

Diagrama de Fases y Transiciones no Ergódicas en el Electrolito Coloidal

José B. Caballero¹, A. M. Puertas¹, M. E. Cates²

(1) Departamento de Física Aplicada, Universidad de Almería, 04120 Almería
(2) School of Physics, The University of Edinburgh, Kings Buildings, Mayfield Road, Edinburgh EH9 3JZ, U.K.

En esta contribución se estudia, mediante simulaciones, el comportamiento fásico del electrolito coloidal, ésto es, una mezcla binaria de N partículas esféricas coloidales de diámetros iguales; la mitad de ellas con un potencial superficial positivo $+\phi$ y la otra mitad con un potencial superficial de signo opuesto, $-\phi$. El sistema se puede modelar por un potencial efectivo tipo DLVO: $U(r_{ij}) = U_{HS}(r_{ij}) \pm \pi\sigma\epsilon\phi_i\phi_j\exp(-\kappa\sigma(r_{ij} - 1))$; donde $U_{HS}(r_{ij})$ es el potencial de esferas duras y κ es la longitud inversa de Debye (relacionada con la concentración salina del medio). De esta forma, este sistema modelo es la analogía coloidal del fluido iónico simétrico.

La curva de coexistencia gas-líquido se obtuvo mediante simulaciones *Gibbs Ensemble Monte Carlo* con $N = 432$ partículas. Como en el fluido iónico, una transición gas-líquido aparece en la región de bajas densidades y bajas temperaturas; donde las correlaciones entre las partículas de diferente signo son muy fuertes. La temperatura crítica presenta un comportamiento no monótono con el alcance de la interacción, que se puede comprender mediante las correlaciones de carga. En promedio, cada partícula se rodea por una capa de partículas de diferente signo, seguida por una capa compuesta de partículas coloidales del mismo signo, y así sucesivamente. Como consecuencia, cuando el alcance de la interacción disminuye, la contribución atractiva se apantalla débilmente, mientras la contribución repulsiva se apantalla muy fuertemente. De esta forma, el sistema gana energía aumentando $\kappa\sigma$, lo que produce un aumento en la temperatura crítica. Cuando el valor de $\kappa\sigma$ es alto, las interacciones repulsivas se encuentran totalmente apantalladas, y entonces, T_c disminuye como en los sistemas monocomponentes. El máximo de temperatura crítica se encuentra en torno a $\kappa\sigma \approx 10$.

Posteriormente, utilizando simulaciones de Dinámica Molecular en el colectivo Canónico se han estudiado las líneas no ergódicas para este modelo. Ahora, se equilibran muestras polidispersas a altas temperaturas y estudiamos su comportamiento en condiciones subcríticas. En la región de temperaturas altas, se ha encontrado coexistencia de fases gas-líquido, en acuerdo con las simulaciones Monte Carlo. Sin embargo, a temperaturas más bajas la separación de fases compite con transiciones no ergódicas (transiciones vítrea y

gel), lo que produce la formación de sólidos amorfos. En primer lugar, identificamos el punto de corte entre la línea vítrea y la transición de fase gas-líquido. Precisamente, en la región cercana a este punto, las predicciones universales de la teoría de campo medio de los modos acoplados (Mode-Coupling Theory) se cumplen. Incluso, se han encontrado similitudes entre nuestros líquidos viscosos y aquellos de esferas duras, y por ello, interpretamos esta línea no ergódica como un vidrio repulsivo. En la región de muy bajas temperaturas, se observa la aparición de un agregado ramificado que llena todo el espacio con todas las partículas del sistema, éste es, un gel. Los sistemas gelificados quedan unívocamente descritos por la formación de enlaces permanentes de carácter colectivo, lo que conlleva la localización espacial de las partículas a lo largo del tiempo (las partículas quedan atrapadas en determinadas regiones del espacio). Esta distancia de localización depende de los grados de libertad internos activados en el gel. Para este sistema modelo, se ha encontrado el fenómeno de gelación para todos los alcances de interacción investigados.