



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

“Propiedades estructurales de coloides  
confinados, dentro y fuera del equilibrio:  
Un estudio por simulaciones  
computacionales de dinámica browniana”

**Tesis que presenta**

**José Saúl García Maldonado**

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis: Dr. José Miguel Méndez Alcaraz

Ciudad de México

Agosto, 2022

## Agradecimientos

Agradezco al Dr. José Miguel Méndez Alcaraz por haber dirigido pacientemente esta tesis. También agradezco la disposición y atención del Dr. Josué de Santiago Sanabria para colaborar en lo que resultó ser el capítulo 6, así como su disposición para ser sinodal y revisar este trabajo.

A los doctores Mauricio Demetrio Carbajal Tinoco, Fernando Donado Pérez y José Antonio Moreno Razo les agradezco su disposición para revisar este trabajo, así como sus observaciones.

A CONACYT le agradezco por haberme otorgado la beca (634411) para realizar los estudios de doctorado en Física y al CINVESTAV por todas las facilidades brindadas durante la realización de mis estudios.

También agradezco a la Coordinación General de Servicios de Tecnologías de la Información y las Comunicaciones por proveer los recursos de cómputo de alto rendimiento del Cluster Híbrido de Supercómputo “Xiuhoatl”, sin los cuales no habríamos logrado obtener los resultados presentados en esta tesis. Y a Héctor Olivier por la atención brindada durante el tiempo que estuvimos utilizando el cluster, gracias.

Además, también quiero agradecer el apoyo financiero brindado por CONACYT a través del Proyecto No. 237425 y de la Red Temática de la Materia Condensada Blanda, pues estos me permitieron contar con el equipo de cómputo necesario y asistir a varios congresos donde pude presentar mi trabajo.

## Resumen

Estudiamos propiedades estructurales de suspensiones coloidales confinadas, dentro y fuera del equilibrio termodinámico, usando como herramienta simulaciones computacionales de dinámica browniana.

Empezamos considerando un sistema de una sola partícula confinada en una cavidad esférica por una pared elástica y mostramos como extraer el potencial de interacción entre la pared y la partícula utilizando como insumo solamente el perfil de concentración del sistema. Utilizamos estos resultados para modelar una microemulsión de agua en aceite y determinar la tensión superficial de la interfaz. Después, estudiamos sistemáticamente los perfiles de concentración y las funciones de distribución a pares de sistemas bidimensionales de  $N$  partículas confinadas en cavidades circulares duras. También calculamos el coeficiente de autodifusión de las partículas.

Posteriormente, estudiamos sistemas tridimensionales de  $N$  partículas confinadas en cavidades esféricas duras. Como potencial de interacción entre las partículas tomamos uno del tipo SALR o potencial sirena, es decir, potenciales que tienen una parte atractiva de corto alcance y una parte repulsiva de largo alcance, pues nos interesa estudiar sus efectos competitivos. La competencia entre ambas partes del potencial propicia la aparición de estructuras arrestadas en forma de cúmulos. Motivados por la gran variedad de estructuras que se observan en sistemas abiertos, combinamos los aspectos de los potenciales tipo SALR con la reducción espacial para estudiar la forma en que el confinamiento afecta la estructura de los cúmulos.

Finalmente, estudiamos el fenómeno de la formación de la zona de exclusión bajo confinamiento parcial. Las partículas coloidales cargadas en suspensión acuosa son expulsadas de las cercanías de superficies hidrofílicas, formando lo que se conoce como zona de exclusión (EZ), la cual ha sido observada en la presencia de tejidos biológicos, metales, hidrogeles y polímeros, como por ejemplo el Nafion. Debido a que la EZ alcanza dimensiones milimétricas, su explicación escapa al dominio de la ecuación de Poisson-Boltzmann y representa un problema abierto. Recientemente se demostró que el principal mecanismo responsable de la formación de la EZ es la electroforesis, lo que nos permitió proponer una descripción contraída de la formación de la EZ mediante un modelo de interacción de una componente al nivel de la ecuación de Langevin, logrando describir su evolución

IV

en todos sus regímenes temporales con ecuaciones sencillas. Para construir este modelo combinamos el análisis sistemático de experimentos, teoría y simulaciones de dinámica browniana.

## Abstract

Using Brownian dynamics computational simulations, we study the structural properties of confined colloidal suspensions in and out of thermodynamic equilibrium.

We start by considering a single-particle system confined in a spherical cavity by an elastic wall and show how to extract the interaction potential between the wall and the particle using only the concentration profile of the system as an input. We use these results to model a water-in-oil microemulsion and determine the surface tension of the interface. Then, we systematically study the concentration profiles and pair distribution functions of two-dimensional systems of  $N$  particles confined in hard circular cavities. We also calculate the self-diffusion coefficient of the particles.

We also study three-dimensional systems of  $N$  particles confined in hard spherical cavities. As interaction potential between the particles, we take one of the SALR types or mermaid potential, that is to say potentials that have an attractive short-range part and a repulsive long-range tail, since we are interested in studying their competitive effects. The competition between both parts of the potential promotes the formation of arrested structures in the form of clusters. Motivated by the wide variety of structures observed in open systems, we combine aspects of SALR-like potentials with spatial confinement to study how the latter affects cluster structure.

Finally, we study the phenomenon of the exclusion zone formation under partial confinement. Charged colloidal particles in aqueous suspension are expelled from the vicinity of hydrophilic surfaces, forming what is known as the exclusion zone (EZ), which has been observed in the presence of biological tissues, metals, hydrogels, and polymers, such as the Nafion. Since the EZ reaches millimetric dimensions, its explanation lies outside the scope of the Poisson-Boltzmann equation and represents an open problem. It was recently shown that electrophoresis is the primary mechanism behind the formation of the EZ. It allowed us to propose a contracted description of the formation of the EZ through a one-component interaction model at the level of the Langevin equation, managing to describe its evolution in all its temporal regimes with simple equations. We combine the

VI

systematic analysis of experiments, theory, and Brownian dynamics simulations to build this model.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Movimiento browniano</b>	<b>8</b>
2.1. Ecuación de Langevin . . . . .	9
2.2. Ecuación de Fokker-Planck . . . . .	10
2.2.1. Solución de la ecuación de Fokker-Planck frente a una pared reflejante . . . . .	12
2.3. Dinámica browniana . . . . .	13
2.3.1. Dinámica Browniana con interacciones duras . . . . .	15
2.4. Método de Monte Carlo . . . . .	17
<b>3. Estructura y dinámica</b>	<b>21</b>
3.1. Funciones de distribución estáticas . . . . .	21
3.1.1. Función de distribución radial . . . . .	23
3.1.2. Perfil de densidad . . . . .	24
3.2. Funciones dependientes del tiempo . . . . .	25
<b>4. Sistemas de una partícula</b>	<b>27</b>
4.1. Sistema experimental . . . . .	27
4.2. Esquema de inversión . . . . .	29
4.3. Prueba de autoconsistencia . . . . .	30
4.4. Análisis del experimento . . . . .	34
4.5. Módulo elástico y tensión superficial . . . . .	37
<b>5. Sistemas de N partículas confinadas en una cavidad circular dura</b>	<b>43</b>
5.1. Discos duros confinados por una cavidad circular dura . . . . .	44

5.2. Partículas paramagnéticas confinadas por una cavidad circular dura	59
<b>6. Formación de clusters en soluciones de coloides confinados en cavidades esféricas duras</b>	<b>69</b>
6.1. Modelo y Métodos . . . . .	72
6.2. Resultados . . . . .	75
<b>7. Zona de exclusión</b>	<b>95</b>
7.1. Experimentos . . . . .	97
7.2. Modelo Teórico . . . . .	100
7.3. Simulaciones y más experimentos . . . . .	104
<b>8. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>115</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>119</b>



# Capítulo 1

## Introducción

Desde mucho tiempo atrás los coloides han sido foco de interés en muy diversos ámbitos, mucho antes de que adquirieran identidad propia. En la cocina, por ejemplo, lo han sido desde siempre. Su nombre lo acuñó Thomas Graham en 1861 [1, 2], aunque ya para entonces habían sido publicadas numerosas investigaciones sobre el tema, entre las que destacan aquellas realizadas por Michael Faraday en 1856 sobre el oro coloidal [3] y Robert Brown en 1827 sobre el movimiento que ahora lleva su nombre [4]. El primer estudio sistemático de los sistemas coloidales fue publicado por Francesco Selmi y Thomas Graham en la *Enciclopedia di chimica scientifica e industriale* que apareció en once tomos, entre 1868 y 1881 [5].

Los coloides jugaron un papel relevante en los albores de la física moderna, a principios del siglo pasado, pues fueron el sistema modelo que permitió los desarrollos teóricos que llevaron a la primera prueba definitiva de la existencia de los átomos [6–9], a la explicación del movimiento browniano en términos de la mecánica de Newton [10, 11] y al desarrollo de la física de los procesos estocásticos [12]. Desde entonces son elementos cardinales de la física estadística y ciencia de materiales. Para mediados del siglo pasado los avances en ciencia de coloides se acumulaban en tal cantidad y ritmo que resulta difícil seguirles el paso, o asignarles una categoría histórica, pues muchos de ellos siguen estando en la frontera del conocimiento y siendo temas de investigación y acalorados debates.

Respecto a los avances en la comprensión de la interacción entre partículas coloidales, la primera explicación teórica de las fuerzas de van der Waals la proporcionó Fritz London en 1930, por lo que también se conocen como fuerzas

de dispersión de London [13]. La primera teoría sobre la interacción entre coloides cargados estuvo lista en 1948 [14]. Lleva el nombre de teoría DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), pues se basa en los trabajos de Peter Debye y Erich Hückel de 1923 sobre la distribución de cargas en soluciones iónicas [15], del mismo London (1930) [13], de Boris V. Derjaguin y Lev D. Landau (1941) [16] y de Evert J. W. Verwey y Jan T. G. Overbeek (1948) [14]. La primera explicación a las fuerzas de vaciado entrópico fue propuesta por S. Asakura y F. Oosawa en 1954 [17]. Las extensiones de todas estas teorías a sistemas más complejos siguen siendo temas de investigación de suma importancia en el campo [18].

En cuanto al cálculo de la estructura y propiedades termodinámicas de las suspensiones coloidales, las formulaciones teóricas se desarrollaron a la par que la teoría de líquidos simples, bajo el paradigma atomístico de los coloides [19]. J. Yvon introdujo el concepto de funciones de distribución en 1935 [20]. La jerarquía BBGKY que establece ciertas relaciones jerárquicas entre dichas funciones se construyó a finales de la década de los cuarenta con los trabajos de Bogoliubov (1946) [21], Kirkwood (1946) [22] y Born y Green (1946) [23]. Aunque Ornstein y Zernike propusieron su famosa ecuación en 1914 [24], no fue sino hasta mediados de siglo que se desarrollaron las relaciones de cerradura que permitirían resolverla para situaciones realistas. La aproximación de Percus y Yevick se introdujo en 1958 [25], la de cadena hipertejida (HNC) en 1959 [26] y la de Rogers-Young en 1984 [27]. Las relaciones de cerradura para la ecuación de Ornstein-Zernike siguen siendo tema de investigación de frontera [28].

Las propiedades dinámicas de las suspensiones coloidales suelen estudiarse bajo los enfoques de Langevin (1908) [10] y Smoluchowski (1906) [29], pero en el contexto del formalismo de las funciones de memoria originalmente propuesto por Mori y Zwanzig en 1964 [30]. El primer algoritmo de simulación computacional de dinámica browniana se desarrolló en 1978 por Ermak y McCammon y se basó en la ecuación de Smoluchowski [31]. La dinámica coloidal define uno de los campos más activos en la investigación de frontera en ciencia de materiales, en buena medida porque los coloides se han convertido en sistemas modelos para estudiar fenómenos tan complejos y relevantes como los acoplamientos hidrodinámicos [32], las dinámicas arrestadas [33], el autoensamblado espontáneo [34], etc. Debido al carácter fundamental de dichos fenómenos, es justo decir que los coloides se

han convertido en uno de los principales arietes en el desarrollo actual de la física estadística.

Los progresos teóricos arriba resumidos arrojaron ecuaciones básicas integro-diferenciales no lineales extremadamente complejas incluso para los casos más sencillos, como los sistemas de esferas duras. De hecho, los métodos matemáticos aún no ofrecen soluciones analíticas para la gran mayoría de los casos de interés. Fue el desarrollo disruptivo de las tecnologías de la computación de alta velocidad lo que permitió una explosión de resultados teóricos y de simulación en los últimos treinta años. Al mismo tiempo, la microelectrónica también hacía posible el desarrollo y establecimiento de poderosas técnicas experimentales [35] y de síntesis coloidal [36], lo que permitió cerrar el círculo virtuoso experimento-simulación-teoría alrededor de sistemas novedosos [37].

Con la única pretensión de establecer el contexto de esta tesis, podemos decir, *grosso modo*, que en la década de los noventa del siglo pasado fue posible entender muchos de los fundamentos de los sistemas coloidales homogéneos [38]. En la primera década del presente siglo se dedicaron muchos esfuerzos exitosos al estudio de los coloides bajo la acción de campos externos [39]. Desde entonces, se ha puesto mucha atención en los sistemas confinados [39], como los que aquí se estudian por medio de simulaciones computacionales de dinámica browniana y Monte Carlo.

Confinamos a nuestras partículas en cavidades circulares y esféricas, a las que consideramos elásticas en algunos casos y en general duras, pues estas últimas han sido poco estudiadas [39]. El caso de una sola partícula confinada en una cavidad esférica elástica [37] resulta muy interesante, pues permite determinar algunas de las propiedades de la membrana confinante, como su constante elástica y su tensión superficial. El caso de dos partículas fue una de nuestras principales motivaciones iniciales, pues veíamos en él la posibilidad de desarrollar un dispositivo mesoscópico para medir interacciones entre partículas coloidales [40, 41]. Para  $N \geq 3$  partículas ocurre una gran variedad de fenómenos colectivos cuya descripción ocupa la mayor parte de esta tesis.

Después de esta breve introducción, en el Capítulo 2 presentamos brevemente los fundamentos teóricos detrás de las dinámicas de Langevin [10], Fokker-Planck [42] y Smoluchowski [29], así como de los algoritmos de simulación computacional de dinámica browniana [31] y Monte Carlo [43]. Enfatizamos la forma en que

resolvemos el problema de implementar el algoritmo de Ermak-McCammon para la simulación de sistemas con interacciones duras [44]. Dicho problema surge de la condición de que en un paso temporal las fuerzas de interacción actuando sobre las partículas no deben variar mucho, respecto a las fluctuaciones térmicas, para que el algoritmo funcione. Puesto que las fuerzas de Pauli claramente no la cumplen, éste se había convertido en la dificultad principal para estudiar cavidades duras. De hecho, las formas de tratar con este asunto representan un tema de frontera actual [45].

En el Capítulo 3 explicamos los elementos de la teoría de funciones de distribución [46] que nos permiten calcular los perfiles de concentración y las funciones de distribución por pares a partir de las simulaciones de nuestros sistemas. También explicamos la forma en que obtenemos el desplazamiento cuadrático medio de las partículas. En el transcurso de la tesis utilizaremos esta última cantidad para caracterizar la dinámica difusiva, pues sigue siendo la más usada en la literatura de sistemas confinados [47], aunque con frecuencia su utilidad es mucho más limitada que en sistemas abiertos, pues el confinamiento puede conducir fácilmente a la generación de dinámicas no gaussianas [48]. En este sentido, en el Capítulo 3 enfatizamos la adaptación de los elementos teóricos de marras al caso de la inhomogeneidad extrema que genera un confinamiento estrecho.

El caso de una partícula es trivial desde el punto de vista estructural: simplemente cumple la ley barométrica [46]. Sin embargo, visto a la inversa, de dicha distribución puede obtenerse la interacción pared-partícula, lo que convierte al sistema en un instrumento mesoscópico para medir dichas interacciones. En el Capítulo 4 mostramos la forma en que sacamos provecho de esta idea para caracterizar la constante elástica de una interfaz agua-aceite y su tensión superficial. La caracterización de interfaces y membranas a escala mesoscópica define un problema con muchas aristas abiertas [49].

En el Capítulo 5 hacemos un estudio sistemático de los perfiles de concentración y de la función de distribución a pares de sistemas de  $N$  partículas. Lo hacemos para sistemas en dos dimensiones, con paredes duras, para partículas duras y paramagnéticas para distintos tamaños de la cavidad. También calculamos el desplazamiento cuadrático medio de las partículas para caracterizar, al menos parcialmente, los efectos que sobre su difusión tienen las enormes inhomogeneidades que genera el confinamiento estrecho [50].

El caso de las partículas competitivas es particularmente interesante, pues bajo condiciones de empaquetamiento elevado y/o enfriamientos intensos y abruptos forman estructuras arrestadas, como vidrios y geles [33]. Durante el proceso las partículas se aglomeran en cúmulos de tamaños reducidos, los que a su vez se apiñan formando conglomerados compactos (vidrios) o porosos (geles) capaces de permear al sistema completo y perdurar indefinidamente [51]. El fenómeno está siendo estudiado arduamente en sistemas abiertos, principalmente por medios experimentales [34] y de simulación [52], pero también se ha convertido en un caso modelo para entrenar contextos teóricos en franco desarrollo sobre la física estadística del arresto dinámico [53].

Los efectos del confinamiento en la formación de dichas estructuras ya han sido estudiados para el caso de paredes elásticas [54], pero no para el de paredes duras. A nosotros nos interesó hacer esto último, pues consideramos que un confinamiento duro tiene mayor potencial para definir la distribución de cúmulos durante el arresto dinámico de las partículas competitivas. En el Capítulo 6 presentamos nuestros resultados.

En sistemas biológicos es común encontrar partículas coloidales confinadas, como las proteínas dentro de una membrana celular [55]. Sus elementos suelen estar cargados, debido a la enorme susceptibilidad eléctrica del agua [56], y aunque las concentraciones salinas son elevadas la interacción dominante entre ellas suele ser de tipo Coulomb apantallado, es decir, la parte repulsiva de largo alcance del potencial DLVO [16]. Los mecanismos de carga son diversos, pero invariablemente terminan produciendo paredes y partículas con propiedades hidrofílicas.

En el contexto arriba descrito, en 1970 se reportó que al colocar partículas coloidales cargadas frente a una pared hidrofílica con carga del mismo signo, las partículas se alejaban dejando tras ellas una zona de exclusión que llega a crecer distancias de centenares de micras o incluso milímetros [57]. Además, dicha estructura perduraba sobre la ventana de tiempo experimental [56, 58]. Lo sorprendente del fenómeno consiste en que el alcance del potencial DLVO era unos tres órdenes de magnitud menor, por lo que la zona de exclusión se esperaba mucho más pequeña, del mismo tamaño que el hueco de correlación reportado para el perfil de concentraciones de equilibrio frente a paredes cargadas [59].

La velocidad inicial de crecimiento de la zona de exclusión es tan grande que llevó a una primera explicación teórica que recurría a mecanismos moleculares.

Se presentó en 2003 y postulaba una estructuración del agua frente a la pared que empujaba a las partículas coloidales [60]. Esta idea, conocida como hipótesis del agua estructurada, despertó la imaginación de muchos científicos y dio lugar a decenas de artículos y varios libros [56, 61–63]. Sin embargo, implicaba algunos efectos que nunca han podido ser observados [64, 65].

Experimentos posteriores mostraron que al rápido crecimiento inicial seguía un régimen tan lento que llevaba a pensar en procesos difusivos [58]. Fue así como entre 2013 y 2016 se construyó una teoría alternativa que sugiere que el origen de la zona de exclusión está en los procesos difusoforéticos que involucran no sólo a la pared y partículas coloidales sino también al electrolito que las sustenta [66]. Para poder obtener predicciones de esta teoría es necesario resolver de forma acoplada la ecuación de Poisson para la parte eléctrica [67], las dos ecuaciones estacionarias de Stokes para números de Reynolds bajos en fluidos incompresibles para la hidrodinámica [42] y la ecuación de Nernst-Planck para el transporte de masa [68]. Esto representa un problema matemático extremadamente complejo que pudo resolverse numéricamente para ciertos casos, lo que permitió mostrar que la aproximación difusoforética era compatible con todos los resultados experimentales existentes [66]. Sin embargo, resultaba muy difícil identificar los mecanismos microscópicos detrás del fenómeno.

La teoría difusoforética se reformuló en 2020, mostrando que la contribución dominante al fenómeno es la electroforética [66]. Esto nos permitió identificar un mecanismo susceptible de replantearse en términos más contraídos, integrando los grados de libertad del electrolito sustentante. En equilibrio este procedimiento lleva al potencial de Coulomb apantallado [69]. Nosotros supusimos que es posible describir el fenómeno en términos de una sola interacción efectiva pared-partícula e implementamos la idea en la ecuación de Langevin [10]. La comparación de los resultados obtenidos con los experimentales y difusoforéticos nos permitió identificar a dicha interacción con un potencial de Coulomb apantallado, pero con alcance tres órdenes de magnitud mayor que en equilibrio.

Implementamos el resultado arriba descrito en la teoría de Langevin y fuimos capaces de reproducir todos los datos experimentales y difusoforéticos existentes, así como predecir situaciones novedosas que ya fueron probadas experimentalmente [1]. Además, nuestro modelo permite su implementación directa en códigos de simulación por dinámica browniana [31], lo que también nos permitió corroborar

nuestras predicciones por una ruta adicional. En el fondo, pusimos uno de los primeros ladrillos en la construcción de teorías tipo DLVO para sistemas fuera del equilibrio, capaces de predecir fenómenos transitorios de larga duración como la zona de exclusión.

Dicho trabajo inició por una invitación a colaborar en la investigación del fenómeno que nos hizo el grupo experimental del Dr. J. Carlos Ruiz S. del Cinvestav-Monterrey y resultó en una dinámica interdisciplinaria muy interesante y productiva. Los resultados se muestran en el Capítulo 7 y en la referencia [70].

La tesis finaliza con un capítulo de conclusiones y perspectivas.

## Capítulo 2

### Movimiento browniano

El movimiento aleatorio de partículas coloidales cuyo tamaño es algunos ordenes de magnitud mayor que el tamaño de las moléculas que forman el fluido que las sustenta es llamado movimiento browniano. Típicamente el tamaño de las partículas coloidales está dentro del intervalo que va desde 1 nm hasta 10  $\mu\text{m}$  [42]. Uno de los primeros reportes de este fenómeno fue realizado por Robert Brown en 1928, donde observó bajo el microscopio que los granos de polen suspendidos en agua se desplazaban incesantemente de manera aleatoria en todas las direcciones. Después de repetidas observaciones se dio cuenta que dicho movimiento no podía atribuirse ni a las corrientes en el fluido, ni a la evaporación del mismo. Tampoco a la naturaleza orgánica de los granos de polen, sino que tenía que ser un fenómeno físico de naturaleza desconocida en ese momento[71]. Este movimiento aleatorio provoca fluctuaciones en las magnitudes de los grados de libertad de las partículas coloidales, de modo que su movimiento ya no puede ser descrito de manera determinista por las leyes de Newton, sino en términos de variables estocásticas. En la figura se muestra un ejemplo de una trayectoria browniana de una partícula libre en dos dimensiones.

Basándose en la teoría cinética de los gases, en el año de 1905 Einstein publicó una teoría capaz de explicar los fenómenos descubiertos por Brown. Einstein obtuvo la ecuación de difusión para una partícula browniana y además proporcionó una relación entre el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión de la partícula coloidal. De manera independiente, Smoluchowski en 1906 también obtuvo la ecuación de difusión.



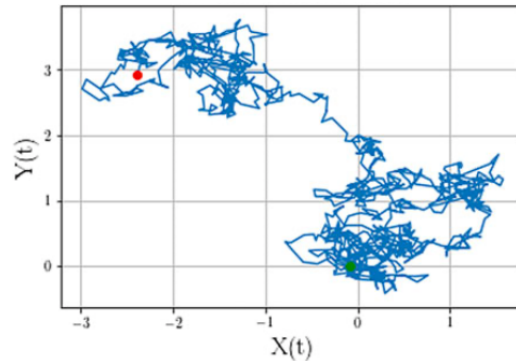


Figura 2.1: Trayectoria simulada en dos dimensiones del movimiento browniano de una partícula libre.

En 1908 Langevin desarrolló una teoría fenomenológica del movimiento browniano al escribir las ecuaciones de movimiento de Newton para una partícula coloidal e incluyó en ella a las fuerzas de fricción y aleatorias que representan los efectos integrados de los muchos grados de libertad del fluido en el que la partícula coloidal se encuentra inmersa. Esta ecuación de movimiento es llamada ecuación de Langevin y quizás es la forma más simple de tratar con la dinámica de sistemas fuera del equilibrio.

Todas estas teorías son capaces de explicar el fenómeno del movimiento browniano y fueron verificadas experimentalmente por Perrin, quien además midió el número de Avogadro al estudiar la sedimentación de partículas coloidales [7].

## 2.1. Ecuación de Langevin

La dinámica de una partícula coloidal inmersa en un fluido puede describirse por medio de la segunda ley de Newton más una fuerza aleatoria  $\mathbf{F}_{th}$  que es producto de las colisiones entre las moléculas del fluido y la partícula coloidal. El fluido sustentante ejerce sobre la partícula coloidal una fuerza de fricción  $-\gamma\mathbf{v}$ , donde  $\mathbf{v}$  es la velocidad la partícula coloidal y  $\gamma$  es el coeficiente de fricción del fluido, para el cual tomaremos la aproximación de Stokes;  $\gamma = 6\pi\eta R$ . Así, la dinámica de una partícula coloidal está regida por la ecuación de Langevin:

$$m\dot{\mathbf{v}} = -\gamma\mathbf{v} + \mathbf{F}_{ext} + \mathbf{F}_{th}. \quad (2.1)$$

La fuerza total ejercida sobre la partícula coloidal está formada por una fuerza externa y determinista  $\mathbf{F}_{ext}$ , más una fuerza sistemática debida a la fricción  $-\gamma\mathbf{v}$  y finalmente la fuerza estocástica  $\mathbf{F}_{th}$ ;  $m$  es la masa de la partícula. Tanto la fuerza de fricción como la fuerza aleatoria son el resultado de la interacción de la partícula coloidal con su entorno. Ambas fuerzas están relacionadas por medio del teorema de fluctuación-disipación y además el promedio de la fuerza aleatoria es nulo:

$$\langle \mathbf{F}_{th}(t) \rangle = \mathbf{0} \quad (2.2)$$

$$\langle \mathbf{F}_{th}(t) \cdot \mathbf{F}_{th}(t') \rangle = 6\gamma k_B T \delta(t - t'). \quad (2.3)$$

La fuerza aleatoria  $\mathbf{F}_{th}$  es un proceso gaussiano con media cero, caracterizado por su primer y segundo momento. Además es un proceso markoviano, ya que no hay correlación entre colisiones a tiempos distintos  $t$  y  $t'$  (esto último cambia en el caso de sistemas de muchas partículas interactuantes).

El factor  $6\gamma k_B T$  es una medida de la amplitud de la fuerza aleatoria, con  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta del sistema. La relación, expresada a través de la ecuación (2.3), entre la amplitud de la fuerza aleatoria y la magnitud del coeficiente de fricción  $\gamma$ , establece un equilibrio entre la fricción que tiende a llevar a la partícula al reposo, mientras que el ruido aleatorio la mantiene en movimiento. En otras palabras, mientras la partícula se mueve en el fluido se disipa energía térmica debido a la fuerza de fricción y a su vez esta energía térmica es la fuente de donde surge la fuerza aleatoria que la mantiene en movimiento. Es necesario que se cumpla este balance para que el sistema pueda alcanzar el equilibrio térmico a tiempos largos, observando las leyes de la termodinámica.

## 2.2. Ecuación de Fokker-Planck

La ecuación de Fokker-Planck es una ecuación diferencial de segundo orden que describe la evolución temporal de la función de densidad de probabilidad  $\mathcal{P}(x, t)$  de una partícula browniana. Aquí,  $x$  representa el valor que toma cualquier variable del espacio fase, como el momento o la posición, al tiempo  $t$ . Su nombre se debe a que Fokker la publicó en 1913, pero Planck la demostró en 1915 [12, 72]. Dependiendo del área donde sea utilizada esta ecuación recibe distintos nombres.

En matemáticas es conocida como ecuación de Kolmogorov, en materia blanda coloidal como ecuación de Smoluchowski, cuando  $x$  se refiere a la posición de la partícula. Esta ecuación es exacta cuando la fuerza aleatoria que actúa sobre la partícula browniana es gaussiana y con ruido blanco. La forma más general de la ecuación de Fokker-Planck para una variable  $x$  tiene la forma [73]

$$\frac{\partial \mathcal{P}(x,t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\partial}{\partial x} D^1(x,t) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} D^2(x,t) \right] \mathcal{P}(x,t). \quad (2.4)$$

En la ecuación (2.4)  $D^2(x,t) > 0$  es llamado coeficiente de difusión y caracteriza al movimiento aleatorio, mientras que  $D^1(x,t)$  es el coeficiente de arrastre que caracteriza el movimiento determinista. La densidad de probabilidad  $\mathcal{P}(x,t)$  multiplicada por el diferencial  $dx$  es la probabilidad de encontrar a la partícula en el intervalo  $(x, x+dx)$  al tiempo  $t$ . Al resolver la ecuación de Fokker-Planck con las condiciones de frontera apropiadas, se obtienen funciones de distribución  $\mathcal{P}(x,t)$  que permiten calcular promedios macroscópicos. Su aplicación no se restringe solamente a sistemas en equilibrio térmico, ni tampoco describe sólo propiedades estacionarias, sino también la dinámica del sistema fuera del equilibrio[73].

Como mencionamos arriba, un caso especial de la ecuación de Fokker-Planck es la ecuación de Smoluchowski, cuando  $x$  es la posición de la partícula. A partir de aquí supondremos que ese siempre es el caso y cuando tratemos con sistemas bi- o tridimensionales  $x$  se referirá a la componente cartesiana correspondiente del vector de posición. La ecuación de Smoluchowski para el movimiento browniano es

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}(x,t) = \frac{1}{\gamma} \left[ -\frac{\partial}{\partial x} F_{ext}(x) + k_B T \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \mathcal{P}(x,t). \quad (2.5)$$

Esta contiene la misma física que la ecuación de Langevin en el límite sobreamortiguado [46],

$$-\gamma \mathbf{v} + \mathbf{F}_{ext} + \mathbf{F}_{th} = 0. \quad (2.6)$$

Otra forma útil de escribir la ecuación de Fokker-Planck es en términos de la corriente de probabilidad  $\mathcal{J}(x,t)$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}(x,t) + \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{J}(x,t) = 0, \quad (2.7)$$

con

$$\mathcal{J}(x,t) = \left[ D^1(x,t) - \frac{\partial}{\partial x} D^2(x,t) \right] \mathcal{P}(x,t). \quad (2.8)$$

Algunas de las condiciones de frontera que se utilizan con mayor frecuencia a la hora de resolver la ecuación de Fokker-Planck son:

- La condición de frontera natural

$$\mathcal{J}(x,t) = 0, \text{ en } x \rightarrow \pm\infty, \quad (2.9)$$

- la condición de frontera periódica

$$\mathcal{P}(x,t) = \mathcal{P}(x+L,t) \text{ y } \mathcal{J}(x,t) = \mathcal{J}(x+L,t), \quad (2.10)$$

- la condición de frontera reflejante

$$\mathcal{J}(x,t) = 0 \text{ en la frontera}, \quad (2.11)$$

- la condición de frontera absorbente

$$\mathcal{P}(x,t) = 0 \text{ en la frontera}. \quad (2.12)$$

### 2.2.1. Solución de la ecuación de Fokker-Planck frente a una pared reflejante

Un caso de interés, que utilizaremos en los Capítulos 5 y 6, es cuando la partícula choca contra una pared reflejante en  $x = 0$  y está sujeta a un campo de fuerza constante  $F$ . La ecuación de Fokker-Planck para este sistema es

$$\frac{\partial \mathcal{P}(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \mathcal{P}(x,t)}{\partial x^2} - \frac{F}{\gamma} \frac{\partial \mathcal{P}(x,t)}{\partial x}, \quad (2.13)$$

donde  $D = k_B T / \gamma$  es el coeficiente de difusión de partícula libre. Smoluchowski [29] y Chandrasekhar [74] encontraron la solución analítica para la densidad de probabilidad  $\mathcal{P}(x,t)$  de que la partícula esté en  $x$  al tiempo  $t$ , dado que estuvo en  $x_0$  al tiempo  $t_0$ , cuando en el intervalo  $t - t_0$  ocurre un choque contra la pared.

Utilizaron la condición de frontera reflejante (2.11), a la solución le llamaron densidad de probabilidad de transición y utilizaron la notación condicional[12]

$$\mathcal{P}(x, t) = p(x, t|x_0, t_0). \quad (2.14)$$

La solución para  $p(x, t|x_0, t_0 = 0) \equiv p(x, t|x_0)$ , con la condición inicial  $p(x, t = 0|x_0) = \delta(x - x_0)$  y la de frontera reflejante  $\mathcal{J}(x, t|x_0)|_{x=0} = -\left(D\frac{\partial p}{\partial x} - vp\right)|_{x=0} = 0$ , con  $v = F/\gamma$ , resulta ser

$$p(x, t|x_0) = p_1(x, t|x_0) + p_2(x, t|x_0) + p_3(x, t|x_0), \quad (2.15)$$

con

$$p_1(x, t|x_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x - x_0 - vt)^2}{4Dt}\right], \quad (2.16)$$

$$p_2(x, t|x_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{vx_0}{D}\right) \exp\left[-\frac{(x + x_0 - vt)^2}{4Dt}\right], \quad (2.17)$$

y

$$p_3(x, t|x_0) = -\frac{v}{2D} \exp\left(\frac{vx}{D}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{x + x_0 + vt}{\sqrt{4Dt}}\right], \quad (2.18)$$

donde  $\operatorname{erfc}(x)$  es la función error complementaria

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2\pi}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\tau^2} d\tau. \quad (2.19)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (2.15) es la densidad de probabilidad de difusión de una partícula en un sistema abierto, es decir sin fronteras, bajo el campo de fuerza constante  $F$ . Los términos segundo y tercero representan las contribuciones del choque de la partícula con la pared reflejante en  $x = 0$ .

## 2.3. Dinámica browniana

Existen distintas técnicas para estudiar el movimiento browniano de partículas coloidales, como el uso directo de las ecuaciones de Langevin o Fokker-Planck, todas ellas con ventajas y desventajas, dependiendo del problema bajo estudio. Sin embargo, en muchos casos no es posible lidiar con dichas ecuaciones, ya sea analíticamente o por medio del análisis numérico, como cuando se tienen sistemas

de muchas partículas interactuantes. Es en esos casos que las técnicas de simulación computacional resultan de gran ayuda, o de plano representan la única posibilidad de estudiar dichos sistemas con un enfoque teórico. Entre dichas técnicas, la de simulación por dinámica browniana se basa en las ecuaciones arriba descritas, de la forma que explicamos a continuación.

La técnica de simulación de dinámica browniana se construye en el límite sobreamortiguado de la ecuación de Langevin o, lo que es lo mismo, en el dominio de la ecuación de Smoluchowski. Utiliza el algoritmo de Ermak-McCammon [31] basado en el esquema de integración de Euler-Murayama de la ecuación (2.6) que reescribimos aquí como

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{\gamma} [\mathbf{F}_{ext} + \mathbf{F}_{th}], \quad (2.20)$$

siendo  $\dot{\mathbf{r}}$  la velocidad de la partícula ( $\mathbf{r}$  es su vector de posición). Integrando esta ecuación en el intervalo de tiempo  $\Delta t$  se obtiene

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{1}{\gamma} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \mathbf{F}_{ext}(\mathbf{r}(t_1)) + \frac{1}{\gamma} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \mathbf{F}_{th}(t_1). \quad (2.21)$$

Si el paso temporal es lo suficientemente pequeño como para suponer que  $\mathbf{F}_{ext}$  permanece constante a lo largo del desplazamiento correspondiente, el segundo término del lado derecho de la ecuación se reduce a  $\mathbf{F}_{ext} \Delta t / \gamma$ . Esta aproximación no es válida para la fuerza aleatoria  $\mathbf{F}_{th}$ , pero dado que  $\Delta W = \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \mathbf{F}_{th}(t_1)$  es un proceso de Wiener del que conocemos su función de distribución de probabilidad

$$p(\Delta W, \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta t}} \exp \left[ -\frac{\Delta W^2}{2\Delta t} \right], \quad (2.22)$$

el tercer término corresponde a un número aleatorio gaussiano con media cero y varianza dada por el teorema de fluctuación-disipación. En la práctica, dicho número es calculado con ayuda de algún generador de números aleatorios [75].

El esquema de integración de Ermak-McCammon [31] finalmente conduce a

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{D_0}{k_B T} \mathbf{F}(\mathbf{r}(t)) \Delta t + \mathbf{R}(t), \quad (2.23)$$

donde  $\mathbf{R}(t)$  es una variable aleatoria gaussiana con media cero,  $\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0$ , y varianza  $\langle [\mathbf{R}(t)]^2 \rangle = 6D_0 \Delta t$ . Aquí,  $D_0 = k_B T / \gamma$  es el coeficiente de difusión de

partícula libre. En un sistema de  $N$  partículas interactuantes la trayectoria de la  $i$ -ésima partícula se obtiene de la ecuación en diferencias

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{D_0}{k_B T} \mathbf{F}_i(\mathbf{r}(t)) \Delta t + \mathbf{R}_i(t), \quad (2.24)$$

donde  $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}(t))$  es la fuerza total sobre la  $i$ -ésima partícula, ejercida por todas las demás y por el campo externo.

### 2.3.1. Dinámica Browniana con interacciones duras

En los sistemas de materia condensada blanda que pueden ser estudiados por medio de simulaciones de dinámica browniana, como las suspensiones coloidales y las soluciones poliméricas, el solvente no es considerado explícitamente, sino que se hace uso de la separación de escalas temporales y de longitud que existe entre las partículas del solvente y las del soluto. Esto nos permite tratar solamente con las interacciones efectivas entre las partículas que forman al soluto y su entorno, en caso de que estén bajo la influencia de campos externos.

Entre los distintos potenciales efectivos, uno de los más utilizados es el de esfera dura entre partículas, o el de pared dura para la interacción de partículas con paredes. Sin embargo, la naturaleza discontinua de los potenciales duros hace imposible estudiar este tipo de sistemas por medio de simulaciones de dinámica browniana basadas en el algoritmo de Ermak-McCammon, pues cerca del contacto no se cumple la condición de que la fuerza varíe poco en un paso temporal que implique un choque.

Existen distintos enfoques que buscan incluir este tipo de interacciones en dicho algoritmo, usando algún artilugio capaz de capturar la fenomenología correcta. Por ejemplo, se han desarrollado potenciales auxiliares que son representaciones continuas del potencial de esfera dura [76, 45]. También existen métodos heurísticos en los que simplemente durante el curso de la simulación se rechazan los movimientos que no son físicamente aceptables, es decir, cuando ocurre un traslape [77, 78]. Inspirados en la dinámica molecular, también se han desarrollado métodos conocidos como 'event-driven' de dinámica browniana en donde se trata directamente con la discontinuidad del potencial duro al considerar explícitamente las colisiones de partículas según las leyes de las colisiones elásticas [79, 80]. Sin

embargo, exceptuando el método de los potenciales suavizados, no se sabe cómo puedan aplicarse dichos métodos a sistemas en donde además existen elementos que interactúan con potenciales que no sean duros.

Eichhorn y Behringer[44] propusieron un nuevo método, que explicamos a continuación, donde se toman en cuenta las interacciones de tipo duro con el fin de incorporarlas en simulaciones de dinámica browniana. Para esto, consideraron la solución de la ecuación de Fokker-Planck (2.15) para una partícula que se mueve en una dimensión entre  $[0, \infty)$  y que tiene condición de frontera reflejante en  $x = 0$ , es decir que hay una pared dura en la frontera (ver Subsección 2.2.1). Como la solución es analítica, esto permite generar directamente una trayectoria física con la ventaja de que este nuevo algoritmo puede ser aplicado a sistemas con interacciones duras y suaves.

Si la partícula coloidal se encuentra al tiempo  $t$  en la posición  $\mathbf{r}(t)$ , cercana a la pared y bajo la acción de la fuerza  $\mathbf{F}$ , entonces la nueva posición de la partícula,  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ , está dada por el esquema de integración de Ermak-McCammon (2.24). Para saber si el nuevo desplazamiento  $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)$  conduce a un desplazamiento físico aceptable  $\Delta \mathbf{r}^*$  utilizamos el siguiente algoritmo:

- Calcular el desplazamiento  $\Delta \mathbf{r}$  utilizando algún esquema de integración, pero sin considerar la presencia de la pared dura.
- Revisar si la nueva configuración  $\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}$  conduce a una configuración física aceptable (i.e., si la partícula no se superpone con la pared).
- Si la configuración es válida, entonces se acepta el desplazamiento  $\Delta \mathbf{r}^* = \Delta \mathbf{r}$ .
- Si la configuración no es válida, entonces el nuevo desplazamiento se calcula según:  $\Delta \mathbf{r}^* = \Delta \mathbf{r} + (q - q_0 - \mathbf{n} \cdot \Delta \mathbf{r})\mathbf{n}$ . Aquí,  $\mathbf{n}$  es el vector normal a la pared, apuntando hacia la suspensión coloidal. Además,  $q_0$  es la distancia de la partícula a la pared, antes de calcular el desplazamiento;  $q$  es un número aleatorio generado a partir de la densidad de probabilidad de transición  $p_H(q, q_0, dt, v, D)$ .

La distribución  $p_H(q, q_0, dt, v, D)$ ,

$$p_H(q, q_0, dt, v, D) = \frac{p_2(q) + p_3(q)}{\int_0^\infty dq [p_2(q) + p_3(q)]}, \quad (2.25)$$



es la densidad de probabilidad de transición correspondiente a la superposición de  $p_2(q)$  y  $p_3(q)$  que aparecen en la solución analítica (2.15) y representa la contribución de los eventos de colisión de la partícula con la pared dura.

En resumen, este algoritmo está construido de tal forma que la trayectoria estocástica de cada una de las partículas que se encuentren en el sistema bajo estudio, es generada a partir de dos contribuciones. En el caso en que la partícula no colisione con la pared su trayectoria está descrita por el algoritmo de Ermak-McCammon (2.24), es decir, sin pared. Cuando ocurre una colisión, entonces la trayectoria de la partícula es construida a partir de la densidad de probabilidad  $p_H$ .

Además, por construcción, el algoritmo propuesto por Eichhorn y Behringer [44] es capaz de generar las trayectorias físicas de un sistema donde está presente una fuerza constante, independientemente del paso de tiempo utilizado. Para el caso en que la fuerza no sea constante, sino que varíe lentamente, el paso de tiempo puede tomarse lo suficientemente pequeño como para poder considerar que la fuerza se mantiene prácticamente constante para un desplazamiento típico de la partícula en dicho intervalo.

## 2.4. Método de Monte Carlo

El método de simulación de Monte Carlo (MC), en su sentido más amplio, involucra cualquier tipo de simulación, no necesariamente computacional, que emplee números aleatorios en el algoritmo de simulación. Las simulaciones de MC son procesos estocásticos y por lo tanto no deterministas, por lo que cada simulación puede conducir a resultados distintos, pero estos están sujetos a la ley de los grandes números y al teorema de límite central.

El uso más común que se le da al método de MC es la evaluación de integrales, que de hecho es la base de las simulaciones de Monte Carlo. Uno de los ejemplos más ilustrativos de una simulación de Monte Carlo es la estimación del número  $\pi$ . Supongamos un cuadrado de lado 2 y, por lo mismo, de área 4. Además, imaginemos un círculo en su interior, de radio 1 y área  $\pi$ . Ambos, cuadrado y círculo, con sus centros en el origen (ver figura 2.2). Ahora elijamos  $N$  pares de números aleatorios  $(x, y)$ , uniformemente distribuidos entre  $[-1, 1]$ , correspondiendo al eje horizontal y vertical, respectivamente. La probabilidad de que uno de estos números caiga dentro del círculo es  $\pi/4$ . Sin embargo, en el experimento, de los

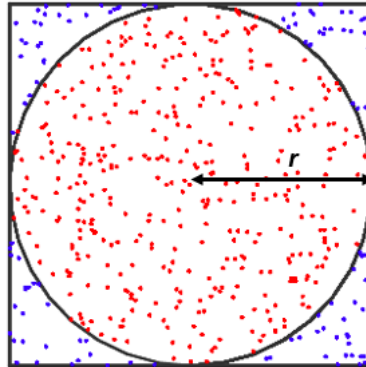


Figura 2.2: Estimación numérica de  $\pi$  utilizando el método de Monte Carlo.

$N$  puntos aleatorios sólo  $C$  estarán dentro del círculo, por lo que la estimación de dicha probabilidad es  $C/N$ . Cuando  $N$  aumenta, la precisión con que se conocerá el valor de  $\pi$ , aproximado por el cociente  $4C/N$ , será del orden de  $1/\sqrt{N}$ , según la ley de los grandes números [81]. Por ejemplo, si generamos un millón de puntos, podremos estimar el valor de  $\pi$  con una precisión de una milésima. Esta no pretende ser una alternativa para calcular  $\pi$ , sino tan sólo un ejemplo de las ideas básicas detrás del método de Monte Carlo.

En lo que a técnicas de simulación de sistemas de  $N$  partículas brownianas se refiere, mientras que en las simulaciones de dinámica browniana se obtienen las trayectorias de cada una de las partículas del sistema al integrar numéricamente la ecuación de Langevin (2.1) mediante el algoritmo de Ermak-McCammon (2.24), en las simulaciones de Monte Carlo el espacio de configuración del sistema es generado de manera aleatoria obedeciendo la distribución de Boltzmann. Tanto las simulaciones de dinámica Browniana como las de Monte Carlo permiten obtener las propiedades estructurales de los sistemas bajo estudio, pero esta última no puede utilizarse para obtener información de la dinámica<sup>1</sup>. Sin embargo, las simulaciones de Monte Carlo pueden ser utilizadas como referencia a la hora de desarrollar

<sup>1</sup>Aunque existen autores que aseguran que las simulaciones de Monte Carlo son equivalentes a las simulaciones de dinámica browniana siempre que el desplazamiento de prueba sea suficientemente pequeño [77, 82] y que por lo tanto las simulaciones de Monte Carlo pueden utilizarse para obtener propiedades dinámicas de los sistemas tales como el desplazamiento cuadrático medio de las partículas, lo cierto es que se ha visto, hasta donde sabemos, que la utilidad de estos métodos está limitada a sistemas en los que la interacción entre las partículas está dictada solamente por la exclusión de volumen [83].

nuevos esquemas de simulación de dinámica browniana, como el mostrado en la sección anterior.

El método de Monte Carlo fue desarrollado por Metropolis [43] y popularizado por Ulam, Fermi y von Neumann [84]. Este método consiste en determinar la transición de probabilidad  $\pi(o \rightarrow n)$  para ir de la configuración  $o$  a la configuración  $n$ . Primero, se realiza un movimiento de prueba para ir del estado inicial  $o$  al estado final  $n$ . Después se tiene que decidir si dicho movimiento de prueba es aceptado o rechazado. Para construir la matriz de probabilidad de transición  $\pi(o \rightarrow n)$  primero se debe de cumplir la condición de balance detallado, es decir, que en equilibrio la probabilidad de ir del estado  $o$  al estado  $n$  debe ser la misma que ir del estado  $n$  al estado  $o$ . Esta condición se escribe como

$$\mathcal{N}(o)\pi(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n)\pi(n \rightarrow o), \quad (2.26)$$

con  $\mathcal{N}(n)$  la densidad de probabilidad de encontrar al sistema en la configuración  $n$  dada por el factor de Boltzmann

$$\mathcal{N}(n) = \frac{\exp[-\beta U(n)]}{Z}, \quad (2.27)$$

donde  $Z$  es la integral de configuración del sistema, de la que hablaremos en el Capítulo 3, pero baste aquí saber que es un tipo de factor de normalización;  $U(n)$  es la energía de exceso de la configuración  $n$ , que también incluye a la energía de interacción con el campo externo,  $\beta^{-1} = k_B T$  con  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta del sistema. La probabilidad de transición  $\pi(o \rightarrow n)$  está dada por

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow n), \quad (2.28)$$

donde  $\alpha(o \rightarrow n)$  denota a la matriz de transición que determina la probabilidad de realizar un movimiento de prueba del estado  $o$  al estado  $n$  y  $acc(o \rightarrow n)$  representa la probabilidad de aceptar dicho movimiento de prueba. Por lo tanto se tiene

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{\mathcal{N}(n)}{\mathcal{N}(o)} = \exp(-\beta[U(n) - U(o)]). \quad (2.29)$$

Existen varias formas con las que puede satisfacerse la condición (2.29), pero la elección de Metropolis, [43]

$$\begin{aligned} acc(o \rightarrow n) &= \mathcal{N}(n)/\mathcal{N}(o) \quad \text{si } \mathcal{N}(n) < \mathcal{N}(o) \\ &= 1 \quad \text{si } \mathcal{N}(n) \geq \mathcal{N}(o). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Podemos reescribir esta condición como  $acc(o \rightarrow n) = \min[1, \mathcal{N}(n)/\mathcal{N}(o)]$ , donde  $\min[1, \mathcal{N}(n)/\mathcal{N}(o)]$  representa una función que regresa el valor mínimo de entre los dos argumentos.

En el ensamble canónico ( $NVT$ ), del que hablaremos en el siguiente capítulo, en un sistema de  $N$  partículas con posiciones  $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , la probabilidad de aceptar un movimiento en el que se traslade aleatoriamente a una sola partícula del sistema para llevarlo del estado  $\alpha$  al estado  $\gamma$  es

$$acc(\alpha \rightarrow \gamma) = \min[1, e^{-\beta\Delta U}], \quad (2.31)$$

donde  $\Delta U$  es la diferencia en la energía del sistema antes y después del movimiento de traslación.

Desde un punto de vista práctico, el método de simulación de Monte Carlo es implementado de la siguiente manera

- De las  $N$  partículas del sistema, elegimos una aleatoriamente para trasladarla a una nueva posición y llevar al sistema del estado  $\alpha$  al estado  $\gamma$ .
- Calculamos diferencia de energía  $\Delta U$  entre el estado  $\alpha$  en que se encuentra el sistema y el estado  $\gamma$  al que proponemos llevarlo.
- Si  $U(\gamma) < U(\alpha)$  el movimiento es automáticamente aceptado. En caso contrario, la probabilidad de aceptación para dicho movimiento,  $acc(\alpha \rightarrow \gamma)$ , es comparada con un número aleatorio  $x$  con distribución uniforme entre cero y uno. Solamente si  $x < acc(\alpha \rightarrow \gamma)$  el movimiento es aceptado.

Este proceso se repite un número suficiente de veces, eligiendo cada vez una partícula del sistema al azar y desplazándola aleatoriamente de acuerdo a la receta descrita, hasta lograr que la tasa de movimientos aceptados esté entre el 33 y el 50 por ciento.

# Capítulo 3

## Estructura y dinámica

Las simulaciones computacionales, al igual que los experimentos, permiten obtener información microscópica sobre la estructura local del sistema. El conocimiento de las propiedades estructurales del sistema puede utilizarse para calcular sus variables termodinámicas, como energía, presión, temperatura, entre otros [85]. Adicionalmente, las simulaciones también permiten tener acceso a las propiedades dinámicas. Este capítulo está dedicado a presentar las definiciones de las funciones de distribución que describen la estructura local de los sistemas coloidales, así como la del desplazamiento cuadrático medio, cantidad que utilizaremos para caracterizar la dinámica de las partículas que constituyen los sistemas bajo estudio.

### 3.1. Funciones de distribución estáticas

En el ensamble canónico, la densidad de probabilidad de equilibrio  $P_N(\mathbf{r}^N)$  de encontrar a las  $N$  partículas del sistema en las posiciones  $\mathbf{r}^N \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , en un volumen  $V$  y a una temperatura  $T$  fijos, está dada por [86]

$$P_N(\mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{Z_N}, \quad (3.1)$$

donde  $Z_N$  es la integral de configuración [86],

$$Z_N = \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} = \int_V d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}, \quad (3.2)$$

y  $U(\mathbf{r}^N)$  la energía potencial total del sistema,

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (3.3)$$

Aquí,  $u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = u(r_{ij})$  es el potencial de interacción entre las partículas  $i$  y  $j$  con posiciones  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_j$ ;  $V(\mathbf{r}_i)$  es un potencial externo actuando sobre las partículas, lo que permite codificar su interacción con el entorno, como las paredes que las confinan (en sistemas homogéneos  $V(\mathbf{r}) = 0$ ). En la ecuación 3.3 asumimos aditividad por pares de  $U(\mathbf{r}^N)$ .

La densidad de probabilidad reducida para  $n$ -partículas, con  $n < N$ , está dada por [87]

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N P_N(\mathbf{r}^N). \quad (3.4)$$

Ella describe la densidad de probabilidad de encontrar a cualquiera de las  $N$  partículas en  $\mathbf{r}_1$ , a cualquiera de las  $N-1$  partículas restantes en la posición  $\mathbf{r}_2$  y así sucesivamente hasta llegar a cualquiera de las  $N-n+1$  partículas en la posición  $\mathbf{r}_n$ , con independencia de la distribución de las  $N-n$  partículas restantes.

En un fluido homogéneo la densidad de probabilidad reducida de  $n$ -partículas es invariante ante traslaciones [87],

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1 + \Delta\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N + \Delta\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

con  $\Delta\mathbf{r}$  un vector de desplazamiento arbitrario. Esto implica que en un sistema homogéneo, la función de distribución reducida de una partícula,  $\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ , se reduce a la densidad promedio del sistema,  $\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho = N/V$ . Entonces, la función de distribución reducida de dos partículas dependerá de la separación entre ellas,  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ :

$$\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (3.6)$$

### 3.1.1. Función de distribución radial

La función de distribución de pares  $g_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  dada por [87]

$$g_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_2)}, \quad (3.7)$$

es una medida de las correlaciones entre pares de partículas relativa a la de un gas ideal a la misma temperatura y densidad. En un sistema homogéneo e isótropo sólo depende de la distancia entre partículas,  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ ,

$$g_N(r) = \frac{\rho_N^{(2)}(r)}{\rho^2} = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N P_N(\mathbf{r}^N), \quad (3.8)$$

y es llamada función de distribución radial  $g(r)$ . De la ecuación

$$\rho \int d\mathbf{r} g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N P_N(\mathbf{r}^N) = N-1 \quad (3.9)$$

podemos ver que  $\rho g(r)$  es la densidad de partículas alrededor de una partícula central, como se muestra en la figura 3.1. A distancias muy grandes las partículas

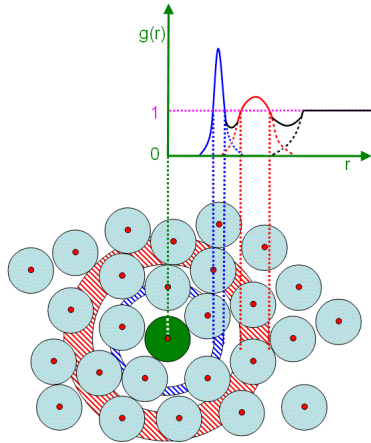


Figura 3.1: Representación esquemática de la función de distribución radial  $g(r)$  en donde se muestran la capa de primeros vecinos en color azul, la capa de segundos vecinos en rojo y el límite a largas distancias en negro.

están decorrelacionadas, por lo que  $g(r \rightarrow \infty) = 1$ . Los sistemas estudiados en esta

tesis son finitos y confinados, por lo que la función de distribución radial  $g_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  tendrá propiedades muy distintas a las arriba mencionadas. La cuantificación de dichas diferencias es por sí misma un resultado novedoso.

La función de distribución radial es una de las cantidades más importantes a la hora de caracterizar fluidos en espacios abiertos, ya que permite conocer las propiedades termodinámicas macroscópicas del sistema. Esta cantidad puede ser medida de diversas formas, ya sea experimentalmente por medio de dispersión de neutrones, rayos X, o luz, o bien utilizando las conocidas técnicas de videomicroscopía. También puede obtenerse por medio de teoría o simulaciones computacionales, lo que en conjunto permite una comparación entre todas ellas.

Los sistemas confinados son inhomogéneos y la función de distribución de pares dependerá del carácter vectorial de la separación entre partículas y de la posición de cada una de ellas respecto al origen del sistema de coordenadas. Por lo mismo, la función de distribución de una partícula también dependerá de la posición y es llamada perfil de concentraciones. Si bien el estudio de los coloides confinados no es un campo nuevo, aún existen muchas preguntas abiertas, pues hay pocos estudios teóricos, ya sea basados en la teoría de ecuaciones integrales [88] o en la teoría de funcionales de la densidad [89, 90]. Igualmente, hay pocas simulaciones computacionales [91, 92] y experimentos, la mayoría de ellos relativamente recientes [93–95]. Este es el lugar en la frontera del campo en el que se desarrolla esta tesis.

### 3.1.2. Perfil de densidad

Debido a que los sistemas confinados son inhomogéneos, el perfil de densidad es una cantidad indispensable, junto con la función de distribución por pares, para describir su estructura y todas las propiedades que de ella derivan, como las termodinámicas. El perfil de densidad se define en términos de la densidad de probabilidad de encontrar a una sola partícula localizada en la posición  $\mathbf{r}_1$ , sin importar la posición de las demás:

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) = N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N P_N(\mathbf{r}^N). \quad (3.10)$$



La integral de  $\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1)$  en el volumen accesible al sistema es el número total de partículas:

$$\int d\mathbf{r}_1 \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) = N. \quad (3.11)$$

### 3.2. Funciones dependientes del tiempo

Las propiedades estructurales en equilibrio, como las descritas en la sección anterior, no dependen del tiempo. Sin embargo, a nivel microscópico, las sustenta la agitación térmica constante de las partículas. Por lo mismo, las fluctuaciones en cualquier variable dinámica microscópica, como la posición de las partículas, dependerá del tiempo, a pesar de que sea dinámica en el equilibrio termodinámico. En particular, en sistemas homogéneos, dicha posición es una variable estocástica gaussiana de media cero que puede caracterizarse completamente con el desplazamiento cuadrático medio [cita]:

$$\langle [\Delta\mathbf{r}(t - t_0)]^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0)]^2 \right\rangle, \quad (3.12)$$

donde  $\langle \dots \rangle$  representa un promedio en el ensamble.

El desplazamiento cuadrático medio (MSD, de “mean square displacement”) caracteriza el proceso difusivo que experimentan las partículas brownianas y puede calcularse numéricamente por medio de simulaciones de DB, pues éstas generan sus trayectorias. Además, puede obtenerse de las soluciones de la ecuación de Langevin (2.1). En el caso de partículas libres, o de una sola partícula, dicha solución conlleva a

$$\langle [\Delta\mathbf{r}(t)]^2 \rangle = \frac{2nk_B T}{\gamma} \left[ t - \frac{m}{\gamma} + \frac{m}{\gamma} \exp(-\gamma t/m) \right], \quad (3.13)$$

donde  $n$  es la dimensión del sistema,  $\gamma$  el coeficiente de fricción del solvente y  $m$  la masa de cada partícula. La ecuación (3.13) permite identificar la escala temporal  $\tau_B = m/\gamma$ , de tal forma que para  $t \gg \tau_B$  tenemos:

$$\langle [\Delta\mathbf{r}(t)]^2 \rangle = 2n \frac{k_B T}{\gamma} t = 2nDt, \quad (3.14)$$

donde utilizamos la relación de Einstein,  $D = k_B T / \gamma$ , para el coeficiente de difusión de partícula libre. Para  $t \gg \tau_B$  la dinámica de las partículas es puramente difusiva y está descrita por la ecuación de Langevin sobreamortiguada (2.6) o, equivalentemente, por la de Smoluchowski (también llamada de Fokker-Planck en la jerga utilizada en procesos estocásticos). En un sistema coloidal típico,  $\tau_B$  tiene valores del orden de  $10^{-8}$  segundos, por lo que todos nuestros resultados serán a tiempos mucho mayores, pues sólo describiremos dinámicas difusivas.

En general, la dinámica de las partículas coloidales puede dividirse en tres regímenes temporales [38] caracterizados por las escalas  $\tau_B$  y  $\tau_D$ . Aquí,  $\tau_B$  es el tiempo de relajación de momentos. Es decir, el necesario para que las velocidades de las partículas relajen a su distribución de equilibrio. El tiempo de relajación estructural  $\tau_D = \sigma^2 / D$  es el tiempo que necesita una partícula para difundirse una distancia aproximadamente igual a su diámetro,  $\sigma$ . En el régimen de tiempos cortos,  $\tau_B \ll t \ll \tau_D$ , la difusión de las partículas ocurre bajo el campo de una estructura fija, ya que la configuración del fluido no ha tenido tiempo de cambiar; cada partícula se difunde en el interior de la capa de primeros vecinos. A tiempos largos,  $t \gg \tau_D$ , las partículas logran difundirse a través de la capa de primeros vecinos y sentir los efectos de los cambios en la configuración del fluido. Cuando no hay interacciones hidrodinámicas, la difusión a tiempos cortos es de partícula libre, mientras que a tiempos largos está definida por la interacción entre las partículas. Por lo mismo, el coeficiente de difusión será menor que el de partícula libre dado por la relación de Einstein. Los valores típicos de  $\tau_D$  van de los milisegundos a los minutos.

En sistemas inhomogéneos, como los que se estudian en esta tesis, no basta el MSD para caracterizar la dinámica difusiva de las partículas, pues en general no es gaussiana [47]. No obstante, a falta de una aproximación mejor, que no implique la solución completa para las funciones de distribución dependientes del tiempo, en la literatura se sigue usando el MSD como un parámetro que ayuda, al menos parcialmente, en el proceso de caracterización de la dinámica de dichos sistemas [47]. Aún más, también se utiliza para caracterizar ciertos procesos fuera del equilibrio, como el arresto dinámico [52] o la formación de la zona de exclusión frente a superficies hidrofílicas [70]. Nosotros también lo utilizaremos de esta forma.

# Capítulo 4

## Sistemas de una partícula

Cervantes *et al.* [37] estudiaron experimentalmente un sistema formado por una sola partícula coloidal de poliestireno, confinada dentro de una gota de agua inmersa en aceite. Aunque sus principales resultados tienen que ver con el efecto del confinamiento sobre la difusión de la partícula, también reportan la frecuencia estadística con que la partícula se localiza a una distancia  $r$  respecto del centro de la cavidad. Motivados por este resultado, mostramos que la interacción entre la partícula coloidal y la pared, es decir la interfaz agua-aceite, es elástica y puede ser modelada por medio de un potencial armónico. También mostramos que si se conoce el perfil de densidad es posible conocer la constante elástica de la interfaz y su tensión superficial.

### 4.1. Sistema experimental

El sistema experimental estudiado en [37] está formado por una sola partícula coloidal de poliestireno fluorescente confinada dentro de un glóbulo esférico de agua que a su vez se encuentra inmerso en aceite, ver figura 4.1. El glóbulo de agua tiene un diámetro promedio de  $2R = 6.35 \pm 0.3 \mu\text{m}$ , mientras que el de la partícula es  $\sigma = 2a = 1 \mu\text{m}$ . La partícula coloidal se carga negativamente por disociación de contraiones y se reporta que su carga efectiva y la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel son de unos  $10^4$  veces la carga del electrón y 260nm, respectivamente. Utilizando técnicas de videomicroscopía digital registran el movimiento tridimensional de la partícula, lo que les permitió obtener las propiedades estructu-

rales y dinámicas del sistema. De entre las diferentes cantidades que estudian, a nosotros nos interesa el perfil de densidad.

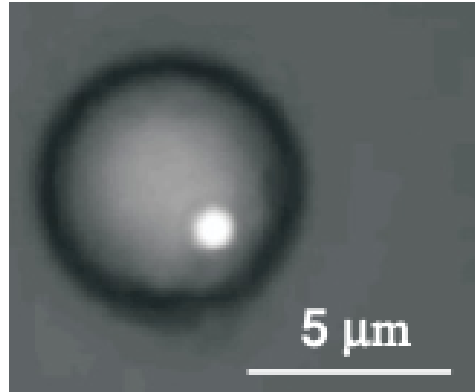


Figura 4.1: Sistema experimental estudiado en [37]. En la imagen se observa el glóbulo de agua de diámetro  $2R = 6.35 \mu\text{m}$  inmerso en aceite, conteniendo una partícula coloidal fluorescente de diámetro  $\sigma = 2a = 1 \mu\text{m}$ .

Entre las posibles interacciones que puede haber entre la partícula coloidal y la pared, es decir la interfaz agua-aceite, la más natural e inmediata es la parte electrostática del potencial de DLVO [96]. Como la partícula coloidal está cargada, se espera que interactúe con sus cargas imagen, que surgen como resultado de la presencia de la interfaz agua-aceite. Sin embargo, descartamos esta posibilidad ya que la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel tiene el valor de  $260 \text{ nm}$  y, como se verá más adelante, los experimentos realizados en [37] indican que la interacción entre la partícula y la superficie de la cavidad esférica se manifiesta en un rango de distancias cuatro veces mayor, donde la interacción electrostática ya debería estar completamente apantallada.

Debido a que la partícula tiene un tamaño finito, su centro solamente podría acceder al volumen correspondiente a una esfera de radio efectivo  $r_0 = R - a$ , si la cavidad fuera rígida. Sin embargo, de acuerdo a lo presentado en [37], la pared de la cavidad debe ser flexible, pues en algunas ocasiones el centro de la partícula se observa más allá que dicho radio. Habiendo descartado la interacción electrostática, dicha deformación debe provenir del choque de la pared con la partícula, debido al movimiento browniano de esta última. El potencial de interacción más natural para modelar este tipo de colisiones es el de oscilador armónico. Además, como los choques sólo ocurren en la vecindad de la pared, lejos de ella se espera que

la partícula se difunda libremente. Todas estas características se observan en los resultados reportados en [37], pero las herramientas que nosotros desarrollamos nos permiten ir más allá de estas especulaciones y extraer el potencial de interacción pared partícula de forma exacta a partir del perfil de concentraciones medido o simulado, como veremos a continuación.

## 4.2. Esquema de inversión

En un sistema tridimensional, formado por una sola partícula, sobre la que actúa el potencial externo  $V(\mathbf{r})$ , el perfil de densidad  $\rho(\mathbf{r})$  está dado por

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\exp[-\beta V(\mathbf{r})]}{Z_1(V, T)}, \quad (4.1)$$

donde

$$Z_1(V, T) = \int d\mathbf{r} \exp[-\beta V(\mathbf{r})] \quad (4.2)$$

es la integral de configuración de una partícula y  $\beta^{-1} = k_B T$  la escala de energía térmica. Aquí,  $\rho(\mathbf{r})$  es la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula coloidal en la posición  $\mathbf{r}$  respecto del origen. Considerando que el potencial externo representa la cavidad esférica que confina a la partícula de marras, tanto  $V(\mathbf{r})$  como  $\rho(\mathbf{r})$  son funciones solamente de la distancia  $r$  al centro de la cavidad, donde supondremos que se encuentra el origen del centro de coordenadas del laboratorio.

La ecuación 4.1 puede invertirse, para obtener el potencial externo,  $V(r)$ , en términos de  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$-\beta V(r) = \ln[\rho(r)\sigma^3] + \ln[Z_1/\sigma^3], \quad (4.3)$$

donde escalamos todas las longitudes con el diámetro de la partícula coloidal. En general, las interacciones que están presentes en un sistema o bien son conocidas sólo de manera aproximada o están basadas en consideraciones teóricas. Por las razones expuestas en la sección anterior, proponemos que el potencial externo que

actúa sobre la partícula sea de tipo armónico,

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < r_0 \\ \frac{1}{2}k(r-r_0)^2 & r \geq r_0. \end{cases} \quad (4.4)$$

Aquí,  $r_0$  es el radio efectivo a partir de donde comienza a sentirse la interacción y es igual a  $r_0 = R - \sigma/2$ . Por último,  $k$  es una constante utilizada para caracterizar las propiedades elásticas de la interfaz agua-aceite, a la que también llamamos constante elástica.

Para este modelo de interacción, la integral de configuración de una partícula está dada por

$$\frac{Z_1}{\sigma^3} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{r_0}{\sigma}\right)^3 + 2\pi \sqrt{\frac{2}{\beta k \sigma^2}} \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{\beta k \sigma^2} + 2 \left(\frac{r_0}{\sigma}\right) \sqrt{\frac{2}{\beta k \sigma^2} + \left(\frac{r_0}{\sigma}\right)^2} \sqrt{\pi} \right] \quad (4.5)$$

y el perfil de densidad se escribe como

$$\rho(r) = \begin{cases} \frac{1}{Z_1} & r < r_0 \\ \frac{1}{Z_1} \exp\left[-\frac{\beta k}{2}(r-r_0)^2\right] & r \geq r_0. \end{cases} \quad (4.6)$$

La figura 4.2 representa el proceso que se sigue para determinar  $\rho(r)$  a partir de un experimento de videomicroscopía digital o de una simulación computacional. Ella muestra una proyección en el plano del sistema de una partícula confinada en una cavidad esférica flexible de radio promedio  $R$ . El perfil de densidad se obtiene como

$$\rho(r) = \frac{N(r)}{N_T 4\pi r^2 \Delta r}, \quad (4.7)$$

donde  $N(r)$  es el número de veces que la partícula se encuentra dentro de un anillo de ancho  $\Delta r$  situado a una distancia  $r$ ,  $4\pi r^2 \Delta r$  es el volumen del anillo y  $N_T$  es el número total de configuraciones analizadas.

### 4.3. Prueba de autoconsistencia

Para poner a prueba el modelo de interacción (4.4), bajo el esquema de inversión (4.3), realizamos simulaciones de dinámica browniana para el sistema de una sola

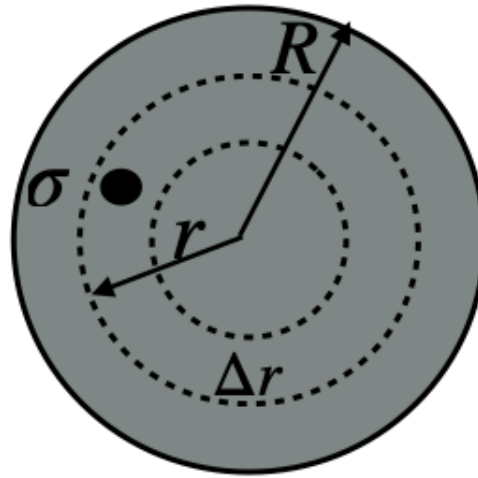


Figura 4.2: Proyección en el plano de la geometría del sistema formado por una partícula de diámetro  $\sigma$  confinada en una cavidad esférica flexible de radio efectivo  $r_0 = R - \sigma/2$ .

partícula confinada en una cavidad esférica flexible. En la simulación, la escala de longitud utilizada es el diámetro  $\sigma = 1 \mu\text{m}$  de la partícula coloidal, la escala de energía está dada por la energía térmica  $\beta^{-1} = k_B T$  y el tiempo es medido en unidades de  $\sigma^2/D_0$ , con  $D_0$  el coeficiente de difusión de partícula libre. Para nuestro estudio sistemático tomamos valores arbitrarios para los parámetros que caracterizan al potencial externo, a saber  $\beta k \sigma^2 = 50$  y  $r_0/\sigma = 2.0$  (posteriormente  $k$  y  $r_0$  se utilizarán como parámetros de ajuste para interpretar los resultados experimentales). De las trayectorias generadas mediante la simulación podemos calcular  $\rho(r)$  y utilizando la ecuación (4.3) deberíamos ser capaces de recuperar, con la precisión que nos permita la estadística de las simulaciones, el potencial externo. Al inicio de la simulación colocamos a la partícula en una posición arbitraria dentro de la cavidad esférica de radio efectivo  $r_0$ . Para calcular el perfil de densidad utilizamos  $10^7$  pasos temporales de magnitud  $\Delta t = 10^{-3}$ . Para calcular los promedios ejecutamos el mismo programa al menos unas 20 veces, cada vez con una semilla distinta.

En el recuadro interno de la figura 4.3 se muestran gráficas del perfil de densidad del sistema obtenidas mediante distintos métodos. Los círculos abiertos de color verde corresponden al perfil de densidad obtenido de la simulación. La línea continua de color rosa corresponde a la gráfica del perfil de densidad dada por su

expresión analítica (4.6), con  $\beta k \sigma^2 = 50$  y  $r_0/\sigma = 2.0$ , donde también utilizamos la expresión cerrada de la integral de configuración del sistema dada por (4.5). La línea discontinua de color rosa representa un ajuste de mínimos cuadrados del perfil de densidad obtenido de la simulación a su expresión analítica (4.6), de donde obtenemos valores aproximados para la constante elástica de la pared y el radio efectivo de la cavidad,  $(\beta k \sigma^2)_{fit} = 47.13$  y  $(r_0/\sigma)_{fit} = 1.99$ . Esto nos permite estimar que, por lo menos en este caso, la precisión con que la inversión de (4.1) a partir de datos acumulados estadísticamente de las trayectorias generadas por simulación ronda el 5.7% para la constante elástica y el 0.5% para el radio efectivo. Podemos esperar algo similar para los valores obtenidos a partir de datos experimentales.

Al evaluar la expresión (4.3) en los puntos del perfil de densidad obtenido de la simulación, obtenemos valores empíricos para el potencial externo  $V(r)$ , que en el cuerpo principal de la figura 4.3 aparecen como círculos abiertos de color verde. Las barras verdes representan el error asociado a cada uno de estos puntos, las cuales se obtuvieron al propagar el error asociado a cada punto de  $\rho(r)$  obtenido de la simulación, en la expresión (4.3). En esta misma figura, la línea continua de color rosa es la gráfica del potencial externo  $V(r)$  de acuerdo al modelo (4.4) con  $\beta k \sigma^2 = 50$  y  $r_0/\sigma = 2.0$ . La línea punteada de color rosa es la gráfica del mismo modelo de potencial, pero empleando los valores de ajuste  $(\beta k \sigma^2)_{fit} = 47.13$  y  $(r_0/\sigma)_{fit} = 1.99$ .

A partir de los resultados anteriores, podemos asegurar que existe un acuerdo excelente entre el modelo de potencial utilizado para caracterizar el sistema y los valores empíricos del potencial obtenidos de la inversión del perfil de densidad de la simulación. En la figura 4.3, para distancias menores a  $2.3\sigma$ , tanto el modelo, el ajuste y los valores obtenidos mediante el esquema de inversión, se superponen sin que haya desviaciones significativas. En cambio, para distancias mayores a esta, aunque se comienzan a observar pequeñas desviaciones entre los valores del potencial externo obtenidos mediante la inversión y el modelo o el ajuste, en ambos casos estas curvas quedan dentro de las barras de error asociadas a cada punto empírico de  $V(r)$ .



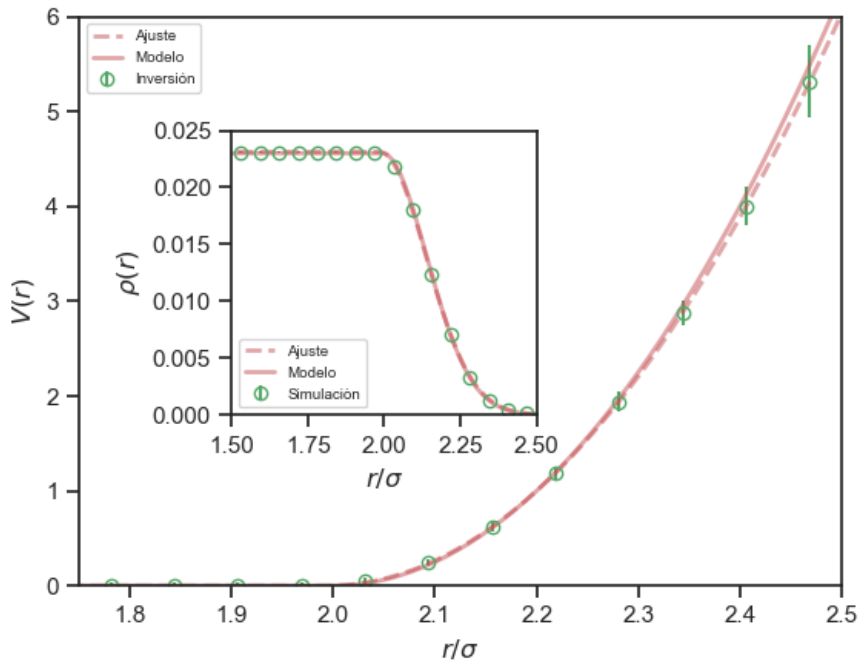


Figura 4.3: Prueba de auto-consistencia del esquema de inversión (4.3). El recuadro interno muestra el perfil de densidad,  $\rho(r)$ . La línea rosa continua corresponde a la expresión (4.6), con  $\beta k \sigma^2 = 50$  y  $r_0/\sigma = 2.0$ ; los círculos abiertos representan el perfil de densidad obtenido de la simulación y la línea punteada es un ajuste por mínimos cuadrados de estos puntos a (4.6). En el recuadro externo, los círculos abiertos verdes son el potencial externo  $V(r)$  obtenido al evaluar (4.3) en el perfil de densidad calculado de la simulación, la línea continua corresponde a la gráfica del potencial según la ecuación (4.4) con  $\beta k \sigma^2 = 50$  y  $r_0/\sigma = 2.0$ . La línea punteada corresponde a la gráfica de (4.4) con los valores de ajuste  $(\beta k \sigma^2)_{fit} = 47.13$  y  $(r_0/\sigma)_{fit} = 1.99$ .

## 4.4. Análisis del experimento

Una vez que hemos probado la validez de nuestro sistema de inversión con el modelo de potencial externo propuesto, podemos aplicarlo al sistema experimental presentado en [37] y a partir de ahí obtener las propiedades micromecánicas del sistema.

Recordemos que el sistema está formado por una gota de agua inmersa en aceite y dentro de ella se encuentra una sola partícula coloidal de  $\sigma = 2a = 1 \mu\text{m}$  de diámetro. El diámetro promedio de la cavidad esférica es de  $2R = 6.35 \pm 0.3 \mu\text{m}$ . La posición de la partícula en el espacio tridimensional se obtiene utilizando técnicas de videomicroscopía digital en 3D. En el experimento calculan una función de distribución  $P(r)$  que es proporcional al perfil de densidad del sistema y que mostramos en la figura 4.4. En esta figura, las distancias están escaladas con el radio efectivo de la cavidad esférica, que nosotros hemos denotado por  $r_0 \equiv R_{eff}$  y que es aproximadamente  $r_0 = 2.67 \mu\text{m}$ .

Como se señaló al principio de este capítulo y puede verificarse por medio de la figura 4.4, la función de distribución  $P(r)$  es prácticamente independiente de la distancia a la que se encuentre la partícula respecto del centro de la cavidad, excepto cerca de la superficie, donde decae a cero de manera monótona. Además, puesto que tiene valores finitos a distancias mayores al radio efectivo, debemos concluir que la superficie de la cavidad es deformable.

Para analizar este sistema experimental con la metodología descrita en las secciones anteriores, primero digitalizamos los puntos experimentales de la función de distribución  $P(r)$ , así como sus barras de error. Reescalamos los valores correspondientes de  $r$  obtenidos de la digitalización con el diámetro de las partículas. Como  $P(r)$  no está normalizada, integramos el área bajo la curva de  $P(r)$  y los datos digitalizados son divididos por ese valor. Lo que obtenemos es el perfil de densidad experimental del sistema. Ajustamos el perfil de densidad experimental a la expresión (4.6), con lo que obtenemos los parámetros que caracterizan la interacción entre la pared y la partícula, a saber la constante elástica  $(\beta k \sigma^2)_{fit} = 18.67$  y el radio efectivo de la cavidad  $(r_0/\sigma)_{fit} = 2.3$ .

En el recuadro interno de la figura 4.5, los círculos abiertos de color verde muestran los puntos experimentales del perfil de densidad presentados en [37] y las barras son el error experimental asociado a los mismos, las cuales también se pre-

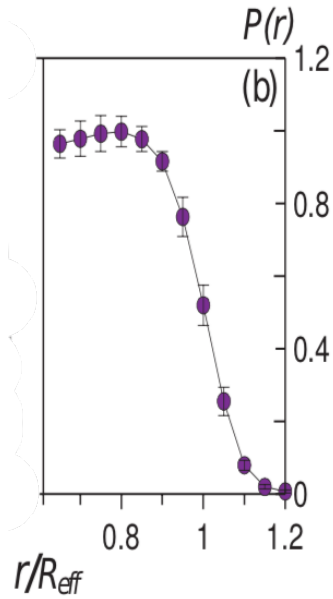


Figura 4.4: Función de distribución  $P(r)$ , proporcional al perfil de densidad del sistema, medida experimentalmente y presentada en [37].

sentan en la figura 4.4. La línea continua de color rosa representa la gráfica del perfil de densidad (4.6) con los valores de ajuste  $(\beta k \sigma^2)_{fit} = 18.67$  y  $(r_0/\sigma)_{fit} = 2.3$ . Después, obtenemos el potencial de externo,  $V(r)$ , entre la partícula y la pared de la gota de agua al evaluar (4.3) en los puntos experimentales del perfil de densidad. Los valores obtenidos para el potencial externo aparecen en el cuerpo principal de la figura 4.5 también como círculos abiertos de color verde, las barras corresponden al error asociado a cada uno de ellos, obtenido al propagar el error de los datos experimentales del perfil de densidad en la expresión (4.3). Claramente vemos que la línea continua de color rosa, que corresponde a la gráfica de (4.4) con los valores de ajuste  $(\beta k \sigma^2)_{fit} = 18.67$  y  $(r_0/\sigma)_{fit} = 2.3$ , cae dentro de las barras de error. Por lo tanto, dichos valores pueden ser utilizados a la hora de caracterizar las propiedades micromecánicas de la interfaz agua-aceite. Claramente el modelo elástico captura la física observada y no es necesario considerar efectos electrostáticos, como concluimos en la Sección 4.1 a partir de un análisis dimensional.

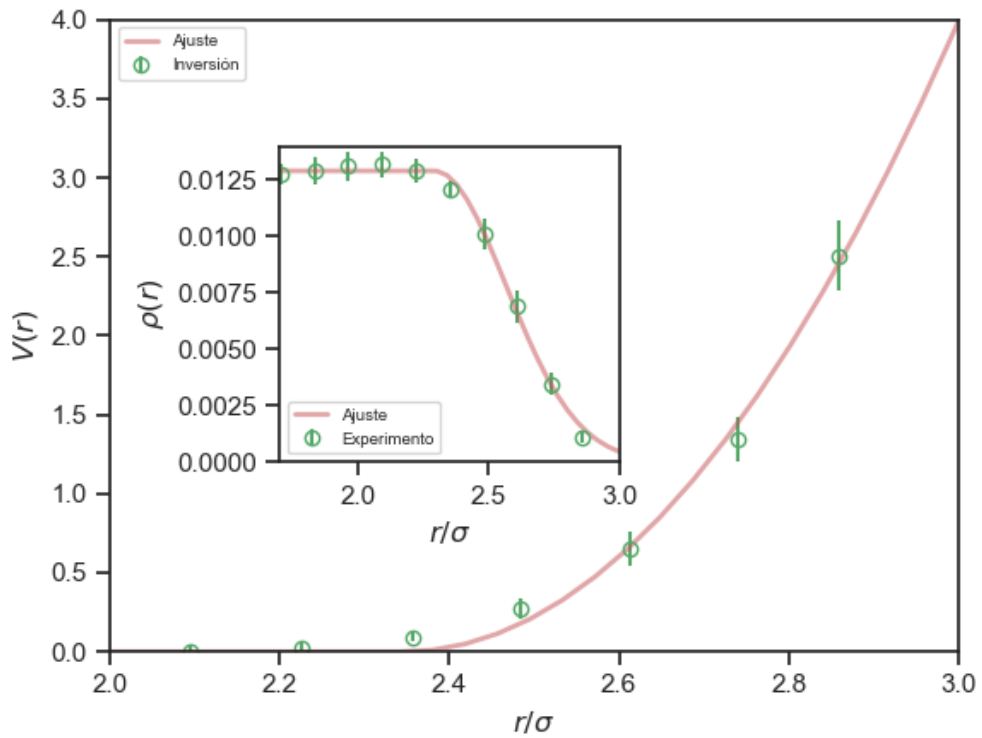


Figura 4.5: El recuadro interno muestra la comparación entre el perfil de densidad experimental presentado en [37] y un ajuste de estos datos a la expresión (4.6), de donde se obtiene  $(\beta k \sigma^2)_{fit} = 18.67$  y  $(r_0/\sigma)_{fit} = 2.3$ . El potencial externo  $V(r)$  es obtenido al evaluar la ecuación (4.3) en los puntos experimentales de  $\rho(r)$ .

## 4.5. Módulo elástico y tensión superficial

Ya que nuestro sistema es tridimensional, la energía elástica de deformación de la interfaz agua-aceite por unidad de área,  $g$ , debe describirse en términos de la Ley de Hooke en tres dimensiones [97],

$$g = \frac{1}{2}K_A \left( \frac{A - A_0}{A_0} \right), \quad (4.8)$$

donde  $A_0$  es el área de la interfaz antes de ser deformada y  $A$  es el área cuando la interfaz ya ha sido deformada;  $K_A$  es llamado módulo de expansión de área. En nuestro caso,  $A_0 = 4\pi R^2$  es el área de la cavidad esférica de agua inmersa en aceite de radio  $R$  y radio efectivo  $r_0 = R - \sigma/2$ . Siguiendo el razonamiento expuesto en [98], podemos considerar que la deformación de la interfaz tiene la forma de un casquete esférico de radio  $a = \sigma$ , cuyo centro está situado a una distancia  $r$  respecto del centro de la cavidad esférica. La distancia medida desde el centro del casquete respecto hasta la posición de la interfaz antes de ser deformada es  $r - r_0$ , como se muestra en la figura 4.6. Si la partícula coloidal deformara la gota de agua de modo que dentro del casquete esférico ésta cupiera justo, el área del gorro esférico sería  $8\pi a^2$ . Por otra parte, el área total expandida en la ecuación (4.8), se aproxima como  $A \simeq 4\pi R^2 + 4\pi a(r - R)$ . Al multiplicar (4.8) por el área del gorro esférico,  $8\pi a^2$ , obtenemos la energía elástica de deformación [98]

$$E \simeq 4\pi K_A \left( \frac{a}{r_0} \right)^4 (r - r_0)^2. \quad (4.9)$$

Identificamos el término  $4\pi K_A (a/r_0)^4$  con el término  $k/2$  que aparece en la ecuación (4.4). Esto nos permite conocer  $K_A$ , en términos de la constante  $k$

$$K_A = \frac{kk_B T}{8\pi\sigma^2} \left( \frac{r_0}{a} \right)^4. \quad (4.10)$$

Con base en estas expresiones, se tiene que para el sistema experimental [37], que suponemos a temperatura ambiente,  $T \approx 300\text{K}$ , el modulo de expansión de área de la interfaz agua-aceite es

$$K_A = 1.36\mu\text{N/m}, \quad (4.11)$$

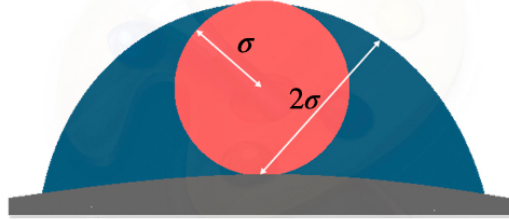


Figura 4.6: Casquete semiesférico que se forma cuando la partícula coloidal choca con la pared de la cavidad. Al ocurrir el choque, la interfaz es deformada de modo que el radio del casquete es igual a  $\sigma$ .

donde hemos utilizado los valores de ajuste  $(\beta k \sigma^2)_{fit} = 18.67$  y  $(r_0/\sigma)_{fit} = 2.3$ , obtenidos en la sección anterior. Aunque en la literatura se reportan valores de  $K_A$  del orden de mN/m [98], la ecuación (4.9) permite entender por qué obtenemos un valor tres ordenes de magnitud menor. Por ejemplo, en [98] se mide  $K_A$  para vesículas lípidas esféricas de radio  $R = 16 \mu\text{m}$ , que contienen una partícula coloidal de radio  $r_B = 0.25 \mu\text{m}$  difundiendo en su interior. En su caso la constante elástica  $k$  que aparece en la ecuación (4.10) es del mismo orden de magnitud que en el nuestro. La diferencia yace en el cociente entre el radio efectivo de la cavidad y el radio de la partícula dentro de ella. El término  $(r_0/a)^4$  es en nuestro caso del orden de  $(2.3 \mu\text{m}/0.5 \mu\text{m})^4 \approx 447.7$ , mientras que en [98] es de  $(16 \mu\text{m}/0.25 \mu\text{m})^4 \approx 1.6 \times 10^7$ .

A continuación, mostramos cómo calcular la tensión superficial de la gota de agua inmersa en aceite que hemos caracterizado con las constantes  $k$  y  $K_A$ . La ecuación de Laplace-Young para la diferencia de presiones,  $\Delta P$ , a través de una interfaz esférica de radio  $R$  está dada por

$$\Delta P = \frac{2\gamma(R)}{R}, \quad (4.12)$$

donde  $\gamma(R)$  es la tensión superficial, que suponemos depende del tamaño de la burbuja. En nuestro caso, se tiene una gota esférica de agua de radio  $R$  inmersa en aceite. La diferencia  $\Delta P$  iguala la presión interior con la exterior, más aquella ejercida por la tensión superficial en la interfaz. El trabajo correspondiente a un aumento infinitesimal en el radio,  $R$ , de la cavidad es cero en el equilibrio, por

lo que  $\Delta P dV$  tiene que ser igual a  $\gamma dA$ , donde  $dV$  y  $dA$  son los incrementos en volumen y área de la cavidad. Como el volumen de la cavidad es  $V = 4\pi R^3/3$  y su área es  $A = 4\pi R^2$ , entonces  $dV/dA = R/2$ , de donde obtenemos la ecuación de Laplace-Young (4.12).

Si realizamos una perturbación de la ecuación (4.12) alrededor de  $R$  en una cantidad  $\delta R$ , obtenemos

$$\delta\Delta P = -\frac{2\gamma}{R^2}\delta R. \quad (4.13)$$

Identificamos al cambio en la presión,  $\delta\Delta P$ , con la fuerza  $-dV(r)/dr = -k\delta R$  que debe ejercerse para aumentar el radio de la cavidad en  $\delta R$ , dividida por el área  $4\pi(R + \delta R)^2$ . Obtenemos

$$\delta\Delta P = \frac{-k\delta R}{4\pi(R + \delta R)^2} \approx -\frac{k\delta R}{4\pi R^2} \left(1 - \frac{2\delta R}{R}\right), \quad (4.14)$$

donde en el lado derecho de la ecuación se realizó un desarrollo en serie de la expresión  $1/(R + \delta R)^2$  y solamente conservamos los dos primeros términos. Igualando (4.13) con (4.14) obtenemos una expresión para la tensión superficial  $\gamma$ ,

$$\gamma \approx \frac{k}{8\pi} \left(1 - \frac{2\delta R}{R}\right), \quad (4.15)$$

donde  $\delta R$  puede calcularse como el promedio en el ensamble de la función

$$\delta r = \begin{cases} 0 & r < r_0 \\ r - r_0 & r \geq r_0, \end{cases} \quad (4.16)$$

que mide cuánto se ha deformado la pared de la cavidad cuando la partícula coloidal ha chocado contra ella. Siguiendo esta idea, escribimos a  $\delta R$  como

$$\delta R = \int_0^\infty \delta r \rho(r) 4\pi r^2 dr, \quad (4.17)$$

donde  $\rho(r)$  es el perfil de densidad del sistema dado por (4.6). Así,  $\delta R$  está dado por

$$\frac{\delta R}{\sigma} = \frac{4\pi\sigma^3}{Z_1\beta k\sigma^2} \left[ \frac{2}{\beta k\sigma^2} + \frac{r_0}{\sigma} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k\sigma^2}} + \left(\frac{r_0}{\sigma}\right)^2 \right]. \quad (4.18)$$

Utilizando los valores  $(\beta k \sigma^2)_{fit} = 18.67$  y  $(r_0/\sigma)_{fit} = 2.3$  que describen las propiedades de la interfaz de la gota de agua inmersa en aceite del sistema reportado en [37], obtenemos que

$$\delta R/R = 0.0212. \quad (4.19)$$

Tomando en cuenta solo el primer término de (4.15), obtenemos que la tensión superficial del sistema es

$$\gamma = 3.07 \text{ nN/m}, \quad (4.20)$$

mientras que considerando el segundo término se obtiene

$$\gamma = 2.94 \text{ nN/m}. \quad (4.21)$$

Experimentalmente se observa que la gota de agua inmersa en aceite es estable durante varias horas e incluso días, por lo que vale la pena preguntarse si una tensión superficial tan baja como la encontrada es suficiente para impedir que la partícula rompa la interfaz cuando choca contra ella. Por ejemplo, si suponemos que cuando la partícula choca con la interfaz, ésta se rompe dejando un hueco de área  $\pi(\sigma/2)^2$ , es decir, el área transversal de la partícula, se tiene que el cambio en la energía de la interfaz es

$$\Delta E = \pi \left( \frac{\sigma}{2} \right)^2 \gamma. \quad (4.22)$$

Para el sistema en cuestión, con  $\gamma \approx 3.07 \text{ nN/m}$ , obtenemos

$$\Delta E \approx 2.41 \times 10^{-21} \text{ J}. \quad (4.23)$$

Luego, al comparar este valor con la escala de energía térmica, encontramos

$$\frac{\Delta E}{k_B T} \approx 0.58. \quad (4.24)$$

Es decir, la energía de agitación térmica del sistema, que es responsable del movimiento browniano de la partícula, es suficiente para que al momento de ocurrir un choque con la interfaz esta se rompa inmediatamente, lo que no se observa en los experimentos de la referencia aquí analizada [37].



Esta situación tan intrigante es actualmente motivo de un intenso debate acerca de la estabilidad termodinámica de burbujas o micro emulsiones de fluidos inmiscibles. Por ejemplo, en un artículo reciente, Manning [49] demuestra que existe una contradicción entre los valores reportados para la tensión superficial de micro(nano) emulsiones y lo que predice la teoría detrás de estos sistemas desde el punto de vista del equilibrio mecánico, expresado a través de la ecuación de Laplace-Young y la estabilidad termodinámica. Dicho artículo y las reacciones que ha provocado [99, 100] esbozan un problema abierto de frontera con el que nos hemos topado en este punto del trabajo. De momento, no es posible inferir la solución.

No obstante la generalidad del debate arriba mencionado, en el caso particular de los experimentos que aquí analizamos, creemos que las cosas podrían tener la siguiente interpretación. La tensión superficial típica de una interfaz agua-aceite es del orden de  $mN/m$ . Al agregar surfactante es posible formar una emulsión estable de millones de millones de gotitas de agua de dimensiones micrométricas suspendidas en el aceite. Así, gracias a la mediación del surfactante, la superficie de la interfaz agua-aceite, que originalmente pudo haber sido del orden de  $cm^2$ , puede alcanzar una magnitud de miles de metros cuadrados. Es decir, el área interfacial puede aumentar en unos seis u ocho órdenes de magnitud. Esto sólo es posible colapsando la tensión superficial en los mismos órdenes de magnitud. Es bien conocido que ése es el efecto que tienen los surfactantes sobre la interfaz del agua con diversos medios y por lo tanto los valores aquí obtenidos de  $nN/m$  para la interfaz en la emulsión son compatibles con lo esperado.

El hecho de que las partículas coloidales suspendidas dentro de las micro-gotas de agua no migren al aceite después de romper la interfaz es un asunto distinto. Las partículas coloidales están hechas de un material hidrofílico, por lo que su inclusión en el aceite, que es un material hidrofóbico, requeriría insumos energéticos muy superiores a los necesarios para romper la tensión superficial, los que no están incluidos en nuestro modelo. Por otro lado, si esto fuera cierto, al preparar el sistema con un exceso de surfactante, capaz de recubrir las partículas coloidales que rompen la interfaz, debería ser posible verlas migrar hacia el aceite. En este sentido, sabemos de sistemas similares en lo que esto ocurre<sup>1</sup>. En todo caso, este es

---

<sup>1</sup>Comunicaciones personales con el Dr. Rolando Castillo del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

un fenómeno que va más allá del interés de esta tesis, centrado en el confinamiento, y claramente requiere de un estudio sistemático que incluya un control preciso de la cantidad de surfactante y de la inclusión de las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas de volumen en el modelo.

## Capítulo 5

# Sistemas de $N$ partículas confinadas en una cavidad circular dura

Las propiedades estructurales y dinámicas de sistemas coloidales confinados pueden ser muy distintas a las observadas en sistemas en espacios abiertos [101, 102]. El interés por estudiar coloides confinados ha sido motivado en parte porque pueden utilizarse para modelar confinamientos biofísicos [47]. También, para entender el comportamiento de soluciones orgánicas dentro de materiales porosos [103]. Es importante entender cómo las propiedades estructurales, dinámicas y reológicas de estos sistemas cambian en función de los potenciales de interacción entre partículas y de las interacciones entre las partículas y las paredes que las contienen. Por otro lado, los efectos del empaquetamiento bajo confinamiento, ya sea en dos o tres dimensiones, apenas comienzan a ser estudiados extensivamente [47]. La presencia de una frontera que limita el movimiento de las partículas coloidales introduce nuevos regímenes dinámicos y escalas de tiempo y longitud que no se tienen en sistemas abiertos [104].

Aunque existe un buen número de trabajos previos donde se estudian sistemas semi-confinados, ellos se han dedicado mayormente a estudiar partículas frente a paredes planas [105] o curvas [106], o entre placas paralelas [107]. También se han estudiado sistemas confinados en cavidades suaves [108]. En su mayoría en sistemas tridimensionales. En este capítulo estudiamos por medio de simulaciones de dinámica browniana la estructura y dinámica de sistemas bidimensionales de

discos duros y partículas paramagnéticas confinadas dentro de cavidades circulares duras.

## 5.1. Discos duros confinados por una cavidad circular dura

Consideramos una suspensión bidimensional de  $N$  discos duros de diámetro  $\sigma$  confinados dentro de una cavidad circular dura de radio  $R$ . La razón de tamaño entre las partículas y la cavidad, está dada por  $\lambda = \sigma/2R$ . Consideraremos al centro de la cavidad como origen de coordenadas para describir las posiciones de las partículas. Como la cavidad circular es dura, el potencial de interacción entre los discos y la pared está dado por el potencial externo

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R - \sigma/2 \\ +\infty & r > R - \sigma/2, \end{cases} \quad (5.1)$$

donde  $r$  es la distancia medida desde el origen del sistema hasta el centro de las partículas. El potencial de interacción entre estas últimas es

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (5.2)$$

En este caso  $r$  denota la distancia entre pares de partículas.

Realizamos simulaciones de dinámica Browniana empleando el algoritmo de Ermak-McCammon descrito por la ecuación (2.24). Los discos duros se mueven libremente hasta chocar entre ellos o con la pared. Cuando ocurre un choque entre pares de partículas o entre ellas y la cavidad, en ese y sólo en ese paso utilizamos las expresiones propuestas por Eichhorn y Behringer [44] y que describimos en la sección 2.3.1. Al inicio de cada simulación, las  $N$  partículas del sistema son colocadas aleatoriamente dentro de la cavidad, cuidando que no exista traslape entre las partículas o entre ellas y la pared de la cavidad. Para alcanzar el equilibrio ejecutamos el programa durante  $5 \times 10^6$  pasos temporales de magnitud  $\Delta t = 10^{-5}$ . Para el cálculo de los observables dejamos correr el programa durante  $10^8$  pasos

con el mismo  $\Delta t$ . Para calcular los promedios ejecutamos al menos 20 veces cada programa, usando semillas distintas para el generador de números aleatorios, asegurándonos de esa manera de recorrer regiones del espacio fase distintas. La escala de longitud utilizada en las simulaciones es el diámetro de las partículas,  $\sigma$ , y la escala temporal  $\sigma^2/D_0$ .

Para todos los sistemas estudiados, calculamos el perfil de densidad,  $\rho(r)$ , en el ensamble canónico, dado por

$$\rho(r) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right\rangle, \quad (5.3)$$

donde  $\langle \dots \rangle$  denota el promedio en el ensamble

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_N} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \left[ \prod_{i<j=1}^N \Theta(|r_i - r_j| - \sigma) \right] \left[ \prod_{n=1}^N \Theta(R - \frac{\sigma}{2} - r_n) \right]. \quad (5.4)$$

Dicho promedio se escribió en (5.4) sustituyendo los factores de Boltzmann,  $e^{-\beta u(r_{ij})}$ , por la función de Heaviside  $\Theta(|r_i - r_j| - \sigma)$ , que resulta de evaluar el primero en el potencial de esfera dura, y se hizo lo mismo para la contribución pared-partícula. La cantidad  $Z_N$  es la integral de configuración del sistema, que asegura la normalización del perfil de densidad,  $\rho(r)$ , al número de partículas. En la simulación, calculamos  $\rho(r)$  de acuerdo a la receta descrita en la sección 4.2, pero adaptada a sistemas de dos dimensiones.

También calculamos la densidad de probabilidad de encontrar a dos partículas,  $i$  y  $j$ , separadas una distancia  $r$ . Para esto, definimos la función de distribución de pares  $f(r)$  en función de la densidad de distribución de dos cuerpos  $\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , definida como

$$\begin{aligned} f(r) &= \int \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \delta(r - |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int \rho_N^{(2)}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (5.5)$$

donde la segunda igualdad se ha utilizado por otros autores [41], pero nosotros utilizamos la primera. Definida así,  $f(r)$  está normalizada a  $N(N-1)$  y coincide con la función de distribución radial de sistemas abiertos cuando la cavidad es muy grande (excepto por un factor  $N$  que quitaremos más adelante). Para obtener

$f(r)$  de la simulación, una vez alcanzado el equilibrio contamos el número de veces,  $n(r)$ , que durante la simulación dos partículas se encuentran separadas a una distancia  $r$ . Dividimos  $n(r)$  por el número total de configuraciones utilizadas  $N_T$ , por el número,  $N$ , de partículas y por el área  $\Delta A = 2\pi r\Delta r$  de una sección anular de radio  $r$  y ancho  $\Delta r$ :

$$f(r) = \frac{n(r)}{N_T N \Delta A}. \quad (5.6)$$

En realidad,  $f(r)$  así calculada está normalizada a  $N - 1$  y no a  $N(N - 1)$ , debido al factor  $1/N$ , pero hemos decidido calcular  $f(r)$  de esta manera para obtener una función de distribución de pares cuya normalización sea idéntica a la función de distribución de pares que se calcula típicamente en sistemas abiertos.

Antes de comenzar a presentar los resultados de nuestras simulaciones, corroboramos mediante simulaciones de Monte Carlo (MC) que el esquema propuesto de simulación de dinámica browniana para incluir interacciones duras es capaz de reproducir el perfil de densidad de sistemas de discos duros confinados en cavidades circulares duras. Estos son los únicos resultados de simulación de Monte Carlo que presentamos en toda la tesis. Para realizar las simulaciones de MC colocamos aleatoriamente  $N$  partículas dentro de una cavidad de radio  $R$ , cuidando que no exista traslape entre las partículas o entre las partículas y la pared de la cavidad. En la simulación, aquellos desplazamientos de las partículas que conduzcan a un traslape son automáticamente rechazados, en el caso contrario el desplazamiento es aceptado.

En la figura 5.1 mostramos una comparación entre los perfiles de densidad,  $\rho(r)$ , obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo y de dinámica browniana de  $N = 7, 9, 11, 13$  y  $16$  discos duros confinados en una cavidad circular dura con una razón de tamaño partícula-cavidad  $\lambda = 0.15$ . Los círculos abiertos representan los resultados obtenidos por medio de dinámica browniana, mientras que los triángulos representan los resultados obtenidos por medio de simulaciones de Monte Carlo. Claramente observamos que existe un acuerdo excelente entre el perfil de densidad calculado mediante las dos técnicas de simulación. En todos los casos, el perfil de densidad se hace cero al contacto entre la frontera de la cavidad y los bordes de los discos duros, es decir en  $r = R - \sigma/2 = 1.7\sigma/0.6$ , mostrando que las partículas no pueden penetrar la pared.

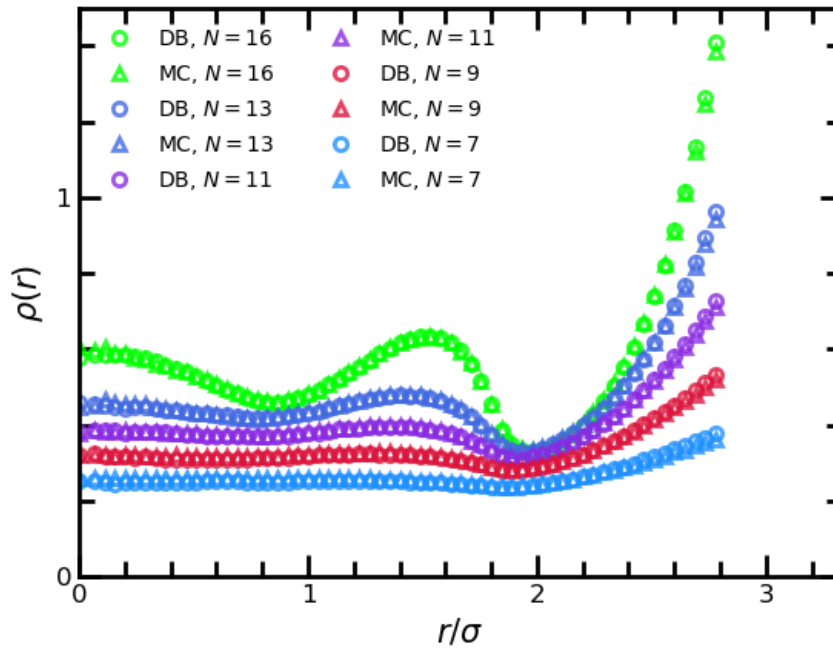


Figura 5.1: Perfil de densidad de discos duros dentro de una cavidad circular dura; simulaciones de Monte Carlo y Dinámica Browniana para distintos valores de  $N$  y una una cavidad de radio  $R = \sigma/0.3$  ( $\lambda = 0.15$ ).

En este sistema solamente están involucradas interacciones duras, por lo que el único parámetro relevante es la fracción de área o fracción de llenado definida como

$$\phi = N \left( \frac{\sigma}{2R} \right)^2 = N\lambda^2. \quad (5.7)$$

Realizamos un estudio sistemático del perfil de densidad, la función de distribución de dos partículas y el desplazamiento cuadrático medio para distintos valores de la fracción de área  $\phi$  y para distintos valores de la razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad  $\lambda$ .

En la figura 5.2 mostramos los perfiles de densidad de  $N$  discos duros confinados en cavidades circulares duras de radio  $R = \sigma/2\lambda$ . En a) la razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad es de  $\lambda = 0.15$  y en b)  $\lambda = 0.1$ . En ambas figuras se muestran las fracciones de área  $\phi$  simuladas y el número  $N$  de partículas correspondientes. En a) vemos que el perfil de densidad es altamente inhomogéneo para una fracción de llenado de  $\phi = 0.36$ , que corresponde a  $N = 16$  partículas dentro de la cavidad y que en la gráfica aparece como círculos abiertos de color azul celeste. En este caso, las partículas se distribuyen en una estructura de capas concéntricas, comenzando a acomodarse cerca de la pared que es donde el perfil de densidad tiene su máximo (en adelante, a esta primera capa de partículas le llamaremos capa de recubrimiento), para después caer abruptamente a cero en el valor de contacto entre la frontera de la cavidad y los bordes de los discos duros. Además, todos los perfiles de densidad presentan un mínimo aproximadamente en la misma posición  $r \approx 2.0\sigma$ . Después, hacia la izquierda, aparece una segunda capa de partículas para fracciones de llenado  $\phi \geq 0.20$ . También vemos que la altura de los máximos de cada uno de los perfiles de densidad aumenta cuando la fracción de llenado aumenta.

En la figura 5.2 b) se muestran los perfiles de densidad para el caso en que la razón del tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad es de  $\lambda = 0.1$ . En este caso, el radio de la cavidad es mayor que en a). La cavidad se ha agrandado y observamos más claramente como la estructura es casi homogénea lejos de la pared. Sin embargo, aún a fracciones de llenado pequeñas,  $\phi = 0.15$ , sigue apareciendo una estructura que no es completamente homogénea. En ambas figuras, a) y b), los picos del perfil de densidad se propagan hacia dentro de la cavidad conforme  $\phi$  aumenta, lo que sugiere la aparición de una estructura líquida. Únicamente



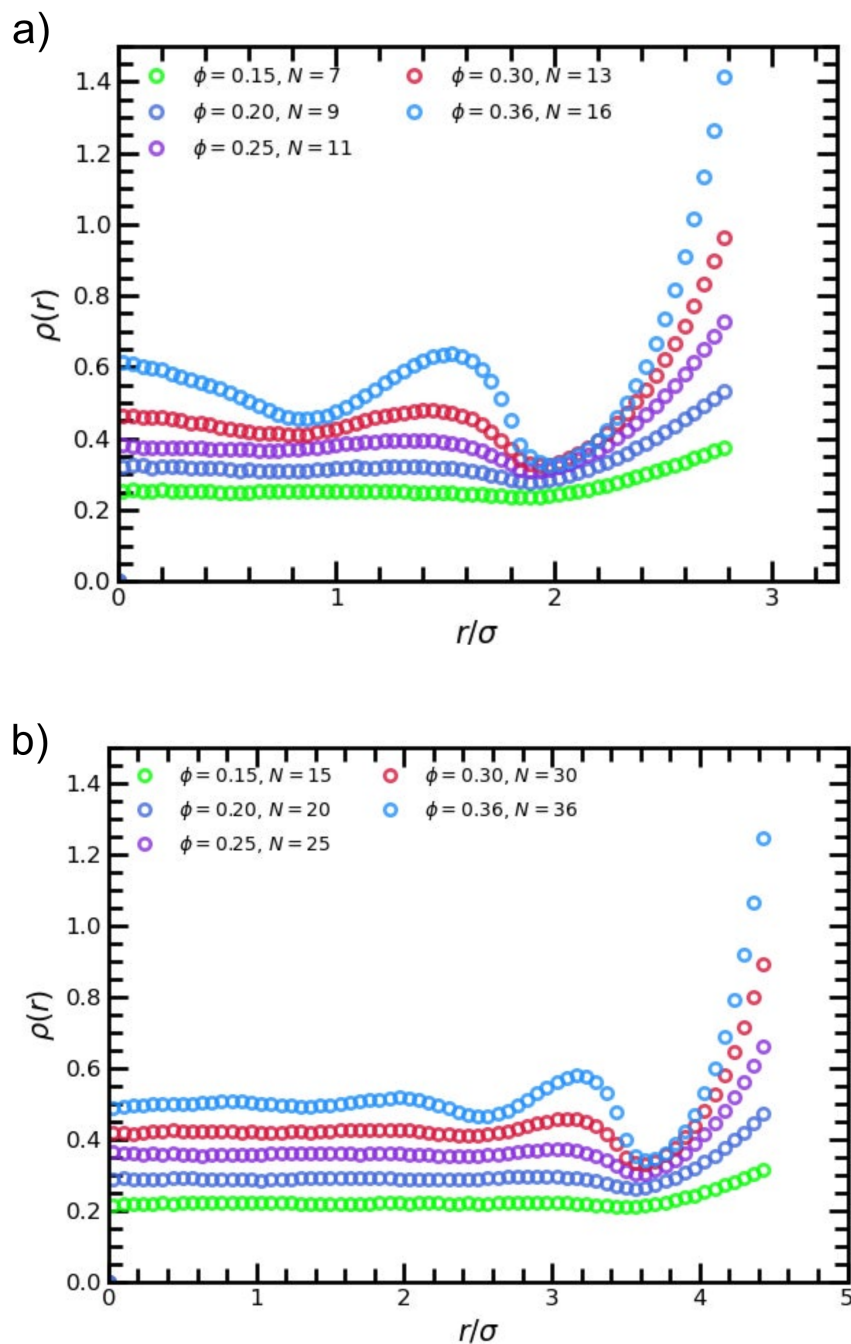


Figura 5.2: Perfil de densidad de  $N$  discos duros confinados en una cavidad circular dura para distintas fracciones de llenado  $\phi$  y una razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad de a)  $\lambda = 0.15$  y b)  $\lambda = 0.1$

cuando se tiene una sola partícula dentro de la cavidad se recupera una distribución completamente homogénea.

A diferencia de los sistemas abiertos, ahora la estructura de estos sistemas está determinada no sólo por la escala impuesta por la fracción de área  $\phi$ , sino también por la escala impuesta por la razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad  $\lambda$ . Evidentemente, para fracciones de área mayores a las estudiadas, esperamos obtener una distribución aún más inhomogénea de partículas dentro de la cavidad. Se han reportado estudios similares, por medio de simulaciones de dinámica molecular, sobre la configuración de discos duros dentro de cavidades circulares duras, encontrando los mismos resultados [109]. El mismo comportamiento se observa para sistemas tridimensionales de esferas duras confinadas en cavidades esféricas duras [47].

El confinamiento induce un mayor ordenamiento. Por ejemplo, para el caso en que  $\phi = 0.15$ , ya sea con  $\lambda = 0.15$  o  $\lambda = 0.1$ , las correlaciones son típicas de un líquido muy diluido. Mientras que para  $\phi = 0.36$ , ya sea con  $\lambda = 0.15$  o  $\lambda = 0.1$ , observamos correlaciones típicas de un líquido muy concentrado. Sin embargo, en sistemas abiertos, en ambos casos,  $\phi = 0.36$  y  $.15$ , se tendrían correlaciones muy bajas. De hecho, en los sistemas confinados la aparición de una estructura tipo líquida ocurre a fracciones de área menores que en sistemas abiertos [110]. Para fracciones de área mayores, en [109] se muestra que inclusive el sistema adquiere una estructura cuasi-cristalina.

La figura 5.3 muestra la función de distribución de dos partículas  $f(r)$  de  $N$  discos duros confinados en cavidades circulares duras de radio  $R = \sigma/2\lambda$ . En a) la razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad es de  $\lambda = 0.15$  y en b)  $\lambda = 0.10$ . La cantidad  $f(r)$  es la densidad de probabilidad de encontrar a dos partículas separadas una distancia  $r$ , independientemente de donde se encuentren dentro de la cavidad. En ambos casos vemos que  $f(r)$  se hace cero en  $r \leq \sigma$ , es decir que la probabilidad de encontrar a dos partículas a una distancia  $r \leq \sigma$  es cero pues el sistema está formado por discos duros. También la probabilidad de encontrar a dos partículas separadas una distancia  $r > 2R - \sigma$  es cero, pues las partículas no pueden salir de la cavidad, ni deformarla.

Tanto en la parte a) como en la parte b) de la figura 5.3 aparece un máximo en  $r = \sigma$ , que indica que hay una mayor probabilidad de que dos partículas se encuentren en contacto; se trata de la capa de primeros vecinos. Además, la integral

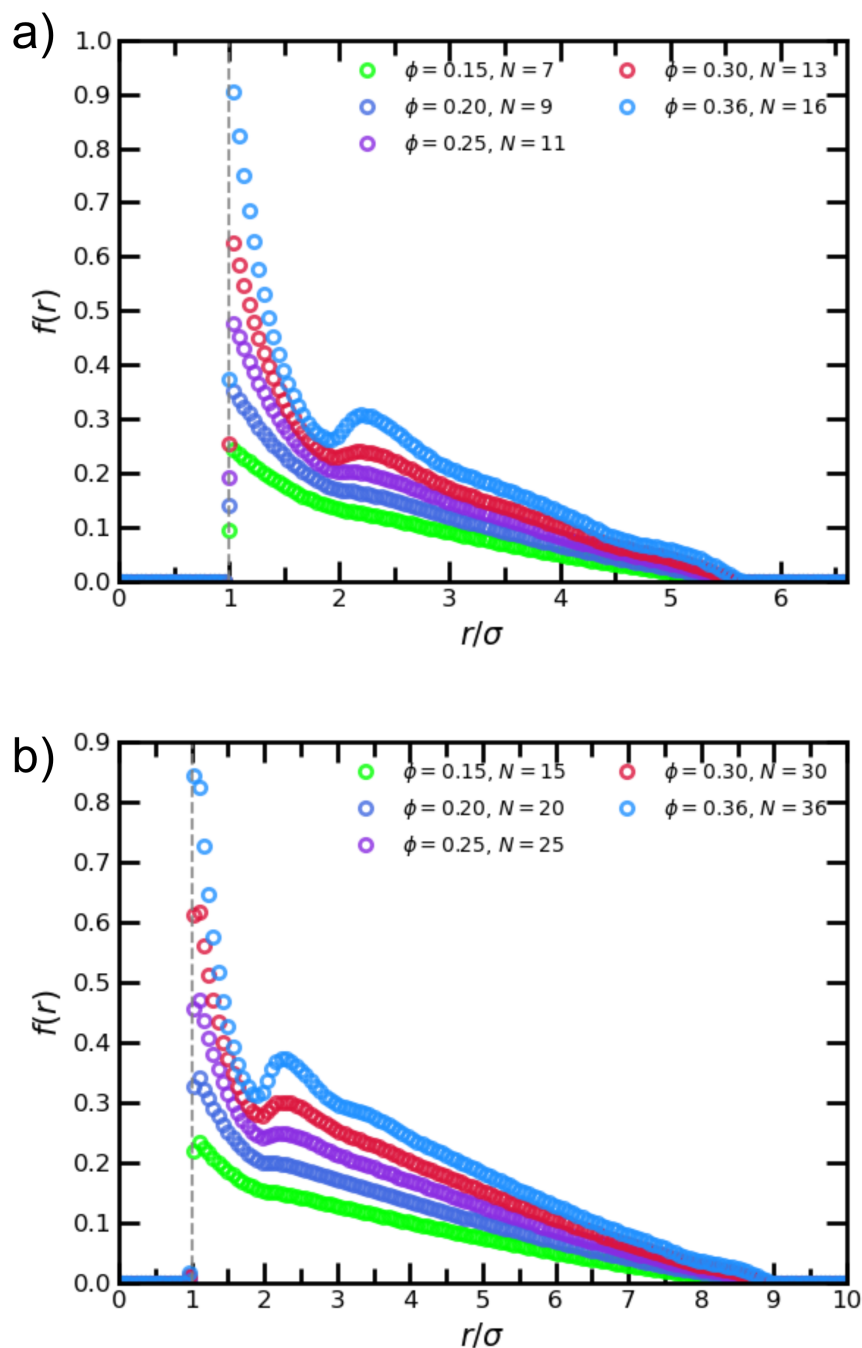


Figura 5.3: Función de distribución de pares de  $N$  discos duros confinados en una cavidad circular dura para distintas fracciones de llenado  $\phi$  y una razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad de a)  $\lambda = 0.15$  y b)  $\lambda = 0.1$ . La línea gris punteada en  $r = \sigma$  es una guía para el ojo.

de  $f(r)$  en toda el área es igual a  $N - 1$ , por lo que la altura de las curvas y sus máximos disminuyen cuando disminuye el número de partículas en el sistema. Por ejemplo, para el caso con  $\phi = 0.36$  y  $\lambda = 0.1$  observamos que la altura de la capa de primeros vecinos es menor que en el caso con  $\phi = 0.36$  y  $\lambda = 0.15$ . Esto se debe a que cuando  $\lambda = 0.1$  se tienen más partículas a esa fracción de llenado pero distribuidas en un espacio más grande, es decir, el sistema es más cercano a uno abierto. En la figura 5.2 puede verse que después de la capa de recubrimiento las partículas se distribuyen uniformemente, como ocurriría en un sistema abierto. Cuando  $\lambda = 0.15$  y  $\phi = 0.36$  podemos ver en la parte a) de la figura 5.3 que se alcanza a formar una capa de segundos vecinos en  $r \approx 2.5\sigma$ , e inclusive una tercera apenas perceptible en  $r \approx 5\sigma$ . Ambas figuras permiten ver cómo la estructura de estos sistemas es muy sensible a cambios en la razón de tamaño  $\lambda$  y la fracción de llenado  $\phi$ . Además, en la figura 5.3, tanto en a) como en b), una característica común de la función de distribución de dos partículas  $f(r)$  es que decae monótonamente a cero después de la capa de primeros vecinos, hasta hacerse cero en  $r = 2R - \sigma$ .

La función  $f(r)$  coincide con la función de distribución radial  $g(r)$  en sistemas abiertos [111, 46]. Esta última posee algunas características con las que nos hemos familiarizado al grado de que nos facilitan el trabajo a la hora de interpretarlas. Por ejemplo, adquiere el valor 1 cuando las correlaciones son despreciables. Por este motivo, nos gustaría conservar esas cualidades en sistemas confinados, pero la función  $f(r)$  desafortunadamente las pierde. No obstante, podemos calcular una cantidad que las conserve, si redefinimos el área usada en el cálculo de  $f(r)$  como el área de la fracción del disco contenida en la cavidad  $\Delta A^*$  (ver la Figura 5.4). Llamemos  $g(r)$  a esta nueva función, por su similitud morfológica con la  $g(r)$  en sistemas abiertos. Para calcularla contamos el número de veces  $h(r, l)$  que durante la simulación dos partículas se encuentran separadas por una distancia  $r$ , dado que la partícula respecto de la cual se está calculando el histograma se encuentra a una distancia  $l$  del origen de la cavidad. Luego, dividimos  $h(r, l)$  por el área de la sección anular con centro en  $l$  de radio  $r$  y ancho  $dr$ , que se extiende dentro de la cavidad y que corresponde a la región sombreada en color verde, como se muestra en la figura 5.4. Calculamos el área de esta sección anular, denotada por  $A_{shell}(r, l)$ , como la diferencia de las áreas de intersección de un círculo de radio  $r + dr/2$  y

otro de radio  $r - dr/2$  con el círculo formado por la cavidad de radio  $R$ , es decir

$$A_{shell}(r,l) = A_{inter}\left(r + \frac{dr}{2}, l\right) - A_{inter}\left(r - \frac{dr}{2}, l\right), \quad (5.8)$$

donde  $A_{inter}\left(r + \frac{dr}{2}, l\right)$  y  $A_{inter}\left(r - \frac{dr}{2}, l\right)$  son el área de intersección del círculo de radio  $r + dr/2$  y radio  $r - dr/2$  con la cavidad circular de radio  $R$ , respectivamente.

El área de intersección entre dos círculos es conocida de la geometría analítica, por lo que no abundamos en ello. Baste decir que para normalizar el histograma  $h(r,l)$  se tienen al menos dos casos a la hora de calcular el área de la sección anular de radio  $r$  y ancho  $dr$ . Si la distancia  $l$  a la que se encuentra la partícula respecto de la cual se está calculando el histograma es tal que  $l \leq R - r$ , entonces el círculo de radio  $r$  queda completamente dentro de la cavidad y por lo tanto el área por el que hay que dividir el histograma es  $2\pi r dr$ . En el caso contrario el área por el que hay que dividir el histograma es  $A_{shell}(r,l)$ . Así, definimos a la fracción de área,  $\Delta A^*$ , de una sección anular de radio  $r$  y ancho  $dr$ , y que está contenida dentro de la cavidad circular de radio  $R$  como

$$\Delta A^* = \begin{cases} 2\pi r dr & \text{si } l \leq R - r \\ A_{shell}(r,l) & \text{otro caso,} \end{cases} \quad (5.9)$$

que es función de la posición de la partícula,  $l$ , medida desde el origen de la cavidad y del radio de la sección anular  $r$ , medido respecto de la posición de la partícula.

Por último, la función de distribución radial  $g(r)$  se obtiene como

$$g(r) = \frac{1}{N_T N \rho} \sum_l \frac{h(r,l)}{\Delta A^*}, \quad (5.10)$$

donde  $N_T$  es el número total de configuraciones utilizadas para realizar el histograma,  $N$  el número de partículas que hay en el sistema,  $\rho = N/A$  la densidad promedio del sistema, con  $A = \pi R^2$  el área de la cavidad circular, y la suma corre sobre la componente  $l$  del histograma  $h(r,l)$  que denota la dependencia en la posición de la partícula respecto de la cual se realizó el conteo, medida desde el origen de la cavidad.

La figura 5.5 muestra a  $g(r)$  para los sistemas correspondientes a  $\phi = 0.15$ ,  $N = 7$  y  $\lambda = 0.15$  (símbolos verdes);  $\phi = 0.36$ ,  $N = 16$  y  $\lambda = 0.15$  (símbolos

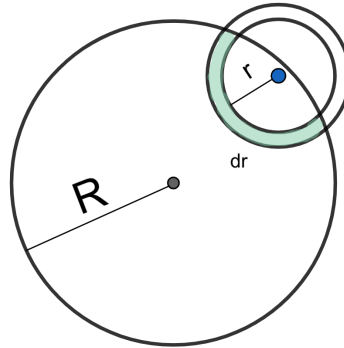


Figura 5.4: Representación esquemática del cálculo de  $\Delta A^*$  (área coloreada en verde).

azules);  $\phi = 0.36$ ,  $N = 36$  y  $\lambda = 0.10$  (símbolos rojos) en la figura 5.3, con radio  $R = \sigma/2\lambda$  (los códigos de colores de ambas figuras no coinciden). A diferencia de la función  $f(r)$  que tiende a cero con la distancia, la  $g(r)$  fluctúa alrededor de 1. La curva en color verde, después del pico de primeros vecinos, alcanza una región prácticamente uniforme que, aunque no tiende a uno, si se acerca a ese valor y, como es de esperarse, se hace cero en  $r = 2R - \sigma$ . En la curva de color azul vemos que después del pico de primeros vecinos aparece una capa de segundos vecinos, luego viene una región casi uniforme y antes de que la  $g(r)$  decaiga a cero aparece otro máximo. De nuevo, el valor de  $g(r)$  en la meseta es cercana a uno. En ambos casos, al comparar estas curvas con las presentadas en la figura 5.3 a), vemos que la amplitud del pico de la capa de primeros vecinos aumenta. En el caso de la curva de color azul notamos que el máximo que indica la existencia de una capa cercana a la pared, que apenas era perceptible en la figura 5.3 a), ahora está claramente definida. La curva de color rojo corresponde a un sistema con una fracción de llenado  $\phi = 0.36$ , como en la curva de color azul, pero en este caso las partículas del sistema se encuentran confinadas en una cavidad de mayor tamaño, con  $R = \sigma/2\lambda$  y  $\lambda = 0.10$ . Por esta razón, después de la capa de primeros vecinos aparece una región casi uniforme de mayor alcance que en los dos casos anteriores. También, la altura de la capa de primeros y segundos vecinos es menor que la altura correspondiente en la curva azul, de modo que en este caso el valor de  $g(r)$  en la meseta es más cercano a uno que en los casos con  $\phi = 0.36$

y  $\lambda = 0.15$  y  $\phi = 0.15$  y  $\lambda = 0.15$ . Por otra parte, no es posible conseguir que se cumpla que  $g(r \rightarrow \infty) = 1$ , pues el diámetro efectivo de la cavidad tiene un valor de  $2R - \sigma = 17/3\sigma \approx 5.66\sigma$  cuando  $\lambda = 0.15$  y  $2R - \sigma = 9\sigma$  cuando  $\lambda = 0.10$ , después de estos valores  $g(r \geq 2R - \sigma) = 0$ , pues la cavidad es dura y las partículas no pueden salir de ella.

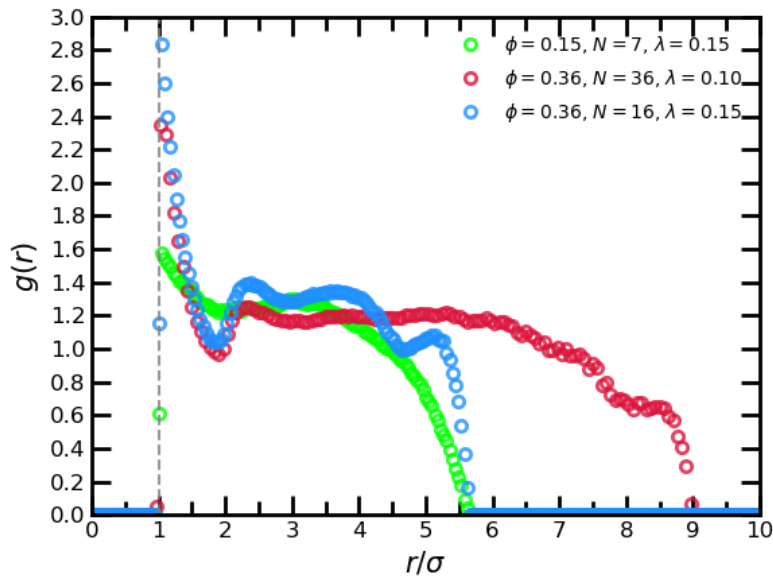


Figura 5.5: La figura muestra la función  $g(r)$  para los sistemas de la figura 5.3 con  $\phi = 0.15, N = 7$  y  $\lambda = 0.15$  (símbolos verdes);  $\phi = 0.36, N = 16$  y  $\lambda = 0.15$  (símbolos azules);  $\phi = 0.36, N = 36$  y  $\lambda = 0.10$  (símbolos rojos). El código de colores no coincide con el de la figura 5.3.

Una redefinición, como la utilizada para obtener la función de distribución radial  $g(r)$  mostrada en la figura 5.5, tiene la ventaja de mostrar con mucha mayor claridad la forma en que se ordenan las partículas respecto de sus vecinas, a diferencia de la  $f(r)$  mostrada en la figura 5.3. Además, adquiere una forma relativamente plana a distancias intermedias, con valores cercanos a 1. Sin embargo, este valor no puede asociarse en sistemas confinados a una ausencia de correlación. A pesar de la aparente similitud con el caso de la  $g(r)$  en sistemas abiertos, dicha redefinición complica sobremanera cálculos analíticos posteriores. Por ejemplo, impide tener una normalización exacta al momento de integrar  $g(r)$ , a diferencia de  $f(r)$ , lo cual en parte ha sido demostrado analíticamente para el caso de partículas

que interactúan mediante un potencial de pozo cuadrado y confinadas en una cavidad esférica dura [41].

En la actualidad, diferentes autores suelen utilizar definiciones distintas de la función de distribución a pares en sistemas confinados. Algunos de ellos prefieren la similitud con la  $g(r)$  en espacios abiertos y utilizan definiciones similares a la contenida en la ecuación (5.10) u otras que capturen dicha semejanza [112]. Otros, como nosotros, prefieren usar a  $f(r)$  [41, 113]. Esta última ha sido aceptada incluso en libros de texto [111], donde se utiliza para calcular la distribución de un gas ideal dentro de una cavidad esférica dura. Claramente no se obtiene una  $f(r)$  uniforme, aunque la distribución de partículas lo sea, pero la definición de  $f(r)$  facilita su manipulación analítica en cálculos posteriores y de igual forma puede uno familiarizarse con su morfología. Nosotros utilizaremos  $f(r)$  en lo que resta de este trabajo.

En la figura 5.6 se presenta el desplazamiento cuadrático medio  $\langle \Delta \mathbf{r}^2(\Delta t) \rangle$  de  $N$  discos duros confinados en cavidades circulares duras de radio  $R = \sigma/2\lambda$ . Las distintas curvas muestran los mismos rangos de fracciones de área presentados en las figuras anteriores. En a) la razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad es de  $\lambda = 0.15$  y en b)  $\lambda = 0.1$ . En ambas figuras observamos que a tiempos cortos el desplazamiento cuadrático medio crece linealmente con el tiempo; se trata de la difusión de partícula libre que ocurre antes de que se manifiesten las interacciones con las demás partículas y con la pared de la cavidad. En ambas figuras, la línea negra punteada denota una recta con pendiente  $4D_0$ , lo que corresponde a un régimen difusivo a tiempos cortos en un sistema bidimensional. A tiempos intermedios, el desplazamiento cuadrático medio muestra un comportamiento ligeramente subdifusivo, es decir del tipo  $\langle \Delta \mathbf{r}^2(\Delta t) \rangle = F(\Delta t)^\alpha$ , con un exponente cercano a 1. De hecho, los ajustes a los datos de la curva de color verde en la figura 5.6 a), correspondiente al sistema con  $N = 7$ , arrojan el valor de  $\alpha \approx 0.88$ . La movilidad  $F$  disminuye monótonamente con la fracción de llenado  $\phi$  o, equivalentemente, con el número de partículas en el sistema. Lo primero es un efecto común en sistemas confinados, debido a que el confinamiento actúa como un obstáculo para la difusión de las partículas [114]. Lo segundo se debe a la interacción de la partícula trazadora con los demás elementos del sistema, lo que siempre provoca una disminución en la movilidad [38].



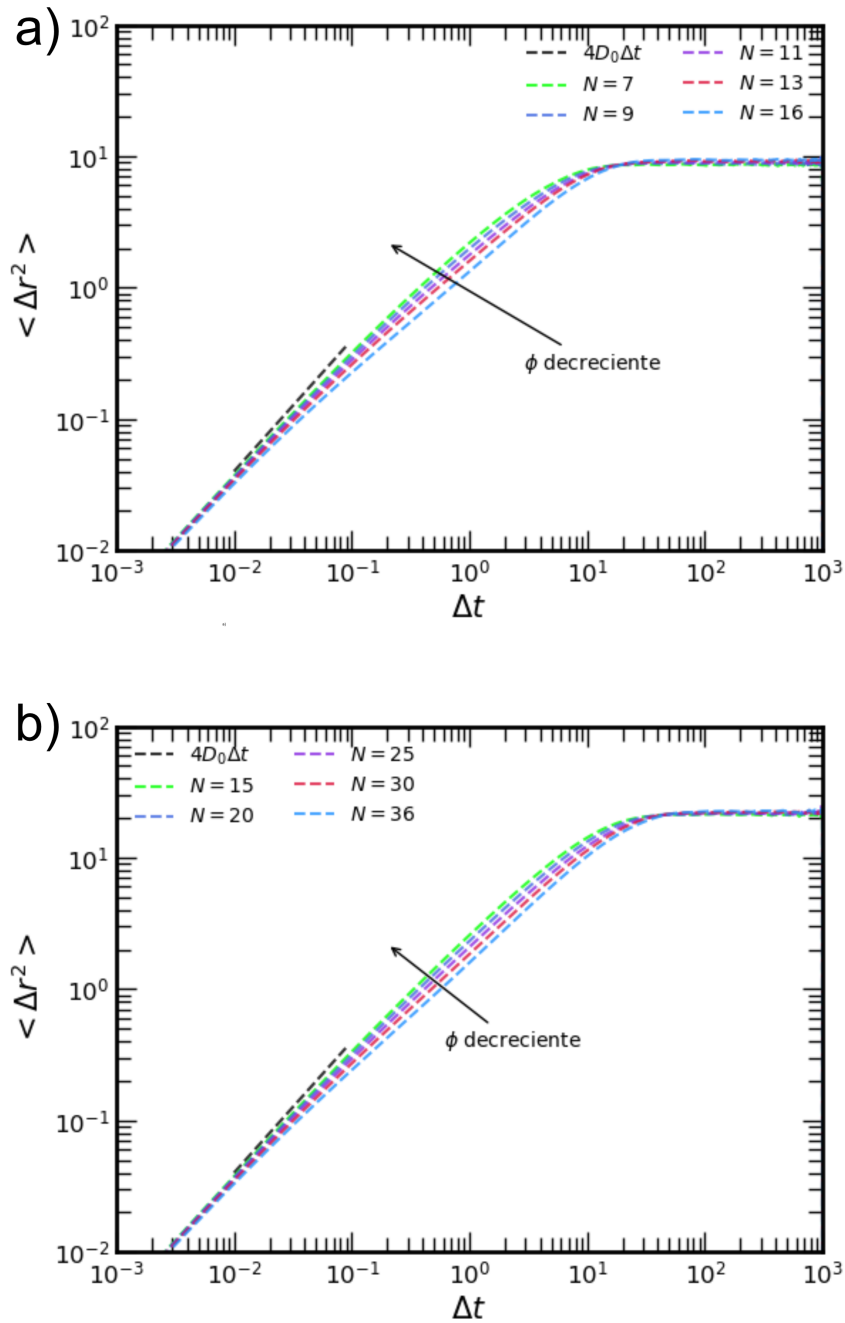


Figura 5.6: Desplazamiento cuadrático medio de  $N$  discos duros confinados en una cavidad circular dura para distintas fracciones de llenado  $\phi$  y una razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad de a)  $\lambda = 0.15$  y b)  $\lambda = 0.1$

Por otra parte, para tiempos muy grandes el desplazamiento cuadrático medio alcanza un valor de saturación proporcional a  $(R - \sigma/2)^2$ . El tiempo necesario para alcanzar este valor de saturación corresponde al tiempo que le toma a las partículas del sistema recorrer toda la cavidad. Notamos que dicho valor de saturación es mayor en b), donde la cavidad es de mayor tamaño, que en a). Hasta donde sabemos, no se conocen expresiones exactas y cerradas para estos valores de saturación en sistemas bi- y tridimensionales, a diferencia de lo que ocurre en coloides que se difunden en canales circulares [104]. Únicamente en el caso de una sola partícula que se difunde dentro de una cavidad circular dura se conoce el valor de saturación de manera exacta,  $\langle [\Delta r(t \gg \tau_G)]^2 \rangle = (R - \sigma/2)^2$  con  $\tau_G$  el tiempo en el que se alcanza dicho valor.

Todas las simulaciones realizadas en este trabajo excluyen a las interacciones hidrodinámicas (HI). Esto es irrelevante cuando se trata de estudiar la estructura de equilibrio, que es el tema principal de este capítulo, pues no depende de dichas interacciones. También puede esperarse que la estructura de los cúmulos obtenida en el capítulo 6 no se vea afectada por las HI, pues su dinámica de formación es extremadamente lenta. Por lo menos esa es la opinión dominante en la comunidad dedicada a estudiar la vitrificación y gelación en sistemas coloidales [52]. Incluso la evolución de la zona de exclusión estudiada en el capítulo 7 podría considerarse independiente de las HI, debido a su lentitud. También porque la estudiamos a tiempos del orden de segundos, minutos y horas, cuando las HI se propagan a la velocidad del sonido, y a concentraciones coloidales extremadamente bajas [38]. Sin embargo, en general puede esperarse que el desplazamiento cuadrático medio (MSD), como el mostrado en la figura 5.6, sí dependa de las HI. En este sentido, los cálculos del MSD que mostramos en este trabajo son un complemento a los estudios estructurales y sólo debe asignárseles valor cualitativo. Ayudan a entender lo que ocurre con las partículas dentro de la cavidad, pero sus valores cuantitativos se esperan distintos a los mostrados.

De hecho, las HI pueden ser muy importantes en sistemas confinados por paredes materiales (no así cuando el confinamiento se realiza, por ejemplo, con luz), pues estas reflejan las ondas del solvente en su totalidad. Sin embargo, para estudiar sus efectos en el MSD no basta con usar el algoritmo de Ermak y McCammon para dinámica browniana, pues aunque éste haya resultado muy útil al estudiar sistemas homogéneos, también ha mostrado serias inconsistencias cuando se aplica

a sistemas inhomogéneos [115, 116], como los estudiados en este trabajo. El problema consiste en que al incluir los tensores de difusión (que sólo se conocen aproximadamente) no se reproduce la estructura de equilibrio con precisión, cosa que sí se logra cuando las HI son dejadas de lado, pues dicha estructura no depende de las HI. Mientras este problema se resuelve, algunos autores han optado por utilizar algoritmos distintos para estudiar los efectos de las HI en el MSD, como dinámica de Stokes [47] y la solución numérica de las ecuaciones hidrodinámicas [117]. Nosotros no nos ocuparemos de dicho problema, pues la tesis trata con estructuras de equilibrio o de muy lenta formación, aunque se encuentren fuera del equilibrio, y nuestros cálculos del MSD sólo son complementos cualitativos (aunque no esperamos grandes diferencias con los reales en los sistemas lentos de los capítulos 6 y 7).

## 5.2. Partículas paramagnéticas confinadas por una cavidad circular dura

Estudiamos las propiedades estructurales y dinámicas de sistemas de  $N$  partículas paramagnéticas de diámetro  $\sigma$  confinadas en cavidades circulares duras de radio  $R$ . La razón de tamaño entre las partículas y la cavidad está dada por  $\lambda = \sigma/2R$ . El origen de coordenadas de nuestro sistema se encuentra en el centro de la cavidad. Como la cavidad circular es dura, el potencial de interacción entre las partículas paramagnéticas y la pared de la cavidad está dado por el potencial externo

$$\beta V(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R - \sigma/2 \\ \infty & r > R - \sigma/2, \end{cases} \quad (5.11)$$

donde  $r$  es la distancia medida desde el origen del sistema hasta el centro de los discos. El potencial de interacción entre pares de partículas está basado en el sistema experimental estudiado en [118]. En dicho trabajo, el modelo experimental consta de partículas coloidales esféricas dopadas con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y confinadas por medio de la gravedad a una interfaz bidimensional agua-aire. Cuando se aplica un campo magnético externo constante y perpendicular a la interfaz, se induce un momento dipolar magnético en cada una de las partículas del sistema, lo que

provoca la aparición de un potencial repulsivo del tipo dipolo-dipolo entre los pares de partículas.

El potencial de interacción entre pares de partículas separadas una distancia  $r$  y con momento dipolar magnético  $M$  está dado por [118]

$$u(r) = \frac{\mu_0 M^2}{4\pi r^3}, \quad (5.12)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío. Para campos magnéticos suficientemente débiles se cumple  $M(H) = \chi_{eff}H$ , con  $\chi_{eff}$  la susceptibilidad magnética efectiva y  $H$  el campo magnético externo aplicado. Este modelo solamente es válido para casos en los que los dipolos inducidos son paralelos y se encuentren en un plano, pues de lo contrario la interacción dipolo-dipolo incluiría contribuciones atractivas y dependencia en la orientación [67].

En nuestro sistema de  $N$  partículas paramagnéticas confinadas dentro de una cavidad circular dura, el potencial de interacción entre pares de partículas separadas una distancia  $r$  está dado por

$$\beta u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ \frac{\Gamma}{r^3} & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (5.13)$$

donde  $\sigma$  es el diámetro de las partículas y además hemos incluido el potencial de discos duros para  $r < \sigma$  con el fin de poder modelar en las simulaciones el núcleo duro de las partículas paramagnéticas.  $\Gamma = \beta \mu_0 \chi_{eff}^2 H^2 / 4\pi \sigma^3$  es la amplitud adimensional del potencial de interacción.

Para poder hacer una comparación entre los valores utilizados de  $\Gamma$  en sistemas abiertos y los utilizados en nuestro sistema, recordemos que en sistemas abiertos bidimensionales la distancia promedio es  $d = n^{-1/2}$ , con  $n = N/A$  la densidad promedio del sistema definida como el número de partículas paramagnéticas por unidad de superficie y  $A$  es el área sobre la que están distribuidas las partículas paramagnéticas. Las propiedades de equilibrio de la suspensión de partículas paramagnéticas en sistemas abiertos dependen solamente del parámetro  $\Gamma n^{3/2} \sigma^3$ . Por lo tanto, todos los sistemas con el mismo valor de  $\Gamma$  poseen las mismas propiedades estructurales. Así, si mantenemos fijo el valor de  $\Gamma$  y variamos la densidad promedio del sistema, podemos estudiar todas las regiones que sean de nuestro interés.

Por ejemplo, en [119] el valor de  $\Gamma = 125.0$  fue ampliamente estudiado. Para este valor de  $\Gamma$ , a una densidad promedio adimensional de partículas por unidad de superficie  $n^* = n\sigma^2 = 0.169$  le corresponde un valor de  $\Gamma n^{3/2} \sigma^3 = 8.68$  y para un valor de  $n^* = 0.0428$  le corresponde un valor de  $\Gamma n^{3/2} \sigma^3 = 1.107$ . En sistemas abiertos, las correlaciones entre las partículas siguen siendo de naturaleza líquida si  $\Gamma \leq 12.0$  [118].

Si se tienen  $N$  partículas de diámetro  $\sigma$  confinadas dentro de una cavidad circular de radio  $R$ , la densidad promedio del sistema está dada por  $n = N/\pi R^2$ . En nuestras simulaciones utilizamos el valor de  $\Gamma = 4.0$ , para  $N = 36$  y  $R = 5\sigma$ ,  $n^* = 0.45$  y  $\Gamma n^{3/2} \sigma^3 = 1.2$ . Si  $N = 20$  y  $R = 5\sigma$ ,  $n^* = 0.25$  y  $\Gamma n^{3/2} \sigma^3 = 0.5$ . Ambos valores de  $\Gamma n^{3/2} \sigma^3$  resultan demasiado pequeños como para poder observar estructuras líquidas en sistemas abiertos, pero en sistemas confinados por una cavidad circular dura observamos que el sistema está altamente estructurado.

Al igual que en los sistemas de discos duros confinados en cavidades circulares duras estudiados en la sección anterior, aquí estudiamos sistemas con razones de tamaño  $\lambda = 0.15$  y  $\lambda = 0.10$ , para fracciones de área  $0.15 \leq \phi \leq 0.36$ . Al inicio de cada simulación, las  $N$  partículas del sistema son colocadas aleatoriamente dentro de la cavidad de radio  $R$ , cuidando que no exista traslape entre las partículas o entre las partículas y la pared de la cavidad. Para alcanzar el equilibrio ejecutamos el programa durante  $10^7$  pasos temporales de magnitud  $\Delta t = 10^{-5}$ . Para el cálculo de los observables dejamos correr el programa durante  $1.1 \times 10^8$  pasos con el mismo  $\Delta t$ . Para calcular los promedios ejecutamos al menos 20 veces cada programa, utilizando semillas distintas para el generador de números aleatorios, asegurándonos de esa manera de recorrer regiones del espacio fase distintas. La escala de longitud utilizada en las simulaciones es el diámetro de las partículas  $\sigma$  y la escala temporal usada es  $\sigma^2/D_0$ .

En la figura 5.7 mostramos los perfiles de densidad de  $N$  partículas paramagnéticas con amplitud de interacción  $\Gamma = 4.0$ , para las mismas fracciones de área  $\phi$  estudiadas en la sección anterior. En a) la razón del tamaño de la partícula al tamaño de la cavidad es de  $\lambda = 0.15$  y en b)  $\lambda = 0.1$ . En ambas figuras se muestran las fracciones de área  $\phi$  y el número de partículas  $N$  correspondiente.

Para ambos valores de  $\lambda$  el caso más diluido corresponde a una fracción de llenado de  $\phi = 0.15$ . Si comparamos estos resultado con los mostrados en la figura 5.2 para el mismo valor de  $\phi = 0.15$ , vemos que en el sistema de discos duros el

perfil de densidad es prácticamente homogéneo excepto cerca de la pared, donde este alcanza su máximo para caer abruptamente a cero en  $R - \sigma/2$ . En cambio en el sistema de partículas paramagnéticas, el perfil de densidad prácticamente no es uniforme en ninguna región dentro de la cavidad. De nuevo, observamos que el sistema se ordena en capas concéntricas, comenzando en la pared y propagándose hacia el interior de la cavidad. Para las mayores fracciones de llenado incluso observamos un ordenamiento de las partículas en el centro de la cavidad. La altura de los picos del perfil de densidad, así como su posición aumentan monótonamente con la fracción de llenado, lo que sugiere que a fracciones de llenado mayores o bien para amplitudes de interacción  $\Gamma$  mayores el sistema puede adquirir una estructura ordenada cuasi-cristalina.

En b) además aparece un mayor número picos. Es decir, se forman más capas concéntricas debido a que al ser más grande la cavidad se dispone de más espacio para propagar la inhomogeneidad. Sorprendentemente, la inhomogeneidad se propaga a lo largo de toda la cavidad, aún para el valor relativamente pequeño de  $\Gamma = 4.0$ , para el que ni siquiera encontraríamos una estructura líquida muy diluida en un sistemas abiertos.

En la figura 5.8 mostramos la función de distribución de dos partículas  $f(r)$  para sistemas de  $N$  partículas paramagnéticas con amplitud de interacción  $\Gamma = 4.0$ , para las mismas fracciones de área  $\phi$  estudiadas en la sección anterior. Vemos que  $f(r)$  se hace cero en  $r < \sigma$ , es decir que la probabilidad de encontrar a dos partículas a una distancia  $r < \sigma$  es cero. También vemos que dos partículas no pueden estar separadas una distancia  $r > 2R - \sigma$ , pues se saldrían de la cavidad. También aparece claramente definido un máximo para distancias de separación  $r \approx 1.5\sigma$ , es decir que la probabilidad de encontrar a dos partículas separadas una distancia  $r$  es mayor cuando  $r \approx 1.5\sigma$ ; se trata de la capa de primeros vecinos. En a) la razón del tamaño de la partícula al tamaño de la cavidad es de  $\lambda = 0.15$  y en b)  $\lambda = 0.10$ .

De nuevo comparamos estos resultados con los obtenidos para los sistemas de discos duros. Mientras que en los sistemas de discos duros tan sólo para los casos más inhomogéneos,  $\phi = 0.36$ , apenas se apreciaba la formación de un segundo pico en la  $f(r)$ , en el sistema de  $N$  partículas paramagnéticas, el primer pico está mucho mejor definido que en el sistema de discos duros y además no vemos solamente un segundo pico sino hasta cinco en el caso  $\phi = 0.36$  y  $\lambda = 0.10$ . Además, el

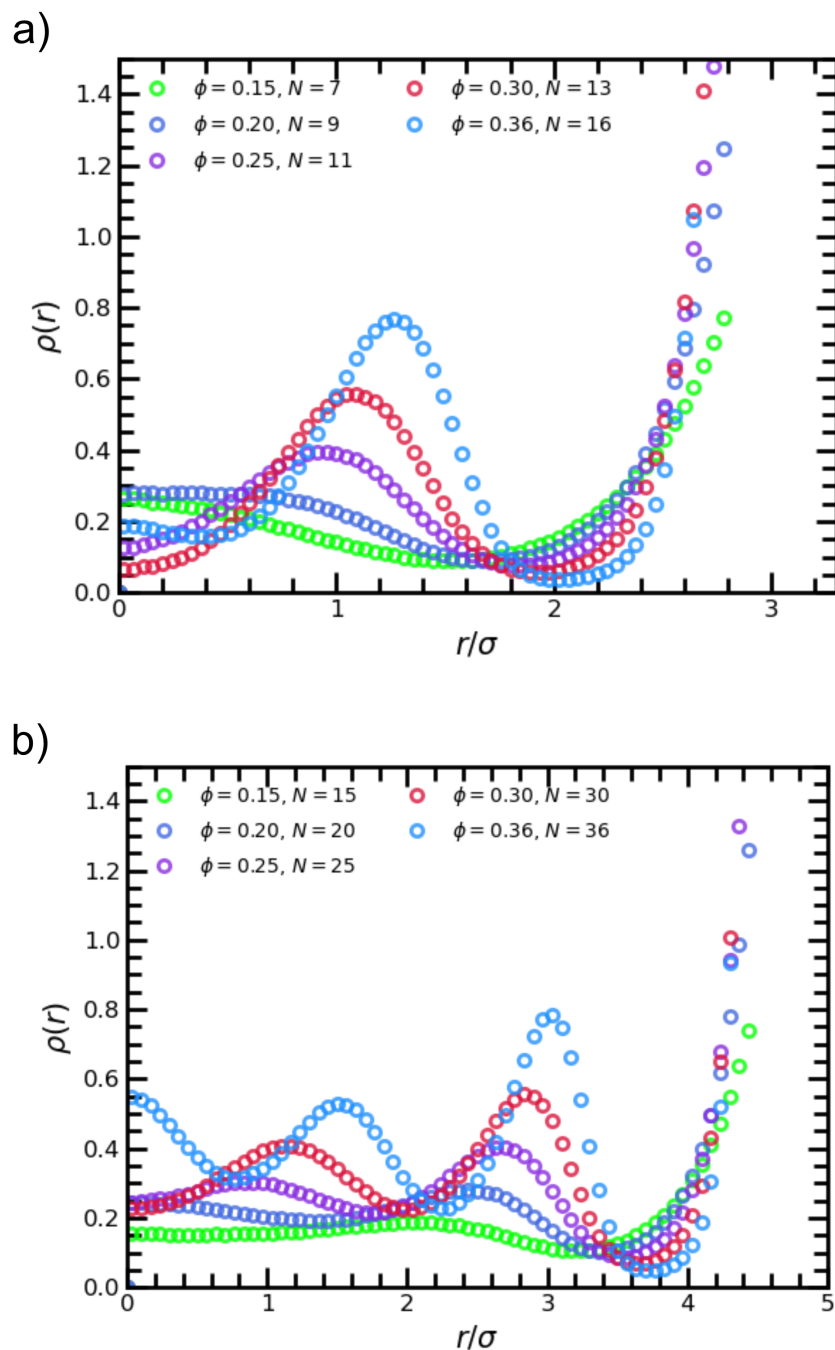


Figura 5.7: Perfil de densidad de  $N$  partículas paramagnéticas, con amplitud de interacción  $\Gamma = 4.0$ , confinadas en una cavidad circular dura para distintas fracciones de llenado  $\phi$  y una razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad de a)  $\lambda = 0.15$  y b)  $\lambda = 0.1$

número de picos en  $f(r)$ , así como su posición, aumentan cuando la fracción de área también aumenta.

La integral de  $f(r)$  en toda el área es igual a  $N - 1$ , por lo que la altura de las curvas y sus máximos disminuyen cuando disminuye el número de partículas en el sistema. También observamos que para los mismos valores de  $\phi$  las correlaciones entre las partículas son menores en el sistema correspondiente a la figura a) con  $\lambda = 0.15$  que en la figura b) con  $\lambda = 0.1$ , ya que en a) la cavidad es más pequeña y, como puede verse en el perfil de densidad correspondiente en la figura 5.2, las partículas apenas se acomodan en dos estructuras concéntricas mientras que en b) lo hacen en al menos tres estructuras concéntricas para valores de la fracción de área  $\phi > 0.30$ . De nuevo, vemos cómo la estructura de estos sistemas es muy sensible a cambios en la fracción de llenado  $\phi$  y la razón de tamaño  $\lambda$ .

En la figura 5.9 se presenta el desplazamiento cuadrático medio  $\langle \Delta \mathbf{r}^2(\Delta t) \rangle$  en sistemas de  $N$  partículas paramagnéticas con amplitud de interacción  $\Gamma = 4.0$ , confinadas en cavidades circulares duras de radio  $R = \sigma/2\lambda$ . Las distintas curvas muestran resultados para los mismos valores de fracciones de área presentados en las figuras anteriores. En a) la razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad es de  $\lambda = 0.15$  y en b)  $\lambda = 0.10$ . En a) y en b) observamos que a tiempos cortos el desplazamiento cuadrático medio crece linealmente con el tiempo. En ambas figuras, la línea negra punteada denota una recta con pendiente  $4D_0$ , lo que corresponde a un régimen difusivo a tiempo cortos en un sistema bidimensional.

A diferencia de los sistemas de discos duros, apreciamos que para las partículas paramagnéticas se presentan cuatro regímenes temporales: régimen de difusión a tiempos cortos, régimen subdifusivo de tiempos intermedios, difusión de cluster a tiempos intermedios y el régimen geométrico que es cuando el desplazamiento cuadrático medio alcanza su valor de saturación. Algo similar se ha observado en sistemas confinados a círculos [104].

Respecto al tiempo en que aparecen estos regímenes temporales podemos decir lo siguiente. La transición del régimen de tiempos cortos al régimen de tiempos intermedios o subdifusivo ocurre a tiempos cada vez más cortos conforme aumenta la fracción de área del sistema. La transición del régimen de tiempos intermedios a la difusión de cluster ocurre a tiempos cada vez más cortos cuando aumenta la fracción de área. El régimen geométrico se alcanza a tiempos cada vez más grandes.



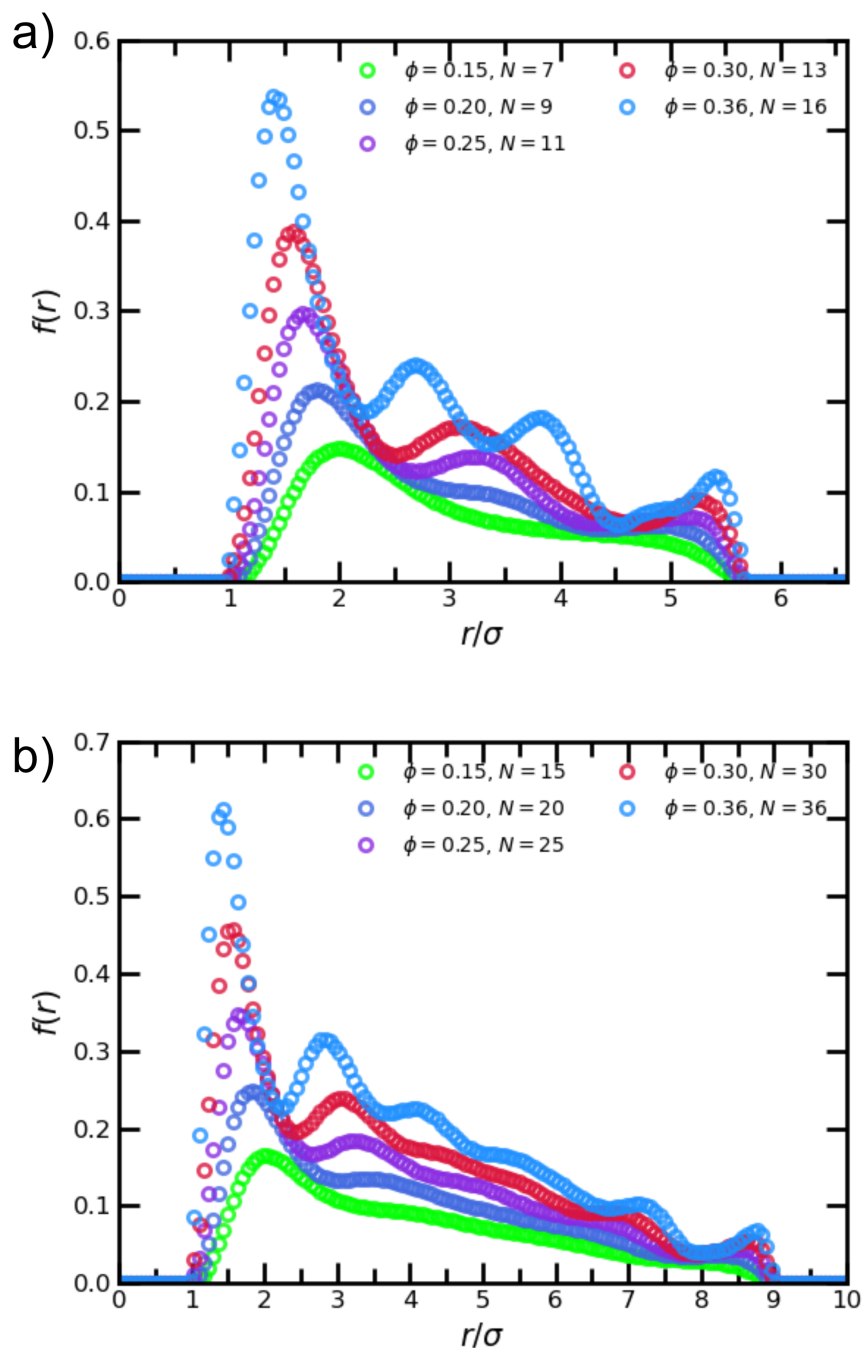


Figura 5.8: Función de distribución de pares de  $N$  partículas paramagnéticas con amplitud de interacción  $\Gamma = 4.0$ , confinadas en una cavidad circular dura para distintas fracciones de llenado  $\phi$  y una razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad de a)  $\lambda = 0.15$  y b)  $\lambda = 0.1$

En esta misma figura, tanto en a) como en b), la línea punteada de color marrón denota una recta con pendiente  $4D_0/N$ , con  $N = 16$  en a) y  $N = 36$  en b), la cual sirve como guía para ver la tendencia hacia el régimen de difusión de cluster a tiempos intermedios. Es decir, cuando todas las partículas se difunden como un conglomerado con coeficiente de difusión conjunto  $D_0/N$ . En b) vemos que el sistema se acerca más a la difusión de cluster que en a) (su pendiente es más cercana a  $D_0/N$ ), aún cuando en ambos casos la fracción de llenado  $\phi = 0.36$  es la misma. Esto se debe a que como hemos visto a lo largo de este capítulo, las propiedades de este sistema confinado no dependen solamente de la fracción de llenado  $\phi$ , sino que también son muy sensibles al cambio en la razón de tamaño de las partículas al diámetro de la cavidad  $\lambda$ . Recordemos que en a) el sistema es mucho más inhomogéneo que en b), pues en b) se dispone de mayor espacio para que las partículas puedan ordenarse.

Ahora relacionamos nuestros resultados con algunos experimentos y simulaciones que han sido reportados con anterioridad. Németh y Löwen [109] por medio de simulaciones de dinámica molecular estudiaron las propiedades estructurales de sistemas de discos duros confinados en cavidades circulares duras. Los modelos paramagnéticos que hemos estudiado por medio de simulaciones de dinámica browniana fueron estudiados experimentalmente hace más de dos décadas [50], donde se determinó la estructura, a saber el perfil de densidad, de partículas paramagnéticas confinadas en una cavidad circular dura, así como el desplazamiento cuadrático medio. Cabe destacar que en [50], o en los trabajos que de éste derivaron, si bien se determinó la estructura de estos sistemas para distintas amplitudes del potencial de interacción, no se realizó un estudio sistemático de ésta como función de la fracción de área  $\phi$  y la razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad  $\lambda$ . En lo que al cálculo del desplazamiento cuadrático medio se refiere, en el experimento no fue posible observar los regímenes temporales que nosotros encontramos por medio de las simulaciones, pues midieron durante 30 minutos y nuestras predicciones muestran que para observar los cuatro regímenes se necesita medir por más de 10 horas.

Por otra parte, también nos parece importante mencionar que según los autores del trabajo reportado en [109], una de sus principales motivaciones era estudiar teóricamente, desde el punto de vista de las simulaciones, el sistema experimental reportado en [50]. Una ventaja de nuestras simulaciones frente a las simulaciones

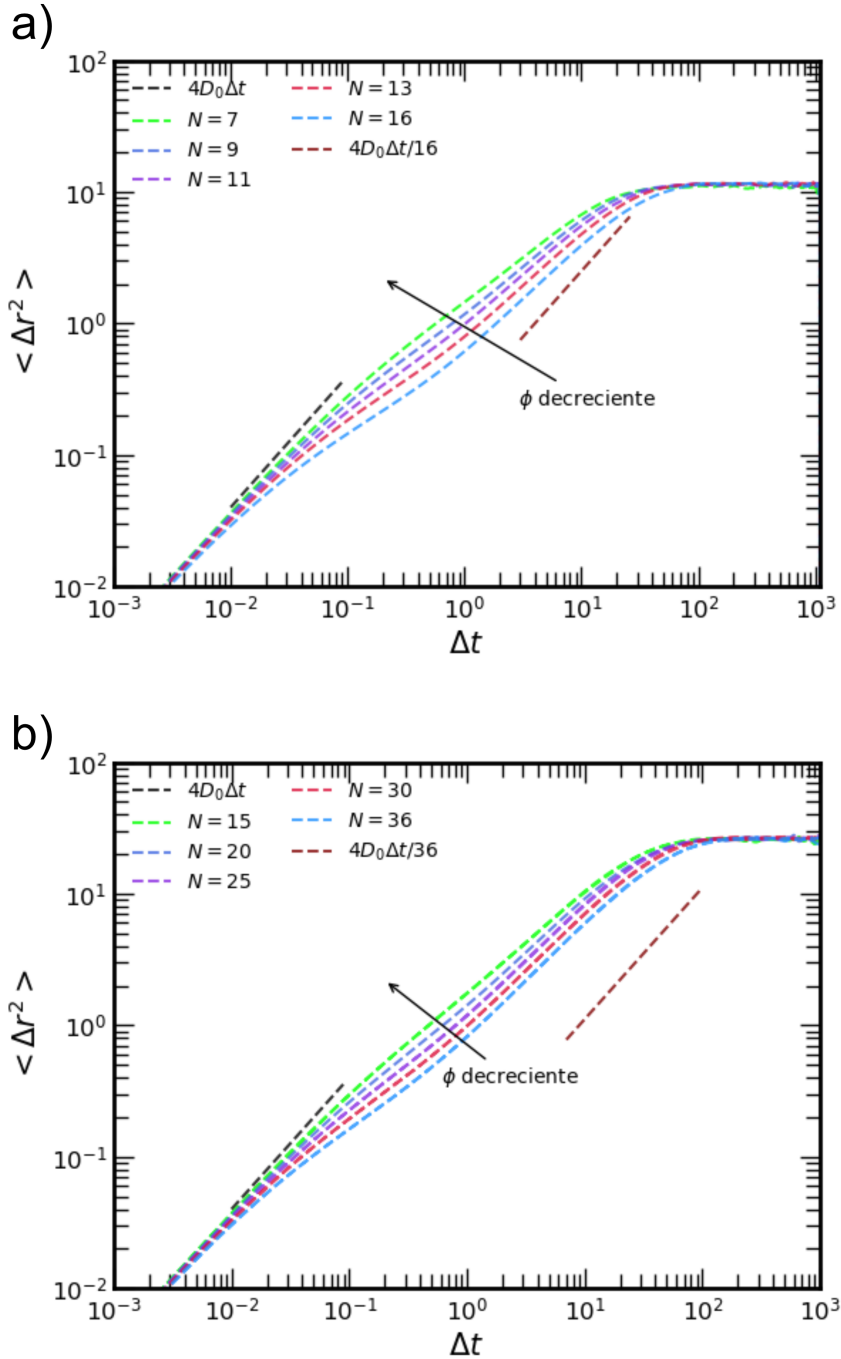


Figura 5.9: Desplazamiento cuadrático medio en sistemas de  $N$  partículas paramagnéticas con amplitud de interacción  $\Gamma = 4.0$ , confinadas en una cavidad circular dura para distintas fracciones de llenado  $\phi$  y una razón de tamaño de la partícula al diámetro de la cavidad de a)  $\lambda = 0.15$  y b)  $\lambda = 0.1$ .

presentadas en [109] es que en esta última la dinámica es newtoniana, mientras que en el experimento la dinámica es browniana, como en nuestras simulaciones. Además, ellos sólo estudiaron sistemas de partículas duras y nosotros pudimos hacerlo también para partículas paramagnéticas, pues con el algoritmo utilizado en esta tesis no hay problema con mezclar interacciones duras y blandas. Además, nuestros resultados para la estructura de estos sistemas coinciden con lo reportado en [50], donde se observa como las partículas se acomodan en capas concéntricas muy bien definidas. Por último, existen autores que aseguran haber realizado simulaciones de dinámica browniana para el mismo sistema experimental, pero en ningún lugar muestran cómo realizaron estas simulaciones, ni tampoco las propiedades tan características de este sistema como el perfil de densidad y lo que muestran no coincide con lo observado experimentalmente [120].

## Capítulo 6

# Formación de clusters en soluciones de coloides confinados en cavidades esféricas duras

El modelo más común utilizado para estudiar sistemas de partículas coloidales supone que las partículas son esféricas y que interactúan entre ellas de manera isotrópica. En el escenario más simple, las partículas coloidales interactúan solamente mediante la exclusión de volumen, es decir se comportan como esferas duras. Después, pueden considerarse otros tipos de interacción tales como potenciales repulsivos, atractivos o una combinación de ambos. En general, en las suspensiones coloidales donde la interacción es dominada por la exclusión de volumen entre las partículas, al agregar polímeros no absorbentes se logran inducir interacciones atractivas de corto alcance, cuya amplitud y rango puede modificarse al variar la concentración de polímeros en el solvente y su tamaño [17, 121, 122]. Por otra parte, las partículas coloidales portan una carga superficial al ser dispersadas en un solvente polar como el agua y se induce una repulsión electrostática de largo alcance entre las partículas [96, 38]. En este caso el alcance de la interacción repulsiva depende de la temperatura, de la densidad del sistema y, sobre todo, de la concentración de sal en el solvente [123, 124].

Cuando en las suspensiones coloidales están presentes tanto las interacciones atractivas como repulsivas, se dice que las partículas coloidales interactúan a través de un potencial competitivo [125, 126]. A este tipo de interacción se le

conoce más comúnmente como interacciones tipo SALR, que es el acrónimo en inglés de “short-range attraction y long-range repulsion”. En estos casos, la competencia entre las dos escalas de longitud impuestas por la parte atractiva y la parte repulsiva del potencial provocan la aparición de cúmulos, grumos o “clusters”. Esta última palabra es un anglicismo muy utilizado para describir este tipo estructuras y nosotros lo adoptaremos a continuación, en concordancia con lo que suele hacerse en el campo por la mayoría de los autores. La atracción entre las partículas favorece la formación de estos cúmulos, mientras que la repulsión restringe su tamaño. Strandner *et al.*, [34] fueron de los primeros en reportar la observación de formación de clusters en sistemas de polímeros-coloides en suspensiones de baja salinidad y también en lisozimas en soluciones de baja salinidad.

En realidad, los potenciales SALR no son tan novedosos como podríamos pensar. Bajo ciertas condiciones, el conocido potencial DLVO [96] es un tipo de interacción SALR, cuando la repulsión electrostática no logra apantallar del todo a la atracción de van der Waals. El creciente interés por estudiar sistemas de partículas coloidales que interactúan con potenciales tipo SALR, se debe a la necesidad de entender las propiedades estructurales y dinámicas de estos sistemas y de manera particular a entender la formación de cúmulos y cómo estos afectan las propiedades macroscópicas de los sistemas. Por ejemplo, es un hecho conocido que la formación de clusters en proteínas juega un papel muy importante a la hora de controlar la viscosidad de soluciones de proteínas terapéuticas[127–129]. Además, al controlar los parámetros de la interacción tipo SALR las partículas pueden auto-ensamblarse en estructuras que potencialmente podrían ser utilizadas para sintetizar nuevos materiales [130].

Desde el punto de vista teórico, abundan resultados sobre la formación de cluster en sistemas de partículas coloidales que interactúan a través de un potencial SALR. Sin embargo, en la gran mayoría de ellos se estudian sistemas tridimensionales en espacios abiertos y en un menor grado sistemas bidimensionales también en espacios abiertos. Los recientes artículos de revisión de Liu & Xi [33] y de Ruiz-Franco y Zacarelli [52] contienen una descripción muy detallada de los principales resultados y recientes avances en la investigación de sistemas de partículas coloidales que interactúan mediante potenciales competitivos.

Por otra parte, muy poco se sabe sobre qué ocurre cuando partículas coloidales que interactúan mediante potenciales tipo SALR se encuentran bajo confinamiento. Es un hecho conocido que cuando las suspensiones coloidales son confinadas sus propiedades estructurales y dinámicas difieren significativamente de las observadas en sistemas abiertos [101, 131]. Liu *et al.*[132] estudiaron por medio de simulaciones de dinámica molecular un sistema bidimensional de partículas coloidales con interacciones competitivas y confinadas por una trampa armónica. Más recientemente Lima *et al.*[54] estudiaron por medio de dinámica browniana la formación de clusters en tres dimensiones de sistemas de partículas coloidales con interacciones tipo SALR y confinadas por una trampa armónica. Xu *et al.*[133] estudiaron por medio de simulaciones de dinámica browniana la formación de estructuras de auto-ensamble en un sistema bidimensional de partículas con interacciones competitivas y confinadas por una trampa logarítmica. En todos estos casos se encontró que las distintas estructuras de cúmulos que aparecían no sólo dependían de los parámetros del potencial SALR sino también del tipo de confinamiento bajo el que se encontraban las partículas. Un tipo de confinamiento que casi no ha sido estudiado, es el confinamiento de las partículas por medio de paredes duras. En ese caso se espera que la rigidez de las paredes genere mayor orden que las paredes blandas. Recientemente, Serna *et al.* [134] estudiaron por medio de simulaciones de Monte Carlo el auto-ensamble de partículas que interactúan a través de un potencial competitivo y que se encuentran completamente confinadas dentro de un cilindro circular finito de paredes duras. Como es bien sabido, las simulaciones de Monte Carlo nos permiten conocer las propiedades estructurales del sistema, pero nos impiden conocer sus propiedades dinámicas.

Por esta razón, en este capítulo estudiamos un sistema tridimensional de  $N$  partículas que interactúan mediante un potencial tipo SALR y que se encuentran completamente confinadas dentro de una cavidad esférica dura de radio  $R_{cav}$ . Utilizando simulaciones de dinámica browniana, estudiamos sistemáticamente el efecto del confinamiento por una cavidad dura en la formación de cúmulos de partículas como función de los parámetros que definen el potencial de interacción entre ellas. De antemano sabemos que en las simulaciones y experimentos existentes que estudian el auto-ensamble de partículas SALR, de manera general, se ha encontrado la formación de cúmulos de partículas con estructuras muy diversas, tales como estructuras de cluster aleatorios, laminares, hexagonales o giroides.

## 6.1. Modelo y Métodos

Consideramos una suspensión coloidal de  $N$  partículas coloidales de diámetro  $\sigma$  confinadas dentro de una cavidad esférica de radio  $R_{cav}$ . Consideraremos al centro de la cavidad como origen de coordenadas para describir las posiciones de las partículas. Debido a que la cavidad esférica es dura, el potencial de interacción entre las partículas y la pared está dado por el potencial externo

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R_{cav} - \sigma/2 \\ +\infty & r > R_{cav} - \sigma/2, \end{cases} \quad (6.1)$$

donde  $r$  es la distancia medida desde el origen del sistema hasta el centro de las partículas. El potencial de interacción entre pares de partículas separadas una distancia  $r$  es de tipo SALR y está formado por un potencial de núcleo suave, para capturar el efecto de exclusión de volumen,

$$u_{SA}(r) = \varepsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m, \quad (6.2)$$

más un pozo de potencial de rango medio

$$u_{PW}(r) = -\varepsilon \exp \left[ - \left( \frac{r - \sigma}{\alpha} \right)^l \right] \quad (6.3)$$

y finalmente por una barrera gaussiana que actúa a distancias mayores

$$u_{LR}(r) = R\varepsilon \exp \left[ - \left( \frac{r - \beta}{0.5\sigma} \right)^2 \right]. \quad (6.4)$$

El potencial de interacción entre pares de partículas es la suma

$$u(r) = u_{SA}(r) + u_{PW}(r) + u_{LR}(r). \quad (6.5)$$

Por lo tanto, la energía potencial total del sistema es

$$U_{tot} = \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N u(r_{ij}). \quad (6.6)$$



El parámetro  $\varepsilon$  es la amplitud de interacción de la parte atractiva del potencial y establece la escala de energía,  $\sigma$  es el diámetro de las partículas y establece la escala de longitud del sistema. La forma del pozo de potencial está dada por las constantes  $m$  y  $l$ . La constante  $\alpha$  representa el ancho del pozo de potencial y  $R$  es la altura de la barrera repulsiva (note que la variable  $R$  tiene aquí un significado distinto al que le dimos en los capítulos anteriores). Además,  $\beta$  es una constante que determina la posición del máximo de la barrera de potencial a lo largo del eje radial y que se elige como  $\beta = 1.5(\sigma + \alpha)$ . Decidimos utilizar este modelo de potencial de interacción entre partículas debido a que éste mismo ha sido utilizado para estudiar la formación de clusters en sistemas tridimensionales de partículas confinadas por medio de trampas armónicas [54].

La figura 6.1 muestra la gráfica del potencial de interacción (6.5) para distintos valores de  $R$  y un solo valor de  $\alpha = 1.0$ , con  $m = 50$ ,  $l = 10$ ,  $\varepsilon = 1$  y  $\sigma = 1$ . Claramente este potencial pertenece a la clase de interacciones SALR, ya que muestra una atracción a corto alcance y una repulsión a largo alcance.

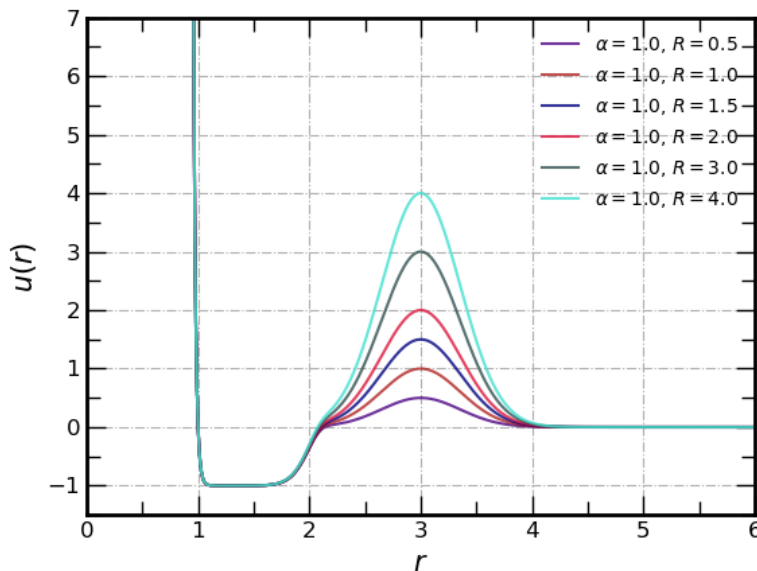


Figura 6.1: Potencial de interacción de pares (6.5) para un valor fijo de  $\alpha = 1.0$  y varios valores de  $R = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0$ . La forma del pozo de potencial está dada por las constantes  $m = 50$  y  $l = 10$ .

Realizamos simulaciones de dinámica browniana para buscar configuraciones de auto-ensamble en sistemas de  $N = 1000$  partículas confinadas dentro de una cavidad esférica dura de radio  $R_{cav} = 12\sigma$ . Al inicio de la simulación las partículas son colocadas aleatoriamente dentro de la cavidad, sin que exista traslape entre las partículas o entre las partículas y la pared de la cavidad. Después el sistema se deja evolucionar durante  $2 \times 10^6$  ciclos para alcanzar la termalización. Entonces se inician los ciclos para recolectar la estadística. La temperatura del sistema es expresada en unidades reducidas y se escribe como  $T^* = k_B T / \varepsilon$ . Al inicio se fija el valor de la temperatura del sistema en  $T^* = 4.95$ . Después, la temperatura es disminuida por una cantidad  $\Delta T^* = 0.05$ , hasta encontrar una configuración de auto-ensamble, en donde las partículas quedan arrestadas por tiempo indefinido. La evolución del sistema está dictada por el algoritmo de Ermak-McCammon (2.24), que para mostrar la dependencia explícita con la temperatura del sistema decidimos reescribir como

$$\mathbf{r}_i^*(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^*(t) + \mathbf{F}_i^*(t)\Delta t + \mathbf{g}\sqrt{2T^*\Delta t}, \quad (6.7)$$

donde  $\mathbf{F}_i^* = \sigma \mathbf{F}_i / \varepsilon$  con  $\mathbf{F}_i = -\nabla_i \sum_{j \neq i=1}^N u(r_{ij}(t))$  la fuerza total que actúa sobre la partícula  $i$  debida a su interacción con todas las demás partículas del sistema,  $\mathbf{r}_i^* = \mathbf{r}_i / \sigma$  con  $\mathbf{r}_i$  la posición de la partícula  $i$ ,  $r_{ij}(t) = |\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t)|$  es la distancia entre los centros de las partículas  $i$  y  $j$  al tiempo  $t$ . Además, el tiempo está escalado con  $\tau = \gamma \sigma^2 / \varepsilon = T^* \tau_\sigma$ , donde  $\gamma$  es el coeficiente de fricción debido al solvente,  $\tau_\sigma = \sigma^2 / D_0$  es el tiempo que le toma a una partícula difundirse su propio diámetro y  $D_0$  es el coeficiente de difusión de partícula libre.  $\mathbf{g}$  es un vector en tres dimensiones donde cada una de sus componentes es un número aleatorio que obedece una distribución normal con media cero y varianza uno. Para cada temperatura integramos las ecuaciones de movimiento durante  $10^5$  pasos, con un paso de tiempo  $\Delta t = 10^{-6}$ . Cuando ocurre un choque entre las partículas y la pared de la cavidad, en ese y sólo en ese paso utilizamos las expresiones propuestas por Eichhorn y Behringer [44] que describimos en la sección 2.3.1. Para calcular los promedios ejecutamos al menos 40 veces cada programa, usando semillas distintas para el generador de números aleatorios, asegurándonos de esa manera de recorrer regiones del espacio fase distintas. Nuestro objetivo es encontrar estructuras de auto-ensamble como función de los parámetros  $\alpha$  y  $R$  del potencial de interacción

(6.5). Debido al gran número de iteraciones que son necesarias para integrar las ecuaciones de movimiento del sistema hasta que encontremos una configuración de auto-ensamble, las simulaciones se realizaron utilizando un código paralelizado de dinámica browniana. Este código fue escrito en PyCUDA y ejecutado en tarjetas gráficas, también conocidas como GPUs, en el cluster híbrido de supercómputo Xiuhcoatl del Cinvestav.

## 6.2. Resultados

A continuación mostramos los resultados obtenidos por medio de simulaciones de dinámica browniana del sistema formado por  $N = 1000$  partículas de diámetro  $\sigma$ , que interactúan entre sí mediante el potencial de interacción a pares (6.5) y están confinadas dentro de una cavidad esférica dura de radio  $R_{cav} = 12\sigma$ . Todos los resultados que aquí presentamos se obtuvieron para valores fijos de  $\varepsilon = 1$ ,  $m = 50$  y  $l = 10$ , mientras que consideramos valores distintos para el ancho  $\alpha$  del pozo de potencial y de la altura  $R$  de la barrera de potencial. La temperatura más baja alcanzada en las simulaciones fue  $T^* = 0.25$ , por lo que todos los resultados que mostramos en esta sección corresponden a dicha temperatura.

Para caracterizar al sistema, en todos los casos calculamos el perfil de densidad  $\rho(r)$ , definido como

$$\rho(r) = \frac{H(r)}{N_T 4\pi r^2 \Delta r}, \quad (6.8)$$

donde  $H(r)$  es el número de veces que la partícula se encuentra dentro de un cascarón esférico de radio  $r$  y ancho  $\Delta r$  con centro en el origen de la cavidad,  $4\pi r^2 \Delta r$  es el volumen del cascarón y  $N_T$  es el número total de configuraciones analizadas. También calculamos la función de distribución de pares  $f(r)$ , que es análoga a la definida en el capítulo anterior pero en tres dimensiones. Para obtener  $f(r)$  de la simulación, contamos el número de veces,  $h(r)$ , que durante la simulación dos partículas se encuentran separadas a una distancia  $r$ . Dividimos  $h(r)$  por el número total de configuraciones utilizadas  $N_T$ , por el número  $N$  de partículas y por el volumen  $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$  de un cascarón esférico de radio  $r$  y ancho  $\Delta r$ :

$$f(r) = \frac{h(r)}{N_T N \Delta V}. \quad (6.9)$$

También calculamos la distribución de tamaño de cluster  $N(s)$ . Las partículas que se encuentren a una distancia menor que cierta distancia de corte  $r_c$  respecto de sus vecinas, se dice que pertenecen a un cluster. Elegimos como distancia de corte  $r_c$  el punto donde el potencial de interacción (6.5) se hace nulo después del pozo de potencial y al inicio de la barrera repulsiva, que para cada  $\alpha$  y  $R$  calculamos numéricamente. La distribución de tamaño de cluster está dada por [51]

$$N(s) = \frac{s}{N}n(s), \quad (6.10)$$

donde  $n(s)$  es el número de clusters formado por  $s$  partículas y  $N$  es el número total de partículas en el sistema (no confundir  $n(s)$  en la ec. (6.10) con  $n(r)$  en (6.9)).  $N(s)$  representa la fracción promedio de partículas contenidas en un cluster de tamaño  $s$ , por lo que se cumple  $\sum_{s=1}^N N(s) = 1$ . El radio de giro  $R_g$  para un cluster formado por  $s$  partículas esta definido por

$$R_g^2 = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{CM})^2, \quad (6.11)$$

donde  $\mathbf{R}_{CM}$  es el centro de masa del cluster y  $\mathbf{r}_i$  son las coordenadas de la partícula  $i$  que pertenece al cluster de tamaño  $s$ .

En la figura 6.2 se muestran las configuraciones alcanzadas por el sistema para el caso en que el ancho  $\alpha$  del pozo de potencial y la altura  $R$  de la barrera repulsiva, toman los valores de a)  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 0.5$ , b)  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 1.0$ , c)  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 2.0$  y d)  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 3.0$ . El pozo de potencial es tan estrecho que la física del sistema está prácticamente definida en su totalidad por la barrera repulsiva. En esta figura, las partículas aparecen coloreadas dependiendo del cluster al que pertenecen. Las configuraciones que se muestran en esta figura corresponden a una fase fluida dispersa, ya que a simple vista no se observa formación de clusters (casi todas las partículas tienen colores distintos). Como las partículas están arrestadas, la estructura correspondería a un vidrio. En sistemas abiertos con interacciones SALR, estas configuraciones también son típicas de sistemas en donde la amplitud de la parte atractiva del potencial de interacción es despreciable [135].

La figura 6.3 muestra en a) el perfil de densidad  $\rho(r)$  y en b) la distribución de tamaño de cluster  $N(s)$  correspondientes a las configuraciones de la figura 6.2. La integral del perfil de densidad en todo el volumen de la cavidad es igual a

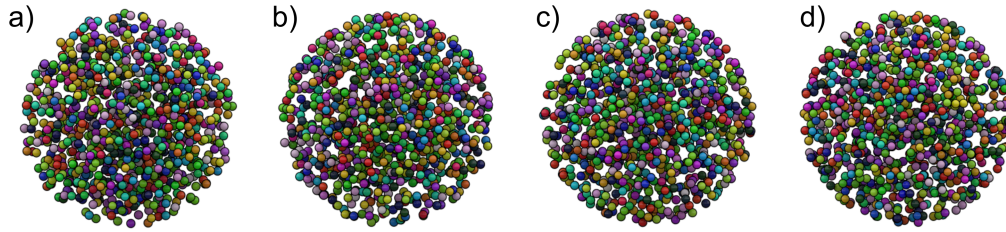


Figura 6.2: Configuraciones de auto-ensamble para  $N = 1000$  partículas confinadas dentro de una cavidad esférica dura de radio  $R_{cav} = 12\sigma$ , como función de los parámetros  $\alpha$  y  $R$  del potencial de interacción (6.5). En a)  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 0.5$ , b)  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 1.0$ , c)  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 2.0$  y d)  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 3.0$ .

$N = 1000$ , el número total de partículas del sistema. El perfil de densidad  $\rho(r)$  para las configuraciones correspondientes a  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 0.5$ , y  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 1.0$ , que aparecen como curvas en color rojo y morado, es prácticamente homogéneo dentro de la cavidad, excepto cerca de la pared, donde desarrolla un máximo para después caer abruptamente a cero en el valor de contacto entre la superficie de la cavidad y la superficie de las partículas, es decir en  $r = 11.5\sigma$ . Para los casos correspondientes a  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 2.0$  y  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 3.0$  el perfil de densidad, curvas azul y verde, es casi homogéneo para distancias  $0 \leq r \leq 7\sigma$ , luego desarrolla un máximo con la misma amplitud y posición alrededor de  $r \approx 9.0\sigma$  y finalmente alcanza su máximo global cerca de la pared de la cavidad, para después caer abruptamente a cero en  $r = 11.5\sigma$ . Esto indica que, conforme aumenta la altura de la barrera de potencial, las partículas del sistema comienzan a ordenarse en capas concéntricas, empezando por ordenarse alrededor de la pared, para posteriormente propagar la inhomogeneidad hacia el interior de la cavidad. El mismo comportamiento ha sido observado para el caso de esferas duras confinadas dentro de una cavidad esférica dura [47], excepto que en nuestro caso este comportamiento es observado para partículas confinadas dentro de una cavidad esférica dura y que interactúan entre sí mediante el potencial SALR (6.5) cuando la parte atractiva es despreciable.

En la figura 6.3 b), se muestra la distribución de tamaño de cluster  $N(s)$ , el cual decrece monótonamente cuando el tamaño de cluster  $s$  aumenta, para todas las configuraciones. Esto indica que las configuraciones de monómeros, es decir clusters formados por una sola partícula, son las dominantes y propiamente no existe un tamaño de cluster preferido. Aunque en esta gráfica también observamos la presencia de clusters de tamaño  $2 \leq s \leq 7$ , estos se encuentran en una proporción mucho menor que los clusters de tamaño uno. Estas configuraciones no son fases de cluster sino fases típicas de un fluido disperso o, en este caso, un vidrio, pues las partículas están arrestadas. Una distribución de tamaño de cluster como la mostrada en la figura 6.3 es característica de suspensiones coloidales tipo SALR en sistemas abiertos a bajas fracciones de llenado [136]. Además, el mismo comportamiento se observa en la función de distribución de tamaño  $N(s)$  para sistemas de esferas duras en espacios abiertos[51].

La figura 6.4 muestra la función de distribución de pares  $f(r)$  correspondiente a las configuraciones mostradas en la figura 6.2. La cantidad  $f(r)$  es la densidad de probabilidad de encontrar a dos partículas separadas una distancia  $r$ , independientemente de dónde se encuentren dentro de la cavidad. En todos los casos vemos que  $f(r)$  se hace cero para  $r < \sigma$ , es decir que la probabilidad de encontrar a dos partículas a una distancia  $r < \sigma$  es cero, pues los parámetros del potencial de interacción (6.5), así como los valores de  $\alpha$  y  $R$  elegidos impiden que las partículas se traslapen. También la probabilidad de encontrar a dos partículas separadas una distancia  $r > 2R_{cav} - \sigma$  es cero, pues las partículas no pueden salir de la cavidad, ni deformarla. Para todos los casos, aparece un máximo en  $r = \sigma$ , que indica que hay una mayor probabilidad de que dos partículas se encuentren en contacto; se trata de la capa de primeros vecinos. Además, la integral de  $f(r)$  en todo el volumen es igual a  $N - 1$  en todos los casos. Sin embargo, vemos que la altura de la capa de primeros vecinos disminuye cuando disminuye la altura,  $R$ , de la barrera de potencial. Esto último es una señal de que a pesar de que los cúmulos que se formaron son mayormente monómeros, a medida que el potencial se hace cada vez más repulsivo aumenta la probabilidad de que las partículas se encuentren en contacto. Este es un efecto incipiente del delgado pozo atractivo frente al contacto, pero no alcanza a definir la estructura global. También observamos que para todos los casos aparece una capa de segundos vecinos en  $r \approx 2.5\sigma$  y en los casos más repulsivos inclusive una tercera capa, curvas verde y azul, en  $r \approx 5\sigma$ .

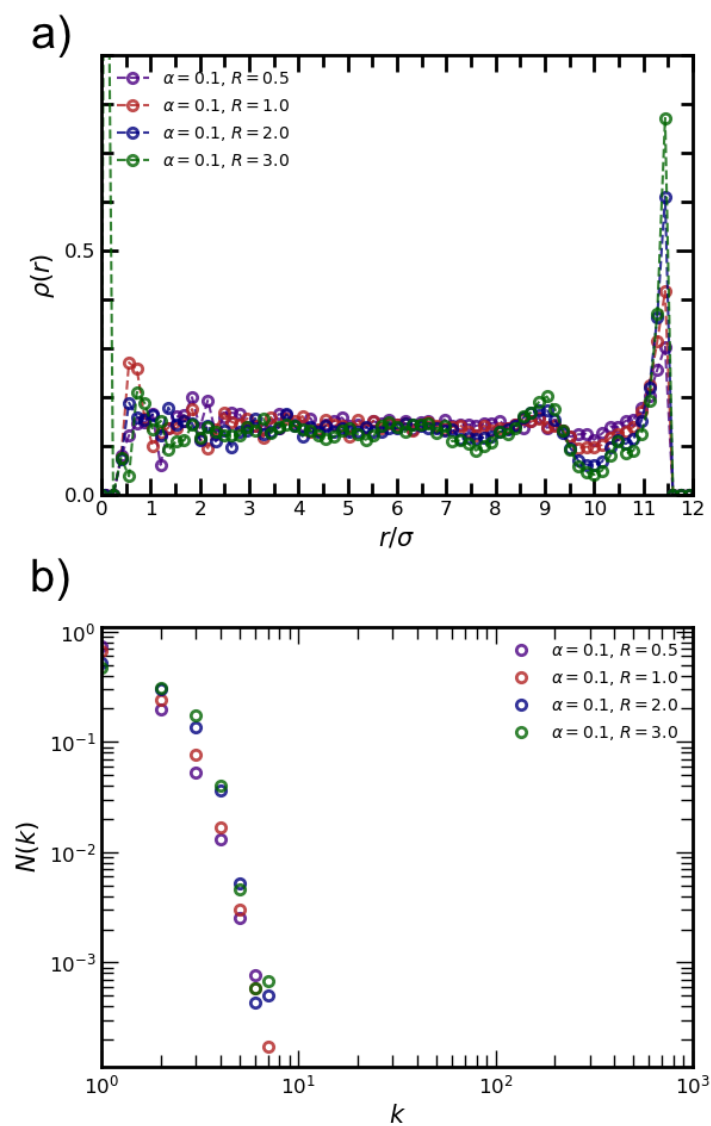


Figura 6.3: a) Perfil de densidad  $\rho(r)$  y b) Distribución de tamaño de cluster  $N(s)$  para  $N = 1000$  partículas confinadas en una cavidad esférica dura de radio  $R_{cav} = 12\sigma$  para distintos valores de los parámetros  $\alpha$  y  $R$  del potencial de interacción (6.5). Se muestran resultados correspondientes a las configuraciones con  $\alpha = 0.1$  y  $R = 0.5, 1.0, 2.0$  y  $3.0$ .

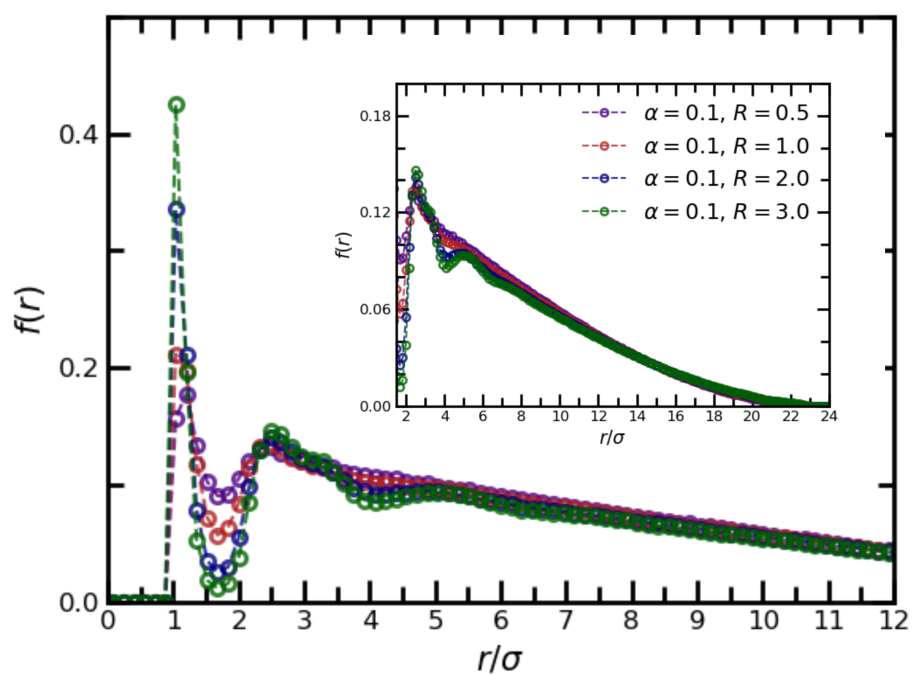


Figura 6.4: Función de distribución radial  $f(r)$  de  $N = 1000$  partículas confinadas en una cavidad esférica dura de radio  $R_{cav} = 12\sigma$  para distintos valores de los parámetros  $\alpha$  y  $R$  del potencial de interacción (6.5). Se muestran resultados correspondientes a las configuraciones con  $\alpha = 0.1$  y  $R = 0.5, 1.0, 2.0$  y  $3.0$ . En el recuadro interno se muestran los detalles de  $f(r)$  para distancias mayores a  $2\sigma$ .



En la figura 6.5 mostramos la dependencia del radio de giro  $R_g$  como función del tamaño de cluster  $k$  para configuraciones correspondientes a  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 0.5$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 1.0$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 2.0$  y  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 3.0$  y que se muestran como círculos abiertos de color morado, rojo, azul y verde, respectivamente. La dimensión fractal de los clusters se obtiene a partir de la ley de escalas que gobierna la dependencia del radio de giro con el tamaño de cluster  $k$

$$R_g \sim k^{1/d_f}, \quad (6.12)$$

donde  $d_f$  es la dimensión fractal del cluster. Como ya se veía en la figura 6.3, para estas configuraciones los clusters son de tamaño  $k \leq 7$ . Para clusters esféricos la dimensión fractal  $d_f = 3$ , es decir,  $R_g \sim k^{1/3}$ , esta ley de escalas aparece en la figura como una línea punteada de color amarillo. Observamos que efectivamente para el caso en que la parte atractiva es despreciable,  $\alpha = 0.1$ , los clusters que se forman, al ser de tamaño pequeño, son esféricos. El mismo comportamiento es observado para clusters de tamaño pequeño,  $k \leq 10$ , en el caso de soluciones coloidales tipo SALR en espacios abiertos y también en el caso de sistemas donde haya interacciones puramente atractivas [135].

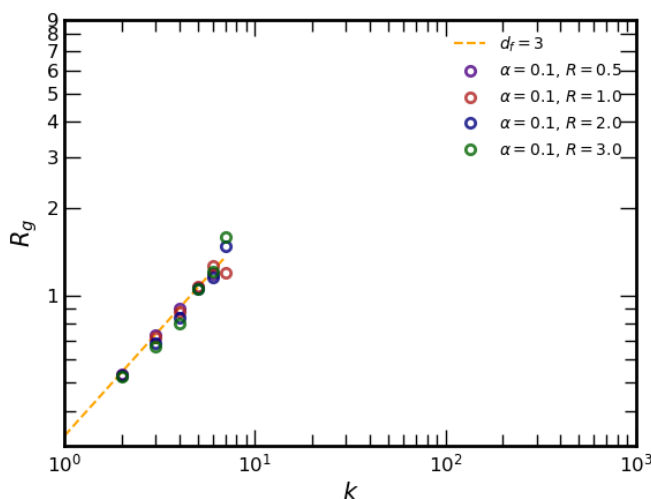


Figura 6.5: Dependencia del radio de giro  $R_g$  en función del tamaño de cluster  $k$  para los casos  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 0.5$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 1.0$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 2.0$  y  $\alpha = 0.1$ ,  $R = 3.0$ . La línea punteada amarilla corresponde a  $R_g \sim k^{1/d_f}$  con  $d_f = 3$ .

Ahora estudiaremos algunos casos en donde el pozo atractivo es determinante en la estructura arrestada de las partículas, conduciendo a la formación de clusters. La figura 6.6 muestra las configuraciones de auto-ensamble alcanzadas por el sistema para distintos valores de  $\alpha$  y  $R$ . En el primer renglón el valor de  $\alpha = 0.5$  es fijo para todas las figuras y la altura de la barrera de potencial toma los valores  $R = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$  y  $4.0$  para las figuras a), b), c), d) y e), respectivamente. En el segundo renglón el valor de  $\alpha = 1.0$  permanece constante para todas las figuras y la altura de la barrera de potencial toma los valores de  $R = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$  y  $4.0$  para las figuras f), g), h), i) y j), respectivamente. Las partículas aparecen coloreadas según el cluster al que perteneces. Es decir, las partículas de un mismo color pertenecen al mismo cluster. Así, en ambos renglones, al observarlos de izquierda a derecha tenemos que la altura,  $R$ , de la barrera repulsiva del potencial de interacción aumenta. Notamos que el número de clusters que aparecen aumenta monótonamente con  $R$ . Si por el contrario observamos la figura de manera vertical, de arriba hacia abajo, para cada una de las cinco columnas el valor de  $R$  permanece fijo y  $\alpha$  aumenta. En este caso, notamos que el aumento en  $\alpha$ , es decir el ensanchamiento del pozo de potencial, provoca que los clusters sean de mayor tamaño. Esto se aprecia muy bien al ir de la figura a) a la figura f), donde  $\alpha = 0.5, R = 0.5$  y  $\alpha = 1.0, R = 0.5$ , respectivamente.

La figura 6.7 muestra el perfil de densidad  $\rho(r)$  correspondiente a las configuraciones de la figura 6.6. En a)  $\alpha = 0.5$  y  $0.5 \leq R \leq 4.0$  (corresponde al primer renglón de la figura 6.6) y en b)  $\alpha = 1.0$  y  $0.5 \leq R \leq 4.0$  (corresponde al segundo renglón de la figura 6.6). Todos los perfiles de densidad se hacen cero en  $r = 11.5\sigma$ , es decir, el valor de contacto entre las partículas y la pared de la cavidad, y la integral del perfil de densidad en todo el volumen de la cavidad es igual al número total de partículas del sistema,  $N = 1000$ . En a) observamos que para el sistema con  $\alpha = 0.5$  y  $R = 0.5, 1.0$  aún se tiene un perfil de densidad, curvas color morado y verde, correspondiente a una fase de fluido disperso, es decir el perfil de densidad es casi homogéneo lejos de la pared, para después desarrollar un máximo cerca de ella. Esto concuerda con la configuración correspondiente en la figura 6.6 a) y b), donde aún no se aprecia que haya formación de clusters, lo que será más evidente al observar su función de distribución de tamaño  $N(s)$ . Al aumentar la altura,  $R$ , de la barrera repulsiva se induce un ordenamiento más pronunciado de las partículas, lo cual se refleja en el perfil de densidad, pues aparecen, curvas azul rey, rojo y

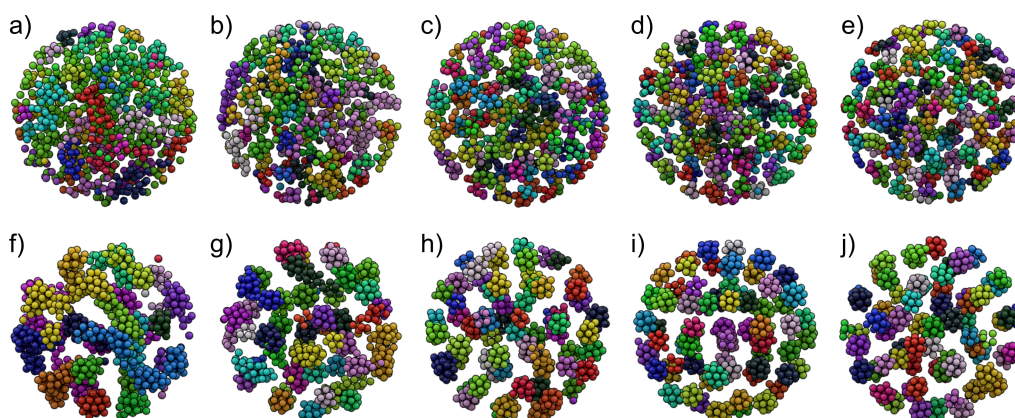


Figura 6.6: Configuraciones de auto-ensamble para  $N = 1000$  partículas confinadas dentro de una cavidad esférica dura de radio  $R_{cav} = 12\sigma$ , para distintos valores de los parámetros  $\alpha$  y  $R$  del potencial de interacción (6.5). En a)  $\alpha = 0.5$   $R = 0.5$ , b)  $\alpha = 0.5$   $R = 1.0$ , c)  $\alpha = 0.5$   $R = 2.0$ , d)  $\alpha = 0.5$   $R = 3.0$ , e)  $\alpha = 0.5$   $R = 4.0$ , f)  $\alpha = 1.0$   $R = 0.5$ , g)  $\alpha = 1.0$   $R = 1.0$ , h)  $\alpha = 1.0$   $R = 2.0$ , i)  $\alpha = 1.0$   $R = 3.0$  y j)  $\alpha = 1.0$   $R = 4.0$ .

azul celeste, dos máximos muy bien definidos y con aproximadamente la misma altura y posición, aproximadamente en  $r \approx 4.5\sigma$  y  $r \approx 7.5\sigma$ . De nuevo, también observamos que se desarrolla otro máximo cerca del valor de contacto entre la superficie de las partículas y la pared de la cavidad. Mas ahora, a diferencia de los resultados previos, también vemos una acumulación de partículas alrededor del centro de la cavidad, lo que conducirá a la formación de un cúmulo central. Éste no es visible en la representación gráfica de la figura 6.6, pues queda oculto por las partículas en la periferia, pero lo hemos observado claramente en visualizaciones de la formación de los cúmulos durante las simulaciones.

En la parte b) de la figura 6.7 se presenta el perfil de densidad para las configuraciones correspondientes a los valores  $\alpha = 1.0$  y a los mismos valores de  $R$  que en la parte a) de la figura. Ahora el ancho del pozo de potencial ha aumentado. Observamos que en ningún caso se tienen perfiles de densidad propios de un fluido disperso, es decir, que sean casi homogéneos. En todos los casos el perfil de densidad es altamente inhomogéneo. Las partículas se acomodan en anillos concéntricos que están muy bien definidos por los máximos en  $\rho(r)$ . Además, la altura de los máximos de cada uno de los perfiles de densidad en la parte b) son mayores que en

a). Inclusive se presentan algunas zonas prohibidas a las que no pueden acceder las partículas una vez que formen parte de algún anillo concéntrico. Por ejemplo, para las curvas azul rey, roja y azul celeste, no es posible encontrar partícula alguna en las regiones  $2\sigma \leq r \leq 4\sigma$  y  $7\sigma \leq r \leq 9\sigma$ . Es decir, si en la parte a) de la figura vimos que al aumentar  $R$  se inducía un mayor ordenamiento de las partículas respecto del origen del sistema, ahora al aumentar  $\alpha$  este ordenamiento es mucho más pronunciado. Esto tiene que ver con el hecho de que en b) los clusters son de mayor tamaño que en a). Además, la acumulación de partículas alrededor del centro de la cavidad es ahora mucho más pronunciada.

De acuerdo a los resultados presentados en [136], es posible identificar cuatros fases diferentes en sistemas SALR, dada la forma de la distribución de tamaño de cluster,  $N(s)$ , a saber fluido disperso, percolado-aleatorio, fluido cluster y cluster-percolado. La formación de un máximo local en la distribución de tamaño de cluster  $N(s)$  para clusters de tamaño  $s > 1$  es característico de una fase de fluido cluster, como se muestra tanto en la parte a) y b) de la figura 6.8. Además, la posición de este máximo nos indica cuál es el tamaño de cluster,  $s$ , favorecido. La figura 6.8 muestra la distribución de tamaño de cluster  $N(s)$  correspondiente a las configuraciones de la figura 6.6. En a)  $\alpha = 0.5$  y  $0.5 \leq R \leq 4.0$  (corresponde al primer renglón de la figura 6.6) y en b)  $\alpha = 1.0$  y  $0.5 \leq R \leq 4.0$  (corresponde al segundo renglón de la figura 6.6). Esta figura confirma lo que se anticipaba al observar la figura 6.6. Tanto en a) como en b), se observa que para el mismo valor de  $\alpha$ , la altura del máximo del número de clusters  $N(s)$  aumenta monótonamente cuando  $R$  aumenta y, además, está mejor definido para valores de  $R > 2.0$ . Si  $\alpha$  permanece fijo, entonces la posición del máximo de  $N(s)$  se recorre hacia la izquierda si  $R$  aumenta. Es decir, los cluster dominantes son de menor tamaño, pero aparecen en mayor proporción. En cambio, la posición del máximo de  $N(s)$  aumenta monótonamente cuando el valor de  $\alpha$  aumenta. Es decir, el tamaño favorecido de cluster aumenta al hacer más ancho el pozo de potencial. Después de alcanzar su máximo,  $N(s)$  decae monótonamente y, para cúmulos grandes, muestra una gran dispersión estadística, la cual es reconocida en la literatura como característica de un fluido percolado [51].

En sistemas abiertos la presencia en  $N(s)$  de un máximo local es una característica típica de la aparición de la fase de fluido cluster [52]. Sin embargo, ésta no es fácil de detectar experimentalmente [33]. En el sistema que estamos estudiando, a

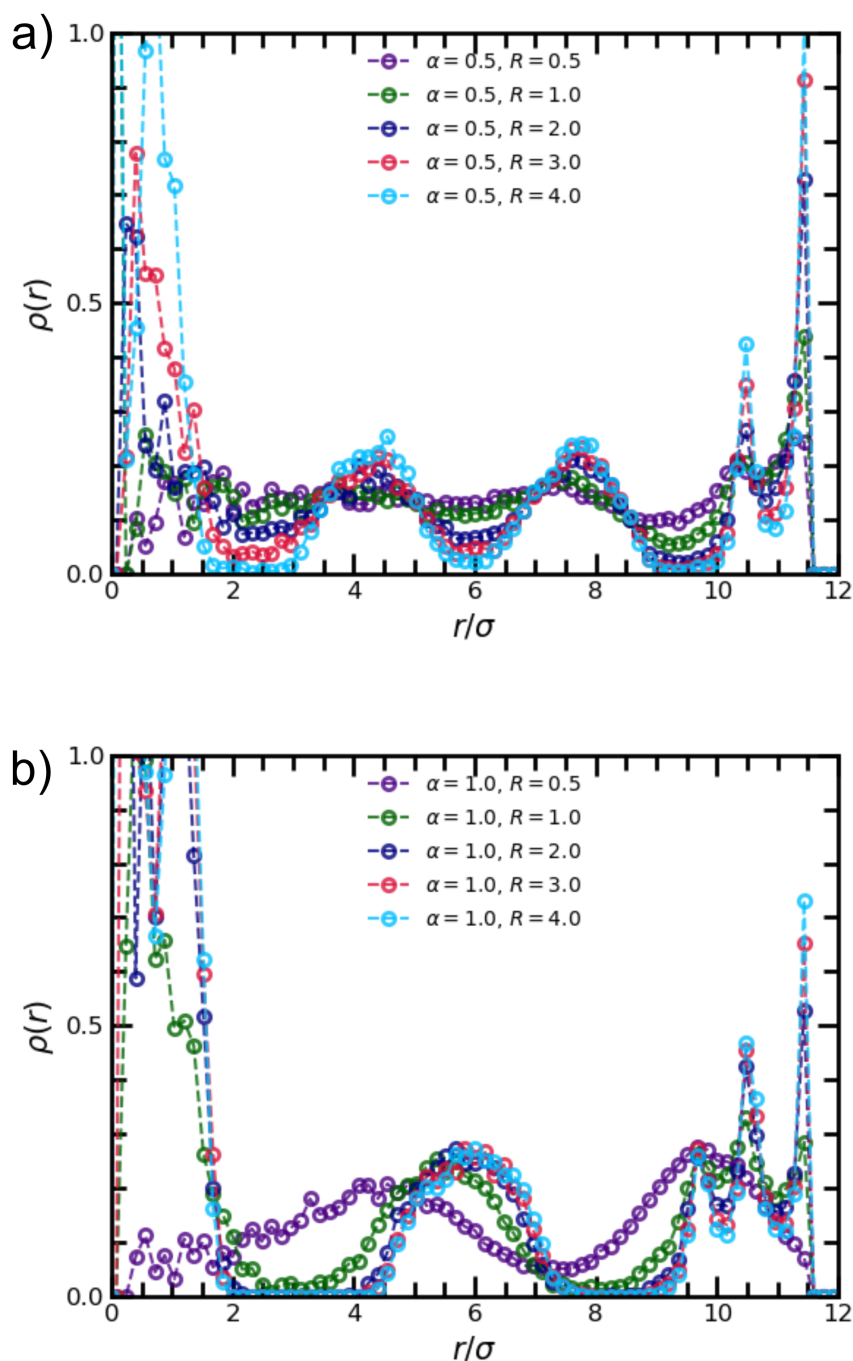


Figura 6.7: Perfil de densidad  $\rho(r)$  de  $N = 1000$  partículas confinadas en una cavidad esférica dura de radio  $R_{cav} = 12\sigma$  para distintos valores de los parámetros  $\alpha$  y  $R$  del potencial de interacción (6.5). En a) se muestran resultados correspondientes a las configuraciones con  $\alpha = 0.5$  y  $R = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$  y  $4.0$  (corresponden al primer renglón de la figura 6.6). En b) se muestran resultados correspondientes a las configuraciones con  $\alpha = 1.0$  y  $R = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$  y  $4.0$  (corresponden al segundo renglón de la figura 6.6).

diferencia de lo que ocurre en sistemas abiertos, el máximo de  $N(s)$  no solamente está mejor definido sino que es una función que aumenta monótonamente con  $s$ , alcanza su máximo y luego disminuye hasta anularse. Este comportamiento ha sido observado muy pocas veces, hasta donde sabemos, en sistemas abiertos, pues las funciones de distribución de tamaño,  $N(s)$ , típicas de fases de fluido cluster son constantes a valores pequeños de  $s$ , después desarrollan un máximo apenas perceptible y, finalmente, decaen a cero.

Por estas dificultades en su determinación experimental se han buscado otros criterios para identificar la aparición de una fase de cluster. Actualmente, el criterio que ha sido aceptado como señal inequívoca de la aparición de fases de cluster y que además es mucho más fácil de determinar experimentalmente se basa en la aparición de lo que se ha convenido en llamar pre-pico, o pico previo o precursor, en el factor de estructura  $S(q)$ , cuya posición se encuentra a números de onda mucho menores que la posición del primer pico de dispersión debido a los monómeros, donde  $q$  es el número de onda. La aparición de este pico en el factor de estructura es la principal característica de muchos sistemas tipo SALR [34, 137]. Para poder determinar si un sistema tipo SALR se encuentra muy probablemente en una fase cluster se debe cumplir que la altura en el pico del factor de estructura,  $S(q)$ , sea mayor o igual a 2.7 y además la longitud de correlación térmica  $\xi_T$ , normalizada con el diámetro de las partículas, debe estar entre 2 y 3 [138]. La longitud de correlación térmica  $\xi_T$  se entiende como la longitud característica de decaimiento de las correlaciones estáticas [139]. También se han buscado picos en la función de distribución radial  $f(r)$  en sistemas abiertos como indicadores de la fase de cluster [140, 141]. Hasta donde sabemos, no se han reportado resultados sobre la identificación de la formación de clusters en sistemas confinados, ya sea por medio de la aparición de los llamados pre-picos en el factor de estructura o bien por medio de la función de distribución radial.

En la figura 6.9 se muestra la función de distribución de pares  $f(r)$  correspondiente a las configuraciones de la figura 6.6. En la parte a) de la figura 6.9  $\alpha = 0.5$  y  $0.5 \leq R \leq 4.0$  (corresponde al primer renglón de la figura 6.6) y en b)  $\alpha = 1.0$  y  $0.5 \leq R \leq 4.0$  (corresponde al segundo renglón de la figura 6.6). Tanto en a) como en b) observamos que  $f(r)$  se hace cero para  $r < \sigma$ . También  $f(r)$  se hace cero para  $r > 2R_{cav} - \sigma$ , pues las partículas no pueden salir ni deformar la cavidad. En  $r = \sigma$  aparece un máximo que indica que existe una mayor probabilidad de que las

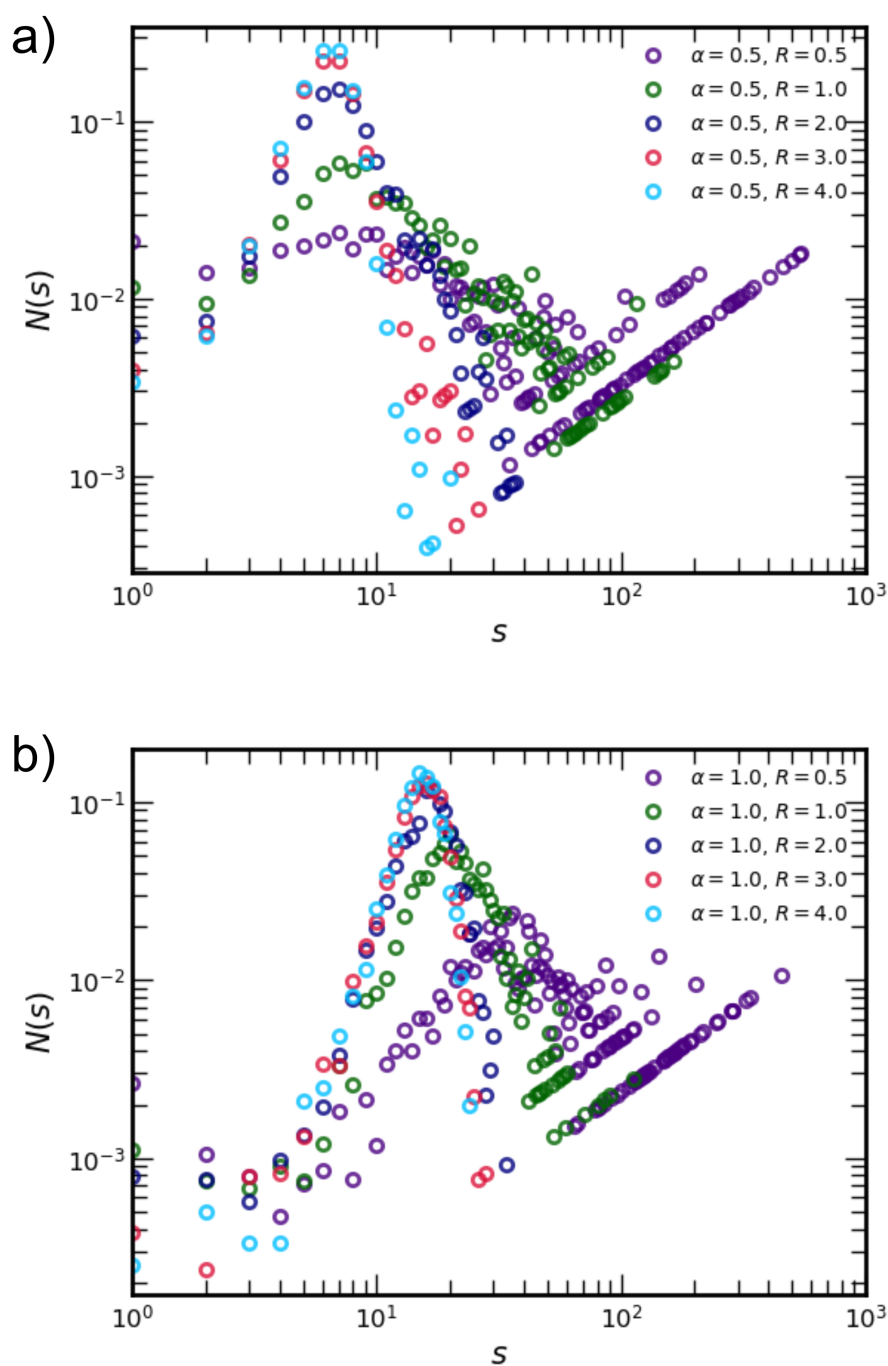


Figura 6.8: Distribución de tamaño de cluster  $N(s)$  de  $N = 1000$  partículas confinadas en una cavidad esférica dura de radio  $R_{cav} = 12\sigma$  para distintos valores de los parámetros  $\alpha$  y  $R$  del potencial de interacción (6.5). En a) se muestran resultados correspondientes a las configuraciones con  $\alpha = 0.5$  y  $R = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$  y  $4.0$  (corresponden al primer renglón de la figura 6.6). En b) se muestran resultados correspondientes a las configuraciones con  $\alpha = 1.0$  y  $R = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$  y  $4.0$  (corresponden al segundo renglón de la figura 6.6).

partículas se encuentren en contacto; se trata de la capa de primeros vecinos, que en este caso tienden a permanecer allí, formando un cluster. En a) y en b) la altura del máximo de  $f(r)$ , correspondiente a la capa de primeros vecinos, es mayor que el máximo correspondiente a la capa de primeros vecinos de  $f(r)$  de la figura 6.4, donde  $\alpha = 0.1$ . El hecho de que en la figura 6.9 los picos de la  $f(r)$ , en particular la capa de primeros vecinos, sean más pronunciados que en la figura 6.4 se debe a que el fluido adquiere una estructura mucho más ordenada cuando aumenta el ancho,  $\alpha$ , del pozo de potencial. Esto último se hace todavía más evidente en la figura 6.9, pues en la parte a) donde  $\alpha = 0.5$  la altura del primer máximo es menor que en b) donde  $\alpha = 1.0$  y, como podemos ver en la figura 6.6, el sistema se encuentra mucho más ordenado cuando  $\alpha = 1.0$  que cuando  $\alpha = 0.5$ .

En la parte a) de la figura 6.9 aún vemos que la altura de la capa de primeros vecinos aumenta con  $R$ . En cambio, en la parte b) de la misma figura vemos que la capa de primeros vecinos tiene prácticamente la misma altura para cualquier valor de  $R$ , pues en este caso los clusters están más definidos. Para distancias pequeñas, digamos  $r < 5\sigma$ , la función de distribución radial  $f(r)$  muestra más picos que dan cuenta de la estructura interna que han formado las partículas dentro de los clusters. En a) aparece un segundo máximo situado aproximadamente en  $r \approx 4\sigma$  y en b) también aparece un máximo, a saber el tercero, más o menos en la misma posición, ambos aproximadamente con la misma altura. Dicho máximo describe la distribución de clusters. Por otra parte, en la parte b) de la figura el segundo máximo aparece situado a una distancia  $r \approx 1.7\sigma$ , lo que en efecto confirma que todas las configuraciones con  $\alpha = 1.0$  son mucho más ordenadas que en los casos con  $\alpha = 0.5$  y  $\alpha = 0.1$ .

En la figura 6.10 mostramos el radio de giro  $R_g$  como función del tamaño de cluster  $k$ . En la parte a) de la figura 6.10 se muestran los resultados correspondientes a las configuraciones con  $\alpha = 0.5$  y  $0.5 \leq R \leq 4.0$  (corresponden al primer renglón de la figura 6.6). Para las configuraciones con  $R = 2.0, 3.0, 4.0$ , sabemos que el tamaño preferido de cluster es  $k \approx 7$  (ver parte a) de la figura 6.8). Si el tamaño de cluster  $k < 7$ , entonces los clusters son objetos compactos y además la ley de potencias que gobierna la dependencia de  $R_g$  con  $k$ ,  $R_g \sim k^{1/d_f}$ , se debería cumplir con una dimensión fractal  $d_f = 3$ . Realizamos un ajuste de los puntos calculados por simulación (cruces) a esta ley de potencias (líneas discontinuas), para las configuraciones con  $\alpha = 0.5$  y  $R = 2.0, 3.0, 4.0$  y tamaño de cluster  $k < 7$ ,



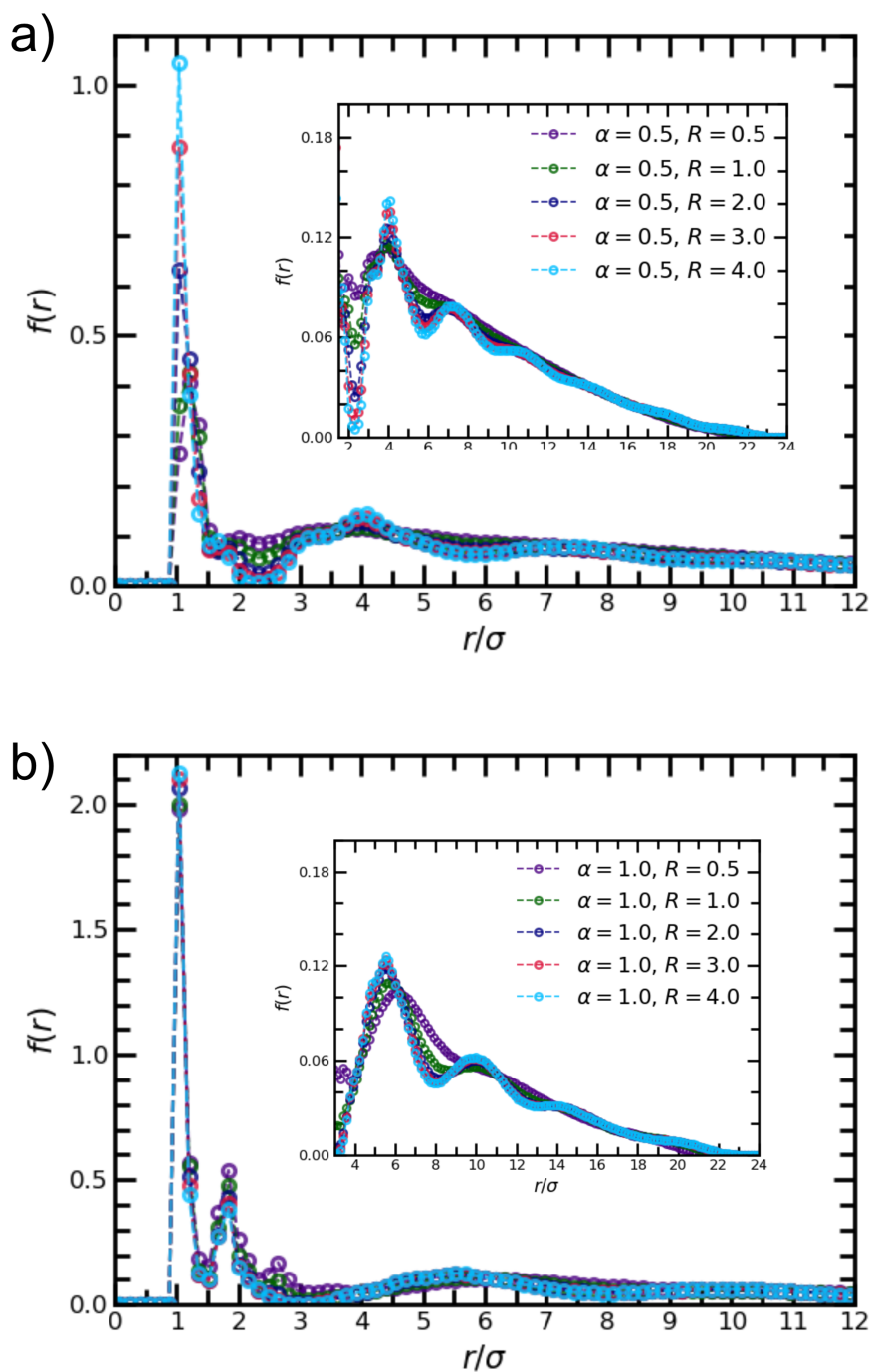


Figura 6.9: Función de distribución de pares  $f(r)$  de  $N = 1000$  partículas confinadas en una cavidad esférica dura de radio  $R_{cav} = 12\sigma$  para distintos valores de los parámetros  $\alpha$  y  $R$  del potencial de interacción (6.5). En a) se muestran resultados correspondientes a las configuraciones con  $\alpha = 0.5$  y  $R = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$  y  $4.0$  (corresponde al primer renglón de la figura 6.6). En b) se muestran resultados correspondientes a las configuraciones con  $\alpha = 1.0$  y  $R = 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$  y  $4.0$  (corresponde al segundo renglón de la figura 6.6). En el recuadro interno se muestran los detalles de  $f(r)$  para distancias mayores a  $2\sigma$ .

de donde obtenemos la dimensión fractal  $d_f \approx 3.1$ . Aunque la dimensión fractal obtenida del ajuste es mayor que tres, aún podemos decir que estos clusters son esféricos y el hecho de que  $d_f \approx 3.1$  se debe a que existe una ligera superposición de las partículas, pues el potencial utilizado para incluir los choques entre partículas es un potencial suave (ver ecuación (6.2)). En la parte a) de la figura 6.10 vemos que existe otra población de cluster, con tamaño  $k > 20$ , que en la figura aparecen mayormente como cruces de color morado y verde. Estos puntos corresponden a las configuraciones con  $\alpha = 0.5$  y  $R = 0.5$  y  $R = 1.0$ , respectivamente. Para esta población de cluster y  $R = 1.0$  encontramos que la ley de potencias que rige la dependencia de  $R_g$  con  $k$  tiene una dimensión fractal de  $d_f = 2.7$ , la cual está representada en la figura con la línea azul punteada. Entre ambas leyes de escala se observa una región de transición.

En la parte b) de la figura 6.10 se muestran los resultados correspondientes a las configuraciones con  $\alpha = 1.0$  y  $R = 2.0, 3.0, 4.0$  (corresponden al segundo renglón de la figura 6.6). Aquí, claramente identificamos tres poblaciones de cluster. Las configuraciones correspondientes a  $\alpha = 1.0$  y  $R = 2.0, 3.0, 4.0$  con tamaño de cluster  $10 < k < 30$  tienen una dimensión fractal  $d_f = 3$ . Es decir, tienen forma esférica. Para obtener este valor de la dimensión fractal realizamos un ajuste de los datos de simulación de  $R_g$  (cruces) a la ley de potencias  $k^{1/d_f}$  (líneas discontinuas), pero omitimos aquellos clusters de tamaño  $k < 7$ , porque representan más bien la tendencia a la línea de ajuste que en la figura aparece como una línea punteada de color magenta. La configuración correspondiente a  $\alpha = 1.0$  y  $R = 1.0$ , con tamaño de cluster  $20 < k < 60$ , tiene una dimensión fractal  $d_f = 0.86$  y en la figura la ley de potencias correspondiente a esta dimensión fractal aparece como una línea punteada de color rojo. Por último, la configuración correspondiente a  $\alpha = 1.0$  y  $R = 1.0$  con tamaño de cluster  $35 < k < 100$  tiene una dimensión fractal  $d_f = 1.0$  y en la figura la ley de potencias correspondiente a esta dimensión fractal aparece como una línea punteada de color azul.

La presencia de dos o más poblaciones de clusters con distintas dimensiones fractales puede deberse a que existen diferentes mecanismos de aglomeración. Los clusters de tamaño pequeño principalmente son generados por la aglomeración de monómeros a clusters por lo que son más compactos y esféricos que los clusters de tamaño grande. Por otra parte, los clusters de tamaño grande principalmente son generados por la aglomeración de clusters a clusters. Esto se puede ver muy

claramente en la parte f) y g) de la figura 6.6, que corresponde a  $\alpha = 1.0$  y  $R = 0.5$  y  $R = 1.0$ , respectivamente. Para esas configuraciones los clusters son de mayor tamaño que en cualquier otro caso. De hecho, al calcular la dimensión fractal de estos encontramos que para el primer caso  $d_f = 0.86$  y para el segundo  $d_f = 1.0$ . Es decir, los cluster son cuasi-lineales y lineales, lo cual nos recuerda a las conocidas espirales de Bernal [135]. Es bien sabido que al aumentar el tamaño de cluster  $k$ , la estructura del cluster se hace cada vez más lineal. Además, en sistemas abiertos el cluster también adquiere una estructura lineal cuando la parte repulsiva del potencial de interacción domina sobre la atractiva [135]. Esto pareciera entrar en contradicción con nuestros resultados, pues nosotros encontramos el mismo efecto cuando ambas partes de la interacción, la atractiva y la repulsiva, son similares. Sin embargo, es importante notar que en nuestro caso el confinamiento por medio de una cavidad esférica dura impone otra escala de longitud sobre el sistema, que limita el tamaño máximo de los clusters, la cual no se encuentra presente en sistemas abiertos.

Para estudiar cómo evoluciona el sistema hacia el arresto dinámico de las partículas, calculamos el desplazamiento cuadrático medio como función de la temperatura para la configuración correspondiente a la parte g) de la figura 6.6, donde  $\alpha = 1.0$  y  $R = 1.0$ . La figura 6.11 muestra el desplazamiento cuadrático medio  $\langle \Delta \mathbf{r}^2(\Delta t) \rangle$  para  $\alpha = 1.0$  y  $R = 1.0$  y valores de la temperatura  $0.25 \leq T^* \leq 1.5$ . La temperatura escalada es  $T^* = k_B T / \varepsilon$  y los tiempos se escalan con  $\tau = \gamma \sigma^2 / \varepsilon$ . A tiempos cortos el desplazamiento cuadrático medio crece linealmente con el tiempo para todas las temperaturas. En la figura esto se representa por una línea continua de color negro con pendiente  $6T^*$ , lo que representa difusión libre en un sistema tridimensional. En general, además del régimen de difusión a tiempos cortos, observamos un régimen subdifusivo a tiempos intermedios, seguido de la difusión de cluster y finalmente un régimen de saturación apenas incipiente en la figura, pues las simulaciones terminan más o menos cuando las curvas inician su saturación. En el caso de temperaturas altas dicha saturación corresponde al régimen geométrico observado en los líquidos confinados, donde  $\langle \Delta \mathbf{r}^2(\Delta t) \rangle \approx R_{cav}^2$ , pero cuando la temperatura es baja la saturación ocurre a valores menores, del orden de  $\sigma^2$ , pues no la causa el confinamiento sino el arresto de las partículas dentro de los clusters.

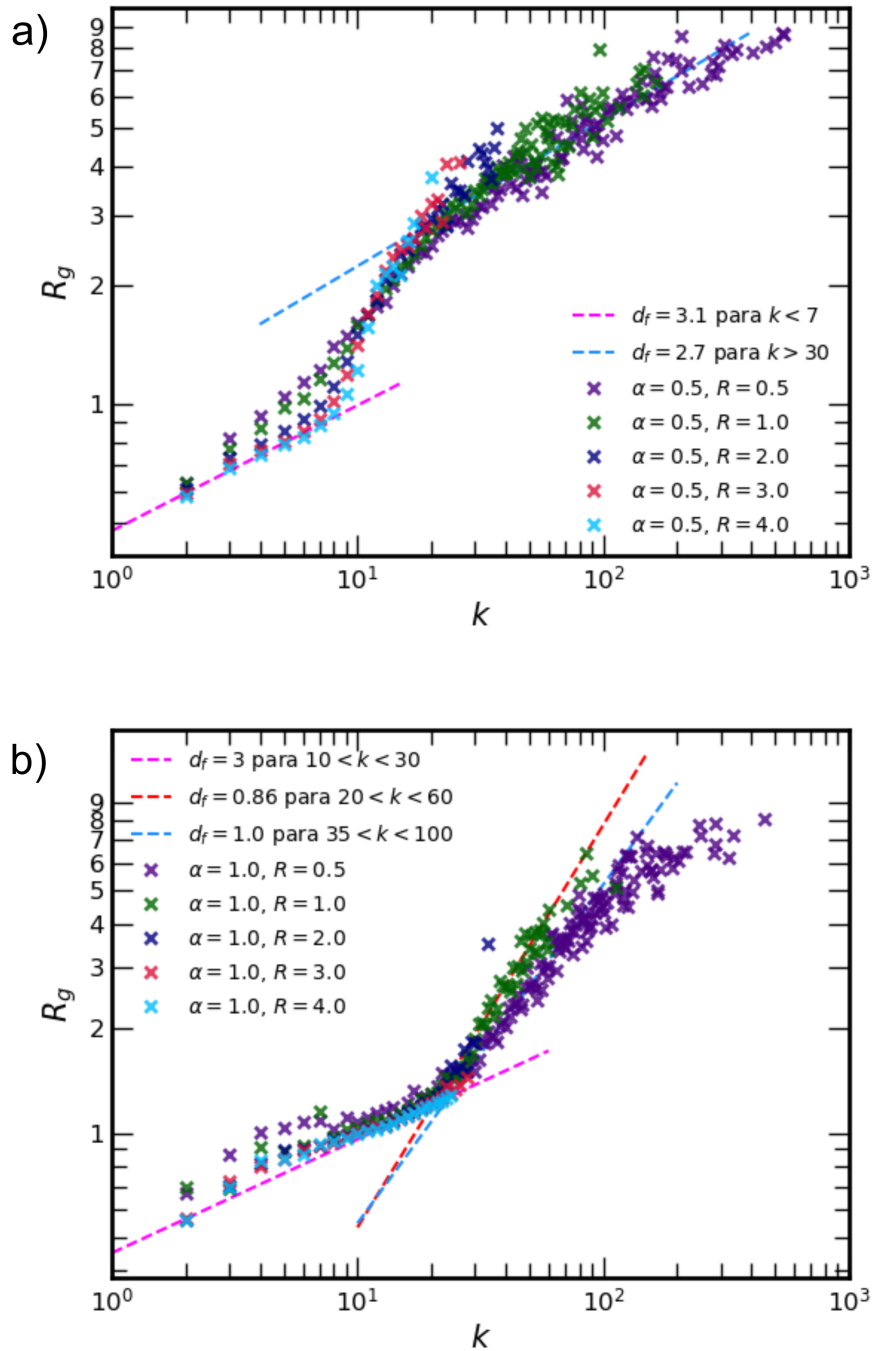


Figura 6.10: Radio de giro  $R_g$  como función del tamaño de cluster  $k$ . Las líneas punteadas representan ajustes a la ley de potencias  $R_g \sim k^{1/d_f}$ , con  $d_f$  la dimensión fractal de los clusters. En la parte a) de la figura se muestran los resultados correspondientes a las configuraciones presentadas en la primera fila de la figura 6.6 para  $\alpha = 0.5$  y  $0.5 \leq R \leq 4.0$  y en la parte b) los resultados correspondientes a la segunda fila, donde  $\alpha = 1.0$  y  $0.5 \leq R \leq 4.0$ . Las cruces corresponden a los datos obtenidos de las simulaciones.

Conforme  $T^*$  disminuye, la transición del régimen difusivo de tiempos cortos al régimen subdifusivo de tiempos intermedios ocurre cada vez más pronto. Es decir, a temperaturas altas el régimen difusivo dura más que a temperaturas bajas. Lo que ocurre es que una vez que comienzan a formarse los clusters, al disminuir la temperatura, el desplazamiento de las partículas se ve cada vez más obstruido. El régimen difusivo posterior es resultado del movimiento de las partículas dentro del cluster, el cual también se difunde, pero mucho más lentamente. Esto provoca una ralentización del movimiento de las partículas. A temperaturas suficientemente bajas,  $0.25 \leq T^* \leq 0.75$ , curvas color verde, roja y azul rey, observamos que después del régimen de difusión de cluster el desplazamiento cuadrático medio comienza a aplanarse y se aproxima a un valor constante del orden de  $\sigma^2$ , lo que en efecto confirma que ocurre el arresto dinámico de las partículas dentro de su cluster.

Un caso especial se da a la temperatura  $T^* = 1.0$ , curva color amarillo, en donde no se observa que el desplazamiento cuadrático medio alcance el valor de saturación proporcional a  $R_{cav}^2$ , ni tampoco que este se aplane a un valor dos órdenes de magnitud menor, como en el caso con  $0.25 \leq T^* \leq 0.75$ . Pensamos que podría tratarse de una situación limítrofe, donde los clusters empiezan a formarse, pero no logran estabilizarse, de tal forma que la fase líquida logra regresar.

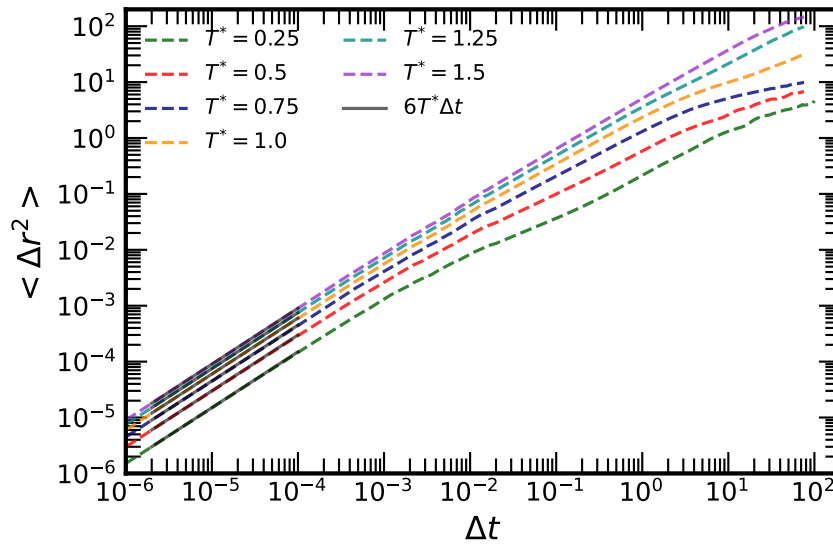


Figura 6.11: Desplazamiento cuadrático medio de  $N = 1000$  partículas confinadas dentro de una cavidad esférica dura de radio  $R_{cav} = 12\sigma$  para  $\alpha = 1.0$  y  $R = 1.0$  y para distintos valores de la temperatura reducida  $T^*$ . La línea punteada de color verde corresponde a la configuración g) de la figura 6.6, donde  $T^* = 0.25$ . La línea negra continua denota una recta con pendiente  $6T^*$ , lo que corresponde a un régimen de difusión libre en un sistema tridimensional.

# Capítulo 7

## Zona de exclusión

Cuando las suspensiones coloidales estabilizadas por medio de cargas se encuentran en presencia de una superficie hidrofílica, las partículas coloidales son repelidas distancias del orden de cientos de micrómetros e incluso milímetros, formando una región libre de partículas en la vecindad de la superficie. A esta región se le conoce como zona de exclusión (EZ). Este fenómeno no es exclusivo de las suspensiones coloidales, pues también ha sido observado en un amplio repertorio de materiales que van desde los tejidos biológicos, glóbulos blancos, así como en metales, hidrogeles y en polímeros capaces de intercambiar iones, entre otros [58].

Durante largo tiempo la formación de la EZ ha sido un fenómeno por demás intrigante y sorprendente para la comunidad científica, pues las fuerzas que lo provocan necesariamente deben tener alcances del orden de cientos de micrómetros. Esto entra en conflicto, por lo menos a primera vista, con el hecho conocido de que en dichas suspensiones coloidales las interacciones son de naturaleza electrostática, con un alcance dado por la longitud de Debye [96], por lo general menor a  $1\ \mu\text{m}$  [96], o si acaso algunas decenas de micrómetros [142].

Uno de estos materiales capaces de generar una EZ es el Nafion [58]. Se han observado EZs, frente a la interfaz Nafion-agua, de más de  $200\ \mu\text{m}$  de ancho, cuando se utilizan partículas coloidales cargadas como trazadoras [56, 58]. En principio, una zona libre de soluto como esta no puede adjudicarse a la carga superficial negativa del Nafion, pues el alcance de la interacción electrostática de este con las partículas coloidales sería menor a  $1\ \mu\text{m}$ . Durante las últimas

cinco décadas se ha propuesto un vasto número de hipótesis con el objetivo de comprender y describir este fenómeno. Por ejemplo, Pollack *et al.* [60] atribuyen la formación de la EZ a una estructuración del agua de largo alcance que evita que las partículas coloidales puedan incorporarse a la red formada por el agua y que por lo tanto las expulsan de esta región. Musa *et al.* [143] sugieren que la formación de la zona de exclusión es causada por una combinación de efectos tales como el intercambio de iones en la superficie, la difusión de los iones y la difusioforesis de las partículas coloidales causada por gradientes en la concentración de iones.

El mecanismo que daría lugar a lo anterior es el siguiente. El intercambio de iones ocurre en la interfaz activa, donde los cationes presentes en la solución acuosa son intercambiados por iones  $H^+$ , que inicialmente se encuentran ligados a la superficie del Nafion. Este intercambio de iones provoca que se cree una distribución inhomogénea de iones en el líquido, es decir, un gradiente en la concentración de iones dentro de la suspensión. Este gradiente de iones por su lado provoca que las partículas coloidales sean repelidas de la superficie activa a través de lo que se conoce como difusioforesis, es decir, la migración de las partículas en un líquido impulsada por un gradiente en la concentración de iones.

Estos y otros resultados experimentales y teóricos [144] existentes en la literatura permitieron identificar como la principal responsable de la formación de la zona de exclusión a la difusioforesis de las partículas del soluto, cuyos fundamentos teóricos son relativamente bien conocidos [145]. Recientemente, Esplandiu *et al.* [66] evaluaron experimentalmente y teóricamente las contribuciones electroforéticas y quimoforéticas a la difusioforesis de las partículas coloidales que se encuentran frente a un filamento de Nafion. Con el fin de comprender los parámetros que controlan la formación de la EZ resolvieron numéricamente la ecuación de Poisson para la eléctrica ( $-\epsilon \nabla^2 \phi = \rho_e$ ), las dos ecuaciones de Stokes estacionarias a bajos números de Reynolds para fluidos incompresibles ( $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$  y  $\eta \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla p + \rho_e \nabla \phi$ ) y la ecuación de Nernst-Planck para el transporte de masa ( $\mathbf{v} \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i + z_i F \mu_i \nabla \phi C_i)$ ). Al evaluar las contribuciones electroforéticas y quimoforéticas, encontraron que el campo eléctrico correspondiente a la contribución electroforética representa la contribución principal a la formación de la zona de exclusión. La contribución electroforética surge debido a la capacidad del Nafion de intercambiar protones por otros cationes con coeficientes de difusión distintos, lo que da lugar a un gradiente en la concentración de iones. Además, tam-



bién encontraron que la formación de la EZ depende principalmente de la amplitud del campo eléctrico generado y del potencial zeta de las partículas coloidales, es decir, de su carga superficial.

En este capítulo se presenta una descripción contraída de la evolución de la zona de exclusión inspirada en el modelo de una sola componente de la ecuación de Langevin. Las expresiones que aquí se presentan y que se calcularon analíticamente permiten reproducir de manera unificada el crecimiento inicial de la zona de exclusión, su evolución difusiva a tiempos intermedios y un crecimiento logarítmico a tiempos largos que no había sido identificado previamente. Esta descripción de la evolución de la EZ es confirmada por medio de experimentos y simulaciones de dinámica browniana.

Los resultados presentados en este capítulo son producto de una colaboración interdisciplinaria que inició a invitación del Dr. Jesús Carlos Ruiz Suárez del Cinvestav-Monterrey, donde su grupo de investigación estuvo a cargo de realizar los experimentos aquí descritos. El Dr. José Miguel Méndez Alcaraz desarrolló el modelo teórico y el autor de esta tesis estuvo a cargo de las simulaciones. Los resultados están publicados en la referencia [70] y el material que aquí se reproduce es, en buena medida, una traducción de dicho artículo.

## 7.1. Experimentos

La figura 7.1 muestra un esquemático del sistema experimental. Como superficie hidrofílica se utilizó el polímero perfluorado Nafion 117 (Sigma-Aldrich), que es un material frecuentemente utilizado para estudiar la formación de la EZ. Se construyó una celda utilizando un portaobjetos de microscopio de dimensiones  $(25 \times 77) \text{ mm}^2$  y un cubreobjetos de dimensiones  $(18 \times 18) \text{ mm}^2$ . En el portaobjetos se creó un marco utilizando cinta adhesiva de doble cara de 5 mm de grosor. El interior del marco formado por la cinta adhesiva fue sellado utilizando teflón líquido, con el fin de prevenir fugas. Luego, se colocó en el interior de este marco una cinta de Nafion 117, de dimensiones  $(3 \times 0.05) \text{ mm}^2$  para posteriormente colocar el cubreobjetos. Como el ancho de la cinta adhesiva ( $150 \mu\text{m}$ ) es menor que el ancho de la cinta de Nafion ( $178 \mu\text{m}$ ), podemos estar seguros de que el Nafion quedará fijo firmemente dentro de la celda una vez que el portaobjetos se haya pegado a la cinta. Después se inyectó agua dentro de la celda para hidratar el

Nafion antes de iniciar los experimentos. Una vez que el Nafion ha sido hidratado se extrae el agua de la celda y se llena de nuevo con  $20\ \mu\text{L}$  de una suspensión coloidal de partículas de poliestireno de diámetro  $\sigma = 1\ \mu\text{m}$  en agua ultrapura a temperatura  $T = 25^\circ\text{C}$  y a una fracción de llenado de  $\phi = 5 \times 10^{-4}$ . Finalmente la celda es sellada con esmalte de uñas, para prevenir la evaporación de la suspensión.

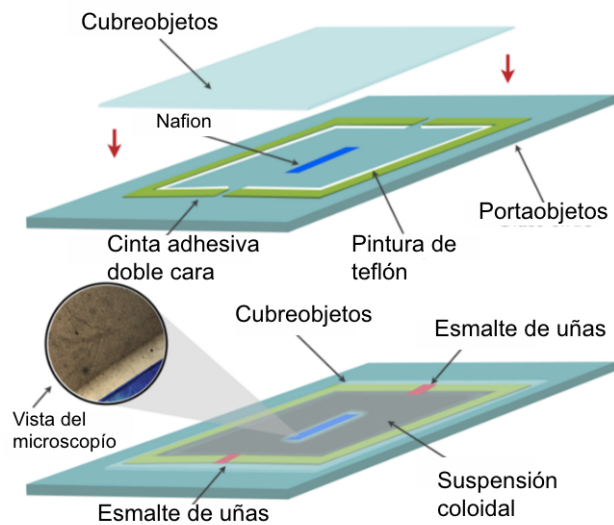


Figura 7.1: Montaje del sistema experimental, donde se muestra la celda antes y después de ser sellada. Se indican todos los elementos involucrados en el experimento. También aparece una ampliación de la zona de exclusión vista desde el microscopio. En ésta el Nafion aparece en color azul, la zona de exclusión como una franja de color más claro que la formada por los coloides repelidos por el Nafion, que aparecen en una franja más oscura.

En el experimento se mide el ancho de la EZ como función del tiempo a partir de una secuencia de imágenes tomadas cada minuto con un microscopio PrimoStar y una cámara PixeLink. El tiempo transcurrido desde que se llena la celda con la suspensión coloidal hasta que la celda es sellada es de aproximadamente un minuto, por lo que no es posible tomar imágenes del experimento en los primeros instantes en que se forma la EZ. La figura 7.2 muestra una secuencia de imágenes del experimento, donde apreciamos la formación de la EZ a los 2, 4, 7 y 10 minutos de haber comenzado el experimento. A la izquierda de cada recuadro en la figura 7.2 aparece invariablemente una línea delgada de color negro; se trata del Nafion.

Claramente observamos como delante del Nafion se va formando una zona libre de soluto, la cual aumenta en longitud conforme transcurre el tiempo. El ancho de la EZ como función del tiempo,  $x(t)$ , se obtiene al medir la distancia entre el borde del Nafion y la franja más oscura formada por las partículas coloidales a la que también llamamos frente de partículas.

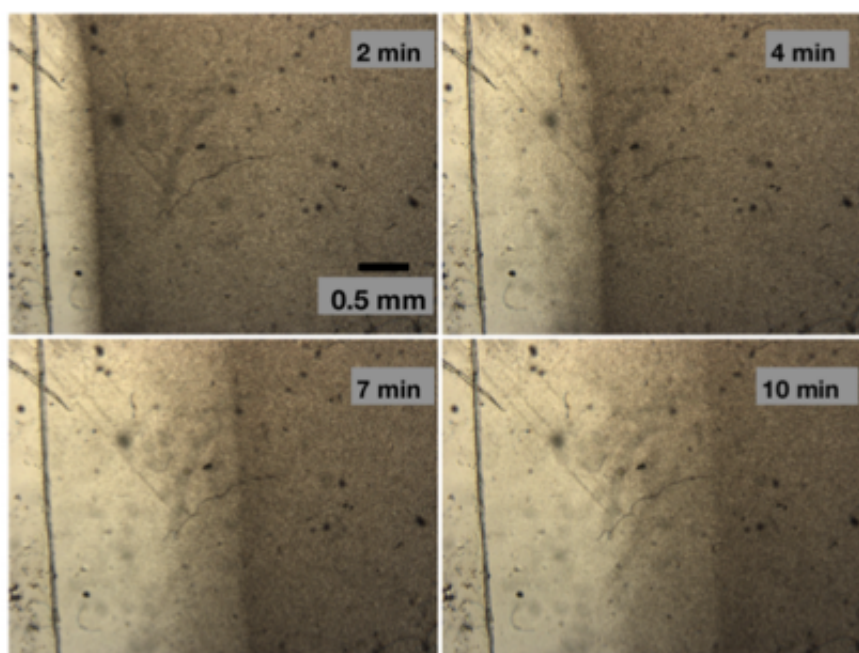


Figura 7.2: Secuencia de imágenes obtenidas del experimento, que muestra el crecimiento de la zona de exclusión a los 2, 4, 7 y 10 minutos después de haber iniciado el experimento. La suspensión coloidal aparece como un franja oscura. El Nafion aparece invariablemente a la izquierda de cada recuadro como una línea delgada de color negro. La EZ aparece delante del Nafion como una zona libre de soluto, la cual aumenta en longitud conforme aumenta el tiempo.

En la figura 7.3 se muestra en círculos abiertos negros el ancho promedio de la EZ,  $\langle x(t) \rangle$ , obtenida como un promedio a partir de siete experimentos, cada uno realizado en celdas distintas. Las barras corresponden al error estándar asociado a cada punto. A pesar de las limitaciones experimentales que impiden conocer el ancho de la EZ al tiempo  $t = 0$ , esperamos que  $\langle x(t) \rangle$  sea despreciable en ese momento, es decir del orden del tamaño de las partículas coloidales, que es prácticamente cero en la figura. Los detalles de esta figura, así como los de las

otras curvas que aparecen en la parte inferior de la misma, serán discutidas una vez que presentemos el modelo teórico que nos permite describir este experimento.

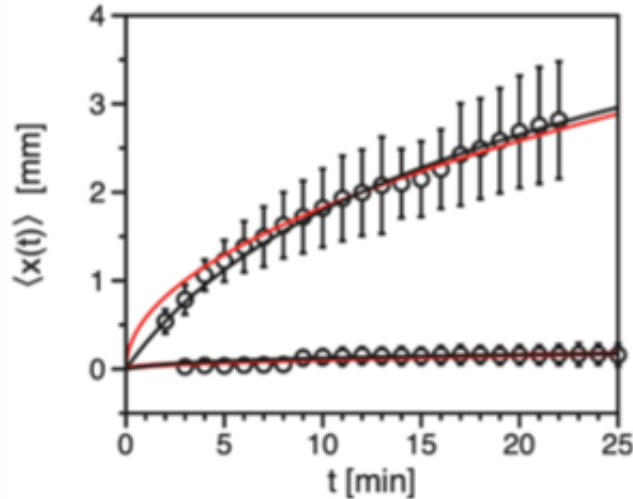


Figura 7.3: En la parte superior de la figura los círculos abiertos de color negro muestran mediciones experimentales del ancho de la EZ como función del tiempo en una suspensión coloidal con  $\text{pH} = 6.0 \pm 0.5$ . La suspensión coloidal está hecha de agua ultrapura, por lo que el pH de la solución varía de experimento a experimento alrededor de 6, debido al aire en el ambiente, de ahí las barras de error tan grandes. En la parte inferior de la figura se muestran resultados experimentales (círculos) del ancho de la EZ como función del tiempo en una suspensión coloidal con  $\text{pH} = 2.4 \pm 0.2$ . En este caso el agua es más ácida y su pH no varía significativamente, por lo que las barras de error son menores. Las líneas continuas representan ajustes a los datos experimentales, en negro aparece el ajuste correspondiente a la expresión (7.8) y en rojo un ajuste a la expresión  $At^{1/2}$ .

## 7.2. Modelo Teórico

Aparentemente existe un consenso acerca de cuales son las razones detrás de la formación de la EZ y se atribuyen a la difusioforesis. Sin embargo, recientemente [66] se demostró que al resolver numéricamente para estos sistemas la ecuación de Poisson para la parte eléctrica ( $-\epsilon \nabla^2 \phi = \rho_e$ ), las dos ecuaciones de Stokes estacionarias para números de Reynolds bajos en fluidos incompresibles ( $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$  y  $\eta \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla p + \rho_e \nabla \phi$ ) y la ecuación de Nernst-Planck para el transporte de masa ( $\mathbf{v} \cdot$

$\nabla C_i = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i + z_i F \mu_i \nabla \phi C_i)$ , que la principal contribución a la difusioforesis es la parte electroforética, es decir, la debida al campo eléctrico que se forma frente a la pared de Nafion.

En las figuras 5 b) y c) de la referencia [66] se muestran gráficas del campo eléctrico transitorio responsable de la formación de la EZ. Éstos están graficados en una escala lineal, pero al digitalizarlos y convertirlos en una escala semi-logarítmica se obtiene prácticamente una línea recta, lo que permite suponer que la interacción entre el Nafion y las partículas es tipo exponencial. En el equilibrio, sabemos que la estructura del sistema estaría dictada por la ecuación de Poisson-Boltzmann y además que su solución es un potencial de Coulomb apantallado exponencialmente [46]. Sin embargo, la longitud de apantallamiento es de apenas algunos micrómetros y por si misma no puedes explicar la formación de la EZ. A pesar de ello, los resultados mostrados en [66] parecen indicar que el apantallamiento exponencial es un tipo de interacción bastante robusta que prevalece aún en situaciones fuera del equilibrio, como las que se presentan en la formación de la EZ. A continuación asumiremos que ese es el caso, lo implementaremos en el contexto de la ecuación de Langevin y pondremos a prueba sus predicciones.

Suponemos que las partículas coloidales portan una carga  $Q$ , tienen un radio  $a = \sigma/2$  y además se mueven bajo la influencia de un campo de fuerza efectivo y transitorio,  $F(x)$ , generado por el Nafion. La dinámica de las partículas coloidales está dictada por la ecuación de Langevin

$$m\ddot{x}(t) = F(x) - \xi\dot{x}(t) + f(t), \quad (7.1)$$

donde solamente se considera el movimiento perpendicular a la tira de Nafion, pues se espera que el movimiento en las direcciones perpendicular a este sea libre. En esta ecuación,  $x(t)$  es la posición de la partícula coloidal al tiempo  $t$ ,  $\dot{x}(t)$  su velocidad y  $\ddot{x}(t)$  su aceleración. La partícula coloidal tiene masa  $m$ ,  $\xi$  es el coeficiente de fricción debido al solvente y  $f(t)$  es una fuerza estocástica con media cero  $\langle f(t) \rangle = 0$  y varianza  $\langle f(t)f(t') \rangle = 2k_B T \delta(t - t')$ . El coeficiente de fricción,  $\xi$ , es calculado por medio de la aproximación de Stokes, es decir,  $\xi = 6\pi\eta a$ , con  $\eta$  la viscosidad del solvente. Además, en la ecuación (7.1) se ha despreciado la interacción entre pares de partículas. La solución general de la ecuación (7.1) para

la velocidad es

$$\dot{x}(t) = \dot{x}(0)e^{-t/\tau} + \int_0^t Ke^{-\kappa x(t')} \frac{e^{(t'-t)/\tau}}{\tau} dt' + \int_0^t \frac{f(t')}{\xi} \frac{e^{(t'-t)/\tau}}{\tau} dt', \quad (7.2)$$

con  $\tau = m/\xi$ . Además,  $Ke^{-\kappa x} = F(x)/\xi$  es el modelo de interacción efectivo entre el Nafion y las partículas coloidales. Las partículas coloidales tienen una densidad de masa de aproximadamente  $\sim 1.05 \text{ g/cm}^3$ . Tomando un valor para la viscosidad del agua a  $20^\circ\text{C}$  de  $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ , obtenemos que  $\tau \approx 5.83 \times 10^{-8} \text{ s}$ . En el experimento las escalas temporales relevantes son del orden de minutos, por lo que todos los términos que contienen al factor  $e^{-t/\tau}$  son despreciables, pues corresponden al límite sobreamortiguado de la ecuación de Langevin que equivale a hacer  $\ddot{x}(t) = 0$  en la ecuación (7.1). En este límite, se tiene que la velocidad de la partícula es

$$\dot{x}(t) = Ke^{-\kappa x(t)} + \frac{f(t)}{\xi}, \quad (7.3)$$

de donde se obtiene la solución general para la posición  $x(t)$  de la partícula

$$x(t) = x(0) + \int_0^t Ke^{-\kappa x(t')} dt' + \int_0^t \frac{f(t')}{\xi} dt'. \quad (7.4)$$

A partir de esta ecuación es posible calcular una expresión integral para la posición promedio  $\langle x(t) \rangle$ , para el desplazamiento cuadrático medio respecto de la posición inicial de las partículas,  $MSD_0 = \langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = [\langle x(t) \rangle - \langle x(0) \rangle]^2 + 2D_0t$ , así como para la varianza de la distribución de las posiciones alrededor de  $\langle x(t) \rangle$ ,  $\sigma_x^2 = \langle [x(t) - \langle x(t) \rangle]^2 \rangle = 2D_0t$ , con  $D_0 = k_B T / \xi$  el coeficiente de difusión de partícula libre. Este último resultado indica que las partículas están distribuidas gaussianamente. Además, la expresión para  $\sigma_x^2$  permite calcular de una manera ingeniosa el promedio de la ecuación (7.3), es decir  $d\langle x(t) \rangle = \langle Ke^{-\kappa x(t)} \rangle dt$ , al considerar que

$$\langle e^{-\kappa x(t)} \rangle = e^{-\kappa \langle x(t) \rangle} \langle e^{-\kappa [x(t) - \langle x(t) \rangle]} \rangle \quad (7.5)$$

$$= e^{-\kappa \langle x(t) \rangle} e^{\kappa^2 \sigma_x^2 / 2} = e^{-\kappa \langle x(t) \rangle} e^{\kappa^2 D_0 t}. \quad (7.6)$$

Lo que nos permite reescribir  $e^{\kappa\langle x(t) \rangle} d\langle x(t) \rangle = Ke^{\kappa^2 D_0 t} dt$ , cuya solución es

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle + \frac{1}{\kappa} \ln \left[ \frac{Ke^{-\kappa\langle x(0) \rangle}}{\kappa D_0} \left( e^{\kappa^2 D_0 t} - 1 \right) + 1 \right], \quad (7.7)$$

que tiene dos casos límite. En el primero

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle + \frac{1}{\kappa} \ln \left[ \kappa Ke^{-\kappa\langle x(0) \rangle} t + 1 \right], \quad (7.8)$$

para  $t \ll \tau_1 = (\kappa^2 D_0)^{-1}$ , y en el segundo

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle + Ke^{-\kappa\langle x(0) \rangle} t, \quad (7.9)$$

para  $t \ll \tau_2 = e^{\kappa\langle x(0) \rangle} / \kappa K$ . Del mismo modo, podemos calcular  $\langle \dot{x}(t) \rangle = Ke^{-\kappa\langle x(t) \rangle}$ , lo que en efecto nos confirma, al comparar esta expresión con los resultados experimentales [66], que la fuerza ejercida sobre las partículas coloidales es de forma exponencial.

En el experimento, estas escalas temporales tiene valores aproximadamente de un mes y de una hora y media, respectivamente, de modo que siempre nos encontraremos en el primer límite y algunas veces en el segundo. La ecuación (7.9) nos dice que a tiempos cortos, el crecimiento de  $\langle x(t) \rangle$  es lineal, lo que a su vez se refleja en un crecimiento cuadrático del  $MSD_0$ , adicional al de la difusión de partícula libre,

$$MSD_0 = K^2 e^{-2\kappa\langle x(0) \rangle} t^2 + 2D_0 t. \quad (7.10)$$

Esto explica el crecimiento inicial tan rápido de la EZ.

Cuando las partículas se encuentran en contacto con la superficie del Nafion, al inicio del experimento,  $\langle x(0) \rangle = a$ . Estas partículas sienten con mayor intensidad el campo y por lo tanto se mueven más rápido que las partículas que se encuentran delante de ellas, más alejadas del Nafion. Cuando las partículas adyacentes al Nafion hayan alcanzado a las partículas que se encuentran delante de ellas, todas se moverán en conjunto formando una aglomeración de partículas coloidales que en el experimento vemos como una región más oscura (ver figura 7.2). Por lo tanto, describimos los datos experimentales que se presentan en la figura 7.3, más precisamente la posición del frente de partículas, por medio de la ecuación (7.8).

Realizamos un ajuste de los datos experimentales a la ecuación (7.8), de donde obtenemos que  $\kappa = 0.5836 \text{ mm}^{-1}$  y  $K = 0.317 \text{ mm/min}$  y que corresponde a la línea superior de color negro en la figura 7.3.

Como ya se mencionó, en este trabajo se realizó una descripción efectiva del crecimiento de la EZ suponiendo que la interacción entre el Nafion y las partículas coloidales es a través de un campo eléctrico transitorio y que tiene una forma exponencial. Los parámetros que definen a este potencial están dados por las constantes  $\kappa$  y  $K$  y los podemos obtener directamente por medio de mediciones en el experimento. Por otra parte, en ningún momento elucubramos acerca del origen de esta interacción. Sin embargo, hacemos énfasis en los resultados presentados en [66], pues estos muestran que el mecanismo detrás de la formación de la EZ es de naturaleza electroforética y que además este fenómeno también depende fuertemente del potencial zeta  $\zeta = Q/4\pi\epsilon_0\epsilon a$  de las partículas coloidales. Asociamos el campo eléctrico transitorio,  $E(x)$ , similar al calculado en [66], con la fuerza ejercida sobre las partículas,  $Ke^{-\kappa x}$ , por medio de  $Ke^{-\kappa x} \sim \epsilon_0\epsilon\zeta E(x)/\eta$ . Debido a que el sistema se encuentra fuera del equilibrio,  $E(x)$  no es un campo electrostático, sino más bien un campo eléctrico transitorio de larga duración, el cual nos es útil a la hora de interpretar los resultados experimentales.

### 7.3. Simulaciones y más experimentos

El modelo teórico presentado en la sección anterior permite reproducir los resultados experimentales que aparecen en la parte superior de la figura 7.3: los círculos abiertos corresponden a los datos obtenidos del experimento y la línea negra continua el modelo teórico. Además, el modelo también permite predecir otras situaciones interesantes.

Por ejemplo, de la ecuación (7.8) vemos que si disminuimos el valor de  $Q$  e incrementamos el valor de  $\kappa$ , la velocidad de las partículas coloidales se verá disminuida y por lo tanto el ancho de la EZ también disminuirá. Para poner a prueba esta predicción, en el experimento es necesario neutralizar la carga de los coloides, lo que puede lograrse aumentando la cantidad de protones en la solución, es decir, bajando el pH de la solución. Para realizar este experimento, primero se introdujo una tira de Nafion de  $20 \text{ mm}^2$  de área en 10 mL de agua. Después de varias horas de haber dejado remojando el Nafion, el pH del agua baja a un valor



de  $2.4 \pm 0.2$ , pues recordemos que el Nafion es un material que libera protones cuando está en contacto con el agua. Después, se utilizó esta agua protonizada para preparar una solución coloidal y se midió el potencial zeta de los coloides. Se obtuvo  $\zeta = -15.0 \pm 0.9$  mV que es más de cuatro veces menor que lo obtenido previamente con un pH de 6, donde  $\zeta = -68.72 \pm 2.64$ . Cuando la solución coloidal está hecha con un agua tan protonizada, se logra disminuir drásticamente la carga de los coloides y la longitud de la EZ también se ve reducida drásticamente, como se muestra en la parte inferior de la figura 7.3. En esa parte de la figura, los círculos abiertos de color negro corresponden a los datos experimentales del ancho de la EZ, mientras que la línea continua de color negro corresponde a un ajuste de estos datos a la expresión (7.8), con valores de ajuste  $K = 0.04353$  mm/min y  $\kappa = 17.183$  mm<sup>-1</sup>. Si se reduce todavía más el pH de la solución no observaríamos formación alguna de la EZ, pues los coloides neutros, es decir, sin carga, no pueden ser repelidos por el Nafion.

Otra situación que el modelo teórico es capaz de predecir también tiene que ver con una reducción en el tamaño de la EZ. En este caso se prepara una solución coloidal, pero utilizando la molécula buffer (amortiguadora)<sup>1</sup> de ácido 2-(N-morpholino)etanosulfónico (MES) a una concentración de 100 mM, con trazas de NaOH para estabilizar el pH a 6. Cuando la suspensión coloidal es preparada utilizando las moléculas MES, estas últimas se cargan positivamente y actúan como contraiones polivalentes que acentúan el apantallamiento de los coloides, reduciendo su carga  $Q$  y por lo tanto el ancho de la EZ. La figura 7.4 muestra la evolución del ancho promedio,  $\langle x(t) \rangle$ , de la EZ como función del tiempo  $t$  en la suspensión coloidal amortiguada con MES. Los círculos abiertos de color negro representan las mediciones experimentales, obtenidas como un promedio a partir de siete experimentos, cada uno realizado en celdas distintas. La línea negra corresponde a un ajuste de los datos experimentales a la expresión (7.8) con  $K = 0.0468$  mm/min y  $\kappa = 2.3055$  mm<sup>-1</sup>. Utilizando estos valores, podemos evaluar las escalas temporales correspondientes a las ecuaciones (7.9) y (7.8). Así,  $\tau_1 = 5$  días y  $\tau_2 = 9.27$  minutos, por lo que los experimentos se encuentran dentro del rango de validez de la ecuación (7.8).

---

<sup>1</sup>La utilidad de las soluciones buffer estriba en que sirven para estabilizar el pH del sistema cuando se le agregan pequeñas cantidades de ácidos y bases.

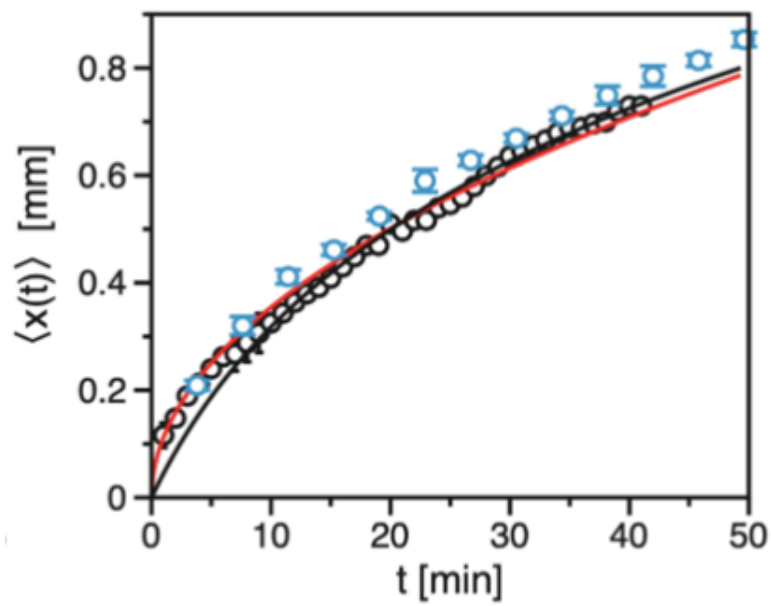


Figura 7.4: Los círculos negros corresponden a mediciones experimentales del ancho de la zona de exclusión como función del tiempo para suspensiones coloidales amortiguadas con MES. Los círculos azules corresponden a mediciones del ancho de la EZ pero obtenidas de simulaciones de dinámica browniana. Las líneas continuas representan ajustes a los datos experimentales, en negro aparece el ajuste correspondiente a la expresión (7.8) y en rojo un ajuste a la expresión  $At^{1/2}$ .

En los cálculos presentados en la sección anterior, se supuso que las partículas no interactúan entre ellas, pero sí interactúan con el Nafion. Además, se supuso que la trayectoria de las partículas que inicialmente están en contacto con el Nafion describe el desplazamiento del frente de partículas, lo que implícitamente supone que al tiempo  $t = 0$ , justo cuando comienzan a interactuar las partículas coloidales con el Nafion, la distribución de los coloides es uniforme. Para poner a prueba estas hipótesis, que en el modelo no aparecen explícitamente, realizamos simulaciones de dinámica browniana [31] con el mismo modelo de interacción entre las partículas coloidales y el Nafion, empleando los valores de  $K = 0.0468$  mm/min y  $\kappa = 2.3055$  mm<sup>-1</sup>, correspondientes al ajuste de los datos experimentales de la figura 7.4 con la expresión (7.8). En la simulación colocamos 4774 partículas dentro de una caja de dimensiones  $10\sigma \times 500\sigma \times 1000\sigma$ , lo que corresponde a tener una fracción de volumen  $\phi = 5 \times 10^{-4}$ , como en el experimento. Una de las paredes de la caja de simulación es casi dura, pues repele a las partículas coloidales mediante una fuerza exponencial que decae a distancias del orden de  $\sigma$  y además se encuentra situada a una distancia de  $1000\sigma$  respecto de la tira de Nafion. En las otras paredes, de largo  $1000\sigma$ , se consideraron condiciones periódicas de frontera. Al inicio de la simulación las partículas son colocadas de manera uniformemente aleatoria dentro de la caja y posteriormente dejamos correr la simulación durante  $10^7$  pasos temporales. Para calcular la posición promedio del frente de partículas, ejecutamos la simulación siete veces, cada vez con una semilla distinta, para asegurarnos de recorrer regiones distintas del espacio fase.

La figura 7.5 muestra los perfiles de concentración frente al Nafion, calculados de la simulación. El Nafion se encuentra en  $x = 0$ , mientras que la pared opuesta se encuentra en  $x = 1000\sigma = 1$  mm. En la figura aparecen los perfiles correspondientes a cuatro momentos distintos,  $t = 0, 3.18, 19.08$  y  $38.6$  minutos, correspondientes a las curvas color negro, rojo, azul y morado respectivamente. Al tiempo  $t = 0$  observamos en círculos negros que la distribución de las partículas es uniforme, con una fracción de volumen  $\phi = 5 \times 10^{-4}$ , como en el experimento. Después, al tiempo  $t = 3.18$  minutos, observamos en círculos rojos que se ha comenzado a formar una EZ, pues en la región  $0 \leq x \leq 0.1$  mm la concentración es nula, es decir, es una zona libre de soluto. En aproximadamente  $x = 0.2$  mm se forma un máximo en el perfil de concentración, que corresponde al frente de partículas. A tiempos posteriores,  $t = 19.08$  y  $38.6$  minutos (círculos azules y morados) el ancho

de la EZ comienza a crecer conforme el tiempo aumenta y además el máximo del perfil de concentración también aumenta. Calculamos numéricamente la posición de los máximos correspondientes a estos y otros perfiles de concentración para tiempos  $0 \leq t \leq 50$  minutos (que por claridad no mostramos en la figura 7.5) y los graficamos como función del tiempo. Estos aparecen como círculos abiertos de color azul en la figura 7.4. Las barras azules corresponden a la desviación estándar de los datos. Claramente vemos que el acuerdo entre los datos experimentales (círculos negros), la teoría (línea negra) y las simulaciones (círculos azules) es excelente, por lo que podemos asegurar que las hipótesis descritas en los párrafos anteriores son compatibles con la naturaleza del sistema experimental.

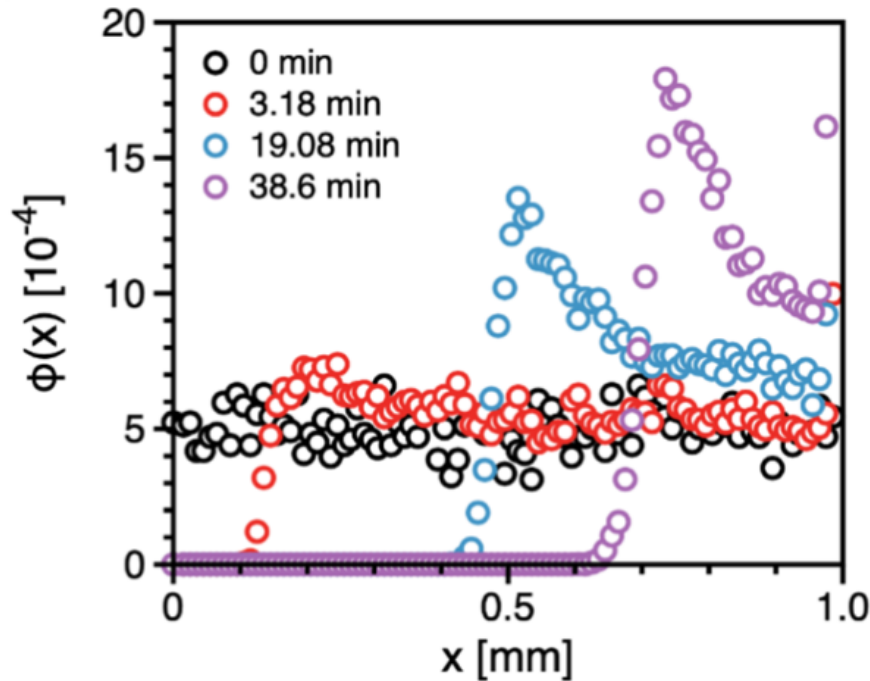


Figura 7.5: Perfiles de concentración frente al Nafion. Los resultados fueron obtenidos por medio de simulaciones de dinámica browniana, para el sistema con los mismos parámetros que en la figura 7.4. La figura muestra el crecimiento de la EZ a distintos tiempos. El Nafion se encuentra en  $x = 0$ , mientras que la pared opuesta se encuentra en  $x = 1000\sigma$ .

Los promotores originales [58] de la difusioforesis como el mecanismo detrás de la formación de la EZ sugerían que el ancho de la EZ crecía como  $t^{1/2}$ , lo que relacionaban directamente con la difusión de iones en el sistema. Las líneas

rojas que aparecen en las figuras 7.3 y 7.4 corresponden a un ajuste de los datos experimentales a la expresión  $At^{1/2}$ , por lo que vemos que este modelo también reproduce nuestros resultados experimentales. Sin embargo, la ecuación (7.9) nos permite identificar un régimen temporal en el que los datos experimentales no pueden ser descritos por el escalamiento con la raíz cuadrada del tiempo. Utilizando el mismo montaje experimental, pero empleando un microscopio diferente, se observó el desplazamiento individual de las partículas a tiempos  $t \ll \tau_2$  y se midió el desplazamiento cuadrático medio  $MSD_0$  en lugar de  $\langle x(t) \rangle$ . La ecuación (7.10) predice que además del incremento lineal debido a la difusión libre de las partículas, debe aparecer un crecimiento cuadrático en el  $MSD_0$ . Por otra parte, los promotores originales de la difusioforesis únicamente predicen un comportamiento lineal del  $MSD_0$ . Se espera que al ajustar los datos experimentales, donde se mida el  $MSD_0$ , pueda verse si la dependencia lineal en el tiempo es capaz de explicar por sí sola los experimentos o si se requiere de contribuciones adicionales.

Para poder realizar estos experimentos, se trabajó con suspensiones coloidales muy diluidas, con el fin de poder seguir las trayectorias de cada una de las partículas en las suspensión. De hecho, se tomó 1  $\mu\text{L}$  de la suspensión coloidal original y se disolvió en 1 mL de agua ultrapura. Después se tomó 1  $\mu\text{L}$  de la suspensión resultante y de nuevo se disolvió en 1 mL de agua ultrapura. La figura 7.6 a) muestra las trayectorias individuales de las partículas en la suspensión coloidal mientras éstas son repelidas por el Nafion, que se encuentra en  $x = 0$ . Para registrar el movimiento de las partículas, se colocaron las celdas en el microscopio (Axio Observer.Z1, Zeiss) con un objetivo  $10\times$ . Se registró el movimiento individual de las partículas utilizando una cámara de alta velocidad (IO Industries model Flare 2M366-CL, sensor CMOSIS CMV2000, 5.0 MP, Color), que registró 300 cuadros por segundo con una resolución de  $2048 \times 1088$  píxeles. Para calcular el desplazamiento cuadrático medio de cada una de las partículas, se utilizó la librería de TrackPython que está diseñada para identificar y analizar el movimiento de las partículas coloidales. Este software solamente registra el movimiento de las partículas en dos dimensiones, es decir, en la dirección perpendicular y paralela al Nafion.

Para calcular el  $MSD_0$  se traza una franja imaginaria y paralela al Nafion situada a una distancia de entre 500 – 520  $\mu\text{m}$  frente a él. En el cálculo solamente se consideran aquellas trayectorias de partículas que hayan estado en esta franja al

momento de iniciar la medición y se deja de seguir a aquellas que dejan el plano focal debido al movimiento vertical de las partículas. Finalmente, se promedian los resultados para obtener promedios  $\overline{MSD}_0$  para cuatro casos distintos, que se muestran en la figura 7.6 b). En esta figura, los círculos abiertos corresponden a los datos experimentales, mientras que las líneas continuas corresponden a ajustes de estos datos a la expresión (7.10). Los círculos morados corresponden a coloides en agua ultrapura, denotados por mQ. Los círculos azules corresponden a coloides en 1mM de NaCl y los círculos rojos corresponden a coloides en 10mM de NaCl. Los círculos negros corresponden a coloides pigmentados con colorante rojo en agua ultrapura, denotados como Red. Los resultados que corresponden a la línea continua de color negro prácticamente son lineales. El colorante rojo reduce sustancialmente el valor del potencial zeta al ir de  $-68.72 \pm 2.64$  a  $-17.0 \pm 0.9$  mV en agua ultrapura. Además, de los ajustes a los datos experimentales por medio de la expresión (7.10), se obtiene el valor  $D_0 = 0.413 \pm 0.051 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ , que concuerda con el valor teórico de  $D_0 = 0.436 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . La difusión de partícula libre explica por sí sola la componente lineal de las curvas de esta figura.

Por último, todos los resultados presentados hasta el momento fueron confirmados por experimentos alternativos donde se reemplazo el Nafión por dos placas planas paralelas de cobre que se mantienen a una diferencia de potencial fija y que imitan el comportamiento de las superficies hidrofílicas con bastante precisión. Al retirar el Nafión, en la solución ya no se encuentran presente los protones liberados por el Nafión y además, este tampoco absorbe los cationes de la suspensión. Sin embargo, aún se mantiene el campo eléctrico y se tiene la capacidad de modificarlo a voluntad. Estos experimentos respaldan la idea de que el fenómeno de la formación de la EZ es de naturaleza electroforética. Los detalles y resultados de este último experimento pueden verse en [70].

Para finalizar, cabe señalar que naturalmente existe una cantidad ingente de artículos que estudian la formación de la zona de exclusión y aparentemente no existe como tal una manera unificada de explicar los resultados reportados, al menos de una manera clara y consistente. Afortunadamente, utilizando el modelo presentado en este capítulo es posible resolver este aparente problema si graficamos la ecuación (7.8) en una escala semi-logarítmica sobre varios ordenes de magnitud en el tiempo. La figura 7.7 muestra la gráfica de la ecuación (7.8) para un sistema con  $K = 1\text{mm}/\text{min}$  y  $\kappa = 1\text{mm}^{-1}$ , para el que  $\tau_1 = 26.5$  días y  $\tau_2 = 1$  min para

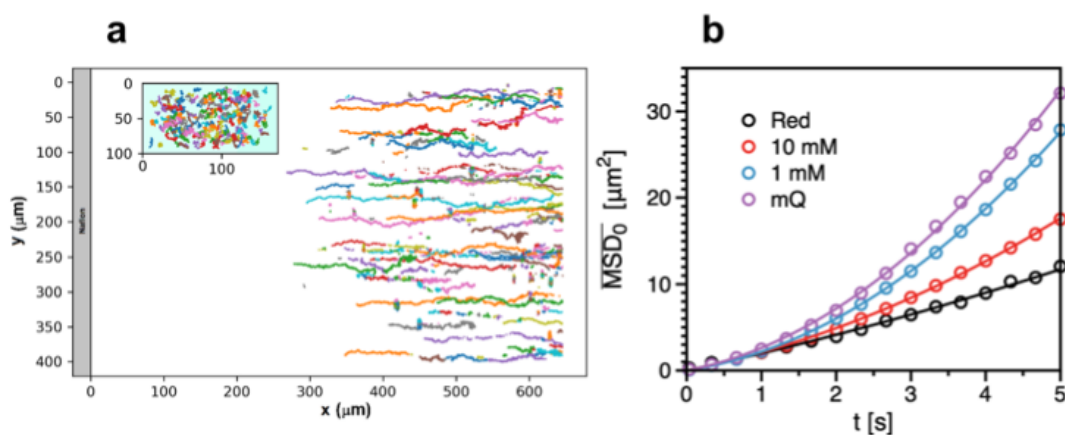


Figura 7.6: a) Trayectorias de las partículas coloidales cerca del Nafion en agua ultrapura. En apenas un minuto se desarrolla una EZ de  $300\ \mu\text{m}$  de ancho, el tiempo necesario para sellar la celda. El movimiento de las partículas fue registrado durante los siguientes cinco minutos. En el recuadro interno se muestran trayectorias de partículas coloidales en un sistema donde no hay presencia del Nafion, por lo tanto las trayectorias son aleatorias y muy cortas comparadas con el sistema donde está presente el Nafion, para el mismo intervalo de tiempo. b) Desplazamiento cuadrático medio para partículas coloidales en presencia del Nafion. Los círculos abiertos corresponden a los datos experimentales, mientras que las líneas continuas corresponden a ajustes de estos datos a la expresión (7.10). Se presentan cuatro casos distintos: los círculos morados corresponden a coloides en agua ultrapura, denotados por mQ, los círculos azules corresponden a coloides en  $1\ \text{mM}$  de NaCl y los círculos rojos corresponden a coloides en  $10\ \text{mM}$  de NaCl. Finalmente, los círculos negros corresponden a coloides pigmentados con colorante rojo en agua ultrapura con un potencial zeta pequeño, denotados como Red.

distintas posiciones iniciales  $\langle x(0) \rangle$ . La figura 7.7 es similar a la figura 3(e) de la referencia [58]. Todas las líneas a  $t = 0$  tienen valores iniciales distintos, pero todas terminan sobre una curva maestra para tiempos suficientemente largos. Se ve que es posible dividir a la figura 7.7 en tres regiones temporales distintas. Al principio de la región I se observa un comportamiento lineal en el tiempo de acuerdo con la ecuación (7.9). Después, en la región II todas las curvas comienzan a tender hacia la curva maestra que va como  $t^{1/2}$ . Y en la región III el comportamiento de  $\langle x(t) \rangle$  es logarítmico. En la referencia [60] se reportan resultados experimentales que pueden ubicarse dentro de la región I y II. De hecho, estos autores son los principales promotores de la idea de que la formación de la EZ se debe a la estructuración del agua pues cerca de la superficie del Nafion la EZ crece tan rápido que no es posible explicar este fenómeno en términos puramente difusivos. Aquí, logramos explicar que la dinámica inicial del sistema está dictada por la interacción entre las partículas y la pared y que esta es representada por el campo eléctrico efectivo y transitorio. Los resultados de la figura 7.6 se encuentran al inicio de la región I. Los experimentos reportados en [60] se encuentran dentro de la región II, lo que explica que hayan podido ajustar sus resultados a una ley de escalas que va como  $t^{1/2}$ . Los resultados que presentamos en las figuras 7.3 y 7.4 también se encuentran dentro de la región II.

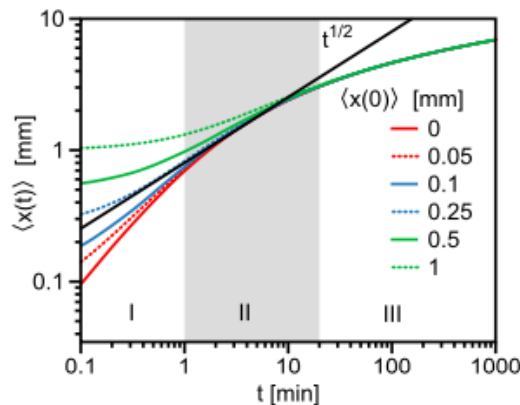


Figura 7.7: La figura muestra  $\langle x(t) \rangle$  para un sistema con  $K = 1\text{ mm/min}$  y  $\kappa = 1\text{ mm}^{-1}$  para varios órdenes de magnitud en el tiempo y para distintas posiciones iniciales  $\langle x(0) \rangle$ .



En la figura 7.7 a tiempos suficientemente largos aparece una meseta logarítmica dentro de la región III. Para verificar que efectivamente está región existe, se preparó una muestra similar a la utilizada en el experimento correspondiente a la figura 7.3, pero en este caso se agregó  $\text{CaCl}_2$  a una concentración de 10 mM, lo que reduce el valor de  $\zeta$  a  $-20.1\text{mV}$ . En la figura 7.8 los círculos muestran los datos experimentales del ancho promedio de la EZ  $\langle x(t) \rangle$ , mientras que la línea corresponde a un ajuste de estos datos a la ecuación (7.8) con  $K = 0.025\text{mm}/\text{min}$  y  $\kappa = 51.74\text{mm}^{-1}$ . Para este sistema,  $\tau_1 = 12\text{h}$  y  $\tau_2 = 0.8\text{s}$ . De hecho, en las figuras 4 y 5 de la referencia [1] y en la figura 3 de la referencia [66] se muestran resultados teóricos y experimentales, respectivamente, en los que se reconoce fácilmente la meseta logarítmica. La ecuación (7.7) también predice un segundo régimen lineal para tiempos mucho mayores a  $\tau_1$ , que se encontraría al lado derecho de la región III. Sin embargo, aún no se han reportado resultados experimentales correspondientes a este régimen.

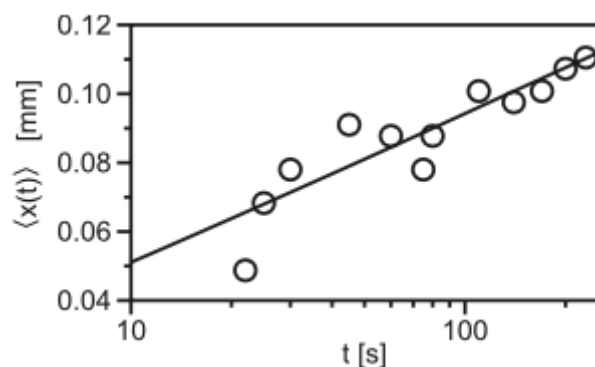


Figura 7.8: Resultados experimentales para un sistema similar al utilizado en el experimento correspondiente a la figura 7.3, pero con  $\text{CaCl}_2$  a una concentración de 10 mM. Los círculos representan resultados experimentales, mientras que la línea corresponde a un ajuste de estos datos a la ecuación (7.8).

Recapitulando, nosotros no demostramos que en estos sistemas el apantallamiento exponencial de los campos coulombianos siga siendo válido, ni que la longitud de apantallamiento,  $\kappa^{-1}$ , sea varios órdenes de magnitud mayor que la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel en sistemas en equilibrio. Por el contrario, consideramos que las soluciones numéricas de las ecuaciones acopladas de Poisson, Navier-Stokes y Nernst-Planck, obtenidas de forma independiente por

varios autores, eran evidencia teórica suficiente para considerar que así son las cosas en este régimen transitorio. Esto, junto con la evidencia experimental, obtenida por nuestros colaboradores y por varios autores más, de forma independiente, que muestran completo acuerdo con lo obtenido de las soluciones numéricas del conjunto de ecuaciones de marras.

Lo que nosotros hicimos fue identificar la huella digital de una dinámica de Langevin sobreamortiguada detrás de todo ese conjunto de datos, lo que nos permitió realizar un modelado teórico reducido que, en términos efectivos, fue capaz de explicar de forma unificada todos los resultados previos, teóricos y experimentales, y predecir nuevos fenómenos que nuestros colaboradores experimentales pudieron corroborar más allá de toda duda. Se extraña, sin embargo, una expresión analítica para la amplitud y el parámetro de apantallamiento de la interacción transitoria, lo que debería poder obtenerse de la contracción de la descripción de los iones pequeños en las ecuaciones acopladas de marras. Este cálculo implica un grado de complejidad extremadamente elevado que hasta ahora nadie ha podido superar y nosotros no atacamos en este trabajo. Queda claro, sin embargo, que la expresión de Debye-Hückel para  $\kappa$  no es válida durante la formación de la zona de exclusión.

## Capítulo 8

### Conclusiones y Perspectivas

En el capítulo 4 estudiamos un sistema formado por una sola partícula coloidal confinada en una cavidad esférica con paredes elásticas y mostramos cómo extraer el potencial de interacción entre la pared y la partícula utilizando como insumo solamente el perfil de concentración del sistema. Utilizamos estos resultados para determinar la tensión superficial de la pared elástica y comparamos nuestros resultados con los que se encuentran publicados en la literatura. Sin embargo, en lo que concierne al cálculo de la tensión superficial, nos encontramos con que actualmente existe un intenso debate acerca de la estabilidad termodinámica de las microemulsiones. Existen autores que señalan que desde el punto de vista termodinámico las microemulsiones no deberían de ser estables durante un tiempo tan largo, de horas y hasta semanas, como se observa en el experimento. Esto nos lleva a pensar que posiblemente el modelo que utilizamos para calcular la tensión superficial del sistema estudiado en este capítulo, el cual se basa en la ecuación de Laplace-Young, no captura completamente la física de este sistema o bien que nos encontramos frente a un sistema fuera del equilibrio termodinámico.

En el capítulo 5 estudiamos la estructura y dinámica de partículas coloidales confinadas en cavidades circulares duras. Hicimos un estudio sistemático de estas propiedades como función de la fracción de llenado y el tamaño de la cavidad. En la primera parte de este capítulo consideramos que las partículas coloidales eran discos duros, mientras que en la segunda parte consideramos partículas paramagnéticas de núcleo duro. En ambos casos encontramos que las propiedades de estos sistemas son muy sensibles al cambio en el tamaño de la cavidad. La primera

parte de este capítulo nos sirvió como una prueba de consistencia de nuestros resultados con los reportados en la referencia [109]. La segunda parte es la que como tal representa una contribución original al estudio de partículas coloidales confinadas, a saber cuando las partículas del sistema son partículas paramagnéticas. La importancia de estos resultados, tiene que ver con que desde hace más de dos décadas se reportaron resultados experimentales para este tipo de sistemas [50]. Sin embargo, hasta donde sabemos no existen resultados de simulación que reproduzcan los reportados experimentalmente. Nosotros no solo reproducimos los resultados experimentales, sino que además, en el caso de la dinámica, logramos identificar que existen cuatro regímenes de difusión que tampoco han sido reportados experimentalmente.

Por otra parte, al haber realizado simulaciones que nos permiten incluir la interacción dura entre partículas o entre las partículas del sistema y la pared de la cavidad que las confina, se abre el abanico de sistemas que podrían ser estudiados. Por ejemplo, se podría estudiar la estructura y dinámica de sistemas de partículas interactuantes confinadas en cavidades cuadradas, hexagonales, etc. O, en tres dimensiones, podríamos pasar a considerar cavidades esféricas, cilíndricas con los extremos cerrados, cúbicas, etc.

Una de las principales motivaciones que nos llevaron a estudiar sistemáticamente la estructura de sistemas de  $N$  partículas confinadas, fue la posibilidad de crear un esquema de inversión, exacto y sin aproximaciones, que nos permitiera extraer el potencial de interacción efectivo entre pares de partículas a partir de las funciones de distribución de este sistema. En particular, a partir de la función de distribución de dos cuerpos  $g(r)$  y del perfil de concentración  $\rho(r)$ . Empezando por considerar un sistema en donde únicamente se encuentren dos partículas confinadas, este esquema nos serviría para ver cómo emergen las interacciones efectivas cuando en el sistema hay más partículas. Sin embargo, no logramos desarrollar un esquema exacto y sin aproximaciones. Aún para los casos más sencillos, como sería un sistema de discos duros confinados en cavidades circulares duras, el cálculo de las funciones de distribución y su eventual inversión se vuelven un asunto terriblemente complicado [41]. No obstante, eso no debería como tal ser un impedimento para desarrollar dicho esquema, pues recientemente Stones *et al.* [40], reportaron un modelo libre de parámetros que sirve para medir el potencial de interacción de pares a partir de la función de distribución de pares  $g(r)$ . Aunque este modelo fue

desarrollado para sistemas abiertos, creemos que es posible extenderlo al caso de sistemas confinados.

En el capítulo 6 estudiamos la formación de clusters en sistemas de partículas que interactúan por medio de potenciales tipo SALR, confinadas dentro de una cavidad esférica dura. Nuestro objetivo era encontrar la formación de estructuras arrestadas, en particular estructuras de cluster. Buscamos estas estructuras como función de los parámetros que definen al potencial de interacción entre las partículas. A saber el ancho del pozo del potencial y la altura de la barrera repulsiva. Primero consideramos el caso en que la parte atractiva del potencial es despreciable y encontramos que nuestros resultados concuerdan con lo que se conoce para estos sistemas de partículas SALR en espacios abiertos, cuando la parte atractiva también es despreciable. Después, estudiamos el caso en que el ancho del pozo de potencial ya no es despreciable y encontramos una gran variedad de estructuras autoensambladas que a simple vista se parecen a las encontradas en sistemas abiertos. Sin embargo, al caracterizar estas estructuras por medio del perfil de densidad, la función de distribución de dos cuerpos, la distribución de tamaño de cluster, el radio de giro y el desplazamiento cuadrático medio encontramos que la aparición de una fase de cluster se presenta de una manera mucho mejor definida que en sistemas abiertos. Además, las estructuras son mucho más complejas, pues al depender no solo de los parámetros que definen al potencial SALR, sino también del tamaño de la cavidad y del número de partículas, encontramos que muy fácilmente el sistema se autoensambla de forma que aparecen hasta tres poblaciones distintas de cluster, algunas de ellas con dimensiones fractales iguales a uno, lo que indica que se forman espirales de Bernal [146].

Eventualmente, podríamos buscar configuraciones autoensambladas para este tipo de sistemas, pero en función de la fracción de llenado y del tamaño de la cavidad, pues sabemos que las propiedades estructurales y dinámicas del sistema son muy sensibles al cambio de estos parámetros. También podríamos considerar otro tipo de confinamiento por medio de paredes duras. En lo que concierne a la dinámica de estos sistemas, su estudio requiere de simulaciones computacionales muy demandantes. Nosotros logramos obtener estos resultados haciendo uso de tarjetas gráficas, por lo que una vez que aprendimos a utilizarlas sería deseable hacer un estudio sistemático del desplazamiento cuadrático medio como función de los parámetros del sistema, pero eso requiere más tiempo del disponible actualmente.

En el capítulo 7 se desarrolló un modelo efectivo capaz de describir la evolución de la zona de exclusión en una suspensión coloidal de partículas cargadas frente a una pared hidrofílica compuesta del polímero Nafion. Este modelo se basa en una descripción contraída del modelo de una componente al nivel de la ecuación de Langevin. Para sistemas dentro del equilibrio termodinámico, el modelo de una componente surge de integrar los grados de libertad de todos los componentes del solvente, lo que resulta en un potencial de interacción efectivo entre las partículas coloidales de tipo Coulomb apantallado exponencialmente, cuya rango de interacción está dado por la longitud de Debye. Sin embargo, el sistema estudiado en este capítulo se encuentra fuera del equilibrio y aún así se encontró evidencia de que la interacción entre las partículas coloidales y el Nafion esta apantallada exponencialmente, pero con un rango de interacción varios ordenes de magnitud mayor. Nuestros resultados se complementan con los mostrados en [66], donde se muestra que la principal contribución a la formación de la zona de exclusión es de tipo electroforético. Los resultados presentados en este trabajo, no solo describen con excelente precisión los resultados experimentales reportados en la literatura sino que además predicen nuevas situaciones.

Los códigos de simulación empleados en esta tesis, actualmente están siendo utilizados para estudiar situaciones aún más extrañas, como sería el caso de la formación de la zona de exclusión en sistemas con dos tiras de Nafion paralelas. También para estudiar casos en donde se observa un crecimiento logarítmico en la evolución de la zona de exclusión a tiempos largos.

# Bibliografía

- [1] Thomas Graham. X. liquid diffusion applied to analysis. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 151:183–224, 1861.
- [2] S. Mokrushin. Thomas graham and the definition of colloids. *Nature*, 195:861, 1962.
- [3] Michael Faraday. The bakerian lecture.experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147:145–181, 1857.
- [4] Brown Robert. A brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philos. Mag.*, 4:161, 1828.
- [5] Francesco Selmi. *Enciclopedia di chimica scientifica e industriale, ossia Dizionario generale di chimica colle applicazioni alla agricoltura e industrie agronomiche*. Torino Napoli Unione tipografico-editrice torinese, 1868-1881.
- [6] Einstein A. Die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von der ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Ann. Phys.*, 17:549, 1905.
- [7] Perrin J. Mouvement brownien et réalité moléculaire (brownian movement and molecular reality). *Ann. Phys.*, 18:5, 1909.
- [8] Einstein A. Zur theorie der brownschen bewegung (on the theory of brownian motion). *Ann. Phys.*, 20:199, 1906.
- [9] Jeremy Bernstein. Einstein and the existence of atoms. *American Journal of Physics*, 74(10):863–872, 2006.
- [10] Langevin Paul. Sur la theorie du mouvement brownien (on the theory of brownian motion). *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 146:530, 1908.

- [11] Don S. Lemons and Anthony Gythiel. Paul langevin's 1908 paper "on the theory of brownian motion" ["sur la théorie du mouvement brownien," c. r. acad. sci. (paris) 146, 530–533 (1908)]. *American Journal of Physics*, 65(11):1079–1081, 1997.
- [12] Crispin W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*, volume 13 of *Springer Series in Synergetics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1985.
- [13] F. London. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik*, 63(3-4):245–279, March 1930.
- [14] E.J.W. Verwey and J.T.G. Overbeek. Theory of the stability of lyophobic colloids. *Elsevier, Amsterdam*, 1948.
- [15] E Hückel and P Debye. The theory of electrolytes: I. lowering of freezing point and related phenomena. *Phys. Z*, 24:185–206, 1923.
- [16] B Derjaguin and L Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*, 43(1):30–59, 1993.
- [17] Sho Asakura and Fumio Oosawa. Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules. *Journal of Polymer Science*, 33(126):183–192, 1958.
- [18] Yuncheng Liang, Nidal Hilal, Paul Langston, and Victor Starov. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 134-135:151–166, 2007. Surface forces: wetting phenomena, membrane separation, rheology. Topical issue in honour of Victor Starov.
- [19] Wilson C K Poon. Colloids as big atoms: the genesis of a paradigm. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 49(40):401001, sep 2016.
- [20] J. Yvon. *La Théorie Statistique des Fluides et l'Équation d'Etat*, *Actualités Scientifiques et Industrielles*, volume 203. Hermann, Paris, 1935.
- [21] N. N. Bogoliubov. Kinetic equations. *Journal of Experimental and Theoretical Physics (in Russian)*, 16(8):691–702, 1946.
- [22] John G. Kirkwood. The statistical mechanical theory of transport processes i. general theory. *The Journal of Chemical Physics*, 14(3):180–201, 1946.
- [23] Max Born and H. S. Green. A general kinetic theory of liquids i. the molecular distribution functions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 188(1012):10–18, 1946.



- [24] L.S. Ornstein and F. Zernike. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. *Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen Proceedings Series B Physical Sciences*, 17:793–806, January 1914.
- [25] Jerome K. Percus and George J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Phys. Rev.*, 110:1–13, Apr 1958.
- [26] J.M.J. van Leeuwen, J. Groeneveld, and J. de Boer. New method for the calculation of the pair correlation function. i. *Physica*, 25(7):792–808, 1959.
- [27] Forrest J. Rogers and David A. Young. New, thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids. *Phys. Rev. A*, 30:999–1007, Aug 1984.
- [28] Tsogbayar Tsednee and Tyler Luchko. Closure for the ornstein-zernike equation with pressure and free energy consistency. *Phys. Rev. E*, 99:032130, Mar 2019.
- [29] M. V. Smoluchowski. Drei Vortrage uber Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. *Zeitschrift fur Physik*, 17:557–585, January 1916.
- [30] Robert Zwanzig. Elementary derivation of time-correlation formulas for transport coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 40(9):2527–2533, 1964.
- [31] Donald L. Ermak and J. A. McCammon. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 69(4):1352–1360, 1978.
- [32] Eric R. Dufresne, Todd M. Squires, Michael P. Brenner, and David G. Grier. Hydrodynamic coupling of two brownian spheres to a planar surface. *Phys. Rev. Lett.*, 85:3317–3320, Oct 2000.
- [33] Yun Liu and Yuyin Xi. Colloidal systems with a short-range attraction and long-range repulsion: Phase diagrams, structures, and dynamics. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 39:123–136, 2019. Special Topic Section: Outstanding Young Researchers in Colloid and Interface Science.
- [34] Anna Stradner, Helen Sedgwick, Frédéric Cardinaux, Wilson C. K. Poon, Stefan U. Egelhaaf, and Peter Schurtenberger. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids.
- [35] John C. Crocker and David G. Grier. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(1):298–310, 1996.

- [36] Roel P. A. Dullens. Colloidal hard spheres: cooking and looking. *Soft Matter*, 2:805–810, 2006.
- [37] A. E. Cervantes-Martínez, A. Ramírez-Saito, R. Armenta-Calderón, M. A. Ojeda-López, and J. L. Arauz-Lara. Colloidal diffusion inside a spherical cell. *Phys. Rev. E*, 83:030402, Mar 2011.
- [38] Gerhard Nägele. On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions. *Physics Reports*, 272(5):215–372, 1996.
- [39] H Löwen. Twenty years of confined colloids: from confinement-induced freezing to giant breathing. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(47):474203, nov 2009.
- [40] Adam Edward Stones, Roel P. A. Dullens, and Dirk G. A. L. Aarts. Model-free measurement of the pair potential in colloidal fluids using optical microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 123:098002, Aug 2019.
- [41] Ignacio Urrutia and Gabriela Castelletti. Two interacting particles in a spherical pore. *The Journal of Chemical Physics*, 134(6):064508, 2011.
- [42] J.K.G. Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Studies in Interface Science. Elsevier Science, 1996.
- [43] Nicholas Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341, 1949. PMID: 18139350.
- [44] Hans Behringer and Ralf Eichhorn. Brownian dynamics simulations with hard-body interactions: Spherical particles. *The Journal of Chemical Physics*, 137(16):164108, 2012.
- [45] César Alejandro Báez, Alexis Torres-Carbajal, Ramón Castañeda-Priego, Alejandro Villada-Balbuena, José Miguel Méndez-Alcaraz, and Salvador Herrera-Velarde. Using the second virial coefficient as physical criterion to map the hard-sphere potential onto a continuous potential. *The Journal of Chemical Physics*, 149(16):164907, 2018.
- [46] George D.J. Phillis. *Elementary Lectures in Statistical Mechanics*. Springer Science & Business Media, Dec 2012.
- [47] Christian Aponte-Rivera, Yu Su, and Roseanna N. Zia. Equilibrium structure and diffusion in concentrated hydrodynamically interacting suspensions confined by a spherical cavity. *Journal of Fluid Mechanics*, 836:413–450, 2018.

- [48] O. A. Ramírez-Garza, J. M. Méndez-Alcaraz, and P. González-Mozuelos. Structural and dynamic inhomogeneities induced by curvature gradients in elliptic colloidal halos of paramagnetic particles. *The Journal of Chemical Physics*, 146(19):194903, 2017.
- [49] Gerald S. Manning. On the thermodynamic stability of bubbles immiscible droplets, and cavities. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:17523–17531, 2020.
- [50] R. Bubeck, C. Bechinger, S. Naser, and P. Leiderer. Melting and reentrant freezing of two-dimensional colloidal crystals in confined geometry. *Phys. Rev. Lett.*, 82:3364–3367, Apr 1999.
- [51] P. Douglas Godfrin, Ramón Castañeda-Priego, Yun Liu, and Norman J. Wagner. Intermediate range order and structure in colloidal dispersions with competing interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 139(15):154904, 2013.
- [52] José Ruiz-Franco and Emanuela Zaccarelli. On the role of competing interactions in charged colloids with short-range attraction. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 12(1):51–70, 2021.
- [53] Pedro Ramírez-González and Magdaleno Medina-Noyola. Aging of a homogeneously quenched colloidal glass-forming liquid. *Phys. Rev. E*, 82:061504, Dec 2010.
- [54] E O Lima, P C N Pereira, H Löwen, and S W S Apolinario. Complex structures generated by competing interactions in harmonically confined colloidal suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(32):325101, jul 2018.
- [55] A. Kusumi, Y. Sako, and M. Yamamoto. Confined lateral diffusion of membrane receptors as studied by single particle tracking (nanovid microscopy). effects of calcium-induced differentiation in cultured epithelial cells. *Biophysical Journal*, 65(5):2021–2040, 2022/01/23 1993.
- [56] Binghua Chai, Hyok Yoo, and Gerald H. Pollack. Effect of radiant energy on near-surface water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(42):13953–13958, 2009. PMID: 19827846.
- [57] K Green and T Otori. Direct measurements of membrane unstirred layers. *The Journal of physiology*, 207(1):93–102, 03 1970.
- [58] Daniel Florea, Sami Musa, Jacques M. R. Huyghe, and Hans M. Wyss. Long-range repulsion of colloids driven by ion exchange and diffusiophoresis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(18):6554–6559, 2014.

- [59] P. González-Mozuelos and M. Medina-Noyola. Electrostatic trapping of a colloidal monolayer near a charged wall. *The Journal of Chemical Physics*, 94(2):1480–1486, 1991.
- [60] Jian-ming Zheng and Gerald H. Pollack. Long-range forces extending from polymer-gel surfaces. *Phys. Rev. E*, 68:031408, Sep 2003.
- [61] Colin O’Rourke, Ivan Klyuzhin, Ji Sun Park, and Gerald H. Pollack. Unexpected water flow through nafion-tube punctures. *Phys. Rev. E*, 83:056305, May 2011.
- [62] Abha Sharma and Gerald H Pollack. Healthy fats and exclusion-zone size. *Food Chemistry*, 316:126305, 2020.
- [63] Jian ming Zheng, Wei-Chun Chin, Eugene Khijniak, Eugene Khijniak, and Gerald H. Pollack. Surfaces and interfacial water: Evidence that hydrophilic surfaces have long-range impact. *Advances in Colloid and Interface Science*, 127(1):19–27, 2006.
- [64] L. Cheng, P. Fenter, K. L. Nagy, M. L. Schlegel, and N. C. Sturchio. Molecular-scale density oscillations in water adjacent to a mica surface. *Phys. Rev. Lett.*, 87:156103, Sep 2001.
- [65] Takeshi Fukuma, Yasumasa Ueda, Shunsuke Yoshioka, and Hitoshi Asakawa. Atomic-scale distribution of water molecules at the mica-water interface visualized by three-dimensional scanning force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 104:016101, Jan 2010.
- [66] Maria J. Esplandiu, David Reguera, and Jordi Fraxedas. Electrophoretic origin of long-range repulsion of colloids near water/nafion interfaces. *Soft Matter*, 16:3717–3726, 2020.
- [67] John David Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, New York, NY, 3rd ed. edition, 1999.
- [68] E. Lee. *Theory of Electrophoresis and Diffusiophoresis of Highly Charged Colloidal Particles*. ISSN. Elsevier Science, 2018.
- [69] Magdaleno Medina-Noyola and Donald A. McQuarrie. On the interaction of spherical double layers. *The Journal of Chemical Physics*, 73(12):6279–6283, 1980.
- [70] H. Mercado-Uribe, F. J. Guevara-Pantoja, W. García-Muñoz, J. S. García-Maldonado, J. M. Méndez-Alcaraz, and J. C. Ruiz-Suárez. On the evolution of the exclusion zone produced by hydrophilic surfaces: A contracted description. *The Journal of Chemical Physics*, 154(19):194902, 2021.

- [71] Robert Brown F.R.S. Hon. M.R.S.E. & R.I. Acad. V.P.L.S. Xxvii. a brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *The Philosophical Magazine*, 4(21):161–173, 1828.
- [72] W. Ebeling, E. Gudowska-Nowak, and I. M. Sokolov. On Stochastic Dynamics in Physics — Remarks on History and Terminology. *Acta Physica Polonica B*, 39(5):1003, May 2008.
- [73] H. Risken and H. Haken. *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solution and Applications Second Edition*. Springer, 1989.
- [74] S. Chandrasekhar. Stochastic problems in physics and astronomy. *Rev. Mod. Phys.*, 15:1–89, Jan 1943.
- [75] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, USA, 3 edition, 2007.
- [76] J. Jover, A. J. Haslam, A. Galindo, G. Jackson, and E. A. Müller. Pseudo hard-sphere potential for use in continuous molecular-dynamics simulation of spherical and chain molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 137(14):144505, 2012.
- [77] B. Cichocki and K. Hinsen. Dynamic computer simulation of concentrated hard sphere suspensions: I. simulation technique and mean square displacement data. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 166(3):473–491, 1990.
- [78] P. Strating. Brownian dynamics simulation of a hard-sphere suspension. *Phys. Rev. E*, 59:2175–2187, Feb 1999.
- [79] A. Scala. Brownian dynamics simulation of polydisperse hard spheres. *The European Physical Journal Special Topics*, 216(1):21–29, January 2013.
- [80] Yu-Guo Tao, W. K. den Otter, J. K. G. Dhont, and W. J. Briels. Isotropic-nematic spinodals of rigid long thin rodlike colloids by event-driven brownian dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 124(13):134906, 2006.
- [81] P.G. Hoel, P.G. Hoel, S.C. Port, C.J. Stone, C.J. Stone, Houghton Mifflin Company, and Karreman Mathematics Research Collection. *Introduction to Probability Theory*. Houghton Mifflin series in statistics. Houghton Mifflin, 1971.
- [82] E. Sanz and D. Marenduzzo. Dynamic monte carlo versus brownian dynamics: A comparison for self-diffusion and crystallization in colloidal fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 132(19):194102, 2010.

- [83] Alice L. Thorneywork, Roberto E. Rozas, Roel P. A. Dullens, and Jürgen Horbach. Effect of hydrodynamic interactions on self-diffusion of quasi-two-dimensional colloidal hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 115:268301, Dec 2015.
- [84] Metropolis Nicholas. The beginning of the Monte Carlo Method. *Los Alamos Science Special Issue*, pages 125–130, 1987.
- [85] Michael P. Allen and Dominic J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, 2017.
- [86] J. P. Hansen and I. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic, London, 1990.
- [87] Gerhard Nägele. *The physics of colloidal soft matter*. Centre of Excellence for Advanced Materials and Structures, Warsaw, 2004.
- [88] Roland Kjellander. Inhomogeneous coulomb fluids with image interactions between planar surfaces. ii. on the anisotropic hypernetted chain approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 88(11):7129–7137, 1988.
- [89] Andreas Härtel, Matthias Kohl, and Michael Schmiedeberg. Anisotropic pair correlations in binary and multicomponent hard-sphere mixtures in the vicinity of a hard wall: A combined density functional theory and simulation study. *Phys. Rev. E*, 92:042310, Oct 2015.
- [90] Simon Lang, Rolf Schilling, Vincent Krakoviack, and Thomas Franosch. Mode-coupling theory of the glass transition for confined fluids. *Phys. Rev. E*, 86:021502, Aug 2012.
- [91] Suvendu Mandal, Simon Lang, Markus Gross, Martin Oettel, Dierk Raabe, Thomas Franosch, and Fathollah Varnik. Multiple reentrant glass transitions in confined hard-sphere glasses. *Nature Communications*, 5(1):4435, December 2014.
- [92] Roland Kjellander. Intricate coupling between ion–ion and ion–surface correlations in double layers as illustrated by charge inversion—combined effects of strong coulomb correlations and excluded volume. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(42):424101, sep 2009.
- [93] K. Nygård, D. K. Satapathy, J. Buitenhuis, E. Perret, O. Bunk, C. David, and J. F. van der Veen. Confinement-induced orientational alignment of quasi-2d fluids. *EPL (Europhysics Letters)*, 86(6):66001, jun 2009.
- [94] K. Nygård, R. Kjellander, S. Sarman, S. Chodankar, E. Perret, J. Buitenhuis, and J. F. van der Veen. Anisotropic pair correlations and structure factors of confined hard-sphere fluids: An experimental and theoretical study. *Phys. Rev. Lett.*, 108:037802, Jan 2012.

- [95] Kim Nygård, Sten Sarman, Kristin Hyltegren, Shirish Chodankar, Edith Perret, Johan Buitenhuis, J. Friso van der Veen, and Roland Kjellander. Density fluctuations of hard-sphere fluids in narrow confinement. *Phys. Rev. X*, 6:011014, Feb 2016.
- [96] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek, and J.T.G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Dover Books in Science and Mathematics. Dover Publications, 1999.
- [97] Markus Deserno. Fluid lipid membranes: From differential geometry to curvature stresses. *Chemistry and Physics of Lipids*, 185:11–45, 2015. Membrane mechanochemistry: From the molecular to the cellular scale.
- [98] Idalia M. Sandoval-Jiménez, Damián Jacinto-Méndez, Liliana G. Toscano-Flores, and Mauricio D. Carbajal-Tinoco. Brownian-particle motion used to characterize mechanical properties of lipid vesicles. *The Journal of Chemical Physics*, 152(1):014901, 2020.
- [99] Lasse Makkonen and Tapio Vehmas. Comment on “on the thermodynamic stability of bubbles, immiscible droplets, and cavities” by g. s. manning, phys. chem. chem. phys., 2020, 22, 17523. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23:12490–12492, 2021.
- [100] Ananda J. Jadhav and Mostafa Barigou. Response to “comment on bulk nanobubbles or not nanobubbles: That is the question”. *Langmuir*, 37(1):596–601, 2021. PMID: 33350836.
- [101] Joseph Klafter and J. M. Drake. *Molecular dynamics in restricted geometries*. Wiley, 1989.
- [102] Stuart A. Rice. Structure in confined colloid suspensions. *Chemical Physics Letters*, 479(1):1–13, 2009.
- [103] Yu. B. Mel’nichenko, J. Schüller, R. Richert, B. Ewen, and C.-K. Loong. Dynamics of hydrogen-bonded liquids confined to mesopores: A dielectric and neutron spectroscopy study. *The Journal of Chemical Physics*, 103(6):2016–2024, 1995.
- [104] Alejandro Villada-Balbuena, Antonio Ortiz-Ambriz, Pavel Castro-Villarreal, Pietro Tierno, Ramón Castañeda Priego, and José Miguel Méndez-Alcaraz. Single-file dynamics of colloids in circular channels: Time scales, scaling laws and their universality. *Phys. Rev. Research*, 3:033246, Sep 2021.
- [105] R. Ohnesorge, H. Löwen, and H. Wagner. Density functional theory of crystal-fluid interfaces and surface melting. *Phys. Rev. E*, 50:4801–4809, Dec 1994.

- [106] A. González, J. A. White, F. L. Román, S. Velasco, and R. Evans. Density functional theory for small systems: Hard spheres in a closed spherical cavity. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2466–2469, Sep 1997.
- [107] Matthias Schmidt and Hartmut Löwen. Phase diagram of hard spheres confined between two parallel plates. *Phys. Rev. E*, 55:7228–7241, Jun 1997.
- [108] A. Reinmüller, E. C. Oğuz, R. Messina, H. Löwen, H. J. Schöpe, and T. Palberg. Confined colloidal crystals in and out of equilibrium. *The European Physical Journal Special Topics*, 222(11):3011–3022, 2013.
- [109] Z T Németh and H Löwen. Freezing in finite systems: hard discs in circular cavities. 10(28):6189–6204, jul 1998.
- [110] Dong Ghie Chae, Francis H. Ree, and Taikyue Ree. Radial distribution functions and equation of state of the hard-disk fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 50(4):1581–1589, 1969.
- [111] W. Greiner, L. Neise, H. Stocker, H. Stöcker, H.S. cker, and D. Rischke. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Classical theoretical physics. Springer-Verlag, 1995.
- [112] Oscar Taxilaga-Zetina, Patricia Pliego-Pastrana, and Mauricio D. Carbajal-Tinoco. Three-dimensional structures of rna obtained by means of knowledge-based interaction potentials. *Phys. Rev. E*, 81:041914, Apr 2010.
- [113] Iván E. Paganini, Claudio Pastorino, and Ignacio Urrutia. Structure, thermodynamic properties, and phase diagrams of few colloids confined in a spherical pore. *The Journal of Chemical Physics*, 142(24):244707, 2015.
- [114] Kim Nygård. Colloidal diffusion in confined geometries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:23632–23641, 2017.
- [115] M. Rex and H. Löwen. Dynamical density functional theory with hydrodynamic interactions and colloids in unstable traps. *Phys. Rev. Lett.*, 101:148302, Sep 2008.
- [116] L Almenar and M Rauscher. Dynamics of colloids in confined geometries. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(18):184115, apr 2011.
- [117] Jiyuan Li, Xikai Jiang, Abhinendra Singh, Olle G. Heinonen, Juan P. Hernández-Ortiz, and Juan J. de Pablo. Structure and dynamics of hydrodynamically interacting finite-size brownian particles in a spherical cavity: Spheres and cylinders. *The Journal of Chemical Physics*, 152(20):204109, 2020.



- [118] K. Zahn, J. M. Méndez-Alcaraz, and G. Maret. Hydrodynamic interactions may enhance the self-diffusion of colloidal particles. *Phys. Rev. Lett.*, 79:175–178, Jul 1997.
- [119] P. X. Viveros-Méndez, J. M. Méndez-Alcaraz, and P. González-Mozuelos. Formation and structure of colloidal halos in two-dimensional suspensions of paramagnetic particles. *The Journal of Chemical Physics*, 136(16):164902, 2012.
- [120] I. V. Schweigert, V. A. Schweigert, and F. M. Peeters. Radial-fluctuation-induced stabilization of the ordered state in two-dimensional classical clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 84:4381–4384, May 2000.
- [121] A. Vrij. Polymers at interfaces and the interactions in colloidal dispersions. *Pure and Applied Chemistry*, 48(4):471–483, 1976.
- [122] R. Roth, R. Evans, and S. Dietrich. Depletion potential in hard-sphere mixtures: Theory and applications. *Phys. Rev. E*, 62:5360–5377, Oct 2000.
- [123] Christos N. Likos. Effective interactions in soft condensed matter physics. *Physics Reports*, 348(4):267–439, 2001.
- [124] P. Somasundaran. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Number v. 3 in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Taylor & Francis, 2006.
- [125] Andrew J. Archer and Nigel B. Wilding. Phase behavior of a fluid with competing attractive and repulsive interactions. *Phys. Rev. E*, 76:031501, Sep 2007.
- [126] C. Patrick Royall. Hunting mermaids in real space: known knowns, known unknowns and unknown unknowns. *Soft Matter*, 14:4020–4028, 2018.
- [127] P. Douglas Godfrin, Isidro E. Zarraga, Jonathan Zarzar, Lionel Porcar, Peter Falus, Norman J. Wagner, and Yun Liu. Effect of hierarchical cluster formation on the viscosity of concentrated monoclonal antibody formulations studied by neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(2):278–291, 2016.
- [128] Eric J. Yearley, Isidro E. Zarraga, Steven J. Shire, Thomas M. Scherer, Yatin Gokarn, Norman J. Wagner, and Yun Liu. Small-angle neutron scattering characterization of monoclonal antibody conformations and interactions at high concentrations. *Biophysical Journal*, 105(3):720–731, 2013.
- [129] A. Ciach, J. Pękalski, and W. T. Gózdź. Origin of similarity of phase diagrams in amphiphilic and colloidal systems with competing interactions. *Soft Matter*, 9:6301–6308, 2013.

- [130] Claudia Greiser, Susann Ebert, and Werner A. Goedel. Using breath figure patterns on structured substrates for the preparation of hierarchically structured microsieves. *Langmuir*, 24(3):617–620, 2008. PMID: 18163659.
- [131] H Löwen. Twenty years of confined colloids: from confinement-induced freezing to giant breathing. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(47):474203, nov 2009.
- [132] Y. H. Liu, L. Y. Chew, and M. Y. Yu. Self-assembly of complex structures in a two-dimensional system with competing interaction forces. *Phys. Rev. E*, 78:066405, Dec 2008.
- [133] X. B. Xu, Z. H. Wang, X. N. Xu, G. Y. Fang, and M. Gu. Structural transitions for 2d systems with competing interactions in logarithmic traps. *The Journal of Chemical Physics*, 152(5):054906, 2020.
- [134] Horacio Serna, Eva G. Noya, and W. T. Gózdź. Assembly of helical structures in systems with competing interactions under cylindrical confinement. *Langmuir*, 35(3):702–708, 2019.
- [135] S. Mossa, F. Sciortino, P. Tartaglia, and E. Zaccarelli. Ground-state clusters for short-range attractive and long-range repulsive potentials. *Langmuir*, 20(24):10756–10763, 2004. PMID: 15544413.
- [136] P. Douglas Godfrin, Néstor E. Valadez-Pérez, Ramon Castañeda-Priego, Norman J. Wagner, and Yun Liu. Generalized phase behavior of cluster formation in colloidal dispersions with competing interactions. *Soft Matter*, 10:5061–5071, 2014.
- [137] Yun Liu, Lionel Porcar, Jinhong Chen, Wei-Ren Chen, Peter Falus, Antonio Faraone, Emiliano Fratini, Kunlun Hong, and Piero Baglioni. Lysozyme Protein Solution with an Intermediate Range Order Structure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(22):7238–7247, June 2011.
- [138] Jonathan A. Bollinger and Thomas M. Truskett. Fluids with competing interactions. i. decoding the structure factor to detect and characterize self-limited clustering. *The Journal of Chemical Physics*, 145(6):064902, 2016.
- [139] Ryan B. Jadrich, Jonathan A. Bollinger, Keith P. Johnston, and Thomas M. Truskett. Origin and detection of microstructural clustering in fluids with spatial-range competitive interactions. *Phys. Rev. E*, 91:042312, Apr 2015.
- [140] Shibananda Das, Jonas Riest, Roland G. Winkler, Gerhard Gompper, Jan K. G. Dhont, and Gerhard Nägele. Clustering and dynamics of particles in dispersions with competing interactions: theory and simulation. *Soft Matter*, 14:92–103, 2018.

- [141] M. Gimperlein and M. Schmiedeberg. Structural and dynamical properties of dilute gel networks in colloid–polymer mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 154(24):244903, 2021.
- [142] H. Fröhlich. Long range coherence and the action of enzymes. *Nature News*, 228:1093, 1970.
- [143] Sami Musa, Daniel Florea, Hans M. Wyss, and Jacques M. Huyghe. Convection associated with exclusion zone formation in colloidal suspensions. *Soft Matter*, 12:1127–1132, 2016.
- [144] J. Michael Schurr, Bryant S. Fujimoto, Leticia Huynh, and Daniel T. Chiu. A theory of macromolecular chemotaxis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(25):7626–7652, 2013. PMID: 23656252.
- [145] J L Anderson. Colloid transport by interfacial forces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 21(1):61–99, 1989.
- [146] F. Sciortino, P. Tartaglia, and E. Zaccarelli. One-dimensional cluster growth and branching gels in colloidal systems with short-range depletion attraction and screened electrostatic repulsion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(46):21942–21953, 2005. PMID: 16853852.