



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta"

*Efectos de Impurezas en la Percolación de Fluidos de Esferas
Duras*

Tesis

Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

presenta

Adalberto Zamudio Ojeda

San Luis Potosí, S.L.P., diciembre de 2002



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
POSGRADO EN CIENCIAS (FÍSICA)

EXAMEN DE GRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)

TÍTULO: "Efectos de Impurezas en la Percolación de
Fluidos de Esferas Duras"

NOMBRE DEL SUSTENTANTE:

Fis. Adalberto Zamudio Ojeda.

JURADO QUE ACEPTA LA TESIS:

NOMBRE	FIRMA
<i>Dr. Magdalena Medina Novola (Co-Asesor)</i>	<i>Magdalena Novola</i>
<i>Dr. Yurko Douda. - IMP (Co-Asesor)</i>	<i>Yurko Douda</i>
<i>Dr. B. José Luis Arauz Lara</i>	<i>J. Arauz Lara</i>
<i>Dr. Armando Encinas Oropesa</i>	<i>Armando Encinas</i>
<i>Dr. Martín Chávez Páez</i>	<i>M. Chávez Páez</i>
<i>Dr. Felipe de Jesús Guevara Rodríguez</i> <i>Instituto Mexicano del Petróleo.</i> <i>(Examinador Externo)</i>	<i>F. Guevara Rodríguez</i>

José Luis Arauz Lara
Coordinador del Posgrado en Ciencias (Física)

FECHA: 16 de diciembre del 2002.

Por mi familia

Agradecimientos

Mi agradecimiento a Instituciones y Personas que hicieron posible, mediante medios y formas, que lograra concluir mi formación doctoral.

A los Doctores Magdaleno Medina Noyola y Yurko Douda, por la dirección del presente trabajo.

A todos los integrantes del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Al CONACYT por la beca otorgada.

Al programa de simulación molecular del Instituto Mexicano del Petróleo.

Índice General

1	Introducción	5
2	Conceptos Generales	11
2.1	Funciones de distribución	11
2.2	Método de Simulación de Monte Carlo	17
3	Simulación de Propiedades de Percolación	23
3.1	Algoritmo de Simulación	23
3.2	Modelo de Esfera extendida	29
4	Efecto de las impurezas en la percolación de un Fluido	33
4.1	Sistemas con fracción de empaquetamiento de las impurezas constante	34
4.2	Número total de partículas (densidad) constante	39
4.3	Densidad del fluido percolante constante	42
4.4	Densidad efectiva del fluido percolante constante	48
5	Conclusiones	59
6	Bibliografía	61

Capítulo 1

Introducción

La tesis se propone una metodología para modelar fenómenos de percolación en un sistema formado por partículas unidas en un medio continuo, y en la presencia de una especie adicional de partículas, que llamaremos impurezas, las cuales disminuyen el volumen accesible a las primeras. El objetivo general de esta Tesis es determinar estadísticamente los efectos de la concentración y tamaño de tales impurezas en las propiedades de percolación de la otra especie.

El enfoque que utilizaremos para este fin consiste en modelar al sistema como una mezcla binaria de esferas duras, en donde una de las especies representa a las partículas con las propiedades de percolación (resinas, descolor, asfalto, petroleos o fluido petrolante), y la otra, representa a las impurezas que afectan a las propiedades. La metodología utilizada para describir estas efectos estará basada fundamentalmente en el trabajo de estudio de Motta Carlo para generar un conjunto de configuraciones representativas del sistema compuesto. La información estadística del conjunto de configuración es luego procesada por medio de una metodología que permite describir las propiedades estadísticas que caracterizan el proceso de formación de clusters, la distribución de sus tamaños y similitud, sus valores promedio y la dependencia de estos en los parámetros macroscópicos del sistema. La concentración de ambas especies, sus tamaños relativos,

La teoría de percolación es ampliamente usada para estudiar problemas que involucran la determinación de propiedades macroscópicas que se ven fuertemente afectadas por la existencia de un cambio abrupto. Estos problemas incluyen a los procesos de transporte en materiales desordenados, transición sol-gel en polímeros moleculares [1], estudio de nucleos [2]

agregación en coloides[1], movilidad de electrones en fluidos aislantes, etc.[4]. El estudio de percolación también comprende el estudio de semiconductores a temperatura ambiente[4].

Existe una gran variedad de estudios teóricos y experimentales [5-7] sobre la resistividad en aleaciones que contienen mezclas de materiales conductores y aislantes. En la literatura, se hace un amplio estudio sobre compuestos poliméricos conductores los cuales constan de la distribución aleatoria de un relleno conductor colocado en una matriz polimérica aislante; estas mezclas pueden ser usadas como antiestáticos y calentadores a bajas temperaturas. Es bien sabido que la resistividad eléctrica de polímeros aislantes puede disminuir al dispersar dentro algún relleno conductor. Gubbels et al. [8] encontraron que la conductividad eléctrica aumentaba si el relleno conductor, por ejemplo partículas microscópicas de carbon negro (CN), es depositado dentro de una matriz formada por polímeros inmiscibles. La cantidad mínima de estas partículas que es necesaria para volver macroscópicamente conductor al material es conocida como umbral de percolación. Sin embargo, el agregar CN al sistema ocasiona que cambien también algunas de las propiedades mecánicas del compuesto. Entonces, un aspecto deseable es tratar de disminuir la cantidad de CN, de tal forma que se preserven las propiedades mecánicas del compuesto polimérico pero que a su vez permita que se alcance el umbral de percolación. Otro punto también importante, es el de reducir la fracción de relleno para disminuir el costo del compuesto final. Algunos de los métodos para reducir la cantidad de relleno conductor están basadas el en uso de aditivos o impurezas. Gubbels et al. [5] encontraron que al favorecer inhomogeneidades en el material se disminuye la cantidad de relleno conductor a la cual ocurre la transición aislante-conductor del sistema compuesto. Esto es, las partículas del CN eran rechazadas de las regiones cristalinas de un polímero semicristalino que actuaban como impurezas.

Wang y Anderson [7] estudiaron el comportamiento de la percolación y la resistividad de películas ultradelgadas, que eran formadas por partículas conductoras (antimonio dopado con óxido de estaño) depositadas en diferentes matrices poliméricas. Ellos utilizaron matrices de latex, encontrando que el umbral de percolación depende fuertemente de las propiedades de las matrices, como puede ser la diferencia del tamaño de las partículas, concluyendo que el efecto del volumen excluido sí beneficia el umbral de percolación.

Kim et al. [9] mencionan que para compuestos de partículas esféricas existen dos tipos de distribuciones de partículas conductoras en una matriz aislante: distribución aleatoria y distribución segregada. En la distribución

eléctrica las partículas conductoras y los granos aislantes son similares en forma y tamaño y cada una puede ocupar cualquier sitio como se representa en la figura 1 (a). En contraste, en la distribución segregada los granos aislantes tienen un tamaño mucho mayor que las partículas conductoras lo cual ocasiona que estas tiendan a segregarse en las fronteras de los granos aislantes, como puede observarse en las figuras 1 (b), (c) y 1 (d). Kim et al [9] realizaron estudios sobre distribuciones segregadas, motivados por el hecho de que en este tipo de distribución, la fracción de llenado necesaria para que ocurra la percolación es mucho menor que con la distribución aleatoria. Así mismo, estos autores realizaron estudios teóricos y experimentales en relación a redes segregadas de partículas semiconductoras, SiC, depositadas en una matriz de granos aislantes, Si_3N_4 . Observaron experimentalmente que las partículas de SiC se depositaban uniformemente a la larga de las fronteras de los granos de Si_3N_4 . Ellos propusieron un modelo teórico en donde se analiza a qué fracción de llenado de las partículas surge una red percolada como función de la razón de los diámetros (partícula/grano). La función de partículas a la cual ocurre la percolación en un modelo bidimensional y la resistividad eléctrica fue estimada usando la teoría de percolación y una teoría general de medios efectivos. Kim et al. encontraron que los valores de la percolación umbral y de la resistividad eléctrica concuerdan con los valores experimentales obtenidos. Sin embargo, observamos limitaciones de su modelo (sistema bidimensional, distribución segregada, etc.) y de su metodología, justicando el desarrollo de nuevos y más realistas enfoques a este tipo de problemas.

Motivados por estos antecedentes, en nuestro estudio de simulación de Monte Carlo (MC) para mezclas binarias de esferas duras, se pudo observar de qué manera se ve afectado el umbral de percolación al incrementar la concentración de partículas depositadas dentro de una matriz de huecos. Los modelos que han sido usados como analogías a estas mezclas en mezclas concentradas tienen como objetivo simular las matrices sólidas que fueron mencionadas anteriormente. Los parámetros usados en este estudio fueron la densidad de ambas especies, la densidad eléctrica de la especie percolante, el tamaño de ambas partículas y la dimensión de la celda de simulación.

Para efectos de la descripción de fenómenos de percolación, se debe definir un criterio que permita decidir si dos partículas están conectadas o no. Este criterio no necesariamente se refiere al contacto directo entre esferas duras, sino que depende del fenómeno de transporte que es el responsable de la conectividad de los electrones. El modelo utilizado para describir este aspecto fue el de esferas extendidas [10 - 12]. Este modelo consistió en modelar

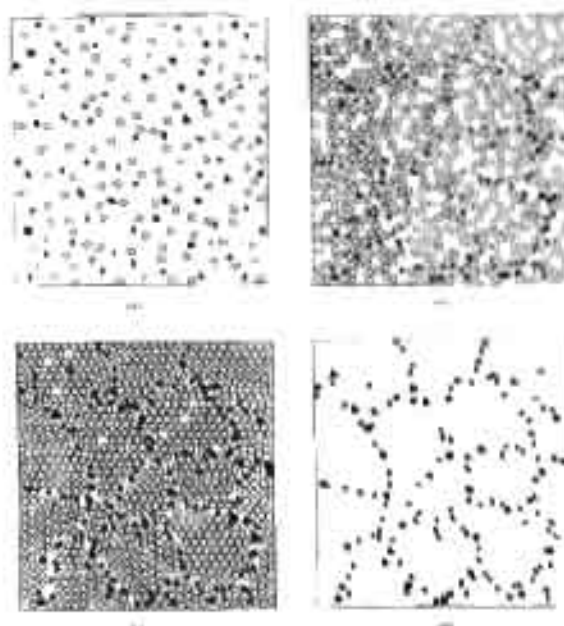


Figura 1.1. Muestras de sistemas compuestos por un gran número de partículas. El panel superior izquierdo muestra un sistema con distribución aleatoria de las partículas. El panel superior derecho representa distribuciones segregadas.

a cada partícula con una cierta capa efectiva de ancho δ , la cual nos ayuda a definir si un par de partículas se encuentran "conectadas" o no. Si las capas extendidas de dos partículas se traslapan se considera que las partículas se encuentran directamente "conectadas"; en el caso contrario se dice que las partículas no están directamente conectadas. Así, aún sin haber algún contacto directo entre esferas duras, dos partículas pueden conectarse indirectamente, en un mismo cúmulo, a través de una trayectoria de partículas conectadas directamente, de acuerdo al criterio anterior.

La presente tesis está organizada como sigue. En el capítulo 2, hacemos un resumen de los conceptos teóricos generales y de los fundamentos del método de simulación de Monte Carlo, que emplearemos a lo largo del trabajo. El capítulo 3 se dedica a la presentación detallada de la metodología de simulación y del significado físico del modelo que utilizamos. En ese mismo capítulo se definen y explican las propiedades que medimos en los experimentos de simulación y los parámetros del sistema que variaremos para ver sus efectos en tales propiedades. El efecto de la variación de uno de tales parámetros, el grosor, δ , de la capa de conectividad, es descrito en ese mismo capítulo. El resto de los resultados de nuestros estudios de simulación describen la dependencia de las propiedades de percolación del sistema con respecto de los parámetros de la especie que representa las impurezas (tamaño, concentración, etc.) Estos resultados constituyen las principales contribuciones originadas de esta tesis, y están contenidas en el capítulo 4. La tesis concluye con un resumen en el capítulo 5.

Capítulo 2

Conceptos Generales

En este capítulo se resumen de manera esquemática algunos conceptos que serán necesarios en el desarrollo de este trabajo de tesis y a los cuales se hará referencia en el cuerpo de la misma. El material que aquí mencionamos puede ser consultado más ampliamente en las referencias indicadas.

2.1 Funciones de distribución.

En el ensamble canónico la densidad de probabilidad más fundamental para un sistema de N partículas se define como

$$P^{(N)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N(\mathbf{R})} dr_{n+1} dr_{n+2} \dots dr_N}{Z_N} \quad (2.1)$$

en donde $U_N(\mathbf{R})$ es el potencial total de interacción entre las N partículas con posiciones $r_1, r_2, \dots, r_N \equiv \mathbf{R}$ en un volumen V_0 que constituyen nuestro sistema, y Z_N es la correspondiente constante de normalización, conocida también como integral configuracional [13 - 14]. Esta función indica la probabilidad de encontrar la partícula uno dentro de un elemento de volumen dr_1 en r_1 , la partícula 2 dentro de un volumen dr_2 en r_2 , etc. La densidad de probabilidad de que cualquiera de las n , $n < N$, partículas ocupen esos elementos de volumen, está dado por

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau_1) = \frac{N^2}{(N - 1)^2} \int \frac{(\psi^*)^2 \delta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau_1)}{Z_N} \quad (2.2)$$

Estos nos permiten definir la función de distribución n-body $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \tau_1, \dots, \tau_n)$ que para un sistema homogéneo es de la siguiente forma:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^n g^n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.3)$$

En sistemas isotrópicos (suponemos isotropía) por partes la función de distribución n-body $G_N(\mathbf{R})$ puede ser escrita como:

$$G_N(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u_{ij}(r_{ij} = r_{ij}^0) \quad (2.4)$$

Usando esta expresión en las eqs. 1-3 con $n=2$ obtenemos la función de distribución radial $g(r)$. Esta nos indica cómo están distribuidas las partículas alrededor de una partícula escogida (i, j) en origen. A partir de la función de distribución radial del fluido podemos conocer la estructura y las propiedades termodinámicas de éste [14].

Para representar la función de distribución radial es necesario conocer el potencial de interacción entre las partículas. En el desarrollo de este capítulo se han considerado los sistemas tridimensionales con las limitaciones de estas dadas. Como ejemplo en la fig. 2.1 se muestra la función de distribución radial del potencial de esfero rígido para diferentes densidades obtenida con la aproximación de Percus-Yevick [15] (ver punto más adelante).

La función de distribución radial de un fluido (potencial de interacción con $r_{ij} = r_{ij}^0$) cuando el potencial de interacción es diferente del $\delta(r_{ij} - r_{ij}^0)$ ideal las interacciones ocasionan un cambio en la densidad de partículas en los vecinos alrededor de la partícula central. La función que indica la densidad del comportamiento ideal es conocida como función de correlación total $h(r)$ de la siguiente forma:

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1 \quad (2.5)$$

Podemos definir también a la función hipocorrelación $h(r)$ por partes de la ecuación integral de Ornstein-Zernike [16] que para un sistema isotrópico e homogéneo [13-14] se escribe como:

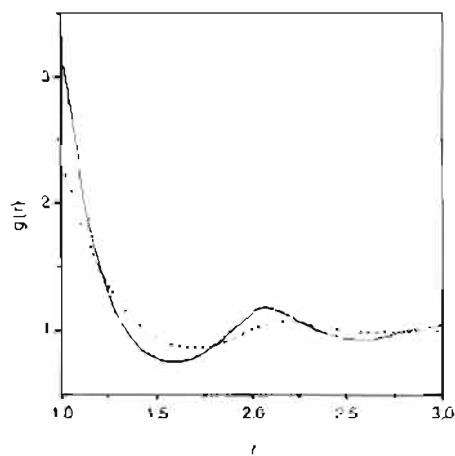


Figura 2.1: Función de distribución radial, $g(r)$, obtenida utilizando la ecuación de OZ con la cerradura de PY para un sistema de esferas duras a tres valores de la fracción de volumen $\eta = \frac{\rho\sigma^3}{6}$. La línea continua corresponde a una fracción de llenado $\eta = 0.4$, la línea a trazos a $\eta = 0.3$, y la línea punteada a $\eta = 0.11$.

$$\gamma(r_{12}) = \langle n_{12} \rangle - \rho^2 \int \gamma(r_{13}) \gamma(r_{32}) d^3r_3 \quad (2.9)$$

Esta ecuación expresa la correlación total entre las partículas como una suma de la correlación directa más las correlaciones indirectas. La función $\gamma(r)$ es la correlación directa entre las partículas 1 y 2. El segundo término representa las correlaciones indirectas entre estas partículas debido a que las demás actúan como mediadores entre ellas; ρ es la densidad del sistema, $\rho = \frac{N}{V}$. La solución de esta ecuación puede ser encontrada de manera más aproximada usando ciertas construcciones, de las cuales se hablará en los capítulos sucesivos.

Una vez conocida la función de distribución con un solo parámetro $n(r_1, r_2)$ el factor de estructura estática $S(k)$ definido como

$$S(k) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3r \quad (2.10)$$

El factor de estructura es medible mediante experimentos de dispersión de luz, neutrones, rayos x , etc. Lo que se mide en estos experimentos es la intensidad de la luz dispersada. Se hace medir un haz incidente con un vector de onda k_i . Después de medir, el haz saliente con un vector de onda k_f en la dirección del detector. La amplitud del haz que es dispersado es

$$F_s(k) = b(k) \sum_j e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)} \gamma(r_j) \quad (2.11)$$

donde k es la magnitud de $k_f - k_i$, $\gamma(r) = g(r) - 1$.

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.12)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz en el vacío, θ es el ángulo de refracción, θ es el ángulo de dispersión y $b(k)$ es la amplitud de la luz que de la luz dispersada por una partícula experimenta de masa m . Por esta parte en el experimento lo que se mide

$$q(k, 0) = \frac{[F_s(k, 0)]^2}{V_s^2} \quad (2.13)$$

De aquí tenemos que la intensidad promedio dispersada está dada por

$$I(k) = \langle |E_s(k, 0)|^2 \rangle = Nb^2(k)S(k) \quad (2.11)$$

donde $Nb^2(k)$ es la dispersión de N partículas independientes y $S(k)$, que representa el efecto de las correlaciones, está dada por

$$S(k) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{ik(r_i - r_j)} \rangle \quad (2.12)$$

Esta es otra definición del factor de estructura estático, el cual mide la correlación entre las partículas en el espacio de Fourier [11 - 15]. El valor del factor de estructura de un gas ideal es uno. Cuando existen correlaciones entre las partículas del sistema, surge una desviación del valor ideal de $S(k)$. Esta desviación es también una medida de la correlación entre partículas en el espacio de Fourier.

Una propiedad importante del factor de estructura es su relación con la compresibilidad isotérmica, dada por

$$S(0) = \rho k_B T \chi_T \quad (2.13)$$

La divergencia de esta propiedad, $S(0) \rightarrow \infty$, indica que las correlaciones decaen de manera muy lenta con la separación, lo cual implica que el sistema es infinitamente compresible, como ocurre en la vecindad de la curva espinodal.

La ecuación de OZ, ec. (6), es solamente una definición de la función de correlación directa. Con otra relación independiente entre $c(r)$ y $h(r)$, dicha ecuación se transforma en una ecuación cerrada para cualquiera de estas funciones. A tal relación independiente entre $c(r)$ y $h(r)$ se le conoce como relación de cerradura. En la literatura existe una variedad de tales relaciones de cerradura, como son la Mean Spherical Approximation (MSA), Hypernetted-chain (HNC), Percus-Yevick, etc. Esta última es la cerradura utilizada en el desarrollo de este trabajo de tesis.

La derivación de esta cerradura puede ser hecha heurísticamente apelando a la interpretación física de la función de correlación directa, en lugar de

usar una expansión diagonalizante o alguna derivada en términos de funciones [14, 16].

Como mencionamos antes, la función de correlación directa $c(r)$, mide el grado de interacción entre dos partículas separadas por una distancia r sin importar las demás partículas que se encuentran internamente con ellas. Entonces, se puede escribir la función de correlación directa como la correlación total entre las N partículas del sistema menos la correlación total de $N-2$ partículas,

$$c(r) = h_N(r) - h_{N-2}(r). \quad (2.14)$$

De la definición de la función de correlación total $h(r) = 2 \cdot g(r) - 1$ obtenemos que

$$c(r) = g_N(r) - g_{N-2}(r), \quad (2.15)$$

en donde $g_N(r)$ es la función de distribución radial, dada por $g_N(r) = e^{-\beta w(r)}$, donde $w(r)$ es el potencial de la fuerza medida entre dos partículas mantenidas a una distancia fija r cuando las restantes $N-2$ partículas son promediadas sobre todas las configuraciones. Aproximando a la función de distribución radial indirecta como $g_{N-2}(r) \approx e^{-\beta w(r)}$ obtenemos que $c(r)$ puede ser aproximada por

$$c(r) \approx g_N(r) - e^{-\beta w(r)} g_N(r) \quad (2.16)$$

la cual es la ecuación conocida como de Percus-Yevick. Podemos dar una forma alternativa a esta ecuación introduciendo la función conocida como función de correlación indirecta, $y(r)$,

$$y(r) = e^{-\beta w(r)} g_N(r). \quad (2.17)$$

Haciendo las sustituciones correspondientes, se puede ver que la ecuación de Percus-Yevick puede escribirse como

$$c(r) \approx e^{-\beta w(r)} [y(r) - g(r)] \quad (2.18)$$

o equivalentemente como

$$c(r) = f(r)g(r), \quad (2.19)$$

donde $f(r)$ es la función de Mayer definida como $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$.

Sustituyendo la ec. 19 en la ecuación de O-Z tenemos una ecuación cerrada conocida como la ecuación de Percus-Yevick [(13)]

$$g(r) = 1 + \rho \int f(r)g(r)h(r)dr$$

Para un potencial $u(r)$ dado, es decir, para una $f(r)$ conocida, esta es una ecuación cerrada para $g(r)=y(r)$, $e^{\beta u(r)}=h(r)$. Los resultados ilustrados en la fig. 2.1 corresponden a la solución numérica de esta ecuación para el caso en que $u(r)=\infty$, para $r < \sigma$ y 0 para $r > \sigma$, es decir, para el potencial de esfera dura.

2.2 Método de Simulación de Monte Carlo.

Antes del surgimiento de los métodos de simulación la forma de predecir el comportamiento de líquidos, sólidos y gases, o de podían hacerse mediante aproximaciones teóricas, como las descritas arriba. Las únicas soluciones exactas que se podían obtener eran de sistemas altamente diluidos. Estas teorías aproximadas necesitaban ser provistas de suficiente información sobre las interacciones entre partículas para así poder hacer una estimación de las propiedades de interés. Sin embargo, el conocimiento de la interacción de las partículas en sistemas reales era muy limitado, lo cual aumentaba el grado de imprecisión de los resultados cuando se comparaban resultados teóricos y experimentales. Con el surgimiento de los métodos de simulación surgió otra forma de realizar investigación, la cual aventaja a la teoría en el sentido de que arroja resultados exactos para los modelos estudiados. La creación de esta nueva forma de hacer investigación ha adquirido una doble función: comprobar que las interacciones entre partículas propuestas por ciertos modelos sirven para interpretar la naturaleza y por otro lado, corroborar los resultados teóricos.

En esta sección describiremos los principios básicos del método de simulación conocido como Monte Carlo. Aquí nos enfocaremos a sistemas en donde se mantiene constante el número de partículas (N), el volumen (V)

Y la temperatura kT es de k_B en las condiciones que define el ensemble canónico [8]. Este método sirve para conocer propiedades estadísticas como son las de interés en este trabajo.

Como recomendación, en el inicio de este capítulo se hablo sobre los problemas en el ensemble, cuyos parámetros estaban dados por una integral Z . Como se puede ver de la eq. 2.1, las integrales a efectos de β son un número inmenso. Por lo tanto, poder evaluarlas, aun por el método de Monte Carlo requiere aproximadamente la evaluación de 10 dimensiones por cada uno de los N grados de libertad, por lo que tendríamos que evaluar 10^{23} funciones en total. El tiempo de cómputo necesario para hacer esto es una verdadera grandiosa. Utilizando la simulación, la integral es reemplazada por una suma cuando se está muestreando N_s de configuraciones al azar del sistema. Por ejemplo, para calcular el promedio de una función observable F con β como una función de probabilidades de la ecuación 2.1, lo que evaluamos es la siguiente

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_{m=1}^{N_s} F_m(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{-\beta U_m}}{\sum_{m=1}^{N_s} e^{-\beta U_m}} \quad (2.20)$$

donde la suma corre desde $m=1$ hasta N_s .

Para que el muestreo del sistema sea eficiente, al usar la reprobación de MC, es necesario asignarle un factor de peso al muestreo. Esto significa que las configuraciones deben de ser muestreadas de tal forma que la región que da una mayor contribución a la integral, sea la región que es muestreada más frecuentemente. Cuando el promedio sobre el ensemble es calculado, el peso negativo de un muestreo es eliminado al asignarle un factor de peso a cada configuración.

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_m F(\mathbf{m}) w_m e^{-\beta U(\mathbf{m})}}{\sum_m w_m e^{-\beta U(\mathbf{m})}} \quad (2.21)$$

en donde $W(\mathbf{m}) = w$ es el factor de peso, el cual podemos tomar como el factor de Boltzmann debido a que los sistemas estadísticos son sistemas físicos y en función de sus parámetros la de Maxwell-Boltzmann por lo que

$$W(\mathbf{m}) = e^{-\beta U(\mathbf{m})} \quad (2.22)$$

es igual a la probabilidad de escoger una configuración \mathbf{m} [11].

Este libro, con nuestro propósito, solo considera un problema. La cantidad que nos interesa, además de las configuraciones, es el tiempo que el sistema se encuentra en estado i .

$$\langle T \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i(m) \quad (2.24)$$

El problema es ahora un experimento para investigar el espacio de configuraciones de un sistema a una distribución de probabilidad estacionaria. Se puede intentar de formular en términos de procesos estocásticos.

Supongamos que tenemos una sucesión de variables aleatorias, las cuales dependen de la configuración del sistema, y que un punto a por cada estado i del sistema a un tiempo dado. Se le probabilidad de experimentar el estado j en un estado i al "tiempo" t , y en este estado está determinado solamente por el estado anterior i al "tiempo" $t-1$ entonces se dice que tenemos una cadena de Markov [14-18]. El tiempo que surge naturalmente en esta conexión necesariamente con alguna escala temporal real. Las cadenas de Markov cumplen dos condiciones esenciales:

- 1- El resultado de cada evento pertenece a un conjunto finito de resultados en el espacio fase.
- 2- Cada resultado de un evento depende solamente del resultado del evento anterior.

Abuse de la probabilidad $q_i(t)$ de que el sistema esté en algún estado i a un tiempo t es tal que

$$\sum_{i=1}^n q_i(t) = 1 \quad (2.25)$$

indicando que la probabilidad de que el sistema se encuentre en el i -ésimo estado está normalizado. La ecuación 2.25 tiene de interpretación más sencilla que el sistema tiene que estar en algún estado en cualquier tiempo t . El carácter Markoviano de un proceso aleatorio puede ser expreso matemáticamente

$$q_i(t) = \sum_{j=1}^n P_{ij}(t) q_j(0) \quad (2.26)$$

El símbolo $P_{ij}(t)$ es la probabilidad de transición de un estado j a un estado i a un tiempo t si se cumple que

$$q_n(t) = P^n q(t) \quad (2.26)$$

Los elementos de la matriz P^n son los productos de los probabilidades de transición de orden n .

La matriz P cumple con que

$$0 \leq P_{mn} \leq 1 \quad \sum_n P_{mn} = 1$$

Una matriz que cumpla con lo anterior se dice que es estocástica. Si el límite

$$H_n \triangleq \lim_{n \rightarrow \infty} P^n_{mn} \quad (2.27)$$

existe y es igual para toda m , se dice que la cadena de Markov es ergódica. Esto se traduce en decir que, por lo general, cualquier estado puede ser alcanzado por algún otro estado. La cadena de estados se comporta, que independientemente de su estado inicial, la cual presenta reversibilidad, es decir,

$$H_n P^n_{mn} = H_n P^n_{nm} \quad (2.28)$$

Para nuestro caso, H_n está dada por

$$H_n = \frac{e^{-\beta U(\text{cm})}}{\sum_m e^{-\beta U(\text{cm})}} \quad (2.29)$$

Como se dijo anteriormente en el método de MC se realizan desplazamientos y orientaciones aleatorias de las partículas k , cual resulta que el sistema evoluciona de un estado n a un estado adyacente m . En este momento las configuraciones en las que evoluciona el sistema son completamente aleatorias, debido a que solo se permite un ligero desplazamiento de las partículas del sistema para generar otra configuración. Para establecer una relación entre este matriz de probabilidades con una matriz de probabilidad condicional \mathbf{K} . La matriz \mathbf{K} es estocástica, simétrica, y tiene como propiedad que sus elementos K_{nm} son cero para todos los estados no adyacentes. Entonces P tiene todas las propiedades que se requieren si

$$\begin{aligned} P_{nm} &= K_{nm} \text{ si } H_n \neq H_m \text{ o } H_n \neq H_m \\ &= K_{nm} \frac{H_n}{H_m} = H_n \delta_{nm} \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$P_{mm} = 1 - \sum_{n \neq m} P_{mn}$$

Esta matriz le garantiza los propósitos 1 y 2. Al respecto, véase también [14, 28].

La implementación de este algoritmo se hace en contar un número N de partículas en el estado de equilibrio, de posición en una celda. Unos minutos del tipo de interacción entre éstas, entonces, se asigna una posición aleatoria a un vez que se han acomodado todas las partículas se asigna desplazamientos aleatorios a partículas vecinas al azar. No todas las configuraciones que se van considerando serán aceptadas. En cada nueva configuración se compara la energía potencial de la nueva configuración con la de la configuración anterior, $\Delta u = u_c(r^A) - u_c(r^B)$. De acuerdo a Metropolis [14, 25] si Δu es negativo entonces la configuración será aceptada de inmediato. Si Δu es positivo la configuración se acepta con una probabilidad de $e^{-\Delta u/kT}$, es decir, se genera un número aleatorio $0 < r < 1$, se este número es menor que $e^{-\Delta u/kT}$ la configuración será aceptada de lo contrario automáticamente será desechada y se volverá a generar una configuración anterior. Con estas generaciones configuraciones aleatorias que muestran cómo fluctúa nuestro espacio de configuraciones.

En una simulación el número de partículas que podemos usar para representar un sistema no pasan de ser de algunos cientos o miles debido a limitaciones computacionales. Puesto que en sistemas reales el número de partículas que interactúan es mucho más grande que los pocos que podemos manejar y que las superficies de las celdas de simulación pueden ser muy gruesas, suficientes en el comportamiento del sistema, es necesario implementar condiciones de frontera periódicas. Las condiciones de frontera periódicas consisten en rodear la celda de simulación con sus imágenes virtuales de réplicas de sí misma. En el curso de la simulación, cuando una molécula se mueve en la celda real se mueve de la misma forma y si alguna de las partículas de la celda real se sale una de sus límites se reemplaza por la otra réplica, conservando el número de partículas constante, lo que se muestra en la figura 2.2.

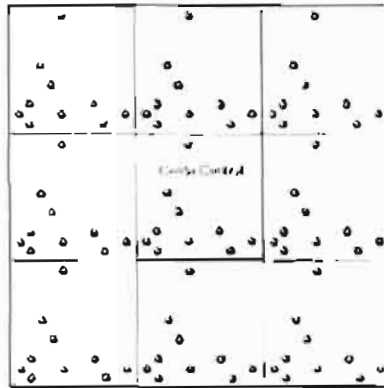


Figura 2.2 Representación de las condiciones periódicas en dos dimensiones alrededor de la celda central de simulación.

Capítulo 3

Simulación de Propiedades de Percolación

A continuación se describe el algoritmo de simulación de Monte Carlo y el modelo de esfera extendida utilizado para estudiar el fenómeno de percolación de las partículas esféricas que forman nuestro fluido percolante. Estos son los elementos esenciales que nos permitirán estudiar las propiedades físicas de interés en esta tesis (tamaño promedio de los cúmulos, número de cúmulos, cantidad de monómeros, etc.). Además, se discutirá el origen físico del concepto de esfera extendida, y se hará un breve estudio sobre la influencia del grosor de la capa extendida en nuestros resultados.

3.1 Algoritmo de Simulación

En esta sección hacemos una breve presentación del método de MC, usando el algoritmo de Metrópolis [18, 25], que aplicaremos a una mezcla binaria de esferas duras, para describir fenómenos de percolación. Se tienen diferentes enfoques para estudiar éstos fenómenos, dentro de los cuales se encuentra el modelo de redes y el modelo continuo. Las principales diferencias entre éstas dos representaciones radican en el hecho de que para el sistema de redes la conectividad entre las partículas está dada por la distancia entre primeros vecinos y que las partículas sólo pueden tomar posiciones dadas por la red. En cambio, en sistemas continuos tenemos la ventaja de que las partículas pueden tomar cualquier posición, permitiendo una variedad más amplia de morfologías a los cúmulos. El trabajo reportado en esta tesis se inscribe dentro de este último enfoque.

21CAPÍTULO 3. SIMULACIÓN DE PROPIEDADES DE PERCOLACIÓN

El concepto básico en la descripción de los fenómenos de percolación es el concepto de "cúmulo de partículas". A su vez, la esencia de la descripción de "cúmulo de partículas" es la definición de un criterio que nos permita decidir si un par arbitrario de partículas están o no conectadas directamente. En el caso de esferas duras, de diámetro σ , podríamos definir que dos esferas están conectadas directamente, si en efecto se tocan, es decir, si su separación es $r = \sigma$. Por consideraciones físicas que veremos en la siguiente sección, sin embargo, ésta no es la única definición posible, y se hace necesario hacer más flexible la definición de dicho criterio. Matemáticamente, sin embargo, diremos que si dos esferas duras están directamente conectadas si la separación entre los centros está en el rango $\sigma \leq r \leq \sigma + \delta = \sigma_{ext}$. A este criterio de conectividad directa nos referiremos como el modelo de esfera extendida, en donde δ es entonces el grosor de la capa de conectividad.

Por definición, cada partícula dentro de un cúmulo de partículas está conectada, directa o indirectamente, a otras partículas dentro de un mismo cúmulo. La determinación de cuándo un par de partículas se encuentra directamente conectadas se obtiene muestreando el sistema y encontrando todos los pares de partículas en el sistema en los cuales existen traslapes en sus capas de "conectividad". Sin embargo, para percolación o para estudios sobre polidispersidad de cúmulos, se debe de tener en cuenta que las partículas pueden estar unidas directa o indirectamente. Para esto en MC se hace uso de la matriz de conectividad C [10]. Los elementos de esta matriz indican la conectividad de las partículas de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} C_{ij} &= 1 \text{ si las partículas } i \text{ y } j \text{ están directamente o indirectamente conectadas, y si } i = j \\ C_{ij} &= 0 \text{ si las partículas } i \text{ y } j \text{ están desconectadas} \end{aligned}$$

El método consiste en dividir la matriz de conectividad en una parte directa, C^D , y otra indirecta, C^I .

$$C = C^D + C^I$$

La parte directa indica las uniones directas entre pares de partículas. La selección de las partículas que se encuentran unidas de manera directa proporciona los elementos de la matriz de conectividad directa. Posteriormente a que se construyó la matriz de conectividad directa, se empieza a realizar una serie de comparaciones entre las columnas de la matriz. Si cuando realizamos la comparación de alguna columna i con la columna j , y alguno o algunos de sus componentes coinciden, entonces a los elementos de

la columna i se les suman los elementos que se encuentran en correspondencia con la columna i y ambas columnas son sometidas por la operaci3n de suma de Fourier por la superposici3n en com3n de las dos columnas. Se repite este ciclo de iteraci3n en com3n sucesivas veces hasta que en todas las columnas se cumplen las condiciones dadas de base de este procedimiento. Con esta operaci3n se obtiene la matriz de conectividad total. Este m3todo nos ayuda a priorizar la formaci3n de c3mulos y en su caso. La formaci3n de c3mulos se obtiene a modo de lista de columnas grupales despu3s del proceso que se muestra a continuaci3n. El tama2o de los c3mulos se d3sta por la suma de c3mulos repetidos. El tama2o de c3mulos es el d3sta por la cantidad de configuraciones diferentes que existen en la matriz. Con el conocimiento de la matriz de conectividad total se puede conocer la funci3n de conectividad α para:

Para saber si alguna configuraci3n dentro de la conectividad α se d3sta en un estado periodico es necesario seleccionar aquellas c3mulos que tengan α c3mulos en $\frac{1}{\alpha}$ part3culas. Se seleccionan aquellos c3mulos de tama2o L (t3niamos como medida el di3metro α , $\alpha = L$), tanto grandes, defu3da que el c3mulos es el periodo que puede traer los c3mulos opuestos de la c3lula de base de cada c3mulos por L part3culas, es que el tama2o de la c3lula $= L$ veces el tama2o de un part3cula. Una vez seleccionados los c3mulos que cumplen con esa caracteristica se trata part3cula por part3cula de alguno de los c3mulos seleccionados e se determina si toca con los c3mulos opuestos de la c3lula. Se elige uno de los c3mulos opuestos α veces que α configuraciones α se encuentran en un estado periodico. Posteriormente se elige un α que α de configuraciones en los que se encuentran c3mulos α c3mulos. Por lo tanto, es el n3mero de configuraciones con c3mulos periodicos de α c3mulos por el n3mero total de configuraciones. En un ejemplo de selecci3n de c3mulos en estado periodico muestra por lo menos en el 50% de las configuraciones generales se encuentran c3mulos que tocan extremos opuestos de la c3lula α c3mulos.

En la figura 1.1 se observan dos ejemplos de periodos formados en una configuraci3n α que α c3mulos. En la figura se observan dos ejemplos de un part3cula c3mulos que sirven de ejemplo de el sistema de c3mulos de un part3cula c3mulos. Con estos ejemplos se ilustra el concepto de un part3cula que es el estudio de los efectos de la presencia de un part3cula α c3mulos las propiedades de producci3n del sistema de c3mulos a las c3mulos de un momento por referencias como part3cula periodicos α c3mulos.

El procedimiento explicado en el p3rrafo anterior se refiere a part3cula de un solo estado en presencia de un part3cula α c3mulos. Los ejemplos de un part3cula α c3mulos describen con los ejemplos, un α c3mulos en la presencia de un part3cula de la segunda especie. Los c3mulos se forman por un estado de un

disponible a la especie cuya percolación queremos estudiar.

Así, el estudio del sistema constituido por una mezcla binaria de esferas duras, consistió en colocar las partículas de ambas especies dentro de la celda de simulación y hacer el espacio de configuración para observar las características de este. En cada corrida de MC¹ se generó una secuencia de al menos dos millones de configuraciones, en cada uno de cuyos pasos se movían al menos la mitad de las partículas del sistema. Estas configuraciones sirvieron para obtener el promedio de las propiedades que son de interés en este estudio (tamaño del cúmulo, Z , fracción de monómeros, χ_0 , probabilidad de percolación, P , etc., cuya definición se dará a continuación). Las celdas cúbicas en donde se depositaron las partículas tenían como volumen $V_0 = 7^3$ o $V_0 = 8.5^3$. Los diámetros de las partículas depositadas fueron σ_1 y σ_2 , donde el primero representa el diámetro físico de las partículas percolantes y el segundo el de las impurezas. Al número de partículas que componen a la especie percolante lo representaremos como N_1 y al número de impurezas como N_2 .

Todo lo anterior explica la metodología general y algunos datos específicos utilizados para llevar a cabo nuestro experimento numérico. El objetivo concreto de dicho experimento es la determinación de una serie de propiedades y parámetros del sistema, los cuales constituyen la descripción macroscópica del mismo con respecto a sus propiedades de percolación. Algunas de las propiedades de interés que determinan a este trabajo son las siguientes.

La primera de ellas es el tamaño promedio de los cúmulos. Esta propiedad puede ser definida de diversas maneras. Aquí empleamos una definición convencional en la literatura referida como el tamaño promedio de los cúmulos a segundo momento [Z], el cual será denotado como Z_2 y cuya definición está dada por

$$Z = \frac{\sum_{\tau} \tau^2 n_{\tau}}{\sum_{\tau} \tau n_{\tau}} \quad (3.1)$$

en donde τ es el tamaño del cúmulo, es decir, el número de partículas que lo constituyen, y n_{τ} es el número de cúmulos de tamaño τ . Nótese que para cada configuración, una vez clasificados los diversos cúmulos que lo constituyen podemos dar los correspondientes valores de n_{τ} y por lo tanto de Z . Sin embargo, podemos también definir el promedio de estas cantidades en el espacio de todas las configuraciones genéricas, lo cual es el caso del promedio de n_{τ} y el correspondiente valor de Z . Las cantidades denotada

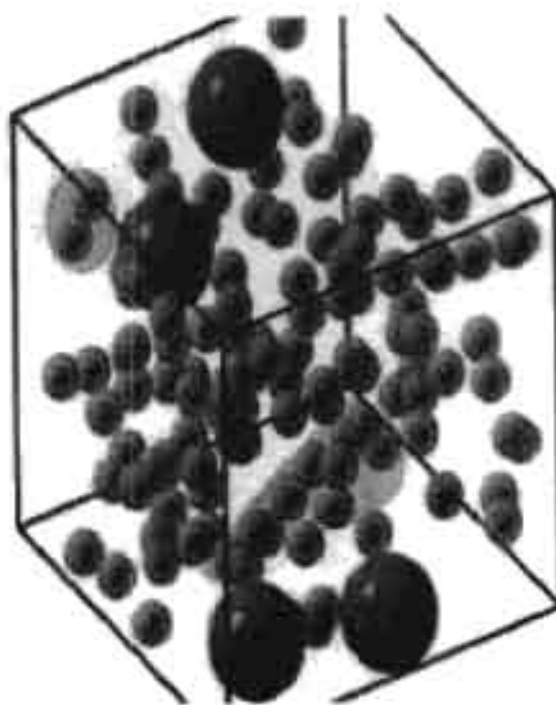


Figura 4.1: El espacio físico se discretiza en los puntos seleccionados en el modelo de función 2.1, uno de tamaño 0, es la cámara que consiste de una superficie lisa en el interior de una esfera. El espacio de mayor tamaño es 15 veces más grande que lo pequeño. Los tamaños de los cilindros son dados por el número de puntos que contribuyen en él.

por n_i en la muestra que se obtiene en virtud de un muestreo de n símbolos Z por lo tanto se presenta el siguiente promedio: $\bar{X}_n = \sum_{i=1}^m n_i x_i$.

Una propiedad que es de interés en este estudio es la función de densidad f_{X_n} obtenida como la cantidad de muestreos en el sistema. Se obtiene que los puntos que en algún momento de estos n muestreos $\{x_i\}_{i=1}^n$ pertenecen a los puntos.

La distribución de X_n como de las cantidades de este tipo que se obtiene en este caso se obtiene de contar con los símbolos de n muestreos con tamaño y equiprobabilidad de acuerdo a esta forma de estudio.

Una última propiedad del sistema que es posible analizar es la probabilidad de percolación P la cual se define como la probabilidad

de que el flujo de flujo de un sistema de las propiedades de muestreos, y de entender y explicar su evolución como función de la concentración de impurezas agrupamos los experimentos de simulación que realizamos de acuerdo al parámetro que habremos de variar. Primero que todo estudiaremos la influencia que ejerce el tamaño de la esfera de estudio n_i la cual se reportará en este mismo capítulo. Posteriormente haremos comparaciones entre la cantidad de partículas de cada especie y el diámetro de las impurezas para estudiar de qué manera se ve afectada la probabilidad de percolación al tener partículas de ese segundo tipo. Los procesos que estudiaremos y que serán reportados en el siguiente capítulo son:

Proceso de agregación de partículas percoladas a una fracción de flujo constante de las impurezas constantes, en donde dicha fracción μ es de estudio de diferentes casos

$$X = \frac{N_1 \sigma^2}{N_1 \sigma^2 + N_2 \sigma^2} \quad (1.1)$$

Mientras que constante la fracción de vaporización de un diámetro μ de flujo constante, mientras los parámetros libres son la cantidad de partículas de cada especie y el tamaño de éstas.

El tercer estudio consistirá en mantener el número total de partículas $N_1 + N_2$ constante y variar la fracción de vaporización de las impurezas al cambiar de especies algunas partículas (percoladas o impurezas).

El otro estudio de qué manera afectan las impurezas al flujo, para ello se estudiará desde la cantidad de partículas de flujo por cada especie n_i constante y se incrementará el número de impurezas.

El último estudio consistirá en mantener constante la fracción de flujo μ del flujo percolado μ , la cual de flujo μ es de

$$\beta_1 = \frac{N_1}{V_1 - \frac{4}{3} N_1 \sigma^3} \quad (1.1)$$

en donde el segundo término del denominador es el volumen ocupado por las impurezas. Los parámetros libres manipulables en este estudio serán el tamaño de la red, el número de las impurezas, y número de potenciales de cada especie.

3.2 Modelo de Esfera extendida

conceptos físicos y cantidad de los de sus efectos.

Uno de los conceptos esenciales en esta teoría es el de esfera extendida. Para ver un ejemplo de física, considere la siguiente situación experimental. Se tiene un diéctrico con una cantidad empacada por partículas en forma dispersa en un medio dieléctrico. A una baja concentración n_2 la probabilidad de encontrar en ellas una esfera empacada de esferas empacadas es despreciable. A una concentración en el rango de overlap del sistema la esfera formada por las partículas y el medio dieléctrico que las soporta. Arriba de una concentración umbral, la conductividad del medio compuesto (deja de ser cero) debido a que la probabilidad de que una partícula forme un cluster (o "clúster") de tamaño más o igual empieza a tener valores finitos es decir, la probabilidad de tener clústeres que pervivan aumenta con la concentración. Esta ocurre en clústeres conductores de partículas metálicas, de la naturaleza de los detalles de la conductividad eléctrica entre dos esferas separadas por una distancia r . Por supuesto, si $r < \sigma_1$, donde σ_1 es el diámetro físico σ_1 de esfera dieléctrica de las partículas con seguridad los clústeres no. Sin embargo, dependiendo de diversos factores (como por ejemplo, la naturaleza dieléctrica del medio conductor en que están dispersas, el voltaje aplicado a los electrodos con que mide la corriente eléctrica, etc.), puede ser que las esferas estén en contacto eléctrico (cercos eléctricos), sin que necesariamente haya contacto de esfera dieléctrica es decir, para separaciones r tales que $\sigma_1 < r < \sigma_2$. Esto quiere decir que respecto de los fenómenos de percolación eléctrica, el tamaño efectivo de cada partícula está descrito por $\sigma_{eff} = \sigma_1 + \Delta$, donde por σ_2 . Esto ilustra el concepto de esfera efectiva o extensión de la esfera, cuando solamente al describir la conducción eléctrica debido a la formación de clústeres de partículas que están separadas por una distancia r el radio $\sigma_{eff} < r < \sigma_2$, es decir, σ_1 sus esferas eléctricas se trasladan. Por lo tanto, el valor específico del grosor Δ de la capa de conductividad, depende de una

diferente de factores específicos del experimento en cuestión. En otros casos, en situaciones experimentales análogas, tales como condensar gotas de esferas metálicas microscópicas de electrolito en un solvente orgánico formando una macroemulsión, los factores que determinan el valor de δ serán de naturaleza bien diferente del primer ejemplo.

En ambos casos sin embargo podemos afirmar que los fenómenos de conductividad eléctrica son mecanismos que nos permiten observar los efectos ocasionados por la presencia de entidades microscópicas, pero que no perturban las propiedades estructurales de la dispersión. Estas propiedades están determinadas solo por el potencial de interacción entre dos partículas, el cual está definido por el diámetro físico σ_1 y no por el diámetro extendido $\sigma_{1,e}$. Esto supone que nos permito utilizar los técnicas usuales (como el método de Monte Carlo) para generar un conjunto representativo de configuraciones del sistema, proceso en el cual el potencial real determinado por σ_1 es el único relevante. Es en el proceso de extraer la información estadística sobre el promedio de propiedades de los clusters y su conectividad a partir del conjunto de configuraciones en el que podemos establecer promedios de propiedades de interés en términos de la esfera extendida, en el cual este concepto es de utilidad.

En el modelo simplificado de esfera extendida es posible obtener a priori algunos comportamientos límite esperados. Por ejemplo, si en un sistema dado, es dada una mezcla de esferas conductoras de ciertos tamaños y concentraciones, variamos el grosor δ de la esfera extendida, es de ser claro que $\delta \rightarrow \infty$ aumenta la probabilidad de formar clusters percolantes, aunque en que consecuencia, y que en el caso límite cuando $\delta \rightarrow \infty$ el sistema se comporte como una concentración infinitamente pequeña. Dado que el grosor δ de la capa de conductividad es el parámetro fundamental en nuestro estudio es interesante llevar esta expectativa intuitiva a un plano cuantitativo. Con esa intención, aquí presentamos los resultados de algunos factores de simulación para sistemas que solo difieren en el valor δ de la capa de conductividad.

Para estudiar esta dependencia se realizaron simulaciones con tres diferentes tamaños de la esfera extendida: $\sigma_{1,e} = 1.2\sigma_1, 1.25\sigma_1$ y $1.3\sigma_1$. En las simulaciones se generaron en un sistema que contaba con 100 partículas de tamaño $\sigma_1 = 1$ y 4 partículas que funcionan como impurezas de tamaño $\sigma_1 = 1.3\sigma_1$, depositadas en una celda cúbica, $L_x = L_y = L_z = (7\sigma_1)^3$.

Como se esperaba, se encontró que al incrementar el diámetro de la esfera extendida comienza a bajar el tamaño de los clusters, n_c , debido a que los enlaces entre partículas pueden formarse a mayores distancias. Otra consecuencia esperada, fue que al incrementarse el tamaño de los clusters la cantidad

de éstos disminuirá, debido a la unión de cúmulos que para un menor diámetro de la esfera extendida habrían estado separados. Suponiendo que los monómeros son cúmulos de tamaño uno, lo anteriormente mencionado también explica por qué disminuye la fracción de monómeros en el sistema. Una consecuencia directa del incremento en el tamaño de los cúmulos es el aumento en la probabilidad de encontrar configuraciones en estado percolado. Esto se puede observar en los resultados mostrados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Resultados de la simulación de cuatro partículas de tamaño $1.5\sigma_s$ que representan a las impurezas y 100 partículas percolantes, de tamaño σ_s , la fracción de empaquetamiento de las impurezas es de $X=0.119$ y el empaquetamiento total es de $\eta = 0.1732$. N_{CM} es el número de cúmulos

N_{CM}	τ	λ_0	P	$\rho\sigma_{tot}^3$	σ_{tot}
16.52	4.62	0.2367	13.2	0.5037	1.2
11.73	7.21	0.1505	31.6	0.5691	1.25
6.75	13.45	0.0919	47.9	0.6105	1.3

Lo arriba mencionado se comprueba al observar los resultados mostrados en la figura 3.2 donde se muestra que existe una disminución en la cantidad de cúmulos de menor tamaño y un incremento en la cantidad de los de mayor tamaño, al aumentar el diámetro de la esfera extendida. Por ejemplo, para el caso del diámetro 1.3 existen cúmulos de hasta 95 partículas y en caso de 1.2 el tamaño máximo de los cúmulos no alcanza 60. En la figura 3.3 también se observa que se empiezan a "separar" los cúmulos grandes y los pequeños cuando el diámetro de la esfera extendida es de 1.3, debido a que el sistema se encuentra cerca la densidad crítica, a la cual percola el sistema (para este diámetro de la esfera extendida).

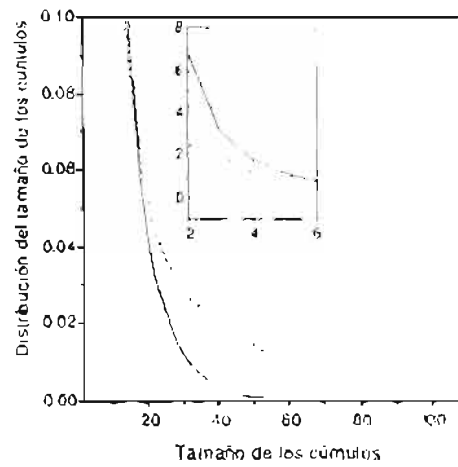


Figura 3.2: La distribución de tamaño de cúmulos. En la caja de simulación se mantuvo constante la densidad del solvente, $\rho_s = 0.2916$, al igual que la fracción de impurezas, $X=0.199$, de diámetro $\sigma_i = 1.5\sigma_s$. La línea continua representa al sistema con una $\sigma_{i,r} = 1.2\sigma_s$, la línea a trazos para $\sigma_{i,r} = 1.25\sigma_s$, y la línea punteada a $\sigma_{i,r} = 1.3\sigma_s$.

Capítulo 4

Efecto de las impurezas en la percolación de un Fluido

En el presente capítulo se hace un estudio del fenómeno de percolación para el modelo constituido por una red de la forma de (k, z) y (k, z) de este tipo de red se considerará los efectos de la presencia de impurezas en la percolación de la red expresada en términos de (k, z) y (k, z) . Para esto haremos un estudio de simulación de Monte Carlo a los modelos de red (k, z) y (k, z) explicados en el capítulo anterior. Los datos que se obtienen en la simulación necesarios para estudiar la formación de clusters así como la distribución de momentos, la distribución del tamaño de los clusters etc. etc. se presentarán a continuación.

Como es bien sabido, la presencia de impurezas en un sistema (k, z) o (k, z) afecta al fenómeno de percolación de las partículas del sistema en estudio y de sus posibles estados. Y lo de verdad muestra (figura 4.1) en este estudio consideraremos que los parámetros asociados al sistema (k, z) y (k, z) sean σ_1 de las partículas percolantes y el grado β de la capacidad de (k, z) y (k, z) la cual se fija en $\beta = 0.2\sigma_1$.

Así mismo, en general sólo consideraremos impurezas en el sistema (k, z) es igual al de las partículas percolantes $\sigma_1 = \sigma_2$ aunque también analizaremos de manera más limitada los valores $\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 2, 4, 5, 6, 7, 8$. De esta forma sólo se considerará por ahora las partículas asociadas al grado del sistema (k, z) y (k, z) en sus respectivos casos con las concentraciones de solución σ_1, σ_2 y σ_3 y en algunos de los casos se considerarán independientes de estas dos variables. Diferentes configuraciones nos permiten visualizar diferentes procesos. Por ejemplo podemos analizar el caso en el cual ignoramos la composición de la red es la (por ejemplo, (k, z) y (k, z)), o cuando la concentración σ_1

total (n_1 y n_2) o bien considerar el proceso complementario, es decir fijar la concentración total (n_1 y n_2) variando la composición.

En la sección 4.1 y 4.2 se estudian las propiedades de percolación en lo largo de estos procesos. La sección 4.3 hace énfasis tanto para el proceso que consiste en variar la concentración n_1 de impurezas manteniendo constante la densidad del fluido, mientras que en la sección 4.4 lo que se mantiene fijo es la concentración "efectiva" del fluido percolante, es decir, el número de estas partículas por unidad de volumen disponible $N(1-\eta_c)$.

4.1 Sistemas con fracción de empacamiento de las impurezas constante.

Después de observar la dependencia que presentan nuestros resultados con respecto al diámetro de la esfera extendida (capítulo 3), es interesante observar el efecto que tiene en un sistema de esferas duras el agregar un nuevo tipo de partículas, las cuales reducen el espacio libre a las primeras. Para hacer un primer análisis consideraremos sistemas en los cuales se mantiene constante la fracción de empacamiento de las impurezas X , definida en la ecuación 3.2, en términos del número de partículas percolantes, el número de impurezas y el tamaño de ambas especies. Hablaremos de constantes dos fracciones de impurezas $X=0.5$ y 0.119 y además, para la primera vez, bien consideraremos diferentes tamaños de impurezas (detalles en las tablas 4.1 - 4.3).

De manera intuitiva uno podría haber esperado que conforme el número de las impurezas aumentara, éstas afectarían al sistema induciendo la formación de cúmulos de mayor tamaño, debido a un intercalamiento entre partículas de diferentes especies. Sin embargo, nuestros resultados revelan que esta expectativa intuitiva no es la correcta, como puede verse en las tablas 4.1 - 4.3. Al realizar este análisis se encontró que el incremento de la densidad total del sistema aumenta la probabilidad de percolación P_c que existe una disminución del número de monómeros N y un incremento en el tamaño de los cúmulos (tablas 4.1 - 4.3). Por ejemplo, en la tabla 4.1 ($X=0.5$ y $\sigma_1 = \sigma_2 = 1$) al comparar las características de dos muestras, una con 80 y otra con 120 partículas de cada especie, se encuentra que el número de cúmulos y la fracción de monómeros es menor para la primera muestra y que el tamaño de los cúmulos y la probabilidad de percolación es mayor para la segunda muestra. El aumento en la probabilidad de percolación se debe al incremento de la densidad total del sistema, y por lo tanto, de la densidad

efectiva del fluido percolante. De acuerdo a lo mencionado en el capítulo anterior, es obvio que una mayor densidad de éste favorece el aumento en la probabilidad de percolación.

Tabla 4.1 Resultados de simulación con una fracción de empacamiento de las impurezas constante, $X=0.5$; para el caso en que las impurezas tienen el mismo diámetro que las partículas percolantes ($\sigma_c = \sigma_s$), N_c es el número de impurezas y ρ_{total} es la densidad total del sistema.

N_c	N_{CM}	τ	Z	χ_O	P	ρ_c	ρ_{total}
89	13.6	5.17	9.32	0.2101	15.8	0.2974	0.5146
90	13.4	5.36	10.03	0.2022	17.46	0.3021	0.5216
96	12.1	6.6	15.68	0.167	28	0.3257	0.557
100	11	7.8	21.47	0.145	35.3	0.3417	0.58
105	9.4	9.8	32.26	0.121	42.3	0.3620	0.609
108	8.3	11.6	40.53	0.107	47	0.3744	0.626
110	7.6	13.1	47	0.099	47.7	0.3827	0.6376
113	6.7	15.4	57.25	0.089	48.7	0.3953	0.655
116	5.8	18.6	67.84	0.076	49	0.408	0.672
120	4.7	23.7	81.56	0.065	50.02	0.4252	0.696

Tabla 4.2 Resultados de simulación para una fracción de empacamiento de las impurezas $X=0.5$, y cuyo tamaño es dos veces el de las partículas percolantes

$N_s(N_c)$	σ_c	X	N_{CM}	τ	Z	χ_O	P	ρ_c
90(10)	2.08	0.5	13.8	5.12	9.22	0.214	15.52	0.3021
96(12)	2	0.5	12.56	6.3	16.92	0.176	25.87	0.3257
100(12)	2.03	0.5	11.1	7.4	23.6	0.154	33.4	0.3417

Tabla 4.3 Resultados de simulación del sistema con una función de impurezas de tipo de las impurezas de $N=0.19$, tamaño de

partes igual a 1.5 veces la de la especie procedente a m a m el requerimiento total del sistema.

$N_i(N_{i1})$	$N_{i1}(\sigma)$	Z	λ_{e1}	P	ρ_{e1}	ρ_m	ρ_{e2}
100(4)	16.52	1.62	0.237	13.1	0.2977	0.2915	0.1732
125(5)	12.27	8.9	0.1386	14.1	0.371	0.3611	0.2167
149(6)	8.56	30.7	0.058	19	0.448	0.441	0.2584

Para entender este aumento en la probabilidad de percolación analizamos el valor de contacto de la función de distribución radial de la especie procedente (figura 4.3) la cual está definida en la aproximación de N_1 como:

$$g_{11}(\sigma_1) = \frac{1}{1 - \xi_1} + \frac{1}{2} \frac{\sigma_1 \xi_1}{(1 - \xi_1)^2} \quad (4.1)$$

$$\text{en donde } \xi_1 = \frac{1}{2} \sum_k \rho_k \sigma_k^2$$

Algo evidente es que el valor de contacto de la función de distribución radial del fluido $g_{11}(\sigma_1^*)$ aumenta cuando la densidad total del sistema se incrementa. En este análisis este valor de contacto puede ser utilizado como un indicador temprano en la probabilidad de percolación de modo a su relación con el potencial efectivo de interacción. Este es un nuevo valor de contacto significa un potencial "más atractivo" entre las partículas. Esto dilata los enlaces que las partículas forman una mayor tendencia a estar juntas al aumentar la densidad total del sistema. Se discute con esto que se establece formación de enlaces fuertes incluso más percolando modo de que se incrementa la cantidad de impurezas. Esto se muestra en la figura 4.4.

En la figura 4.4 se observa que el tamaño de las celdas para $N=0.19$ se incrementa o se aumenta la densidad del sistema más cuando con esto se aumenta el número de impurezas. Esto es, cuando se incrementa el número de impurezas el tamaño máximo de las celdas no solo puede ser partículas. En cualquier caso cuando se tienen 6 impurezas el tamaño de las celdas puede llegar a constituir 149 partículas. Además de esto, se puede ver que a un gran número de impurezas empieza a surgir una percolación de enlaces cuando se llegan al momento en que existe un λ_{e1} entre las celdas, primero a los

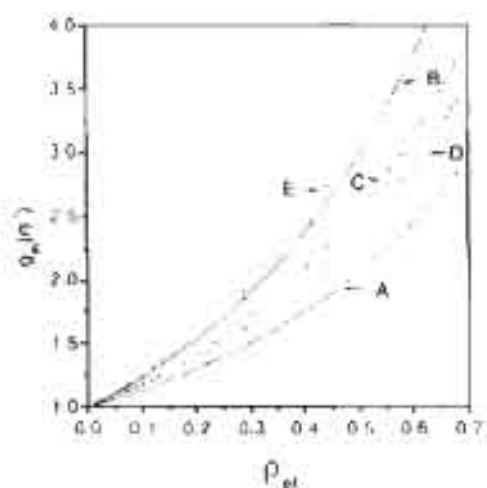


Figura 4.1. Valor de contacto de la función de distribución radial del bióculo-percolante obtenido analíticamente utilizando la cerradura de PY [24] para diferentes densidades efectivas. Las curvas A y B son para mismo tamaño de partículas y de impurezas; la curva A es para $X=0.001$ y la B a $X=0.1$. Las curvas C y D son para impurezas 5 veces más grandes que las partículas percolantes; la C es para $X=0.1$ y la D para $X=0.3$. La curva E es para impurezas de tamaño 0.5 y $X=0.1$.

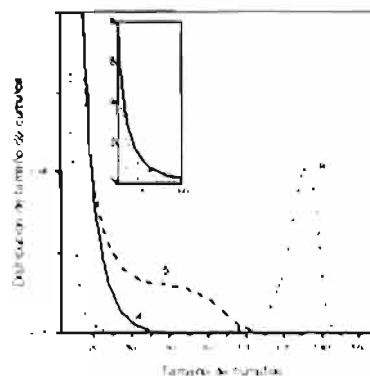


Figura 4.2. Distribución del tamaño de los cúmulos para diferentes concentraciones manteniendo constante la fracción de impurezas e incrementando la densidad del solvente. La línea sólida es para 1 impurezas, la línea a trazos para 5 impurezas y la línea punteada para 6 impurezas.

grandes. Esta separación de los cúmulos grandes y pequeños indica que el sistema está cerca de la densidad crítica a la cual percola el sistema. Esto último se puede ver en el porcentaje de percolación, P , que se encuentra en la tabla 4.3. Este tipo de distribución del tamaño de los cúmulos también ha sido observada por Carnahan et. al. en estudios de agregados de asfaltenos usando técnicas de difracción de rayos X. [24, 26]. Este pico es atribuido a una estabilidad especial para agregados de gran tamaño.

Además, se encontró que al incrementar el tamaño de las impurezas, manteniendo constante la fracción de llenado total del sistema, la probabilidad de percolación aumenta de manera más lenta que cuando las impurezas son del mismo tamaño que las partículas del fluido percolante (Tabla 4.1, 4.2). En la figura 4.3, se observa el valor de contacto de la función de distribución radial para dos muestras en las cuales se tiene el mismo empacamiento y se varió el tamaño de las impurezas, al incrementar el tamaño de las partículas el valor de contacto y la altura de la curva hacia el diámetro de esfera extendida es menor que cuando las impurezas son del mismo tamaño que las partículas percolantes. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, un indicio del aumento en la probabilidad de percolación es dado por el incremento en el valor de contacto, pero un análisis más comple-

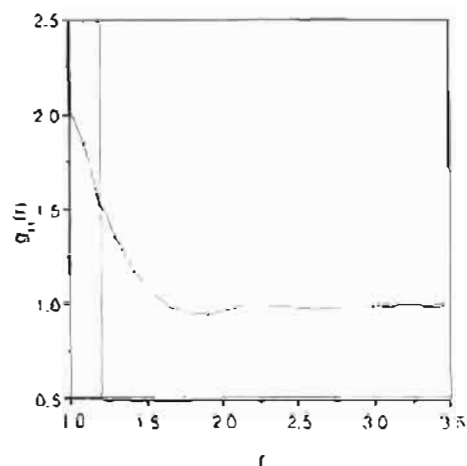


Figura 1.3: Función de distribución radial, $g_{ss}(r)$, obtenida con simulación de Monte Carlo para mismo empaquetamiento con 96 partículas de solvente; la línea sólida es para tamaño de partículas igual y la línea punteada para tamaño de impurezas 2 veces el tamaño del solvente.

Lo se puede hacer al comparar las funciones de distribución hasta la distancia a la cual las partículas pueden formar enlaces.

4.2 Número total de partículas (densidad) constante.

Una de las conclusiones de la sección anterior fue que un incremento en el valor de contacto de la función de distribución radial del fluido percolante, $g_{ss}(\sigma^+)$, es un indicio la formación de cúmulos de mayor tamaño. Con el fin de estimar la relación que existe entre el valor de contacto de la función de distribución radial y la cantidad de partículas de la especie percolante se realizaron una serie de experimentos computacionales en los cuales se mantuvo constante la densidad total del sistema, manteniendo constante el

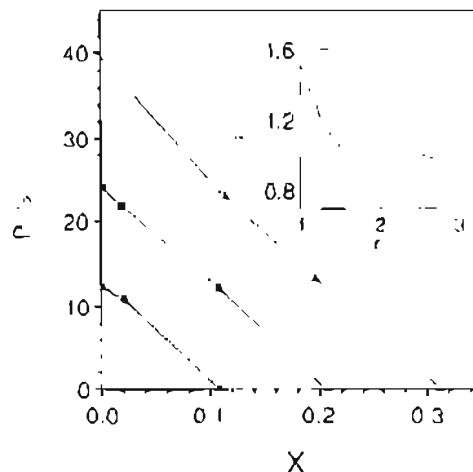


Figura 4.4: Probabilidad de percolación para sistemas en los que la densidad total se mantiene constante y se varía el número de celdas especie: $N_t=102$ (círculos), $N_t=112$ (rectángulos) y $N_t=122$ (triángulos).

volumen de la celda de simulación y variando la cantidad de partículas de cada especie. Para esto, primero se analizó la probabilidad de percolación de tres sistemas puros y se calcularon las propiedades que son de interés en este estudio, como son probabilidad de percolación, tamaño de cúmulos, etc. Posteriormente para cada muestra fue extraída una cantidad de partículas percolantes y se introdujo en la celda la misma cantidad de impurezas, para mantener la densidad total del sistema constante.

Como se esperaba, al disminuir la cantidad de partículas percolantes disminuyó la probabilidad de percolación, esto es, la densidad del fluido percolante se aleja de su valor crítico. En la figura 4.4-a) se observa este hecho.

En la figura 4.4-b) se observa como la función de distribución radial del fluido percolante, se mantiene igual al cambiar partículas percolantes por impurezas, debido a que la densidad total del sistema se mantiene constante. Esto indica que la disminución de la densidad de partículas del fluido percolante ocasiona que decrezca la probabilidad de percolación y no el que existan impurezas en el sistema ya que estas últimas favorecen la forma-

1.2. NUMERO TOTAL DE PARTICULAS (DENSIDAD) CONSTANTE (1)

ción de cúmulos más grandes. Esto se puede comprobar al observar las muestras con igual número de partículas percolantes y diferente cantidad de impurezas, como se ilustra en las tablas 4.4 y 4.5. En ellas se observa el comportamiento que sigue el sistema cuando las partículas percolantes se cambian por impurezas. Además, las impurezas tienden a mantener la misma distribución del fluido percolante y por lo tanto el mismo valor de contacto de éste, lo cual explica este incremento en la probabilidad de percolación. Algo curioso es que la disminución en la densidad del fluido percolante ocasiona que la fracción de monómeros aumente y que disminuya el tamaño de los cúmulos, debido a que existe una menor cantidad de "sitios" con los cuales formar enlaces. Contrario a la sección anterior, aquí se encontró que al disminuir el tamaño de los cúmulos también disminuye la cantidad de estos.

Tabla 4.4 Resultados de simulación manteniendo la densidad total constante ($\rho_{\text{total}} = 0.2971$) y variando la concentración de partículas de cada especie, con $\sigma_c = \sigma_a$.

$N_d(N_c)$	X	$N_{c(2)}$	τ	Z	λ_{c1}	ρ	ρ_c	$\rho_{c(2)}$
100(2)	0.0196	17	1.4	6.64	0.219	10.9	0.2924	0.2915
91(11)	0.108	16.54	3.92	5.03	0.287	5.92	0.2098	0.2954
82(20)	0.196	15.54	3.53	3.94	0.329	2.86	0.2465	0.299
71(31)	0.304	13.71	3.16	3.019	0.388	1	0.2174	0.297

Tabla 4.5 Resultados de simulación manteniendo la densidad total constante ($\rho_{\text{total}} = 0.3257$) y variando la concentración de partículas de cada especie, con $\sigma_c = \sigma_a$.

$N_d(N_c)$	X	$N_{c(2)}$	τ	Z	λ_{c1}	ρ	ρ_c	$\rho_{c(2)}$
110(2)	0.0175	16.28	5.39	11.3	0.292	22.08	0.3208	0.3199
100(12)	0.107	16.54	4.61	7.37	0.237	12.93	0.2962	0.2908
89(21)	0.205	16.11	3.95	5.1	0.285	5.9	0.2682	0.2588
79(31)	0.295	11.99	3.51	3.87	0.341	2.56	0.2119	0.297

Tabla 4.6 Resultados de simulación manteniendo la densidad total constante ($\rho_{tot} = 0.3557$) y variando la concentración de partículas de cada especie, con $\sigma_c = \sigma_s$.

$N_s(N_{c1})$	X	N_{CM}	τ	Z	χ_0	P	ρ_s	ρ_{solv}
122	0	13.88	7.44	22.2	0.15	39.3	0.3557	0.3557
108(14)	0.115	15.6	5.56	11.5	0.19	23.3	0.3217	0.3148
98(24)	0.197	16	4.7	7.6	0.23	13.3	0.2965	0.2857
84(38)	0.31	15.4	3.9	1.8	0.29	4.8	0.2599	0.2415

4.3 Densidad del fluido percolante constante.

De acuerdo a los resultados de la sección 4.1 es de esperarse que al introducir impurezas en el sistema la probabilidad de percolación crezca y que en algún momento esta probabilidad disminuya. La disminución en la probabilidad de percolación se espera que ocurra cuando la fracción de volumen de las impurezas llegue a superar la del fluido y que al suceder esto sea más difícil que el fluido percolante forme cúmulos que se encuentren en estado percolado. Motivados por la expectativa anterior, decidimos analizar la forma en que influye la presencia de impurezas en el sistema fijando la densidad del fluido percolante y variando la concentración de las impurezas. Para este estudio se analizaron muestras para 3 diferentes densidades de la especie percolante y se hicieron análisis de varias fracciones de impurezas para cada una de ellas.

Es obvio que si mantenemos constante la densidad del fluido percolante e incrementamos la fracción de empaquetamiento de las impurezas la densidad total del sistema aumenta. De acuerdo a lo mencionado en la sección anterior, un incremento en la densidad del sistema aumenta el valor de contacto de su función de distribución radial, lo cual podemos observar en la figura 4.5. En la sección 4.1 también se mencionó que un mayor valor de contacto de la función de distribución radial de la especie percolante significa un incremento en la probabilidad de percolación.

En las figuras 4.6 y 4.7 se observa el comportamiento de tres sistemas con diferente densidad, ρ_s , del fluido. Cuando estos sistemas no tienen impurezas, $X=0$, su probabilidad de percolación es menor que cuando se

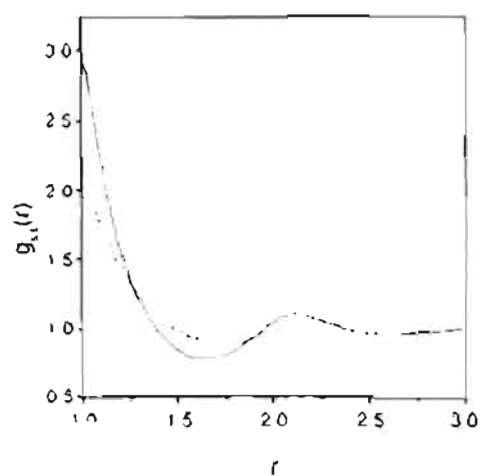


Figura 1.5. Función de distribución radial del fluido percolante, $g_{s,1}(r)$, obtenida mediante simulación de Monte Carlo, para dos sistemas con volumen $(7\sigma_p)^3$ en los cuales se mantiene constante el número de partículas del fluido $N_s=70$, y se varía la cantidad de impurezas. La línea continua es para 148 impurezas y la línea a trazos para 70 impurezas.

agregar impurezas al sistema. A mayor cantidad de impurezas la probabilidad de percolación aumenta. Este efecto es causado por el incremento en la densidad total del sistema y como se mencionó en la sección 4.3 el aumento en la densidad de las impurezas produce una mayor cantidad de configuraciones en las cuales se encuentran caminos percolados. Esto se debe a que las impurezas disminuyen el espacio disponible a las partículas de la especie percolante. En la curva correspondiente a $\rho_c = 0.2974$, se encuentra que para una fracción de empacamiento de las impurezas de $\lambda = 0.65$ disminuye la probabilidad de percolación, sin importar que el tamaño de los clusters crezca. Esto es ocasionado por el hecho de que las impurezas aumentan en cantidad a la especie percolante. También se observa que es posible tener una probabilidad de percolación porcida para diferentes cantidades del fluido percolante. [29] Esto es posible al variar la concentración de impurezas. Por ejemplo, en las figuras 4.6 y 4.7 se observa que si se desea tener una probabilidad de percolación de $P = 25\%$, una menor cantidad de partículas percolantes necesita una mayor cantidad de impurezas. A mayor cantidad se tienen libertad a una densidad de $\rho_{tot} = 0$. El efecto es que el tiempo de cómputo se incrementa.

En las tablas 4.2 y 4.3 se observan otras consecuencias del aumento de la fracción de empacamiento de las impurezas. Esto por la creación de los clusters y la función de momentos disminuye al aumentar la fracción de empacamiento de las impurezas. Además de que el tamaño de los clusters incrementa. Esto es, las partículas del fluido percolante tienen preferencia por estar más juntas, formando parte de algún cluster, o como de clusters que a mayor fracción de empacamiento de las impurezas se encuentran separados.

Tabla 4.7 Resultados de distribución mantenida constante la densidad del fluido ($\rho_c = 0.2332$) e incrementando la fracción de empacamiento de las impurezas (λ diámetro $\sigma_1 = \sigma_2$)

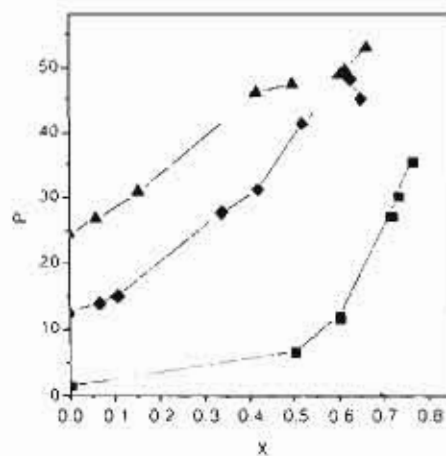


Figura 1.6. Variación de la probabilidad de percolación cuando se mantiene constante el número de solventes en el sistema e incrementando la fracción de impurezas; X: $\rho_s=0.3556$ (triángulos), $\rho_s=0.3257$ (rombos) y $\rho_s=0.2971$ (cuadrados)

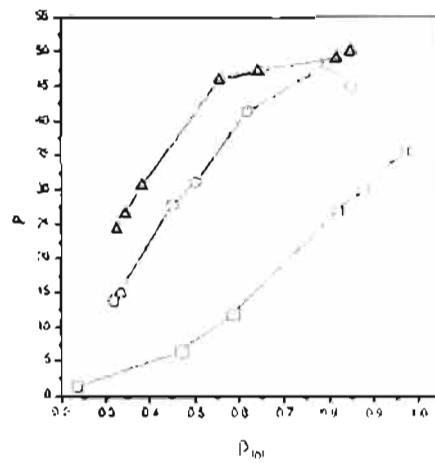


Figura 4.7. Variación de la probabilidad de percolación gradual con la densidad total del sistema, en donde se mantiene constante la densidad del fluido y se incrementa la fracción de impurezas. X. La indicación de la figura es igual a la figura 4.6

N_c	X	N_{CAM}	τ	Z	λ_O	P	ρ_r	ρ_{tot}
0	0	15.44	3.27	3.31	0.367	1.57	0.2332	0.2332
80	0.5	11.08	4.16	5.68	0.268	6.63	0.2656	0.4661
120	0.6	12.73	4.89	8.09	0.221	11.97	0.2855	0.583
200	0.71	9.52	7.18	16.61	0.145	27.2	0.3357	0.816

Tabla 1.8 Resultados de simulación manteniendo constante la densidad del fluido ($\rho_s = 0.2974$) e incrementando la fracción de empacamiento de las impurezas de diámetro $\sigma_c = \sigma_s$

N_c	X	N_{CAM}	τ	Z	λ_O	P	ρ_c	ρ_{tot}
7	0.061	16.7	4.68	7.67	0.233	13.97	0.30	0.3177
12	0.1052	16.4	4.8	8.11	0.227	15	0.303	0.3323
52	0.338	13.81	6.03	13.11	0.182	27.71	0.323	0.419
70	0.4186	12.54	6.8	17.12	0.163	31.14	0.333	0.5015
110	0.5188	9.57	9.3	29.27	0.125	41.33	0.3571	0.618
170	0.625	5.93	15.8	53.45	0.081	48	0.4016	0.793
190	.65	5.34	17.7	58.23	0.072	45	0.415	0.816

Tabla 4.9 Resultados de simulación multiescala constante (la densidad del fluido) ($\rho_s = 0.3257$) e incrementando la fracción de empacamiento de las impurezas de diámetro $\sigma_i = \sigma_s$.

N_c	X	$N_{c,eff}$	τ_c	Z	λ_{eff}	P	ρ_s	ρ_{tot}
0	0	16.11	5.58	11.67	0.1948	21.1	0.3257	0.3257
7	0.06	15.6	5.81	12.9	0.1871	26.6	0.33	0.336
20	0.1515	14.5	6.38	15.61	0.1791	30.66	0.336	0.3899
80	0.4146	9.28	10.68	37.91	0.1152	46	0.3708	0.5583
110	0.49	6.99	11.55	53.79	0.0919	47.25	0.381	0.616
170	0.6	4.03	25.91	80.4	0.0563	46.7	0.41	0.82
180	0.616	3.71	26.66	83.41	0.0521	49.47	0.45	0.8492
220	0.66	2.82	48.21	92.12	0.0383	52.97	0.49	0.9674

Entonces, podemos concluir que bajas fracciones de impurezas y un menor tamaño de éstas benefician la formación de cúmulos grandes para la especie percolante. En cambio, cuando la fracción de empacamiento de las impurezas supera la fracción de las partículas percolantes, la probabilidad de percolación decrece, como se observa para una densidad del fluido percolante de $\rho_s = 0.2974$, en donde se observa que la probabilidad de percolación cambia su conducta para fracciones de impurezas arriba de $X = 0.65$. Se espera que para $\rho_s = 0.3257$ ocurra lo mismo para una mayor concentración de las impurezas.

4.4 Densidad efectiva del fluido percolante constante.

Motivados por la dependencia que presentó la probabilidad de percolación con respecto de la densidad efectiva del fluido percolante, se analizaron temas en los que se mantuvo constante la densidad efectiva del sistema y se varió la fracción de empacamiento de las impurezas. La definición de densidad efectiva se encuentra dada en el capítulo anterior. Para mantener constante la densidad efectiva del sistema cuando se introducen impurezas es necesario disminuir la densidad del fluido percolante. Se encontró que cuando la fracción de empacamiento de las impurezas se incrementa, la probabilidad de percolación tiende a aumentar como consecuencia del aumento

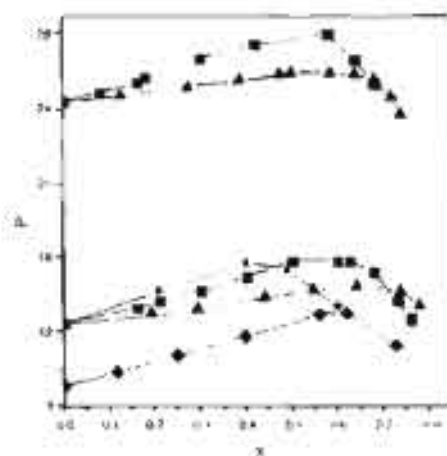


Figura 4.8: Probabilidad de percolación contra la fracción de impurezas en sistemas en donde se mantiene constante la densidad efectiva. Para una densidad efectiva de 0.2074 (curvas inferiores) tenemos: impurezas del mismo tamaño que el solvente (cuadrados), impurezas de diámetro 2σ (triángulos), impurezas de diámetro 0.5σ (estrellas) y para una celda de longitud $L=8.5$ (rombos). Para una densidad efectiva de 0.3257 (curvas superiores) se mantienen los mismos símbolos.

en la densidad total del sistema [26]. En este caso también existió un máximo en la probabilidad de percolación, P , después del cual disminuye, como se observa en la figura 4.8.

Esta disminución en la probabilidad de percolación se debe a la disminución de las partículas de la especie percolante, para poder mantener constante la densidad efectiva, y a que las impurezas empiezan a superar en cantidad a las partículas del fluido percolante. Observándose también que existe una combinación de parámetros, ρ_2 vs N_2 para los cuales existen cúmulos de mayor tamaño y después del cual empieza a disminuir el tamaño de estos, como se observa en las figuras 4.9-4.10.

En la figura 4.9 se observa que el tamaño promedio de los cúmulos aumenta conforme se incrementa la fracción de empaquetamiento de las impurezas, y también como existe un punto en el cual el tamaño promedio de los cú-

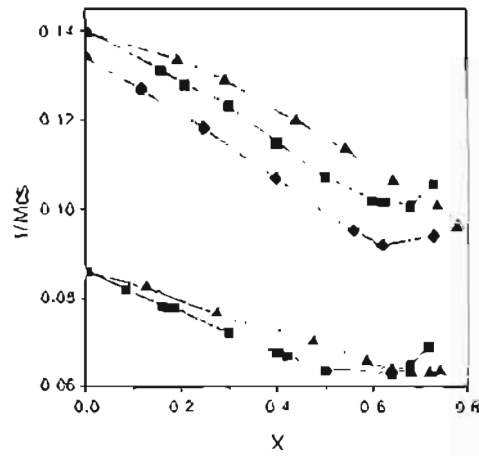


Figura 19 El inverso del tamaño de los cúmulos contra la fracción de impurezas, para diferentes densidades efectivas (0.2974 curvas superiores e 0.3257 curvas inferiores), diferente tamaño de las impurezas y diferente tamaño de la celda. La indicación de los símbolos es la misma que en la figura 18

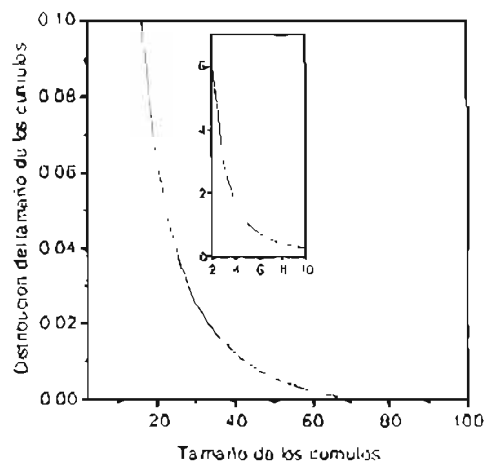


Figura 1.10: Distribución del tamaño de los cúmulos para dos sistemas con densidad efectiva, $\rho_f = 0.3257$ y misma fracción de impurezas, $X = 0.72$, variando el tamaño de las impurezas. Para el mismo tamaño de impurezas y solvente (línea continua) e impurezas 2 veces más grande que el solvente (línea a trazos).

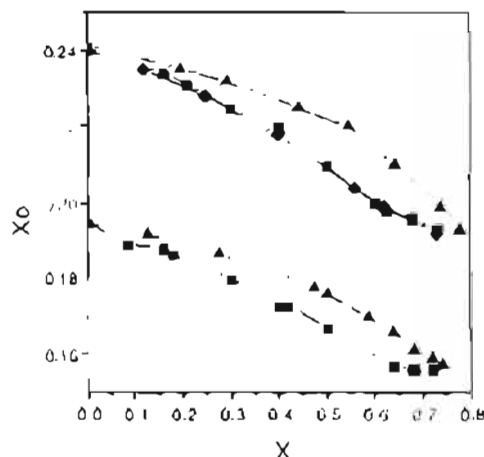


Figura 4.11. Fracción de monómeros contra la fracción de impurezas, para diferentes densidades efectivas (0.2974 curvas superiores y 0.3257 curvas inferiores), diferente tamaño de las impurezas y diferente tamaño de la celda. La indicación de los símbolos es la misma que en la figura 4.8.

mulos empieza a disminuir su tamaño.

En la figura 4.10 se presenta la distribución del tamaño de los cúmulos para diferentes fracciones de impurezas. De ahí se puede ver que con dos fracciones diferentes de impurezas, manteniendo constante la densidad efectiva, es posible tener la misma distribución del tamaño de los cúmulos.

En la figura 4.11 se observa cómo la fracción de monómeros, X_0 , en el sistema tiende a disminuir, por la misma causa que disminuyó el número de cúmulos (aparición de unos pocos cúmulos muy grandes al aumentar la densidad total del sistema).

Además, se encontró que al aumentar el tamaño de las impurezas la probabilidad de percolación se incrementaba, con respecto al sistema puro, siguiendo el mismo comportamiento cualitativo observado en los sistemas en los que las impurezas eran del mismo tamaño que las partículas percolantes (figura 4.8). Sin embargo, este incremento era menor que el observado cuando las partículas de ambas especies eran del mismo tamaño, esto para bajas concentraciones de las impurezas. A altas densidades se puede ver que la

pequeño con lo que disminuyen los sistemas con igual tamaño de los que antes es mayor que cuando tienen impurezas de mayor tamaño. Esto es debido a la alta concentración de las impurezas, las cuales consiguen a formar matrices rígidas. En la figura 4 se puede comprobar que a mayor tamaño de las partículas de la segunda especie la probabilidad de percolación disminuye fuertemente.

Para un menor tamaño de las impurezas ($\alpha_2 = 0.7$) se construyeron el mismo de la probabilidad de percolación P_c del fluido precedente se construyó para una fracción de empacamiento de las impurezas de 0.4 y que después de ser medido observándose un comportamiento cualitativo igual al encontrado cuando las impurezas eran de mayor tamaño. Además se observó que antes del máximo la probabilidad de percolación P_c era menor de la encontrada para impurezas de mayor tamaño. También se observó que una mayor fracción de empacamiento de las impurezas con una alta concentración obtenía la misma probabilidad de percolación P_c del sistema poroso. Este efecto es debido a que un menor tamaño de las impurezas permite un empacamiento más fácil de las partículas de ambas especies por lo que la probabilidad de percolación depende una misma fracción de empacamiento de las impurezas.

Estos resultados a ellas correspondencias de impurezas construyeron con los resultados encontrados por W. J. Kim et al.²⁰ Ellos propusieron un modelo para estudiar la percolación de un sistema en dos dimensiones en el cual existe una distribución homogénea. Este modelo consistió en crear una matriz consistente de "grupos de capones" volantes en cuyos frentes se depositan pequeñas partículas conductoras con una distribución de Moiré. Cada partícula es esférica conductora con granular en los frentes de los hexágonos. En este modelo se establece un cubo cuando en la frontera entre dos grupos hay 6 partículas conductoras (en donde n es tal que n es el tamaño de uno de los lados del hexágono y σ es el diámetro de una partícula conductora entonces $n = \frac{L}{\sigma}$). Después de depositar todas las partículas de un grupo, las estructuras de cubos conductoras se establecieron el número de percolación cuando se encuentran una estructura de cubos que forman estructuras conductoras de la red. Este modelo se realizó con diferentes tamaños de grupo de la matriz y se encontró que la densidad crítica a la cual se genera la red percolada disminuye cuando se aumenta el tamaño de los grupos como se puede ver en la figura 4.²

Debido a que nuestros resultados dependen del tamaño de la red $n = 64$ se analizó el comportamiento del sistema cuando el tamaño de la red n es o de grande ($N = 83^2$). Para este sistema se encontró que la probabilidad de percolación, manteniéndose constante la densidad crítica ($\alpha_2 = 0.257$) disminuye a pesar de que el tamaño de las celdas se incrementa. Esto

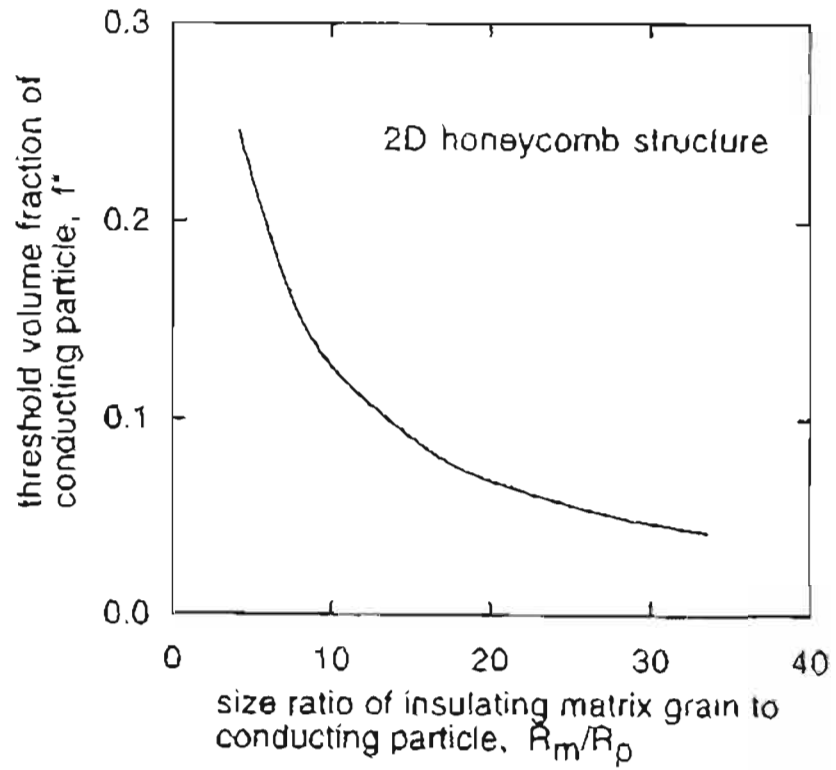


Figura 4.12. Fracción de llenado de las partículas conductoras a la cual el sistema percola, contra la razón de tamaños de los granos que forman la matriz aislante [9]

disminución en la probabilidad de percolación se debe a que es más difícil formar cúmulos que tengan una longitud de 8.5, éstos pueden estar tomando una morfología tal que se necesitaría incrementar la densidad del fluido percolante para que sin importar la morfología de los cúmulos estos puedan tener longitudes tales que el sistema aumente su probabilidad de percolación. Lo importante en este último análisis es el hecho de que el comportamiento cualitativo encontrado en el sistema de mayor tamaño fue el mismo que el encontrado en los sistemas anteriores y que a pesar de que el número y tamaño de cúmulos se incrementaba la fracción de monómeros mantiene el mismo comportamiento cualitativo y cuantitativo como se observa en las figuras 4.8, 4.9 y 4.11. Entonces, nuestras conclusiones principales no dependen del tamaño de la celda.

En las tablas 4.10 a 4.15 se muestra un resumen de los resultados obtenidos para los diferentes sistemas en los que se mantuvo constante la densidad efectiva.

Tabla 4.10 Resultados de simulación en los que se mantuvo constante la densidad efectiva del fluido percolante, $\rho_c = 0.2074$ con diámetro de impurezas $\sigma_c = \sigma_s$.

$N_s(N_c)$	X	$N_{c,av}$	τ	Z	λ_G	L^*	η
102	0	17.05	4.54	7.12	0.241	12.5	0.156
08(26)	0.2066	15.92	4.73	7.79	0.231	13.7	0.189
08(31)	0.228	15.8	4.79	8.04	0.228	11.21	0.195
06(11)	0.3	15.36	4.83	8.17	0.225	11.21	0.208
9.0(62)	0.4	14.6	5	8.68	0.22	15.02	0.235
89(89)	0.50	13.6	5.17	9.3	0.21	15.1	0.269
83(121)	0.6	12.5	5.3	9.77	0.20	15.6	0.315
81(135)	0.625	12.1	5.38	9.8	0.198	15.8	0.33
79(148)	0.652	11.7	5.4	9.9	0.196	15.2	0.346
71(201)	0.73	10.7	5.34	9.4	0.193	13.7	0.429

Tabla 4.11 Resultados de simulación en los que se mantiene constante la densidad efectiva del fluido percolante, $\rho_e = 0.2971$ con diámetro de impurezas $\sigma_c = 2\sigma_s$.

$N_s(N_c)$	X	N_{CM}	τ	Z	λ_{D1}	P	η
99(3)	0.1951	16.3	4.6438	7.49	0.232	12.95	0.186
96(5)	0.2911	15.61	1.72	7.71	0.232	13.23	0.207
91(9)	0.4417	14.45	1.87	8.3	0.225	13.86	0.218
86(13)	0.5474	13.36	5.03	8.8	0.22	14.26	0.24
80(18)	0.6428	12.4	5.2	9.1	0.21	14.48	0.311
71(25)	0.738	10.43	5.45	9.90	0.199	13.88	0.413
66(29)	0.7785	9.6	5.55	10.01	0.193	13.4	0.454

Tabla 4.4* Resultados de simulación en los que se mantiene constante la densidad efectiva del fluido percolante, ρ_e de 0.2971 con diámetro de impurezas $\sigma_c = 0.5\sigma_s$.

$N_s(N_c)$	X	N_{CM}	τ	Z	λ_{D1}	P	η_{rel}
98(208)	.21	15.84	1.78	7.97	22.23	11.22	28
93(480)	.4	14.58	5.02		19.83	15.71	27
89(689)	.49	13.8	5.11	9.05	18.1	15.36	258
83(1000)	.6	13.07	5.05	8.6	17.06	13.37	24

Tabla 4.12 Resultados de simulación en los que se mantiene constante la densidad efectiva del fluido percolante, ρ_e de 3257 con diámetro de impurezas $\sigma_c = \sigma_s$.

$N_s(N_c)$	X	N_{CM}	τ	Z	λ_{D1}	P	η
112	0	16.13	5.59	11.67	0.195	24.4	0.171
110(10)	0.08	15.6	5.7	12.15	0.19	24.86	0.183
111(10)	0.0826	15.7	5.7	12.18	0.1891	24.93	0.1831
110(21)	0.16	15.34	5.82	12.75	0.188	25.4	0.197
108(21)	0.1818	15	5.86	12.85	0.1866	25.7	0.2
105(45)	0.3	14.12	6.00	13.81	0.18	26.75	0.227
101(67)	0.4	13.2	6.3	14.75	0.174	27.7	0.255
100(72)	0.419	12.9	6.37	14.94	0.173	27.44	0.261
96(96)	0.5	12.1	6.6	15.68	0.167	27.4	0.291
91(126)	0.5787	11.3	6.75	15.73	0.161	28.27	0.328
86(152)	0.6386	10.62	6.82	15.86	0.157	26.63	0.363
82(174)	0.68	10.2	6.78	15.43	0.156	25.68	0.391
78(200)	0.72	9.94	6.61	14.4	0.156	23.11	0.423

4.4. DENSIDAD EFECTIVA DEL FLUIDO PERCOLANTE CONSTANTE 57

Tabla 4.13 Resultados de simulación en los que se mantuvo constante la densidad efectiva del fluido percolante, $\rho_e = 0.3257$ con diámetro de impurezas $\sigma_i = 2\sigma_s$.

$N_s(N_c)$	X	N_{CM}	τ	Z	λ_O	P	η
112	0	16.13	5.59	11.67	0.195	21.4	0.171
109(2)	0.128	15.46	5.7	12.13	0.1917	21.64	0.181
105.5	0.2758	14.5	5.88	13.09	0.1866	25.22	0.221
97(11)	0.4756	12.8	6.22	14.23	0.178	25.8	0.282
96(12)	0.5	12.56	6.3	16.92	0.176	25.87	0.291
90(16)	0.5871	11.43	6.52	15.22	0.17	25.9	0.333
86(19)	0.6386	10.71	6.69	15.7	0.166	25.79	0.363
82(22)	0.6821	10.06	6.82	15.86	0.161	25.35	0.393
78(25)	0.72	9.47	6.9	15.89	0.159	24.6	0.423
75(27)	0.7422	9.09	6.94	15.72	0.1573	23.79	0.441

Tabla 4.14 Resultados de simulación para un tamaño de celda de longitud $L=8.5$ una densidad efectiva $\rho_e=0.2971$ con un diámetro de impurezas de $\sigma_i = \sigma_s$.

$N_s(N_c)$	X	N_{CM}	τ	Z	λ_O	P	η
183(2)	0	30	4.56	7.45	0.21	9.1	0.156
179(24)	0.118	29.3	4.66	7.85	0.235	9.8	0.173
174(58)	0.25	27.9	4.8	8.44	0.228	10.62	0.197
166(110)	0.398	25.8	5.02	9.33	0.218	11.7	0.235
153(194)	0.56	22.83	5.3	10.5	0.201	12.94	0.295
116(238)	0.62	21.5	5.4	10.87	0.199	13.11	0.327
129(348)	0.73	19.07	5.46	10.62	0.1922	11.32	0.406

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se han dado algunos ejemplos de la aplicación de un modelo de redes a la similitud. La similitud es proporcional al número de ligandos comunes entre partículas y así poder realizar un estudio sobre el fenómeno de la reacción con el un sistema de estas ligandos a bajas densidades. Además se utilizamos el algoritmo de simulación de Monte Carlo que se utiliza para estudiar el fenómeno de agregación a mezclas. Con esto hemos podido observar como afecta a un fluido de partículas percolantes el existir en un momento dado con otro tipo de partícula que hacen la función de impurezas. También realizamos este análisis sobre la influencia que ejerce las impurezas en un fluido percolante que estas formen la formación de aglomerados de mayor tamaño respecto a lo que en un principio habríamos pensado de hecho que para la idea que hacer impurezas al sistema inhiben la formación de aglomerados asociados por el interrelacionamiento entre partículas de ambas especies. Para poder entender esta observación el comportamiento del sistema con diferentes fracciones de partículas (fluido percolante e impurezas) a las que añadimos diferentes impurezas. Encontramos que a bajas fracciones de las impurezas se prevalece la formación de aglomerados grandes y por lo tanto se aumenta la probabilidad de encontrar aglomerados percolantes. Además se concluye que al aumentar las fracciones de impurezas la probabilidad de percolación disminuye, estas conclusiones se obtienen con la simulación de un fluido percolante de $\beta_c = 0.2973$ a una fracción de ocupación de la celda de $N=1000$.

Realizamos estudios en los cuales se muestra como se comporta la simulación de un fluido del sistema y encontramos que a partir de diferentes densidades de partículas...

diferentes tamaños de las impurezas, el comportamiento cualitativo observado fue el mismo.

También pudimos constatar que a pesar de que nuestros resultados dependen de las dimensiones de la celda, el comportamiento cualitativo que mostraron los sistemas para diferentes tamaños de la celda fue el mismo. Además, encontramos que la única propiedad que es independiente de la variación de la celda es la fracción de monómeros, por lo menos a densidad efectiva constante. Al efectuar los diferentes análisis hemos visto que es posible tener una misma probabilidad de percolación para diferentes combinaciones de los parámetros. Además, haciendo uso del valor de contacto de la función de distribución radial pudimos hacer predicciones sobre el incremento o la disminución de la probabilidad de percolación, gracias a su relación con el potencial de fuerza media.

Capítulo 6

Bibliografía

- [1] E. M. Sevick, P. A. Monson y J. M. Ottino, *J. Chem. Phys.* **88**, 1198(1988)
- [2] Dietrich Stauffer and Amnon Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis 1994)
- [3] Steven H. Simon, Vladimír Dobrosavljević and Richard M. Stratt, *J. Chem. Phys.* **94**, 7360 (1991)
- [4] David Cahen, Igor Lubomirsky, *Chem. Mater.*, **10**, 2596 (1998)
- [5] F. Gubbels, S. Blachey, E. Vanlathem, R. Jerome, R. Deltour, F. Broegers, and Ph. Teyssie, *Macromolecules* **28**, 1559 (1995)
- [6] Christoph H. Arns, Mark A. Knackstedt, Anthony P. Roberts, and Val W. Pinczewski, *Macromolecules* **32**, 5961(1999)
- [7] Yongcai Wang and Charles Anderson, *Macromolecules* **32**, 6172(1999)
- [8] F. Gubbels, R. Jérôme, and Ph. Teyssie, E. Vanlathem and R. Deltour, A. Calderone, V. Parenté, and J. L. Bredas, *Macromolecules* **27**, 1972(1994)
- [9] W. J. Kim and M. Taya, K. Yamada and N. Kamiya, *J. of Appl. Phys.* **83**, 2593(1998)
- [10] E. M. Sevick, P. A. Monson, and J.M. Ottino, *J. Chem. Phys.* **88**, 1198(1988)
- [11] Luis A. Pughaloni and Fernando Vericat, **110**, 4028 (1999)
- [12] Sang Bub Lee and S. Torquato., *J. Chem. Phys.* **89**, 6127(1988)
- [13] Donald A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (HarperCollinsPublishers 1976)
- [14] Jean Pierre Hansen and Ian R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press 1986)

- [15] W. Hess and R. Klein, *Advances in Physics* **32**, 173 (1983)
- [16] Lloyd L. Lee, *Molecular Thermodynamics Of Nonideal Fluids* ()
- [18] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Science Publication 1990)
- [19] A. Coniglio, U. De Angelis and A. Forlani, *J. Phys. A* **10**, 1123 (1977)
- [20] Tony DeSimone, Sophia Demoulin, and Richard M. Strat, *J. Chem. Phys.* **85** (1), 391 (1986)
- [21] S. A. Safran, I. Webman, and Gary S. Grest, *Phys. Rev. A* **32**, (1), 506 (1985)
- [22] Luis A. Pagnaloni and Fernando Vericat, *J. Chem. Phys.* **110**, 1028 (1999)
- [23] Yurko Duda, *J. of Colloid and Interface Science* **213**, 198 (1999)
- [24] N.F. Carnahan, L. Quintero, D.M. Pfund, J.L. Fulton, R.D. Smith, M. Capel, K. Leontaritis, *Langmuir* **9** (1993) 2035
- [25] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. and Teller, E., *J. Chem. Phys.* **21**, 1087-1092 (1953)
- [26] Zamudio Adalberto, Yurko Duda, M. Medina-Novola, *Phys. Lett. A*, **305**, 258 (2002)

EX LIBRIS


 SISTEMA DE
 BIBLIOTECAS
 U.A.S.H.

No. DE REG.