entonces, las componentes de este vector son  $\tilde{\mathfrak{z}}_\alpha(k) = \tilde{z}_\alpha(k)$  si  $\alpha = M, a$ , y en el caso en que  $\alpha = c$  se tiene el subvector  $[\tilde{\mathfrak{z}}_c(k)]_i = \tilde{z}_c(k) \delta_{i0}$ . Así, las ecuaciones anteriores se simplifican en la siguiente

$$\tilde{\theta}_{\mu\nu}(k) = \tilde{\theta}_{\mu\nu}^s(k) - 4\pi l_b \frac{\tilde{\mathfrak{z}}_\mu(k) \tilde{\mathfrak{z}}_\nu(k)}{k^2}. \quad (\text{A.4})$$

Al tener las correlaciones parciales directas expresadas de esta forma, ahora las ecuaciones subsecuentes se pueden exponer análogamente a las utilizadas cuando se aplica el DIT a la teoría estándar de OZ. En particular, siguiendo el mismo procedimiento con el que se deriva la ecuación (3.6), se puede demostrar que aquí el potencial electrostático efectivo sigue estando regido por dos cargas renormalizadas que se relacionan a través de un potencial renormalizado. Introduciendo la función auxiliar  $\tilde{\omega}(k)$  para tener una notación más concisa de estas cantidades,

$$\sum_{\alpha=a,c} \tilde{\omega}_{\eta\alpha}(k) [\sigma_\alpha^{-1} \delta_{\alpha\mu} - \tilde{\theta}_{\alpha\mu}^s(k)] = \delta_{\eta\mu}, \quad (\text{A.5})$$

entonces la carga renormalizada vendrá dada por

$$\tilde{z}_M^{(R)}(k) = \tilde{\mathfrak{z}}_M(k) + \sum_{\alpha,\mu=a,c} \tilde{\theta}_{M\alpha}^s(k) \tilde{\omega}_{\alpha\mu}(k) \tilde{\mathfrak{z}}_\mu(k). \quad (\text{A.6})$$

La función de apantallamiento  $\kappa_B^2(k)$  se calcula a partir de

$$\kappa_B^2(k) = 4\pi l_b \sum_{\alpha,\mu=a,c} \tilde{\mathfrak{z}}_\alpha(k) \tilde{\omega}_{\alpha\mu}(k) \tilde{\mathfrak{z}}_\mu(k), \quad (\text{A.7})$$

y la relación de esta función con el potencial renormalizado  $\tilde{v}^R(k)$  se mantiene intacta

$$\tilde{v}^{(R)}(k) = \frac{4\pi}{k^2 + \kappa_B^2(k)}. \quad (\text{A.8})$$

# Apéndice B

## Método de Newton-Krylov

El método de solución de Newton-Krylov corresponde a una familia de algoritmos que toman como punto de partida al método de Newton, pero solucionan el sistema lineal que aparece en este de una forma que resulta conveniente cuando dicho sistema tiene un gran número de incógnitas. El objetivo principal es que dada una función  $B(f)$ , se pueda determinar la función  $f^*$  tal que  $B(f^*) = 0$ , donde  $f = f(r)$ . Para tal fin, el método de Newton aborda este problema mediante la aproximación  $\delta B \approx -B$ , siendo

$$\delta B = \frac{\delta B}{\delta f} \delta f = -A \delta f, \quad (\text{B.1})$$

donde por conveniencia se ha introducido el operador  $A$  que corresponde al negativo de la matriz jacobiana de  $B$ . Ahora, utilizando (B.1) y la aproximación de Newton, se obtiene

$$B = A \delta f. \quad (\text{B.2})$$

Así, partiendo de una suposición inicial  $f_0$ , el método de Newton se centra en aproximarse a la solución  $f^*$  al iterar sobre las dos ecuaciones siguientes:

$$B(f_i) = A(f_i) \delta f \quad (\text{B.3})$$

$$f_{i+1} = f_i + \delta f \quad (\text{B.4})$$

Esto es, una vez que se tiene un  $f_i$ , se debe resolver el sistema lineal en la ecuación (B.3) para obtener una nueva estimación  $f_{i+1}$ , y consiguientemente evaluar si  $B(f_{i+1})$  es menor que la tolerancia deseada para poder declarar que se ha encontrado  $f^*$ .

Desde el punto de vista práctico, se tienen dos caminos para resolver el sistema lineal en (B.3). Por un lado, se puede construir la representación matricial de  $A$  en la base de  $\delta f$ , y posteriormente obtener su inversa, el cual sin embargo no es un enfoque óptimo numéricamente si la dimensión de esta matriz es muy grande. Alternativamente, la solución de (B.3) se puede obtener a través de algoritmos que utilizan la aplicación subsecuente de  $A$  sobre el residuo  $R_0 = B - A\delta f^0$ , donde  $\delta f^0$  es una suposición inicial de la solución de (B.3), y el conjunto de vectores formados por estas operaciones forma una base para los sub-espacios de Krylov de orden  $m$  denotados por  $K_m = \text{span}\{R_0, AR_0, A^2R_0, \dots, A^{m-1}R_0\}$ , donde  $m$  coincide con el número de iteraciones necesarias para alcanzar la convergencia. Ejemplos de estos algoritmos son el gradiente conjugado, el gradiente descendiente, y el método de residuos mínimos generalizados (GMRES por sus siglas en inglés), descrito a detalle en [70]. En particular, el gradiente conjugado fue la elección de Zerah para resolver la ecuación de Ornstein-Zernike [69], pero su implementación requiere de encontrar el operador adjunto  $A^\dagger$ , lo que en ocasiones puede no ser una tarea trivial; ya que GMRES no presenta estas dificultades, este fue el algoritmo empleado en este trabajo.

## B.1. Aplicación a la ecuación de Ornstein-Zernike

En el caso de la teoría de Ornstein-Zernike (OZ) (sección 3.1), una de las posibles formas de expresar la función  $B$  es mediante la forma matricial de la ecuación de OZ (3.1), esto es,

$$\mathbf{B}(\tilde{\Gamma}^s) = \tilde{\mathbf{C}}\mathbf{R} [\tilde{\Gamma}^s + \tilde{\mathbf{C}}^s] - \tilde{\Gamma} \quad (\text{B.5})$$

donde se han introducido las matrices con componentes  $[\tilde{\Gamma}^s]_{\alpha\nu} = \tilde{\gamma}_{\alpha\nu}^s(k)$ ,  $[\tilde{\mathbf{C}}^s]_{\alpha\nu} = \tilde{c}_{\alpha\nu}^s(k)$ ,  $[\tilde{\Gamma}]_{\alpha\nu} = \tilde{\gamma}_{\alpha\nu}(k)$ ,  $[\tilde{\mathbf{C}}]_{\alpha\nu} = \tilde{c}_{\alpha\nu}(k)$ , y  $[\mathbf{R}]_{\alpha\nu} = \delta_{\alpha\nu}\rho_\alpha$ , siendo  $\alpha, \nu$  las especies iónicas en el fluido. Ya que todas estas matrices están conectadas a las funciones de correlación indirecta  $\tilde{\gamma}_{\alpha\nu}^s(k)$ , entonces  $\mathbf{B}$  depende exclusivamente de estas funciones. Diferenciando (B.5) y usando la aproximación de Newton, se obtiene el equivalente de la ecuación (B.3)

$$\mathbf{B}(\tilde{\Gamma}^s) = (\mathbf{I} - \tilde{\mathbf{R}}\tilde{\mathbf{C}})\delta\tilde{\Gamma}^s - \tilde{\mathbf{C}}\mathbf{R}\delta\tilde{\mathbf{C}}^s - \delta\tilde{\mathbf{C}}\mathbf{R}[\tilde{\Gamma}^s + \tilde{\mathbf{C}}^s], \quad (\text{B.6})$$

que en efecto es una ecuación lineal y el lado derecho puede reinterpretarse como  $\mathbf{A}(\tilde{\Gamma}^s)\delta\tilde{\Gamma}^s$ . Por supuesto, para encontrar  $\delta\tilde{\mathbf{C}}$  hay que obtener primero las componentes de  $\delta\mathbf{C}$  y  $\delta\mathbf{C}^s$  por medio de la ecuación de cerradura (3.2), esto es,

$$\delta c_{\alpha\nu}(r) = \delta c_{\alpha\nu}^s(r) = \exp[-\beta u_{\alpha\nu}^s(r) + \gamma_{\alpha\nu}^s(r) + b_{\alpha\nu}(r)] \left[ 1 + \frac{\delta b_{\alpha\nu}}{\delta \gamma_{\alpha\nu}^s} \right] \delta \gamma_{\alpha\nu}^s(r) - \delta \gamma_{\alpha\nu}^s(r) \quad (\text{B.7})$$

y posteriormente tomar la transformada de Fourier. Para el caso de la teoría de dos densidades, la similitud entre las ecuaciones WOZ y OZ hace que este procedimiento sea análogo, aunque en esta instancia hay que tomar en cuenta que la matriz de densidades  $\sigma$  depende de las correlaciones parciales, por lo que su derivada también contribuye a la variación de  $\mathbf{B}$ .

Por último, aunque no es indispensable para encontrar la solución en (B.6), multiplicar  $(\mathbf{I} - \mathbf{R}\tilde{\mathbf{C}})^{-1}$  por el lado izquierdo antes de aplicar el método GMRES acelera la convergencia de este. Este es un procedimiento bastante conocido en los algoritmos basados en el sub-espacio de Krylov, denominado preconditionamiento.

# Apéndice C

## Algoritmo de pseudo-longitud de arco

A pesar de que el método de Newton generalmente es lo suficientemente robusto, su convergencia está comprometida por la elección inicial de  $f_0$  en (B.3), necesitando de una suposición cercana a la raíz  $f^*$ . Un procedimiento común para sortear este inconveniente es el método de continuación simple, que consiste en modificar  $B(f) \rightarrow B(f, \lambda)$  de modo que la forma de esta función se simplifique en cierto límite del parámetro  $\lambda$  y entonces se disponga de una suposición inicial de  $f$  que dé más certeza para alcanzar la convergencia del método; así, una vez que se encuentra la solución para un  $\lambda_0$  conveniente, esta se toma como punto de partida para buscar la solución de  $B(f, \lambda_0 + d\lambda)$  (por supuesto,  $f^*$  también depende de  $\lambda$ ), y este ciclo se mantiene hasta llegar a un valor de  $\lambda$  que recupere la forma original de  $B$ . La figura C.1 da una representación de este proceso. Un ejemplo sencillo de esto se da en la ecuación de Ornsinte-Zernike con el modelo de la sección 2, donde se puede tomar  $\lambda = q_M$  para construir las soluciones en cargas grandes partiendo de  $q_M = 0$ , valor en que el método converge con la suposición inicial  $\tilde{\Gamma}^s = 0$ . Este resultado se ilustra en las curvas de la figura 3.3, cuyas ramas superiores pueden obtenerse empleando este método.

Los métodos de continuación simples son útiles siempre que  $\lambda$  permanezca en una región donde  $B(f, \lambda)$  sea estable ante las variaciones de  $f$ , de forma que el jacobiano  $A$  se comporte apropiadamente para que el sistema lineal en (B.3) no sea singular, evitando que el método establecido por (B.3) y (B.4) colapse. Por ejemplo, en valores grandes de  $\lambda$  en la figura C.1 se empezarán a tener suposiciones iniciales muy lejanas de la curva de soluciones; similarmente, la figura C.2 tiene un ejemplo de un caso más problemático, donde la curva tiene puntos de retorno, y consiguientemente la conti-

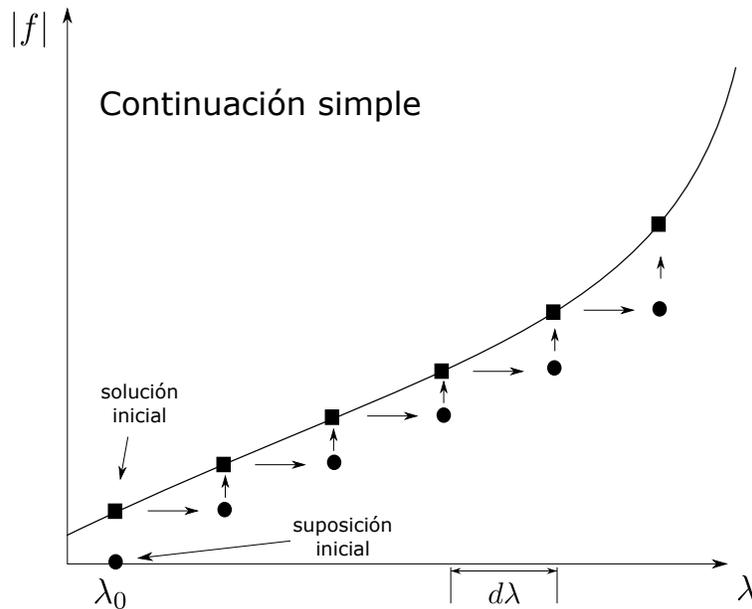


Figura C.1: Curva de soluciones de  $B(f, \lambda)$  con continuación simple. Los cuadrados representan soluciones, y los círculos los puntos iniciales en el método de Newton para encontrar la solución en el siguiente valor de  $\lambda$ .

nuación simple es inservible en estas regiones. Una forma auxiliar para bordear estas inestabilidades numéricas es la planteada por la continuación de pseudo-longitud de arco [49], esquematizada en la figura C.2. El razonamiento de este algoritmo es que la parametrización natural de cualquier curva se tiene a través de su longitud de arco "s", y entonces propone hacer la re-parametrización  $B(f, \lambda) \rightarrow B(f(s), \lambda(s))$ . Bajo este enfoque, ahora  $\lambda$  es una incógnita al mismo tiempo que  $f$ , por lo que se requiere de una ecuación adicional que vuelva a brindar un sistema cerrado; esta nueva restricción podría tomarse de la definición de longitud de arco  $\dot{f} \cdot \dot{f} + |\dot{\lambda}|^2 = 1$  (con el punto encima de  $f$  y  $\lambda$  denotando derivación respecto de  $s$ , mientras que el producto punto denota un producto interno euclidiano), pero en la práctica resulta más útil una versión lineal de esta, introducida por la función

$$\alpha(f, \lambda) = \dot{f}_0 \cdot (f - f_0) + \dot{\lambda}_0(\lambda - \lambda_0) - s \quad (\text{C.1})$$

donde el par  $(f_0, \lambda_0)$  es una solución conocida previamente, y  $(\dot{f}_0, \dot{\lambda}_0)$  es el vector tangente a la curva en el punto inicial del método de continuación. Así, el nuevo sistema a resolver queda determinado por el conjunto de ecuaciones representado por la siguiente función

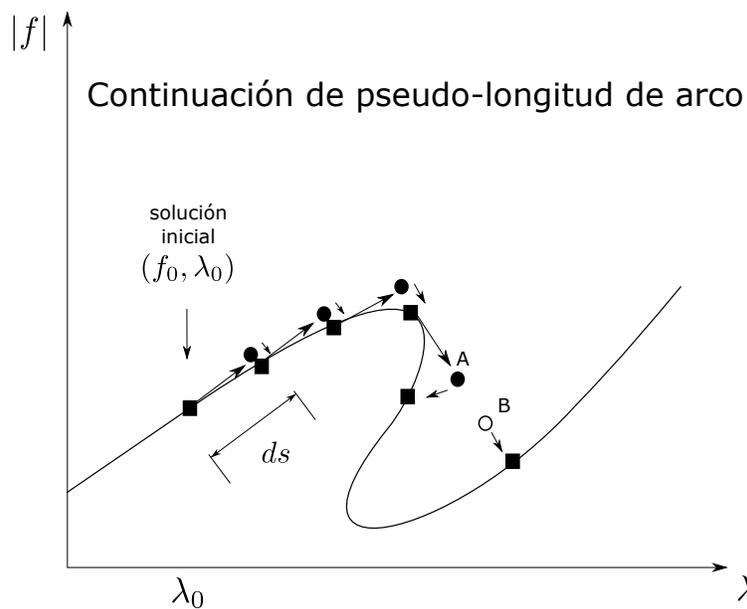


Figura C.2: Curva de soluciones de  $G(f, \lambda)$  con la continuación de pseudo-longitud de arco. Una vez que se tiene una solución (cuadrados), el método la proyecta sobre la tangente de la curva para obtener una buena estimación (círculos) del siguiente punto en la curva. Es decir, los círculos se utilizan como suposición inicial para aplicar el método de Newton sobre  $G$  y encontrar los cuadrados. Note que en el punto de retorno, si  $ds$  es grande, la siguiente estimación dejaría de ser el punto A, para pasar a ser el punto B, llevando posteriormente a diferentes puntos de la curva.

$$G(f, \lambda) = \begin{bmatrix} B(f, \lambda) \\ \alpha(f, \lambda) \end{bmatrix}. \quad (\text{C.2})$$

El punto principal de este algoritmo es que el jacobiano de  $G$ , representado por la matriz que aparece en (C.3)

$$\delta G(f, \lambda) = \begin{bmatrix} \frac{\delta B}{\delta f} & \frac{\delta B}{\delta \lambda} \\ \frac{\delta \alpha}{\delta f} & \frac{\delta \alpha}{\delta \lambda} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta f \\ \delta \lambda \end{bmatrix}, \quad (\text{C.3})$$

se mantiene regular incluso aunque el jacobiano de  $B$  no lo sea. Por lo tanto, esta nueva parametrización permite aplicar el método de Newton sobre  $G(f, \lambda)$  sin la inestabilidad numérica antes comentada, cuyas soluciones  $(f^*, \lambda^*)$  cumplen equivalentemente con  $B(f^*, \lambda^*) = 0$  y  $\alpha(f^*, \lambda^*) = 0$ .

Además de que este método evade la singularidad de  $B$ , tiene la ventaja de que una vez que encuentra una solución para una  $s$  dada, puede determinar un mejor punto de inicio  $(f, \lambda)$  para el siguiente punto de la curva. Para esto, se puede derivar (C.2) respecto de  $s$  e igualar a cero, ya que de antemano se sabe que  $G(f, \lambda) = 0$ , determinando así que

$$\begin{bmatrix} \frac{\delta B}{\delta f} & \frac{\delta B}{\delta \lambda} \\ \frac{\delta \alpha}{\delta f} & \frac{\delta \alpha}{\delta \lambda} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{f} \\ \dot{\lambda} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{\delta \alpha}{\delta s} \end{bmatrix}. \quad (\text{C.4})$$

Resolviendo (C.4) para  $(\dot{f}, \dot{\lambda})$ , y normalizando este vector, la suposición inicial para el siguiente paso en  $s$  estará dada por

$$f \rightarrow f + \frac{\dot{f}}{\sqrt{\dot{f} \cdot \dot{f} + |\dot{\lambda}|^2}} ds \quad (\text{C.5})$$

$$\lambda \rightarrow \lambda + \frac{\dot{\lambda}}{\sqrt{\dot{f} \cdot \dot{f} + |\dot{\lambda}|^2}} ds \quad (\text{C.6})$$

Para mayor claridad, los pasos para construir la curva de soluciones de  $B(f, \lambda)$  mediante el algoritmo de pseudo-longitud de arco se pueden resumir de la siguiente manera. Empezando con  $s = 0$ , y con una solución conocida  $f_0$  para un  $\lambda_0$  lejano a la región donde el jacobiano de  $B$  es singular (aquí el método de Newton aplicado sobre  $B$  no tiene problemas):

1. Construir una suposición inicial  $(f, \lambda)$  para  $s \rightarrow s + ds$  mediante (C.4). En la primer iteración este paso determina  $(\dot{f}_0, \dot{\lambda}_0)$ . Aquí hay que tomar en cuenta que el valor absoluto arroja dos soluciones para  $\dot{\lambda}_0$ , por lo que dependiendo del signo elegido será el movimiento hacia  $\lambda > \lambda_0$  o  $\lambda < \lambda_0$ .
2. Utilizando el resultado del punto 1, aplicar el método de Newton sobre  $G(f, \lambda)$ . Es decir, este punto itera sobre las siguientes ecuaciones hasta alcanzar la solución  $G(f, \lambda) = 0$ :

$$G(f_n, \lambda_n) = - \begin{bmatrix} \frac{\delta B}{\delta f}(f_n, \lambda_n) & \frac{\delta B}{\delta \lambda}(f_n, \lambda_n) \\ \frac{\delta \alpha}{\delta f}(f_n, \lambda_n) & \frac{\delta \alpha}{\delta \lambda}(f_n, \lambda_n) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta f \\ \delta \lambda \end{bmatrix} \quad (\text{C.7})$$

$$\begin{bmatrix} f_{n+1} \\ \lambda_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_n \\ \lambda_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \delta f \\ \delta \lambda \end{bmatrix} \quad (\text{C.8})$$

3. Si la  $\lambda$  obtenida en el punto 2 es la deseada, el proceso se detiene. En caso contrario, regresar al punto 1. Por supuesto, podría existir más de una solución para una misma  $\lambda$ , y para su búsqueda el proceso se debe dejar continuar.

Note que para obtener el valor de  $\lambda$  deseado se necesita elegir  $ds$  lo suficientemente pequeño para que las  $\lambda$  que vayan surgiendo como solución no se salten el valor objetivo. Usualmente valores del orden de  $ds = 0.01$  bastan para una buena representación de la curva.

El resultado de aplicar este algoritmo a la ecuación de Ornstein-Zernike utilizando el modelo de la sección 2, se puede apreciar en la figura 3.3, donde el parámetro  $\lambda$  corresponde a la carga del microgel  $q_M$ . El método de continuación simple solo logra obtener las soluciones superiores de la curva, y por supuesto, no tiene manera de proseguir una vez alcanzado los puntos de retorno alrededor de  $q_M = -220$  para  $R_M = 51\text{nm}$ , y  $q_M = -340$  para  $R_M = 117\text{nm}$ . Además, el método numérico se mantiene obteniendo soluciones en la rama inferior hasta que aparecen cantidades tan grandes que el cálculo deja de ser viable computacionalmente. Adicionalmente, en este caso se realizaron pruebas con  $ds$  grande alrededor del punto de retorno para buscar soluciones con cargas mayores a las mostradas (buscando un comportamiento similar a los puntos A y B en la figura C.2), pero todos estos intentos fracasaron en encontrar estas soluciones.

# Bibliografía

- [1] B. R. Saunders, N. Laajam, E. Daly, S. Teow, X. Hu, and R. Stepto, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **147-148**, 251 (2009)
- [2] J. B. Thorne, G. J. Vine and M. J. Snowden, *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 625 (2011)
- [3] Y. Guan and Y. Zhang, *Soft Matter*, **7**, 6375 (2011)
- [4] R. Pelton, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **85**, 1 (2000)
- [5] X. Jia, Y. Yeo, R. J. Clifton, T. Jiao, D. S. Kohane, J. B. Kobler, S. M. Zeitels, and R. Langer, *Biomacromolecules*, **7**, 3336 (2006)
- [6] S. Su, Md. Monsur Ali, C. D. M. Filipe, Y. Li and R. Pelton, *Biomacromolecules*, **9**, 935 (2008)
- [7] C. Gota, K. Okabe, T. Funatsu, Y. Harada and S. Uchiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2766 (2009)
- [8] D. Gottwald, C. N. Likos, G. Kahl, and H. Löwen, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 068301 (2004).
- [9] A. Scotti, U. Gasser, E. S. Herman, M. Pelaez-Fernandez, J. Han, A. Menzel, L. A. Lyon, and A. Fernández-Nieves, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113**, 5576 (2016).
- [10] M. Braibanti, C. Haro-Pérez, M. Quesada-Pérez, L. F. Rojas-Ochoa, and V. Trappe, *Phys. Rev. E* **94**, 032601 (2016).
- [11] L. A. Aguirre-Manzo, M. Ledesma-Motolinía, L. F. Rojas-Ochoa, V. Trappe, J. Callejas-Fernández, C. Haro-Pérez, and P. González-Mozuelos, *Phys. Rev. E* **100**, 032602 (2019).

- [12] Mónica Ledesma Motolinía, Tesis de Doctorado: “Propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles de pNIPAM cargados electrostáticamente”, Universidad Autónoma Metropolitana (2019)
- Mónica Ledesma Motolinía, Tesis de Doctorado: “Propiedades estructurales de dispersiones de nanogeles de pNIPAM cargados electrostáticamente” (2019)
- [13] A. Fernández-Nieves, A. Fernández-Barbero, B. Vincent and F. J. de las Nieves, *J. Chem. Phys.* **119**, 10383 (2003)
- [14] P. K. Jha, J.W. Zwanikken, F. A. Detcheverry, J. J. de Pablo, and M. Olvera de la Cruz, *Soft Matter* **7**, 5965 (2011)
- [15] P. K. Jha, J. W. Zwanikken, and M. Olvera de la Cruz, *Soft Matter* **8**, 9519 (2012)
- [16] M. Quesada-Pérez and A. Martín-Molina, *Soft Matter* **9**, 7086 (2013)
- [17] C. E. Sing, J. W. Zwanikken, and M. Olvera de la Cruz, *Macromolecules.*, **46**, 5053 (2013)
- [18] T. Colla, C. N. Likos and Y. Levin , *J. Chem. Phys.* **141**, 234902 (2014)
- [19] A. R. Denton and Q. Tang , *J. Chem. Phys.* **145**, 164901 (2016)
- [20] I. Adroher-Benítez, A. Martín-Molina, S. Ahualli, M. Quesada-Pérez, G. Odriozola and A. Moncho-Jordá, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 6838, (2017).
- [21] T. J. Weyer and A. R. Denton , *Soft Matter* **14**, 4530 (2018)
- [22] M.E. Brito, A. R. Denton, and G. Nägele, *J. Chem. Phys.* **151**, 224901 (2019)
- [23] G. del Monte, A. Ninarello, F. Camerin, L. Rovigatti, N. Gnan and E. Zaccarelli, *Soft Matter*, **15**, 8113, (2019)
- [24] A. R. Denton, *Phys. Rev. E* **67**, 011804, (2003).
- [25] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [26] A. Moncho-Jordá, J. A. Anta, and J. Callejas-Fernández, *J. Chem. Phys.*, **138**, 134902 (2013)
- [27] A. Moncho-Jordá, *J. Chem. Phys.* **139**, 064906 (2013)

- [28] A. Moncho-Jordá and I. Adroher-Benítez, *Soft Matter* **10**, 5810 (2014)
- [29] C. Hanel, C. N. Likos, and R. Blaak, *Materials* **7**, 7689 (2014)
- [30] T. Colla and C. N. Likos, *Mol. Phys.* **113**, 2496 (2015)
- [31] M. M. Hedrick, J. K. Chung and A. R. Denton, *J. Chem. Phys.* **142**, 034904 (2015).
- [32] M. Quesada-Pérez, J. A. Maroto-Centeno, A. Martín-Molina and A. Moncho-Jordá, *Phys. Rev. E* **97**, 042608 (2018)
- [33] A. Moncho-Jordá and M. Quesada-Pérez, *Phys. Rev. E* **100**, 050602(R) (2019).
- [34] S. A. Adelman, *J. Chem. Phys.* **64**, 724 (1976).
- [35] M. Medina-Noyola and D. A. McQuarrie, *J. Chem. Phys.* **73**, 6279 (1980).
- [36] B. Beresford-Smith, D. Y. C. Chan, and D. J. Mitchell, *J. Colloid Interface Sci.* **105**, 216 (1985).
- [37] L. Belloni, *J. Chem. Phys.* **85**, 519 (1986).
- [38] J. M. Méndez-Alcaraz and R. Klein, *Phys. Rev. E* **61**, 4095 (2000).
- [39] J. A. Anta, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 7935 (2005).
- [40] R. Kjellander and D. J. Mitchell, *J. Chem. Phys.* **101**, 603 (1994).
- [41] R. Kjellander and D. J. Mitchell, *Mol. Phys.* **91**, 173 (1997).
- [42] P. González-Mozuelos and M. D. Carbajal-Tinoco, *J. Chem. Phys.* **109**, 11074 (1998).
- [43] M. D. Carbajal-Tinoco and P. González-Mozuelos, *J. Chem. Phys.* **117**, 2344 (2002).
- [44] P. González-Mozuelos, G. I. Guerrero-García, and M. Olvera de la Cruz, *J. Chem. Phys.* **139**, 064709 (2013).
- [45] P. González-Mozuelos, *J. Chem. Phys.* **144**, 054902 (2016).
- [46] K. Ch. Ng, *J. Chem. Phys.* **61**, 2680 (1974).

- [47] L. Belloni, *J. Chem. Phys.* **98**, 8080 (1993).
- [48] E. Lomba and J. L. López-Martín, *J. Stat. Phys.* **80**, 825 (1995).
- [49] A. T. Peplow, R. E. Beardmore, and F. Bresme, *Phys. Rev. E* **74**, 046705 (2006).
- [50] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* **35**, 19, (1984).
- [51] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* **42**, 459, (1986).
- [52] Y. V. Kalyuzhnyi and G. Stell, *Mol. Phys.* **78**, 1247 (1993).
- [53] Y. V. Kalyuzhnyi and V. Vlachy, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 518 (1993).
- [54] Y. V. Kalyuzhnyi, V. Vlachy, M. Holovko, and G. Stell, *J. Chem. Phys.* **102**, 5770 (1995).
- [55] M. Heinen, E. Allahyarov, H. Löwen, *J. Comp. Chem.* **35**, 275, (2014).
- [56] G. J. Ojeda-Mendoza, A. Moncho-Jordá, P. González-Mozuelos, C. Haro-Pérez, and L. F. Rojas-Ochoa, *Soft Matter* **14**, 1355 (2018).
- [57] R. Klein, H. H. von Grünberg, C. Bechinger, M. Brunner and V. Lobaskin, *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, 7631 (2002)
- [58] V. Lobaskin, M. Brunner, C. Bechinger and H. H. von Grünberg, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 6693 (2003)
- [59] S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales, P. Pincus, and D. Hone, *J. Chem. Phys.* **80**, 5776 (1984).
- [60] E. Trizac and Y. Levin, *Phys. Rev. E* **69**, 031403, (2004).
- [61] R. Castañeda-Priego, L. F. Rojas-Ochoa, V. Lobaskin, and J. C. Mixteco-Sánchez, *Phys. Rev. E* **74**, 051408 (2006).
- [62] L. F. Rojas-Ochoa, R. Castañeda-Priego, V. Lobaskin, A. Stradner, F. Scheffold, and P. Schurtenberger, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 178304 (2008).
- [63] T. E. Colla, Y. Levin, and E. Trizac, *J. Chem. Phys.* **131**, 074115 (2009).
- [64] T. E. Colla and Y. Levin, *J. Chem. Phys.* **133**, 234105 (2010).
- [65] F. J. Rogers and D. A. Young, *Phys. Rev. A* **30**, 999, (1984).

- [66] G. Zerah and J. P. Hansen, *J. Chem. Phys.* **84**, 2336 (1986).
- [67] T. Colla, L. N. Lopes, and A. P. dos Santos, *J. Chem. Phys.* **147**, 014104 (2017).
- [68] D. A. Knoll and D. E. Keyes, *J. Comp. Phys.*, **193** 357 (2004).
- [69] G. Zerah, *J. Comp. Phys.*, **61** 280 (1985).
- [70] Y. Saad and M. H. Schultz, *SIAM J. Sci. Sat. Comput.*, **7** 856 (1986).