

**PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y TERMODINAMICAS
DE SUSPENSIONES COLOIDALES
BIDIMENSIONALES**

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias
(Física)

Presenta:

Martín Chávez Páez

Posgrado en Física
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Noviembre 1994

Acta No. 34

Examen de
grado de
Maestría en
Ciencias

Fecha

11 de Noviembre
1994

Nombre

Martín Chávez
Páez



PACULTAD DE CIENCIAS
SECRETARIA

En la ciudad de San Luis Potosí, S. L. P. a los once
del mes de noviembre de mil novecientos noventa y cuatro,
reunieron en el Instituto de Física ante el Secretario G-
neral de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí,
señores Bernardo José Luis Arauz Lara, José Miguel Mino
Alcaraz, Pedro Villaseñor Fongález, Jaime Ruiz García y
Alegario Alarcón. Todos ellos, con el carácter de Jurado
Calificador y con el propósito de celebrar el examen de gra-
do para la Maestría en Ciencias (Física), sustentó el Fe-
rmin Martín Chávez Páez, de acuerdo y de conformidad a la de-
terminación dictada por el señor Rector de la Universidad, y se
dijo a que el sustentante comprobó legalmente haber
realizado todos los estudios, que para obtener dicho grado
exigió el Plan de estudios vigente, en la época en que
sustentante estudió. El examen de grado comenzó a las
17:00 horas y terminó a las 19:00 horas del día y fecha
antes mencionados. De conformidad con la votación que
reservó en secreto hizo el H. Jurado Calificador, resultó el
sustentante: - - - - -

— APROBADO POR UNANIMIDAD —
Para constancia se levantó la presente acta que firmen
los señores miembros del Jurado ante el Secretario de la
Universidad que autoriza. Day Fe.

Jaime Ruiz García

T. Méndez

Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento al Dr. José Méndez Alcaraz y al Dr. José Luis Arauz Lara por haber dirigido esta tesis y por su constante interés en la conclusión de la misma.

A mis profesores y compañeros del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

A mi familia.

Al CONACyT por el apoyo económico.

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades estructurales y termodinámicas de suspensiones coloidales bidimensionales monodispersas y bidispersas. Para esto se resuelve numéricamente la versión bidimensional de la ecuación de Ornstein-Zernike. El potencial de interacción entre partículas es modelado ya sea como de disco duro, o bien tipo Yukawa. La estructura de los sistemas monodispersos se calcula utilizando las cerraduras de Percus-Yevick, HNC y Rogers-Young. El comportamiento de la estructura y termodinámica de un sistema monodisperso de discos duros se estudia en función de la densidad, que es el único parámetro que define al sistema, mientras que para un sistema monodisperso de discos de Yukawa se estudian además en función de los parámetros que definen al potencial. En el caso de mezclas se consideran tres tipos de éstas. En el primero se considerarán discos duros de diferente diámetro, en el segundo se consideran discos de Yukawa con diferente intensidad de interacción, en el tercero se consideran tanto discos duros como discos de Yukawa. La estructura y termodinámica de estos sistemas se calcula usando la cerradura de Rogers-Young, y se estudian en función de la concentración molar de las especies, manteniendo la fracción de llenado fija.

Contenido

Introducción	2
1 Conceptos generales	5
1.1 Sistemas modelo	5
1.2 Descripción de la estructura	7
1.2.1 Sistemas polidispersos	10
1.3 Ecuación de Ornstein-Zernike	13
2 Solución numérica de la ecuación de Ornstein-Zernike	18
2.1 Método iterativo	18
2.2 Transformadas de Fourier	20
2.3 Solución numérica	21
3 Sistemas monodispersos	24
3.1 Discos duros (descargados)	24
3.2 Discos cargados	31
3.3 Efectos de la dimensionalidad	40
4 Sistemas binarios	47
4.1 Mezcla de discos duros	47
4.2 Mezclas de discos cargados	56
4.3 Mezcla de discos cargados y descargados	66
5 Conclusiones	74
Bibliografía	76

Introducción

Una suspensión coloidal es un sistema eléctricamente neutro constituido por dos subsistemas: el solvente y las partículas coloidales que se encuentran suspendidas en él. Estas últimas son, en tamaño, varios ordenes de magnitud más grandes que las partículas que forman el solvente y en general pueden ser de varios tipos o especies. El tamaño de las partículas coloidales, el cual es definido por su diámetro (en el caso de partículas esféricas) σ , es del orden de 10^{-8} a 10^{-5} metros. Partículas más pequeñas se consideran de tamaño molecular y más grandes causan sedimentación. La masa típica de una partícula coloidal es de 10^{-15} gramos.

El estudio de las propiedades estáticas y dinámicas de tales suspensiones es un tema interesante y complejo. La sintetización y caracterización de sistemas coloidales de partículas esféricas han hecho posible comparaciones cuantitativas entre desarrollos teóricos, simulación por computadora y datos experimentales. Parte del interés en estos sistemas prototipo radica en que un entendimiento cuantitativo de sus propiedades podría permitir la comprensión de otros sistemas coloidales más complejos, como son: suspensiones de proteínas, microemulsiones, suspensiones miscelares, etc., que son de relevancia industrial y biológica.

Uno de los problemas básicos en el estudio de los coloides es encontrar la fuerza neta que actúa entre dos (o más) partículas coloidales, ya que ésta determina la estabilidad del sistema. Si la fuerza es atractiva y domina sobre la agitación térmica, las partículas se juntan y forman agregados. Si la fuerza es repulsiva el sistema es estable y todas las partículas se mueven como entidades individuales. Entre las fuerzas más importantes que determinan la estabilidad se encuentran las de van der Waals (que siempre están presentes) y las electrostáticas, entre otras.

En la realidad, siempre existe una fuerza atractiva entre dos partículas coloidales debido a las interacciones multipolares entre los átomos que las constituyen, pero también existe una fuerza altamente repulsiva, al contacto, que evita el traslape de las nubes electrónicas. El efecto neto es un potencial compuesto por una barrera repulsiva al contacto, seguida de una parte atractiva en la interacción. Si ésta última domina sobre la agitación térmica de las partículas, la suspensión se coagula. Esto puede evitarse ya sea mediante estabilización

estérica o estabilización por carga eléctrica.

La estabilización estérica se lleva a cabo cubriendo a las partículas con una capa de polímeros, física o químicamente adsorbidos. Este recubrimiento da origen, en buenos solventes, a una repulsión de origen osmótico y/o entrópico cuando las capas de dos partículas comienzan a traslaparse. La interacción puede ser modelada como de esfera dura.

En el caso de la estabilización por carga se tiene que las partículas suspendidas tienen grupos ionizables en su superficie, muchos de los cuales se disocian al entrar en contacto con el solvente. Como resultado, las partículas quedan altamente cargadas (macroiones). Sin embargo, los contraiones liberados por las partículas coloidales son atraídos electrostáticamente a los ahora macroiones, formando una doble capa difusa alrededor de cada uno de ellos. El traslape de la doble capa de dos macroiones que se acercan da origen a una fuerza repulsiva que estabiliza al sistema contra la agregación. El potencial de las partículas así estabilizadas se puede modelar como tipo Yukawa, cuyos parámetros dependen de la temperatura, la carga de las partículas, etc.

Una vez que el potencial efectivo entre partículas ha sido determinado, es posible calcular la función de distribución entre pares $g(r)$, el factor de estructura $S(k)$, la presión, la energía interna y la compresibilidad del sistema. Para esto se pueden usar algunos métodos tomados de la teoría de líquidos simples; los más importantes son: las teorías de ecuaciones integrales, teorías de perturbación y simulación por computadora. En el presente trabajo nos restringiremos al primero de éstos. El punto de partida para el cálculo de la función de distribución entre pares es la ecuación integral de Ornstein-Zernike, la cual es por lo general resuelta numéricamente mediante algoritmos que involucran su deconvolución en el espacio de Fourier. Esta ecuación integral involucra a dos funciones desconocidas, la función de correlación total $h(r)$ y la función de correlación directa $c(r)$, por lo que es necesario una ecuación adicional que contenga a $h(r)$, $c(r)$ y al potencial de interacción para cerrar el sistema de ecuaciones. Existen varias relaciones de cerradura. En el presente trabajo se utilizarán las denominadas como Percus-Yevick (PY), cadena hipertejida (HNC) y Rogers-Young (RY).

Para el caso de sistemas polidispersos con m especies de partículas, el punto de partida son las $m(m+1)/2$ ecuaciones de Ornstein-Zernike acopladas, que junto con las relaciones de cerradura determinan $m(m+1)/2$ funciones parciales de distribución entre pares $g_{\alpha\beta}(r)$, mediante las cuales se pueden calcular algunas propiedades termodinámicas como la presión, la energía de exceso y la compresibilidad de la mezcla. Otras funciones importantes que se pueden determinar en este esquema son los factores de estructura parciales $S_{\alpha\beta}(k)$, el factor de estructura de la compresibilidad $S_{\chi}(k)$ y el factor de estructura total $S_{NN}(k)$.

En el presente trabajo se estudian las propiedades estructurales y termodinámicas de

sistemas coloidales que se pueden modelar como bidimensionales. Ejemplos de éstos lo constituyen partículas coloidales depositadas en la interfase de dos fluidos, como puede ser la interfase aire-agua, o bien un gota macroscópica de una suspensión coloidal que ha sido confinada entre dos placas de vidrio muy juntas. Experimentalmente no es posible producir un sistema perfectamente bidimensional, debido al tamaño finito de las partículas coloidales. En vez de esto, uno trata de inhibir un grado de libertad tanto como sea posible y formar así un sistema cuasi-bidimensional, como en los ejemplos anteriores. Debido a la presencia de las paredes de vidrio, o del aire según sea el caso, el potencial de interacción entre partículas se ve modificado, y la estructura de este tipo de sistemas es muy distinta a la que presentan en el caso tridimensional. La razón de ésto descansa en el nuevo potencial y en la nueva dimensionalidad. En este trabajo estudiaremos tanto la estructura y la termodinámica, como los efectos de la dimensionalidad en sistemas bidimensionales, considerando que el potencial de interacción tiene la misma forma funcional que el el caso tridimensional. Esta suposición se justifica en resultados teóricos y experimentales anteriores a este trabajo, que muestran que el potencial de interacción entre partículas cargadas entre dos placas de vidrio conserva la misma forma de Yukawa que tiene en el caso tridimensional, aunque los parámetros de intensidad y alcance deben ser reinterpretados.

El presente trabajo está organizado como sigue. En el capítulo 1 se define el tipo de sistemas en los que estamos interesados y la forma en que se modela el potencial de interacción entre partículas. Se definen también las funciones que describen la estructura de los sistemas, así como las funciones termodinámicas que se calcularán posteriormente. En el capítulo 2 se describe el método numérico empleado para resolver la ecuación de Ornstein-Zernike. En el capítulo 3 se presentan resultados para sistemas monodispersos de discos cargados y descargados. En el capítulo 4 se presentan resultados para mezclas de discos tanto cargados como descargados. Por último, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones.

Capítulo 1

Conceptos generales

1.1 Sistemas modelo

En el presente trabajo estudiaremos las propiedades estructurales y termodinámicas de una suspensión coloidal modelada como bidimensional, es decir, una suspensión en la que las partículas se mueven en un plano. Para estudiar este tipo de sistemas es necesario conocer los parámetros que los definen, así como el potencial de interacción entre las partículas. En especial, restringiremos el presente estudio a sistemas en los que la energía potencial del sistema $U_N = U(\mathbf{R}^N)$ se puede escribir como una suma de potenciales entre pares radialmente simétricos $u(r)$:

$$U(\mathbf{R}^N) = \sum_{i < j} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1.1)$$

donde \mathbf{R}^N representa el conjunto $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ y \mathbf{r}_i es la posición del centro de masa de la i -ésima partícula.

En el caso tridimensional, el potencial de interacción entre partículas coloidales cargadas está determinado por llamado potencial DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) [1], el cual toma en cuenta las contribuciones debidas a la interacción dipolar (fuerzas de van der Waals) y las fuerzas de repulsión electrostáticas.

Las interacciones electrostáticas entre las partículas coloidales se deben, en general, al hecho de que dichas partículas tienen sobre su superficie grupos ionizables, los cuales al entrar en contacto con el solvente, liberan iones. Estos se distribuyen preferencialmente alrededor de las partículas, formando una capa difusa de iones que apantallan la interacción eléctrica entre ellas, dando así origen a una interacción efectiva entre las partículas coloidales, representada por el potencial DLVO. En el caso de partículas altamente cargadas, la parte dominante del potencial es la contribución repulsiva, la cual en el modelo DLVO tiene la

forma [2]

$$u(r) = \frac{Q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{e^{\kappa_0\sigma/2}}{1 + \kappa_0\sigma/2} \right)^2 \frac{e^{-\kappa_0 r}}{r}, \quad r \geq \sigma, \quad (1.2)$$

donde Q es la carga efectiva de las partículas, σ su diámetro, ϵ es la constante dieléctrica del solvente y κ_0 la longitud inversa de Debye-Hückel que está dada por

$$\kappa_0^2 = \frac{\beta}{\epsilon_0\epsilon} \sum_{\alpha} n_{\alpha} q_{\alpha}^2, \quad (1.3)$$

donde n_{α} y q_{α} son las concentraciones y las cargas de los iones pequeños de la especie α que forman la capa difusa, los cuales también pueden provenir de electrolitos agregados al sistema, y $\beta = (k_B T)^{-1}$, con k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Para el caso polidisperso (mas de una especie de partículas coloidales cargadas), el potencial DLVO entre partículas de especie α y β toma la forma [3]

$$u_{\alpha\beta}(r) = \frac{Q_{\alpha}Q_{\beta}}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{e^{\kappa_0\sigma_{\alpha}/2}}{1 + \kappa_0\sigma_{\alpha}/2} \right) \left(\frac{e^{\kappa_0\sigma_{\beta}/2}}{1 + \kappa_0\sigma_{\beta}/2} \right) \frac{e^{-\kappa_0 r}}{r}, \quad r \geq \sigma_{\alpha\beta}, \quad (1.4)$$

donde σ_{α} y Q_{α} son el diámetro y la carga de las partículas de la especie α , respectivamente, y $\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})$. De la forma del potencial se tiene que entre los parámetros necesarios para describir al sistema se encuentran la temperatura, la constante dieléctrica del solvente, la carga y el diámetro de las partículas. A diferencia de los potenciales de interacción en líquidos simples, éste depende de la temperatura.

Otros parámetros importantes que determinan el comportamiento de la suspensión coloidal son la fracción de llenado φ y en el caso polidisperso de la concentración molar x_{α} de partículas de especie α . La fracción de llenado se puede escribir en términos de la densidad total del sistema (y viceversa), a través de las relaciones

$$\varphi = \frac{\pi}{4} n \sigma^2, \quad \text{caso monodisperso bidimensional} \quad (1.5)$$

$$\varphi = \frac{\pi}{4} n \sigma_1^2 \left[x_1 + x_2 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^2 \right], \quad \text{caso bidisperso bidimensional} \quad (1.6)$$

Para el caso especial de suspensiones coloidales cuasibidimensionales, sin embargo, el potencial entre las partículas no es el presentado anteriormente. Existen reportados en la literatura diversas expresiones para el potencial de interacción entre partículas para este tipo de sistemas [4, 5, 6], las cuales tienen básicamente la forma de un Yukawa, pero con parámetros muy distintos a los que presentan las ecuaciones (1.2) y (1.4). Chang y Hone [6], por ejemplo, reportan un potencial tipo Yukawa en el que la constante de apantallamiento no depende de la temperatura y de la carga de las macropartículas. Con base en estos potenciales

reportados, en el presente trabajo modelaremos el potencial de un sistema bidimensional como del tipo Yukawa. Tomaremos para el caso monodisperso

$$\begin{aligned}\beta u(r) &= \infty, & r/\sigma < 1, \\ &= \frac{K e^{-z(r/\sigma-1)}}{r/\sigma}, & r/\sigma \geq 1,\end{aligned}\quad (1.7)$$

mientras que para el caso polidisperso

$$\begin{aligned}\beta u_{ij}(r) &= \infty, & r < \sigma_{ij}, \\ &= K_i K_j \frac{e^{-\kappa r}}{r}, & r \geq \sigma_{ij},\end{aligned}\quad (1.8)$$

En el cálculo de las propiedades de interés se usarán valores de los parámetros típicos de los sistemas en tres dimensiones, debido a que no existe un estudio experimental sistemático que nos indique el rango de valores de K y κ típicos para sistemas cuasi-bidimensionales.

1.2 Descripción de la estructura

Considérese un sistema tridimensional monodisperso de N partículas en un volumen V a la temperatura T . Denotemos por $d\mathbf{r}$ al elemento de volumen en la posición \mathbf{r} . De la mecánica estadística tenemos que la probabilidad de que la partícula 1 esté en el volumen $d\mathbf{r}_1$, la partícula 2 en el volumen $d\mathbf{r}_2$, etc., está dada por [7]

$$P_{eq}(\mathbf{R}^N) d\mathbf{R}^N, \quad (1.9)$$

donde \mathbf{R}^N representa el conjunto de posiciones $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ de todas las partículas y

$$P_{eq}(\mathbf{R}^N) = \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} \quad (1.10)$$

es la densidad de probabilidad en equilibrio térmico. Aquí $Z_N = \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{R}^N$ es la integral de configuración y $U_N = U(\mathbf{R}^N)$ es la energía potencial de interacción entre las N partículas.

La probabilidad de que la partícula 1 esté en $d\mathbf{r}_1$, la partícula 2 esté en $d\mathbf{r}_2$, ... , y la partícula m esté en $d\mathbf{r}_m$, independientemente de la configuración de las $N - m$ restantes, se obtiene integrando la ecuación anterior sobre las posiciones de estas últimas

$$P^{(m)}(\mathbf{R}^m) = \int P_{eq}(\mathbf{R}^N) d\mathbf{r}_{m+1} \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.11)$$

La probabilidad de que cualquier partícula esté en $d\mathbf{r}_1, \dots$, y cualquier partícula esté en $d\mathbf{r}_m$, independientemente del resto de ellas es por lo tanto

$$\rho^{(m)}(\mathbf{R}^m) = \frac{N!}{(N-m)!} \int P_{eq}(\mathbf{R}^N) d\mathbf{r}_{m+1} \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.12)$$

Tomando $m = 1$ tenemos la función de distribución más simple, $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$. La cantidad $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$ es proporcional al número promedio de partículas en el elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$. Para un líquido homogéneo tenemos que

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \rho^{(1)} = \frac{N}{V} = n. \quad (1.13)$$

Si las partículas fueran independientes entre sí se tendría $\rho^{(m)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) = n^m$. Como en general este no es el caso, se define la función de correlación $g^{(m)}(\mathbf{R}^m)$ mediante

$$g^{(m)}(\mathbf{R}^m) = n^{-m} \rho^{(m)}(\mathbf{R}^m). \quad (1.14)$$

Esta función describe la dependencia entre las partículas, es decir, es la correlación entre ellas. Con la ayuda de las relaciones anteriores tenemos

$$g^{(m)}(\mathbf{R}^m) = \frac{V^m N!}{N^m (N-m)!} \int P_{eq}(\mathbf{R}^N) d\mathbf{r}_{m+1} \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.15)$$

De todas estas funciones de correlación o de distribución, la más importante es $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. En el caso de partículas cuya interacción es esféricamente simétrica, $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ depende sólo de la distancia relativa entre las partículas, por lo que podemos escribir $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(r_{12}) = g(r)$, con $r = r_{12} = |(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)|$.

Con esta definición para $g(r)$, se tiene que $ng(r)dr$ es la probabilidad condicional de encontrar una partícula en el volumen dr , centrado en la posición \mathbf{r} , dado que hay una partícula en el origen. Esta cantidad satisface la relación

$$\int_0^\infty 4\pi n g(r) r^2 dr = N - 1 \approx N. \quad (1.16)$$

Esta ecuación nos muestra que $4\pi n g(r) r^2 dr$ es el número de partículas en el cascarón esférico entre r y $r + dr$ alrededor de una partícula central. Por otro lado, podemos pensar en $g(r)$ como el factor que multiplica a la densidad numérica n , para dar la densidad local de partículas, $ng(r)$, a una distancia r de la partícula central. Claramente, $g(r) \rightarrow 0$ conforme $r \rightarrow 0$ ya que las partículas llegan a ser efectivamente duras en este límite. Además, ya que la influencia de la partícula central se anula conforme $r \rightarrow \infty$, entonces $g(r) \rightarrow 1$ en este límite. La función $g(r)$ es también conocida como función de distribución radial.

En general, los argumentos y expresiones que se han presentado a lo largo de esta sección son igualmente aplicables a un sistema bidimensional, por lo que las expresiones ya presentadas se aplicarán a este caso con las respectivas modificaciones: V será una superficie, dr un elemento de superficie, $n = N/V$ será el número de partículas por unidad de superficie, etc. En adelante trataremos sólo con el caso bidimensional. En caso de considerar alguna relación tridimensional se hará la aclaración pertinente.

Entre las propiedades termodinámicas que se pueden determinar a partir de la función de distribución radial se encuentran la presión P y la energía de exceso U_{ex} [7]:

$$\begin{aligned}\frac{\beta P}{n} &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \\ &= 1 - \frac{1}{4} n \int_0^\infty r g(r) \left(\frac{d[\beta u(r)]}{dr} \right) 2\pi r dr\end{aligned}\quad (1.17)$$

$$\begin{aligned}\frac{\beta U_{ex}}{N} &= \frac{1}{N} \int P_{eq}(\mathbf{R}^N) \beta U_N d\mathbf{R}^N \\ &= \pi n \int_0^\infty \beta u(r) g(r) r dr\end{aligned}\quad (1.18)$$

Otra forma de describir la microestructura de una suspensión coloidal es a través del factor de estructura $S(\mathbf{k})$ que se define, para sistemas monodispersos, como la correlación de las componentes de Fourier de la fluctuación local en densidad de partículas:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \delta n_{\mathbf{k}} \delta n_{-\mathbf{k}} \rangle. \quad (1.19)$$

La fluctuación local en la densidad de partículas es

$$\delta n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - n, \quad (1.20)$$

donde \mathbf{r}_i es la posición de la partícula i -ésima, y su transformada de Fourier es

$$\delta n_{\mathbf{k}} = \int \delta n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (1.21)$$

Definiendo a la función $h(r)$ mediante

$$\begin{aligned}nh(r) &\equiv \frac{1}{N} \int \langle \delta n(\mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle d\mathbf{r}' \\ &= n[g(r) - 1]\end{aligned}\quad (1.22)$$

se tiene que el factor estático de estructura $S(k)$ y la función de distribución radial $g(r)$ están relacionados mediante la siguiente ecuación

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + n \int h(r) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= 1 + n \int d\mathbf{r} [g(r) - 1] e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Una de las características principales del factor estático de estructura de un sistema de partículas cargadas en tres dimensiones es que presenta un pico muy pronunciado en $k = k_{max}$, con k_{max} aproximadamente igual a $2\pi/d_{3D}$, donde $d_{3D} = n_{3D}^{-1/3}$. Es decir, la escala de la estructura del sistema es d_{3D} , que puede ser tomada como la distancia promedio entre partículas. Más adelante, cuando tratemos los sistemas monodispersos de discos cargados, veremos que existe una relación similar en la escala de la estructura de un sistema bidimensional.

Otra de las propiedades importantes del factor estático de estructura, y que será usada en esta tesis, es que está relacionado con la compresibilidad isotérmica K_T a través de la relación

$$S(0) = nk_B T K_T, \quad (1.24)$$

donde

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (1.25)$$

1.2.1 Sistemas polidispersos

En una suspensión coloidal de N partículas de m especies distintas, el análogo de la ecuación (1.12) es la ecuación

$$\rho_{\alpha\beta\cdots\omega}^{(m)}(\mathbf{R}^{(m)}) = N_\alpha(N_\beta - \delta_{\alpha\beta}) \cdots (N_\omega - \delta_{\alpha\omega} - \cdots - \delta_{\beta\omega}) \int P_{eq}(\mathbf{R}^{(N)}) d\mathbf{r}_{m+1} \cdots d\mathbf{r}_N, \quad (1.26)$$

con $m = m_\alpha + m_\beta + \cdots + m_\omega$ y donde la partícula de la especie α se encuentra en \mathbf{r}_1 , la partícula de especie β se encuentra en \mathbf{r}_2 , etc.

Si N_α es el número de partículas de la especie α se tiene que

$$\sum_{\alpha=1}^m N_\alpha = N, \quad (1.27)$$

mientras que si definimos, para la especie α , a la fracción molar como $x_\alpha = N_\alpha/N$ y a la densidad como $n_\alpha = N_\alpha/V$, éstas satisfacen

$$\sum_{\alpha=1}^m n_\alpha = n \quad (1.28)$$

$$\sum_{\alpha=1}^m x_\alpha = 1. \quad (1.29)$$

De la ecuación (1.26) se tiene

$$\rho_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}_1) = n_\alpha \quad (1.30)$$

y

$$\rho_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_\alpha n_\beta g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^2 x_\alpha x_\beta g_{\alpha\beta}(r), \quad (1.31)$$

por lo que $g_{\alpha\beta}(r)$ es proporcional a la probabilidad de encontrar a una partícula del tipo β a una distancia r de una de tipo α que se encuentra en el origen. La función de distribución entre pares $g_{\alpha\beta}(r)$ satisface

$$\int 2\pi n_\beta g_{\alpha\beta}(r) r dr = N_\beta - \delta_{\alpha\beta}, \quad (1.32)$$

por lo que $2\pi n_\beta g_{\alpha\beta}(r) r dr$ es el número promedio de partículas del tipo β en un anillo de espesor dr y radio r con una partícula del tipo α en el centro.

Los análogos de las ecuaciones (1.17) y (1.18) son los siguientes [8]:

$$\frac{\beta P}{n} = 1 - \frac{1}{2} \pi n \sum_{\alpha, \beta=1}^m x_\alpha x_\beta \int_0^\infty g_{\alpha\beta}(r) \left(\frac{d[\beta u_{\alpha\beta}(r)]}{dr} \right) r^2 dr \quad (1.33)$$

$$\frac{\beta U_{ex}}{n} = \pi n \sum_{\alpha, \beta=1}^m x_\alpha x_\beta \int \beta u_{\alpha\beta}(r) g_{\alpha\beta}(r) r dr \quad (1.34)$$

Por otro lado, en el espacio de Fourier la estructura se describe en términos de los factores de estructura $S_{\alpha\beta}(k)$, los cuales se definen como las funciones de correlación de la transformada de Fourier $\delta n_{\mathbf{k}}^\alpha$ de las fluctuaciones en la densidad local de partículas $\delta n_\alpha(\mathbf{r}) = n_\alpha(\mathbf{r}) - n_\alpha$

$$S_{\alpha\beta}(k) \equiv \frac{1}{N} \langle \delta n_{\mathbf{k}}^\alpha \delta n_{-\mathbf{k}}^\beta \rangle, \quad (1.35)$$

donde las densidades parciales de partículas se escriben como

$$n_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_{\alpha}}), \quad (1.36)$$

donde $\mathbf{r}_{i_{\alpha}}$ es la posición de la i -ésima partícula perteneciente a la especie α .

Estos factores de estructura parciales se pueden escribir como

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = x_{\alpha}\delta_{\alpha\beta} + nx_{\alpha}x_{\beta}\hat{h}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}), \quad (1.37)$$

donde $\hat{h}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ es la transformada de Fourier de $h_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ definida a través de

$$\begin{aligned} nh_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) &\equiv \frac{1}{N} \int \langle \delta n_{\alpha}(\mathbf{r}') \delta n_{\beta}(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle d\mathbf{r}' \\ &= n [g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - 1] \end{aligned} \quad (1.38)$$

Además de las propiedades estructurales de las distintas especies que conforman el sistema, es interesante analizar las propiedades globales de éste. Para describir la estructura global del sistema consideremos las fluctuaciones en la densidad numérica total

$$\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n, \quad (1.39)$$

donde $n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} n_{\alpha}(\mathbf{r})$. Para estas fluctuaciones definimos el factor de estructura $S_{NN}(\mathbf{k})$ mediante

$$S_{NN}(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{N} \langle \delta n_{\mathbf{k}} \delta n_{-\mathbf{k}} \rangle, \quad (1.40)$$

el cual nos dará información del ordenamiento de las partículas, independientemente de su tipo. Para una mezcla binaria, la expresión anterior se puede poner en términos de los factores de estructura parciales como [9]

$$S_{NN}(\mathbf{k}) = S_{11}(\mathbf{k}) + 2S_{12}(\mathbf{k}) + S_{22}(\mathbf{k}). \quad (1.41)$$

Los factores de estructura parciales pueden ser usados para definir un nuevo factor de estructura, $S_{\chi}(\mathbf{k})$ [8], que es llamado factor de estructura de la compresibilidad:

$$S_{\chi}(\mathbf{k}) = \frac{|\mathbf{S}(\mathbf{k})|}{\sum_{\alpha\beta} x_{\alpha}x_{\beta}|\mathbf{S}(\mathbf{k})|_{\alpha\beta}}, \quad (1.42)$$

donde $|\mathbf{S}(\mathbf{k})|$ es el determinante de la matriz simétrica con elementos $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ y $|\mathbf{S}(\mathbf{k})|_{\alpha\beta}$ es el cofactor del elemento $(\alpha\beta)$. La cantidad $S_{\chi}(0) = \chi$ es la compresibilidad isotérmica normalizada de la mezcla, que para el caso de una mezcla coloidal binaria está dado por [9]

$$\chi = nk_BTK_T = \frac{S_{11}(0)S_{22}(0) - S_{12}^2(0)}{x_1^2S_{22}(0) - 2x_1x_2S_{12}(0) + x_2^2S_{11}(0)}. \quad (1.43)$$

1.3 Ecuación de Ornstein-Zernike

Como hemos visto, $ng(\mathbf{r})$ es la densidad local de partículas a una distancia \mathbf{r} de otra partícula en el origen. Por otro lado, $h(\mathbf{r})$, definida mediante la ecuación (1.22), es claramente una medida de la influencia total de la partícula en el origen sobre la partícula que se encuentra a una distancia \mathbf{r} , y recibe el nombre de función de correlación total. En 1914 Ornstein y Zernike propusieron una división de $h(\mathbf{r})$ en dos partes, una parte directa y una parte indirecta. La parte directa, es decir, la influencia directa de la partícula 1 localizada en \mathbf{r}_1 sobre la 2 que se encuentra en \mathbf{r}_2 , está dada por una función $c(\mathbf{r}_{12})$ llamada función de correlación directa. La parte indirecta es la influencia propagada directamente desde la partícula 1 a una tercera partícula, 3, la cual ejerce a su vez su influencia sobre 2, directa e indirectamente a través de otras partículas. Este efecto es pesado por la densidad y promediado sobre todas las posiciones de la partícula 3. Con esta descomposición, $h(\mathbf{r}_{12})$ se puede escribir como [8]

$$h(\mathbf{r}_{12}) = c(\mathbf{r}_{12}) + n \int c(\mathbf{r}_{13})h(\mathbf{r}_{23})d\mathbf{r}_3, \quad (1.44)$$

o bien, usando la función de correlación indirecta $\gamma(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r})$,

$$\gamma(\mathbf{r}_{12}) = n \int c(\mathbf{r}_{13})[\gamma(\mathbf{r}_{23}) + c(\mathbf{r}_{23})]d\mathbf{r}_3, \quad (1.45)$$

que es la ecuación de partida para el cálculo formal de la $g(\mathbf{r})$. Esta ecuación, llamada la ecuación de Ornstein-Zernike, puede ser considerada como la definición de la función de correlación directa, que es tan intuitiva físicamente como $g(\mathbf{r})$. Ella tiene una estructura más simple y es de rango mucho más corto que $g(\mathbf{r})$. Por otro lado, la función $\gamma(\mathbf{r})$ es importante ya que es una función continua, aun cuando $c(\mathbf{r})$ y $h(\mathbf{r})$ no lo sean.

La ecuación de Ornstein-Zernike es una ecuación con dos incógnitas, $h(\mathbf{r})$ y $c(\mathbf{r})$, por lo que es necesario encontrar una relación adicional o de cerradura (que además debe contener a $u(\mathbf{r})$) entre ellas para poder calcularlas. Existen reportadas en la literatura diversas relaciones de cerradura: MSA, Percus-Yevick, HNC, Rogers-Young, etc. La ecuación de Percus-Yevick [10] fue originalmente derivada por Percus y Yevick, en 1958, por medio de teorías de campo, mientras que la ecuación llamada *cadena hipertejida* (HNC), fue resultado del trabajo de varios autores, cuyo esfuerzo inicial es atribuido a Rushbrooke y a Scoins [11]. Sin embargo, en la década de los 60s, estas ecuaciones fueron derivadas mediante una técnica diferente que

involucra la teoría de funcionales de la densidad [12]. En el presente trabajo se usarán las cerraduras de Percus-Yevick, HNC, y Rogers-Young, por lo que a continuación se presenta una deducción sencilla de las dos primeras explotando la interpretación física de la función de correlación directa [7].

La función de correlación directa fue introducida para representar en algún sentido la correlación directa entre dos partículas en un sistema que contiene otras $N - 2$, por lo que es razonable representar esta función mediante

$$c(\mathbf{r}) = g_{total}(\mathbf{r}) - g_{indirecta}(\mathbf{r}), \quad (1.46)$$

donde $g_{total}(\mathbf{r})$ es la función de distribución radial; i.e., $g(\mathbf{r}) = e^{-\beta w(\mathbf{r})}$, donde $w(\mathbf{r})$ [7] es la interacción entre dos partículas mantenidas a una distancia fija r de separación cuando las restantes $N - 2$ partículas son promediadas sobre todas las configuraciones; y $g_{indirecta}(\mathbf{r})$ es la función de distribución radial sin la interacción directa $u(\mathbf{r})$ incluida; i.e., $g_{indirecta}(\mathbf{r}) \approx e^{-\beta[w(\mathbf{r})-u(\mathbf{r})]}$. Con lo anterior se aproxima a $c(\mathbf{r})$ mediante

$$c(\mathbf{r}) = e^{-\beta w(\mathbf{r})} - e^{-\beta[w(\mathbf{r})-u(\mathbf{r})]}, \quad (1.47)$$

o bien

$$\begin{aligned} c(\mathbf{r}) &= (e^{-\beta u(\mathbf{r})} - 1) y(\mathbf{r}), \\ &= e^{-\beta u(\mathbf{r})} (\gamma(\mathbf{r}) + 1) - \gamma(\mathbf{r}) - 1, \end{aligned} \quad (1.48)$$

donde $y(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r})e^{\beta u(\mathbf{r})}$. Ésta es la llamada relación de cerradura de Percus-Yevick (PY), en la que se puede ver que la función $c(\mathbf{r})$ es una función de corto alcance, a saber, el rango de $e^{-\beta u(\mathbf{r})}$. La ecuación de cadena hipertejida (HNC) es derivada de la ecuación (1.47) expandiendo a primer orden el término $g_{indirecta}(\mathbf{r})$. Si se hace ésto tenemos

$$\begin{aligned} c(\mathbf{r}) &= -\beta u(\mathbf{r}) + h(\mathbf{r}) - \ln(1 + h(\mathbf{r})), \\ &= e^{-\beta u(\mathbf{r})} [e^{\gamma(\mathbf{r})}] - \gamma(\mathbf{r}) - 1. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Este par de relaciones, PY y HNC, no tienen parámetros libres y son aproximaciones, como todas las relaciones de cerradura. Debido a ésto, su uso en el cálculo de propiedades termodinámicas lleva en general a resultados diferentes cuando estas propiedades son calculadas por diferentes rutas. Por ejemplo, la compresibilidad isotérmica normalizada, $\chi = nk_B T K_T$, puede ser calculada de la ecuación de la compresibilidad ($\chi = \chi_c$)

$$\chi_c^{-1} = 1 - n \int_0^\infty c(r) 2\pi r dr, \quad (1.50)$$

o bien de la ecuación de estado del virial ($\chi = \chi_v$)

$$\chi_v^{-1} = \left(\frac{\partial[\beta P]}{\partial n} \right)_T, \quad (1.51)$$

donde la presión del virial P está dada por la relación (1.17), que para el caso de discos duros se reduce a

$$\frac{\beta P}{n} = 1 + \frac{1}{2} \pi n \sigma^2 g(\sigma+). \quad (1.52)$$

donde $g(\sigma+)$ es el valor de $g(r)$ en contacto.

Si la ecuación de OZ es resuelta con PY o con HNC y los resultados se utilizan para evaluar las compresibilidades isotérmicas (1.50 y (1.51), éstas serán diferentes entre sí. Éstas cerraduras son inconsistentes termodinámicamente. Por otro lado, este par de cerraduras tienen la propiedad, como se ha observado comparando con resultados de simulación por el método de Monte Carlo, que para el caso de partículas descargadas, PY subestima la estructura de la suspensión mientras que HNC la sobrestima, tanto para 3D como para 2D, ocurriendo lo contrario en tres dimensiones para el caso de partículas cargadas.

La otra cerradura que será empleada en el presente trabajo y que para el caso tridimensional ha demostrado ser más precisa que PY y HNC, tanto para partículas cargadas como descargadas, es la cerradura de Rogers-Young (RY) que se define como [13]

$$c(r) = e^{-\beta u(r)} \left[1 + \frac{e^{\gamma(r)} f(r) - 1}{f(r)} \right] - \gamma(r) - 1, \quad (1.53)$$

donde $f(r) = 1 - e^{-\alpha r}$. Como se puede ver de las ecuaciones anteriores, RY se reduce a PY para $\alpha = 0$ y a HNC para $\alpha = \infty$, por lo que para $0 < \alpha < \infty$, RY representa una interpolación o mezcla de PY y HNC. Sin embargo, la cerradura de RY necesita de una condición adicional para fijar el valor de α . Esta condición consiste en fijar el valor de α demandando la igualdad de las compresibilidades χ_v y χ_c , con lo cual la consistencia termodinámica es parcialmente restaurada.

Para el caso de sistemas polidispersos con m especies de partículas coloidales, la microestructura es descrita en términos de $\frac{1}{2}m(m+1)$ funciones de correlación entre pares $g_{\alpha\beta}(r)$, las cuales son proporcionales a la probabilidad de encontrar a una partícula de la especie β a una distancia r de una partícula de la especie α . El cálculo formal de estas funciones de correlación se lleva a cabo a través de las ecuaciones acopladas de OZ [8],

las cuales relacionan a las funciones de correlación total $h_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - 1$ y a las funciones de correlación directa $c_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$, junto con las versiones para sistemas polidispersos de las cerraduras PY, HNC y RY.

Escribiendo $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = h_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - c_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ se tiene que las ecuaciones de OZ tienen la forma [8]

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = n \sum_{\omega=1}^m \mathbf{x}_{\omega} \int c_{\alpha\omega}(\mathbf{r}') [\gamma_{\alpha\omega}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + c_{\omega\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)] d\mathbf{r}', \quad (1.54)$$

mientras que las relaciones de cerradura se escriben como

- (PY)

$$c_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = e^{-\beta u_{\alpha\beta}(\mathbf{r})} [\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + 1] - \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - 1, \quad (1.55)$$

- (HNC)

$$c_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = e^{-\beta u_{\alpha\beta}(\mathbf{r})} [e^{\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r})}] - \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - 1, \quad (1.56)$$

- (RY)

$$c_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = e^{-\beta u_{\alpha\beta}(\mathbf{r})} \left(1 + \frac{e^{\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r})} f_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - 1}{f_{\alpha\beta}(\mathbf{r})} \right) - \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) - 1, \quad (1.57)$$

donde $f_{\omega\beta}(\mathbf{r}) = 1 - e^{-\alpha_{\omega\beta} r}$.

Las cantidades $\alpha_{\omega\beta}$ son parámetros libres que se determinan demandando, como en el caso monodisperso, consistencia termodinámica parcial. En el presente trabajo tomaremos estos parámetros de mezclado $\alpha_{\omega\beta}$ iguales a un parámetro α , el cual será determinado exigiendo que los valores de la compresibilidad isotérmica normalizada $\chi = nk_B T K_T$ calculados de la ecuación de la compresibilidad

$$\chi_c^{-1} = 1 - 2\pi n \sum_{\alpha,\beta=1}^m \mathbf{x}_{\alpha} \mathbf{x}_{\beta} \int_0^{\infty} c_{\alpha\beta}(r) r dr \quad (1.58)$$

y de

$$\chi_v^{-1} = \left(\frac{\partial[\beta P]}{\partial n} \right)_T, \quad (1.59)$$

en la cual la presión P está dada por la ecuación de estado del virial (1.33), que para el caso de una mezcla de discos duros toma la forma

$$\frac{\beta P}{n} = 1 + \frac{1}{2} \pi n \sum_{\alpha, \beta=1}^m x_{\alpha} x_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}^2 g_{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}). \quad (1.60)$$

Capítulo 2

Solución numérica de la ecuación de Ornstein-Zernike

Son dos los problemas principales a los que uno se enfrenta cuando se quiere resolver numéricamente la ecuación de Ornstein-Zernike. El primero es la implementación de un método iterativo adecuado y el segundo es la implementación de un método adecuado para el cálculo de las transformadas de Fourier. A continuación describimos los métodos usados en el presente trabajo.

2.1 Método iterativo

Un problema iterativo puede ser descrito matemáticamente como

$$Af = f, \quad (2.1)$$

donde $f(\mathbf{x})$ es una función real y A es un operador definido en un espacio funcional. El método iterativo para resolver (2.1) es

$$f_{n+1} = Af_n \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.2)$$

En este esquema, comenzando con una aproximación inicial f_1 , una secuencia de funciones f_1, f_2, \dots , puede ser generada. Si la secuencia converge uniformemente, la función límite es una solución de (2.1). Algunas veces el método iterativo dado por (2.2) oscila o diverge, por lo que en este trabajo se empleará un método más estable y de convergencia mas rápida [14], el cual se describe a continuación.

Definamos

$$g_n \equiv Af_n,$$

(2.3)

y

$$d_n \equiv g_n - f_n = (A - 1)f_n. \quad (2.4)$$

Las funciones f_n y g_n son llamadas el *input* y el *output*, respectivamente, de la n -ésima iteración. La norma de d_n , definida como

$$\|d_n\| = \left[\int |d_n(x)|^2 dx \right]^{1/2}, \quad (2.5)$$

es una medida de la precisión de la solución.

Para $n \geq 4$, las funciones f_{n-3} , f_{n-2} , f_{n-1} , f_n , g_{n-3} , g_{n-2} , g_{n-1} , g_n se suponen conocidas y se busca extraer la mayor información posible de ellas. Para esto se considera la función

$$\bar{f} = (1 - c_1 - c_2 - c_3)f_n + c_1f_{n-1} + c_2f_{n-2} + c_3f_{n-3} \quad (2.6)$$

y se busca la elección óptima de las constantes c_i tal que \bar{f} es la mejor solución de (2.1).

Para A lineal se tiene

$$A\bar{f} = (1 - c_1 - c_2 - c_3)g_n + c_1g_{n-1} + c_2g_{n-2} + c_3g_{n-3} \quad (2.7)$$

$$\Delta \equiv \|A\bar{f} - \bar{f}\| = \|d_n - c_1d_{01} - c_2d_{02} - c_3d_{03}\|, \quad (2.8)$$

donde

$$\begin{aligned} d_{01} &= d_n - d_{n-1}, \\ d_{02} &= d_n - d_{n-2}, \\ d_{03} &= d_n - d_{n-3}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Minimizando Δ^2 con respecto a las c_i tenemos

$$\begin{aligned} (d_{01}, d_{01})c_1 + (d_{01}, d_{02})c_2 + (d_{01}, d_{03})c_3 &= (d_n, d_{01}), \\ (d_{02}, d_{02})c_1 + (d_{02}, d_{02})c_2 + (d_{02}, d_{03})c_3 &= (d_n, d_{02}), \\ (d_{03}, d_{01})c_1 + (d_{03}, d_{02})c_2 + (d_{03}, d_{03})c_3 &= (d_n, d_{03}), \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde el producto interno está definido por

$$(u, v) = \int u(x)v(x)dx. \quad (2.11)$$

Como \bar{f} es la mejor solución de (2.1), entonces un buen *input* para la $(n + 1)$ -ésima iteración será

$$f_{n+1} = (1 - c_1 - c_2 - c_3)g_n + c_1g_{n-1} + c_2g_{n-2} + c_3g_{n-3}, \quad (2.12)$$

donde los c_i se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones (2.10).

2.2 Transformadas de Fourier

La solución de la ecuación de OZ es iterativa y en este proceso se aplican, repetidamente, transformadas de Fourier que después son invertidas y que hacen uso de la ortogonalidad de las funciones base. Para efectos de cálculo numérico se tiene que las expresiones integrales se deben discretizar y es deseable que tal discretización de las transformadas mantenga, al menos aproximadamente, la naturaleza ortogonal de tales funciones, de tal manera que la relación recíproca entre una función y su transformada se mantenga durante el cálculo numérico. En el caso de tres dimensiones la evaluación de la transformada de Fourier discreta de una función no tiene mayor problema, ya que se hace uso de la transformada rápida de Fourier, que es de muy rápida evaluación, ya que hace uso de propiedades de simetría de las funciones base.

En el caso de las transformadas bidimensionales, la discretización es más complicada ya que tales transformadas involucran a la función Bessel de orden cero. Esto impide el uso de propiedades de simetría que hagan que su cálculo numérico sea rápido, aunque es posible rescatar la propiedad de ortogonalidad de las funciones base. Es en estas transformadas numéricas en las que mas tiempo de cómputo se invierte durante la solución de la ecuación de OZ.

La transformada de Fourier $F(k)$, en dos dimensiones, de una función circularmente simétrica $f(r)$, es una transformada de Hankel,

$$f(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty F(k)J_0(kr)kdk, \quad (2.13)$$

$$F(k) = 2\pi \int_0^\infty f(r)J_0(kr)rdr, \quad (2.14)$$

donde $J_0(x)$ es la función Bessel de orden cero. La relación de ortogonalidad entre las funciones base es

$$\int_0^\infty J_0(kr)J_0(kr')kdk = \frac{1}{r} \delta(r - r'). \quad (2.15)$$

Suponiendo que $f(\mathbf{r})$ se anula para $r > R$ y expandiéndola en términos del conjunto completo $\{J_0(k_n r)\}$ tenemos que

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi R^2} \sum_{n=1}^{\infty} F(k_n) \frac{J_0(k_n r)}{J_1^2(k_n R)} \quad (2.16)$$

$$F(k_n) = 2\pi \int_0^R f(\mathbf{r}) J_0(k_n r) r dr \quad (2.17)$$

donde $k_n = \lambda_n/R$ y λ_n es la n -ésima raíz de $J_0(x)$. Si además suponemos que $f(\mathbf{r})$ es conocida en un número finito de puntos N , entonces no es necesario considerar frecuencias k mayores que $K = \lambda_N/R$. Es decir, la suma (2.16) se termina en $n = N$, mientras que la integral (2.17) es remplazada por una suma sobre los N puntos conocidos. La forma de esta última suma puede ser determinada notando que los argumentos anteriores son simétricos, por lo que pudimos haber comenzado con una función $F(k)$ definida sobre un intervalo $(0, K)$, expandiendo a $F(k)$ en una serie de Fourier-Bessel, etc. De esta forma llegamos a considerar las formas simétricas [15, 16]

$$f(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\pi R^2} \sum_{j=1}^N F(k_j) \frac{J_0(k_j r_i)}{J_1^2(k_j R)} \quad (2.18)$$

$$F(k_j) = \frac{4\pi}{K^2} \sum_{i=1}^N f(\mathbf{r}_i) \frac{J_0(k_j r_i)}{J_1^2(K r_i)} \quad (2.19)$$

donde $r_i = \lambda_i/K$ y $k_j = \lambda_j/R$, como las contrapartes discretas de las ecuaciones (2.13) y (2.14), y que mantienen de manera aproximada la relación de ortogonalidad de las funciones base

$$\sum_{j=1}^{N-1} \frac{J_0(k_j r_i) J_0(k_j r_l)}{[J_1'(k_j R)]^2} = \frac{R^2 K^2}{4} [J_1'(K r_i)]^2 \delta_{il}. \quad (2.20)$$

2.3 Solución numérica

A continuación se describe el algoritmo usado para resolver iterativamente la ecuación de OZ, y así encontrar la función de distribución radial. Por simplicidad trataremos el caso monodisperso, del cual el caso polidisperso es una generalización directa.

Sea la operación Σ tal que:

$$\Sigma[c(\mathbf{r}), \gamma(\mathbf{r}), n] = [c(\mathbf{r}), \gamma(\mathbf{r})], \quad (2.21)$$

donde $c(\mathbf{r})$ es la función de correlación directa, y $\gamma(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r})$ la función de correlación indirecta. Definamos la acción de Σ como sigue:

- Se evalúa $c(\mathbf{r})$ a través de la cerradura elegida, usando para esto a $\gamma(\mathbf{r})$.
- Se calcula la transformada de Fourier de $c(\mathbf{r})$, $C(\mathbf{k})$, usando el método presentado anteriormente.
- Se calcula $\Gamma(\mathbf{k})$, la transformada de Fourier de $\gamma(\mathbf{r})$, mediante la ecuación de OZ en el espacio de Fourier, esto es:

$$\Gamma(\mathbf{k}) = \frac{nC^2(\mathbf{k})}{1 - nC(\mathbf{k})}. \quad (2.22)$$

- Se aplica la transformada de Fourier inversa a $\Gamma(\mathbf{k})$ para obtener una nueva $\gamma(\mathbf{r})$.
- Evaluando nuevamente la relación de cerradura con la nueva $\gamma(\mathbf{r})$, se obtiene una nueva $c(\mathbf{r})$.

La solución de la ecuación de OZ mediante iteración es muy sensible a la densidad del sistema (en especial los sistemas polidispersos), por lo que se tienen problemas de convergencia conforme la densidad del sistema aumenta. La forma en que se ha abordado este problema en el presente trabajo es construyendo una sucesión de densidades cuyo límite es la densidad n del sistema, e iterando sobre cada densidad parcial. Esta forma de iterar permite una gran estabilidad, aunque a costa de un mayor tiempo de cómputo, ya que la fineza de la partición depende del sistema a tratar. A continuación se describe el algoritmo mediante el cual se ha resuelto la ecuación de OZ en el presente trabajo.

1. Se construye la sucesión en la densidad $\{n_i\}$, $i = 1, \dots, N$, donde $n_{i+1} - n_i = \Delta n$ y donde $n_N = n$ es la densidad total.
2. Tomando la densidad menor n_1 y $\gamma_0(\mathbf{r}) = 0$, aplicamos la operación Σ de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \Sigma [c_0(\mathbf{r}), \gamma_0(\mathbf{r}), n_1] &= [c_1(\mathbf{r}), \gamma_1(\mathbf{r})] \rightarrow \\ \rightarrow \Sigma [c_1(\mathbf{r}), \gamma_1(\mathbf{r}), n_1] &= [c_2(\mathbf{r}), \gamma_2(\mathbf{r})] \rightarrow \\ \rightarrow \Sigma [c_2(\mathbf{r}), \gamma_2(\mathbf{r}), n_1] &= [c_3(\mathbf{r}), \gamma_3(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.23)$$

3. Aplicando nuevamente la operación Σ :

$$\Sigma [c_3(\mathbf{r}), \gamma_3(\mathbf{r}), n_1] = [c_4(\mathbf{r}), \gamma_4(\mathbf{r})], \quad (2.24)$$

se tiene que se han generado las funciones $\gamma_1(r)$, $\gamma_2(r)$, $\gamma_3(r)$ y $\gamma_4(r)$. Haciendo el mapeo $\gamma_4(r) \rightarrow g_n$, $\gamma_3(r) \rightarrow g_{n-1}$, $\gamma_2(r) \rightarrow g_{n-2}$, $\gamma_1(r) \rightarrow g_{n-3}$, y evaluando los coeficientes de la ecuación (2.10), se tiene la función f_{n+1} de la ecuación (2.12).

4. Se evalúa la ecuación (2.5) con $d_n = f_{n+1} - g_n$. Si $\|d_n\| > 5 \times 10^{-4}$ se toma $f_{n+1} \rightarrow \gamma_3$, $g_3 \rightarrow \gamma_2$, $g_2 \rightarrow \gamma_1$, y se repite nuevamente el punto anterior hasta que $\|d_n\| < 5 \times 10^{-4}$.
5. Una vez que $\|d_n\| < 5 \times 10^{-4}$, se toma $n_2 = n_1 + \Delta n$ y se repite nuevamente el proceso desde el punto (2), pero ahora con $\gamma_0(r)$ igual a $\gamma_4(r)$ que resultó de la iteración anterior. El proceso para iteraciones posteriores es similar, con la diferencia de que de la tercera iteración en adelante el *input* $\gamma_0(r)$ se toma como la extrapolación lineal de las γ_4 's resultantes de las dos últimas iteraciones en la densidad.

Para el caso de sistemas que involucran potenciales de disco duro, es necesario modificar un poco la aplicación de la operación Σ ya que tanto $g(r)$ como $c(r)$ son discontinuas en $r = \sigma$, y estas discontinuidades introducen errores importantes en el cálculo de las transformadas de Fourier-Bessel. Para minimizar estos errores se le suma a $c(r)$ una función que la hace continua. Posteriormente, una vez transformada (dentro de la operación Σ), se le resta la contribución de dicha función.

Capítulo 3

Sistemas monodispersos

En esta sección se presentan los resultados que se obtuvieron para sistemas monodispersos de discos duros y de discos de Yukawa. El modelo del potencial empleado para este último caso está dado por la ecuación (1.7), que tiene como límite el de discos duros cuando $K = 0$.

3.1 Discos duros (descargados)

En una suspensión coloidal de discos duros, el único parámetro que determina la estructura del sistema es la fracción de llenado. Entre las cantidades más importantes a determinar se encuentra el valor de $g(r)$ en contacto, $g(\sigma+)$. La importancia de esta cantidad radica en que la presión del sistema está determinada por ella a través de la relación (1.52). De paso se tiene también que, como se verá enseguida, $g(\sigma+)$ depende fuertemente de la densidad.

Comparación con simulación

En la figura (3.1) se muestra una comparación de la función de distribución radial, $g(r)$, obtenida con distintas cerraduras y datos de simulación de Monte Carlo (MC) tomados de la referencia [15], todo a una densidad reducida $n^* = n\sigma^2 = 0.794$. Como se puede apreciar de la figura, la cerradura de RY es la mejor en la vecindad de $r = \sigma$, y por lo tanto es la que mejor predicción hará de la presión del sistema (ver tabla (1)). Más allá de este primer pico, sin embargo, PY da una representación tan buena como RY. En general, encontramos que las cerraduras de PY y RY son aproximadamente equivalentes en la predicción de las propiedades estructurales de un fluido de discos duros o descargados, mientras que la cerradura de HNC sobrestima la estructura del sistema, sobre todo en la vecindad de $r = \sigma$.

En la figura (3.2) se muestra la cantidad $(\beta P/n)$ de un sistema de discos duros calculada con las cerraduras de PY, HNC y RY. Los puntos que aparecen en la figura corresponden a resultados de simulación (MC y DM) tomados de la referencia [15]. Esta figura muestra que

HNC sobreestima la presión del sistema, aumentando esta sobrestimación con la densidad. Por otro lado, tanto PY como RY proporcionan un buen valor de la presión para $n^* < 0.6$. Sin embargo, para densidades mayores es RY la que mejor se ajusta a los resultados de simulación. Estas mismas propiedades han sido encontradas en el pasado en sistemas tridimensionales de esferas duras. Las comparaciones anteriores nos sirven de base para decir que la mejor cerradura, en lo que respecta a los discos duros, es la cerradura de RY, y es por lo tanto la que usaremos en el resto de la sección.

Variación de la estructura con n^*

En la figura (3.3) se muestra el comportamiento de la función de distribución radial $g(r)$ para distintos valores de n^* . El aumento de $g(r)$ en el contacto, $g(\sigma+)$, nos indica que la probabilidad de que las partículas se toquen aumenta con la densidad. También vemos de esta figura que los diversos máximos de $g(r)$ aumentan con n^* , lo que indica que el sistema aumenta su estructura.

En la figura (3.4) tenemos el factor de estructura $S(k)$ para los casos de la figura (3.3). Aquí se aprecia como los máximos de $S(k)$ se recorren hacia la derecha conforme el sistema adquiere mas estructura. En especial, el primer máximo (y el mayor) tiende a ubicarse en $k_{max}\sigma = 2\pi$, lo cual indica que la escala del sistema a altas densidades es σ .

Identificando a la compresibilidad isotérmica normalizada $\chi = nk_BTK_T$ con $S(0)$, notamos de la figura (3.4) que χ disminuye conforme el sistema se va estructurando, esto es, se vuelve cada vez menos compresible. Por otro lado, en la tabla (3.1) se presentan, para distintas densidades y para las distintas cerraduras (PY, HNC y RY), la presión de exceso del virial $P_v^{ex} = (\beta P_v/n) - 1$, la compresibilidad normalizada χ dada por la relación (1.50), así como el parámetro α (escalado con el diámetro) involucrado en la cerradura de RY. En ella se puede apreciar las diferencias entre HNC y las otras dos cerraduras, y se puede apreciar el aumento de P_v^{ex} con la densidad. Los valores de $\alpha\sigma$ son siempre menores que uno y conforme la densidad aumenta van disminuyendo, lo cual significa que la cerradura de RY va adquiriendo más influencia de PY que de HNC al aumentar n^* . Esta tabla es similar a la reportada por Lado [15], en la cual no le fue posible encontrar convergencia para HNC a una densidad reducida de $n\sigma^2 = 0.9$. En nuestro caso, la cerradura de PY tiene convergencia hasta $n\sigma^2 = 1.0$.

$n\sigma^2$	PY		HNC		RY		
	P_v^{ex}	χ	P_v^{ex}	χ	P_v^{ex}	χ	$\alpha\sigma$
0.1	0.178	0.7222	0.179	0.7232	0.179	0.7226	0.821
0.2	0.410	0.5114	0.422	0.5169	0.413	0.5124	0.262
0.3	0.717	0.3535	0.766	0.3656	0.724	0.3555	0.183
0.4	1.132	0.2372	1.272	0.2555	1.151	0.2401	0.161
0.5	1.709	0.1532	2.051	0.1756	1.755	0.1570	0.158
0.6	2.543	0.0943	3.313	0.1175	2.642	0.0980	0.146
0.7	3.806	0.0543	5.473	0.0760	4.119	0.0566	0.154
0.8	5.844	0.0286	9.405	0.0471	6.534	0.0303	0.139
0.9	9.476	0.0131	16.679	0.0288	10.986	0.0142	0.114

Tabla 3.1: Tabla comparativa de la presión de exceso y de la compresibilidad isotérmica reducida de un sistema de discos duros en función de la densidad reducida, calculadas bajo las cerraduras de PY, HNC y RY.

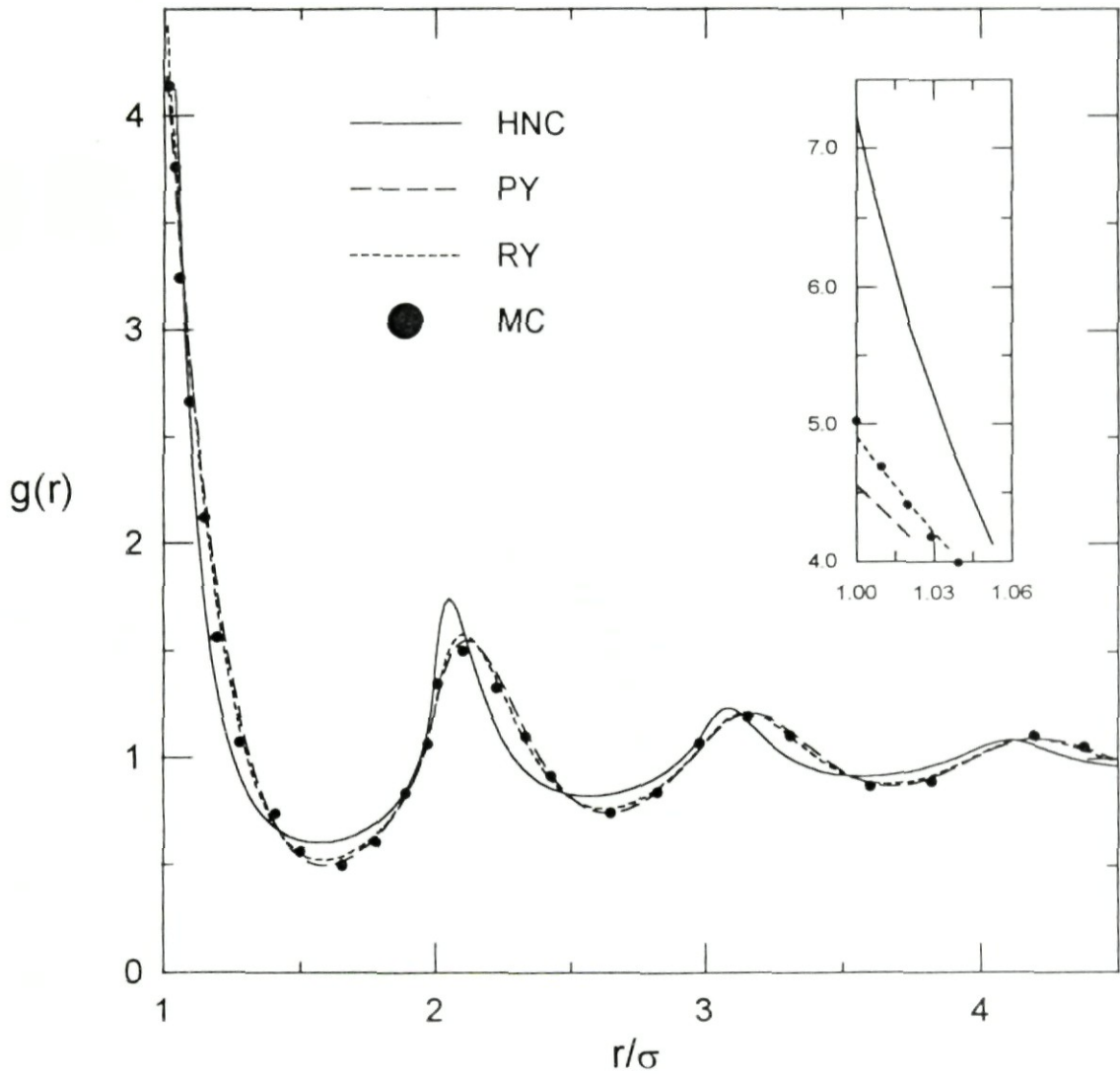


Figura 3.1: Función de distribución radial para un sistema de discos duros calculada con PY, HNC, RY y simulación de Monte Carlo. La densidad reducida del sistema es $n\sigma^2 = 0.794$ ($\alpha\sigma = 0.132$).

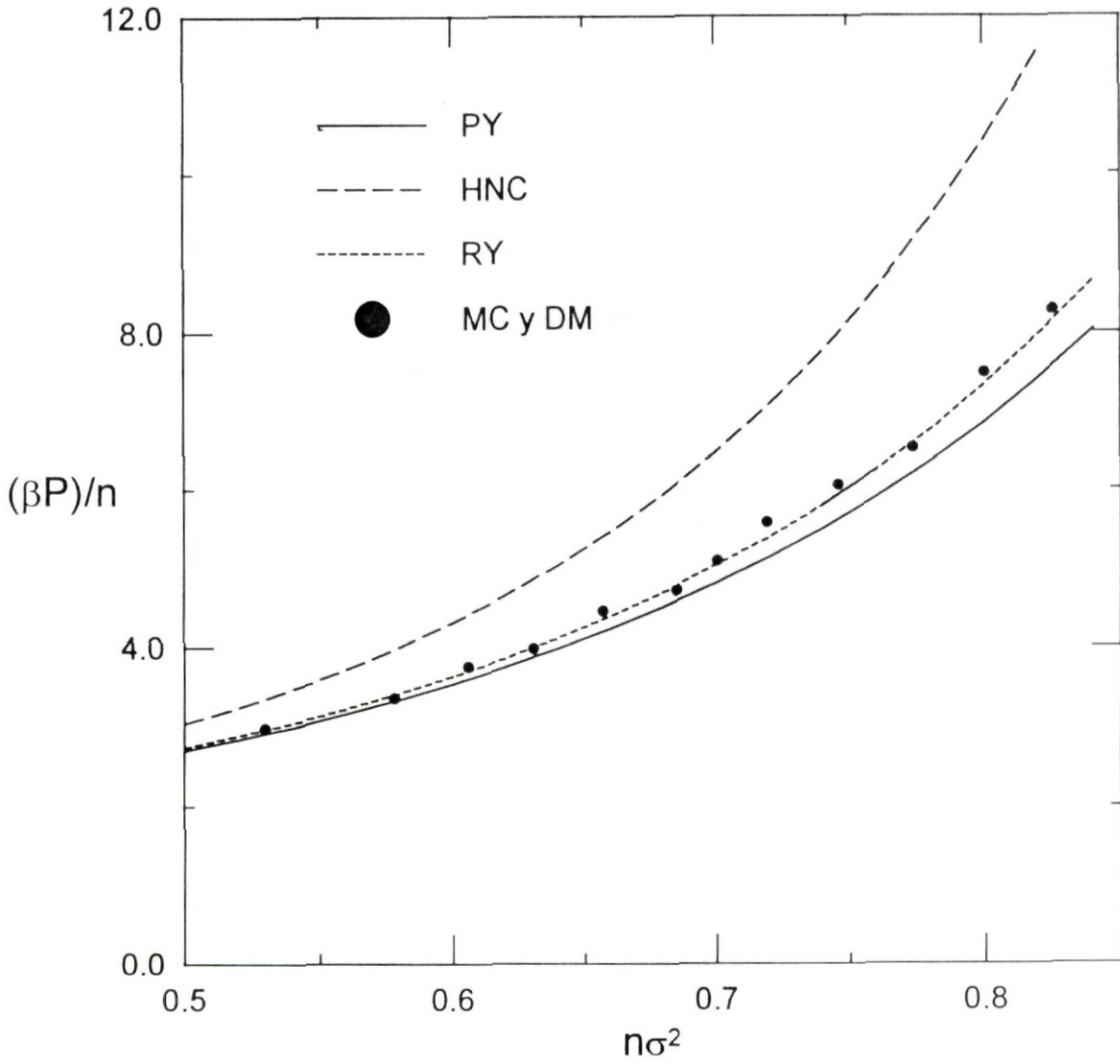


Figura 3.2: Presión $\beta P/n$ en función de la densidad reducida para sistemas de discos duros. Se comparan los resultados que se obtienen mediante PY, HNC, RY y simulación.

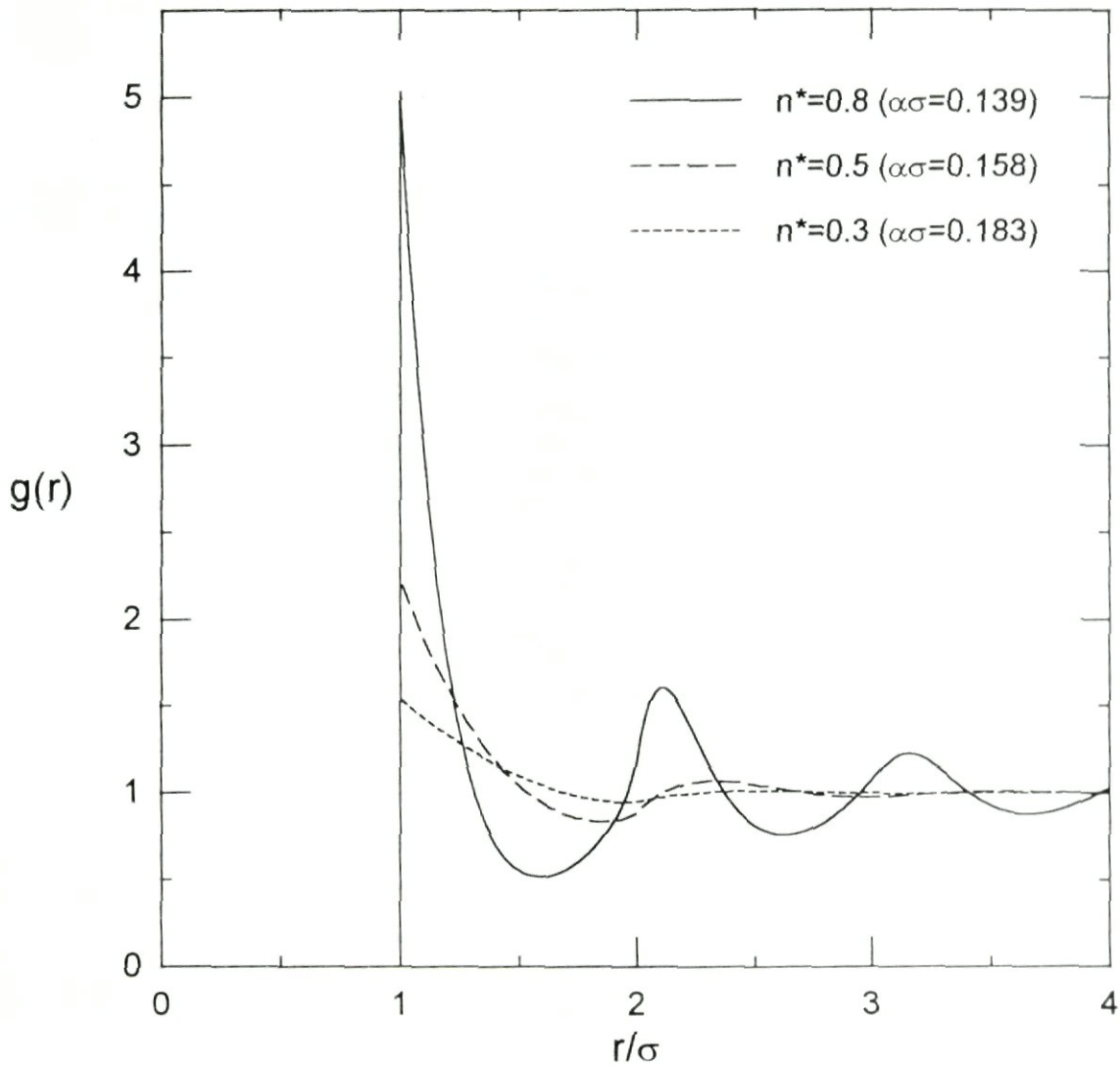


Figura 3.3: Función de distribución radial de un sistema de discos duros calculada bajo la cerradura de RY a distintas densidades reducidas.

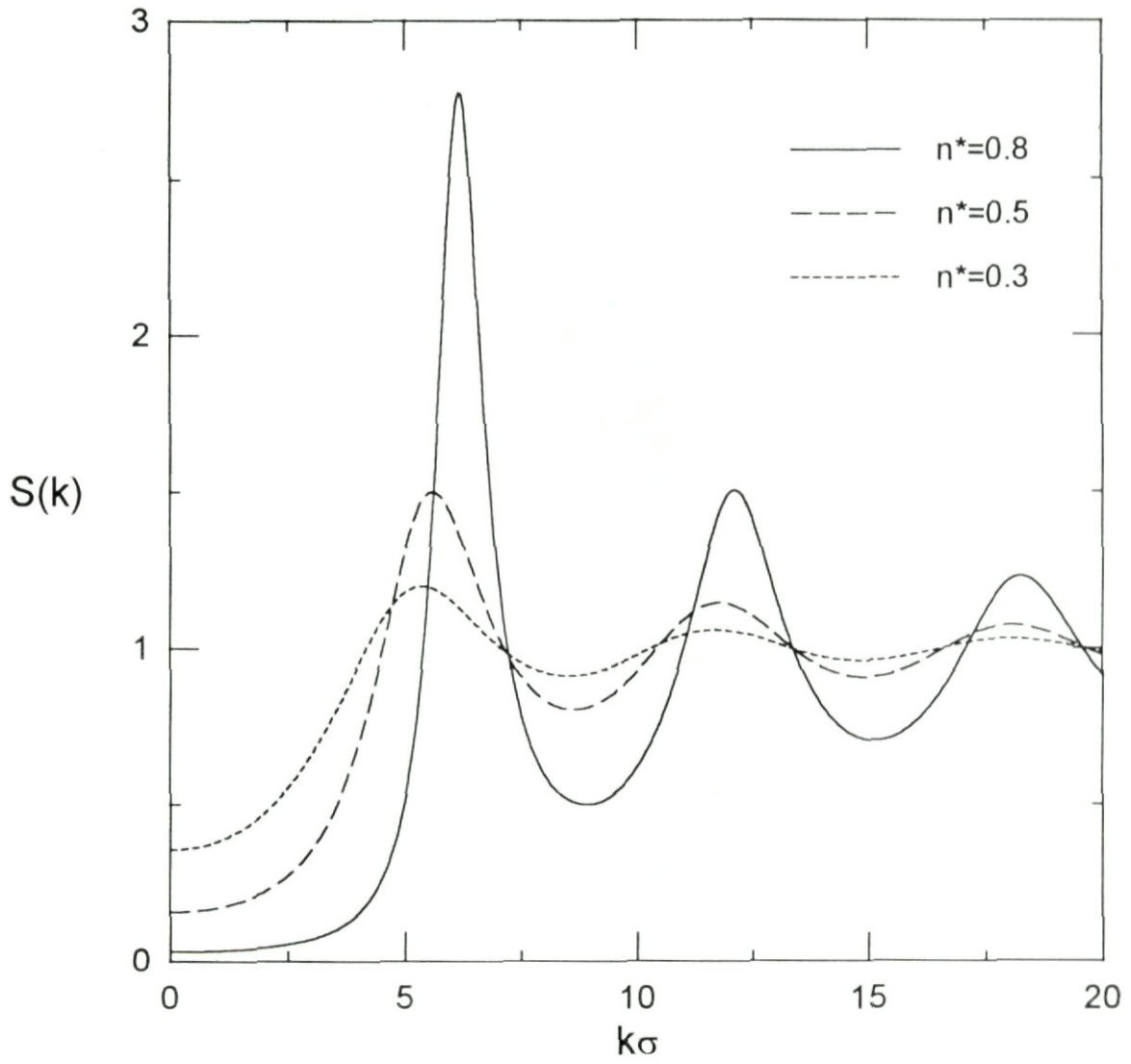


Figura 3.4: Factor de estructura para los casos de la figura (3.3).

3.2 Discos cargados

A diferencia del caso de discos duros, el caso de discos con potencial de Yukawa requiere de tres parámetros para especificar el sistema, que son K , $n^* = n\sigma^2$ y z . La estructura de este tipo de sistemas ya ha sido estudiada, resolviendo la ecuación de OZ bajo la cerradura de HNC [17]. Sin embargo, en este trabajo se presenta un estudio tanto de las propiedades estructurales como de las propiedades termodinámicas, bajo las cerraduras de PY, HNC y RY, comparándose los resultados aquí obtenidos con resultados de simulación de Dinámica Browniana (DB).

Comparación con simulación.

En la figura (3.5) tenemos la comparación entre las cerraduras HNC y RY con respecto a los resultados de simulación [18]. Para este sistema definido por los parámetros $n^* = 0.005$, $K = 500$ y $z = 0.15$ no fue posible encontrar convergencia para la cerradura de PY ya que ésta sobreestima mucho la estructura de una suspensión coloidal de discos cargados. Para ilustrar esto tenemos en la figura (3.6) una comparación entre las estructuras calculadas con las tres cerraduras, para un sistema muy diluido y poco interactuante. De ésta vemos que efectivamente PY predice una estructura mucho mayor, y evidentemente errónea, que la que predicen HNC Y RY.

Como en el caso de discos duros, la comparación entre HNC y RY con simulación, ilustrada en la figura (3.5), nos dice que RY es más precisa cerradura que HNC, por lo que en lo sucesivo se usará esta cerradura para el estudio de las propiedades de una suspensión en la que las partículas interactúen con un potencial del tipo Yukawa (discos cargados). Es de hacer notar que la comparación de la estructura entre RY y simulación para el caso bidimensional no es tan buena como en el caso tridimensional [19].

Variación de la estructura con K

El efecto principal al variar K , manteniendo n^* y z fijos, se ilustra en la figura (3.7). Al aumentar K se enfatiza la estructura de la suspensión sin afectar de manera importante su periodicidad, ya que los máximos de $g(r)$ aumentan sin cambiar mucho su posición. Este efecto es debido a que al aumentar K , el sistema se vuelve mas interactuante, lo cual aumenta la correlación entre las partículas y por lo tanto el orden del sistema. Por otro lado, las partículas se distribuyen preferencialmente, en promedio, a la distancia media entre partículas.

Variación de la estructura con n^*

En suspensiones coloidales tridimensionales cuyas partículas interactúan entre sí con un potencial repulsivo de mediano o largo alcance, es conocido que la escala principal del sistema está dada por $d_{3D} = n_{3D}^{-1/3}$, donde $n_{3D} = N/V_{3D}$ [9]. Esto significa que cuando la distancia se escala con d_{3D} , la función de distribución radial presenta su primer máximo en $r_{max} \approx 1$, mientras que el factor de estructura lo presenta en $k_{max} \approx 2\pi$.

En el caso bidimensional, como se ilustra en las figuras (3.8) y (3.9) también se presenta este tipo de relación entre r_{max} y $d = n^{-1/2}$, con $n = N/V_{2D}$, así como entre k_{max} y $d = n^{-1/2}$. En la figura (3.8) se muestra el comportamiento de $g(r)$, usando como escala a $d = n^{-1/2}$, para distintos valores de la densidad reducida, $n^* = n\sigma^2$. Como se puede apreciar, $g(r)$ presenta su primer máximo en $r_{max}/d \approx 1$ y esto se acentúa conforme el sistema se vuelve mas interactuante. Por otro lado, en la figura (3.9), se tiene que el factor de estructura presenta su primer máximo cercano a $2\pi/d$, lo que significa que la escala principal del sistema está determinada por $d = n^{-1/2}$, es decir, por la densidad del sistema. Este comportamiento en la escala del sistema ya ha sido reportado en la referencia [17] para la cerradura de HNC.

Variación de la estructura con z

En la figura (3.10) se tiene a la función de distribución radial de un sistema de discos cargados para distintos valores del parámetro z . De esta figura tenemos que la estructura del sistema disminuye conforme z aumenta, mientras que los distintos máximos se recorren un poco hacia la izquierda, lo cual indica que la periodicidad del sistema es poco afectada. La disminución en la estructura del sistema se debe a que z determina el alcance del potencial, por lo que las partículas pierden correlación en la distancia cuando z aumenta. Combinando el efecto de K , n^* y z , vemos que la intensidad en la estructura del sistema estará determinada principalmente por K y z , mientras que la periodicidad lo estará por n^* .

En lo que respecta a las propiedades termodinámicas, en la tabla (3.2) se presenta una comparación de la energía de exceso U_{ex} , de la presión de exceso del virial P_v^{ex} y de la compresibilidad isotérmica normalizada χ a distintas densidades reducidas, entre las cerraduras de HNC y RY. Como se aprecia de esta tabla, χ disminuye con la densidad. Esto se debe a que cuando la densidad aumenta las partículas interaccionan de manera efectiva con mayor intensidad. Como el potencial es repulsivo, entonces el sistema presenta mayor resistencia a la compresión. Por otro lado, la presión y la energía de exceso aumentan cuando la densidad aumenta. Esto es así ya que al aumentar la densidad del sistema las partículas tienden a separarse con mas fuerza debido al aumento de la interacción entre ellas, lo cual genera una mayor presión. Por otro lado, cuando la densidad aumenta la distancia promedio entre

partículas disminuye, aumentando la energía potencial del sistema y por lo tanto la energía de exceso.

$n\sigma^2$	HNC			RY			
	U_{ez}	P_v^{ez}	χ	U_{ez}	P_v^{ez}	χ	$\alpha\sigma$
0.002	3.063	6.368	0.0680	2.925	6.176	0.0580	0.070
0.003	6.364	12.215	0.0373	6.166	11.981	0.0313	0.095
0.004	10.536	19.055	0.0245	10.304	18.824	0.0209	0.123
0.005	15.380	26.566	0.0178	15.124	26.320	0.0151	0.138
0.006	20.757	34.561	0.0138	20.482	34.316	0.0118	0.157
0.007	26.567	42.923	0.0112	26.276	42.677	0.0097	0.174
0.008	32.738	51.572	0.0093	32.435	51.327	0.0081	0.191
0.009	39.216	60.454	0.0080	38.900	60.210	0.0070	0.206
0.010	45.957	69.530	0.0070	45.630	69.281	0.0061	0.221

Tabla 3.2: Tabla comparativa de la presión de exceso, de la energía de exceso y de de la compresibilidad isotérmica normalizada de un sistema de discos cargados, calculadas bajo las cerreaduras de HNC y RY para distintos valores de la densidad. Los parámetros del potencial son $K = 500$ y $z = 0.15$.

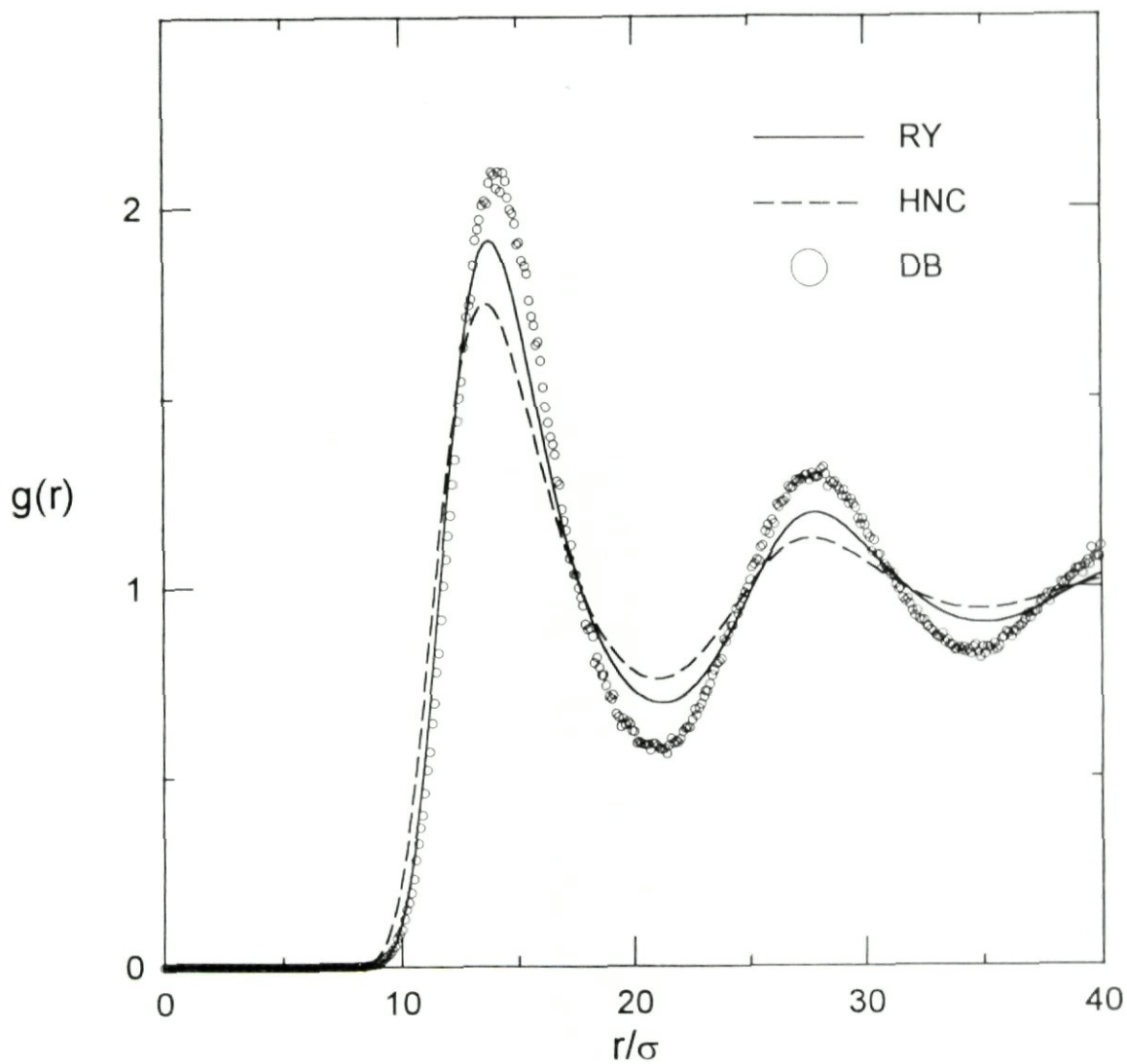


Figura 3.5: Función de distribución radial de un sistema de discos cargados calculada con HNC, RY y simulación de Dinámica Browniana (DB). Los parámetros son $K = 500$, $n\sigma^2 = 0.005$, $z = 0.15$ y $\alpha\sigma = 0.138$. La escala es σ .

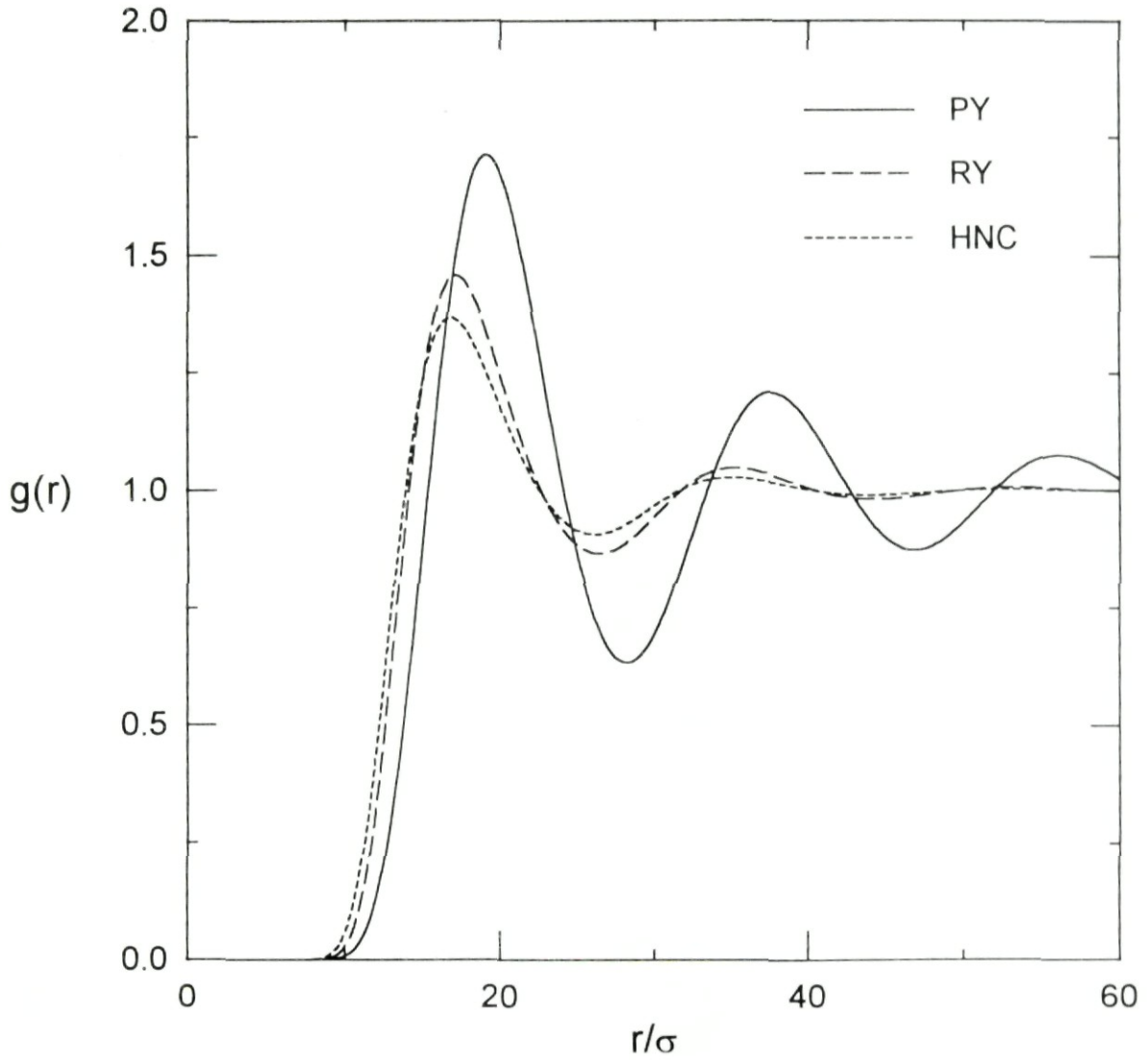


Figura 3.6: Función de distribución radial para discos cargados calculada con PY, HNC y RY. Los parámetros son $K = 300$, $n\sigma^2 = 0.003$, $z = 0.15$ y $\alpha\sigma = 0.1$.

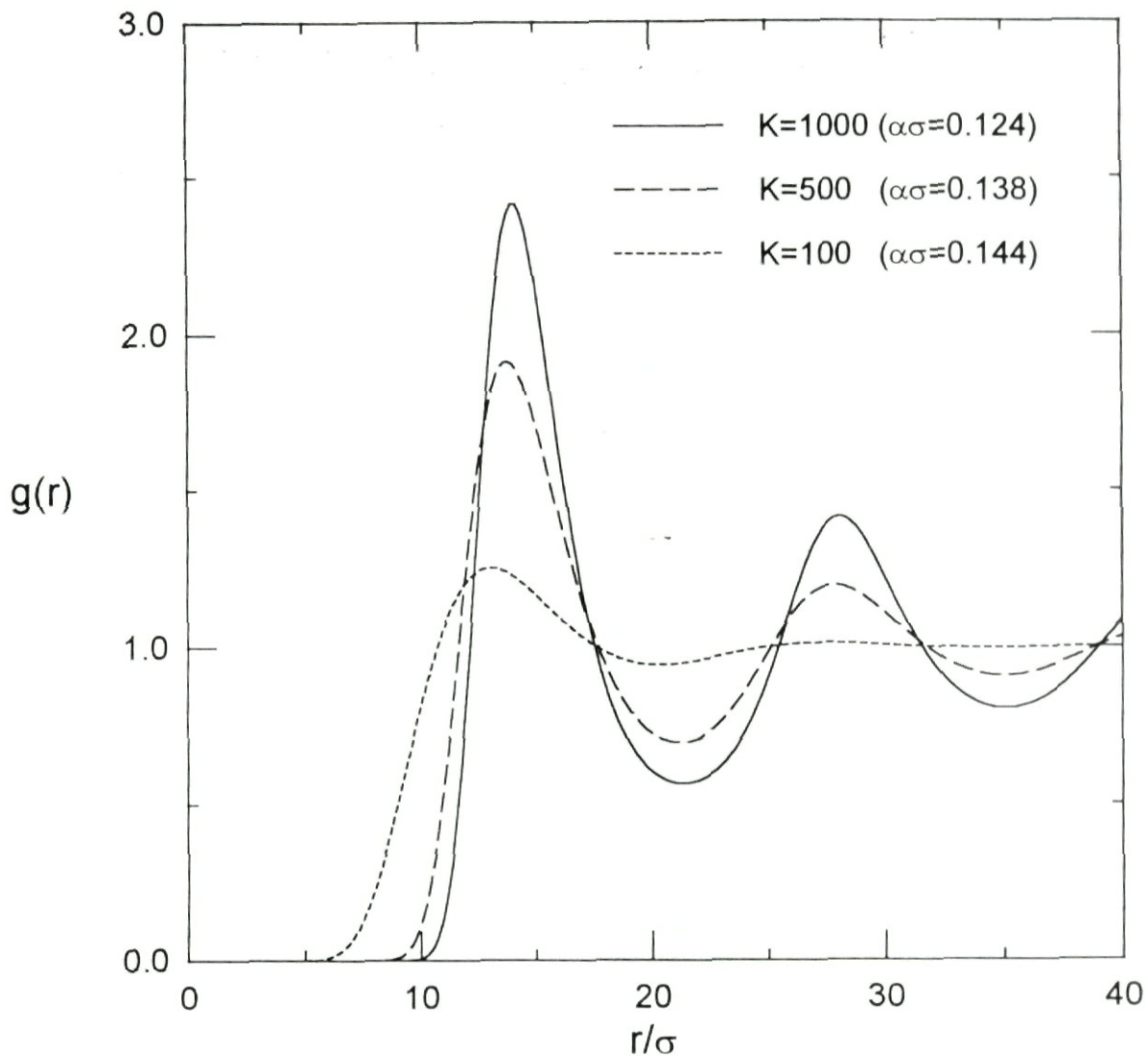


Figura 3.7: Función de distribución radial de un sistema de discos cargados calculada bajo la cerradura RY para distintos valores de K , con $n\sigma^2 = 0.005$ y $z = 0.15$. La escala es σ .

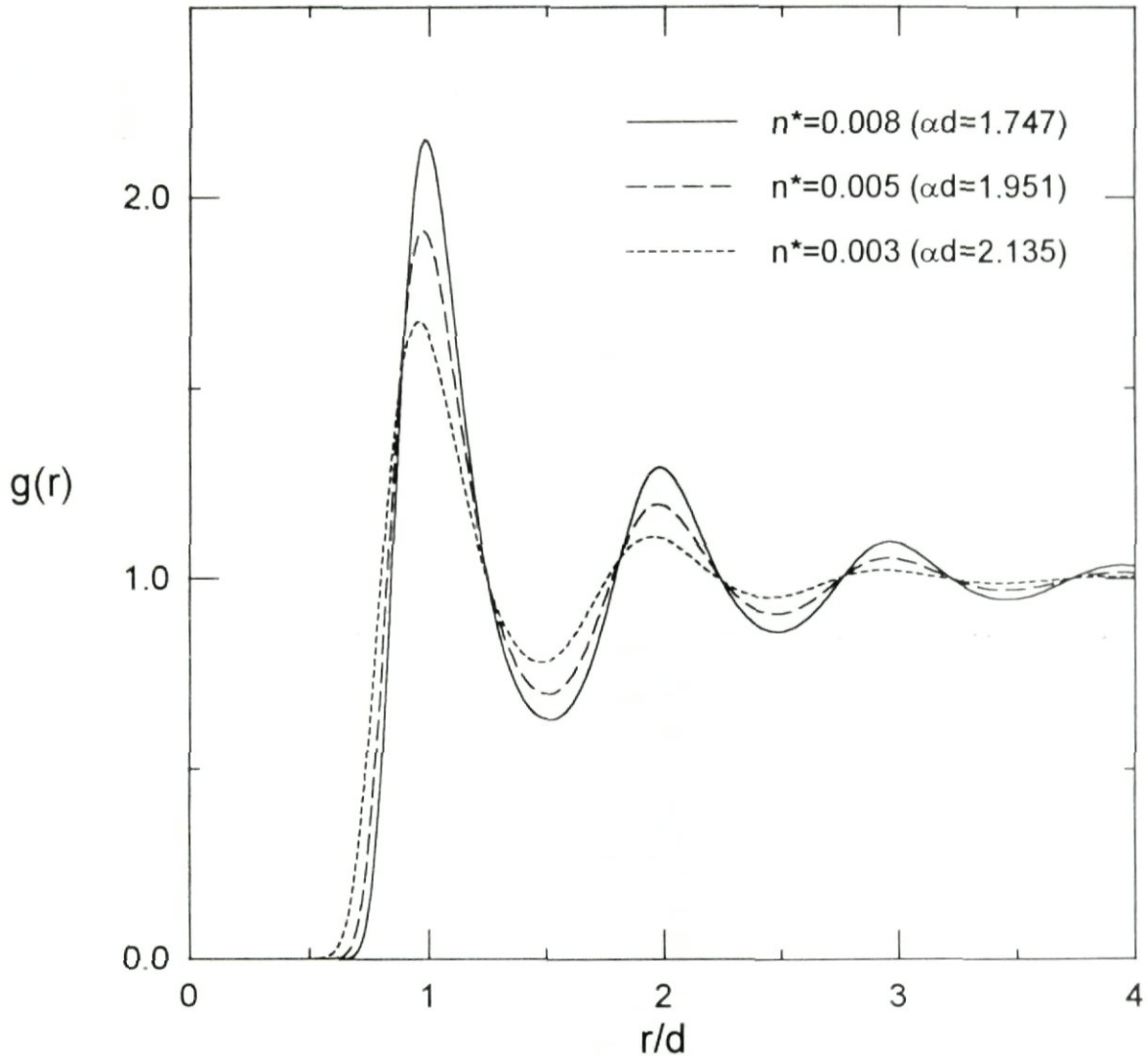


Figura 3.8: Función de distribución radial de un sistema de discos cargados calculada bajo la cerradura de RY para distintos valores de la densidad, con $K = 500$ y $z = 0.15$. La distancia se ha escalado con $d = n^{-1/2}$.

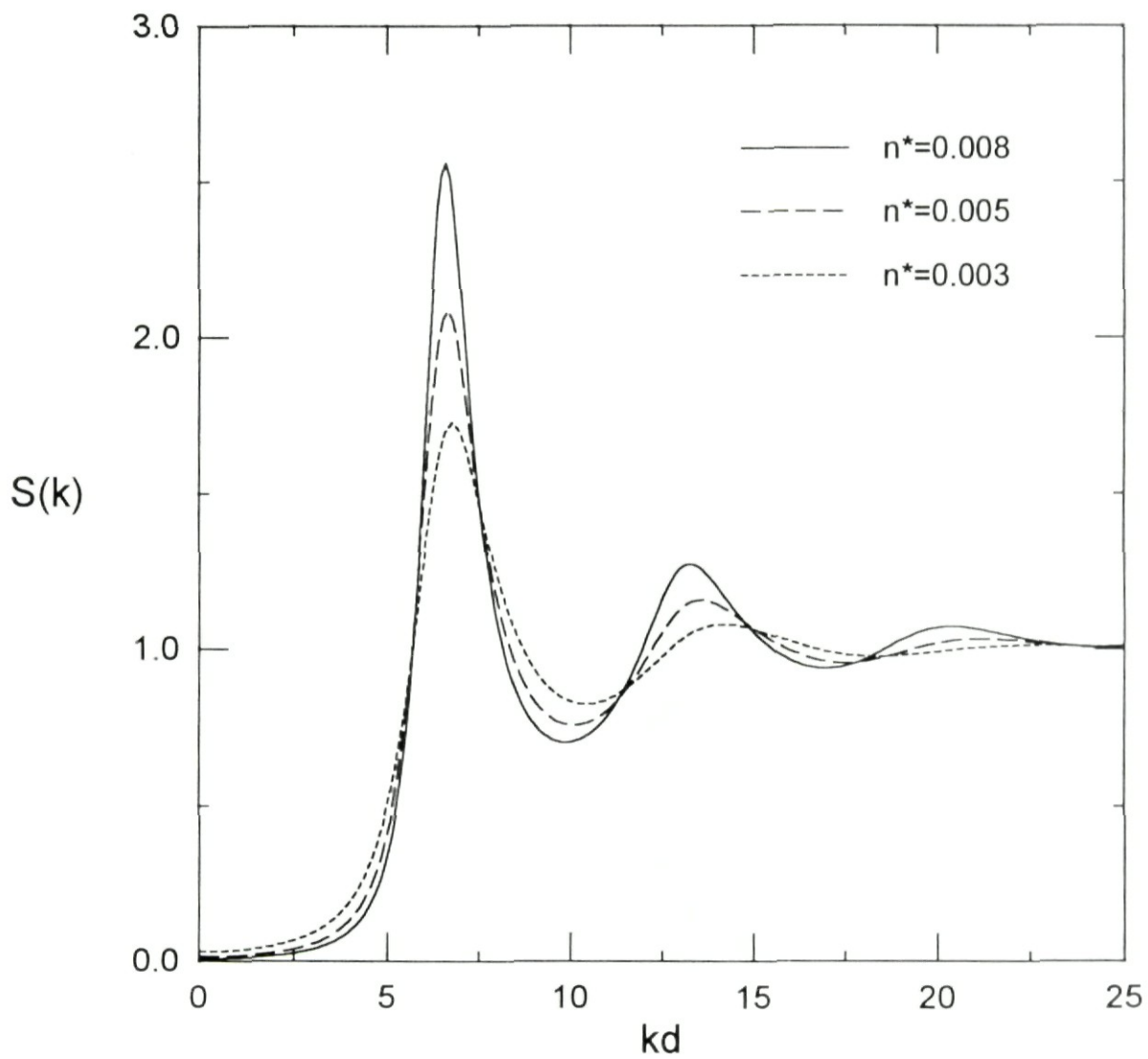


Figura 3.9: Factor de estructura para los casos de la figura (3.7). La distancia se ha escalado con $d = n^{-1/2}$.

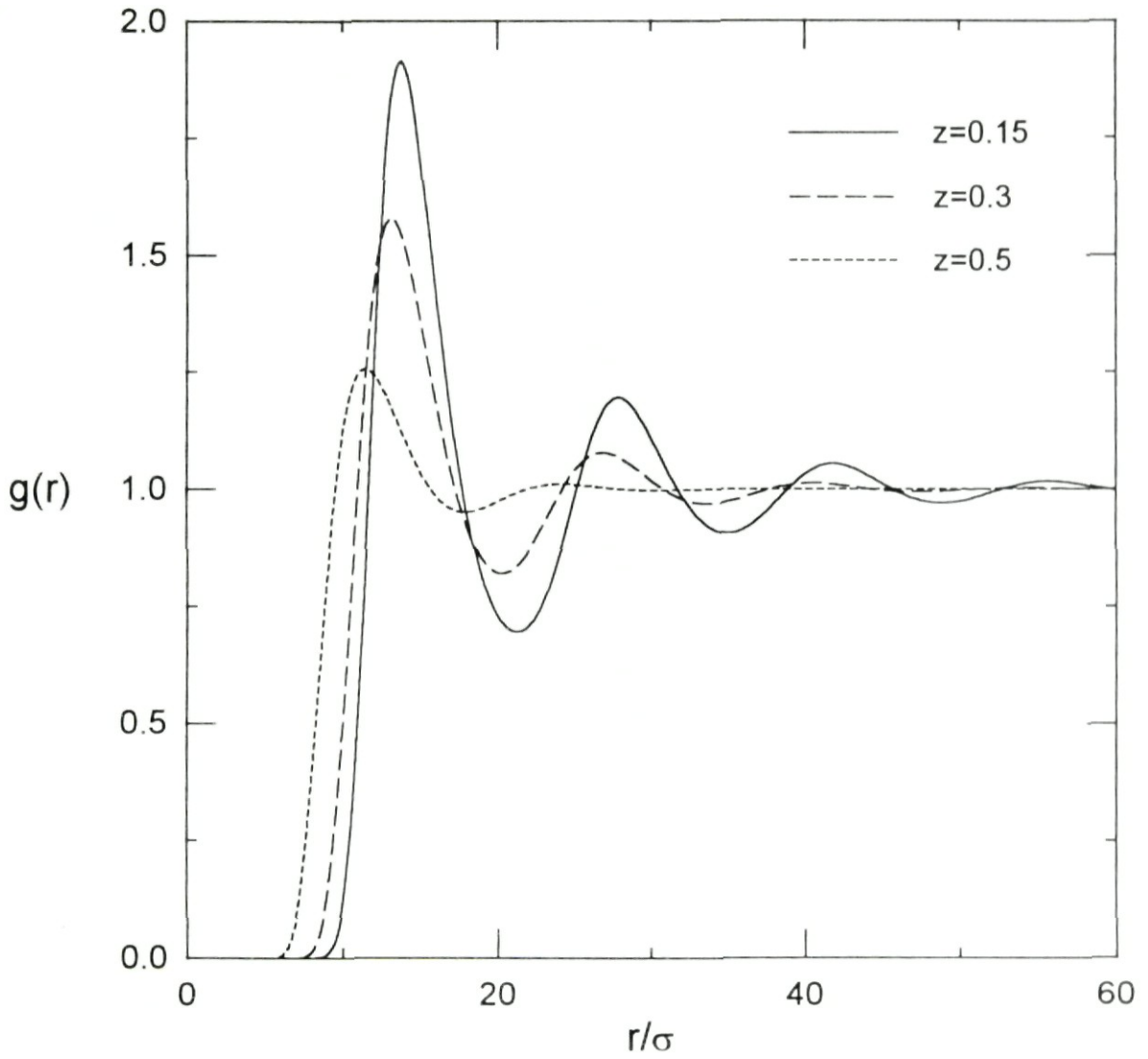


Figura 3.10: Función de distribución radial de un sistema de discos cargados calculada bajo la cerradura RY para distintos valores de z , con $K = 500$ y $n^* = 0.005$. La distancia se ha escalado con σ .

3.3 Efectos de la dimensionalidad

Cuando una gota de una suspensión coloidal es comprimida entre dos placas de vidrio hasta producir un sistema cuasi-bidimensional, el orden entre las partículas coloidales en la gota cambia. La razón de ésto es que la interacción entre las partículas es ahora mediada por las paredes de vidrio y, además, un grado de libertad ha sido inhibido. Este último efecto es llamado efecto de la dimensionalidad. Para obtener alguna información acerca de la nueva interacción entre las partículas, uno debería ser capaz de estimar los efectos de la dimensionalidad y extraerlos de la estructura observada. A continuación se estima este efecto comparando la estructura de suspensiones, en dos y tres dimensiones, de partículas con interacción de disco duro y de disco de Yukawa. Para evitar confusiones se usarán los índices $2D$ y $3D$ para resaltar la correspondiente dimensionalidad. Los casos que se considerarán son

$$\begin{aligned}
 a) \quad \varphi_{3D} &= \varphi_{2D}, \\
 b) \quad n_{3D}^* &= n_{2D}^*, \\
 c) \quad d_{3D}^* &= d_{2D}^*,
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

en donde la fracción de llenado, la densidad (numérica) y la distancia media entre partículas en $3D$ están relacionadas mediante

$$\begin{aligned}
 \varphi_{3D} &= \frac{\pi}{6} n_{3D}^*, \\
 d_{3D}^* &= (n_{3D}^*)^{-1/3},
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

mientras que en $2D$

$$\begin{aligned}
 \varphi_{2D} &= \frac{\pi}{4} n_{2D}^*, \\
 d_{2D}^* &= (n_{2D}^*)^{-1/2},
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

donde $n_{3D}^* = n_{3D}\sigma^3$, $d_{3D}^* = d_{3D}/\sigma$, $n_{2D}^* = n_{2D}\sigma^2$ y $d_{2D}^* = d_{2D}/\sigma$ son cantidades escaladas.

La figura (3.11) muestra a $g(r)$ para el caso tridimensional de una suspensión de esferas duras a fracción de llenado $\varphi_{3D} = 0.45$ y para tres suspensiones coloidales de discos duros a las fracciones de llenado $\varphi_{2D} = 0.45, 0.675, 0.71$. Estos tres valores corresponden a los casos $\varphi_{3D} = \varphi_{2D}$, $n_{3D}^* = n_{2D}^*$ y $d_{3D}^* = d_{2D}^*$ respectivamente. Los valores de n_{3D}^* y de d_{3D}^*

se obtienen de $\varphi_{3D} = 0.45$ usando (3.2), y luego los valores de φ_{2D} se obtienen de n_{2D}^* y d_{2D}^* usando (3.3). Los valores correspondientes en contacto de $g(\mathbf{r})$ son $g_{3D}(\sigma+) = 0.048$ y $g_{2D}(\sigma+) = 2.359, 5.721, 6.812$. De esta figura tenemos que el caso de igual fracción de llenado muestra menos estructura en $2D$ que en $3D$. En los otros dos casos hay mas estructura en $2D$ que en $3D$. Esto es mas fácil de ver de la altura del primer pico de $S(\mathbf{k})$ en la figura (3.12). De la posición de estos picos podemos ver que la estructura de los diferentes sistemas tienen diferentes escalas. Por ejemplo, el caso $2D$ a igual densidad tiene a σ como escala. Por otro lado vemos que los sistemas mas ordenados tienen la presión de exceso mas grande y la menor compresibilidad, como se ilustra en la tabla (3.3).

La figura (3.13) muestra a $g(\mathbf{r})$ para el caso tridimensional de una suspensión de esferas de Yukawa con $K = 1000e^{-0.3}$, $z = 0.3$ y $\varphi_{3D} = 0.0015$, y para tres suspensiones coloidales de discos de Yukawa con los mismos K y z . Los valores $0.0015, 0.00225$ y 0.01584 de φ_{2D} corresponden a los casos $\varphi_{3D} = \varphi_{2D}$, $n_{3D}^* = n_{2D}^*$ y $d_{3D}^* = d_{2D}^*$, respectivamente. Los casos de igual fracción de llenado y los de igual densidad tienen menos estructura en $2D$ que en $3D$. Por el contrario, el caso de igual distancia media entre partículas es mas estructurado en $2D$ que en $3D$. En este último caso vemos que los diferentes máximos y mínimos de $g_{3D}(\mathbf{r})$ y de $g_{2D}(\mathbf{r})$ tienen la misma posición y por lo tanto la misma escala $d^* = d_{3D}^* = d_{2D}^*$, como se aprecia de la figura (3.14), en la que se muestra al factor de estructura $S(\mathbf{k})$ para los casos de la figura (3.13). Por otro lado, la tabla (3.4) muestra a U_{ex} , P_v^{ex} y a χ para el sistema de la figura (3.13). De ésta podemos ver que a pesar de que el caso tridimensional no es el más ordenado, posee la mayor presión y energía de exceso, y la menor compresibilidad. La razón de esto es que el número de vecinos cercanos es mayor en un volumen que en una superficie.

Al comparar estructuras tridimensionales y bidimensionales hemos usado sistemas con la misma fracción de llenado, la misma densidad reducida y con la misma distancia media entre partículas. Esta no es la única forma de hacerlo, pero creemos que esta es una buena elección para mostrar los efectos de la dimensionalidad. Encontramos por ejemplo, que sistemas con la misma escala tienen diferente orden de intensidad (altura de los máximos de $g(\mathbf{r})$), aún cuando la interacción es la misma para ambos sistemas. Por otro lado, si n^* o φ son iguales, cambia no sólo la intensidad del orden sino también la escala de la estructura. Aparentemente todo esto es una propiedad de potenciales repulsivos. Experimentalmente uno puede también preparar muestras tridimensionales y bidimensionales de las mismas partículas con igual n^* , φ o d .

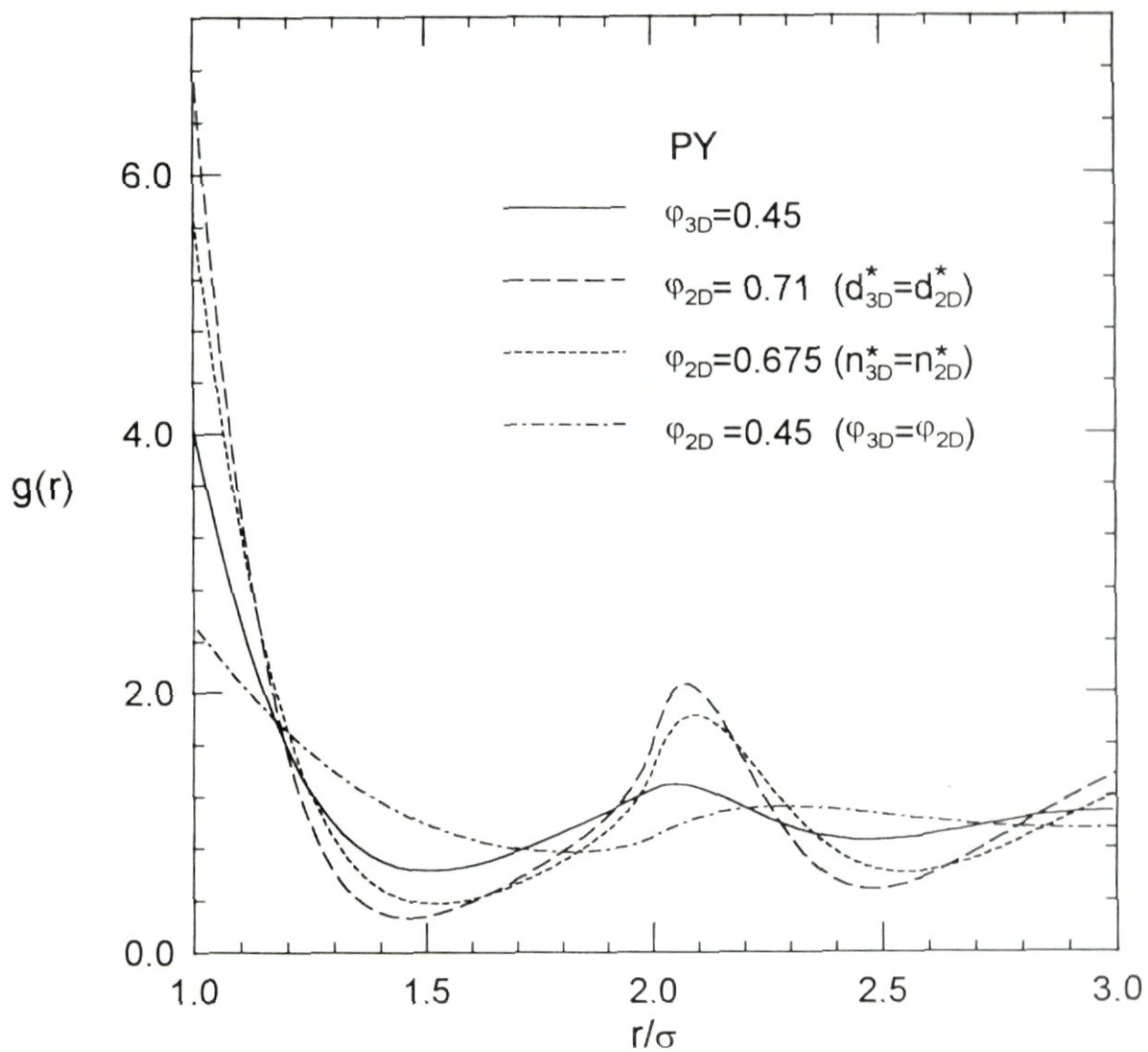


Figura 3.11: Función de distribución radial para una suspensión coloidal tridimensional de esferas duras con $\varphi_{3D} = 0.45$ y para tres suspensiones coloidales de discos duros con $\varphi_{3D}^* = \varphi_{2D}^*$, $n_{3D}^* = n_{2D}^*$ y $d_{3D}^* = d_{2D}^*$.

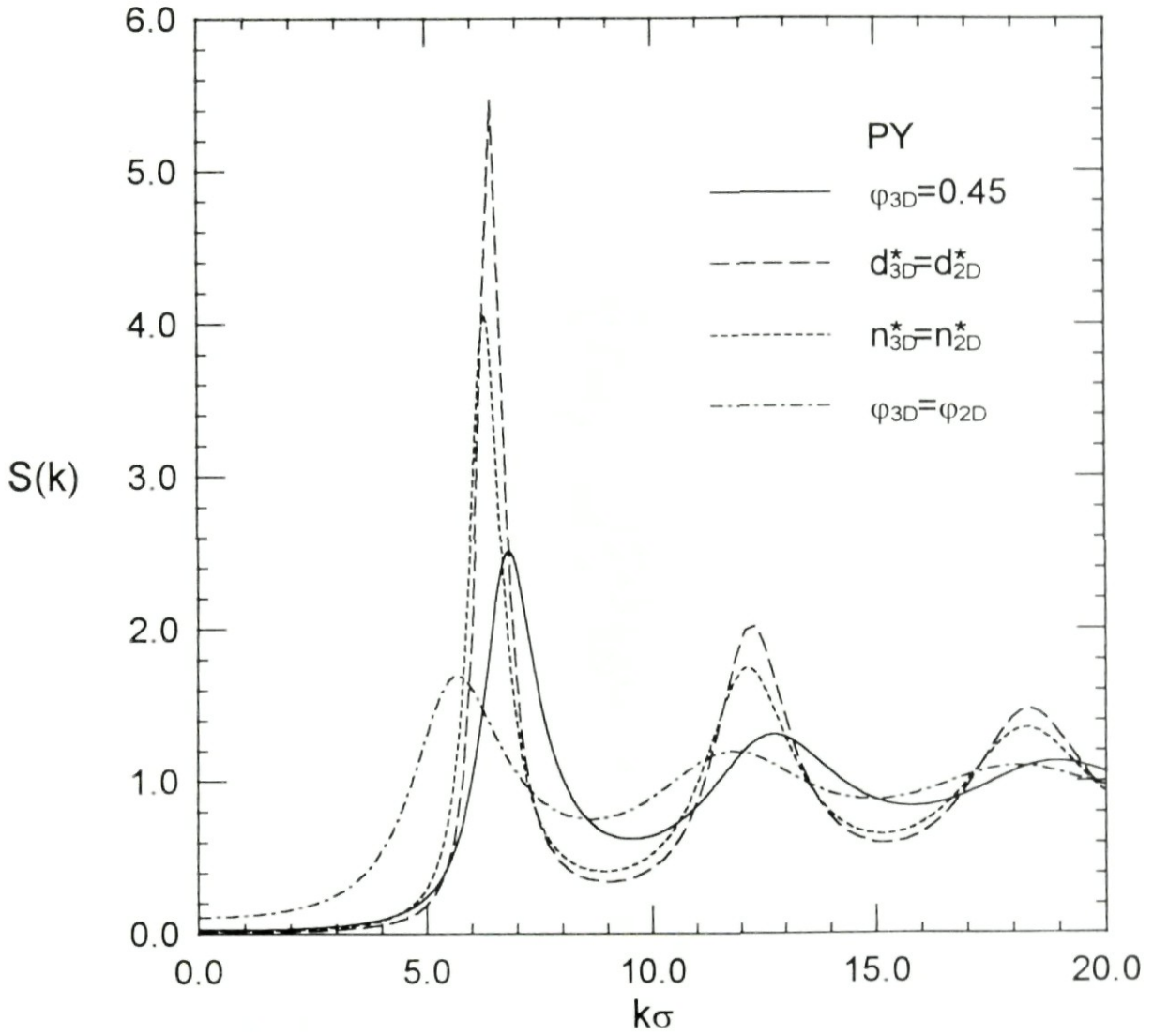


Figura 3.12: $S(k)$ para los mismos sistemas de la figura anterior.

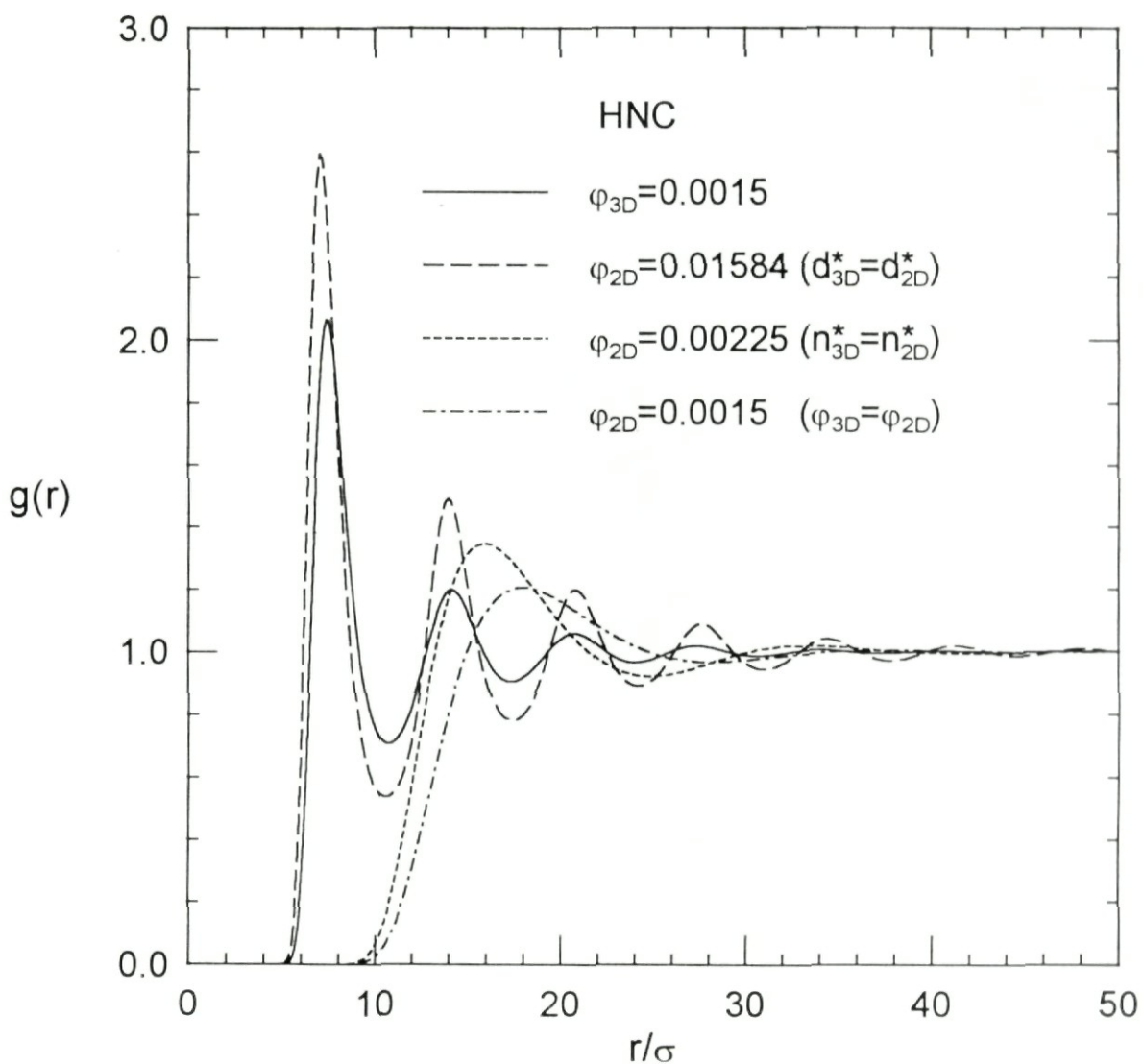


Figura 3.13: Función de distribución radial para una suspensión coloidal tridimensional de esferas de Yukawa con $K = 1000e^{-0.3}$, $z = 0.3$ y $\varphi_{3D} = 0.0015$, y para tres suspensiones coloidales de discos de Yukawa con $\varphi_{3D}^* = \varphi_{2D}^*$, $n_{3D}^* = n_{2D}^*$, $d_{3D}^* = d_{2D}^*$ y los mismos valores de K y z .

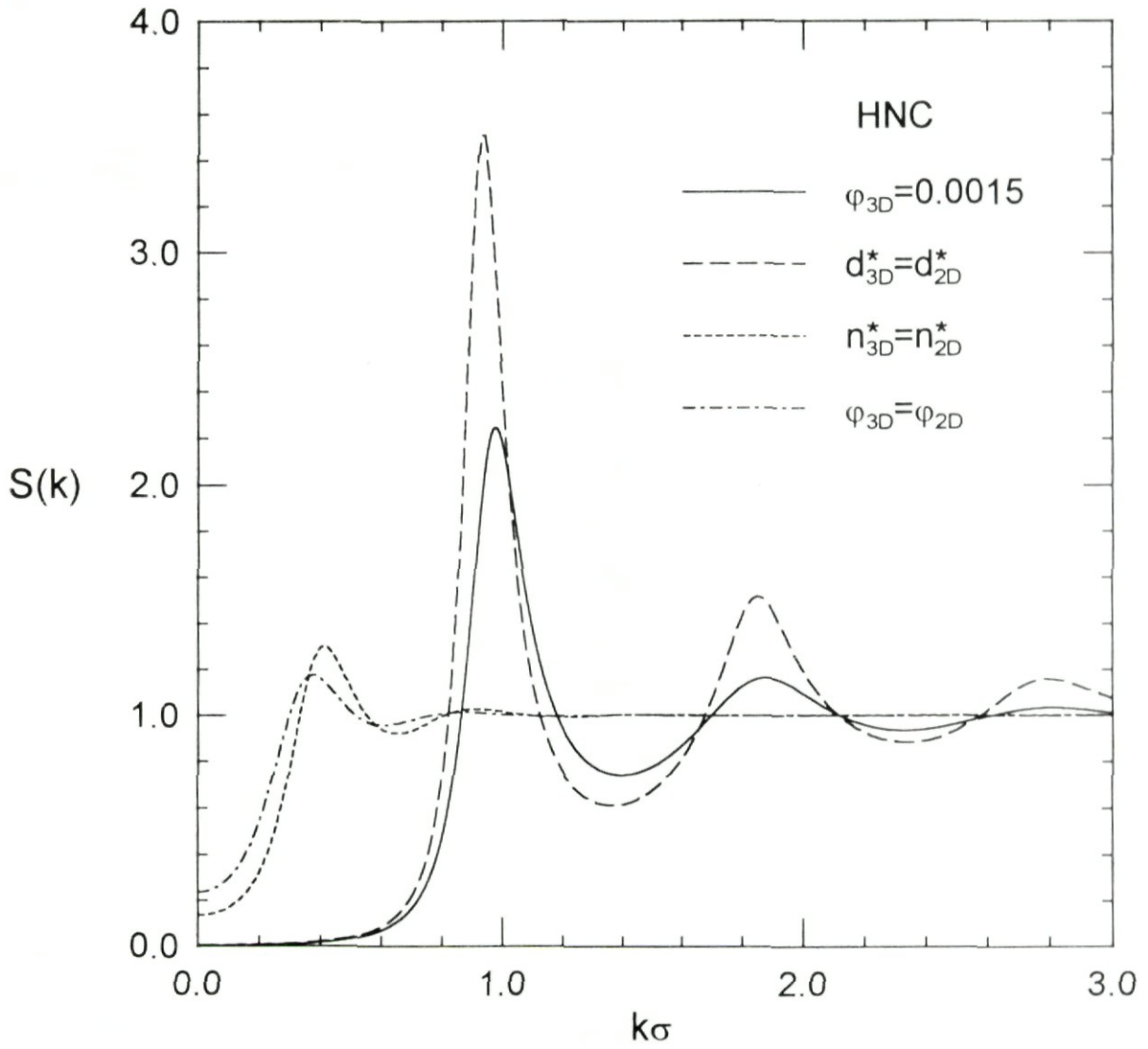


Figura 3.14: $S(k)$ para los mismos sistemas de la figura anterior.

Duras	$\varphi_{3D} = 0.45$	$\varphi_{3D}^* = \varphi_{2D}^*$	$n_{3D}^* = n_{2D}^*$	$d_{3D}^* = d_{2D}^*$
P_v^{ex}	7.287	2.285	7.724	9.673
χ	0.0254	0.108	0.0183	0.0126

Tabla 3.3: Presión de exceso y compresibilidad isotérmica reducida para los sistemas de la figura (3.11).

Yuk.	$\varphi_{3D} = 0.0015$	$\varphi_{3D}^* = \varphi_{2D}^*$	$n_{3D}^* = n_{2D}^*$	$d_{3D}^* = d_{2D}^*$
P_v^{ex}	146.25	1.45	2.887	89.86
χ	0.00339	0.2366	0.1354	0.00544
$\frac{\beta U_{ex}}{N}$	109.06	0.511	1.062	50.88

Tabla 3.4: Presión de exceso, compresibilidad isotérmica reducida y energía de exceso para los sistemas de la figura (3.13).

Capítulo 4

Sistemas binarios

En el presente capítulo se presentan las propiedades estructurales y termodinámicas que se obtienen al resolver las ecuaciones acopladas de OZ con la cerradura de RY para mezclas binarias de partículas coloidales.

En los sistemas binarios, además de los parámetros involucrados en el potencial, es necesario conocer la concentración de cada especie x_α , la razón entre los diámetros σ_2/σ_1 , y la fracción de llenado φ de las partículas, que está relacionada con la densidad total del sistema a través de la relación (1.6). En especial, nos interesaremos en el comportamiento de la estructura de estos sistemas como función de la asimetría en la concentración de las especies ya que la dependencia de la estructura con la fracción de llenado (o la densidad) es como en el caso monodisperso: la estructura se incrementa cuando la densidad aumenta. Debido a esto se estudiará el comportamiento de la mezcla fijando la fracción de llenado. Los valores de los parámetros empleados son típicos de los sistemas en tres dimensiones.

4.1 Mezcla de discos duros

El potencial de interacción para una mezcla de discos duros o descargados se obtiene de la ecuación (1.8) tomando a las amplitudes del potencial igual a cero. Los resultados que se presentan a continuación se han calculado en un sistema con fracción de llenado $\varphi = 0.4$ y una razón entre diámetros de $\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$.

Estructura parcial.

En la figuras (4.1) y (4.2) se muestra la estructura del sistema cuando la concentración de las especies es la misma (el area ocupada por la especie 1 es cuatro veces el area ocupada por la especie 2). En la figura (4.1) se tiene a las funciones de distribución entre pares, mientras que en la figura (4.2) se tiene a los factores de estructura parciales. Como se puede apreciar,

la especie de mayor tamaño tiene un valor mayor en el contacto ($g(\sigma_{11}+)$) que la especie más pequeña, lo cual significa, dado que están a la misma concentración, que la probabilidad de contacto entre discos de la misma especie es mayor en la especie de mayor tamaño. Además se tiene que el valor en contacto de $g_{12}(\tau)$ es intermedio entre $g_{11}(\sigma_1+)$ y $g_{22}(\sigma_{22}+)$, por lo que la estructura entre distintas especies contribuye más a la presión del sistema que la estructura de la especie 2. Por otro lado, $S_{11}(\mathbf{k})$ presenta su primer máximo en $k\sigma_1 \approx 2\pi$, $S_{12}(\mathbf{k})$ lo hace en $k\sigma_1 \approx 8\pi/3$ ($k\sigma_{12} \approx 2\pi$) y $S_{22}(\mathbf{k})$ en $k\sigma_1 \approx 4\pi$ ($k\sigma_{22} \approx 2\pi$), por lo que la escala de la estructura parcial de cada especie esta determinada por su respectivo diámetro, como en el caso monodisperso. Como consecuencia de estas escalas en la estructura parcial, los factores de estructura parciales presentan un máximo en aproximadamente 8π , que corresponde al mínimo común múltiplo de las escalas de las estructuras parciales.

El comportamiento de las funciones de distribución entre pares para distintos valores de la concentración molar de la especie 1 se ilustra en la figura (4.3). Comparando los resultados de las figuras (4.1) y (4.3) vemos que cuando x_1 aumenta, el valor en contacto de $g_{11}(\tau)$ y $g_{22}(\tau)$ disminuye. Vemos pues que el efecto de reemplazar partículas pequeñas por grandes (en proporción 4:1) hace que las estructuras parciales disminuyan. De hecho la especie 1 alcanza el estado monodisperso $x_1 = 1$ disminuyendo su estructura, como se ilustra en la figura (4.4), mientras que la especie 2 alcanza el estado monodisperso $x_2 = 1$ aumentando su estructura. Ya que la especie 2 es mas pequeña que la especie 1, las primeras prefieren estar alrededor de las últimas pero no entre dos de éstas. Para x_1 grande, las partículas de la especie 1 se ven rodeadas de partículas de la especie 2, aumentando la estructura de la especie tipo 1 mediante presión osmótica. Por el contrario, cuando x_2 es grande las partículas de mayor área interfieren en la distribución de las menores disminuyendo su estructura.

Termodinámica y estructura global.

Las funciones que nos dan información del comportamiento global del sistema a las distintas frecuencias son $S_{NN}(\mathbf{k})$ y $S_{\chi}(\mathbf{k})$, definidas en las relaciones (1.41) y (1.42). En la figura (4.5) se muestra el comportamiento de estos factores de estructura para tres valores de la concentración molar de la especie 1 ($x_1 = 0.3$, $x_1 = 0.6$, $x_1 = 0.9$). La variación de la estructura de la mezcla tiene un efecto importante en el comportamiento de los factores de estructura global. De la figura (4.5) tenemos que cuando x_1 aumenta, el máximo principal de $S_{NN}(\mathbf{k})$ (y de $S_{\chi}(\mathbf{k})$) se recorre de $k\sigma_2 \approx 2\pi$ ($k\sigma_1 \approx 4\pi$) a $k\sigma_1 \approx 2\pi$, por lo que la mezcla pasa de la escala de las partículas pequeñas (σ_2) a la escala de las partículas grandes (σ_1). Al mismo tiempo la altura del máximo aumenta. Además, los factores de estructura global presentan un máximo en $k\sigma_1 \approx 8\pi$ para los tres valores de x_1 , correspondiente al

mínimo común múltiplo de las escalas de los factores de estructura parciales. Por otro lado, como se muestra en la figura (4.6), la compresibilidad isotérmica normalizada del sistema, determinada por $S_{\chi}(0)$ prácticamente no es afectada por la asimetría en la concentración de las especies, lo mismo que la presión de exceso, como se muestra en la tabla (4.1). Por el contrario, el orden global del sistema en $k = 0$ determinado por $S_{NN}(0)$ presenta un máximo en $x_1 \approx 0.3$. Se concluye de esto que para determinar el orden global del sistema es importante considerar la concentración relativa de las especies, mientras que para determinar las propiedades termodinámicas esto es prácticamente irrelevante.

x_1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
P_v^{ex}	1.749	1.715	1.699	1.691	1.701	1.719	1.741	1.766	1.793

Tabla 4.1: Presión de exceso de una mezcla de discos duros en función de la concentración molar de la especie 1. El sistema tiene los parámetros $\varphi = 0.4$ y $\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$.

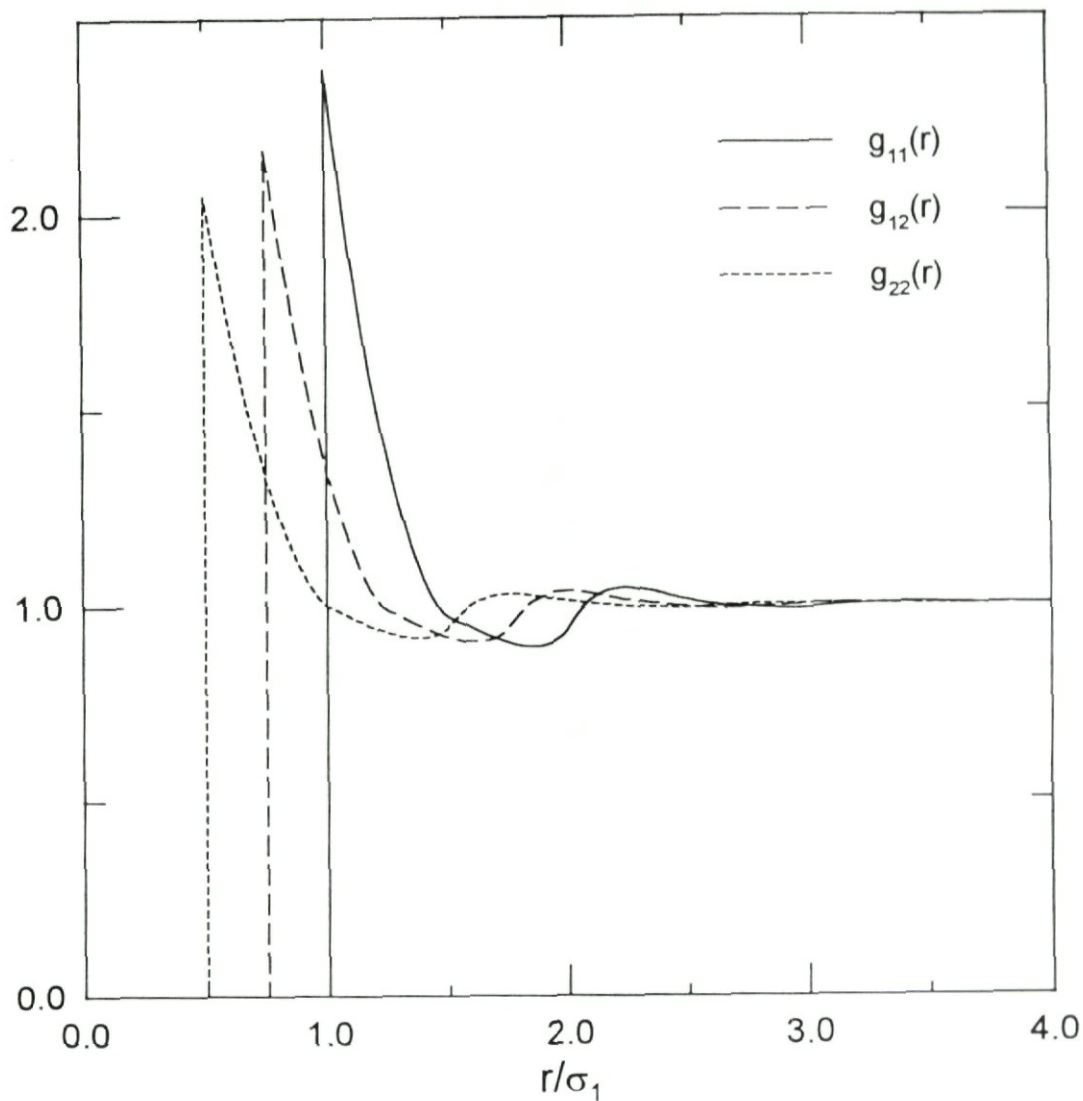


Figura 4.1: Funciones de distribución entre pares calculadas con la cerradura de RY en un sistema binario de discos duros a la misma concentración molar ($x_1 = 0.5$), con fracción de llenado $\varphi = 0.4$ y con $\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$ ($\alpha\sigma_1 = 0.153$).

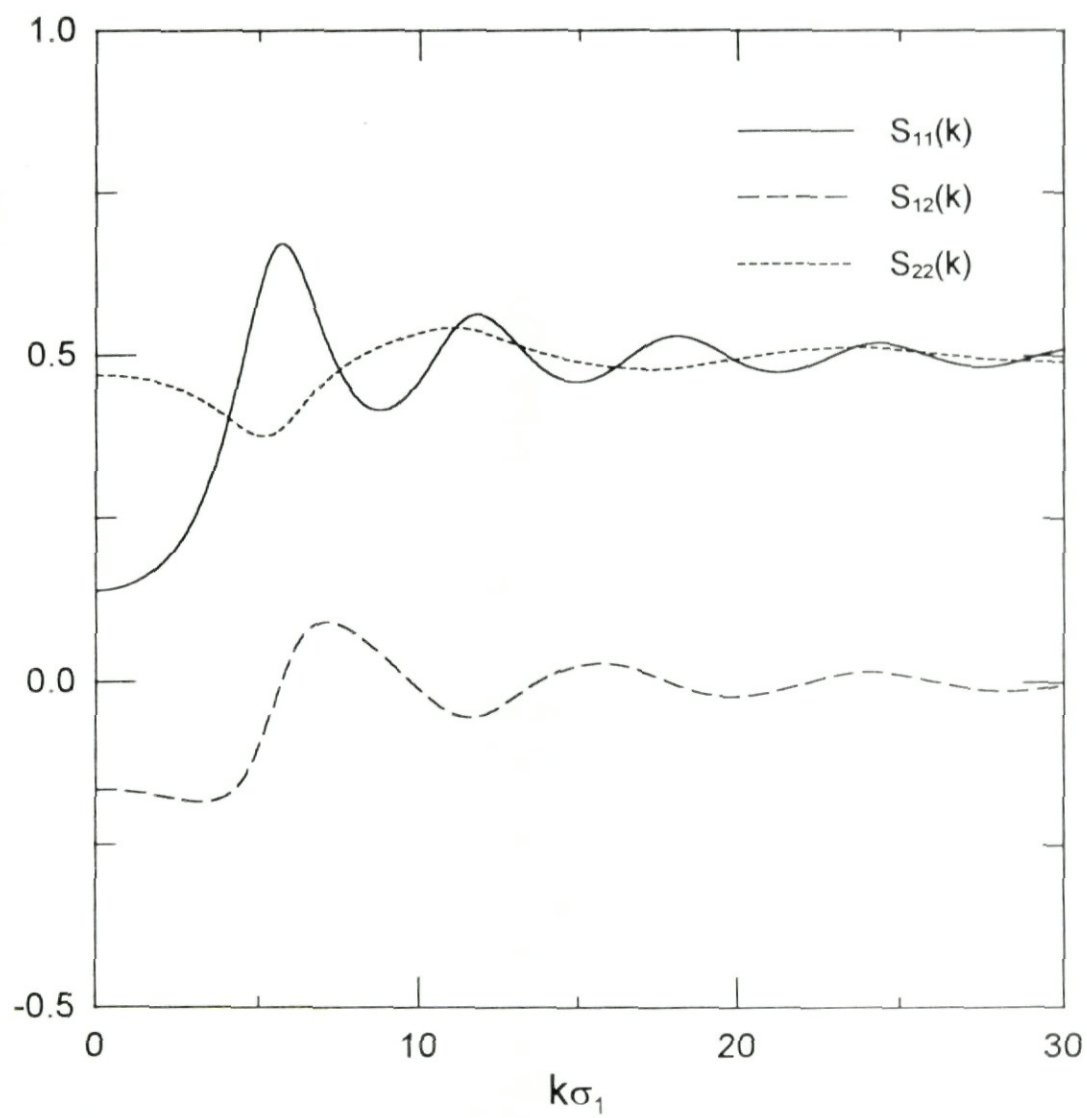


Figura 4.2: Factores de estructura parciales correspondientes al sistema de la figura anterior.

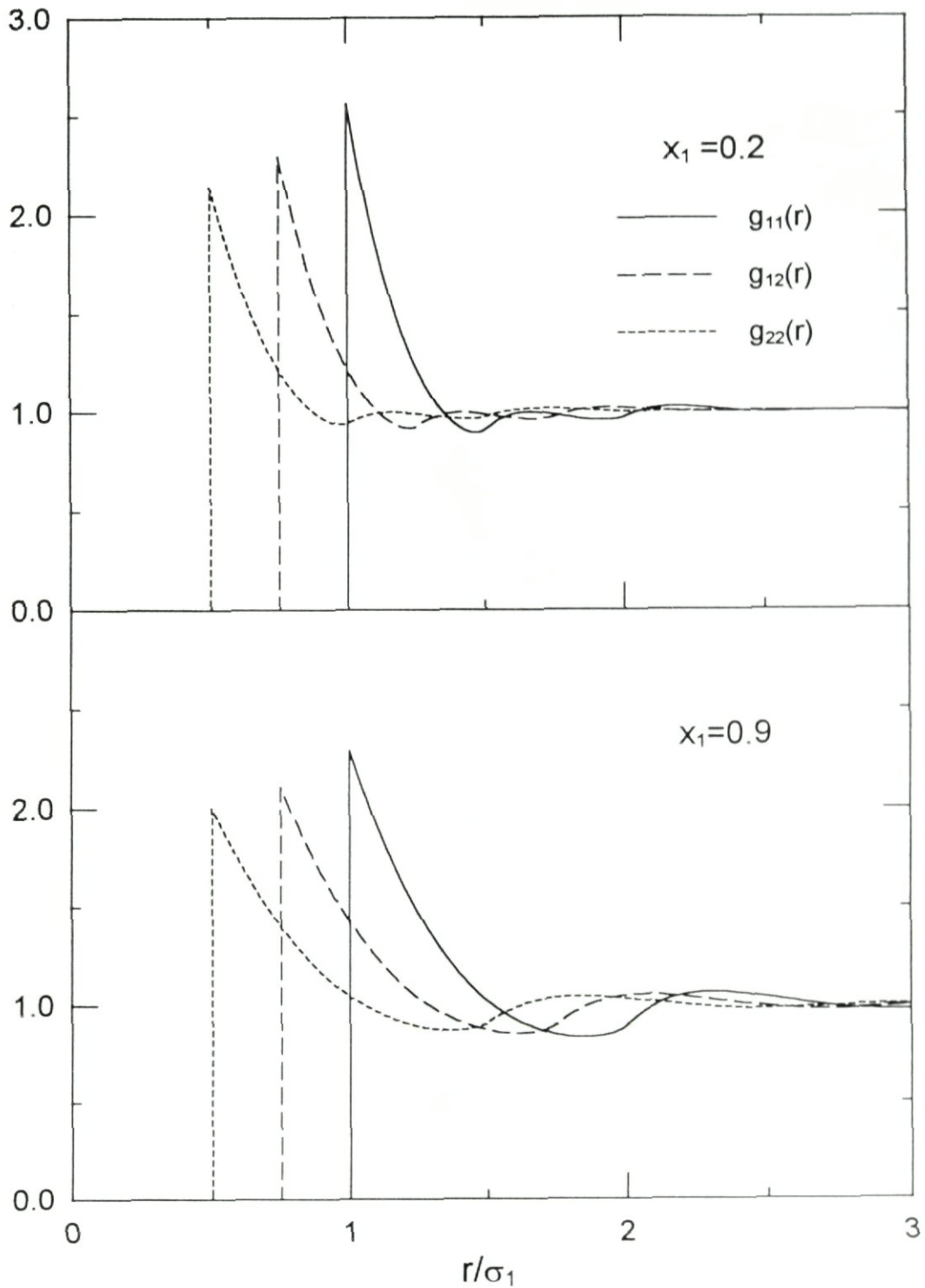


Figura 4.3: Comportamiento de las funciones de distribución entre pares (calculadas con RY) con la concentración molar x_1 . El sistema consiste en una mezcla de discos duros con fracción de llenado $\varphi = 0.4$ y $\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$.

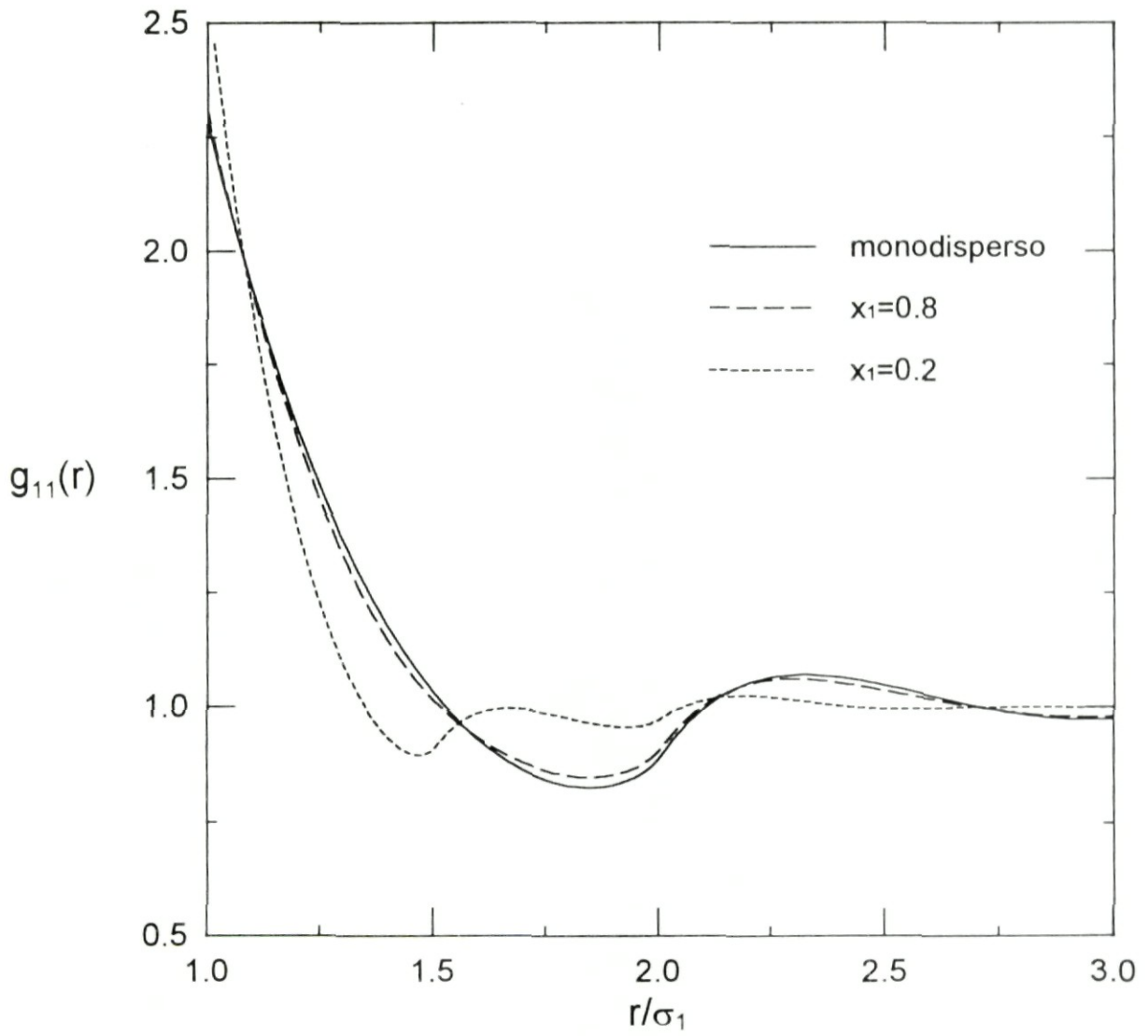


Figura 4.4: Comportamiento de $g_{11}(r)$ con la concentración molar x_1 en un sistema de discos duros a la fracción de llenado $\varphi = 0.4$ y con $\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$.

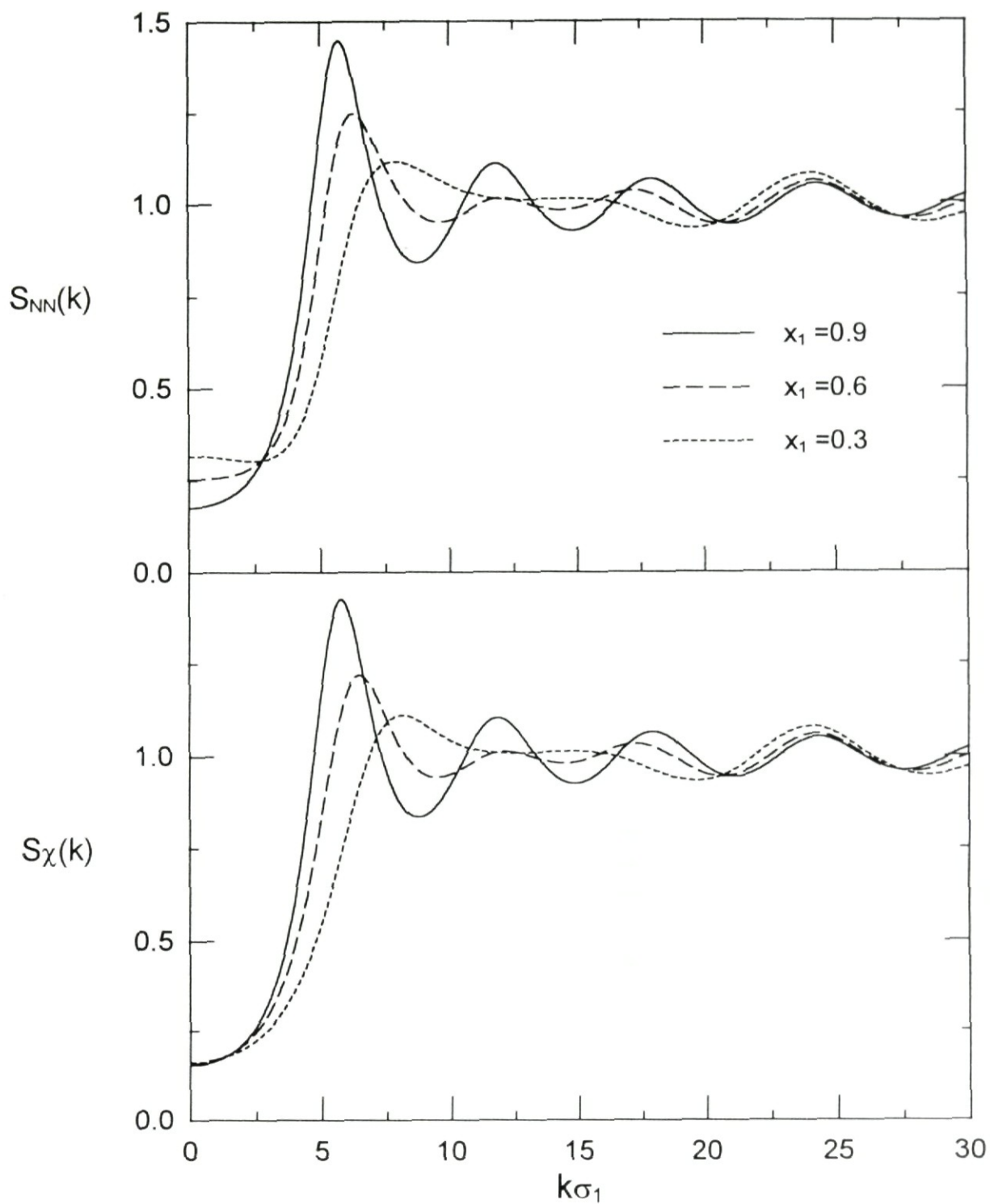


Figura 4.5: Factores de estructura global (calculados con RY) en función de la concentración molar x_1 de un sistema binario de discos duros con fracción de llenado $\varphi = 0.4$ y con $\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$.

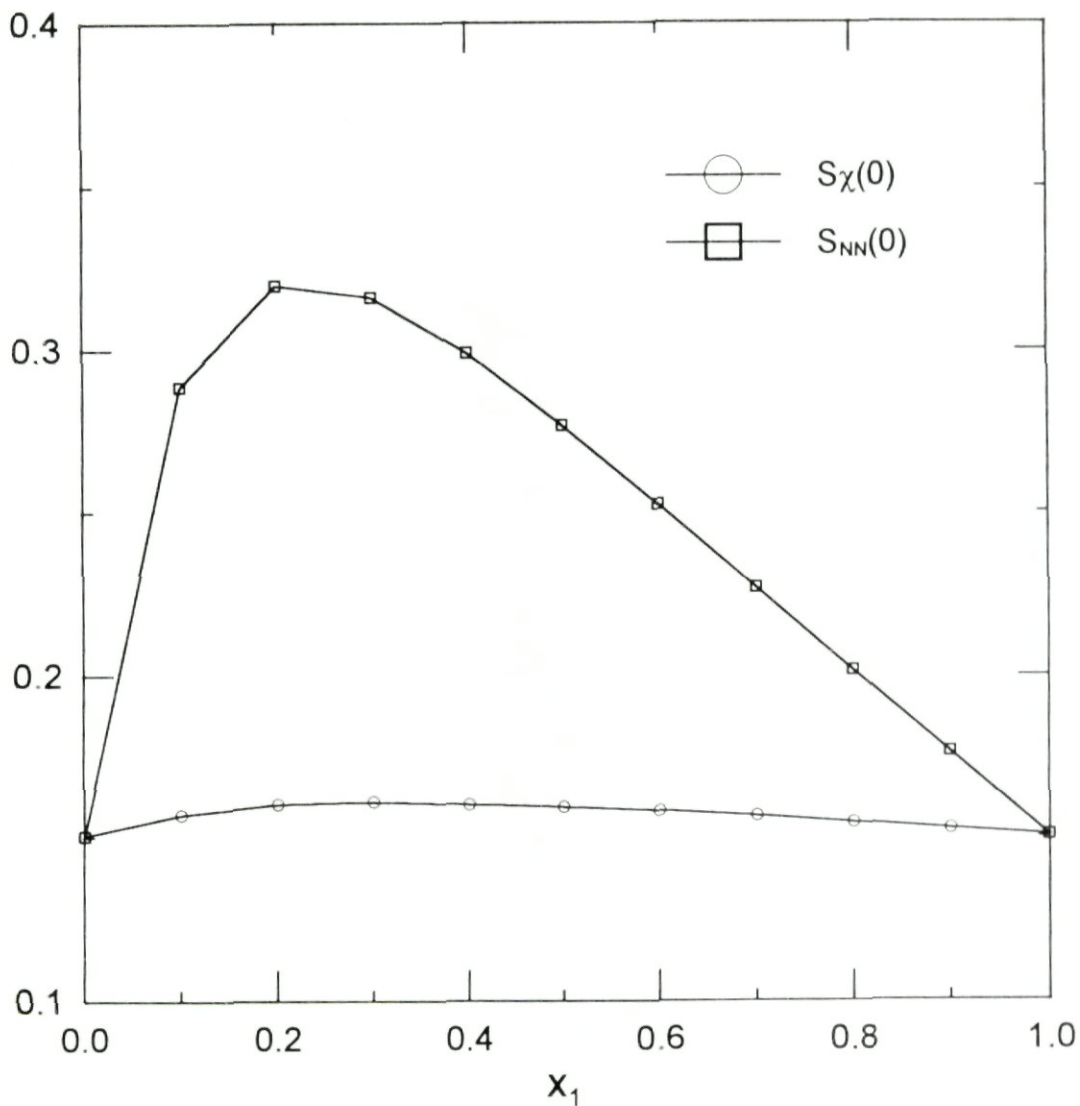


Figura 4.6: Factor de estructura total y factor de estructura de la compresibilidad en $k = 0$ como función de la concentración molar x_1 en una mezcla de discos duros a la fracción de llenado $\varphi = 0.4$ y con $\sigma_2/\sigma_1 = 0.5$.

4.2 Mezclas de discos cargados

En el caso de mezclas de discos cargados, además de los parámetros del potencial K_1 , K_2 y κ , se tienen los diámetros de las partículas y la fracción de llenado (o la densidad) como parámetros que definen la estructura del sistema. De los sistemas monodispersos de discos cargados sabemos que la fracción de llenado define básicamente la escala de la estructura, mientras que la amplitud y el apantallamiento del potencial determinan la altura de los máximos de las funciones que caracterizan a la estructura del sistema. En estos sistemas monodispersos, las partículas presentan un diámetro efectivo mayor al diámetro físico, dentro del cual las partículas se excluyen. Estas propiedades también se presentan en las mezclas de discos cargados. En la presente sección veremos el efecto, que en una mezcla de discos cargados, induce la asimetría en la concentración molar de las especies. Para esto consideraremos un sistema de discos del mismo diámetro ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$) a una fracción de llenado de $\varphi = 0.003$, con $\kappa\sigma = 0.15$, $K_1 = 31\sigma^{1/2}$ y $K_2 = 10\sigma^{1/2}$.

Estructura parcial

El tipo de estructura parcial que se presenta en una mezcla de discos cargados se ilustra en la figura (4.7), en donde se tienen las funciones de distribución entre pares $g_{\alpha\beta}(r)$ de una mezcla en la que las especies están a la misma concentración molar, $x_1 = 0.5$. En la figura (4.8) se muestran los correspondientes factores de estructura parciales $S_{\alpha\beta}(k)$. De esta figura se tiene que la especie más ordenada es la más interactuante, ya que es la que presenta el pico más alto en el factor de estructura parcial. Por otro lado, en la figura (4.9) se tiene la comparación de la estructura de la especie 1 con la de dos sistemas monodispersos a las fracciones de llenado $\varphi = 0.003$ y $\varphi = 0.0015$ (fracción de llenado total de la mezcla y fracción de llenado de cada especie en la mezcla, respectivamente), en los que las partículas interactúan con el mismo potencial de la especie 1. De esta figura tenemos que la estructura de la especie 1 en la mezcla está por debajo de la estructura correspondiente al caso monodisperso a la misma concentración parcial. Por otro lado, en la figura (4.10) se tiene la comparación de la estructura de la especie 2 con la de sistemas monodispersos a las fracciones de llenado $\varphi = 0.003$ y $\varphi = 0.0015$, en los que las partículas interactúan con el mismo potencial de la especie 2. De esta figura se tiene que la especie 2 tiene más estructura incluso que el sistema monodisperso a la fracción de llenado total de la mezcla. En la figura (4.11) se tiene la estructura parcial del sistema para dos valores de la concentración molar de la especie 1. Comparando la estructura de esta figura y la de la figura (4.7) vemos que reemplazar partículas del tipo 1 por partículas del tipo 2 hace que la estructura de las primeras disminuya. Por el contrario, reemplazar partículas del tipo 2 por partículas

del tipo 1 provoca que la estructura de las primeras aumente. De estos resultados tenemos que la especie 1 alcanza el límite puro ($x_1 = 1$) aumentando su estructura, mientras que la especie 2 alcanza el límite puro ($x_2 = 1$) disminuyéndola. Ya que el sistema es diluido y que las partículas del tipo 1 tratan de estar lo mas lejos posible entre ellas debido a su fuerte interacción repulsiva, las partículas del tipo 2 se moverán entre éstas, interfiriendo en su estructura cuando x_1 disminuye (disminución de $g_{11}(\tau)$) ya que la interacción con ellas también es repulsiva. Por otro lado, cuando x_1 aumenta las partículas del tipo 1 comprimen a las del tipo 2, (alrededor de las del tipo 1) haciendo que aumente su estructura.

Termodinámica y estructura global

El comportamiento de los factores de estructura globales $S_{NN}(k)$ y $S_X(k)$ para distintas valores de la concentración molar de la especie 1 se tiene en la figura (4.12), en la que la distancia se ha escalado con $d = (n\sigma^2)^{-1/2}$. De la figura tenemos que $S_{NN}(k)$ presenta su máximo principal en $kd \approx 2\pi$, por lo que la mezcla solo tiene una escala principal que es la distancia promedio entre partículas y que es independiente de x_1 . Sin embargo, conforme x_1 aumenta el sistema se vuelve mas estructurado, como lo ilustra el incremento del máximo principal de $S_{NN}(k)$. Por otro lado, para $k = 0$ se tiene de la figura (4.13) que la compresibilidad del sistema, determinada por $S_X(0)$, disminuye monótonamente con x_1 , mientras que el orden global presenta un máximo en $x_1 \approx 0.3$. Este resultado indica que el reemplazar unas pocas partículas de la especie 2 (partiendo del caso puro $x_2 = 1$) por partículas del tipo 1 tiene un gran efecto en el orden global de la mezcla (a $k = 0$), lo mismo que el reemplazo de unas pocas partículas de la especie 1 (partiendo del caso puro $x_1 = 1$) por partículas de la especie (2). Caso contrario al de la compresibilidad del sistema, la presión de exceso del virial y la energía de exceso son cantidades que aumentan monótonamente y que son mostradas en la figura (4.14). Esto se debe a que cuando x_1 aumenta el sistema se vuelve más interactuante debido al aumento en la concentración de partículas con mayor potencial de interacción. De los resultados anteriores se concluye que las propiedades termodinámicas de la mezcla dependen fuertemente de la concentración molar de la especie más interactuante, mientras que el orden global del sistema es fuertemente influenciado por la presencia de las partículas más débiles.

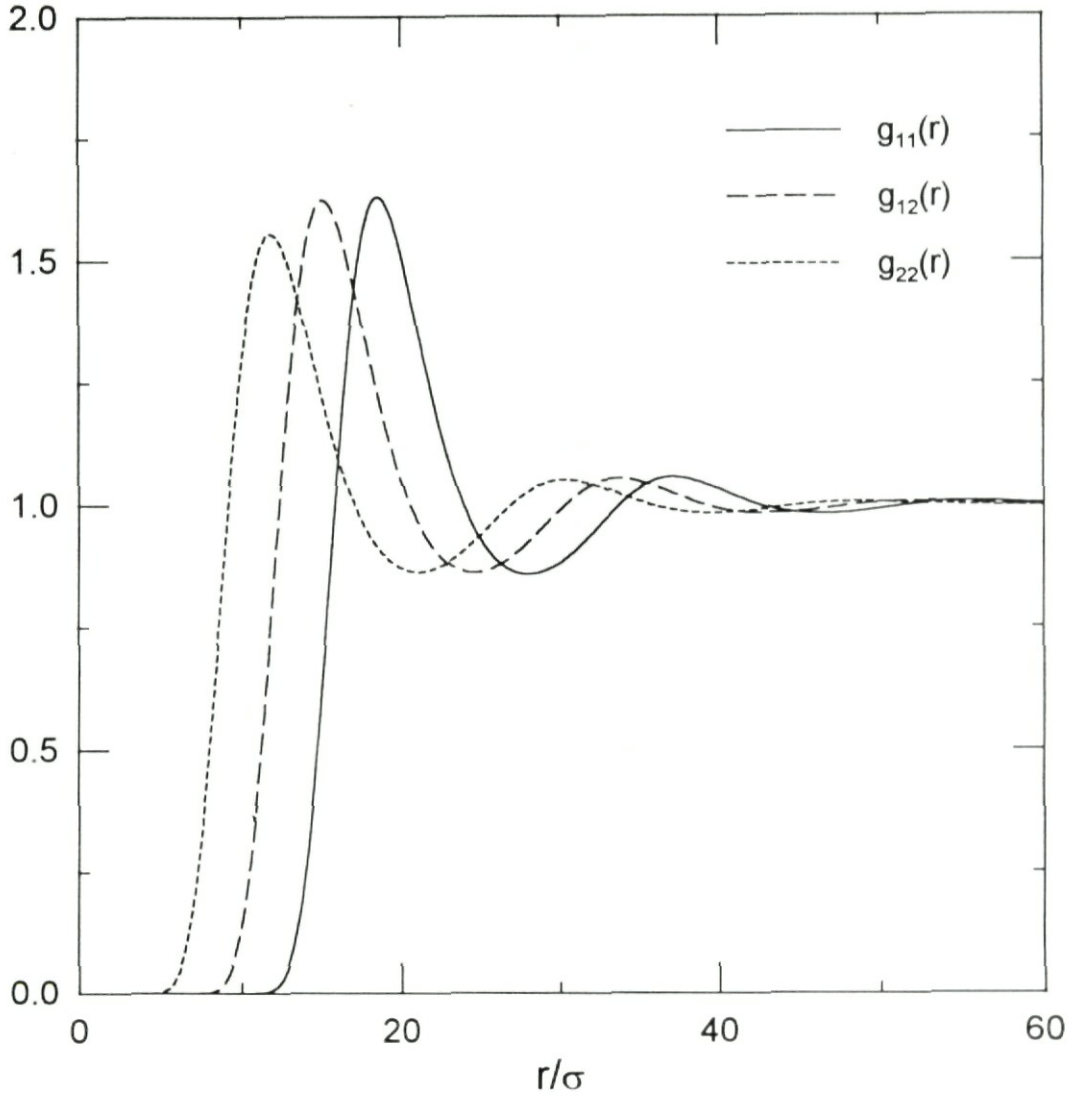


Figura 4.7: Funciones de distribución entre pares para una mezcla de discos cargados calculadas con RY ($\alpha\sigma = 0.106$). Las especies se encuentran a la misma concentración molar $x_1 = 0.5$ y la fracción de llenado del sistema es $\varphi = 0.003$. Los parámetros de potencial son $K_1 = 31\sigma^{1/2}$, $K_2 = 10\sigma^{1/2}$ y $\kappa\sigma = 0.15$.

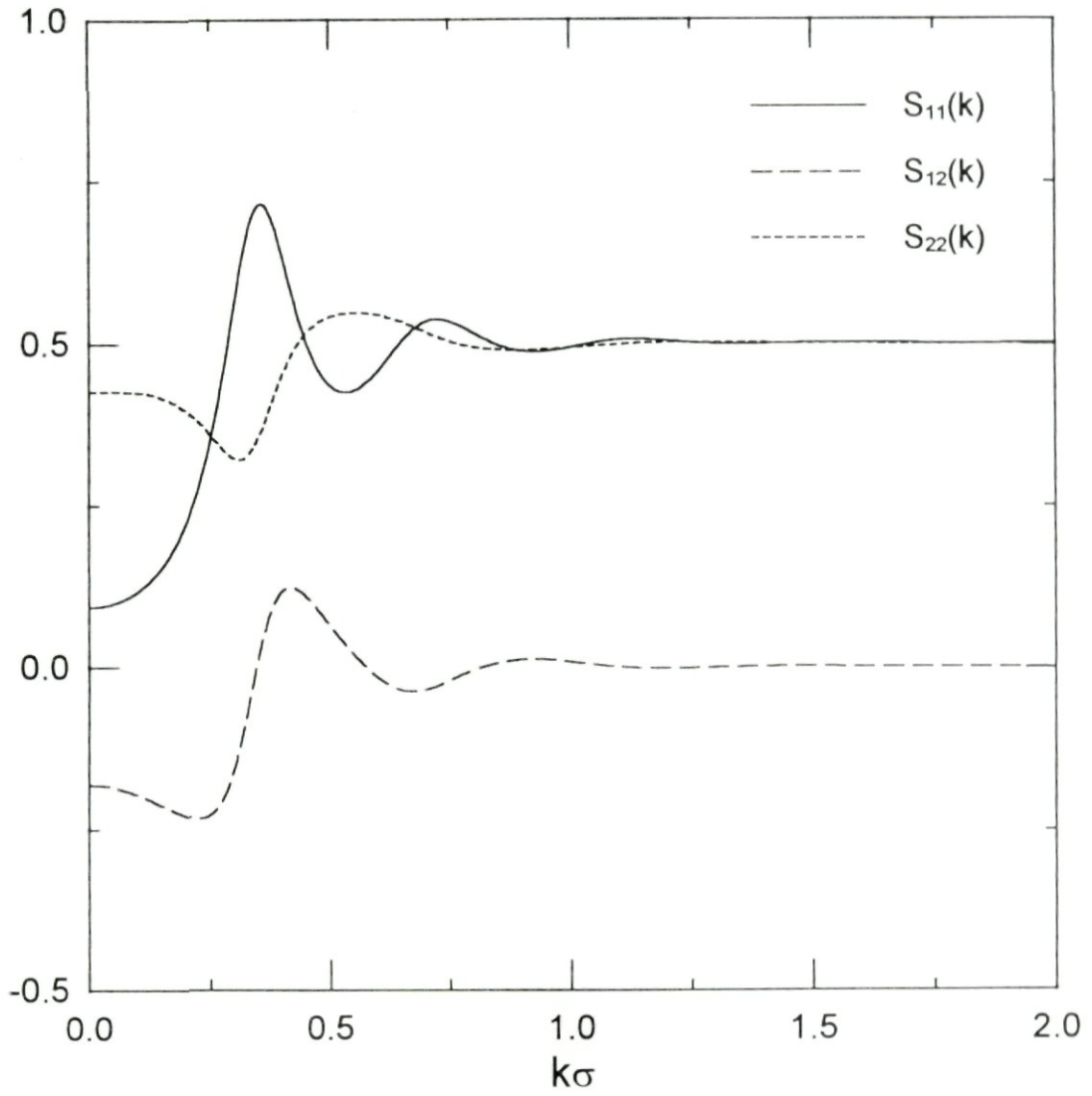


Figura 4.8: Factores de estructura parciales correspondientes al sistema de la figura (4.7).

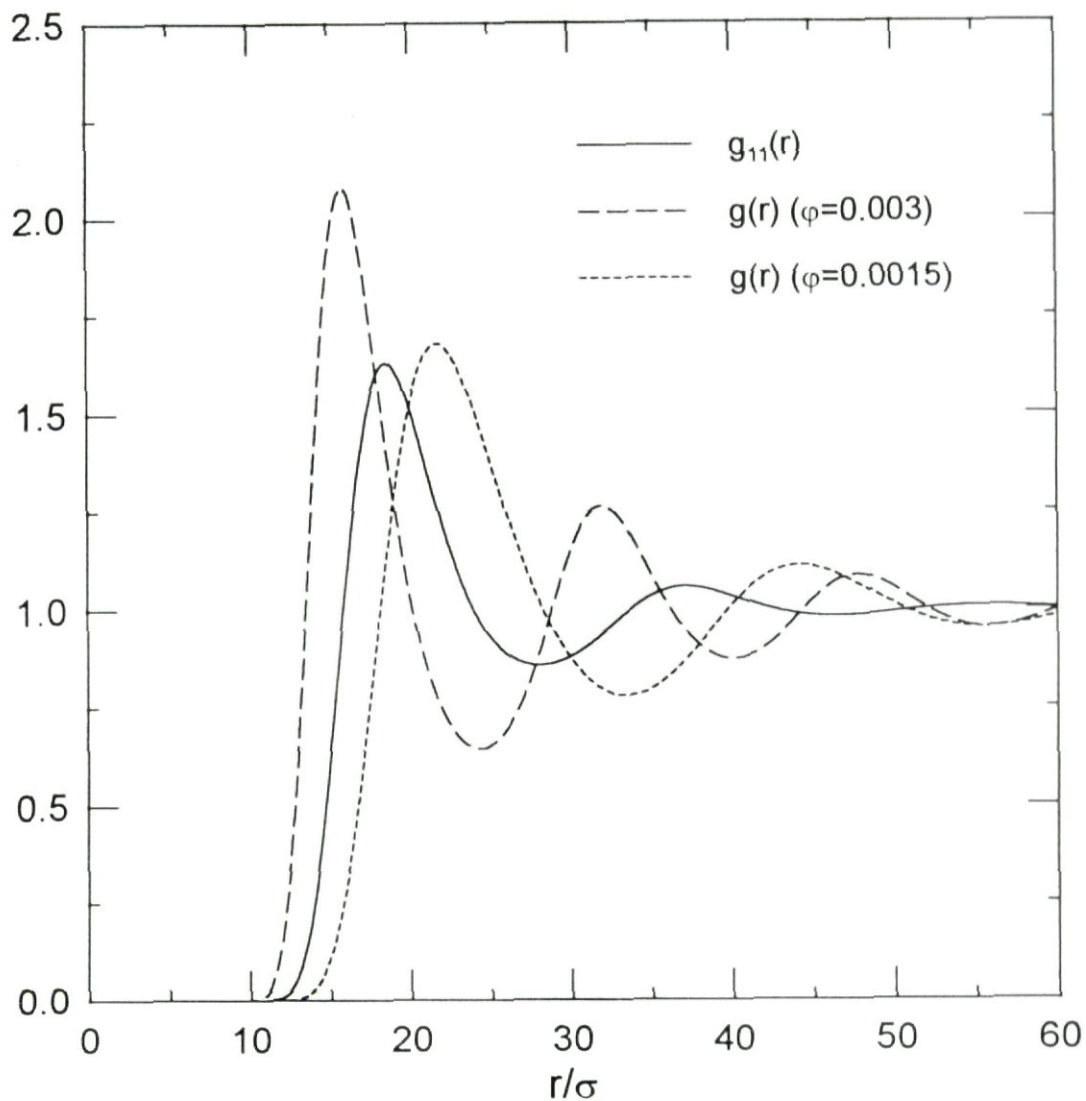


Figura 4.9: Comparación de $g_{11}(r)$ correspondiente a la figura (4.7) con el caso monodisperso (todas calculadas con RY) a dos distintas fracciones de llenado, $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$ y $\varphi = \varphi_1$. Las partículas del sistema monodisperso tienen el mismo potencial de interacción que las partículas de la especie 1.

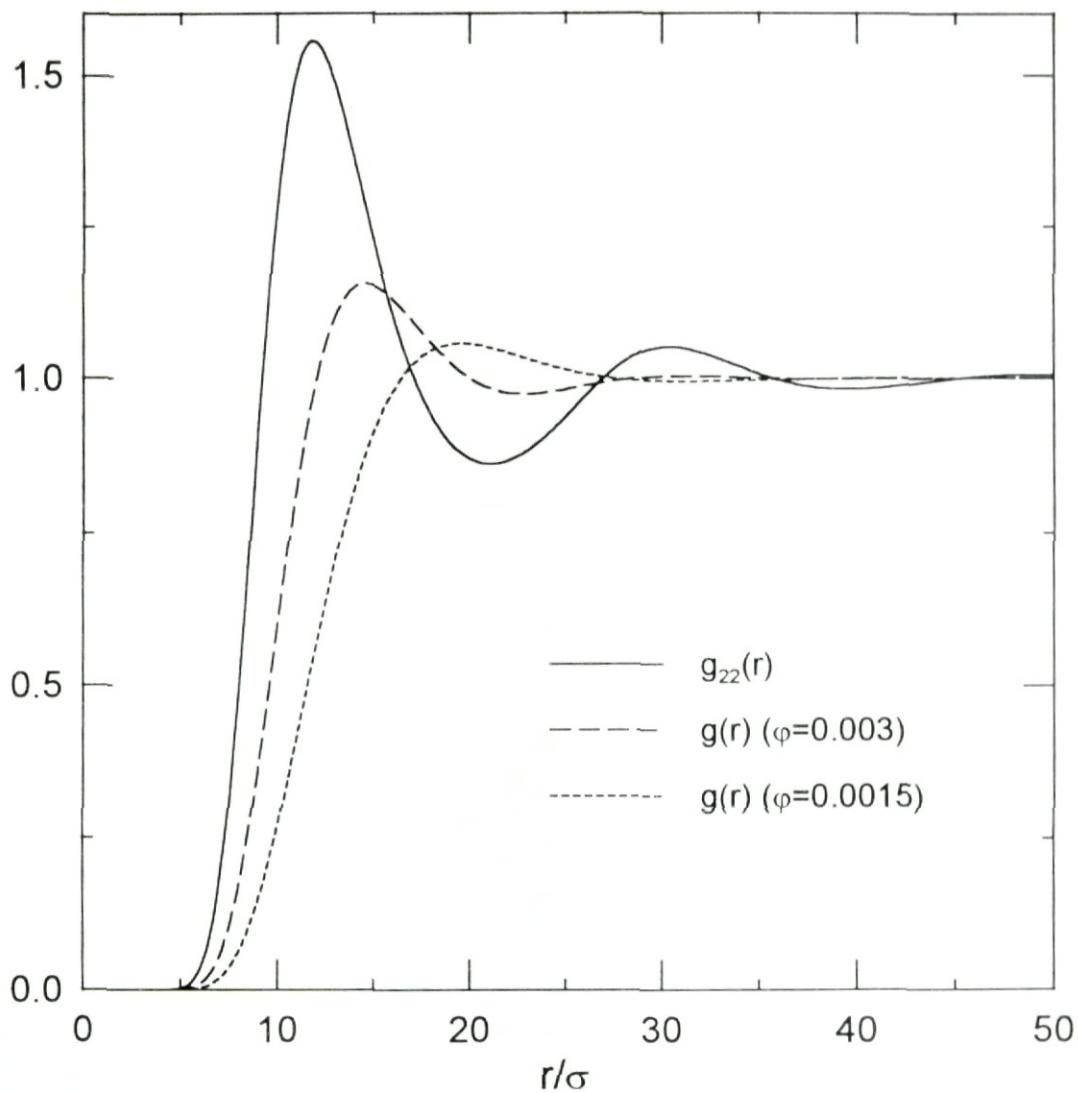


Figura 4.10: Comparación de $g_{22}(r)$ correspondiente a la figura (4.7) con el caso monodisperso (todas calculadas con RY) a dos distintas fracciones de llenado, $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$ y $\varphi = \varphi_2$. Las partículas del sistema monodisperso tienen el mismo potencial de interacción que las partículas de la especie 2.

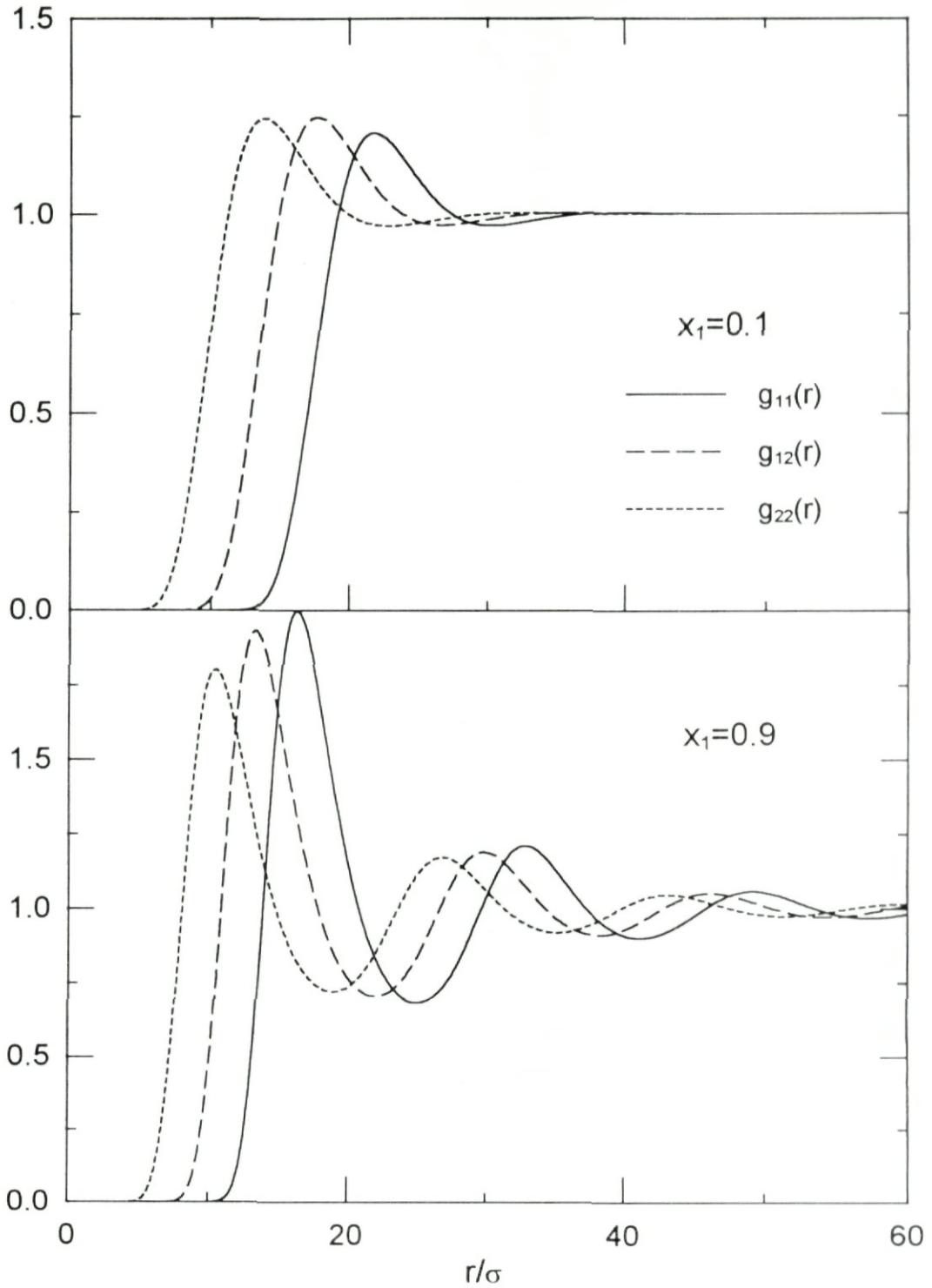


Figura 4.11: Estructura parcial para dos valores de x_1 en un sistema de discos cargados a fracción de llenado $\varphi = 0.003$. Los parámetros del potencial son $K_1 = 31\sigma^{1/2}$, $K_2 = 10\sigma^{1/2}$ y $\kappa\sigma = 0.15$.

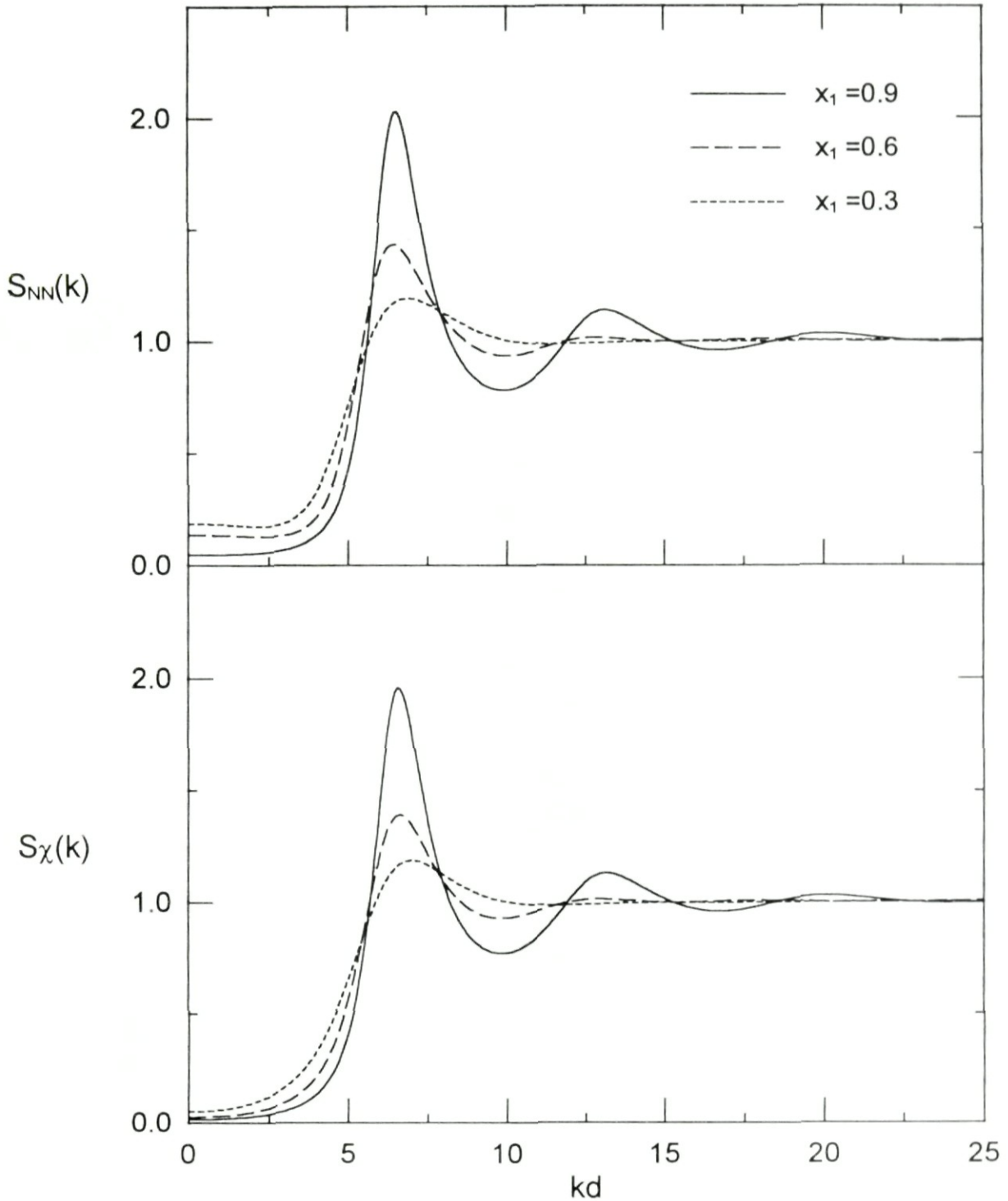


Figura 4.12: Factores de estructura global para tres valores de x_1 en un sistema de discos cargados a fracción de llenado $\varphi = 0.003$. La distancia se ha escalado con $d = (n\sigma^2)^{-1/2}$. Los parámetros del potencial son $K_1 = 31\sigma^{1/2}$, $K_2 = 10\sigma^{1/2}$ y $\kappa\sigma = 0.15$.

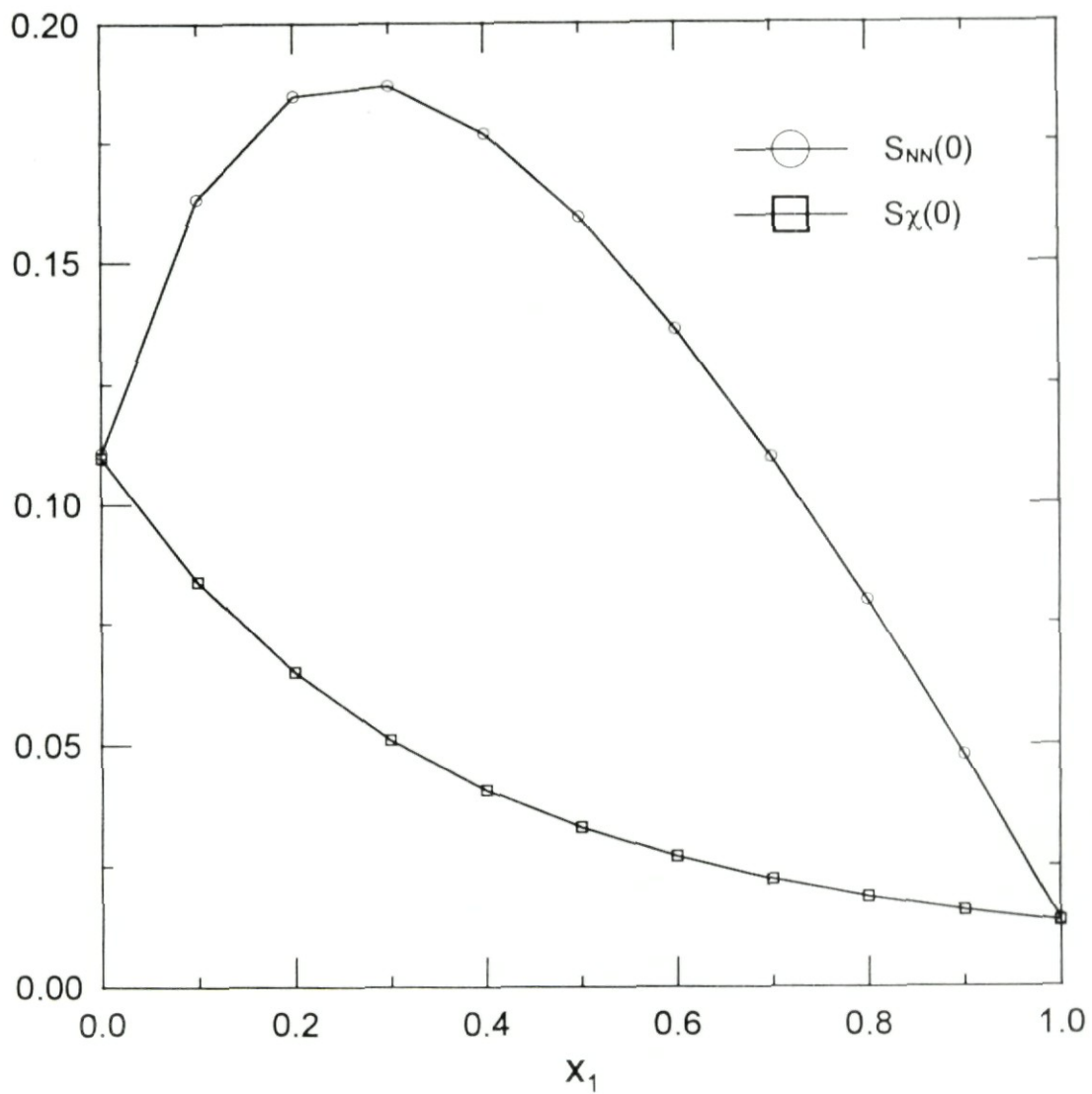


Figura 4.13: Factores de estructura globales en $k = 0$ como función de x_1 .

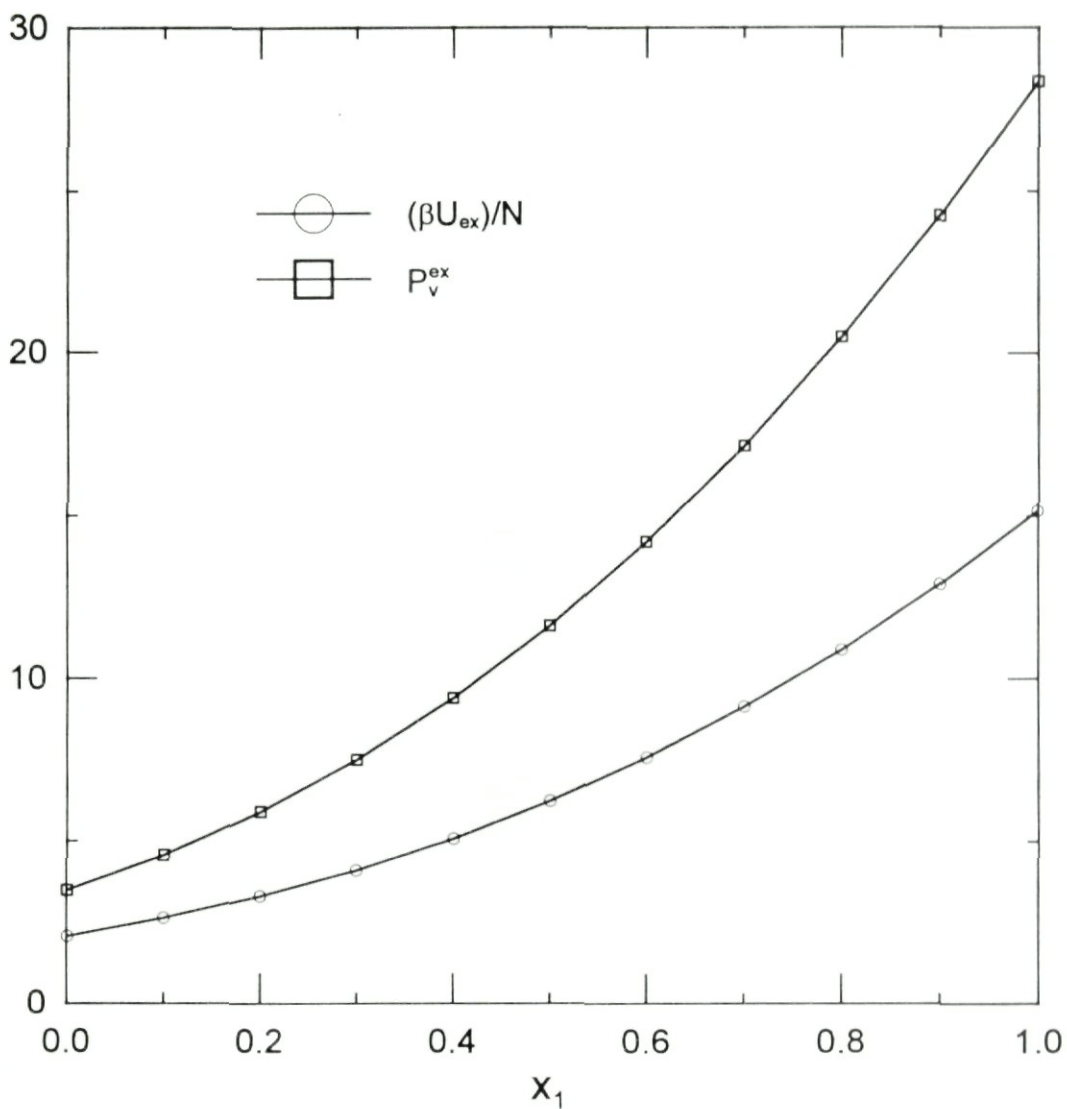


Figura 4.14: Presión de exceso del virial y energía de exceso en función de la concentración molar x_1 de un sistema de discos cargados a fracción de llenado $\varphi = 0.003$. Los parámetros del potencial son $K_1 = 31\sigma^{1/2}$, $K_2 = 10\sigma^{1/2}$ y $\kappa\sigma = 0.15$.

4.3 Mezcla de discos cargados y descargados

Para una mezcla en la que se encuentran tanto discos cargados (discos de Yukawa) como descargados (discos duros) del mismo diámetro σ se toma el siguiente modelo de interacción entre partículas [19]. El potencial de interacción entre discos duros se tomará como

$$\begin{aligned}\beta u_{11}(r) &= \infty, & r/\sigma < 1, \\ &= 0, & r/\sigma \geq 1,\end{aligned}\tag{4.1}$$

mientras que la interacción entre discos cargados con descargados se toma como $\beta u_{12}(r) = \beta u_{11}(r)$. Para el caso de la interacción entre partículas cargadas se toma

$$\beta u_{22}(r) = \beta u_{11}(r) + K \frac{e^{-zr/\sigma}}{r/\sigma}.\tag{4.2}$$

Para estudiar la estructura de este tipo de sistemas en función de la concentración molar de las especies consideraremos una mezcla a fracción de llenado $\varphi = 0.2$, una amplitud de potencial $K = 200$ y un apantallamiento $z = 1.5$, con $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$.

Estructura parcial.

La estructura parcial de este tipo de sistemas se ilustra en las figuras (4.15) y (4.16), en donde se tiene a las funciones de distribución entre pares $g_{\alpha\beta}(r)$ y a los factores de estructura parciales $S_{\alpha\beta}(k)$ calculadas con RY para especies igualmente concentradas, $x_1 = x_2$ ($\alpha\sigma = 0.431$). En la figura (4.17) se tiene nuevamente a las funciones $g_{\alpha\beta}(r)$ para dos valores de la concentración molar de la especie cargada (x_2). Comparando los resultados de las figuras (4.15) y (4.17) se tiene que $g_{11}(\sigma_{11}+)$ disminuye cuando x_2 aumenta, mientras que el segundo máximo aumenta. Al mismo tiempo se tiene que $g_{22}(\sigma_{22}+)$ aumenta. Como las partículas cargadas tienden a alejarse lo más posible debido a su potencial repulsivo de largo alcance, entonces las partículas descargadas se moverán entre ellas, por lo que tendrán a las primeras como sus vecinos más próximos conforme x_2 aumente. Esto da origen al aumento de $g_{22}(\sigma_{22}+)$ y a la disminución de $g_{11}(\sigma_{11}+)$. Este resultado indica que el reemplazo de unas pocas partículas del tipo 1 por partículas del tipo 2 cambia el orden local de las primeras: conforme la concentración molar de las partículas cargadas pasa de 0 a 1 se tiene que la distancia entre discos duros a sus vecinos más cercanos (del mismo tipo) pasa de σ a 2σ .

Termodinámica y estructura global

En la figura (4.18) se tiene a los factores de estructura global $S_{NN}(k)$ y $S_x(k)$ de la mezcla para tres valores de la concentración molar de discos cargados. De esta figura vemos que para $x_2 = 0.3$ aparece un pequeño borde en aproximadamente $k\sigma \approx 2$ que crece hasta producir un segundo pico en $x_2 = 0.6$ y posteriormente un solo pico a $x_2 = 0.9$. La razón de ésto es la presencia de dos escalas características en la mezcla. A valores pequeños de x_2 el orden del sistema está determinado por los discos duros para los cuales la escala es σ . A valores grandes de x_2 el orden del sistema está determinado por los discos cargados para los que la escala es la distancia promedio entre partículas. De esta manera, el sistema cambia su escala de σ a $n^{-1/2}$ conforma x_2 va de 0 a 1. Por otro lado, en la figura (4.19) se tiene a $S_{NN}(k)$ y a $S_x(k)$ en $k = 0$. De esta figura tenemos que cuando se reemplazan discos duros por discos cargados la compresibilidad del sistema disminuye rápidamente después de $x_2 = 0.2$ mientras que el orden del sistema varía muy poco. Por el contrario, si se reemplazan discos cargados por discos duros la compresibilidad del sistema varía poco mientras que el orden global es afectado de manera importante. Por otro lado, de la figura (4.20) se tiene que tanto la presión de exceso como la energía de exceso aumentan monótonamente con la concentración molar de discos cargados. El aumento de estas cantidades se debe a que cuando el número de discos cargados se incrementa el sistema se vuelve más interactuante. De los resultados anteriores se desprende que el orden del sistema está fuertemente influenciado por la presencia de los discos duros, mientras que las cantidades termodinámicas están determinadas principalmente por la presencia de los discos cargados.

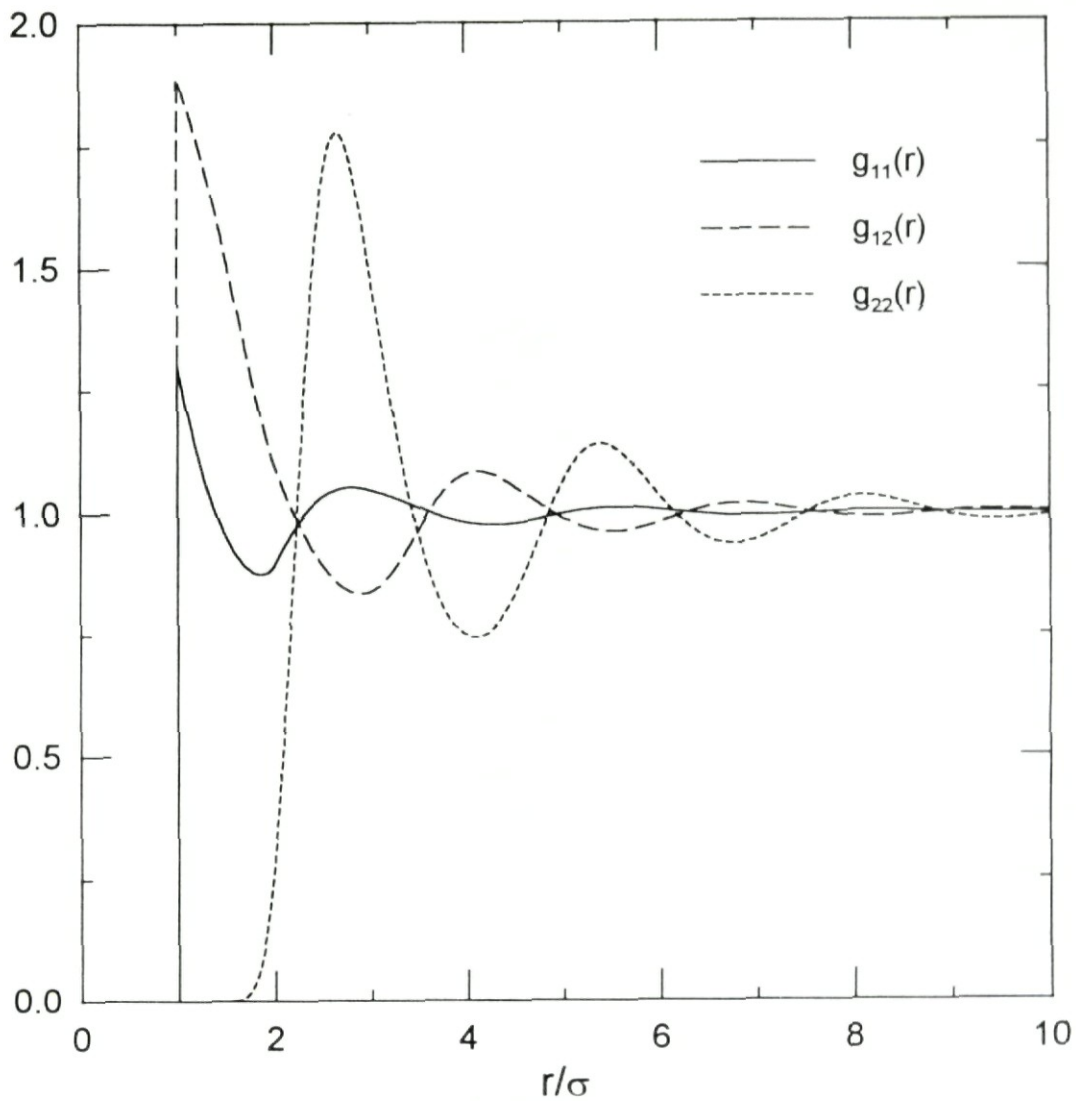


Figura 4.15: Funciones de distribución entre pares calculadas con la cerradura de RY en un mezcla de discos cargados y descargados a la misma concentración molar $x_1 = 0.5$, con fracción de llenado $\varphi = 0.2$ y con $\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$ ($\alpha\sigma = 0.431$).

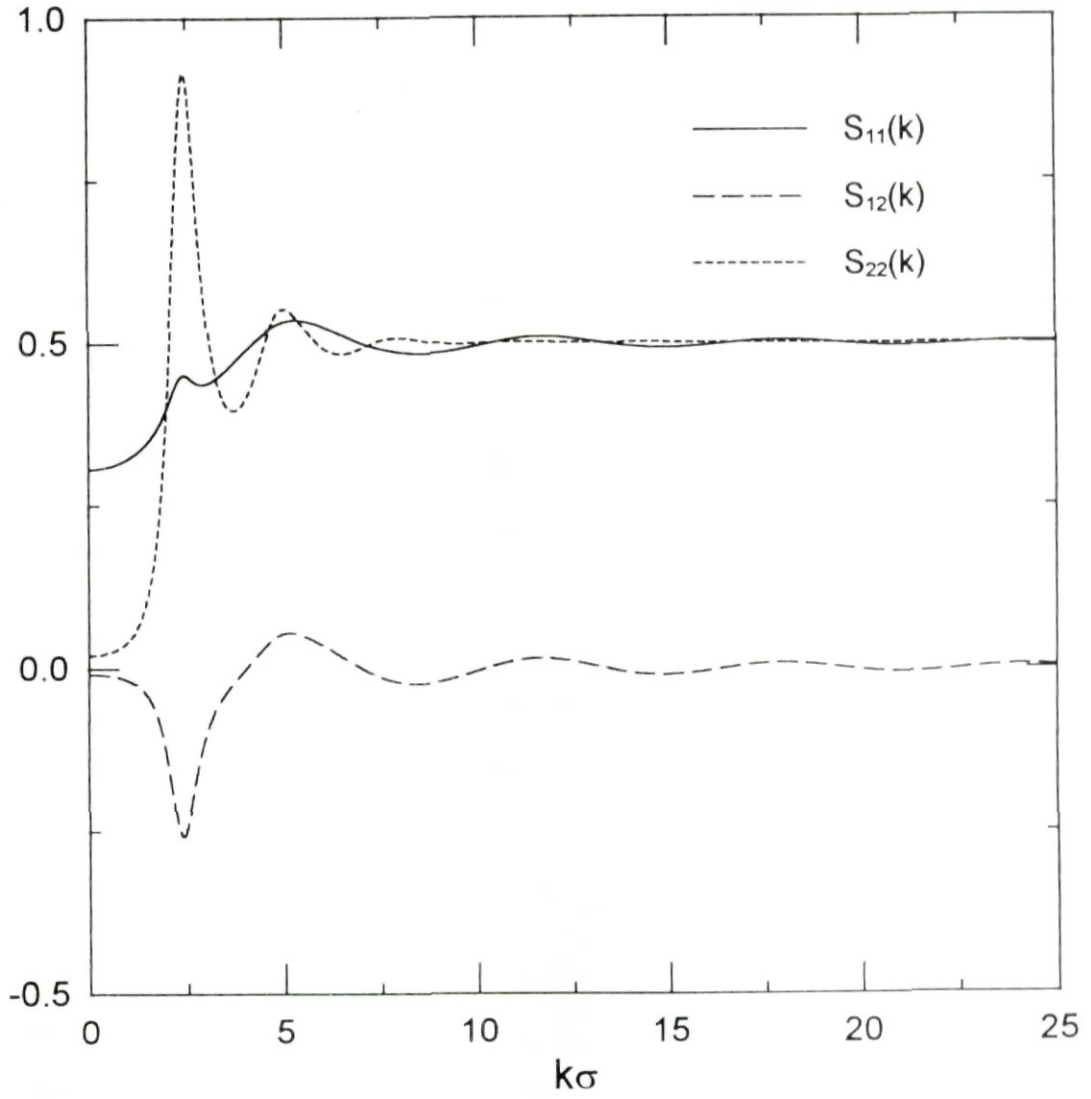


Figura 4.16: Factores de estructura parciales para el sistema correspondientes a la figura anterior.

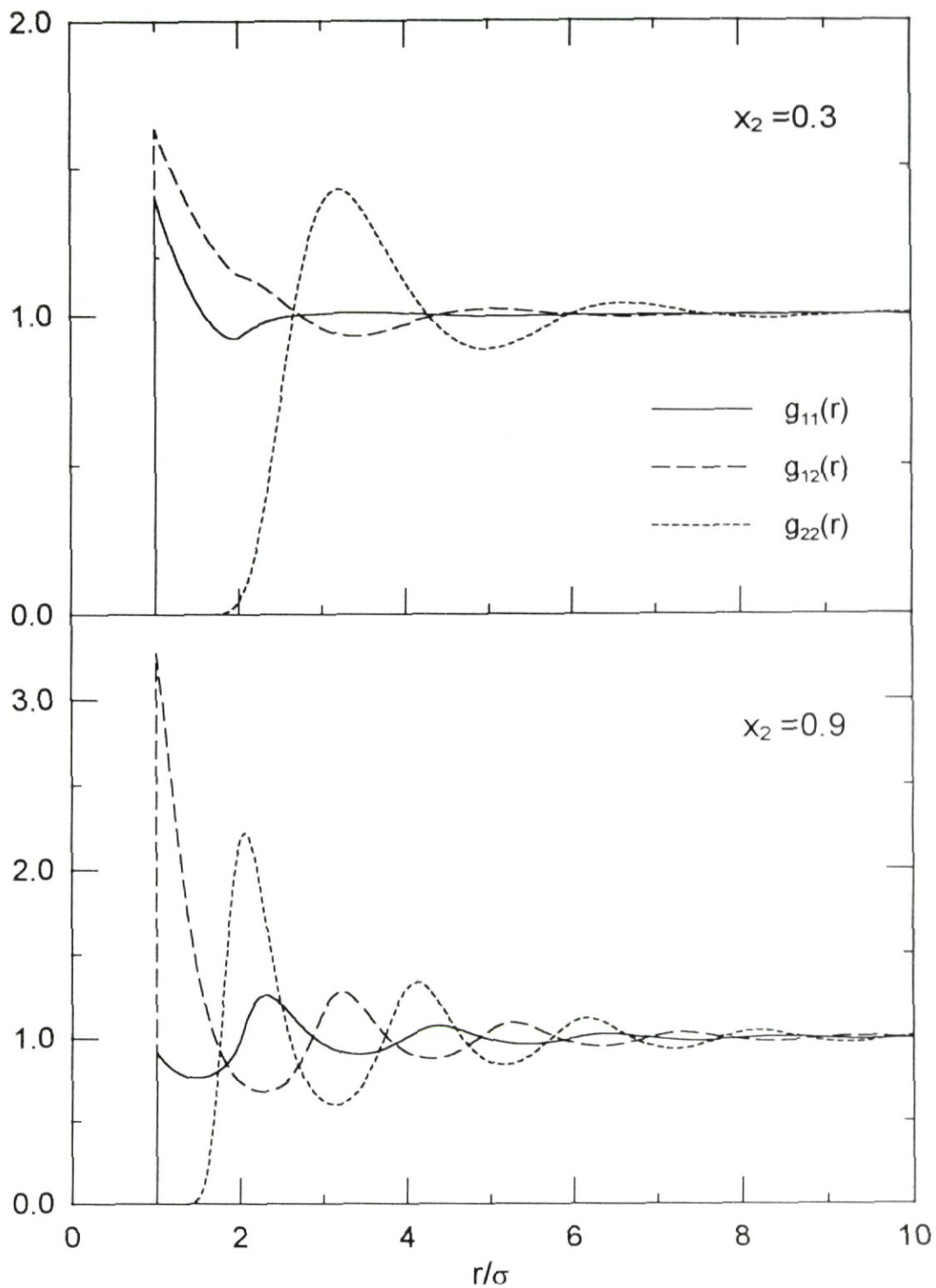


Figura 4.17: Funciones de distribución entre pares para dos valores de x_2 en una mezcla de discos cargados y descargados con fracción de llenado $\varphi = 0.2$ y con $\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$.

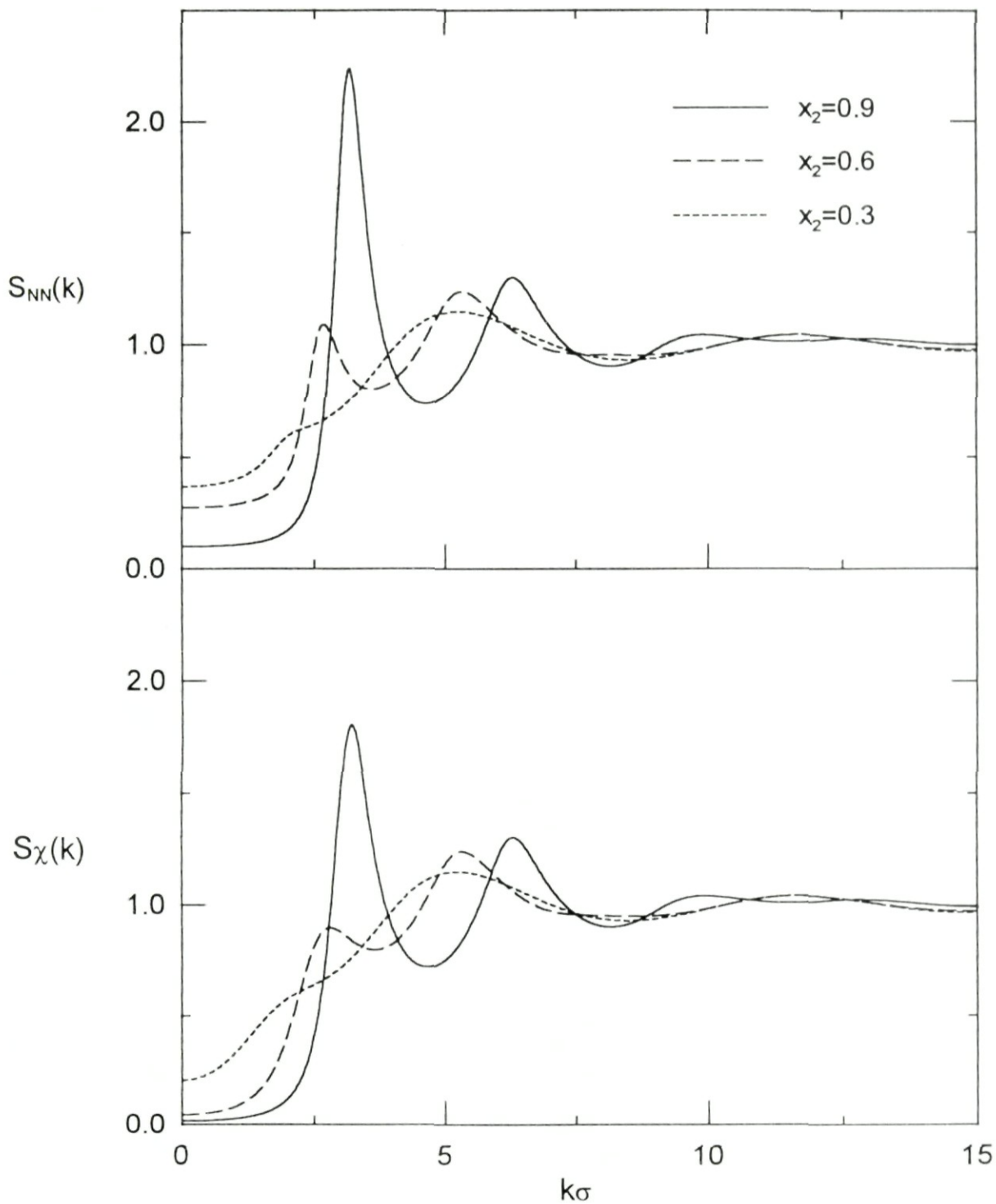


Figura 4.18: Factores de estructura global para tres valores de x_2 en un sistema de discos cargados y descargados con fracción de llenado $\varphi = 0.2$ y con $\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$.

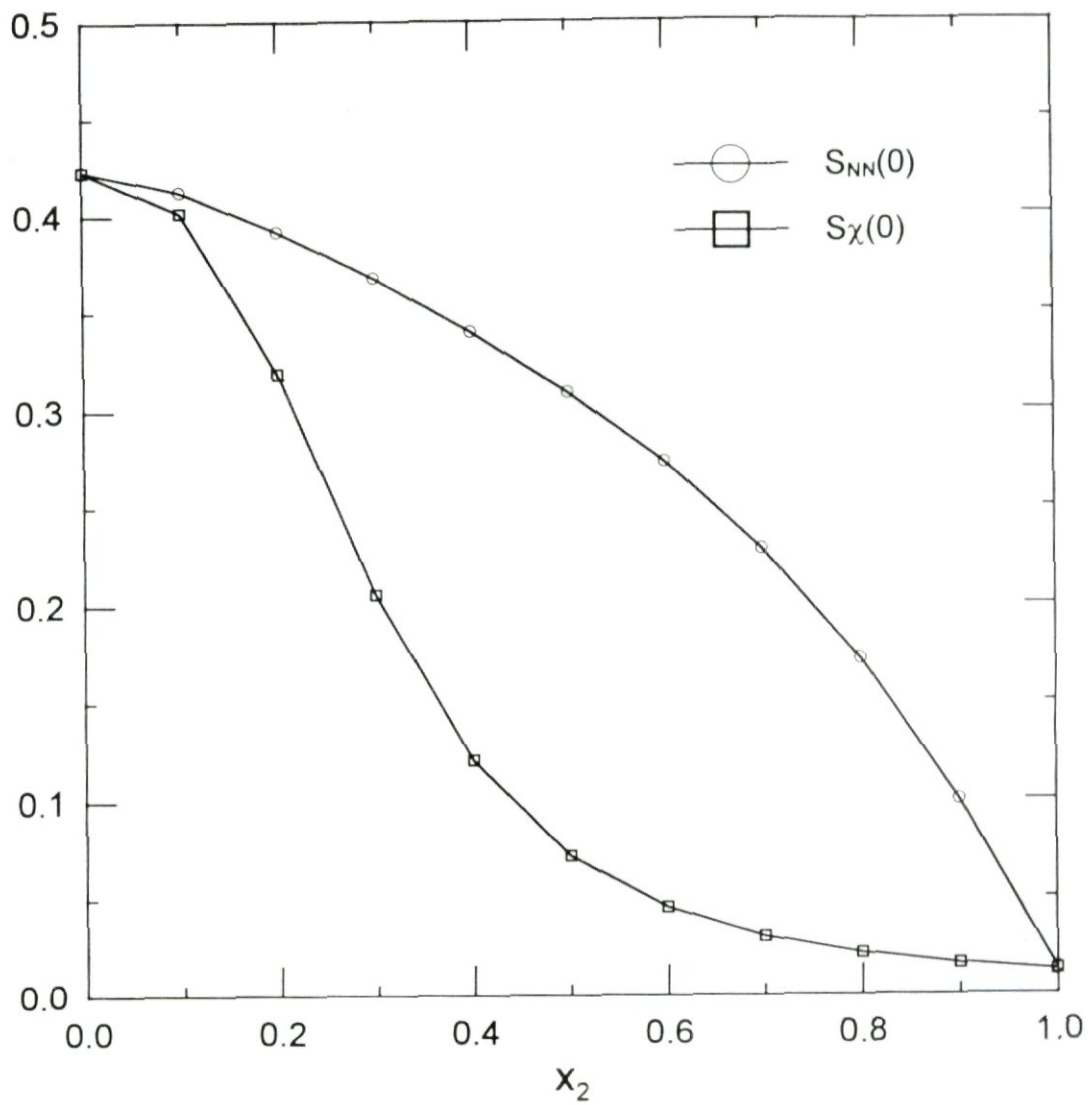


Figura 4.19: Factores de estructura global en $k = 0$ en función de x_2 en un sistema de discos cargados y descargados con fracción de llenado $\varphi = 0.2$ y con $\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$.

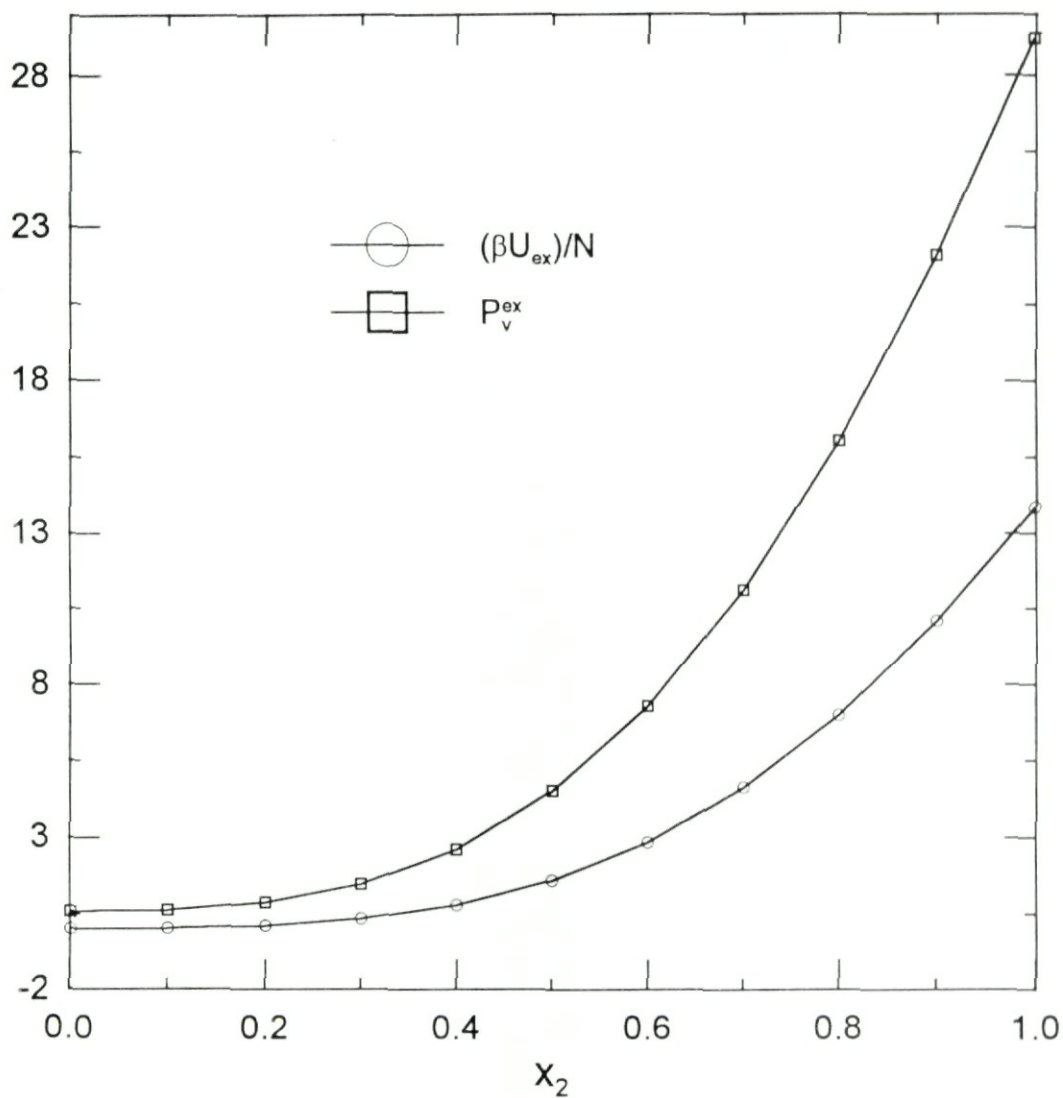


Figura 4.20: Presión de exceso del virial y energía de exceso en función de x_2 en un sistema de discos cargados y descargados a la fracción de llenado $\varphi = 0.2$ y con $\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$.

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado la estructura y termodinámica tanto de sistemas monodispersos como de mezclas binarias de partículas que interactúan con potencial de disco duro o bien con potencial tipo Yukawa. El estudio de estas propiedades en el caso de sistemas puros se ha hecho bajo las cerraduras de PY, HNC y RY. De la comparación entre la estructura y termodinámica predichas por estas cerraduras y resultados de simulación se ha encontrado que la cerradura de RY es la mejor tanto para discos duros como para discos de Yukawa. Debido a esto se ha usando esta cerradura para estudiar el comportamiento de la estructura y la termodinámica de estos sistemas.

Para el caso de discos duros se ha encontrado que la estructura ($g(r)$) aumenta con la densidad, lo mismo que la periodicidad y la presión del sistema. Se ha encontrado que como en el caso tridimensional, la escala de un sistema de discos duros es el diámetro σ de las partículas. Por otro lado, para el caso de discos de Yukawa se tiene que la estructura está determinada principalmente por los parámetros del potencial (K y z), mientras que la escala está determinada por la densidad y corresponde a la distancia media entre partículas. En estos sistemas se ha encontrado que tanto la energía como la presión de exceso aumentan con la densidad.

Los efectos de la dimensionalidad, inducidos por la inhibición de un grado de libertad, han sido también estudiados. En este caso se ha encontrado que para discos duros la estructura en $2D$ es menor que la de $3D$ cuando la fracción de llenado es la misma en ambos sistemas, mientras que la estructura del sistema en $3D$ es menor que en $2D$ cuando las distancias medias entre partículas o las densidades son las mismas en ambos casos. Cuando las partículas están cargadas se tiene que los casos de igual fracción de llenado y de igual densidad son menos estructurados en $2D$ que en $3D$, mientras que lo contrario ocurre en el caso de igual distancia media entre partículas (d). En este caso el sistema en $3D$ posee la mayor presión y energía de exceso a pesar de ser menos estructurado que el sistema en $2D$. En general se tiene que

la dimensionalidad tiene efectos importantes en la estructura y escala de las suspensiones, ya que sistemas ($2D$ y $3D$) con el mismo valor de su escala tienen diferente intensidad en su estructura, mientras que si n o φ son iguales cambian tanto la intensidad en la estructura como la escala de ésta. Aún cuando la comparación de las estructuras en $2D$ y $3D$ para mostrar los efectos de la dimensionalidad se ha hecho usando sistemas a igual fracción de llenado, densidad numérica y distancia media entre partículas, ésta no es la única forma de hacerlo, sin embargo es suficiente para mostrar la importancia de dichos efectos.

Ya que la cerradura de RY es la más precisa para los sistemas monodispersos, la estructura y termodinámica de una mezcla binaria bidimensional se ha analizado a la luz de esta cerradura, considerando principalmente los efectos de la concentración molar de las especies, a fracción de llenado fija. Para una mezcla de discos duros de diferente tamaño se ha encontrado que las partículas más pequeñas tienen su estructura por debajo de la estructura de un sistema monodisperso de partículas de esta especie a la concentración total de la mezcla, mientras que las grandes la tienen por arriba del sistema monodisperso de partículas grandes a la concentración total de la mezcla. Esto se traduce en un cambio en la escala de la estructura global del sistema conforme se pasa de un estado en el cual sólo hay partículas pequeñas, al otro en el que sólo hay partículas grandes, manteniendo la fracción de llenado fija; sin embargo, la compresibilidad no es afectada por este cambio en el orden del sistema.

En el caso de una mezcla de partículas cargadas (con diferente potencial de interacción) se tiene que una de las características principales es la invarianza de la escala en el orden global, determinada por la distancia media entre partículas. En estos sistemas se tiene que para cualquier proporción en la concentración molar de las especies, la especie más interactuante tiene su estructura parcial por debajo de la estructura de un sistema monodisperso de partículas de esta especie a la concentración total de la mezcla, mientras que la especie más débil la tiene por arriba del sistema monodisperso correspondiente a partículas de esta especie a la concentración total de la mezcla. Esto lleva a que el sistema se estructure más conforme el número de partículas de mayor interacción aumenta, disminuyendo la compresibilidad de la mezcla y aumentando la presión y la energía de exceso.

Para una mezcla de discos duros y discos de Yukawa se encuentra que el reemplazo de discos descargados por discos cargados influye en la estructura local de los primeros, haciendo que su escala pase de ser σ a ser la distancia media entre discos cargados. Al mismo tiempo la escala global del sistema pasa de la escala de los discos duros (σ) a la escala de los discos de Yukawa (distancia media entre partículas), es decir, hay una competencia entre las distintas escalas que el sistema posee. Por otra parte, en lo que respecta a las propiedades termodinámicas, el comportamiento de éstas está determinado básicamente por la concentración de los discos de Yukawa.

El presente es el primer estudio sistemático de las propiedades estructurales estáticas y termodinámicas de mezclas coloidales en dos dimensiones, y de los efectos de la dimensionalidad en sistemas coloidales en los que una dimensión es inhibida.

Bibliografía

- [1] B .V. Derjaguin, *Theory of Stability of Colloids and Thin Films* (Consultas Bureau; N.Y. 1989)
- [2] M. Medina-Noyola and D. A. McQuarrie, *J. Chem. Phys.*, **73** (1980) 6279.
- [3] H. Ruiz-Estrada, M. Medina-Noyola and G. Nägele, *Physica A*, **168** (1990) 919.
- [4] A. J. Hurd, *J. Phys. A*, **18** (1985) 623.
- [5] E. Chang and D. W. Hone, *J. Phys. (France)*, **49** (1988) 25.
- [6] E. Chang and D. W. Hone, *Europhysics Lett.*, **5** (1988) 635.
- [7] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York, 1975.
- [8] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press (1986).
- [9] J. M. Méndez-Alcaraz, B. D'Aguzzo and R. Klein, *Physica A*, **178** (1991) 421.
- [10] J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110** (1958) 1.
- [11] G. S. Rushbrooke and H. I. Scoins, *Proc. Roy. Soc.*, **216A** (1953) 203.
- [12] J. K. Percus, *Phys. Rev. Lett.*, **8** (1962) 462.
- [13] F. J. Rogers and D. A. Young, *Phys. Rev. A*, **30** (1984) 999.
- [14] Kin-Chue Ng, *J. Chem. Phys.*, **67** (1974) 2680.
- [15] F. Lado, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 3092.
- [16] F. Lado, *J. Comp. Phys.*, **8** (1971) 417.
- [17] H. Aranda-Espinoza, M. Medina-Noyola and J. L. Arauz-Lara, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 5462.

- [18] H. Aranda-Espinoza, M. D. Carbajal-Tinoco, E. Urrutia-Bañuelos, J. L. Arauz-Lara, M. Medina-Noyola and J. Alejandro, *J. Chem. Phys.*, (1994) (en prensa).
- [19] J. M. Méndez-Alcaraz, B. D'Aguzzo and R. Klein, *Langmuir*, **8** (1992) 2913.

EX LIBRIS



SISTEMA DE
BIBLIOTECAS
U.A.S.L.P.

No. DE REG.