



Instituto de Física
Universidad Autónoma de San Luis Potosí



Estudio de autoensamblaje bidimensional de partículas coloidales elipsoidales con distinto aspecto de radio

TESIS

Que para obtener el grado de:
Maestría en Ciencias (Física)

Presenta:

Lic. Andrea Victoria García Monjaraz

Asesores:

Dr. Jaime Ruiz García
Dr. Sergio Mejía Rosales

San Luis Potosí, México
Septiembre 2018

Estudio de autoensamblaje bidimensional de partículas coloidales elipsoidales con distinto aspecto de radio

RESUMEN

En el presente trabajo se propuso un potencial de interacción aproximado entre partículas coloidales capaz de reproducir estructuras fractales similares a las observadas experimentalmente.

El sistema de estudio son fractales formados por partículas elipsoidales de látex confinadas a la interfase agua/aire. Un trabajo previo muestra que las estructuras fractales formadas por partículas de látex en interfase agua/aire tienen distintos valores de dimensión fractal, además, que la dimensión fractal de los cúmulos de partículas varía con la relación de aspecto de las partículas. En este trabajo se seleccionaron cinco valores distintos de relación de aspecto para partículas elipsoidales y se propusieron potenciales de interacción entre partículas que producen estructuras similares a las experimentales. Para determinar si el modelo propuesto daba los resultados deseados, los modelos fueron implementados para el cálculo de energía en una simulación basada en el método de Monte Carlo. Las configuraciones de partículas generadas por las simulaciones se compararon con las experimentales, encontrando características geométricas similares. También se calcularon las dimensiones fractales de cada configuración simulada y se compararon con los valores de dimensión fractal obtenidos del experimento.

Los resultados muestran que el modelo de interacción a pares propuesto logra reproducir satisfactoriamente las principales características presentes en los cúmulos de partículas observadas experimentalmente.

Índice general

INTRODUCCIÓN	1
1. SISTEMAS COLOIDALES	3
1.1. Sistemas confinados en 2D	4
1.2. Agregación	5
1.3. Evidencia experimental	6
1.4. Sistema de estudio	7
2. FUERZAS DE INTERACCIÓN	11
2.1. Fuerzas de Van der Waals	12
2.1.1. Fuerza de dispersión de London	12
2.2. Interacción capilar	13
2.3. Fuerza electrostática	15
2.4. Teoría DLVO	17
3. METODOLOGÍA	19
3.1. Método de Montecarlo	19
3.2. Algoritmo	21
3.3. Condiciones de traslape	24
3.4. Potencial de interacción	25
3.4.1. Potencial radial	25
3.4.2. Potencial orientacional	27
3.5. Dimensión fractal	29
3.5.1. Conteo de cajas	29
4. RESULTADOS	31
4.1. AR = 1.0	32
4.2. AR 1.8	35
4.3. AR 3.0	36
4.4. AR 4.7	38
4.5. AR 6.0	40
CONCLUSIONES	43
REFERENCIAS	45

A MI FAMILIA.

Agradecimientos

Agradezco a los doctores Jaime Ruiz García y Sergio Mejía Rosales por la dirección de esta tesis, su apoyo e interés en la conclusión de la misma.

Gracias al dr. Ricardo Guirado por permitirme usar su equipo de cómputo.

Quiero expresar mi gratitud al personal académico y administrativo del Instituto de Física, así como a mis compañeros por su apoyo y atención a lo largo de mi maestría.

Agradezco a mi familia y amigos por el apoyo moral que me brindaron, alentándome para terminar esta tesis.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado

Introducción

Los materiales confinados a dos dimensiones presentan fenómenos y características únicas, como una alta reactividad, propiedades eléctricas y formación de estructuras distintas a materiales en 3 dimensiones. Mientras que las soluciones coloidales presentan formaciones de estructuras fractales como configuraciones fuera del equilibrio termodinámico, cuando un material coloidal es confinado a la interfase con otro medio puede presentarse la formación de estructuras fractales en un estado de equilibrio. Se ha encontrado que las estructuras fractales que se forman en las interfases presentan geometrías distintas dependiendo tanto de los materiales que se unen en la interfase como de la forma específica de las partículas [1] [2].

Este trabajo estudia el autoensamblaje de estructuras fractales de partículas coloidales con geometría elipsoidal en la interfase agua/aire, enfocándose a la descripción de un modelo de fuerzas de interacción que produzca dichas formaciones. Como antecedente se cuenta con los resultados experimentales obtenidos por Flores-Tandy [3], en donde se observaron estructuras fractales formadas por partículas elipsoidales con distintas razones de aspecto, cuya dimensión fractal fue calculada.

Para poder proponer un modelo de interacción aproximado es necesario conocer el sistema de estudio y las fuerzas de interacción que pueden estar involucradas en la formación de las estructuras fractales, estas descripciones se encuentran en los primeros dos capítulos de esta tesis. El capítulo 1 se enfoca en la descripción del sistema y el capítulo 2, en hacer un recuento de las fuerzas de interacción más relevantes para sistemas coloidales en general.

La metodología a seguir para poner a prueba el modelo de interacción propuesto se describe en el capítulo 3. Ésta consiste en implementar una simulación basada en el método de Monte Carlo en donde se calcule la energía usando el modelo de interacción y finalmente hacer el cálculo de la dimensión fractal de las configuraciones de partículas obtenidas en la simulación. Finalmente, el capítulo 4 está destinado a los resultados obtenidos y su comparación con los resultados experimentales.

1

Sistemas coloidales

Este capítulo está enfocado en la descripción del sistema de estudio, propiedades y características de los coloides, así como en hacer un recuento de investigaciones en el área de coloides relevantes para la descripción de dicho sistema.

Se usa el término coloide para referirse a una mezcla en donde el soluto consiste en pequeñas partículas cuya precipitación es despreciable, por lo que en su mayoría se encuentran suspendidas en el medio solvente[4]. Entre las características más importantes de estas mezclas se encuentran su tendencia a agregarse y su opacidad ocasionada por la dispersión de la luz por las partículas suspendidas. Este tipo de materiales han sido de gran importancia para el hombre, desde épocas antiguas para la elaboración de pinturas y papel, hasta la actualidad para la producción de medicamentos [5].

A pesar de que el uso de coloides data desde civilizaciones muy tempranas, su estudio sistemático no comenzó hasta mediados del siglo XIX cuando Francesco Selmi[5] describió algunas suspensiones coloidales como cloruro de plata así como alumina y almidón, dándoles el nombre de pseudosoluciones. El término coloide fue utilizado por primera vez por Thomas Graham en 1861 para describir las pseudosoluciones de Selmi [5].

Uno de los retos más importantes en el área de coloides era explicar la estabilidad de los sistemas, es decir, encontrar los mecanismos que permitían que las partículas de soluto se man-

tuvieran suspendidas. Dicha estabilidad se explicaba como resultado de la acción de fuerzas electrostáticas de repulsión y fuerzas de dispersión atractivas. Este mecanismo fue desarrollado de forma cuantitativa por primera vez en la década de 1950 en lo que se conoce como teoría DLVO, dado que fue formulada de forma independiente por B. V. Derjaguin y L. Landau en la U.R.S.S., y en Países Bajos por E. Verwey y J Overbeek [4]. Esta teoría será abordada con mayor detalle en el capítulo 2.

1.1. SISTEMAS CONFINADOS EN 2D

Si bien la teoría DLVO facilitó el estudio cuantitativo de suspensiones coloidales, la mayoría de estos estudios se centró en el estudio de coloides en 3 dimensiones. Sin embargo, el estudio de distintas sustancias de menor dimensionalidad ha permitido observar comportamientos de la materia distintos a el material en bulto.

Los materiales en 2D presentan grandes ventajas con respecto a sus equivalentes en 3D, por ejemplo, una mayor proporción superficie/volumen que resulta ser una ventaja en reacciones químicas [6]. También se pueden encontrar varios ejemplos de partículas confinadas a 2D que presentan interacciones interesantes. Para el caso de coloides, se encuentra que al confinarse en capas de unos pocos micrómetros de espesor se observa la formación de un cristal líquido en fase nemática y para el caso de partículas coloidales de látex se encuentra el autoensamblaje de estructuras tipo espumas y cúmulos de distintos tamaños [7] [8].

En el caso de partículas coloidales de látex, uno de los primeros trabajos de investigación fue realizado por Pieranski [9] enfocándose en partículas de látex de geometría esférica confinadas en interfases entre fluidos como agua y aire así como otros líquidos y gases. Dicha investigación se enfocó en las fuerzas que mantienen a las partículas en la interfase así como las fuerzas de interacción entre las partículas. Como resultado, se encontró que la tensión superficial es suficiente para mantener las partículas a flote. La interacción entre partículas fue explicada mediante un modelo de dipolos eléctricos debido a la asimetría en la distribución de carga en las partículas cuando se encuentran en la interfase. En este modelo las cargas se deben a los grupos de ácido sulfónico disociados y la interacción entre los dipolos resulta ser una fuerza repulsiva, la figura 1.1 muestra un esquema de la distribución de cargas en el sistema.

Un estudio realizado por Ruiz-García [8] muestra la formación de estructuras tipo espumas y clusters a bajas densidades. En este artículo se llega a la conclusión que para obtener este tipo de formaciones la interacción repulsiva del modelo de dipolos no es suficiente, sino que se necesita una segunda interacción de tipo atractivo. El potencial de interacción entre partículas de látex esféricas en interfase aire/agua se ha determinado experimentalmente [10] confirman-

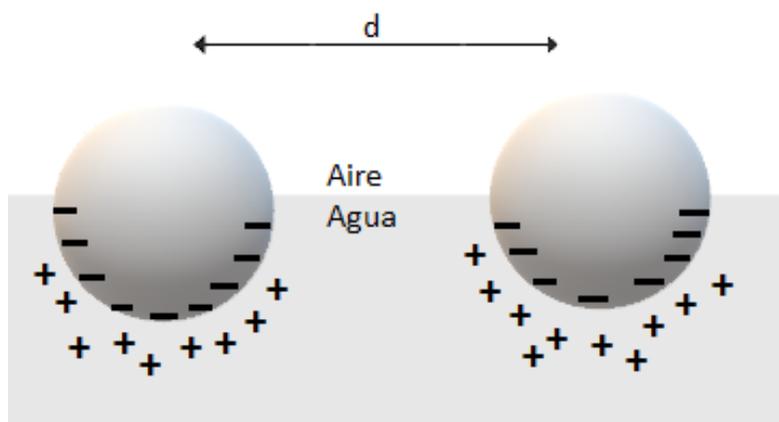


Figura 1.1: Distribución de cargas asimétrica, modelo de dipolos. Adaptada de Ref [9]

do la presencia de un componente atractivo. El origen de la interacción atractiva entre estas partículas aún es tema de discusión. Uno de los mecanismos propuestos para explicar esta interacción es la deformación de la interfase provocando interacciones capilares atractivas entre las partículas [11]. También se ha propuesto que la atracción es el resultado de fluctuaciones térmicas en las posiciones de las partículas [12][13].

1.2. AGREGACIÓN

La agregación de partículas coloidales se refiere al proceso en el que partículas dispersadas en un medio fluido se unen para formar cúmulos o clusters[4]. Como se ha mencionado en la sección anterior, las partículas coloidales de látex en interfase aire/agua pueden agregarse para formar diferentes tipos de estructuras.

Las partículas coloidales pueden estar suspendidas en el fluido por largos periodos de tiempo, en lo que se conoce como estabilidad coloidal. Cuando las partículas están suspendidas en agua tienden a tener una carga superficial, lo que hace que entre ellas exista una fuerza de interacción repulsiva; el equilibrio de estas fuerzas da origen a la estabilidad coloidal[5].

La agregación de partículas coloidales en la interfase aire/agua en distintas formaciones puede ser inducida disminuyendo la intensidad de las interacciones repulsivas. Una forma de hacerlo es agregando sal de forma que los iones de la sal creen un efecto de apantallamiento de carga que permita que las partículas se puedan acercar [14][15]. El proceso de agregación de las partículas dependerá del potencial de interacción entre las partículas y surgirá mediante dos mecanismos: agregación de clusters limitada por difusión y agregación limitada por reacción (DLCA y RLCA, respectivamente, por sus siglas en inglés)[16][17][18].

Para que la agregación se efectúe bajo el mecanismo de DLCA se necesita que la interacción repulsiva sea débil o despreciable en comparación a la interacción atractiva. En este tipo de proceso las partículas se trasladan acorde a un movimiento browniano, siendo este movimiento aleatorio el que permite que las partículas se acerquen entre sí y que las fuerzas de interacción atractivas provoquen que se agreguen[19]. Como resultado, cuando las partículas se acercan se agregan de forma irreversible [20]. En cambio, en el mecanismo de RLCA la interacción repulsiva no es despreciable en comparación a la atractiva, por lo que es necesario un mayor número de movimientos entre partículas antes de que finalmente queden agregadas [20]. Como resultado de esto, la formación de clusters mediante RLCA es un proceso más lento que por DLCA y tiende a formar clusters más compactos, mientras que las formas de los agregados por DLCA son estructuras ramificadas denominadas árboles brownianos[21].

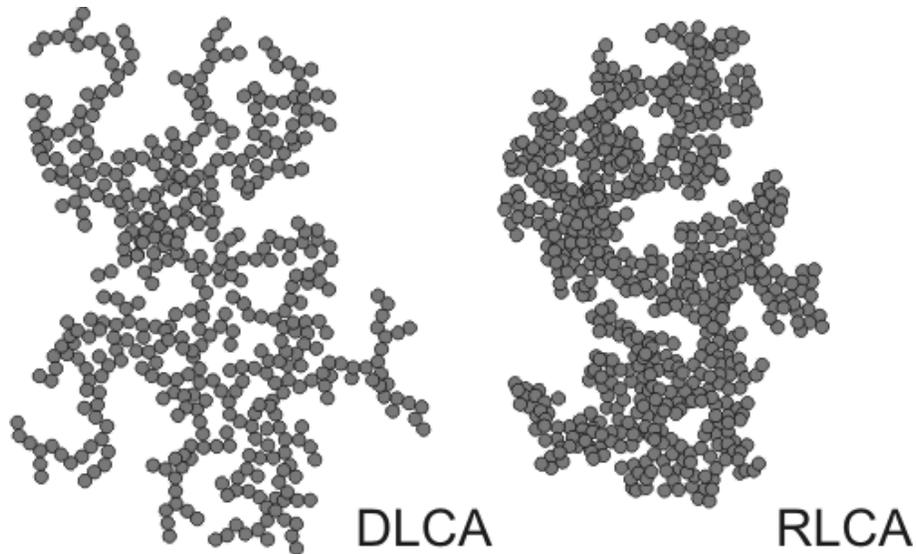


Figura 1.2: Imagen que muestra formas características de clusters formados por DLCA y RLCA. Tomada de Ref [22].

1.3. EVIDENCIA EXPERIMENTAL

Se han realizado investigaciones con partículas de látex con otras geometrías. Lewandowski [1] trabajaron con partículas en forma de rodillos con distintas razones de aspecto, encontrando que a bajas densidades el mecanismo bajo el cual se minimiza la energía del sistema es mediante la agregación punta con punta de las partículas. Mohraz [23] utilizó partículas en forma de rodillos con diferentes razones de aspecto donde observaron la agregación de las partículas bajo DLCA en tres dimensiones, encontrando que la dimensión fractal de los agregados

depende en la razón de aspecto de las partículas; a razones de aspecto mayores la dimensión fractal aumenta.

Madivala *et al* [2] investigaron la agregación de partículas con geometría elipsoidal en distintas interfases fluidas encontrando formaciones en donde observaron la evolución de la agregación por DLCA. Este trabajo arrojó como resultado la formación de cadenas de partículas unidas punta con punta, así como la formación de algunos anillos cerrados. En la figura 1.3 se puede observar la configuración de las partículas en interfase agua/decano después de 190 horas. En la imagen puede apreciarse unas pocas partículas que se unen lado con lado y una mayoría de pares unidos punta con punta, evidenciando la preferencia de la interacción capilar.

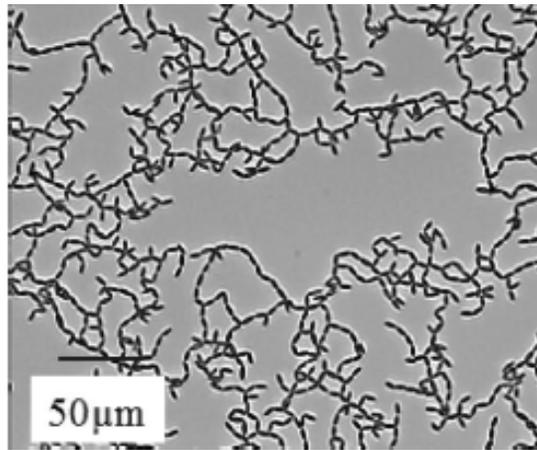


Figura 1.3: Imagen que muestra la formación de estructuras con partículas elipsoidales de látex en interfase agua/decano. Tomada de Ref [2].

1.4. SISTEMA DE ESTUDIO

Este trabajo de investigación se centrará en el estudio de agregación de partículas elipsoidales cargadas con distintas razones de aspecto en interfase aire/agua por medio del mecanismo DLCA. Como antecedente se cuenta con los resultados experimentales de Flores-Tandy *et al* [3], donde se utilizaron partículas elipsoidales con distintas razones de aspecto (AR por sus siglas en inglés) en interfase aire/agua para observar la agregación y realizar mediciones de la dimensión fractal de los agregados

Como resultado de estos experimentos se obtuvo que para los AR mostrados en la figura 1.4, la dimensión fractal calculada fue a)1.71, b)1.74, c)1.64 y d)1.58 calculados con el método de Box counting. Estos valores indican una relación entre el AR y la dimensión fractal, al ver que

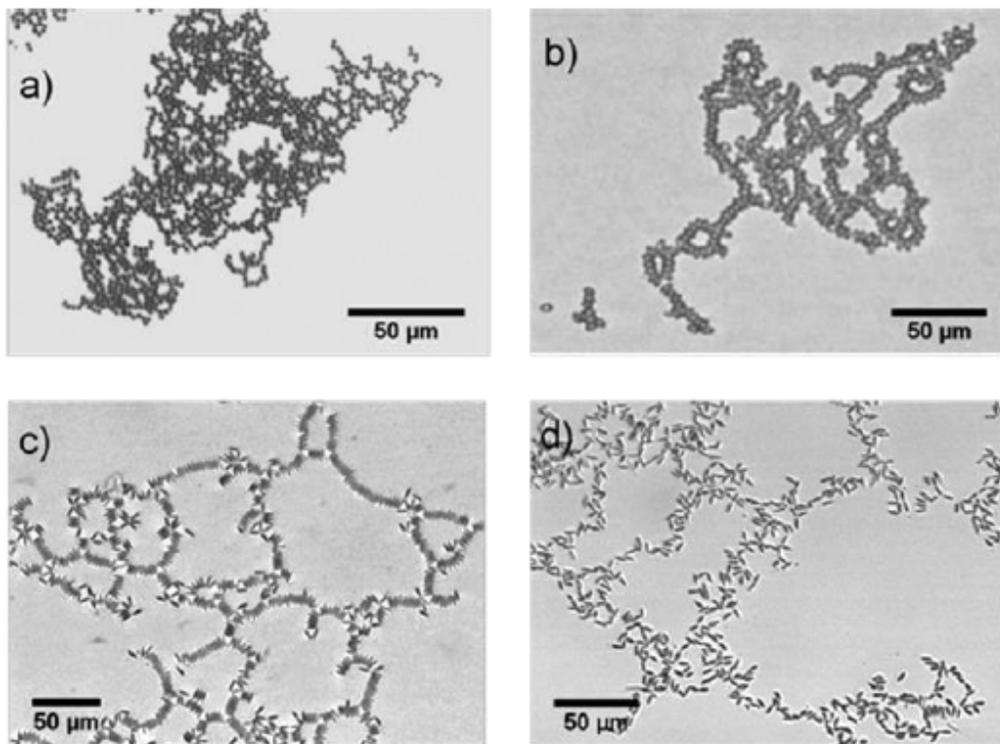


Figura 1.4: Imagen que muestra la formación de estructuras con partículas elipsoidales de látex a distintos AR a)AR=1, b)AR=1.8, c)AR=3.0, d)AR=4.7. Tomada de Ref [3]

al aumentar el AR la dimensión fractal disminuye. También se observa que la agregación de las partículas ocurre mayormente con partículas vecinas orientándose lado con lado y punta con punta en distintas proporciones variando de acuerdo con el AR, encontrando que a mayor AR la agregación tiende a ser punta con punta.

El objetivo de este trabajo de tesis es plantear un modelo sencillo de interacción con el que computacionalmente se pueda reproducir las características principales de formaciones obtenidas en el experimento de Flores-Tandy, incluyendo la direccionalidad de la agregación en función del AR. Para esto se plantea el uso de simulaciones con el método de Monte Carlo en donde se empleen distintos potenciales de interacción que deriven en formaciones de partículas similares a las observadas experimentalmente.

2

Fuerzas de interacción

Para entender la física de los sistemas coloidales en interfases es importante enfocarse en las fuerzas de interacción entre las partículas en la interfase, tanto atractivas como repulsivas. En este capítulo se presentarán los tipos de fuerzas que actúan entre las partículas, iniciando con las de naturaleza atractiva como lo son las fuerzas de dispersión, siguiendo con las repulsivas como lo son las fuerzas de Coulomb, y terminando con la teoría DLVO que se basa en el equilibrio entre fuerzas atractivas y repulsivas para explicar por qué algunos coloides se agregan y otros no [4].

Como punto de partida es conveniente tomar las interacciones entre moléculas. Dichas fuerzas pueden ser clasificadas en tres categorías; la primera son las interacciones electrostáticas, que son las fuerzas de Coulomb; le siguen las interacciones tipo Van der Waals, y la tercera son las fuerzas que originan los enlaces covalentes. De estas tres categorías las primeras dos resultan más relevantes para el caso de coloides, la primera presentándose de forma repulsiva y la segunda como atractiva.

2.1. FUERZAS DE VAN DER WAALS

Las fuerzas o interacciones de Van der Waals son las fuerzas atractivas y/o repulsivas entre moléculas distintas a las debidas a un enlace químico o a la interacción electrostática de iones con moléculas neutras [24]. Las fuerzas de Van der Waals son relativamente débiles comparadas con los enlaces químicos, sin embargo juegan un papel muy importante en la definición del carácter químico de compuestos orgánicos [25] Existen tres tipos de fuerzas categorizadas como fuerzas de Van der Waals:

- Fuerza de Keesom: interacción entre moléculas polarizadas de forma permanente.
- Fuerza de Debye: interacción entre un dipolo permanente y uno inducido.
- Fuerza de London: interacción entre dos dipolos inducidos instantáneamente [25]

De estos tres tipos de interacciones resulta más relevante la fuerza de London, también conocida como fuerza de dispersión, debido a que este tipo de interacción está siempre presente ya que no requiere de que las moléculas tengan momento dipolar permanente.

Cuando en vez de moléculas se trabaja con partículas, las fuerzas de Keesom y Debye resultan poco significativas ya que, aunque las moléculas que componen a las partículas sean dipolares, los dipolos de las moléculas que componen a la partícula se alinean de modo que el momento dipolar sea cero [4]. Por lo tanto, de estas fuerzas la que tiene una magnitud significativa es la interacción atractiva entre dipolos inducidos.

2.1.1. FUERZA DE DISPERSIÓN DE LONDON

Todas las moléculas se atraen entre sí por la acción de la fuerza de dispersión. La primera aparición de esta fuerza en un modelo fue en la ecuación de gases reales de Van der Waals (ecuación 2.1) donde aparece como la constante a , una medida de cohesión entre las moléculas:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT \quad (2.1)$$

donde p es la presión, v es el volumen molar, b es el volumen excluido de las moléculas, k la constante de Boltzmann y T la temperatura[26]. Nótese que la razón $\frac{a}{v^2}$ implica que la energía por la atracción intermolecular varía de forma proporcional a $\frac{1}{r^6}$ donde r es la distancia intermolecular.

El potencial de Lennard-Jones, $\phi(r)$, entre dos moléculas también incluye una atracción de largo alcance proporcional a $\frac{1}{r^6}$ así como una repulsión de corto alcance proporcional a $\frac{1}{r^{12}}$ debida a la interacción entre nubes electrónicas a distancias pequeñas:

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.2)$$

donde ε es la energía de atracción máxima y σ es la distancia con potencial cero[27].

Fritz London fue quien dio una explicación teórica para esta atracción a largo alcance[28]. La derivación del modelo viene de la física cuántica, sin embargo, London dio una explicación simplificada. Aún cuando una molécula no posea momento dipolar, los electrones y el núcleo están en constante movimiento, por lo que en un instante dado la distribución de carga es asimétrica. Esta asimetría de las cargas forma un dipolo en ese instante y éste a su vez genera un campo eléctrico que es capaz de inducir un dipolo en las moléculas cercanas. La interacción entre estos dipolos inducidos es la responsable de la atracción. La magnitud de la interacción depende de tres factores: la distancia entre las moléculas, su polarizabilidad y su potencial de ionización [26]. La atracción entre dos moléculas por la dispersión de London está dada por

$$\phi_{12}^d(r_{12}) = -\frac{3}{2} \left(\frac{h\nu_1 h\nu_2}{h\nu_1 + h\nu_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_{12}^6} = -\frac{\Lambda_{12}}{r_{12}^6}, \quad (2.3)$$

donde $h\nu$ es la energía característica de la molécula (aproximadamente igual a la energía de ionización), α es la polarizabilidad y r_{12} es la distancia intermolecular. Λ_{12} es una constante en la interacción entre los materiales 1 y 2.

2.2. INTERACCIÓN CAPILAR

La presencia de objetos sólidos en una interfase entre dos fluidos puede producir deformaciones interfaciales, por ejemplo, variaciones en la altura en lo que de otra manera sería una interfase plana. Las deformaciones en la interfase ejercen fuerzas entre los objetos, resultando en lo que se conoce como interacciones capilares[29].

En la naturaleza este tipo de interacciones es aprovechado por algunos organismos. La lenteja de agua es una planta pequeña que crece en estanques durante el verano, donde en la superficie de los mismos pueden encontrarse agregados estas pequeñas plantas. La lenteja de agua se mantiene en la superficie del estanque por la acción de la tensión superficial, deformando la superficie y provocando interacciones capilares atractivas con sus vecinas que derivan en la formación de agregados como en la figura 2.1[30].

Stamou publicó un estudio con partículas esféricas de látex enfocado en las interacciones

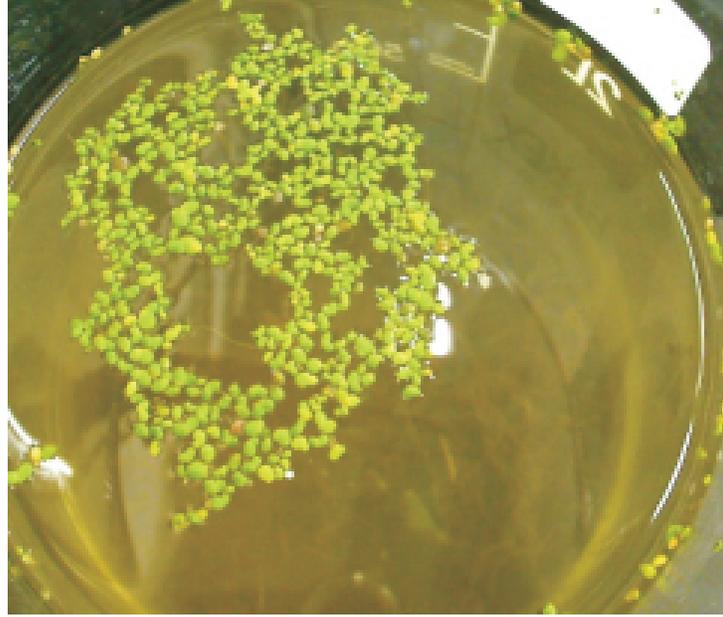


Figura 2.1: Imagen que muestra la formación de agregados de la lenteja de agua. Tomada de Ref [31]

capilares. Para explicar el mecanismo de agregación de las partículas en la superficie del agua se propuso que los meniscos de agua al rededor de las partículas no era uniforme, lo que causaba una dirección preferencial para la agregación[11]. Se propone una función de altura del nivel de agua que satisface la ecuación de Young-Laplace en coordenadas cilíndricas

$$\Delta h(r, \varphi) = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) h(r, \varphi) = 0, \quad (2.4)$$

donde r y φ son la distancia y ángulo medidos con los ejes coordenados centrados en la esfera. Como resultado la solución es una expansión multipolar en donde los términos monopolar y dipolar no están permitidos debido a la ausencia de fuerzas externas que muevan a la partícula fuera de su altura de equilibrio o la hagan rotar. Entonces, el cuadrupolo es el término más bajo admitido.

En la figura 2.2 la sábana representa la altura del agua distorsionada por la presencia de las partículas donde esta distorsión está dada por el término cuadrupolar. En la parte superior de la imagen, las partículas se acercan con orientación paralela, resultando en una disminución en el área de la superficie, ayudando a minimizar la energía. En la parte inferior de la imagen las partículas se acercan con orientación no alineada, lo que resulta en un arreglo energéticamente poco favorable[11]. Este tipo de deformación de la interfase y la interacción que provoca explica por qué estructuras lineales son más frecuentes que otro tipo de configuraciones en los agregados.

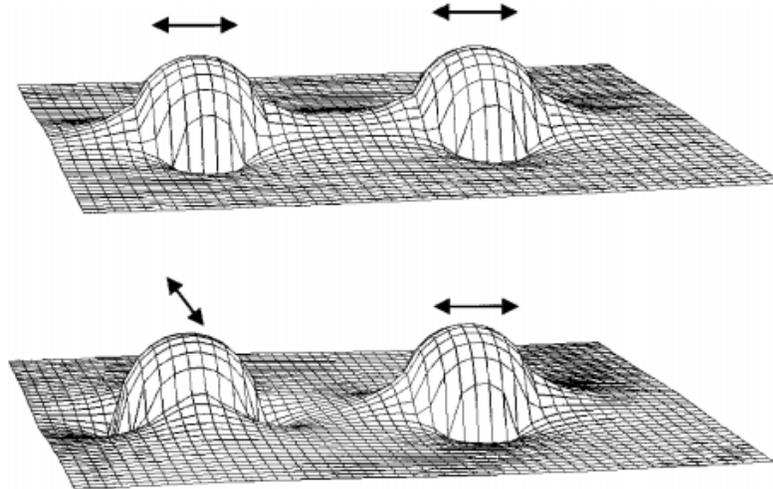


Figura 2.2: Imagen que muestra la deformación de la superficie del agua por la presencia de partículas. Tomada de Ref [11].

2.3. FUERZA ELECTROSTÁTICA

Cuando las partículas coloidales chocan entre sí a causa del movimiento browniano las fuerzas entre las partículas son las que determinan si quedan adheridas o se separan. En la sección 2.1 se mencionó que la fuerza de dispersión de London está siempre presente generando atracción entre las partículas. Respecto a fuerzas repulsivas, éstas se presentan de dos maneras: por medio de fuerzas de Coulomb entre cargas del mismo tipo o por repulsión estérica. La repulsión estérica está presente cuando las partículas están cubiertas por capas de polímeros. Cuando los polímeros son solubles en el medio donde están las partículas, éstas se separan de forma espontánea debido a la interacción con el solvente, lo que se manifiesta como un efecto de repulsión [4].

En el sistema de estudio de este trabajo no está presente la repulsión estérica por lo que las fuerzas de repulsión son únicamente de origen electrostático. Las partículas suspendidas en un medio generalmente adquieren carga debido a que iones en su superficie son disociados o iones de la solución son absorbidos por las partículas [4]. Esto es particularmente importante cuando las partículas están suspendidas en agua. La magnitud de las fuerzas electrostáticas no se puede calcular directamente utilizando la ecuación de Coulomb. Cada partícula es rodeada por cargas de signo contrario, causando un efecto de apantallamiento de carga entre las partículas; además, las interacciones a pares dejan de ser las únicas relevantes.

Analizando el caso de una sólo partícula cargada, su campo eléctrico decae exponencialmente a cero. Mientras tanto, el potencial eléctrico entre dos partículas cargadas en una sus-

pensión decae exponencialmente conforme nos alejamos de una de ellas hasta llegar a un valor mínimo, no necesariamente cero, en un punto intermedio entre las partículas, y de ahí aumenta exponencialmente hasta completar la distancia entre ambas, como se ilustra en la figura 2.3. El punto donde se llega al potencial mínimo varía de acuerdo a la magnitud de las cargas.

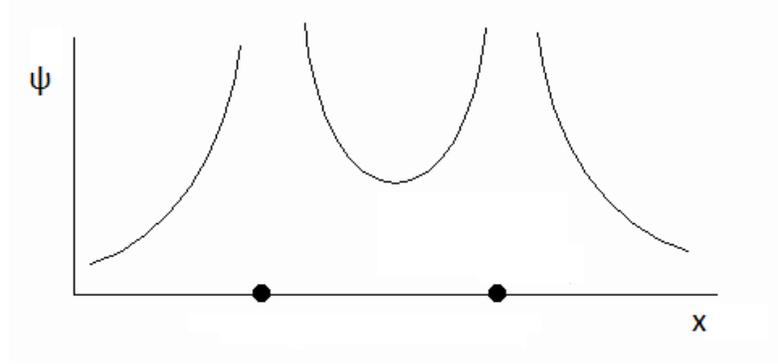


Figura 2.3: Potencial eléctrico entre dos partículas cargadas. Los puntos representan la posición de las cargas de mismo signo.

Para obtener la función del potencial se requiere resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann sujeta a las condiciones del potencial en la superficie de las partículas y una forma cóncava del potencial entre ellas, esto es, la ecuación de Poisson con la condición de que el movimiento de cargas alrededor de la partícula siga la distribución de Boltzmann, quedando como

$$\nabla^2\psi = -\frac{\rho}{D\epsilon_0} = -\frac{1}{D\epsilon_0} \sum_i Z_i e n_i \exp\left(\frac{-Z_i e \psi}{kT}\right), \quad (2.5)$$

donde el índice i representa los tipos de carga distinta, D es la constante dieléctrica, $Z_i e$ es la carga de la especie i y n_i es la concentración local de iones[4].

Usando un enfoque fisicoquímico, Langmuir [32] propuso una expresión para la fuerza de repulsión entre partículas cargadas debido a un aumento en la presión osmótica causada por la penetración de las capas iónicas que rodean a las partículas. Este cálculo se realiza suponiendo que las partículas son dos placas paralelas cargadas, para el caso de un solo tipo de iones, el aumento en la presión osmótica está dado por

$$\Pi_d = 2n_0 kT \left(\cosh\left(\frac{Ze\psi}{kT}\right) - 1 \right), \quad (2.6)$$

integrando esta expresión respecto a la distancia se obtiene la energía libre de la repulsión

entre las capas de carga.

$$\Delta G_R = \int_d^\infty \Pi(x)dx = \frac{64n_0kT}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa H), \quad (2.7)$$

Para llegar al modelo de esferas se puede considerar una esfera como una suma de anillos infinitesimales compuestos por pequeñas placas. De este modo, la energía libre para esferas resulta de integrar la energía libre entre las placas planas:

$$\Delta G_R^{esf}(H) = \int_0^\infty \Delta G_R^{pla}(x)ydy = \frac{64n_0\pi akT}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa H), \quad (2.8)$$

donde H es la distancia entre las partículas, κ la longitud de Debye y γ está dada por

$$\gamma = \tanh \frac{Ze\psi}{4kT} \quad (2.9)$$

2.4. TEORÍA DLVO

Esta teoría fue formulada de forma independiente por Derjaguin y Landau en la URSS y Verwey y Overbeek en Países Bajos y se basa en la idea de que la estabilidad de una dispersión es determinado por la suma de las fuerzas atractivas de dispersión y las repulsivas causadas por la interacción de capas cargadas[33]. Esta teoría también es útil para describir sistemas donde está presente la repulsión estérica pues basta con agregar un término para hacer la corrección debida a este tipo de interacción. La energía total de la interacción entre dos partículas esféricas iguales de radio a se obtiene de sumar la repulsión electrostática y la atracción de las fuerzas de dispersión. Para la parte repulsiva se usa la ecuación 2.8 y para la atractiva se usa la energía de atracción entre un par de esferas a través de un material 2 [4]

$$\Delta G_{121}^d = -\frac{A_1 21a}{12H} \quad (2.10)$$

donde A es la constante de Hamaker y H es la distancia entre partículas. Así la interacción total está dada por

$$\Delta G_T^d = \frac{64n_0\pi akT}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa H) - \frac{A_1 21a}{12H} \quad (2.11)$$

Como se verá en el siguiente capítulo, no todas estas fuerzas tienen la misma relevancia en el sistema de estudio. A continuación se describe la metodología implementada para las simulaciones, incluyendo los modelos de interacción seleccionados a partir de las fuerzas más relevantes para el sistema.

3

Metodología

Como se ha mencionado en el capítulo 1, este trabajo se centra en proponer un modelo de interacción entre partículas elipsoidales que reproduzca tanto la direccionalidad de la interacción como la dimensión fractal observada experimentalmente. Para esto, se ha decidido que la forma adecuada de poner a prueba el modelo planteado es mediante simulaciones computacionales. Este capítulo se enfoca en describir la estructura de las simulaciones y el potencial de interacción. Se incluye una breve descripción sobre cómo se realiza el cálculo de dimensión fractal de las configuraciones de partículas.

3.1. MÉTODO DE MONTECARLO

El método de Metrópolis Montecarlo fue desarrollado por von Neumann, Ulam y Metropolis al final de la Segunda Guerra Mundial para estudiar la difusión de neutrones en materiales para fisión nuclear, y toma el nombre del casino Monte Carlo en Mónaco debido al uso de números aleatorios[34]. Este método resulta de utilidad para resolver problemas matemáticos utilizando un análogo probabilístico que pueda resolverse con un experimento de muestreo estocástico.

El método Monte Carlo es utilizado para aproximar expresiones integrales; si bien no com-

pite con métodos como la regla de Simpson, para integrales multidimensionales como las que se encuentran en mecánica estadística es una herramienta adecuada.

En este trabajo se utiliza el método de Metrópolis Montecarlo para obtener configuraciones en equilibrio térmico a partir del uso del muestreo por importancia, esto es, un muestreo sobre el espacio configuracional concentrado en las regiones que tengan una mayor contribución a la integral de acuerdo a la distribución de probabilidad[34].

Consideremos el ensamble canónico NVT donde el número de partículas, volumen y temperatura se mantienen constantes. La probabilidad de encontrar al sistema en el estado con coordenadas r_1, r_2, \dots, r_n está dado por

$$\frac{\exp[-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_n)]}{Z}, \quad (3.1)$$

donde Z es la función de partición, U la energía y es igual a:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (3.2)$$

El valor esperado de una observable $A(r_1, r_2, \dots, r_n)$ está dado por

$$\langle A \rangle = \frac{\int dr^n \exp[-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_n)] A(r_1, r_2, \dots, r_n)}{Z}. \quad (3.3)$$

Generar N puntos en el espacio de posiciones r_1, r_2, \dots, r_n de acuerdo a la probabilidad en 3.1 implica que el número de puntos por unidad de volumen será aproximadamente $N \frac{\exp-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_n)}{Z}$. Por lo tanto, el promedio $\langle A \rangle$ puede ser aproximado usando un muestreo de N puntos en el espacio de configuraciones:

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^N N \frac{\exp-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_n)}{Z} A(r_1, r_2, \dots, r_n)}{N}. \quad (3.4)$$

El método de Metrópolis Montecarlo con el muestreo por importancia calcula la aproximación de $\langle A \rangle$ haciendo un muestreo en donde el factor de Boltzmann no sea despreciable[34]. De esta manera los cálculos se realizan de manera más eficiente que con un muestreo aleatorio uniforme.

Consideremos el ensamble NVT, teniendo una gran cantidad de sistemas con N partículas, volumen V y temperatura T . Cada configuración C_i estará presente cierta cantidad de veces de acuerdo a la probabilidad $f(C_i) = e^{-\beta U(C_i)}/Z$. Definimos $T(C_j/C_i)$ como la probabilidad de que un sistema C_i se convierta en un sistema C_j . Para mantener el equilibrio en el ensamble de sistemas, el promedio de cambios aceptados de C_i a C_j debe ser el mismo que de C_j a C_i [35].

Esto es

$$f(C_i)T(C_j/C_i) = f(C_j)T(C_i/C_j). \quad (3.5)$$

Si cualquier cambio en configuración se piensa como dos partes: elegir una nueva configuración y aceptar o rechazarla, entonces $T(C_i/C_j)$ resulta ser la probabilidad compuesta de estas dos partes

$$T(C_j/C_i) = P(\text{elegir } C_j \text{ de } C_i) \times P(\text{aceptar } C_j \text{ de } C_i) = C(C_j/C_i)A(C_j/C_i), \quad (3.6)$$

la razón entre las probabilidades de las configuraciones se puede escribir como

$$\frac{f(C_i)}{f(C_j)} = e^{-\beta[U(C_i)-U(C_j)]} = \frac{C(C_i/C_j)A(C_i/C_j)}{C(C_j/C_i)A(C_j/C_i)}. \quad (3.7)$$

Si C es simétrica, es decir, $C(C_i/C_j) = C(C_j/C_i)$, entonces

$$\frac{A(C_i/C_j)}{A(C_j/C_i)} = e^{-\beta[U(C_i)-U(C_j)]}, \quad (3.8)$$

por lo tanto la probabilidad de aceptación queda de forma conveniente como

$$A(C_i/C_j) = e^{-\beta[U(C_i)-U(C_j)]} \quad (3.9)$$

para cuando la energía de la configuración C_i es mayor que la de la configuración C_j de lo contrario la probabilidad de aceptación es 1. La forma práctica de decidir si la configuración se aceptará es comparando el factor $e^{-\beta[U(C_i)-U(C_j)]}$ contra un número aleatorio, si el número es menor entonces se acepta el cambio en configuración.

3.2. ALGORITMO

En la figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo del algoritmo programado para las simulaciones. Las simulaciones son realizadas bajo las condiciones del ensamble canónico. Como entrada para el algoritmo se tienen parámetros como temperatura, densidad, número de partículas, AR, número de pasos, así como parámetros que definen los potenciales de interacción. Se parte de una configuración donde las partículas tienen posiciones aleatorias, y a partir de esta configuración se procede con el método de Montecarlo. Para los movimientos se imponen condiciones de frontera periódicas a la caja de simulación. Imponer las condiciones de frontera

periódicas equivale a tener un arreglo de cajas de simulación acomodadas lado con lado, tanto en el eje X como en el Y . Se efectúa el mismo movimiento simultáneamente en todas las cajas, de tal manera que, si una partícula al moverse sale de su caja de simulación entonces del lado opuesto de la caja entrará la partícula que salió de la caja vecina. Este mecanismo asegura que el número de partículas en la caja de simulación se mantenga constante.

En el diagrama se puede observar que hay una separación en dos etapas, una relacionada con desplazamientos aleatorios individuales de las partículas y otra que considera desplazamientos por cúmulo. El sistema de estudio de este trabajo son las formaciones de estructuras fractales de partículas elipsoidales mediante DLCA. Entre los trabajos computacionales sobre coloides bajo este mecanismo de agregación se pueden encontrar los artículos de Meakin[36] y Gimel [37], donde para reproducir formaciones fractales de partículas coloidales esféricas utilizan un algoritmo tipo Montecarlo modificado. En estos trabajos se modifica la condición de aceptación de los cambios en la configuración así como la forma de realizar los desplazamientos. Meakin y Gimel proponen un algoritmo en el que las partículas se mueven de forma aleatoria de manera que se aceptan sus movimientos siempre que no ocurran traslapes, y en caso de entrar en contacto con otras partículas, éstas se comienzan a mover en conjunto. Este mecanismo busca imitar el comportamiento observado de forma experimental de que bajo el régimen de agregación DLCA una vez que las partículas entran en contacto ya no se separan.

Si bien este tipo de algoritmo logra la obtención de configuraciones fractales, no es por sí solo la mejor forma de trabajar nuestro sistema de estudio debido a que utilizando dicha metodología no es posible reproducir la direccionalidad de las interacciones observadas cuando la geometría cambia de esférica a elipsoidal.

Debido a que en el sistema de estudio las partículas se encuentran en la interfase aire/agua resulta conveniente trabajar numéricamente con sus posiciones como un sistema bidimensional. Debido a la anisotropía de las partículas se agrega una tercer coordenada indicando la orientación del eje mayor de la partícula con respecto al eje X . Para reproducir tanto la direccionalidad de las interacciones entre elipses como la formación de fractales por el mecanismo de DLCA, se implementó una simulación en dos fases, cada una con un número de movimientos definido:

- Por partícula: el criterio de aceptación de una configuración depende de la energía, como se planteó en la sección anterior. En esta etapa se plantea que la direccionalidad esté presente en la función para calcular la energía de la configuración, de esta forma las partículas se van agregando en pequeños cúmulo con una orientación definida.
- Por cúmulo: esta segunda etapa está planteada como en los trabajos de Meakin y Gimel,

donde los pequeños cúmulos se unen para formar cúmulos más grandes que tengan estructura fractal.

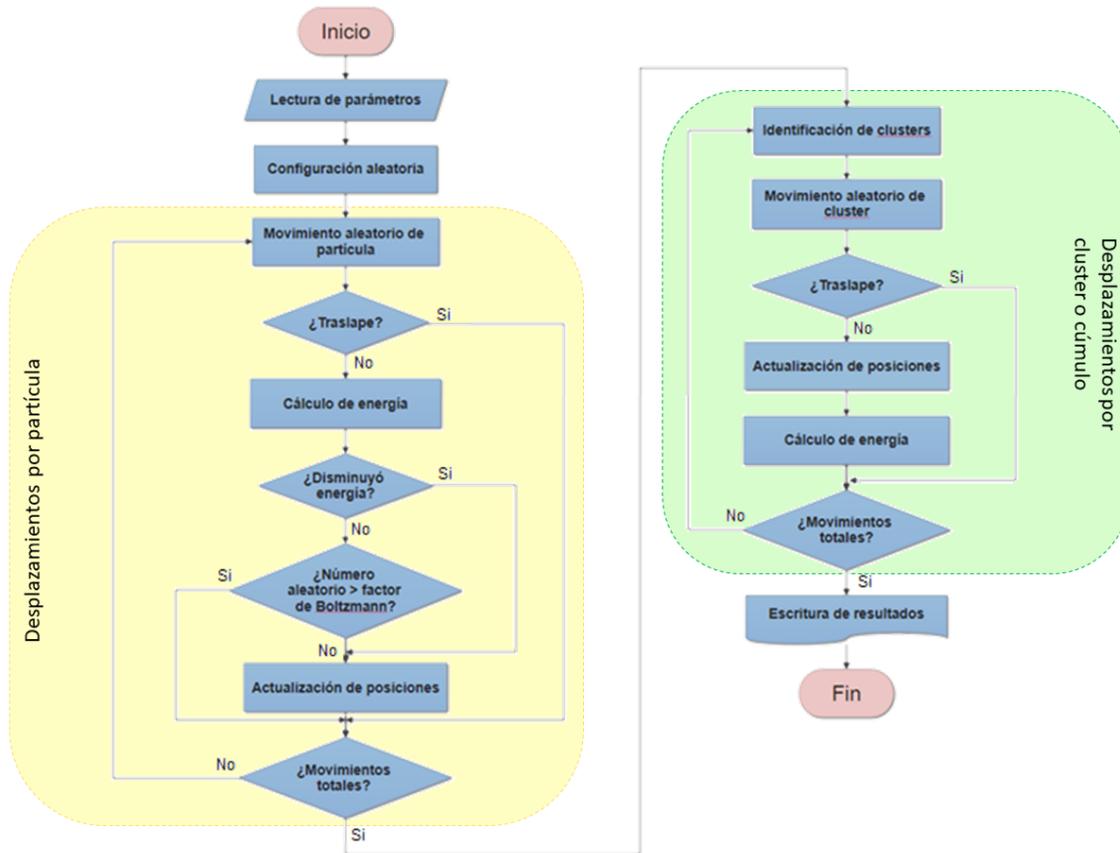


Figura 3.1: Diagrama de flujo del algoritmo utilizado en esta tesis.

En ambas etapas se realiza el cálculo de la energía para tenerla monitoreada a lo largo de la simulación así también como la tasa de aceptación de movimientos. El desplazamiento se hace eligiendo una partícula o cluster al azar según sea el caso y trasladarlo en las coordenadas X y Y así también como rotarlo. Por último, después de las dos etapas de Montecarlo se obtienen las posiciones finales y energía del sistema a lo largo del proceso. Como último paso, se tiene la obtención de archivos con las posiciones y orientaciones finales de las partículas así como del monitoreo de la energía y tasa de aceptación

3.3. CONDICIONES DE TRASLAPE

Cuando se realiza un cambio en la posición u orientación de las partículas, antes de corroborar si se cumple la condición de aceptación del movimiento hay que corroborar que en esa nueva configuración no se encuentren partículas traslapadas. Para el caso de partículas esféricas, basta con verificar que la distancia entre los centros de las partículas sea mayor o igual que el diámetro de las mismas. En el caso de elipses verificar que no existan traslapes es más complejo, ya que se debe tomar en cuenta tanto la longitud de sus ejes como sus orientaciones.

Para la verificación de traslapes señalada en el diagrama de flujo de la figura 3.1 se utilizaron las condiciones que marca Vieillard-Baron en su trabajo con elipses duras[38]. A continuación se enuncian las proposiciones en que se basan las condiciones de traslape de acuerdo al trabajo de Vieillard-Baron.

Sean E_1 y E_2 dos elipses idénticas, a y b las longitudes de la mitad del eje mayor y menor, respectivamente, \vec{u}_1 y \vec{u}_2 los vectores unitarios correspondientes a los ejes mayores, \vec{r} el vector que une el centro de E_1 con el de E_2 . Adicional a esto se define \vec{u}'_1 y \vec{u}'_2 como los vectores unitarios ortogonales a \vec{u}_1 y \vec{u}_2 respectivamente y θ el ángulo entre \vec{u}_1 y \vec{u}_2 . Estas definiciones son necesarias para introducir la función de contacto $\Psi(\vec{r}, \vec{u}_1, \vec{u}_2; a, b)$. De aquí se señalan las siguientes proposiciones:

Primera proposición : La condición necesaria y suficiente para que dos elipses E_1 y E_2 sean tangentes es $\Psi(\vec{r}, \vec{u}_1, \vec{u}_2; a, b) = 0$ donde Ψ se define como

$$\Psi = 4(f_1^2 - 3f_2)(f_2^2 - 3f_1) - (9 - f_1f_2)^3 \quad (3.10)$$

donde, siendo $\alpha = 1$ o 2 , se define f_α como

$$f_\alpha = 1 + G - [(\vec{r} \cdot \vec{u}_\alpha)^2/a^2] - [(\vec{r} \cdot \vec{u}'_\alpha)^2/b^2] \quad (3.11)$$

con

$$G = 2 + [(a/b) - (b/a)]^2 \sin^2\theta \quad (3.12)$$

Segunda proposición : La condición necesaria y suficiente para que dos elipses E_1 y E_2 no tengan puntos reales en común es que Ψ sea positiva y al menos una entre f_1 y f_2 sea negativa.

En el algoritmo de la simulación se debe comprobar que se cumple alguna de estas dos proposiciones, de lo contrario significa que las coordenadas y orientaciones corresponden a partículas traslapadas.

3.4. POTENCIAL DE INTERACCIÓN

Para generar los desplazamientos de partículas individuales en la simulación, el criterio de aceptación depende del factor de Boltzmann y este se obtiene a partir de la diferencia entre la energía de la vieja configuración y la nueva. En esta primera etapa es donde resulta más relevante el potencial de interacción.

Se propone que el potencial conste de una parte radial y una direccional, de tal forma que la radial favorezca una distancia de equilibrio entre las partículas y la orientacional defina si predomina la interacción entre las puntas o los lados de las partículas.

Para ambos casos se proponen potenciales discretos con el objetivo de tener una forma general del potencial, y manteniendo la simplicidad en el cálculo. El cálculo de la energía se realiza considerando la convención de imagen mínima, esto es, las interacciones a pares entre las partículas y sus vecinos dentro de un círculo de radio $L/2$, siendo L el lado de la caja de simulación. La implementación de la convención de imagen mínima se realiza en total acuerdo con las condiciones periódicas de la frontera de la caja de simulación.

3.4.1. POTENCIAL RADIAL

El objetivo del potencial radial es que las partículas se encuentren a una distancia de equilibrio específica. En la figura 1.4 se observa que para algunos valores de AR las partículas principalmente se acomodan tocándose punta con punta o lado con lado, lo que sugiere que su distancia de equilibrio sea la medida del eje mayor o el eje menor respectivamente.

Con estas distancias en mente y buscando que estas distancias correspondan a un mínimo en el potencial se proponen potenciales del estilo de las gráficas de la figura 3.2 y la figura 3.3 donde los valores de a y b corresponden a las medidas del eje menor y eje mayor respectivamente. En las gráficas se puede observar que hay una barrera de potencial en a debido a que esta es la distancia mínima posible entre dos partículas. Como se verá más adelante, en la implementación resulta práctico definir este potencial expresando la distancia en unidades del eje menor.

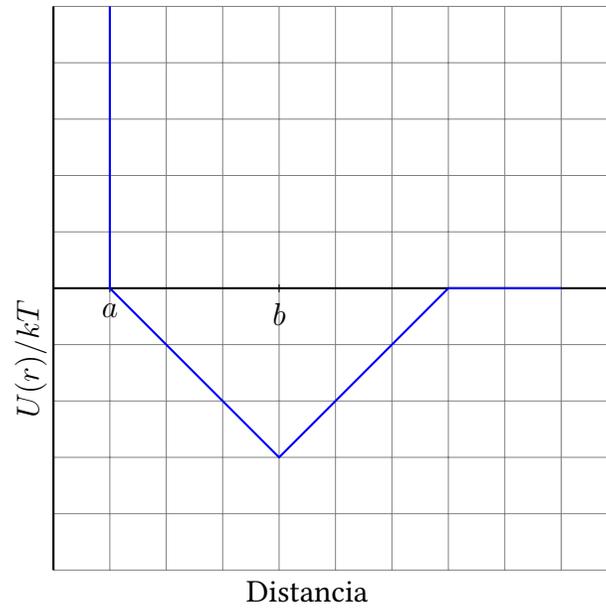


Figura 3.2: Gráfica de potencial radial con distancia de equilibrio correspondiente al eje mayor.

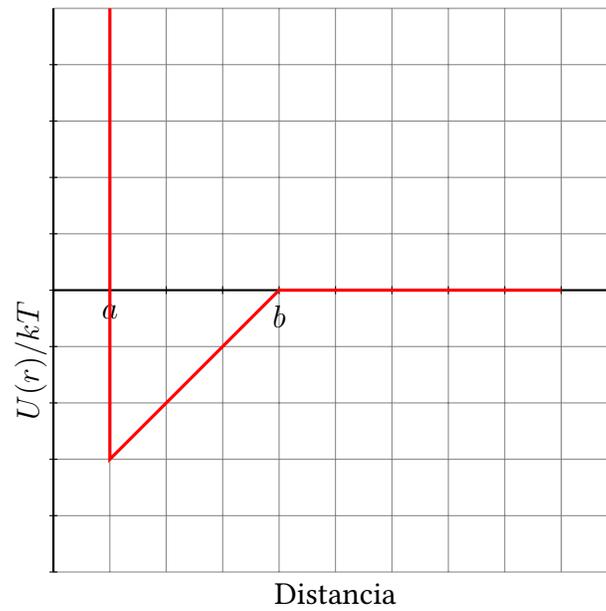


Figura 3.3: Gráfica de potencial radial con distancia de equilibrio correspondiente al eje menor.

3.4.2. POTENCIAL ORIENTACIONAL

Este potencial se propone con la idea de que las interacciones capilares son las que juegan un papel más importantes en la formación de los clusters. El sistema de estudio está compuesto por partículas en la escala de cientos de nm por lo que las fuerzas planteadas en la teoría DLVO serían poco relevantes al aparecer en sistemas de tamaños del orden de $1\ nm$ [39]. Además, la formación de meniscos en las puntas y a los lados de las partículas como resultado de una deformación cuadrupolar de la superficie del agua como lo propone Duschl[11] explica por qué estas son las dos zonas donde predominan los contactos entre partículas.

El modelo de la contribución orientacional al potencial se compone de dos barreras cuadradas de potencial y/o pozos donde cada una represente respectivamente interacción punta con punta o lado con lado. Se analizaron algunos acomodos de partículas para elegir el parámetro que diferencie cuál de estos dos tipos de interacción predomina. En la figura 3.4 se muestran algunos acomodos de pares de elipses. Se puede observar que en el a) y en el c) las orientaciones de los ejes mayores de las partículas son tales que los ejes están casi paralelos, por lo que los ángulos de orientación no ayudan a distinguir entre interacciones entre puntas y entre lados. Se propone como parámetro el ángulo entre los vectores que indican la orientación de los ejes mayores y el vector que une los centros de las elipses. Sea θ_1 el ángulo entre el eje mayor de una elipse E_1 y el vector que une el centro de E_1 con otra elipse E_2 . Nótese que si para una elipse E_1 el valor de θ_1 es aproximadamente 90° entonces la interacción ocurre en el lado de E_1 y si θ_1 fuera cercano a 0° o 180° entonces ocurre en la punta. Sin embargo, como se observa de b), para catalogar la interacción como lado con lado o punta con punta es necesario que tanto θ_1 como θ_2 correspondan a la misma categoría, esto es, ambos cercanos a 90° o ambos cercanos a 0° o 180° .

El modelo propuesto para la direccionalidad de la interacción corresponde a la figura 3.5, donde se muestra que tanto la interacción lado con lado como la punta con punta son atractivas. Sin embargo, los valores de alguna de estas interacciones puede ser modificado para ser repulsiva y pasar de tener un pozo a una barrera de potencial. Para que a la energía de cierta configuración se le pueda sumar esta interacción direccional tanto θ_1 como θ_2 deben caer en el mismo pozo o barrera, de lo contrario no habrá contribución orientacional a la energía. Con el objetivo de disminuir la cantidad de pajaras a comparar para incluir esta contribución energética, las comparaciones para detectar interacciones lado con lado se realizaron únicamente entre pares de partículas a una distancia menor a $\frac{a+b}{2}$, siendo a la medida del eje menor y b la del eje mayor. Para determinar las parejas de partículas interactuando punta con punta se consideraron únicamente aquellas parejas cuya distancia estuviera entre $\frac{a+b}{2}$ y $\frac{a+2b}{2}$.

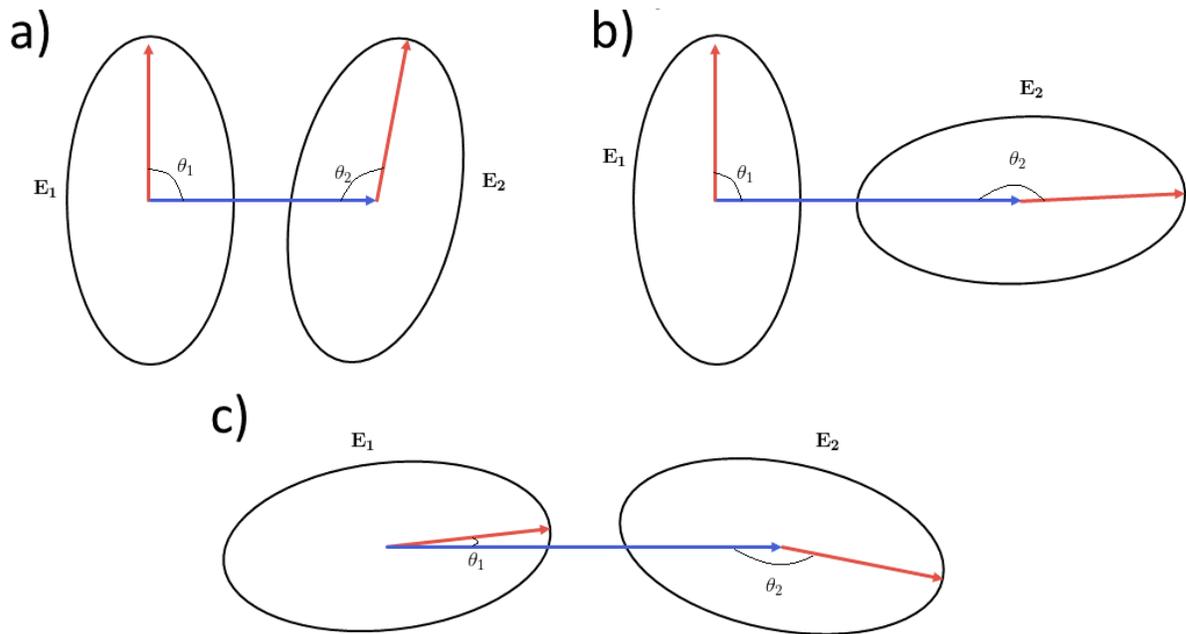


Figura 3.4: Algunos posibles acomodos de partículas. Se señalan en rojo la orientación de los ejes mayores y en azul el vector que une los centros de los elipses.

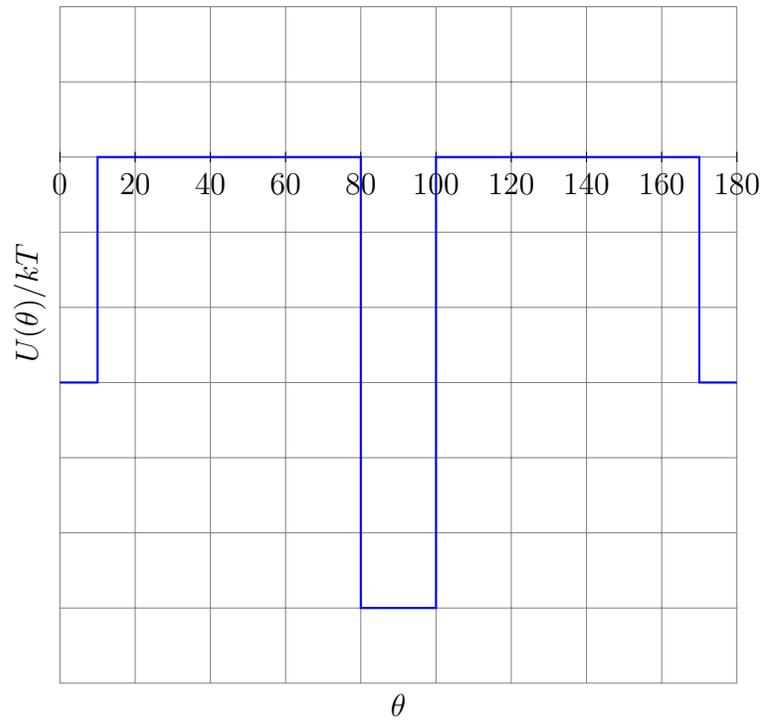


Figura 3.5: Representación gráfica de potencial orientacional.

3.5. DIMENSIÓN FRACTAL

Existen en la naturaleza numerosos objetos cuyos patrones y formas no pueden ser descritas por la geometría Euclidiana. Para poder describir matemáticamente la arquitectura del sistema arterial, la forma de las costas, entre otras manifestaciones de la naturaleza con formas complejas fue necesario el desarrollo de la geometría fractal [40]. Un fractal ideal es un objeto que muestra un patrón geométrico similar cuando es observado a distintas escalas. Un ejemplo famoso de fractal ideal es el copo de Koch, mostrado en 3.6. Esta figura se obtiene a partir de un triángulo equilátero donde cada segmento se divide en tres iguales y el segmento central es reemplazado por dos segmentos de la misma longitud que forman entre sí un ángulo de 60° . El proceso se repite sobre cada segmento infinitamente. En la naturaleza también se presentan patrones geométricos cuya estructura observada a distintas escalas es similar. Mientras en los fractales ideales se mantiene la misma estructura al ser visto a infinitas escalas distintas, para los fractales observados en la naturaleza esto ocurre solo en una cantidad finita de escalas [41].

La dimensión fractal surge como una medida de qué tan similar es la estructura a distintas escalas. Esta dimensión es típicamente caracterizada como un exponente que indica qué tanto parece llenar un fractal el espacio conforme se amplifica la imagen hacia escalas más y más finas. Existen distintas definiciones de dimensión fractal y todas asignan un valor entre 1 y 2 a las estructuras [41]. Una forma de entender por qué a las estructuras fractales se les asigna una dimensión fractal no entera es comparando un fractal ideal contra las dimensiones topológicas. Considerando el copo de Koch, su dimensión topológica es 1, sin embargo, la distancia entre cualesquiera dos puntos en la figura es infinito. Puede considerarse que el copo de Koch es un objeto muy grande para tener dimensión 1 pero no llega a dimensión 2. Así, resulta de interés asignarles a este tipo de estructuras una dimensión no entera entre 1 y 2.

Ya que existen distintas definiciones de dimensión fractal y éstas son equivalentes o hay una relación entre unas y otras, se ha decidido hacer el cálculo de la dimensión de Minkowski-Bouligand o conteo de cajas para las configuraciones obtenidas de las simulaciones.

3.5.1. CONTEO DE CAJAS

Para entender la ecuación de la dimensión de conteo de cajas resulta práctico partir de la dimensión de homotecia. Si se toma un objeto de tamaño 1 en una dimensión euclidiana D y se reduce su tamaño por un factor de $1/l$ en cada dimensión espacial, entonces se requieren de $N = l^D$ de objetos autosimilares para cubrir el objeto original [41]. Despejando D se obtiene

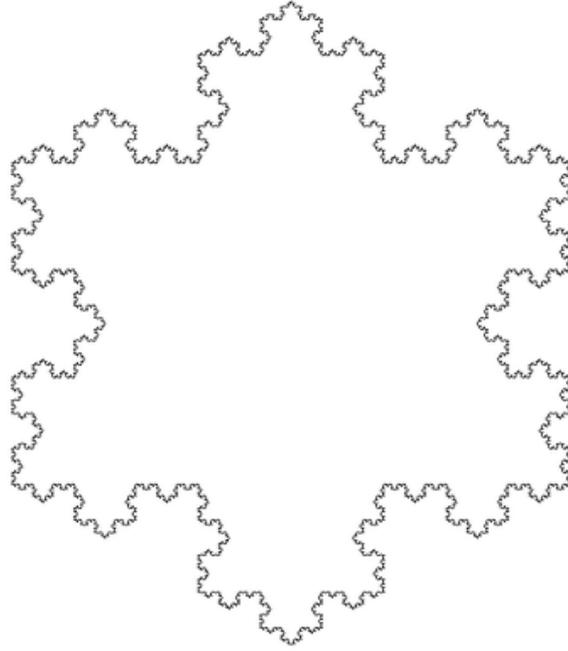


Figura 3.6: Copo de Koch, ejemplo de fractal ideal

que la dimensión de homotecia está definida por

$$D_{Hom} = \frac{\log N(l)}{\log(l)} \quad (3.13)$$

Esta dimensión coincide con la dimensión topológica.

Para la dimensión de Minkowski-Bouligand los objetos autosimilares que se usan para cubrir la figura son cajas [41]. Para esto, la imagen es dividida en una cuadrícula formada por cajas de lado ε y contando cuántas se requieren para cubrir la figura. Si $N(\varepsilon)$ es la cantidad de cajas empleadas, entonces la dimensión de conteo de cajas es definida por

$$d_{Box} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log N(\varepsilon)}{\log(1/\varepsilon)} \quad (3.14)$$

La forma en que se realiza el cálculo es mediante un algoritmo que haga el conteo de $N(\varepsilon)$ conforme ε es cada vez más pequeño, hasta encontrar un valor límite. En este trabajo el cálculo se realizó utilizando el complemento de FracLac para ImageJ, una herramienta para el análisis de imágenes que cuenta con la opción de cálculo de dimensión fractal por conteo de cajas.

De los resultados experimentales en [3] se cuenta tanto con imágenes como con valores de la dimensión fractal por conteo de cajas, por lo que, además de ser un cálculo sencillo, este método permite directamente comparar con valores experimentales.

4

Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones. Ya que se trabajan en el ensamble NVT, todas simulaciones corresponden a una temperatura de $1kT$ y con un total de 780 partículas. En lugar de tener al volumen como parámetro de entrada, se utiliza la densidad, presentada como la densidad reducida $\rho^* = \rho ab$, donde a es la medida del eje menor y b la medida del eje mayor de las partículas. Para comparar con los resultados experimentales en [3] se muestra tanto la comparación entre la imagen experimental como la configuración generada en la simulación, a aproximadamente la misma densidad y relación de aspecto. Para comparar las densidades se consideraron las regiones altamente pobladas de partículas, y no las densidades calculadas sobre toda el área que aparece en las micrografías experimentales; es por esto que en algunas imágenes experimentales aparecen regiones vacías que no tienen contraparte en los sistemas simulados. Debido a las condiciones de frontera periódicas de la simulación, las configuraciones generadas reproducen la estructura interna de las estructuras experimentales, no necesariamente reproducen el borde. En el trabajo de Flores-Tandy [3] se realiza el cálculo de dimensión fractal para diez valores distintos de AR, de estos valores se seleccionaron cinco para realizar las simulaciones. Los valores de AR seleccionados son 1.0, 1.8, 3.0, 4.7 y 6.0; el criterio para la selección fue la disponibilidad de las imágenes de los fractales experimentales para poder hacer una comparación visual de las estructuras.

Una de las labores más arduas en el desarrollo de este proyecto fue el diseño de los potenciales de interacción que reprodujeran razonablemente las características de los resultados experimentales. Mientras que en este capítulo se muestran los resultados obtenidos con los potenciales que mejor realizaron su función, para cada sistema se probó un número considerable de perfiles de potencial, tanto en la parte radial como en la orientacional. A continuación se presentan los resultados obtenidos, desglosados de acuerdo al valor de AR. A lo largo de las simulaciones se monitoreó la tasa de aceptación de movimientos, encontrando que en la etapa de movimiento por cúmulo se obtenían tasas de aceptación bajas. Debido a esto la cantidad de movimientos efectivos es significativamente menor a la cantidad de movimientos programados.

4.1. $AR = 1.0$

Para este valor de AR los parámetros de entrada para la simulación fueron:

- Densidad $\rho^* = 0.475$
- Número de movimientos individuales: 50,000
- Número de movimientos por cúmulo o cluster: 1,000,000.

En la figura 4.1 se muestran los potenciales de interacción empleados en esta simulación. De lo reportado en [11], se sabe que las esferas de látex al estar en la interfase agua/aire generan 4 meniscos con distinta altura del agua. El potencial orientacional está diseñado para incorporar la contribución energética de la interacción capilar que los meniscos de agua producen entre las partículas elipsoidales, sin embargo se puede hacer lo mismo para las esféricas; por tal motivo se tomó la decisión de mantener esta contribución energética para las partículas de $AR=1.0$. Hay que tomar en cuenta que para este valor de AR la elección de el ángulo de dirección para el eje mayor es arbitrario debido a la simetría de la partícula. La elección de los dos parámetros que definen al potencial orientacional se hizo debido a la practicidad en la aplicación en el algoritmo.

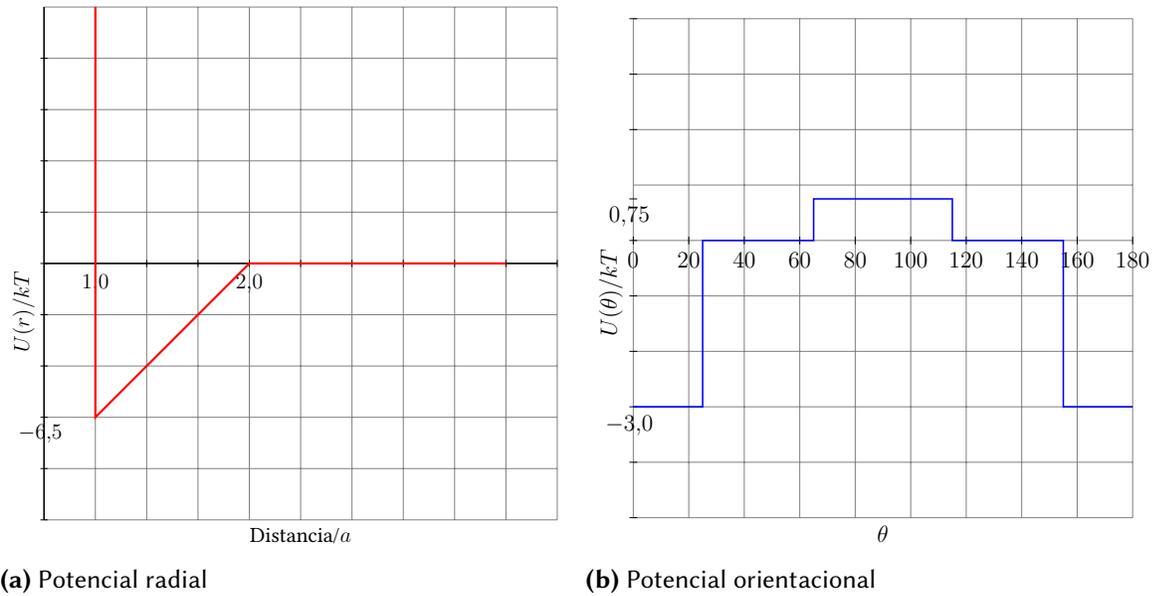
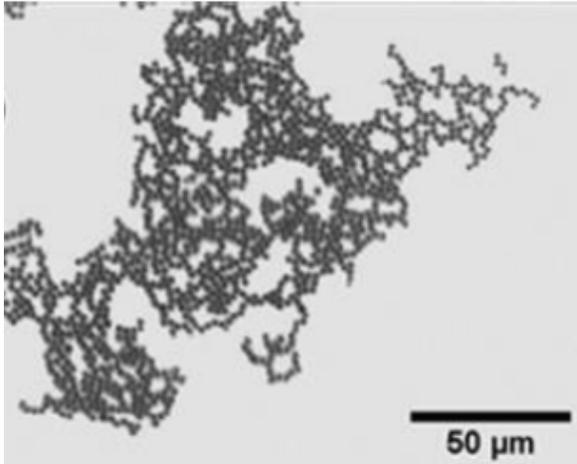


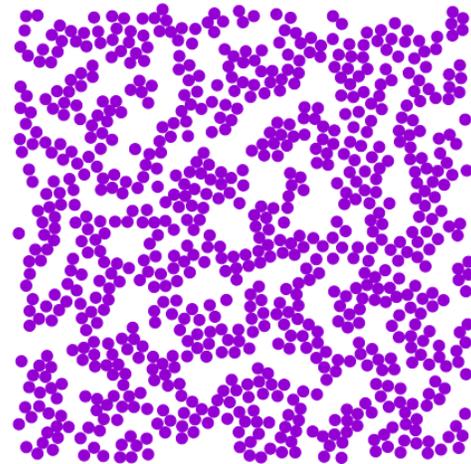
Figura 4.1: Potenciales de interacción a pares para AR=1.0

En la figura 4.2 se muestra la comparación entre la imagen experimental contra la obtenida a partir de los datos obtenidos en la simulación. Resalta que el interior de la estructura experimental presenta zonas de alta densidad así como huecos de distintos tamaños y pequeñas cadenas delgadas de partículas; estas características están presentes en la configuración final de la simulación.

Se realizó el análisis de la dimensión fractal por el método de conteo de cajas. El valor obtenido se muestra en la tabla 4.1 junto con el obtenido de la imagen experimental reportado en [3]. El valor obtenido a partir de la configuración simulada no es el mismo, sin embargo, tomando en cuenta el error reportado en el valor experimental y la desviación estándar del cálculo de la configuración simulada, consideramos que la dimensión fractal obtenida después de la simulación se acerca aceptablemente al valor reportado en el experimento.



(a) Imagen experimental de partículas



(b) Configuración final de la simulación

Figura 4.2: Comparación de imagen experimental y configuración simulada para AR=1.0

Df. Experimental	Df. Simulación	Desviación estándar
1.71 ± 0.02	1.7417	0.0347

Cuadro 4.1: Comparación de los valores de dimensión fractal reportados en el experimento y obtenidos de la simulación

4.2. AR 1.8

Los parámetros de entrada para la simulación para este valor de AR fueron:

- Densidad $\rho^* = 0.324$
- Número de movimientos individuales: 3,000,000
- Número de movimientos por cúmulo o cluster: 1,000,000.

En la figura 4.3 se muestran los potenciales de interacción empleados en esta simulación.

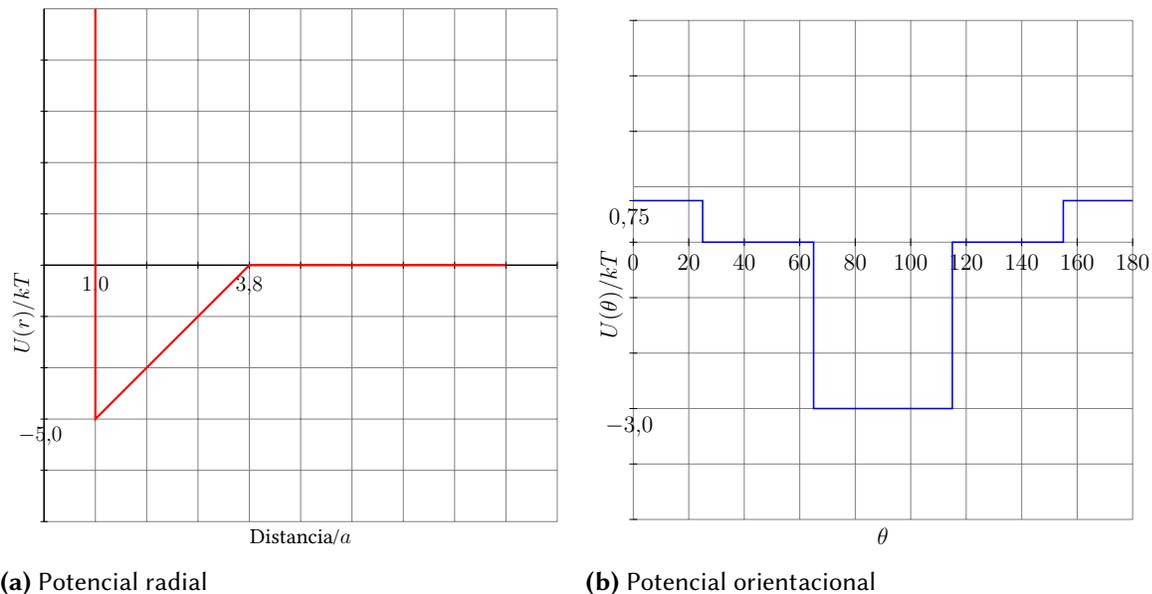
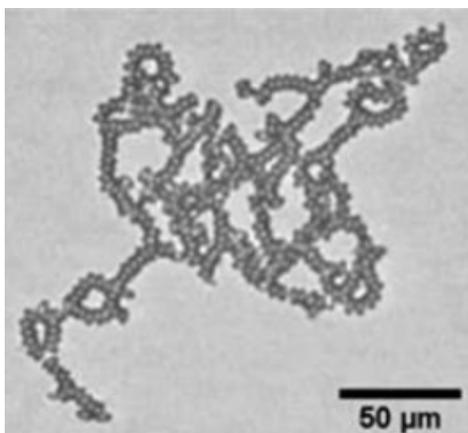


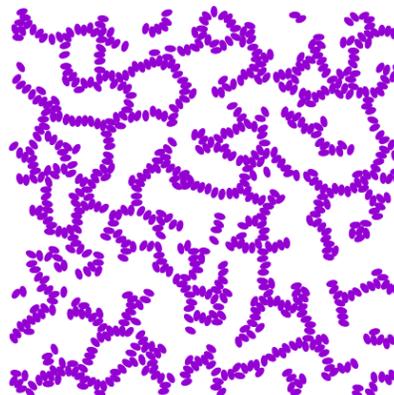
Figura 4.3: Potenciales de interacción a pares para AR=1.8

En la figura 4.4 se muestra la comparación entre la imagen experimental contra la obtenida de la simulación. La imagen obtenida de la simulación muestra cadenas de partículas en contacto lado con lado formando estructuras cerradas muy similares a las que se observan en el interior de la estructura experimental.

El valor obtenido de la dimensión fractal por el método de conteo de cajas se muestra en la tabla 4.2, junto con el obtenido de la imagen experimental reportado en [3]. El valor obtenido a partir de la configuración simulada es muy cercano al valor reportado a partir de los resultados experimentales. El modelo de interacción propuesto logró replicar exitosamente tanto la estructura interna como el valor de la dimensión fractal para AR de 1.8.



(a) Imagen experimental de partículas



(b) Configuración final de la simulación

Figura 4.4: Comparación de imagen experimental y configuración simulada para AR=1.8

Df. Experimental	Df. Simulación	Desviación estándar
1.74 ± 0.02	1.7367	0.0294

Cuadro 4.2: Comparación de los valores de dimensión fractal reportados en el experimento y obtenidos de la simulación

4.3. AR 3.0

Los parámetros de entrada para la simulación para este valor de AR fueron:

- Densidad $\rho^* = 0.27$
- Número de movimientos individuales: 20,000,000
- Número de movimientos por cúmulo o cluster: 500,000,000.

En la figura 4.5 se muestran los potenciales de interacción empleados en esta simulación.

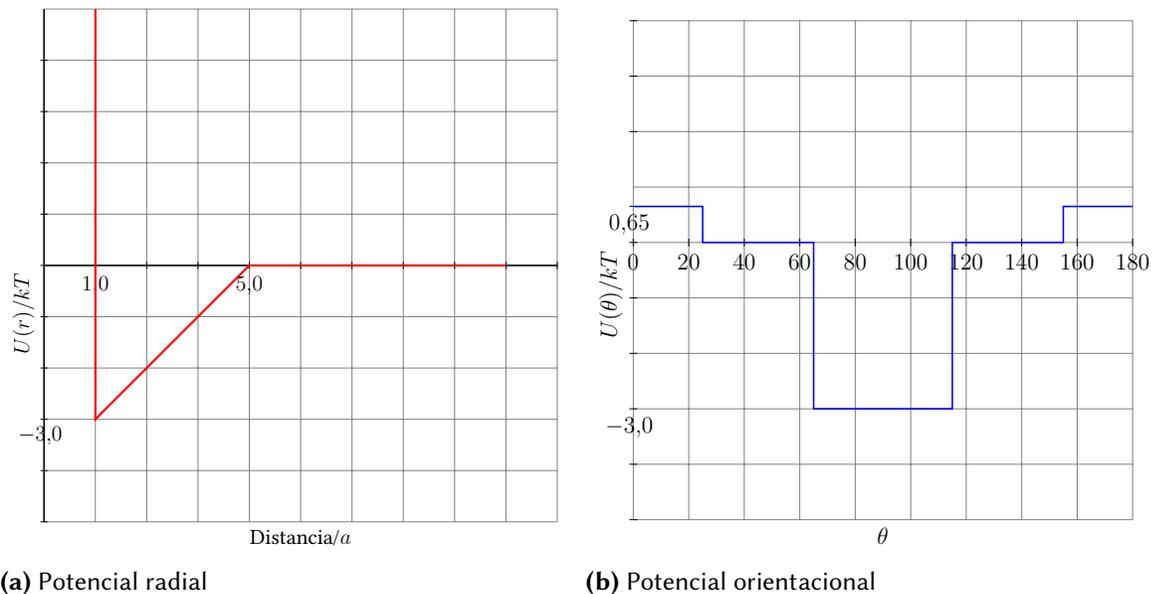
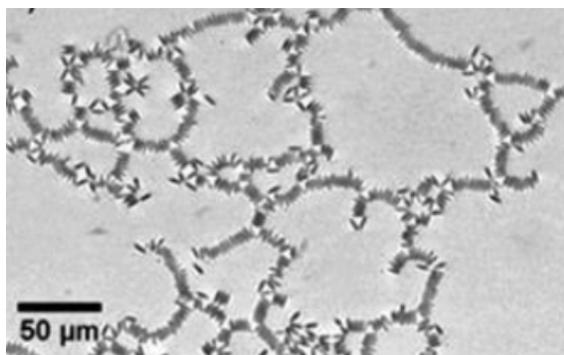
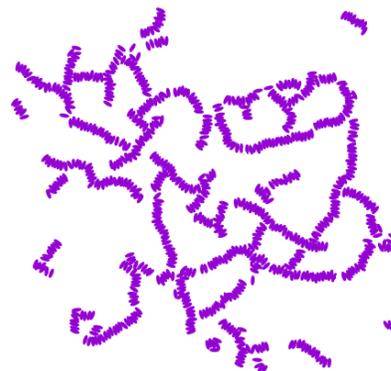


Figura 4.5: Potenciales de interacción a pares para AR=3.0

En la figura 4.6 se comparan la imagen experimental y la obtenida de la simulación. De las simulaciones donde predominan las parejas unidas lado con lado, esta es la simulación con densidad más baja y requirió un mayor número de movimientos para obtener un arreglo parecido al observado experimentalmente. Las cadenas formadas en la simulación resultaron lo suficientemente largas para permitir realizar movimientos por cúmulo sin que las cadenas se traslaparan, por lo que se obtuvieron tasas de aceptación incluso menores a 0.05. Los resultados de la simulación muestran cadenas largas de partículas colocadas lado con lado que forman estructuras cerradas grandes, semejantes a las obtenidas en el experimento.



(a) Imagen experimental de partículas



(b) Configuración final de la simulación

Figura 4.6: Comparación de imagen experimental y configuración simulada para AR=3.0

Df. Experimental	Df. Simulación	Desviación estándar
1.64 ± 0.02	1.6247	0.0201

Cuadro 4.3: Comparación de los valores de dimensión fractal reportados en el experimento y obtenidos de la simulación

La tabla 4.3 muestra el valor obtenido de la dimensión fractal por el método de conteo de cajas, junto con el obtenido de la imagen experimental reportado en [3]. El valor obtenido a partir de la configuración simulada es cercano al valor reportado a partir de los resultados experimentales. Si bien, fue necesario un tiempo de cómputo mayor en comparación a otros valores de AR, se lograron reproducir de forma general las características del cúmulo experimental.

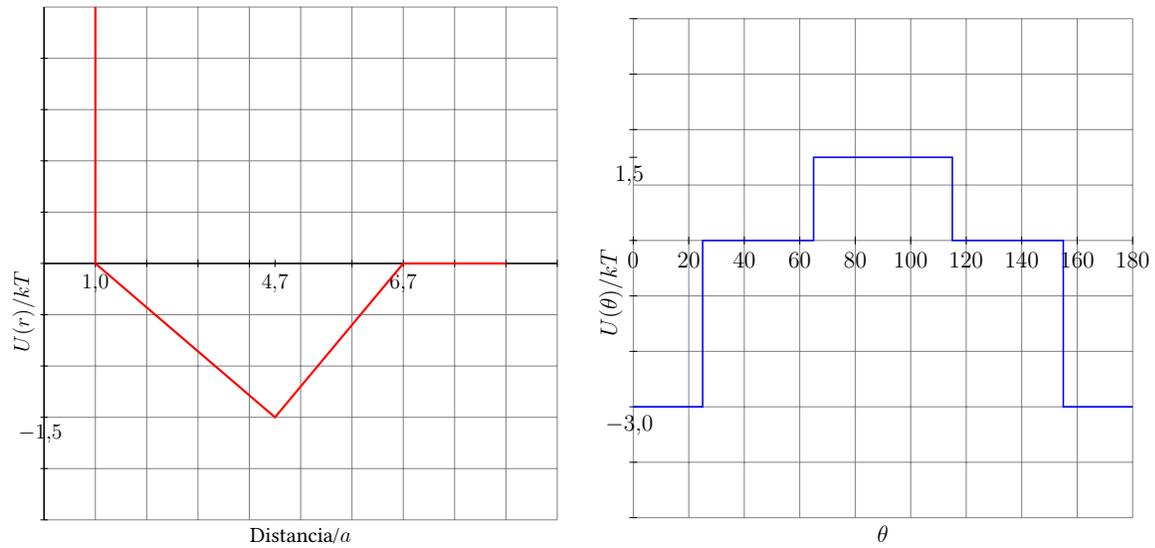
4.4. AR 4.7

A continuación se enlistan los parámetros de entrada para la simulación para este valor de AR:

- Densidad $\rho^* = 0.1128$
- Número de movimientos individuales: 1,000,000
- Número de movimientos por cúmulo o cluster: 1,000,000.

En la figura 4.7 se muestran los dos potenciales de interacción empleados en esta simulación.

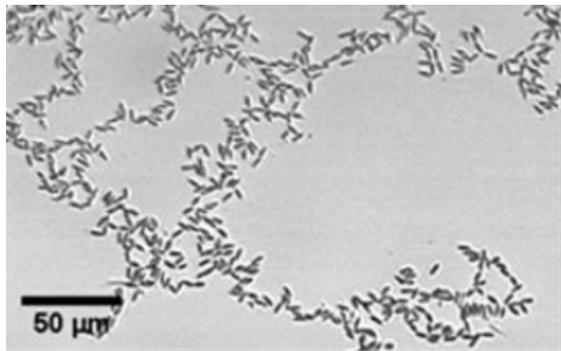
La figura 4.8 muestra la comparación entre la imagen experimental y la obtenida de la simulación. Para este AR dominan ligeramente los pares unidos punta con punta. La imagen obtenida de la simulación presenta estructuras grandes cerradas parecidas a las de la imagen experimental.



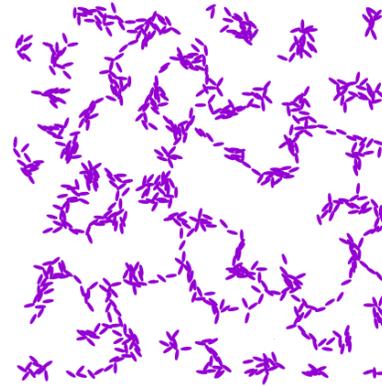
(a) Potencial radial

(b) Potencial orientacional

Figura 4.7: Potenciales de interacción a pares para AR=4.7



(a) Imagen experimental de partículas



(b) Configuración final de la simulación

Figura 4.8: Comparación de imagen experimental y configuración simulada para AR=4.7

La tabla 4.4 muestra el valor obtenido de la dimensión fractal por el método de conteo de cajas, junto con el obtenido de la imagen experimental reportado en [3]. El cálculo obtenido a partir de la imagen generada por la simulación es cercano al reportado en el experimento.

Df. Experimental	Df. Simulación	Desviación estándar
1.58 ± 0.04	1.5771	0.0262

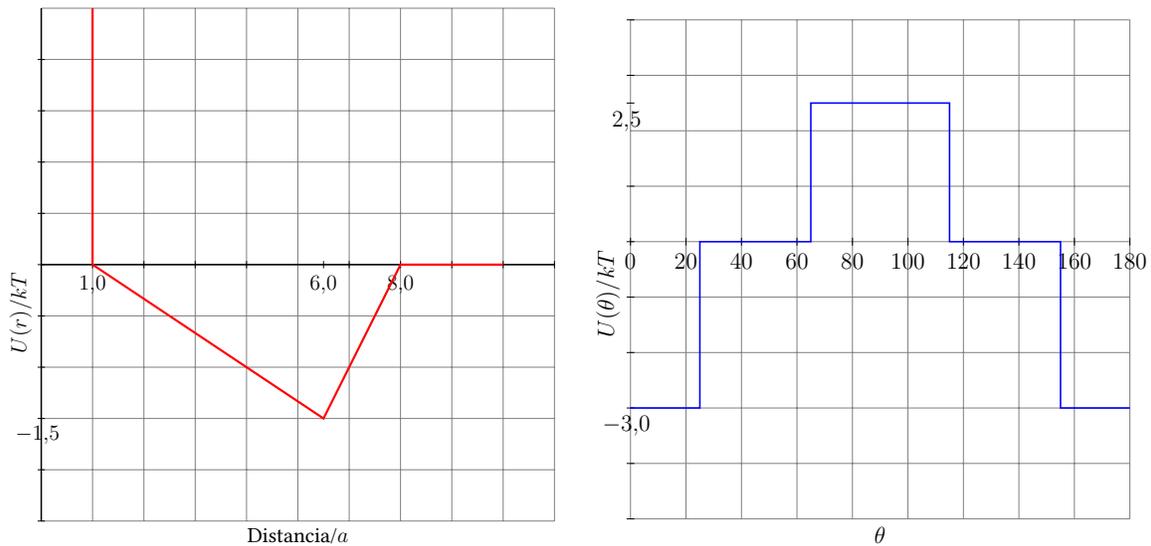
Cuadro 4.4: Comparación de los valores de dimensión fractal reportados en el experimento y obtenidos de la simulación

4.5. AR 6.0

Los parámetros de entrada para la simulación para este valor de AR son los siguientes:

- Densidad $\rho^* = 0.144$
- Número de movimientos individuales: 1,000,000
- Número de movimientos por cúmulo o cluster: 1,000,000.

En la figura 4.9 se muestran los potenciales de interacción empleados en esta simulación.



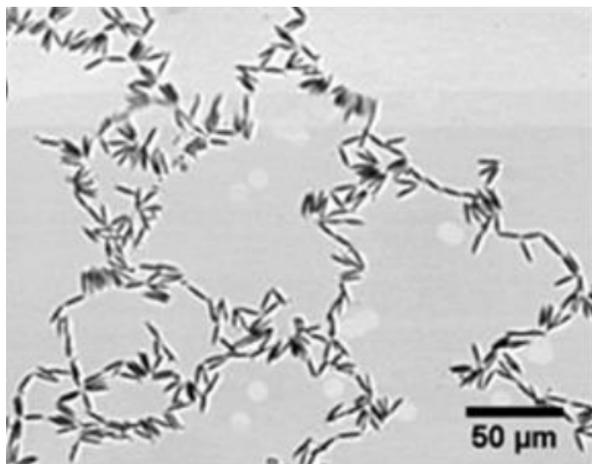
(a) Potencial radial

(b) Potencial orientacional

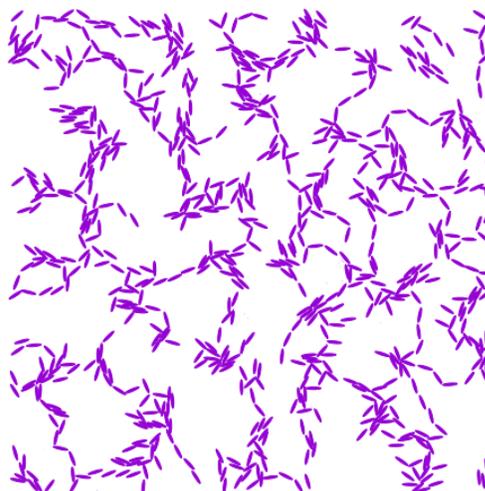
Figura 4.9: Potenciales de interacción a pares para AR=6.0

La figura 4.10 muestra la comparación entre la imagen experimental y la obtenida de la simulación. Para este valor de AR es más claro que predominan las parejas de partículas unidas punta con punta. Tanto en la imagen de la simulación como en la experimental se observan cadenas de partículas unidas punta con punta y algunas zonas con una mayor concentración de partículas donde esta tendencia no es tan evidente.

La tabla 4.5 muestra el valor obtenido de la dimensión fractal por el método de conteo de cajas, junto con el obtenido de la imagen experimental reportado en [3]. Por la cercanía



(a) Imagen experimental de partículas



(b) Configuración final de la simulación

Figura 4.10: Comparación de imagen experimental y configuración simulada para AR=6.0

Df. Experimental	Df. Simulación	Desviación estándar
1.50 ± 0.05	1.5103	0.0297

Cuadro 4.5: Comparación de los valores de dimensión fractal reportados en el experimento y obtenidos de la simulación

del valor de dimensión fractal, así como la similitud en las estructuras, se puede decir que el modelo reproduce satisfactoriamente el resultado experimental.

La gráfica en la figura 4.11 muestra los valores de los parámetros que definen al potencial orientacional para cada tipo de interacción. Se marcan en colores distintos los de AR=1.0 debido a que las interacciones se eligen arbitrariamente como lado con lado o punta con punta y pueden intercambiarse. Se observa que los valores de AR=3.0 y AR=4.7 tienen una menor diferencia entre los valores de la energía correspondiente a cada tipo de interacción en comparación a los extremos AR=1.0 y AR=6.0 respectivamente; esto es esperado ya que en algún punto intermedio entre estos valores de AR debe ocurrir el cambio en el tipo de acomodo preferencial entre pares de partículas. También se debe notar que las diferencias entre ambos valores de energía es mayor entre los valores de AR donde predominan los pares de partículas unidas punta con punta en comparación con los AR donde predominan los arreglos lado con lado, esto es necesario para asegurar que ocurran con menor frecuencia acomodados como los de la figura 4.12, donde hay pares de partículas acomodadas lado con lado de forma que maximizan la cantidad de interacciones punta con punta con una tercer partícula.

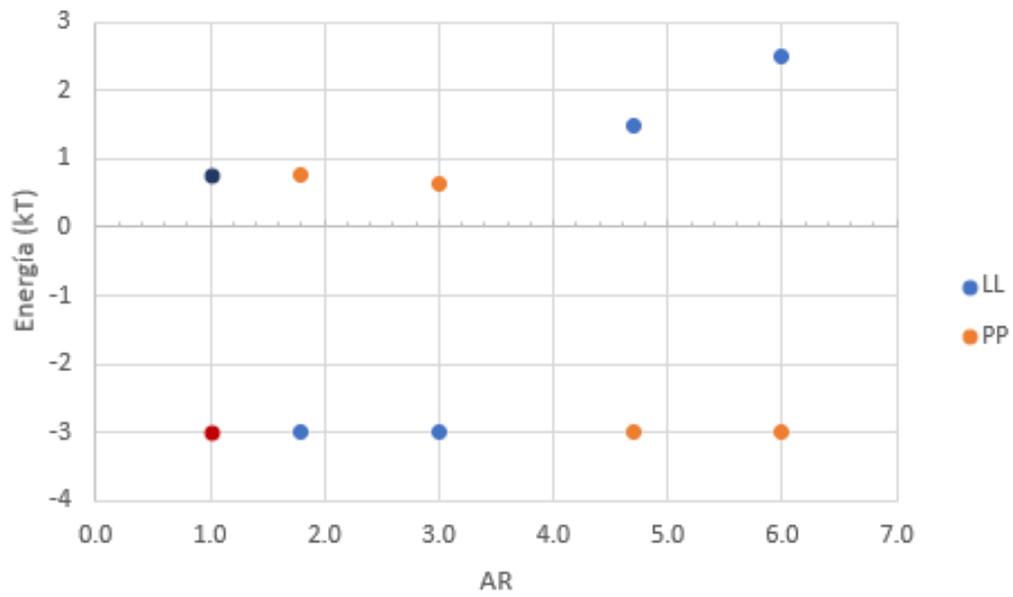


Figura 4.11: Gráfica que muestra los valores de la energía de interacción para pares de partículas unidas lado con lado (LL) y punta con punta (PP)

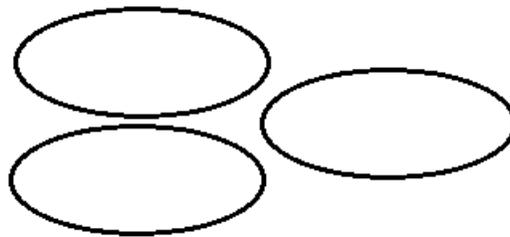


Figura 4.12: Esquema mostrando una partícula interactuando punta con punta con un par de partículas posicionadas una al lado de otra

Conclusiones

En este trabajo se presentó un mecanismo para simular la interacción de partículas coloidales elipsoidales con distintas razones de aspecto. Se propuso utilizar el método de Monte Carlo en dos etapas: una donde se desplazaran las partículas de forma individual y una segunda etapa donde se desplazaran cúmulos de partículas. Para la primera etapa se propuso un potencial de interacción que incluyera la aportación energética debida a las interacciones capilares entre las partículas, dando origen a la direccionalidad predominante observada en el arreglo de las partículas. La segunda etapa consiste en movimientos de cúmulos de partículas, siguiendo el mecanismo de agregación DLCA. Los resultados mostrados en el capítulo anterior muestran que es posible reproducir las estructuras fractales de partículas de látex en la interfase agua/aire. El potencial discreto propuesto para la contribución energética que da la direccionalidad fue capaz de reproducir los efectos de las interacciones capilares. En especial se resaltan los resultados para $AR=1.8$ y $AR=4.7$, donde se obtuvieron las configuraciones más cercanas a las experimentales.

Un resultado digno de remarcar es que resulta imposible definir un potencial único con parámetros que no tengan que modificarse cuando se varía la densidad del sistema o la relación de aspecto de las partículas. Esto evidencia que la relación de aspecto de las partículas es un factor crítico en la deformación de la interfase agua-aire. Investigar los detalles específicos de esta deformación no es posible con modelos definidos sólo en dos dimensiones. Se considera que ésta es un área de oportunidad para la definición de trabajos posteriores.

La simulación por etapas resultó adecuada para reproducir los resultados experimentales. Si bien, algunas de las estructuras se definían rápidamente por medio de los desplazamientos por partículas individuales, las estructuras con densidad más baja difícilmente se formarían utilizando únicamente este mecanismo.

Aparentemente el potencial para $AR=1.0$ no tiene un potencial orientacional semejante a otros AR pequeños, sin embargo, para este valor de AR la elección de la dirección del eje mayor de la partícula es arbitraria. Es posible ajustar la elección de este ángulo de forma que

el potencial de interacción concuerde con el utilizado para otros AR pequeños, para eso basta con elegir de referencia una dirección perpendicular a la elegida originalmente. Hacer este cambio en la dirección de referencia del eje mayor no afecta los resultados de la simulación.

Algo que resultó evidente al trabajar con la simulación para $AR=3.0$ es que el muestreo se realiza de forma lenta. Debido a las características de este sistema era necesario que los desplazamientos por cúmulo dieran origen a la estructura final. Sin embargo el tamaño y forma de los cúmulos genera numerosos traslapes, por lo que fue requerido un mayor número de movimientos. Para poder reproducir los resultados experimentales de partículas con $AR=3.0$ de manera más eficiente, se considera que es necesario aplicar una estrategia distinta de muestreo. En el algoritmo utilizado los movimientos consistían en hacer desplazamientos en X y Y y hacer giros en un mismo paso. Es posible que algún orden de desplazamiento o realizar un barrido de cada coordenada para encontrar configuraciones posibles resulte en un menor tiempo de cómputo, sin embargo el explorar estas estrategias va más allá de los objetivos de esta tesis.

Queda como trabajo a futuro utilizar estos resultados para generar una función del potencial que utilice como parámetro el AR y que permita describir el comportamiento de sistemas con estos valores de AR e incluso valores intermedios.

Bibliografía

- [1] A. Tseng P. C. Searson E. P. Lewandowski, J. A. Bernate and K. J. Stebe. Oriented assembly of anisotropic particles by capillary interactions. *Soft Matter*, 5(5), 2009.
- [2] Jan Fransaer Basavaraj Madivala and Jan Vermant. Self-assembly and rheology of ellipsoidal particles at interfaces. *Langmuir*, 25(5), 2009.
- [3] Lluvia M. Flores-Tandy et al. Dlca fractal aggregates formed by ellipsoidal colloidal particles at the air/water interface: The fractal dimension depends on the aspect ratio.
- [4] D.F. Evans and Wennerstrom. *Colloidal Dispersions; suspensions, emulsions and foams*. Wiley-Interscience, Nueva York, 2002.
- [5] D.F. Evans and Wennerstrom. *The Colloidal Domain*. Wiley-VCH, Nueva York, 1994.
- [6] Joydeep Dutta Gabor L. Hornyak, H.F. Tibbals. *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. CRC Press, 1 edition edition, 2009.
- [7] et al Igor Musevic, Miha Skarabot. Two-dimensional nematic colloidal crystals self-assembled by topological defects. *Science Reports*, 313(5789), 2006.
- [8] Rogelio Gámez-Corrales Jaime Ruiz-García and Boris I. Ivlev. Formation of two-dimensional colloidal voids, soap froths, and clusters. *Physical Review E*, 58(1), 1998.
- [9] P. Pieranski. Two-dimensional interfacial colloidal crystals. *Physical Review Letters*, 45, 1980.
- [10] O. Gomez-Guzman and J. Ruiz-Garcia. Attractive interactions between like-charged colloidal particles at the air/water interface. *J.Colloid Interf. Sci.*, 291(1), 2005.
- [11] C. Duschl D. Stamou and D. Johannsmann. Long-range attraction between colloidal spheres at the air-water interface: The consequence of an irregular meniscus. *Phys.Rev. E*, 62(1), 2000.
- [12] F. Bresme and M. Oettel. Nanoparticles at fluid interfaces. *J. Phys.- Condens. Mat.*, 19(1), 2007.
- [13] T. Ocampo-Delgado and B. I. Ivlev. Fluctuation interactions of colloidal particles. *J. Exp. Theor. Phys.*, 110(1), 2010.

- [14] A. J. Hurd and D. W. Schaefer. Diffusion-limited aggregation in two dimensions. *Phys.Rev. Lett.*, 54(1), 1985.
- [15] M. A. Cabrerizo-Vilchez J. Stankiewicz and R. Hidalgo-Alvarez. Two-dimensional aggregation of polystyrene latex particles. *Phys.Rev. E.*, 47(1), 1993.
- [16] D. J. Robinson and J. C. Earnshaw. Experimental study of colloidal aggregation in two dimensions. i. structural aspects. *Phys.Rev. A*, 46(1), 1992.
- [17] W. D. Brown and R. C. Ball. Computer simulation of chemically limited aggregation. *J. Phys. A-Math. Gen*, 18(1), 1985.
- [18] R. Botet M. Kolb and R. Jullien. Scaling of kinetically growing clusters. *Phys.Rev. Lett.*, 51(1), 1983.
- [19] Sander L. M. Witten, T. A. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, 47(19), 1981.
- [20] F. Martínez-López A. Schmitt R. Hidalgo-Alvarez A. Moncho-Jordá, G. Odriozola. The dlca-rlca transition arising in 2d-aggregation: simulations and mean field theory. *Eur. Phys. J. E*, 5(1), 2001.
- [21] H. M. Lindsay M. Y. Lin. Universality in colloid aggregation. *Nature*, 339(6223), 1989.
- [22] Particle aggregation dlca vs rlca. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ParticleAggregationDLCAvsRLCA1.png>. Accessed: 2018-07-09.
- [23] R. M. Ziff A. Mohraz, D. B. Moler and M. J. Solomon. Effect of monomer geometry on the fractal structure of colloidal rod aggregates. *Phys. Rev. Lett.*, 92(5), 2004.
- [24] Compendium of chemical terminology. <https://http://goldbook.iupac.org/index.html>. Accessed: 2018-07-16.
- [25] Ralph H. et al Petrucci. *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. Prentice Hall, Nueva Jersey, 2007.
- [26] J.O. et al Hirschfelder. *Molecular theory of gases and liquids*. Wiley, Nueva York, 1985.
- [27] J. Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43, 1931.
- [28] F. London. The general theory of molecular forces. *Trans. Faraday Soc.*, 38, 1937.
- [29] B. Binks and T. S. Horozov. *Colloidal particles at liquid interfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [30] Pestheruwe Liyanaralage Himantha Manoj Cooray. *The Capillary Interaction Between Objects at Liquid Interfaces*. PhD thesis, University of Cambridge, 2008.

- [31] L. C. Miall. *Round the year - a series of short nature studies*. Macmillan and co., 1898.
- [32] I. Langmuir. The role of attractive and repulsive forces for the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals and coacervates. *J. Chem. Phys.*, 6(1), 1938.
- [33] B.V. Derjaguin and L Landau. Theory of stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim*, 14, 1941.
- [34] M.P Allen and D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford, Nueva York, 1991.
- [35] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation*. Academic, San Diego, 1996.
- [36] P. Meakin. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Phys. Rev. Lett.*, 51(13), 1983.
- [37] J. C. et al Gimel. Transition between flocculation and percolation of a diffusion-limited cluster-cluster aggregation process using three-dimensional monte carlo simulation. 51(17).
- [38] Phase transition of classical hard ellipse system. 56(10).
- [39] A. Wiacek. Application of an extended dlvo theory for the calculation of the interactions between emulsified oil droplets in alcohol solutions. *Colloids and Surfaces B*, 14, 1999.
- [40] B. Mandelbrot. *The fractal geometry of nature*. W.H. Freeman, San Francisco, 1983.
- [41] S. et al Lazzari. Fractal-like structures in colloid science. *Advances in colloid and interfase science.*, 13(1), 2016.



UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí



INSTITUTO DE
FÍSICA

TESIS presentada al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí para obtener el título de Maestría en ciencias (Física).

Andrea Victoria García Monjaraz
agarcia@mail.ifisica.uaslp.mx.
Septiembre, 2018