

## PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE SUSPENSIONES COLOIDALES

Raúl Esquivel<sup>1</sup>, Guillermo Ramírez-Santiago<sup>2</sup> y Cecilia Noguez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Estado Sólido, <sup>2</sup>Depto. de Física Química, Instituto de Física, UNAM.  
Apdo. Postal 20-364, C.P. 01000, México, D.F. E-mail: raul@fenix.ifisicacu.unam.mx,  
memo@fenix.ifisicacu.unam.mx, cecilia@fenix.ifisicacu.unam.mx

### RESUMEN

Presentamos resultados de las propiedades reológicas de una suspensión coloidal sometida a un esfuerzo cortante periódico y de amplitud  $\gamma$ , mediante extensas simulaciones numéricas de dinámica molecular fuera de equilibrio. Encontramos que la suspensión tiene el comportamiento de un fluido newtoniano para amplitudes de corte con  $\gamma=1 \text{ s}^{-1}$ , frecuencias de oscilación menores o iguales a los 100Hz y concentraciones de las partículas sólidas entre 5 y 45%. No obstante para valores de  $\gamma=1.5, 2.0, 2.5, 3.0$ , y para frecuencias mayores a 100 Hz, pero menores a 2500 Hz, el comportamiento del sistema corresponde al de una suspensión viscoelástica. También se encuentra que cuando la amplitud de corte  $\gamma$  es mayor que 2, la suspensión sufre el fenómeno de adelgazamiento, es decir, hay una disminución de su viscosidad inducida por un ordenamiento de las partículas sólidas inducido por el esfuerzo de corte.

**Palabras Clave:** Coloides, reología, simulaciones, suspensiones, viscoelástico.

### ABSTRACT

We present preliminary results of the rheological properties of colloidal suspensions subject to a periodic shear stress of amplitude  $\gamma$  obtained through extensive non-equilibrium molecular dynamics simulations. We found that the suspension behaves as a Newtonian fluid for low shear amplitudes ( $\gamma=1 \text{ s}^{-1}$ ), frequencies of up to 100 Hz and particle concentrations between 5 and 45%. For frequencies between 100 and 2500 Hz and shear amplitudes of  $\gamma=1.5, 2.0, 2.5, 3.0$ , the behavior of the suspension corresponds to a viscoelastic material. We also found that for shear amplitudes greater than 2, the suspensions goes through a shear thinning process. This is, there is a significant decrease in the viscosity due to ordering of the suspended particles.

**Key Words:** Colloid, rheology, simulation, suspension, viscoelastic.

### INTRODUCCIÓN

**L**as suspensiones coloidales están formadas de pequeñas partículas sólidas cuyos diámetros varían entre 10-100 nanómetros y se encuentran dispersas en un solvente. Ejemplos de sistemas coloidales que se presentan en la vida diaria son: la leche, tintas, pinturas, humo y niebla. Los coloides también se presentan en la naturaleza en fase cristalina, el ejemplo más conocido lo constituye el ópalo, el cual está formado de un arreglo de esferas de sílica comprimidas y fusionadas entre sí, en el transcurso de escalas de tiempo geológicas. En el laboratorio, el tamaño y la uniformidad de las partículas coloidales las hace útiles como precursores de cerámicas, en la construcción de filtros ópticos, en los procesos de encapsulamiento de compuestos activos con el objeto de transportarlos, en la industria de cosméticos, en particular, en el desarrollo de liposomas. Recientemente, las

suspensiones coloidales formadas con partículas de poliestireno también han encontrado uso en biondiagnos y química combinatoria. Es por todo esto que el conocimiento de las propiedades físicas de las suspensiones coloidales es de amplio interés científico y tecnológico.

Una característica importante de los coloides es que sus partículas sólidas de tamaño submicrométrico están sujetas a un movimiento browniano constante, debido a las fluctuaciones térmicas del solvente donde se encuentran. Por lo anterior, las partículas se pueden considerar, hasta cierto punto, como "moléculas efectivas"<sup>1</sup> y se estudian usando mecánica estadística. Ya que el solvente a menudo contiene, además de las partículas coloidales, iones disueltos, moléculas poliméricas, y/o moléculas que funcionan como tensoactivos, y otros pequeños solutos, las suspensiones coloidales se consideran como "fluidos complejos". Experimentalmente se

ha demostrado que las suspensiones coloidales sufren diferentes transformaciones de fase como función de la concentración de partículas sólidas y/o como función de la intensidad y frecuencia de alguna fuerza externa aplicada<sup>2</sup>. Estas fases van desde las que caracterizan a un fluido viscoso newtoniano<sup>3</sup>, hasta la de una estructura cristalina cuando la fracción de volumen o concentración de partículas es del 49%<sup>4</sup>; pasando por una fase intermedia caracterizada por un comportamiento viscoelástico<sup>5</sup>. Por lo anterior, es de relevancia investigar las características reológicas de las suspensiones coloidales con la finalidad de entender sus propiedades mecánicas y los mecanismos que producen dichos cambios de fase.

Las propiedades o características reológicas nos dan una idea de qué tan "duro" o "suave" es un material. Así pues, las propiedades reológicas de suspensiones coloidales dependen en gran medida de la interacción entre las partículas sólidas que las componen. Usualmente, las partículas coloidales tienden a agregarse y formar conglomerados debido a la presencia de fuerzas atractivas de Van der Waals que son de muy corto alcance. No obstante, la adición de alguna sustancia estabilizadora introduce una fuerza de repulsión adicional entre partículas coloidales que hace a la suspensión estable respecto al fenómeno de agregación<sup>6</sup>. Este proceso de estabilización se efectúa transmitiendo una carga eléctrica a las partículas coloidales, o bien introduciendo sales iónicas que producen una repulsión electrostática efectiva, cuyo alcance está definido por la longitud de Debye. Esta fuerza de repulsión escala inversamente como la raíz cuadrada de la intensidad iónica en la suspensión. Otro tipo de interacción electrostática que puede presentarse son las interacciones electrostáticas del tipo dipolar y cuadrupolar, como sucede en suspensiones de arcillas<sup>7</sup>. Además se ha encontrado, que cuando se aplica a la suspensión un esfuerzo de corte, las partículas coloidales pueden formar cadenas a lo largo de la dirección del flujo generado por el esfuerzo externo aplicado<sup>8</sup>. En el caso de suspensiones coloidales con carga eléctrica se ha demostrado que conforme la rapidez de cambio de los esfuerzos de corte aplicados aumenta, se induce un *adelgazamiento o disminución en la viscosidad*, como una consecuencia del ordenamiento de las partículas coloidales. Este ordenamiento de partículas coloidales cargadas se debe a que la contribución electrostática al comportamiento de la viscosidad se compensa con las interacciones hidrodinámicas y la suspensión se comporta como si fuera neutra<sup>9</sup>.

Dado el carácter complejo de las suspensiones coloidales, es muy difícil investigar sus propiedades usando modelos de reología que se puedan resolver analíticamente. Sin embargo, es posible investigar su comportamiento en detalle usando algoritmos numéricos. En particular, algoritmos de dinámica browniana o de dinámica molecular tanto en equilibrio (DME), como fuera de equilibrio (DMFE) han mostrado ser de gran utilidad. El uso de estos algoritmos permite estudiar algunas de las propiedades mecánicas de transporte tales como la viscosidad

de bulo, la viscosidad de corte, el coeficiente de difusión, así como algunas propiedades viscoelásticas del sistema.

En este artículo presentamos resultados preliminares obtenidos mediante extensas simulaciones numéricas de DMFE, con el fin de estudiar las propiedades reológicas de un sistema coloidal compuesto por partículas eléctricamente neutras dispersas en un fluido viscoso. En la sección I se introduce en detalle el modelo de suspensión coloidal que utilizamos y se describe brevemente el formalismo y las ecuaciones de la DMFE que se emplearon para realizar las simulaciones numéricas. En la sección II presentamos y discutimos los resultados obtenidos del comportamiento viscoelástico de estas suspensiones coloidales sujetas a un esfuerzo de corte que varía armónicamente en el tiempo. Finalmente, en la sección III se presentan las conclusiones de este trabajo.

## I. MODELO Y DINÁMICA MOLECULAR FUERA DE EQUILIBRIO

La idea fundamental en el desarrollo de los algoritmos de dinámica molecular es la aplicación de la segunda ley de Newton a un modelo de fuerzas de "interacción molecular", en nuestro caso de interés, entre partículas coloidales. En la mayoría de los casos, esta fuerza depende de la distancia relativa entre las partículas. Sin embargo, no debemos perder de vista que en algunas situaciones el sistema también puede estar sujeto a la presencia de fuerzas externas. De tal suerte que es posible obtener un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas, que pueden ser no-lineales, las cuales describen el movimiento de cada una de las partículas que constituyen el sistema de interés. El número  $N$  de partículas coloidales dispersas en la suspensión es muy grande,  $N \gg 1$ . Por lo que es necesario considerar un número  $N_i$  finito de partículas en un cierto volumen, para poder resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas usando algoritmos numéricos y así simular el sistema. Como es de esperarse, el simular el coloide con un número muy pequeño de partículas,  $N_i \ll N$ , introduce efectos artificiales ajenos a las propiedades reales del sistema. Una práctica común para eliminar estos efectos artificiales es el emplear condiciones periódicas a la frontera. No obstante, los resultados obtenidos empleando estas condiciones periódicas aún dependen sensiblemente del número de partículas que se usa para efectuar la simulación, por lo que siempre es recomendable hacer un análisis del comportamiento de las propiedades físicas del coloide en función del número de partículas que se emplean en la simulación. Dentro de este esquema o metodología, es posible obtener muchas de las propiedades termodinámicas de equilibrio y propiedades de no equilibrio del sistema de nuestro interés, que en muchos casos concuerdan bien con medidas experimentales.

En la mecánica clásica cuando la fuerza depende de la distancia relativa entre partículas, ésta puede obtenerse como el negativo del gradiente de una función escalar de la energía potencial del sistema,  $V(r)$ . Cuando se realiza una simulación de dinámica

molecular es costumbre definir a esta función de la energía potencial como el potencial intermolecular. Uno de los potenciales intermoleculares más usados para partículas coloidales es el de Lennard-Jones, debido a que se ha demostrado que describe con muy buena aproximación el comportamiento de muchos y diversos sistemas moleculares relativamente simples, en donde las partículas son eléctricamente neutras.

Es posible calcular propiedades de transporte mecánicas mediante simulaciones numéricas que usan algoritmos de dinámica molecular del sistema en equilibrio termodinámico. El inconveniente de estos algoritmos es que se requiere mucho tiempo de procesamiento de cómputo, además de conducir a resultados que tienen una precisión pobre y que dependen significativamente del número de partículas empleado en las simulaciones. Otra manera de calcular las propiedades de transporte mecánicas y térmicas es mediante el uso de algoritmos de dinámica molecular para sistemas fuera de equilibrio termodinámico. Este método se basa en la teoría desarrollada por Kubo en 1957 para sistemas que se encuentran ligeramente fuera de equilibrio<sup>10</sup>. Esta teoría demuestra que los coeficientes de transporte lineales se pueden calcular a partir del conocimiento de las fluctuaciones, alrededor del equilibrio, producidas por un flujo asociado con el coeficiente de transporte de interés. Por ejemplo, la viscosidad cortante se define como el cociente de la magnitud del esfuerzo cortante dividido por la razón de deformación del sistema. Así pues, un sistema que se encuentra ligeramente fuera de equilibrio puede modelarse como uno que está inicialmente en equilibrio y que a un tiempo dado se le aplica una perturbación externa de pequeña intensidad. La aplicación de esta perturbación externa da origen a un trabajo que se realiza sobre el sistema, por lo que previene a dicho sistema relajarse hacia un estado de equilibrio, originando así una cierta cantidad de calor que debe extraerse para poder obtener un estado estacionario del sistema bien definido. Es por esto que se requiere incluir en el algoritmo numérico un instrumento llamado "termostato" que permite obtener estados estacionarios del sistema. En este artículo usaremos este esquema para estudiar algunas propiedades reológicas de suspensiones coloidales. Es importante hacer énfasis en que la ventaja principal de las simulaciones de DMFE es la posibilidad de visualización de las distorsiones de la estructura molecular local, lo que facilita estudiar los mecanismos físicos microscópicos que son importantes en el proceso de transporte en suspensiones coloidales.

El modelo de suspensión coloidal que se estudia en este artículo consiste en un solvente "virtual" de densidad  $\rho_s$ , viscosidad  $\eta_s$ , y  $N$  partículas coloidales esféricas de radio  $r_c$ , eléctricamente neutras y que interactúan una con otra a través de un potencial intermolecular repulsivo de corto alcance. El potencial intramolecular que empleamos es el propuesto por Weeks, Chandler y Andersen (WCA) y que se

emplea para estudiar líquidos simples. El potencial WCA se expresa en función de las distancias entre cualesquiera de las dos partículas  $r=|r_i - r_j|$ , como:

$$V(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right] + \epsilon & \text{para } r < r_c, \\ 0 & \text{para } r > r_c, \end{cases} \quad (1)$$

donde  $r_c = 2^{1/6}a$ , con  $a = 2r_c$  el diámetro de cada partícula. Este potencial contiene un término repulsivo  $\epsilon$ , representativo de partículas rígidas e impenetrables. El otro parámetro importante en el sistema es la fracción de llenado o de volumen de las partículas sólidas que denotamos por la letra  $\phi$  y que se define por:

$$\phi = \frac{N}{V} \frac{4\pi r_c^3}{3}. \quad (2)$$

donde  $V$  es el volumen total de la caja que contiene a la suspensión coloidal. Con la finalidad de estudiar las propiedades reológicas del coloide introducimos un esfuerzo cortante externo que produce un "flujo cortante". Supongamos que la suspensión se encuentra entre dos placas, una de ellas oscila periódicamente con frecuencia angular  $\omega$  y una amplitud  $\dot{\gamma}_0$ , mientras que la otra placa se mantiene fija, como se muestra en la Figura 1. Esta fuerza externa da lugar a un flujo de partículas del tipo de Couette, por lo que es necesario introducir condiciones de frontera periódicas de Lees y Edwards<sup>11</sup>, que consideran el desplazamiento adicional debido a este flujo.

La intensidad de la fuerza de corte que varía armónicamente en el tiempo está definida por la ecuación  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$ . Como se indicó arriba, la perturbación externa genera calor

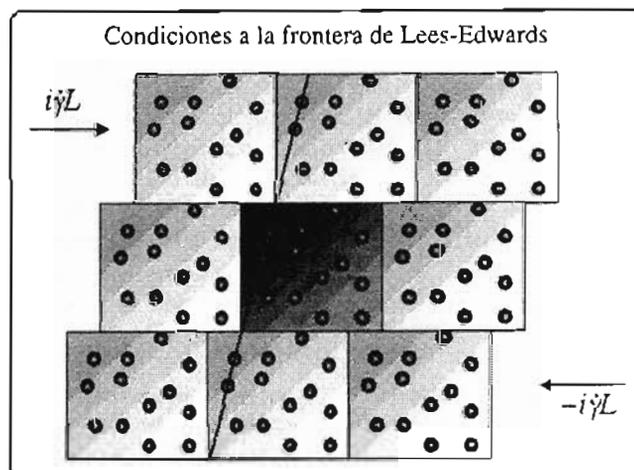


Figura 1. Se muestra en forma esquemática las condiciones de frontera de Lees-Edwards para un sistema sometido a un esfuerzo de corte. En esta figura,  $\dot{\gamma}$  representa la amplitud de corte y  $L$  la longitud de la caja empleada en la simulación. Nótese que el número de partículas en la celda unitaria se mantiene constante y que las celdas superior e inferior se deben desplazar por la cantidad  $\pm i\dot{\gamma}L$ , respectivamente, que es la condición requerida para la aplicación del esfuerzo de corte.

que debe extraerse del sistema para que el estudio se realice a temperatura constante. Esta restricción en la temperatura o "termostato" se logra introduciendo un multiplicador de Lagrange  $\alpha$  en las ecuaciones de movimiento, de manera que éstas se reescriben como:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \mathbf{r}_i \dot{\gamma}, \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= \mathbf{F}_i - \mathbf{p}_i \dot{\gamma} - \alpha \mathbf{p}_i, \end{aligned} \quad (3)$$

donde el multiplicador  $\alpha$ , que aparece en estas ecuaciones de movimiento, se evalúa de manera tal que cumpla con el requisito de que la energía cinética del sistema sea constante, obteniendo la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{p}_i - \dot{\gamma} p_{ix} p_{iy})}{\sum_{i=1}^N p_i^2}, \quad (4)$$

En estas ecuaciones  $\dot{\gamma}$  representa el esfuerzo cortante dependiente del tiempo y el sistema de coordenadas se ha elegido, por conveniencia, de manera tal que el eje  $x$  corresponde a la dirección paralela a las placas. Este tipo de termostato depende del perfil de velocidades de las partículas. Para un flujo de Couette el perfil de velocidades de las partículas está bien definido y cualquier desviación de este perfil durante la simulación, se interpreta como un exceso de temperatura así que el termostato tiene la función de restar este exceso haciendo que la velocidad de las partículas se ajuste al perfil de velocidades requerido. Es importante enfatizar que el uso de estos termostatos puede conducir a resultados equivocados si no se tiene el cuidado de mantenerse en el régimen de números de Reynolds apropiados para garantizar flujos de Couette<sup>12</sup>.

Observemos que en ausencia de esfuerzos externos,  $\dot{\gamma}_0(t) = 0$ , no se requiere el termostato, así que podemos escribir  $\alpha = 0$ , y las ecuaciones de movimiento para cada partícula se reducen a la ecuación de movimiento por todos conocida:  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ . Es también importante notar que en las ecuaciones de movimiento no hemos incluido términos que emulen o representen el movimiento browniano de las partículas debido a que consideraremos situaciones en donde éste es irrelevante. Esto último se traduce a tener números de Peclet mayores a la unidad, definido como:

$$Pe = \frac{\delta \pi \eta r_a^3 \dot{\gamma}}{k_b T}, \quad (5)$$

donde  $k_b$  es la constante de Boltzman y  $T$  es la temperatura del sistema. El número de Peclet expresa la razón entre las fuerzas hidrodinámicas debidas al corte y las fuerzas debidas al movimiento browniano, que tienden a restaurar la

configuración de equilibrio. En otras palabras, el número de Peclet representa el cociente entre dos escalas de tiempo: (i) el tiempo necesario para deformar la estructura de la suspensión mediante la aplicación del esfuerzo de corte y (ii) la escala de tiempo de difusión browniana que tiende a restaurar la configuración de equilibrio.

Resolviendo las ecuaciones de movimiento de la ec. (3) y considerando las condiciones de las ecs. (4) y (5), se calculan las posiciones de las partículas, la energía total del sistema, el tensor de esfuerzos  $P_{ij}$ , y, por supuesto, otras propiedades físicas que por el momento no son de interés en el presente trabajo. La viscosidad cortante se obtiene como la razón de las componentes del tensor de esfuerzos que están fuera de la diagonal, y de la rapidez del cambio del esfuerzo de corte, esto es:

$$\eta = - \frac{[P_{xy} + P_{yx}]}{2\dot{\gamma}}, \quad (6)$$

donde:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y}, \quad (7)$$

en esta última ecuación  $v_x$  es la componente de la velocidad a lo largo del eje  $x$ . Debido a que estamos suponiendo una variación armónica en el tiempo para  $\dot{\gamma}$ , la dependencia de la viscosidad en la frecuencia se obtiene mediante una transformación de Fourier-Laplace de la ec. (6), esto es:

$$\eta(\omega) = - \frac{P_{xy}(\omega)}{\dot{\gamma}_a} \delta(\omega - \omega_0), \quad (8)$$

siendo  $P_{xy}(\omega)$  la transformada de Fourier-Laplace de las componentes  $P_{xy}$  del tensor de presiones y  $\delta(\omega - \omega_0)$  la función delta de Dirac. Por otro lado, la viscosidad de corte es una cantidad compleja y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\eta(\omega) = \eta_r + \eta_i = \frac{-1}{\dot{\gamma}_a t} \left[ \int_0^t \cos(\omega t) P_{xy}(s) ds + i \int_0^t \sin(\omega t) P_{xy}(s) ds \right] \quad (9)$$

En lugar de estudiar directamente las componentes de  $\eta(\omega)$ , uno puede estudiar el módulo elástico de corte, que está relacionado directamente con la viscosidad cortante mediante la expresión:

$$G(\omega) = -i\omega\eta(\omega). \quad (10)$$

Este módulo elástico también es complejo y la parte real está relacionada con "el almacenamiento de energía" en el sistema y está en fase con la deformación. Por otra parte, la parte imaginaria se relaciona con la pérdida o disipación de

energía asociada con la viscosidad y también está en fase con la razón de deformación. Se sabe cuando el cociente  $G''/G' \gg 1$  el sistema se comporta como un líquido, mientras que en el caso opuesto,  $G''/G' \ll 1$  el comportamiento del sistema se asemeja al del sólido. En el régimen intermedio  $G' \sim G''$ , el comportamiento del sistema es viscoelástico.

El método que empleamos para resolver las ecuaciones de movimiento, dentro del método de dinámica molecular fuera de equilibrio, es el predictor-corrector de cuarto orden. La configuración inicial del sistema corresponde a una distribución de las partículas al azar. Como se indicó arriba, para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales se introducen condiciones periódicas a la frontera de Lees-Edwards. Esto se hace colocando inicialmente las  $N$  partículas al azar en la celda central. Al desplazar una de las placas para producir el esfuerzo de corte es posible que algunas de las partículas se salgan de la celda central, por lo que la condición que se impone es que si una de las partículas sale de la celda unitaria, ésta se introduce nuevamente en ella, pero en el extremo opuesto, tal como se indica en la Figura 1.

## II. PARÁMETROS DE LA SIMULACIÓN Y RESULTADOS

En esta sección definimos explícitamente los parámetros que caracterizan el modelo de la suspensión coloidal, así como los parámetros de la simulación y presentamos algunos resultados obtenidos mediante extensas simulaciones de dinámica molecular fuera de equilibrio. El sistema de interés lo simularemos con  $N=512$  partículas sólidas y neutras de radio  $r_0 = 10^{-4}$  cm y masa  $m = 10.471 \times 10^{-12}$  g. También hemos realizado simulaciones con cuatro veces más partículas, es decir,  $N=2048$ , y esencialmente obtenemos los mismos resultados cualitativos. Estas partículas interactúan entre sí mediante un potencial de corto alcance del tipo WCA. La profundidad del pozo de potencial es de  $\epsilon=50^\circ\text{K}$ , en unidades de la constante de Boltzmann. Las partículas se encuentran inmersas en un "solvente virtual" de viscosidad  $\eta_0 = 10$  cps y todo el sistema se mantiene a una temperatura constante  $T=300^\circ\text{K}$ . Hemos denominado al solvente "virtual" debido a que en realidad no lo estamos representando mediante partículas, sino más bien, su presencia se introduce en el modelo mediante una fuerza de fricción del tipo de Stokes  $f=6\pi\eta_0 r_0 v$ , que actúa sobre cada una de las partículas. Esta suspensión se somete a la acción de un esfuerzo cortante externo que varía armónicamente en el tiempo,  $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$ , con amplitudes  $\dot{\gamma}_0 = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$  y  $3.0$  y frecuencias  $\nu = 10, 50, 100, 300, 500, 1000, 1500$  y  $2000$  Hz, en donde  $\nu = \omega/2\pi$ . Las

simulaciones se realizaron para fracciones de volumen de partículas sólidas  $\phi$ , que van desde 5% hasta 45% en incrementos de 5%. Las velocidades iniciales de las partículas se asignan de acuerdo con una distribución de Boltzmann. Las ecuaciones de movimiento se integran usando un tamaño del paso de integración en el tiempo  $\delta t$  que varía entre  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  veces el periodo del esfuerzo cortante  $\tau=1/\nu$ . La integración de las ecuaciones de movimiento se lleva a cabo sobre un periodo total de tiempo de  $120\tau$  a  $200\tau$ . Por supuesto, al principio de la simulación se eliminan un cierto número de configuraciones mientras se alcanza un estado estacionario del sistema, esto último se determina viendo el comportamiento de la energía como función del tiempo. En nuestros resultados usamos unidades de tiempo reducidas  $t^* = (ma^2/\epsilon)^{1/2}$ , es decir, cualquier tiempo reportado en las simulaciones debe multiplicarse por  $t^*$  para que el resultado se exprese en segundos. Así también, usamos como unidad de distancia el diámetro  $a$  de las partículas. En la Figura 2 se muestra la componente  $xy$  del tensor de esfuerzos,  $P_{xy}$ , en función del tiempo en unidades reducidas con  $\phi=30\%$ ,  $\nu=200$  Hz, y  $\dot{\gamma}=1\text{s}^{-1}$ . Como veremos más adelante, para estudiar la dinámica del sistema es necesario obtener la transformada de Fourier-Laplace de las componentes  $P_{xy}$ .

A continuación describiremos los resultados obtenidos para las partes real e imaginaria de  $G(\omega)$  para los valores de los parámetros arriba indicados. En las Figuras 3a y 3b se muestran, respectivamente, las partes real  $\text{Re}[G(\omega)]$  e imaginaria  $\text{Im}[G(\omega)]$ , del módulo de corte, como función de la fracción de

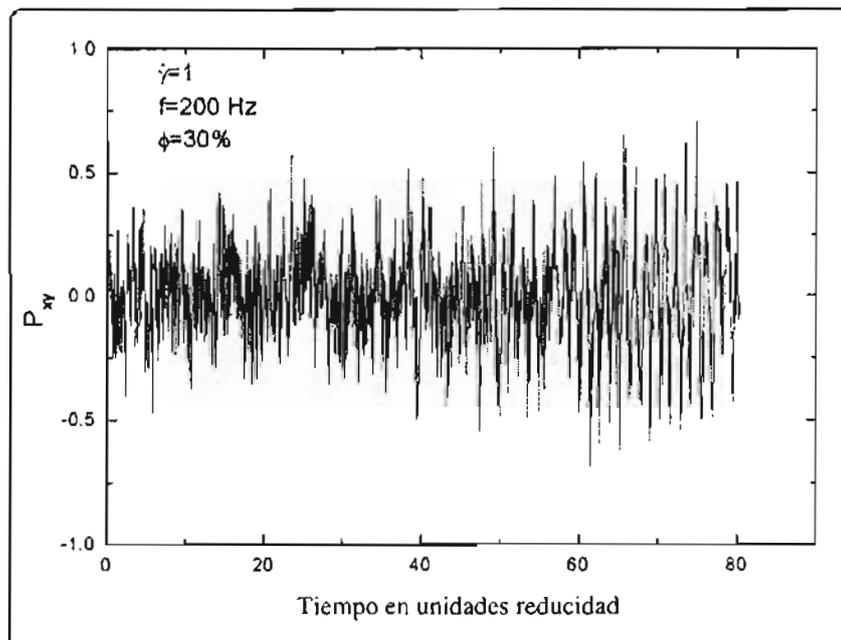


Figura 2. Componentes fuera de la diagonal del tensor de esfuerzos en función del tiempo en unidades reducidas, para una frecuencia de 200 Hz y una concentración de 30%. Esta cantidad nos muestra un comportamiento oscilatorio complicado alrededor de  $P_{xy}=0$ , debido al esfuerzo cortante aplicado en la dirección del eje  $x$ .

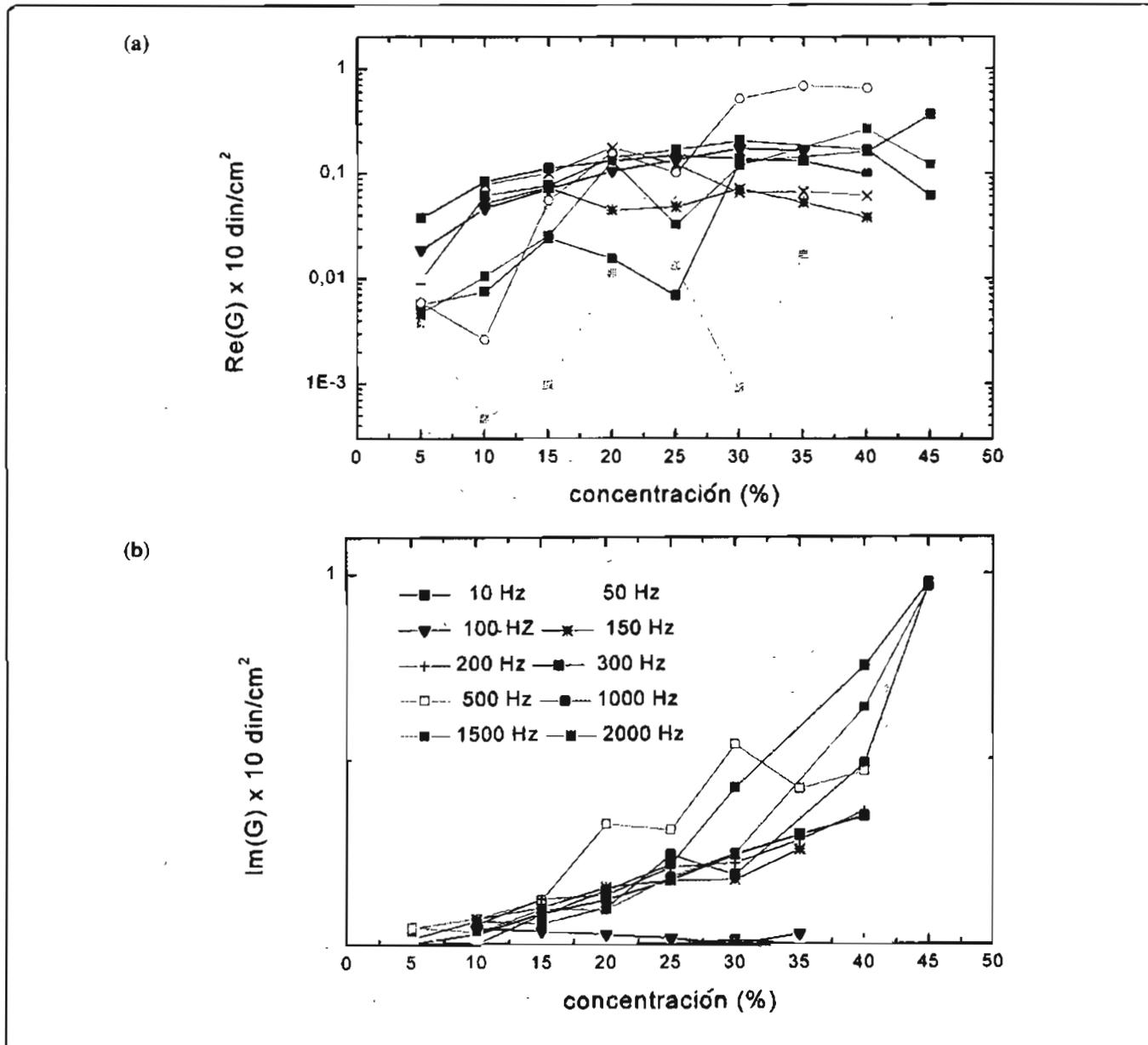


Figura 3. (a) Módulo de almacenamiento de energía,  $Re[G(\omega)]$  en función de  $\phi$ , para una amplitud de corte  $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$ , para diferentes valores de la frecuencia como se indica en la Figura 3b. (b) Comportamiento de  $Im[G(\omega)]$  asociado con la pérdida o disipación de energía como función de  $\phi$  para distintos valores de la frecuencia y  $\phi$ , para una amplitud de corte de  $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$ .

llenado y para diferentes valores  $\nu$ , para una amplitud del corte  $\dot{\gamma}=1$ . Observamos que hay dos regiones en el espectro de frecuencias con comportamientos diferentes bien definidos. Para frecuencias bajas, menores o iguales que 100 Hz, tanto  $Re[G(\omega)]$  como  $Im[G(\omega)]$  tienen un comportamiento casi constante en función de  $\phi$ , lo que indica que cantidades son poco sensibles a los cambios en la fracción de llenado y frecuencias bajas. Esto es una indicación de que las interacciones entre las partículas coloidales tienen poca o ninguna influencia en la reología del sistema, sugiriendo un comportamiento del sistema similar al de un fluido newtoniano. No obstante, al aumentar la

frecuencia, de 300 Hz en adelante, vemos que tanto  $Re[G(\omega)]$  como  $Im[G(\omega)]$  aumentan de manera no-lineal como función de la concentración  $\phi$ . Esta fuerte dependencia con la frecuencia sugiere que el comportamiento del sistema es parecido al de un viscoelástico. En lo que respecta a  $Re[G(\omega)]$ , en la Figura 3a. se observa que su valor aumenta hasta alcanzar un máximo para una concentración cercana al 30%, excepto para los puntos correspondientes a 500 Hz. Para esta última frecuencia  $Re[G(\omega)]$  aumenta súbitamente para concentraciones mayores al 25%, lo que podría interpretarse como un aumento en la rigidez del sistema y así una transición a un sólido. sin embargo,

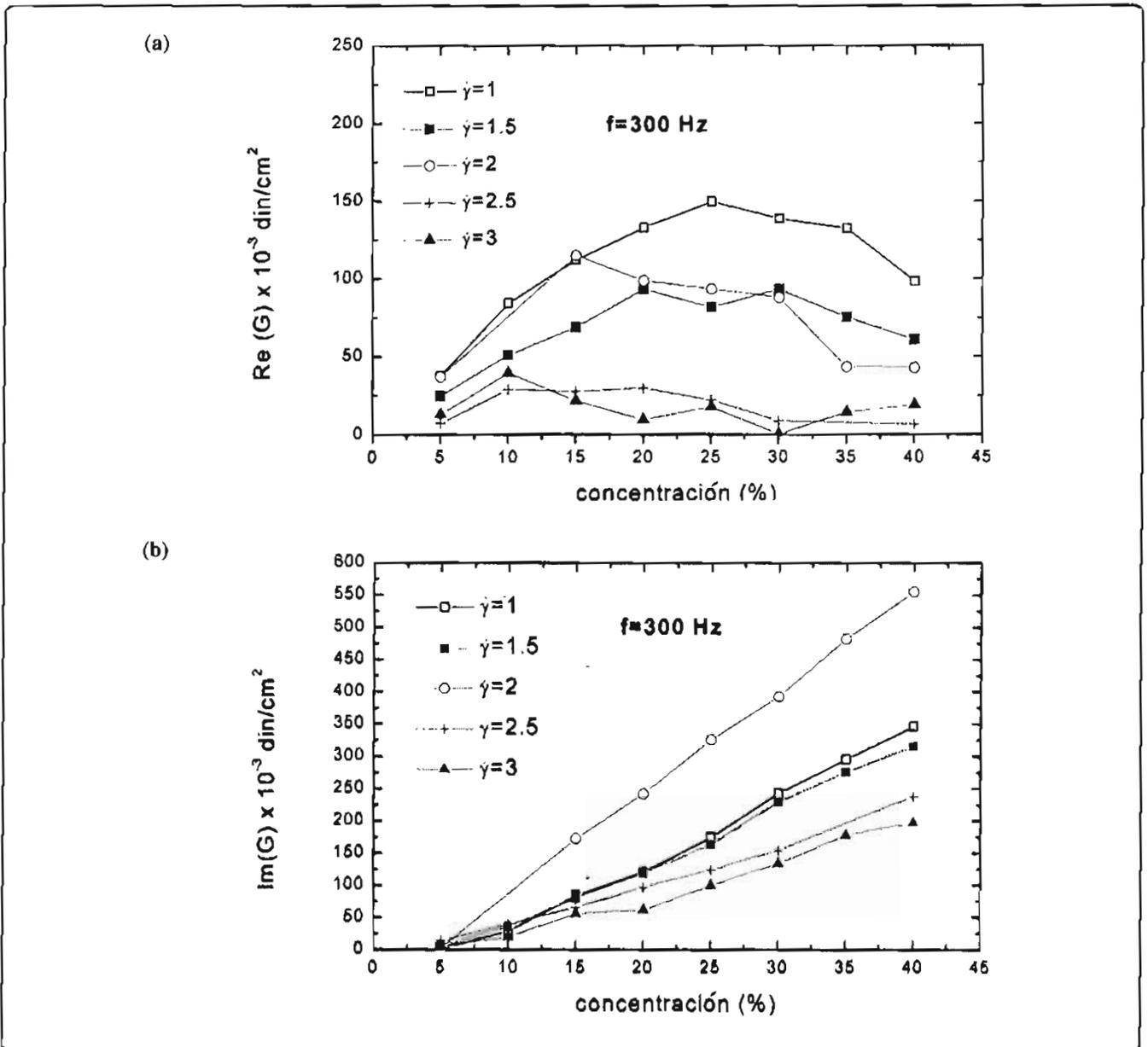


Figura 4. (a) Se muestra  $Re[G(\omega)]$  como función de  $\phi$  para diferentes valores de  $\dot{\gamma}$  para una frecuencia de 300 Hz. (b) Se muestra  $Im[G(\omega)]$  con los mismos parámetros que en la Figura 4a. Nótese que la pérdida de energía es máxima cuando  $\dot{\gamma}=2 \text{ s}^{-1}$ , a partir de la cual se presenta un adelgazamiento en la viscosidad de la suspensión.

al comparar este comportamiento con el correspondiente a  $Im[G(\omega)]$  obtenemos que  $Re[G(\omega)] \sim Im[G(\omega)]$ , lo que es indicativo de un comportamiento viscoelástico. De hecho, los resultados mostrados en las Figuras 3a y 3b revelan que para este valor particular de la amplitud de corte y para el rango de frecuencias entre 300 y 2000 Hz, el comportamiento del sistema corresponde al de un viscoelástico ya que  $Re[G(\omega)] \sim Im[G(\omega)]$ .

Por otra parte, para estudiar la respuesta del sistema coloidal en función de las variaciones en la amplitud de corte  $\dot{\gamma}$ , en

las Figuras 4a y 4b mostramos, respectivamente, el comportamiento de  $Re[G(\omega)]$  y  $Im[G(\omega)]$  como función de  $\phi$  para una frecuencia fija de 300 Hz. Se ha seleccionado esta frecuencia debido a que en la Figura 3 se observó que para ésta el sistema pasa de un comportamiento de fluido newtoniano a uno viscoelástico. En la Figura 4a podemos ver que  $Re[G(\omega)]$  alcanza su valor máximo a una fracción de llenado de 25% para una amplitud de corte  $\dot{\gamma}=1$ , lo que indica una mayor rigidez, no obstante, al aumentar  $\dot{\gamma}$ ,  $Re[G(\omega)]$  aumenta ligeramente y luego disminuye para todas las fracciones de llenado. Este comportamiento sugiere un

ordenamiento de las partículas coloidales en donde se alcanza una rigidez máxima para los valores de  $\dot{\gamma}$  y  $\phi$  arriba indicados. Nótese que la rigidez del sistema disminuye en forma importante en la medida en que  $\dot{\gamma}$  aumenta. Todo esto es consistente con el comportamiento de  $\text{Im}[G(\omega)]$  que describiremos a continuación. En la Figura 4b se muestra que  $\text{Im}[G(\omega)]$  aumenta linealmente como función de  $\phi$ , para todos los valores de la amplitud de corte  $\dot{\gamma}$ . Sin embargo, notemos que al aumentar  $\dot{\gamma}$  la pendiente de las rectas disminuye, excepto para  $\dot{\gamma}=2$  que de hecho aumenta muy por encima de las otras rectas. Para una concentración

fija observamos que el valor de  $\text{Im}[G(\omega)]$  aumenta a un valor máximo en  $\dot{\gamma}=2$  y luego disminuye. Es decir, el sistema es menos rígido antes y después de la amplitud de corte de  $\dot{\gamma}=2$ , lo que es consistente con el comportamiento de  $\text{Re}[G(\omega)]$ , discutido en el párrafo anterior. Este comportamiento se conoce como "adelgazamiento por corte". Es decir, la aplicación de un esfuerzo de corte disminuye la viscosidad del sistema y éste fluye con mayor facilidad. De hecho, éste es el principio bajo el que funcionan los bolígrafos y la tinta es un buen ejemplo de un sistema coloidal viscoelástico sujeto a esfuerzos de corte.

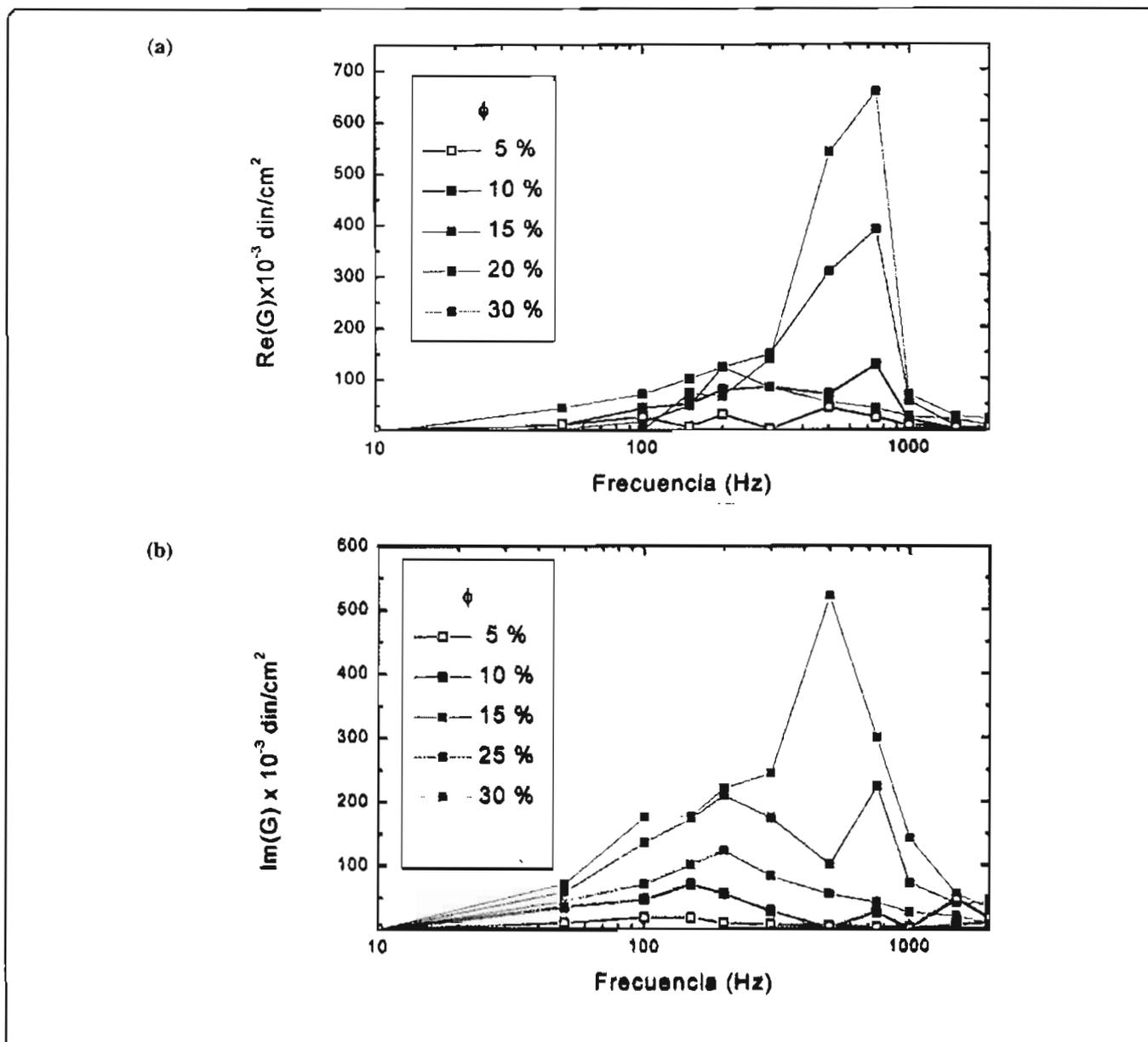


Figura 5. (a)  $\text{Re}[G(\omega)]$  como función de la frecuencia para concentraciones entre 5 y 30% y  $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$ . El máximo que presentan las curvas es característico de un comportamiento viscoelástico para frecuencias mayores que 100 Hz. (b)  $\text{Im}[G(\omega)]$  para los mismos parámetros que en la Figura 5a. El comportamiento de esta cantidad como función de la frecuencia es consistente con el que se observa en  $\text{Re}[G(\omega)]$ .

En las Figuras 5a y 5b mostramos la dependencia de  $\text{Re}[G(\omega)]$  y la de  $\text{Im}[G(\omega)]$ , con la frecuencia para un valor fijo del corte  $\dot{\gamma}=1$ , respectivamente. En ambas figuras observamos que tanto  $\text{Re}[G(\omega)]$  como  $\text{Im}[G(\omega)]$ , como función de la frecuencia, muestran picos para diferentes valores de la concentración. El valor máximo para  $\text{Re}[G(\omega)]$  ocurre para  $\phi=30\%$  y una frecuencia del orden de 800 Hz, mientras que para  $\text{Im}[G(\omega)]$  éste ocurre a la misma concentración pero a una frecuencia ligeramente menor, 500 Hz. Esto nos indica que en el rango de frecuencias entre 500 y 800 Hz el sistema es más rígido, no obstante, al aumentar la frecuencia más allá de los 800 Hz, la energía que se almacena en el sistema aumenta y las partículas de la suspensión se desordenan, regresando así a un estado de menor viscosidad, es decir, a un estado de "mayor fluidez".

### III. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan resultados preliminares de simulaciones de la dinámica molecular fuera de equilibrio para sistemas coloidales sujetos a esfuerzos externos de corte. El espacio de parámetros como frecuencia, amplitud de corte y concentración de las partículas, determinan la reología del sistema. Encontramos que para frecuencias menores de 100 Hz el comportamiento de la suspensión coloidal corresponde al de un fluido newtoniano. Para frecuencias más grandes y diferentes valores de la amplitud de corte encontramos que la suspensión presenta un comportamiento viscoelástico. Por otra parte, nuestros resultados también sugieren que cambios en la frecuencia pueden conducir al fenómeno conocido como adelgazamiento por corte. Todos los resultados que aquí presentamos se obtuvieron para un sistema a una temperatura de 300°K compuesto por 512 partículas. Es importante notar que la reología de la suspensión depende de las interacciones entre partículas sólidas así como de la temperatura a la que se encuentra el sistema. Los resultados del presente artículo corresponden a una temperatura de 300°K. También hemos realizado simulaciones donde usamos un potencial entre partículas de más largo alcance, esto es, usamos un potencial de Lennard-Jones con un alcance de tres veces el diámetro de las partículas. Para este último potencial encontramos que hay un cambio cualitativo en las propiedades reológicas de la suspensión. Los resultados de estos estudios se presentarán en un artículo más extenso.

### RECONOCIMIENTOS

Este trabajo es financiado por el CONACyT a través de los proyectos 25298-E, y 400363-5-J27710-T, por la UNAM a través del proyecto de la DGAPA No. IN100197, y por la Fundación "Ricardo J. Zevada".

### REFERENCIAS

1. Pieranski, P. Colloidal crystals. *Contemporary Physics* **24**, 25 (1983).
2. Harley, H.J.M., Rainwater, J., Clark, N.A. & Ackerson, B.J. Liquid structure under shear: Comparison between computer simulations and colloidal suspensions. *Journal of Chemical Physics* **79**, 4448 (1983); Laun, H.M. et al. Rheological and small angle neutron scattering investigation of shear-induced particle structures of concentrated polymer dispersions submitted to plane Poiseuille and Couette flow. *Journal of Rheology* **36**, 743 (1992).
3. Saunders, F.L. Rheological properties of monodisperse latex systems: concentration dependence of relative viscosity. *Colloids and Interface Science* **16**, 13 (1961); Papir, Y.S. & Krieger, I.M. Rheological studies on dispersions of uniform colloidal spheres. II. Dispersions in nonaqueous media. *Journal of Colloids and Interface Science* **34**, 126 (1970); Segre, P.N. et al. *Physical Review Letters* **75**, 958 (1995).
4. Ackerson, B.J. & Pusey, P.N. Shear induced order in suspensions of hard spheres. *Physical Review Letters* **61**, 1033 (1998); Haw, M.D., Poon, W.C.K. & Pusey, P.N. Colloidal glasses under shear strain. *Physical Review E* **58**, 4673 (1998).
5. Van der Weff, J.C., de Kruij, C.G., Blom, C. & Mellema, J. Linear viscoelastic behavior of dense hard-sphere dispersions. *Physical Review A* **39**, 795 (1989); Shikata, T. & Pearson, D.S. Viscoelastic behavior of concentrated spherical suspensions. *Journal of Rheology* **38**, 601 (1994); Van der Vorst et al. Shear viscosity of an ordering latex suspensions. *Physical Review E* **56**, 3119 (1997); *ibid.* Viscoelastic behavior of an ordering latex suspension in a steady shear flow. *Physical Review E* **57**, 3115 (1998).
6. Hackisu, S., Kobayashi, Y. & Kose, A. Faces separation in monodisperse latex. *Journal of Colloids and Interface Science* **42**, 342 (1973); Russel, W.B., Seville, D.A. & Schowalter, W.R. *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, London, 1989).
7. Dijkstra, M., Hansen, J.P. & Maden, P.A. Gelation of a clay colloid suspension. *Physical Review Letters* **75**, 2236 (1995).
8. Vischer, P.B. & Heyes, D.M. Growth of hexagonal string phases in sheared colloid simulation. *Journal of Chemical Physics* **101**, 6096 (1994); Phung, T., Brady, J.F. & Bossis, G. Stokesian dynamics simulation of Brownian suspensions. *Journal of Fluid Mechanics* **313**, 181 (1996).
9. Krieger, I.M. & Eguiluz, M. The second electroviscous effect in polymer lattices. *Trans. Soc. Rheology* **20**, 29 (1976); Russel, W.B., Saville, D.A. & Schowalter, W.R. *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, London, 1989).
10. Evans, D.J. & Morris, G.P. *Statistical Mechanics of non-equilibrium liquids* (Academic Press, New York, 1990), Cap. 5.
11. Referencia anterior Cap. 6 sec. 3
12. White, J.M. & Muller, S.J. Viscous heating and the stability of Newtonian and viscoelastic Taylor Couette flow. *Physical Review Letters* **84**, 5130 (2000).