

---

# Exploración de Propiedades Estructurales y Autodifusión de Sistemas Coloidales con un Modelo de Interacción FRAC

MARÍA INÉS VALENZUELA CARRILLO  
ANA GABRIELA CARRETAS TALAMANTE

*Departamento de Física, Universidad de Sonora*

---

## 1. INTRODUCCIÓN

Las interacciones entre átomos, moléculas y coloides, son tales que debido a la fuerte repulsión en distancias cortas, evita que las partículas se superpongan. Esta es la razón por la cual dichas interacciones se modelan de forma tal que, a distancias menores a una longitud característica del orden de su tamaño, el potencial de interacción es una alta barrera repulsiva (ej. Esfera dura, Yukawa, Lennard-Jones, entre otros). En el caso de sistemas macromoleculares tales como cadenas poliméricas y dendrímeros, la situación es bastante diferente, ya que las fuerzas efectivas entre los centros de masa, resultantes de la integración de los grados internos de la libertad de cada molécula, puede dar como resultado una repulsión limitada o acotada, permitiendo que sus centros de masa se traslapen con un costo energético finito. A los modelos de potenciales de interacción con un valor infinitamente positivo en el origen se les identifica como potenciales “no-acotados” y aquellos que tienen un valor finito en el origen como potenciales “acotados”. Al igual que en el caso de los potenciales “no-acotados”, donde existen modelos que son enteramente repulsivos (Yukawa, HS,...) o bien aquellos que tienen una parte repulsiva de corto alcance y un pozo atractivo (Lennard-Jones, SW,...), en el caso de los potenciales “acotados” podemos encontrar potenciales estrictamente repulsivos (gaussiano, hookeano,...) o también aquellos que poseen una parte repulsiva de corto alcance y un pozo atractivo de alcance intermedio. A estos últimos modelos de potenciales acotados se les identifica en la literatura como modelos FRAC (Finite interparticle Repulsion with a longer range Attractive Component).

Si bien es cierto que desde 1966 Fisher y Ruelle advirtieron que para el caso de modelos de potencial tipo FRAC podrían presentar un comportamiento termodinámico inestable, en años recientes se ha incrementado el estudio de estos sistemas mediante teoría de ecuaciones integrales de líquidos y simulaciones computacionales, tales como Gibbs Monte Carlo (GMC) para obtener la curva de coexistencia

líquido-vapor, Monte Carlo y dinámica molecular. En este proyecto deseamos explorar un sistema coloidal cuyas partículas interactúan mediante un potencial tipo FRAC haciendo uso de simulaciones de dinámica browniana con el algoritmo de Ermak y McCammon en el régimen difusivo.

## 2. SISTEMAS MODELO

En este proyecto se explorarán las propiedades estructurales y dinámicas de un sistema modelo de partículas que interactúan entre sí con un potencial de interacción par FRAC de doble gaussiana (DG) como el siguiente:

$$u(r) = \epsilon e^{-(r/\sigma)^2} - \eta e^{((r-\xi)/\sigma)^2} \quad (1)$$

donde los parámetros  $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\xi$  y  $\sigma$  son parámetros definidos positivos, los dos primeros de carácter energético y los dos últimos de longitud. Observe que, como su nombre lo indica, corresponde a una superposición de gaussianas repulsiva y atractiva, siendo  $\eta$  un parámetro que permite sintonizar la intensidad de la contribución atractiva, de forma tal que para el caso límite  $\eta = 0$  se recupera el caso del modelo de núcleo gaussiano GCM (Gaussian Core Model) característico de repulsiones ultra-suaves. Como se señala en la literatura, para que un sistema de partículas con el modelo DG sea termodinámicamente estable, se requiere que el parámetro  $\eta < \eta_c$ , y en este régimen haremos las exploraciones de este proyecto.

En la Tabla 1, se incluyen los parámetros del potencial con los cuales se explorará este sistema modelo

Sistema	$\tilde{\eta}$	$\eta^*$
GCM	0	0
DG	0.0263	0.1315

TABLA 1: Parámetros del potencial para  $\xi^*=3.0$

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Reducción de variables

Es posible definir la posición, energía y temperatura reducidas de la siguiente manera, tomando como longitud característica el diámetro  $\sigma$  de las partículas y como energía característica la energía térmica  $\beta$ :

$$r^* \equiv \frac{r}{\sigma} \quad (2)$$

$$u^*(r) \equiv \frac{u(r)}{k_B T} = \beta u(r) \quad (3)$$

$$T^* \equiv \frac{k_B T}{\varepsilon} = \frac{1}{\beta \varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon^*} \quad (4)$$

Con ellas, se redujo la ecuación 1 como sigue. Primeramente, se multiplicó por  $\beta$  y se redujeron los exponentes que ya incluyen a  $\sigma$ .

$$\beta u(r) = \beta \epsilon e^{-(r^*)^2} - \beta \eta e^{(r^* - \xi^*)^2} \quad (5)$$

$$u(r^*)^* = \frac{1}{T^*} e^{-(r^*)^2} - \frac{\eta}{T^* \epsilon} e^{(r^* - \xi^*)^2} \quad (6)$$

Definimos la reducción del parámetro de intensidad atractiva como

$$\eta^* \equiv \frac{\tilde{\eta}}{T^*} \quad (7)$$

$$\tilde{\eta} \equiv \frac{\eta}{\epsilon} \quad (8)$$

Así la ecuación (6) queda de la forma

$$u(r^*)^* = \frac{1}{T^*} e^{-(r^*)^2} - \eta^* e^{(r^* - \xi^*)^2} \quad (9)$$

#### 3.2. Calibración del Código de DB

Con el objetivo de verificar si las propiedades estructurales calculadas con la implementación de la simulación de dinámica Browniana son aceptables se adaptó un código de Monte Carlo para el modelo de potencial de doble gaussiana (DG). Para ello se utilizaron los parámetros  $\eta^* = 0$ ,  $T^* = 0.01$ ,  $\phi = 0.5$  y  $\xi^* = 3.0$ . Se utilizaron los mismos parámetros para la simulación de Dinámica Browniana y enseguida se muestra una gráfica comparativa de las funciones de distribución radial para cada simulación.

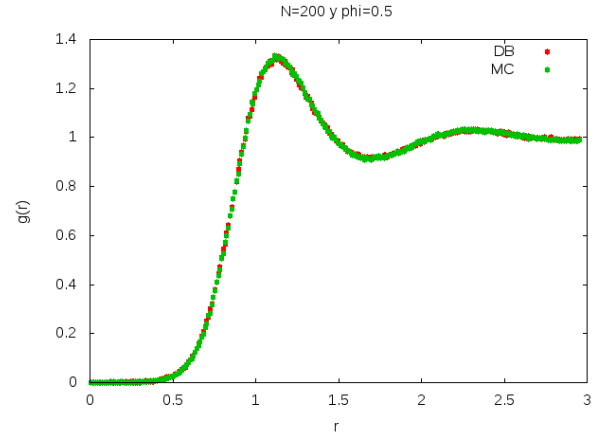


FIGURA 1: Función de distribución radial hecha con simulación en MC y DB.

Se observa que las  $g(r)$  se sobreponen, lo cual nos indica que la simulación de Dinámica Browniana está trabajando correctamente.

#### 3.3. Propiedades Estructurales

Haciendo uso de el código de simulación con Dinámica Browniana se calculó la función de distribución radial  $g(r)$  del sistema para la isoterma supercrítica  $T^* = 0.2$  y los parámetros  $\eta^* = 0.1315$  y  $\xi^* = 3.0$  utilizando diferentes concentraciones reducidas  $n^*$  en el intervalo  $[0.2, 2.0]$ .

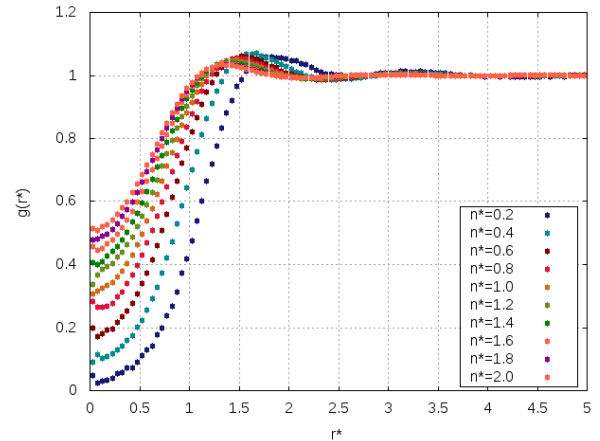


FIGURA 2: Función de distribución radial a diferentes concentraciones reducidas.

En esta gráfica se observa como cambia la correlación dependiendo de la concentración reducida. La tendencia de esta es de acercarse más a  $g(r) = 1$  al aumentar la concentración. Sabemos que para gas ideal se tiene  $g(r) = 1$  entonces podría pensarse que al aumentar la concentración el sistema empieza a comportarse como un gas ideal, esto sería un gas ideal a altas concentraciones, lo cual resulta un poco contradictorio.

Es inevitable notar que existe una gran diferencia entre este sistema y el de un gas ideal empezando por el tamaño de las partículas puesto que en el gas ideal estas son puntuales, entonces creemos que el hecho de que las partículas puedan traslaparse sin problema ayuda a que deje de importar su tamaño y sea solo relevante su posición, como en las partículas puntuales, de esta forma sí existe una relación entre el sistema de estudio y un gas ideal; como si las partículas fueran tan suaves que se puede ignorar su tamaño.

### 3.4. Propiedades Termodinámicas

Las siguientes gráficas muestran la energía promedio por partícula y la presión del sistema para las mismas condiciones especificadas anteriormente.

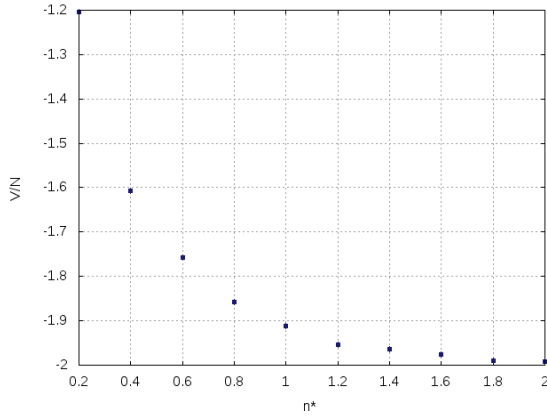


FIGURA 3: Energía por partícula en función de la concentración reducida.

La gráfica muestra que la energía tiene forma de un decrecimiento exponencial, para las concentraciones más altas se acerca a -2, habría que hacer simulaciones para concentraciones mayores para verificar que efectivamente tiende a este número o alguno cercano, sin embargo con los datos obtenidos se observa muy clara la tendencia.

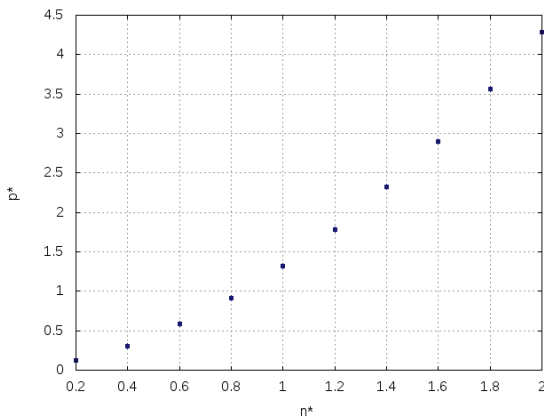


FIGURA 4: Presión del sistema en función de la concentración reducida.

Contrario a la energía para la presión se observa que está aumenta al aumentar la concentración reducida y también tiene una forma del tipo exponencial creciente.

### 3.5. Propiedades Dinámicas

Para este sistema y las diferentes concentraciones se calculó el desplazamiento cuadrático medio  $w^*(t^*)$  y el coeficiente de difusión dependiente del tiempo  $D^*(t^*)$  como función del tiempo reducido  $t^*$ .

Los resultados obtenidos se muestran solo para algunas concentraciones para facilitar el análisis de las gráficas.

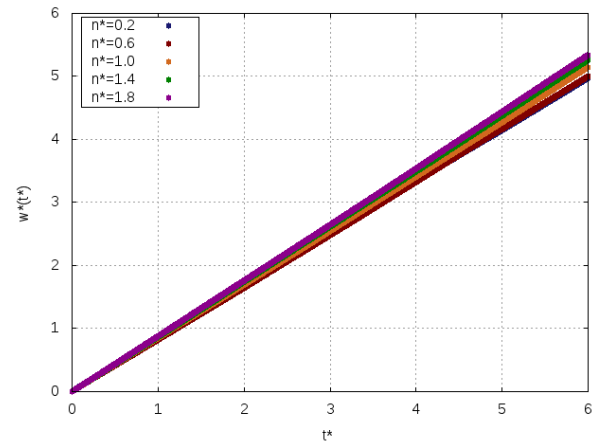


FIGURA 5: Desplazamiento cuadrático medio a diferentes concentraciones reducidas en función de tiempo.

El desplazamiento cuadrático medio sigue la forma esperada para partículas brownianas y crece de forma más rápida al aumentar la concentración reducida, esto puede deberse a que el valor absoluto de la energía es mayor.

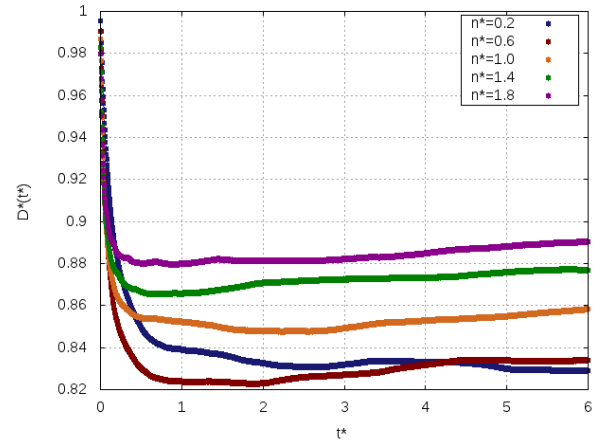


FIGURA 6: Coeficiente de difusión a diferentes concentraciones reducidas en función del tiempo.

El coeficiente de difusión también presenta un comportamiento normal y permite ver de forma más clara como es que cada una de las concentraciones alcanzan el régimen lineal y se difunden más o menos dependiendo de su concentración. Es interesante ver la variación de tiempos en las que los sistemas alcanzan el régimen lineal que aunque se observe un poco ruidoso es claro que son las concentraciones más altas las que alcanzan primero el régimen lineal. Esta observación tiene sentido ya que este punto se alcanza cuando las partículas se enteran de que hay otras partículas presentes al moverse y entre más concentrado este el sistema menos tiempo va a pasar para que las partículas interactúen con otras.

### 3.6. Exploración de Isocoras

Se exploró el comportamiento del sistema en dos regiones subcríticas, dadas por los parámetros termodinámicos  $n^* = 1.4$  y  $n^* = 1.6$ , ambas con la misma temperatura reducida  $T^* = 0.07$ .

Las configuraciones inicial y final para cada concentración son las siguientes

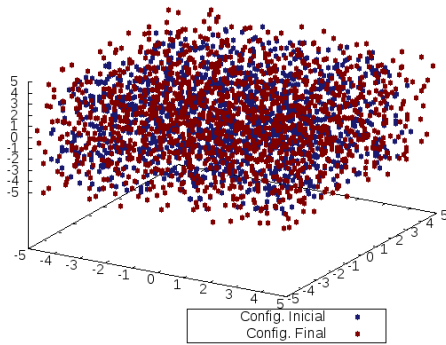


FIGURA 7: Configuración inicial y final para  $n^* = 1.4$ .

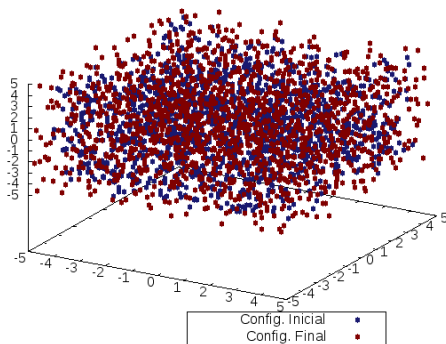


FIGURA 8: Configuración inicial y final para  $n^* = 1.6$ .

Estas gráficas no permiten observar de manera clara la estructura que toma la configuración final, quizás sería necesaria una implementación en dos dimensiones para visualizar las configuraciones con mayor claridad. La parte que sí se puede resacatar es observar que hay partículas traslapadas, cosa que no ocurría con los potenciales utilizados anteriormente y en este caso es necesario por el valor de la concentración reducida y es permitido por la forma del potencial.

Con el fin de realizar una comparación de las propiedades estructurales, termodinámicas y dinámicas entre las regiones supercríticas  $T^* = 0.2$  y subcríticas  $T^* = 0.07$  se realizaron las siguientes gráficas.

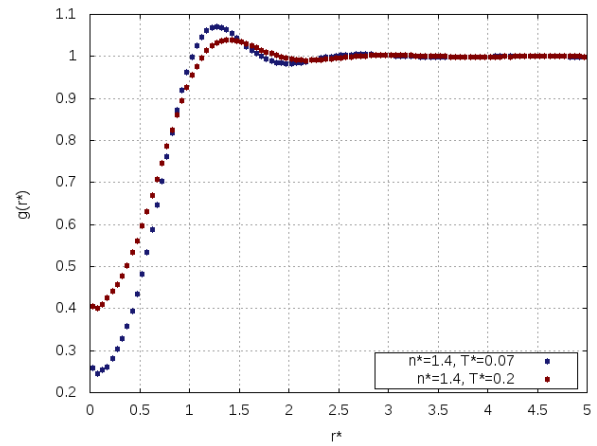


FIGURA 9: Función de distribución radial con diferentes temperaturas reducidas para  $n^* = 1.4$ .

Aquí se observa que la  $g(r)$  de la isoterma subcrítica empieza más abajo y tiene un pico mayor que la isoterma supercrítica. Para el caso de  $n^* = 1.6$ , sucede un fenómeno parecido con estos máximos que indican primeros vecinos, con la sutil diferencia de que la región antes de sigma sube con más suavidad que en  $n^* = 1.4$ .

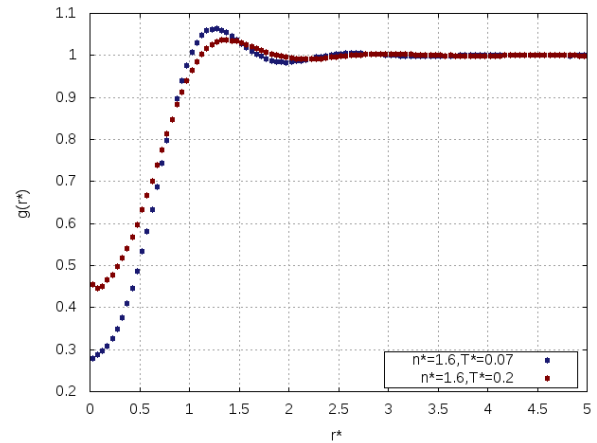


FIGURA 10: Función de distribución radial con diferentes temperaturas reducidas para  $n^* = 1.6$ .

Analizando la energía por partícula con la curva de termalización de los cuatro sistemas, obtenemos los siguientes resultados.

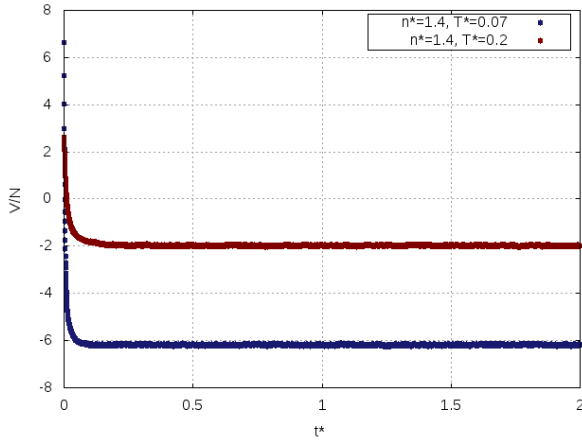


FIGURA 11: Curva de termalización con diferentes temperaturas reducidas para  $n^* = 1.4$ .

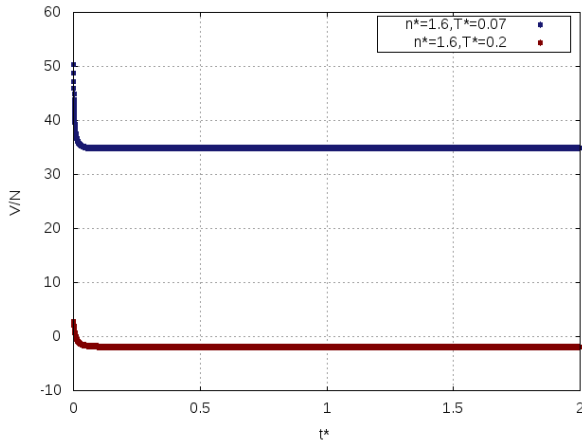


FIGURA 12: Curva de termalización con diferentes temperaturas reducidas para  $n^* = 1.6$ .

La termalización es más rápida en la isoterma subcrítica y el valor de la energía disminuye, pero su valor absoluto es mayor, esto era de esperarse por la relación de la dependencia del potencial de doble Gaussiana con la temperatura reducida.

Además, se puede ver que para la concentración de 1.4 la energía promedio se mantiene negativa con ambas temperaturas. Con 1.6, esta energía se encuentra debajo del cero cuando la temperatura es mayor que la crítica, caso contrario a la concentración de 1.4, y cuando la temperatura es subcrítica el promedio en la energía por partícula se incrementa.

En el caso de la presión, vemos que es mayor cuando la temperatura reducida es la subcrítica; la presión a temperatura supercrítica es negativa cuando  $n^* = 1.4$ .

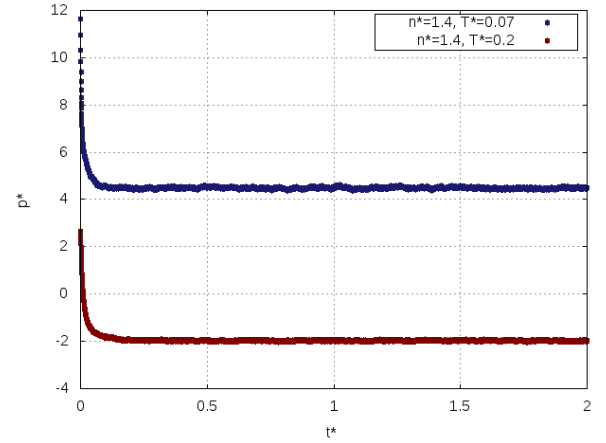


FIGURA 13: Curva de la presión con diferentes temperaturas reducidas para  $n^* = 1.4$ .

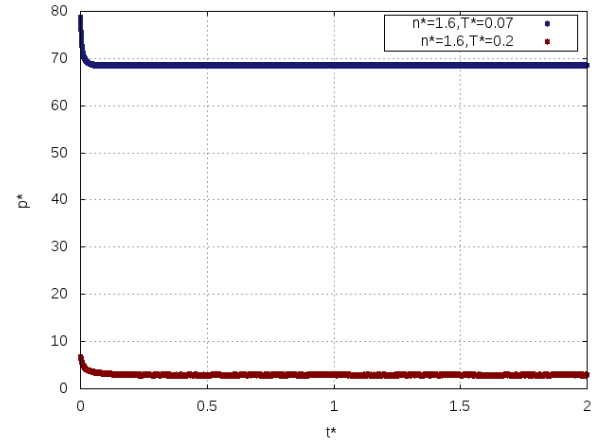


FIGURA 14: Curva de la presión con diferentes temperaturas reducidas para  $n^* = 1.6$ .

El desplazamiento cuadrático medio tiene una pendiente mayor para la temperatura supercrítica.

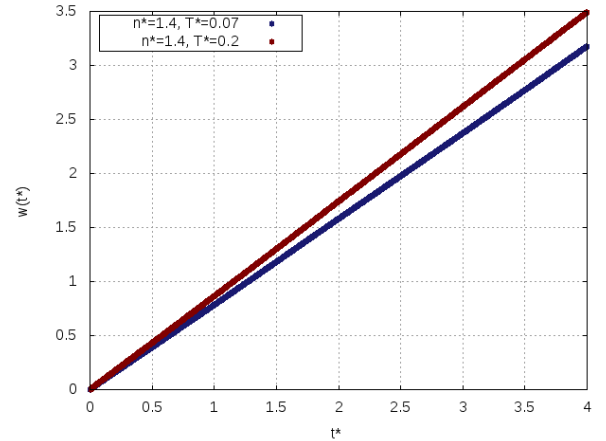


FIGURA 15: Desplazamiento cuadrático medio con diferentes temperaturas reducidas para  $n^* = 1.4$ .

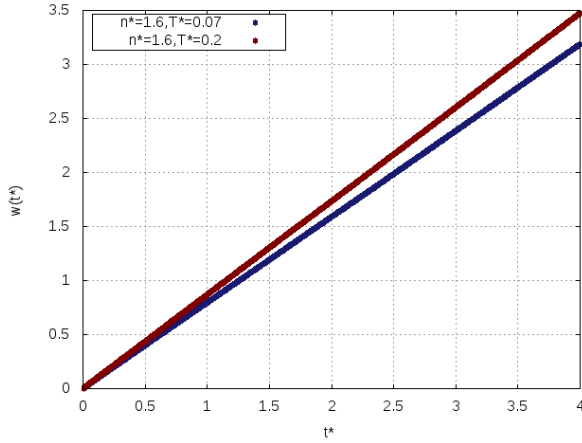


FIGURA 16: Desplazamiento cuadrático medio con diferentes temperaturas reducidas para  $n^* = 1.6$ .

Lo dicho anteriormente se pone en evidencia de forma clara al observar la gráfica del coeficiente de difusión.

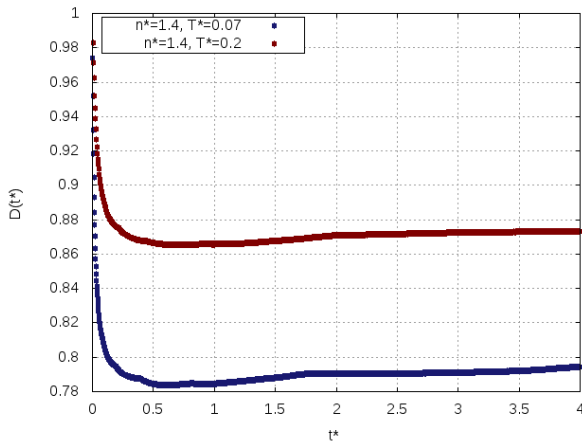


FIGURA 17: Coeficiente de difusión con diferentes temperaturas reducidas para  $n^* = 1.4$ .

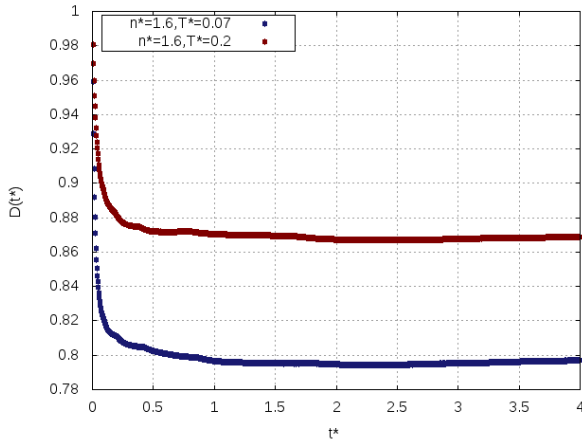


FIGURA 18: Coeficiente de difusión con diferentes temperaturas reducidas para  $n^* = 1.6$ .

En el caso de  $n^* = 1.4$ , no es muy claro cuál de las dos isothermas alcanza primero el régimen lineal. En cambio, para  $n^* = 1.6$ , la primera isoterma en alcanzar el régimen lineal es la isoterma supercrítica.

### 3.7. Perturbando el equilibrio

Se realizó una simulación para  $n^* = 1.4$  y  $n^* = 1.6$  en la cual se comienza con la temperatura supercrítica  $T^* = 0.2$  y se deja correr hasta termalizar.

Después de termalizar, se cambió súbitamente la temperatura (quenching) a  $T^* = 0.07$  y se dejó termalizar nuevamente, para poder así obtener configuraciones de equilibrio con qué calcular propiedades estructurales y dinámicas tras el quenching.

Los resultados obtenidos para la energía y la presión durante toda la simulación son los siguientes; la discontinuidad indica el tiempo de la simulación cuando se realizó el quenching.

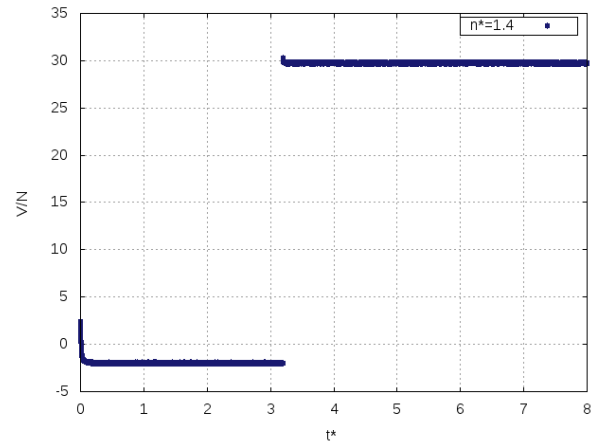


FIGURA 19: Curva de termalización con quenching para  $n^* = 1.4$ .

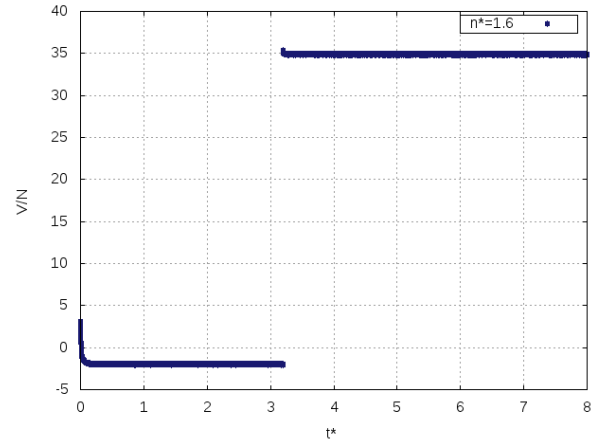
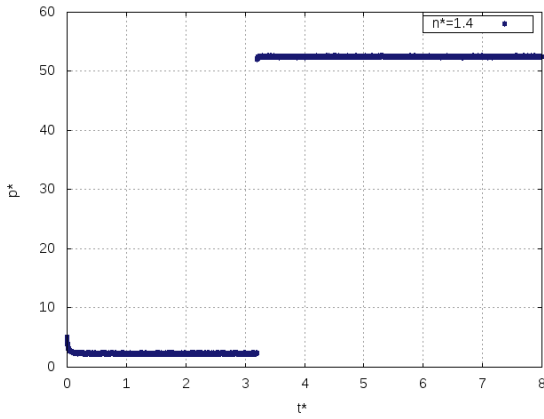
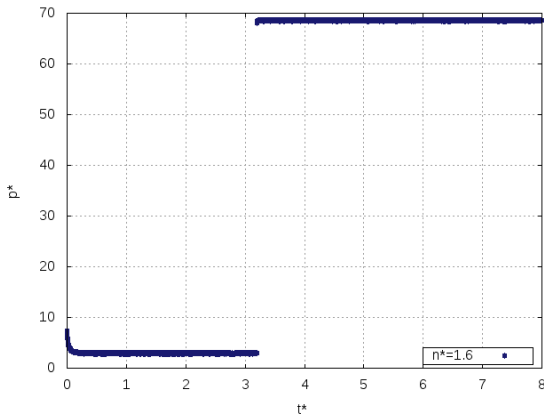
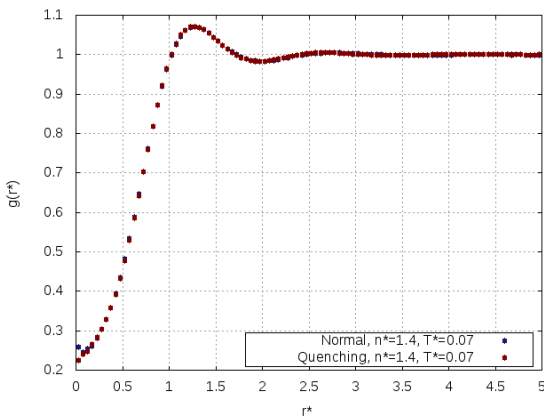
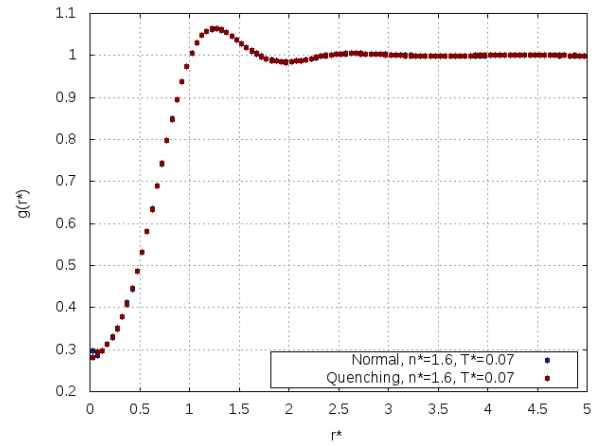
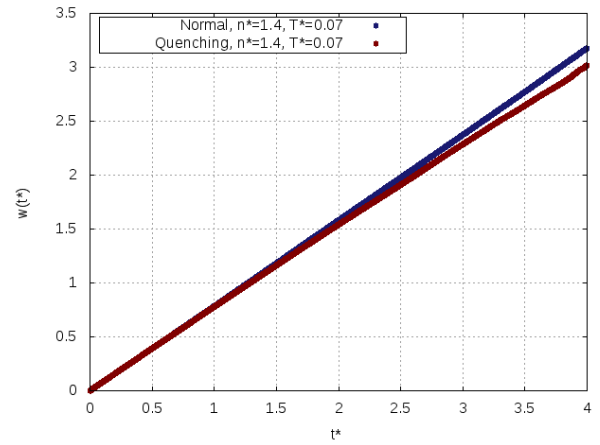
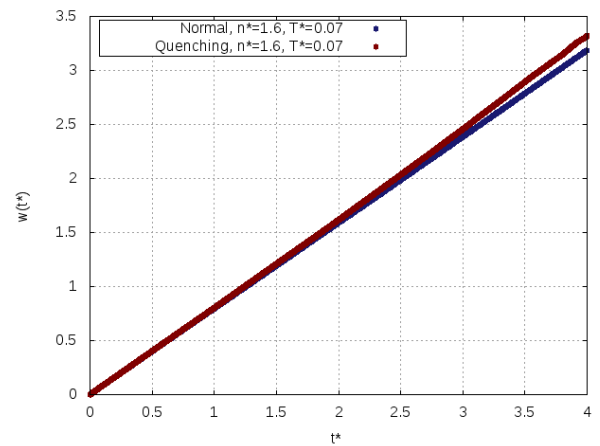


FIGURA 20: Curva de termalización con quenching para  $n^* = 1.6$ .

FIGURA 21: Presión con quenching para  $n^* = 1.4$ .FIGURA 22: Presión con quenching para  $n^* = 1.6$ .

Estas gráficas muestran un comportamiento similar; lo más interesante es cómo cambia la magnitud de las variables después de hacer el quenching; a comparación de los resultados obtenidos en las figuras 11, 12, 13 y 14, las magnitudes son por lo menos 4 veces mayores si se hace el quenching en el sistema.

Se calcularon también la función de distribución radial y el desplazamiento cuadrático medio.

FIGURA 23: Función de distribución radial comparando el proceso con quenching y normal para  $n^* = 1.4$ .FIGURA 24: Función de distribución radial comparando el proceso con quenching y normal para  $n^* = 1.6$ .FIGURA 25: Desplazamiento cuadrático medio comparando el proceso con quenching y normal para  $n^* = 1.4$ .FIGURA 26: Desplazamiento cuadrático medio comparando el proceso con quenching y normal para  $n^* = 1.6$ .

Estas gráficas se obtuvieron tomando en cuenta únicamente las configuraciones en equilibrio posteriores al quenching.

Las funciones de distribución radial prácticamente se empalman en ambas concentraciones, por lo que el sistema no cambió en su estructura incluso tras hacer un cambio de condiciones tan brusco.

En el desplazamiento cuadrático medio, se puede apreciar en ambas gráficas que la pendiente se inclina más con el quenching (esto ocurre para 1.4) o con el proceso normal (como en el caso de 1.6). Además, esto ocurre cuando ya han pasado por lo menos dos unidades de tiempo, es decir, cambia un poco el coeficiente de difusión a tiempos largos. Si comparamos con las figuras 15 y 16, la pendiente se comenzaba a separar desde  $t^* \approx 0.5$ . Por ello, la diferencia entre los desplazamientos cuadráticos medios no es relevante entre ambos procesos.

#### 4. COLOFÓN

Los resultados de esta exploración al sistema con interacción tipo FRAC, destacaron los siguientes resultados:

- Las partículas se comportan como ultra suaves; por la forma del potencial se permitía el traslape entre ellas. Es por ello que el análisis nos permitió explorar “altas” concentraciones, ya que las partículas podían juntarse tanto como quisieran.
- El alcance del potencial es ligeramente largo, por lo que las simulaciones requirieron incrementar el número de partículas a mayores concentraciones para poder contemplar todo el efecto del potencial.
- Se puede decir que a altas concentraciones, la estructura dada por las funciones de distribución radial, se asemeja a la de un “gas ideal”, pues las reportadas tienden a 1 entre mayor sea la concentración. Esto se podría interpretar entonces como un “gas ideal en altas concentraciones”.
- Sobre la exploración de isocoras, las concentraciones que se analizaron compartían la misma temperatura reducida, y el comportamiento básicamente fue el mismo con ambas: las magnitudes de presión y energía por partícula aumentaron en ambos casos, poniéndolos en comparación con la otra temperatura supercrítica. Y en las propiedades dinámicas, la diferencia se encontró en el coeficiente de difusión a tiempos largos; este era menor con la temperatura subcrítica.
- Para el proceso de quenching, los resultados obtenidos con el sistema perturbado ya termalizado, fueron básicamente los mismos en las propiedades estructurales y dinámicas del sistema. Donde si hubo un cambio significativo fue en el valor medio de la energía por partícula y de la presión; la magnitud de estos se incrementó por lo menos 4 veces.

#### ANEXO

- Código de MC para calibrar el potencial de Gaussiana simple: **Código MC**
- Código de DB para realizar simulaciones con el potencial de Doble Gaussiana: **Código DB (normal)**
- Código de DB para realizar simulaciones con el potencial de Doble Gaussiana, realizando un quenching: **Código DB (quenching)**

#### REFERENCIAS

- [1] YEOMANS, LAURA, *Proyecto sobre Simulación de Dinámica Browniana*. Recuperado de <http://paginas.fisica.uson.mx/laura.yeomans/dex2181/ProyectoDB-final.pdf>