

MATERIALES ULTRABLANDOS: DIAGRAMA DE FASE DE UNA SUSPENSIÓN COLOIDAL DE POLÍMEROS ESTRELLA

GREGORIO ALEJANDRO VEJAR DELGADO, HERIBERTO ACUÑA CAMPA Y LAURA L. YEOMANS REYNA

La determinación experimental y predicción teórica de diagrama de fases para las sustancias es un aspecto de la mayor importancia en la ciencia de materiales. La cristalización y fusión a pesar de ser fenómenos cotidianos y de estar dentro de la agenda de estudio de la mecánica estadística desde sus inicios, aún no provee una teoría que las explique de primeros principios. La dificultad principal se debe a que estas transiciones se presentan en sistemas concentrados convirtiéndose en un problema colectivo de muchos cuerpos. Es en este contexto que la prescripción de criterios fenomenológicos que permitan la localización de las líneas de transición es altamente valorada por la comunidad científica. Motivados por ello, en esta comunicación se presentan resultados obtenidos con el criterio de Löwen, mediante simulaciones computacionales, para una suspensión coloidal de partículas ultra suaves conformada por polímeros estrella.

FÍS. GREGORIO ALEJANDRO VEJAR DELGADO
 Universidad de Sonora, Departamento de
 Investigación en Física, Posgrado en Física
 Correo: gavejard@correo.fisica.uson.mx
 DR. HERIBERTO ACUÑA CAMPA
 Universidad de Sonora, Departamento de Física
 Correo: hacuna@correo.fisica.uson.mx
 DR. LAURA L. YEOMANS REYNA
 Universidad de Sonora, Departamento de Física
 Correo: lyeomans@correo.fisica.uson.mx

*Autor para correspondencia: Gregorio Alejandro Vejar Delgado
 Correo electrónico: gavejard@correo.fisica.uson.mx
 Recibido: 12 de marzo de 2013
 Aceptado: 20 de mayo de 2013
 ISSN: 2007-4530

INTRODUCCIÓN

A pesar de que la transición sólido-líquido es no universal, existen algunos criterios fenomenológicos basados en propiedades de una de las fases en coexistencia. Las ventajas de estos criterios consisten en que permiten estimar la línea de coexistencia sólido-líquido sin necesidad de realizar cálculos de energías libres. Además, predicen valores cuasi-universales de propiedades estáticas y dinámicas. Por valores cuasi-universales se entiende que los valores de la propiedad estática o dinámica que caracteriza la transición no es propiamente una constante; sin embargo, es un número cercanamente fijo en alrededor de un 10% (1).

Se debe distinguir entre dos clases de universalidades. Primero, se puede variar la temperatura de un sistema manteniendo fijo el potencial par entre las partículas y estudiar las propiedades a lo largo de la línea de transición. Haciendo uso de escalamiento de propiedades de potenciales de interacción de potencia inversa, por ejemplo $1/r^n$, se observa de inmediato que cualquier cantidad adimensional adecuadamente escalada es universal a lo largo de la línea de fusión y cristalización. Esta primera universalidad es trivial para potenciales de potencia inversa, sin embargo es menos trivial para potenciales más complicados. El segundo tipo de universalidad, que es más general, se manifiesta si una propiedad tiene el mismo valor en la transición sólido-fluido para diferentes sistemas, es decir, para sistemas cuyas partículas interaccionan con diferentes tipos de potenciales pares.

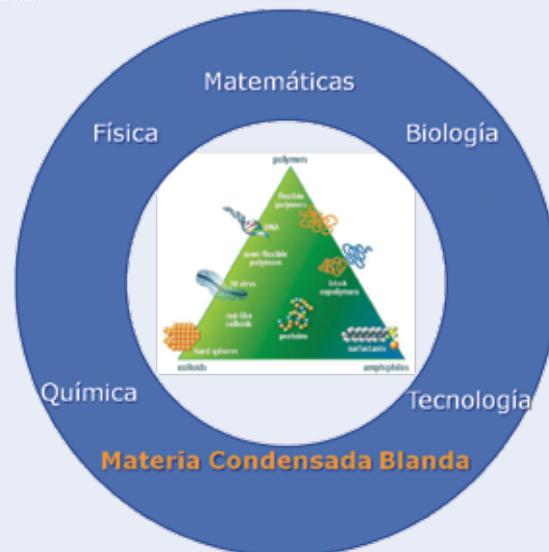
A continuación se describen brevemente tres de los criterios fenomenológicos más utilizados en la descripción de las transiciones sólido-fluido: criterio de *Lindemann*, criterio de *Hansen-Verlet* y finalmente el criterio de *Löwen*.

Criterio de Lindemann: Este criterio fue la primera regla fenomenológica para describir la transición de fusión (sólido-fluido), propuesta por Lindemann en 1910 en su artículo *The calculation of molecular vibration frequencies* (2). El criterio establece que el cociente L de la raíz cuadrada del desplazamiento cuadrático medio y la distancia promedio entre partículas adquiere un valor universal en la línea de transición:

$$L \equiv \frac{\sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}}{a} \sim 0.15 \quad (1)$$

La pregunta sobre el carácter de la universalidad de este criterio, particularmente, sobre si es del segundo tipo, es decir, válido independientemente del potencial de interacción entre las partículas del sistema, fue intensamente discutido durante las décadas de 1980-1990. Mediante cálculos con simulaciones computacionales sabemos ahora que el valor de L depende ligeramente del tipo de potencial de interacción y su valor aproximado es de 0.15 ($L=0.185$ para potenciales muy suaves; $L=0.17$ para potenciales de partículas cargadas tipo Yukawa; $L=0.129$ para esferas duras). El criterio de Lindemann se puede entender intuitivamente como el rompimiento del

ordenamiento de la celda formada por partículas vecinas si su desplazamiento excede un valor crítico, es decir, si éste adquiere un valor un orden de magnitud menor que el correspondiente a la distancia media de sus partículas vecinas.



Criterio de Hansen-Verlet: Este criterio constituye una regla fenomenológica para la transición de cristalización, misma que fue formulada en 1969 por Hansen y Verlet en su artículo *Phase Transitions of the Lennard-Jones System* (3). Mediante simulaciones por computadora encuentran que para un líquido de Lennard-Jones el valor máximo de la amplitud del factor de estructura adquiere un valor constante a lo largo de la línea de transición convirtiéndose con ello en un criterio de universalidad del primer tipo:

$$S(k_{max}) \sim 2.85 \quad (2)$$

Sin embargo, mediante experimentos de dispersión y cálculos de simulaciones moleculares para otros tipos de sistemas cuyos potenciales de interacción no son de Lennard-Jones, se ha confirmado que la transición de cristalización se presenta siempre cuando el valor máximo de $S(k)$ es cercano al valor de 3. De esta forma se considera que el criterio de Hansen y Verlet también posee la universalidad del segundo tipo, es decir, tiene un sentido más general.

Criterio de Löwen-Palberg-Simon: En 1993, Löwen, Palberg y Simon proponen un criterio estrictamente dinámico para describir la transición de cristalización para sistemas coloidales. En su artículo *Dynamical Criterion for Freezing of Colloidal Liquids* (4) aportan una prescripción sencilla que establece que el cociente del coeficiente de difusión de tiempos largos D_L y el coeficiente de difusión de tiempos cortos D_S adquiere un valor constante a lo largo de la línea de transición de cristalización:

$$\frac{D_L}{D_S} \sim 0.1 \quad (3)$$

Este criterio fue planteado como producto del estudio de la cristalización de fluidos coloidales cargados mediante simulaciones de dinámica Browniana para un sistema de partículas que interactúan con un potencial de interacción modelo tipo Yukawa, así mismo, presentan resultados para un fluido de esferas duras y para plasmas de una componente (OCP). En el mismo artículo reportan resultados experimentales de dispersión de Rayleigh de suspensiones coloidales estabilizadas con carga que confirman esta regla fenomenológica. De lo anterior se desprende que el criterio dinámico es universal en el sentido más general (segundo tipo) por cumplirse para diferentes tipos de potenciales de interacción. Más aun, en 1996 el propio Löwen reporta que el criterio dinámico propuesto y verificado para el caso de sistemas tridimensionales, también se satisface para describir transiciones de cristalización en sistemas de partículas en espacio bidimensional, que interactúan mediante un potencial que depende del inverso de una potencia de la separación entre las partículas.

En los últimos años se ha explorado el alcance de estos criterios fenomenológicos en condiciones diferentes, por ejemplo, Hoffmann y Löwen estudian mediante simulaciones de no-equilibrio a un sistema coloidal de partículas cargadas en presencia de un campo eléctrico oscilatorio, obteniendo que en estado estacionario los criterios fenomenológicos de Lindemann, Hansen-Verlet y de Löwen-Palberg-Simon también se satisfacen en sistemas ligeramente polidispersos (5). Por otra parte, en años recientes y producto de la interacción entre académicos a través de las Redes Temáticas de Colaboración, como la Red Física de la Materia Blanda (PROMEP) y la Red de la Materia Condensada Blanda (CONACYT), se ha podido avanzar en el estudio de la equivalencia dinámica entre fluidos atómicos y coloidales. Una consecuencia importante de dicha equivalencia ha sido la extensión del criterio dinámico de Löwen, planteado originalmente para sistemas coloidales, al caso de la transición de cristalización en sistemas atómicos. Este resultado fue corroborado mediante la comparación de simulaciones de dinámica molecular y dinámica Browniana para sistemas de esferas duras y para otros sistemas de partículas con potenciales repulsivos suaves (Lennard-Jones truncado y Yukawa) que son dinámicamente equivalentes a un fluido de esferas duras (6).

SISTEMA MODELO DE POLÍMEROS ESTRELLA

Los polímeros estrella son macromoléculas compuestas por f cadenas poliméricas ancladas químicamente a un centro común. Al número de brazos f conectados se le llama funcionalidad de la estrella y cuando la longitud característica de las cadenas es suficientemente grande, la longitud del tamaño del núcleo central es irrelevante. En la figura 1 se ilustran configuraciones de polímeros estrella para dos funcionalidades diferentes (7).

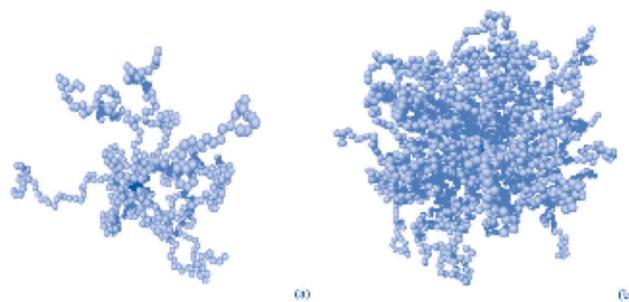


Figura 1. Polímeros estrella obtenidos con simulación para (a) $f=10$ y (b) $f=50$.

La síntesis de los primeros polímeros estrella se hizo en la década de 1990 y como lo señala Likos, desde el punto de vista experimental la síntesis de estructuras regulares (en funcionalidad y longitud de las cadenas) hizo posible explorar la física de sistemas monodispersos ultrasuaves. Desde el punto de vista de aplicación tecnológica, los polímeros estrella han sido importantes como modificadores de la viscosidad en la industria de hidrocarburos, así como también como materiales de recubrimiento de superficies, entre otras. Los polímeros estrella constituyen un sistema importante dentro del campo de la materia condensada blanda, toda vez que en su estudio confluyen dos grandes campos de ella: la física de polímeros y la física coloidal (8).

Para funcionalidades pequeñas ($f=1$ y 2) los polímeros estrella se asemejan a una estructura lineal, mientras que para valores grandes de la funcionalidad adquieren una forma esférica y de consistencia más rígida, de forma tal que en el límite de funcionalidad extrema se aproximan al comportamiento de un sistema de esferas duras.

El modelo de potencial de interacción para polímeros estrella tiene una forma tipo Yukawa para $r > \sigma$ y una forma logarítmica para $r \leq \sigma$, mismas que se unen adecuadamente en $r = \sigma$ pidiendo continuidad en sus primeras derivadas. La longitud característica σ se identifica como el diámetro de corona dentro del modelo de Daoud-Cotton. La dependencia logarítmica del modelo fue derivada por Witten y Pincus en 1986, mientras que el decaimiento tipo Yukawa se incluyó de forma empírica para ajustar a los resultados experimentales obtenidos con dispersión de neutrones de bajo ángulo (SANS). De esta forma, la expresión matemática del potencial de interacción efectivo por pares se expresa como:

$$u(r) = \frac{5}{18} k_B T f^{\frac{3}{2}} \begin{cases} -\ln\left(\frac{r}{\sigma}\right) + \left[1 + \frac{\sqrt{f}}{2}\right]^{-1} & \text{si } r \leq \sigma \\ \frac{\sigma}{r} \left[1 + \frac{\sqrt{f}}{2}\right]^{-1} \exp\left[-\frac{\sqrt{f}}{2} \left(\frac{r}{\sigma} - 1\right)\right] & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (4)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. En la figura 2 se ilustra el comportamiento del

modelo de potencial para $18 \leq f \leq 256$. Como se observa, conforme se incrementa el valor de la funcionalidad se presenta más abrupta la transición para $r \leq \sigma$, consistente con el hecho de que a funcionalidades suficientemente grandes el potencial de interacción debe corresponder al potencial de esferas duras.

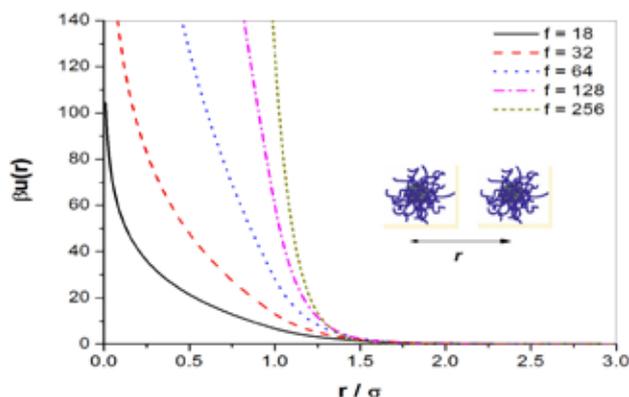


Figura 2. Potencial de interacción entre polímeros estrella. La curva del extremo izquierdo corresponde a $f = 32$ mientras que la del extremo derecho a $f=256$.

CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE FASE

En 1999 Watzlawek y colaboradores presentan el diagrama de fases (Figura 3) de un sistema monodisperso de polímeros estrella, obtenido mediante el método del cálculo de energías libres e integración termodinámica a partir de cálculos de Montecarlo (9).

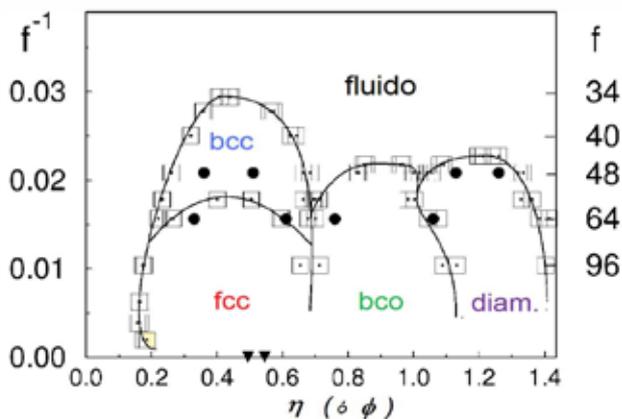


Figura 3. Diagrama de fases obtenido por Watzlawek, Likos y Löwen.

Como se observa en la figura 3, para fracciones en volumen ($\eta \equiv \pi \rho^* / 6$, con $\rho^* \equiv \rho \sigma^3$ la densidad reducida) menores a 0.7 y funcionalidades mayores a $f=34$ se predicen estructuras cristalinas *fcc* y *bcc* (cúbica centrada en la cara y cúbica centrada en el cuerpo, respectivamente); mientras que para fracciones en volumen mayores a 0.7 y

funcionalidades mayores a 44, establecen la existencia de estructuras cristalinas más complejas tipo *bco* y *diamante*. Finalmente, se predicen fases fluidas tanto para valores pequeños de la fracción en volumen (situación normal en sistemas de partículas duras) y también para valores grandes, siempre y cuando en este segundo caso las funcionalidades de los polímeros estrellas asuman valores adecuadamente pequeños de la funcionalidad. Con lo anterior el diagrama de fases presenta diferentes tipos de re-entrancias fluido-sólido y también entre fases cristalinas diferentes. Por otra parte, en 2007, Laurati y colaboradores (10), obtienen resultados experimentales de SANS para un sistema micelar *PEP-PEO* de polímeros estrella, en la región de funcionalidades intermedias y fracciones en volumen $\eta < 0.5$.

Como se señaló previamente, en el contexto del estudio de las propiedades estructurales y dinámicas de sistemas coloidales de partículas ultrasuaves, nos planteamos explorar la construcción de un diagrama de fases para el sistema de polímeros estrella a partir de la aplicación del criterio fenomenológico de Löwen y mediante simulaciones de dinámica Browniana. Para ello se elaboró e implementó un código en lenguaje FORTRAN haciendo uso del algoritmo de Ermak y McCammon, que permite calcular la posición como función del tiempo de N partículas de una suspensión coloidal en el régimen difusivo a partir de las Ecuaciones de Langevin.

Conocidas las configuraciones del sistema (posiciones de todas las partículas a tiempos diferentes) es posible calcular las propiedades estadísticas dinámicas de la suspensión, como son el coeficiente de difusión dependiente del tiempo $D(t)$ y el desplazamiento cuadrático medio $W(t)$. Al igual que con simulaciones de Montecarlo, también es posible calcular propiedades estructurales como la función de distribución radial $g(r)$. En la figura 4 se ilustra la concordancia de los resultados obtenidos con estos dos métodos de simulación, mediante la comparación de las funciones de distribución radial obtenidas para un sistema de polímeros estrellas de baja funcionalidad (partículas muy blandas) y un amplio intervalo de valores de la fracción en volumen ϕ .

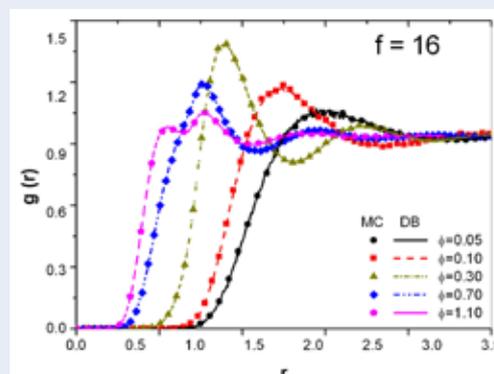


Figura 4. Función de distribución radial de suspensiones de polímeros estrella obtenidos mediante simulaciones de Montecarlo y dinámica Browniana.



Para implementar el criterio de Löwen fue necesario calcular coeficientes de difusión como función del tiempo, de forma tal que fuese posible identificar si en un tiempo suficientemente largo, el cociente D_L/D_0 adquiría un valor aproximado a 0.1. Es decir, buscamos la isodifusiva de 0.1 para una suspensión coloidal monodispersa de polímeros estrella. Ello implicó realizar simulaciones sistemáticas: (i) para valores fijos de la funcionalidad aumentando la fracción en volumen desde las regiones fluidas de baja concentración; (ii) para las regiones de baja funcionalidad y alta concentración, fue necesario realizar simulaciones sistemáticas para valores fijos de fracción en volumen aumentando el valor de la funcionalidad desde las regiones fluidas de sistemas ultra blandos (funcionalidad pequeña). En la figura 5 se ilustra una gráfica de exploración de la transición de cristalización.

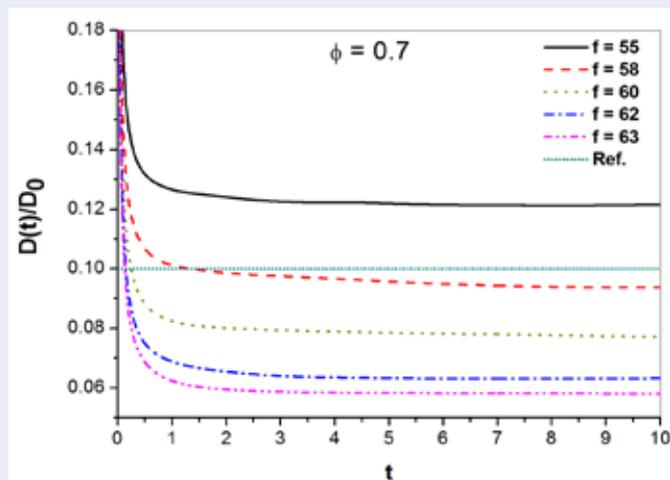


Figura 5. Coeficiente de difusión dependiente del tiempo. Aplicación del Criterio de Löwen en un sistema de fracción en volumen fija y funcionalidad variable.

En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos haciendo uso del criterio de Löwen (círculos rojos) con las simulaciones de dinámica Browniana descritas

previamente; así mismo y de forma comparativa, se incluyen los resultados obtenidos mediante los cálculos de energía libre e integración termodinámica de la figura 3 (círculos azules). Con símbolos (cruces rojas para fluido y negras para cristal) se han colocado los resultados experimentales para el sistema de polímeros estrella de micelas PEP-PEO obtenidos por Laurati y colaboradores con la técnica de SANS. En la figura también se incluyen resultados teóricos obtenidos del cálculo de energías libres a partir de propiedades estructurales obtenidas con teorías de líquidos (Roger-Young) y para la región sólida mediante teoría de perturbaciones.

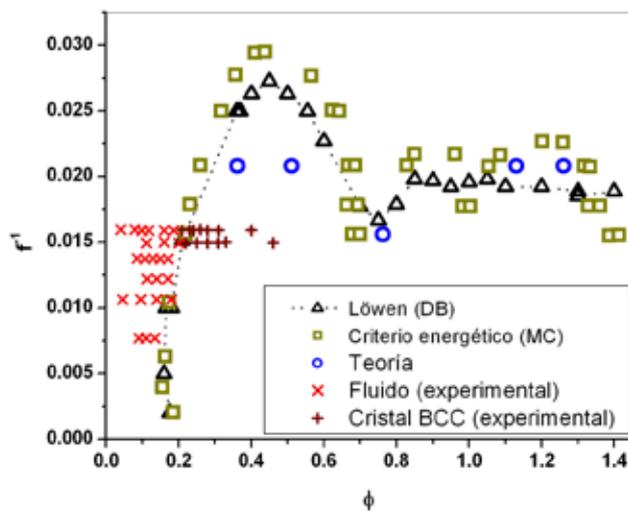


Figura 6. Diagrama de fase de un sistema monodisperso de polímeros estrella.

Como se concluye de la figura comparativa, en el régimen de alta funcionalidad y baja fracción en volumen, los resultados obtenidos con el criterio de Löwen coinciden con los reportados haciendo uso de cálculos de energía libre con Montecarlo y los resultados experimentales reportados en la literatura. Esto nos brinda confianza en

la metodología seguida para la exploración de la línea de transición de cristalización mediante el cálculo de coeficientes de difusión dependientes del tiempo con simulaciones de dinámica Browniana. En la región de partículas extremadamente suaves (funcionalidad baja) y fracciones en volumen intermedias y altas (presencia de traslapes entre los polímeros estrella), los resultados obtenidos con el criterio de Löwen aparentan estar comprendidos entre los resultados reportados con cálculos de energía libre con Montecarlo y teóricos.

CONCLUSIONES

En este artículo se presenta una descripción de los criterios fenomenológicos más valiosos en el estudio de las transiciones de fase sólido-líquido en el campo de la materia condensada. Dos de ellos corresponden a criterios de carácter estructural (Lindemann y Hansen-Verlet) y el tercero (Lowen-Palberg-Simon) de carácter estrictamente dinámico. Mediante simulaciones de Montecarlo y dinámica Browniana se estudian las propiedades estructurales y dinámicas de una suspensión coloidal monodispersa de partículas ultrablandas de polímeros estrella para diferentes condiciones de suavidad (funcionalidad) y concentración (o fracción en volumen). Como aplicación relevante, se usa el criterio dinámico de Löwen para construir el diagrama de fase de la suspensión, concretamente para obtener la línea de transición de cristalización.

Por los resultados obtenidos, se puede dar cuenta del valor de la herramienta de la simulación molecular para entender, extender y comparar con resultados teóricos y experimentales de sistemas fisicoquímicos de estructura compleja. En particular para el sistema formado por polímeros estrella es relevante la comparación de los resultados mostrados en el diagrama de fase, ya que manifiesta, por una parte, la validación del modelo de interacción involucrado en la simulación, así como la utilidad de los criterios fenomenológicos, de Löwen en este caso, para estudiar comportamientos en líneas de transición fase.

Para el futuro se abre la perspectiva de estudiar estos sistema ultrasuaves (o ultrablandos), entre otros, para el caso de mezclas. Particularmente nos interesa explorar a profundidad el caso de sistemas polidispersos en tamaño y funcionalidad. Estudios preliminares nos indican que para polidispersidad en tamaño de aproximadamente 12% el diagrama de fases no se modifica sustancialmente para fracciones en volumen menores a 0.7, sin embargo para valores mayores, el sistema se convierte en uno altamente interactuante que requiere de una exploración más detallada y una revisión técnica más minuciosa, sobre las condiciones de continuidad del potencial demandadas en las simulaciones de dinámica Browniana. Consideramos que la incorporación del factor de polidispersidad (tanto en funcionalidad como en tamaño) para responder a preguntas tales como ¿Cuál es la modificación que se

induce por polidispersidad en el diagrama de fases? o ¿Es posible frustrar por completo una transición de equilibrio (como la de cristalización) para obtener estados metaestables como los vidrios? es de la mayor relevancia, toda vez que en las suspensiones coloidales reales, la polidispersidad es una propiedad inherente a los sistemas y es todo un reto el control experimental de esta propiedad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el financiamiento obtenido mediante el Proyecto de la Red Temática de Colaboración Física de la Materia Blanda SEP/PROMEPE.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Lowen, H. (1994). *Melting, freezing and colloidal suspensions*. Physics Report, Vol. 237, Issue 5: 249-324.
- 2) Lindemann, F.A. (1910). *The calculation of molecular vibration frequencies*. Phys. Z. 11: 609-612.
- 3) Hansen, J.P. and Verlet, L. (1969). *Phase transitions of the Lennard-Jones system*. Phys. Rev. 184: 151-161.
- 4) Löwen, H., Palberg, T. and Simon, R. (1993). *Dynamical criterion for freezing of colloidal liquids*. Phys. Rev. Lett. 70: 1557-1560.
- 5) Hoffmann, G.P. and Löwen, H. (2001). *Freezing and melting criteria in non-equilibrium*. J. Phys.: Condensed Matter 13, 9197.
- 6) López, L., Yeomans, L., Chávez, M. and Medina, M. (2012). *The overdamped van Hove function of atomic liquids*. J. Phys.: Condensed Matter 24, 375107. Ramírez, P., López, L., Acuña, H. and Medina, M. (2011). *Density-Temperature-Softness scaling of the dynamics of glass-forming soft-sphere liquids*. Phys. Rev. Lett. 107, 155701.
- 7) Vejar D., G.A. (2012). *Suspensión coloidal de polímeros estrella. Propiedades estructurales y dinámicas con simulaciones computacionales*, Tesis de Licenciatura, Departamento de Física, Universidad de Sonora, Diciembre.
- 8) Likos, C.N. (2006). *Soft matter with soft particles*. Soft Matter 2, 478.
- 9) Watzlawek, M., Likos, C.N. and Löwen, H. (1999). *Phase diagram of star polymer solutions*. Phys. Rev. Lett. 82, 5289.
- 10) Laurati, M., Stellbrink, J., Lund, R., Willner, L., Zaccarelli, E. and Richter, D. (2007). *Asymmetric poly (ethylene-alt-propylene)-poly (ethylene oxide) micelles: A system with star like morphology and interactions*. Phys. Rev. E 76, 041503.