

Simulación de Monte Carlo de Sistemas Complejos en Red

Yolanda Piñeiro Redondo

2007

D. **José Rivas Rey** Catedrático del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela y D. **Manuel Arturo López Quintela** Catedrático del Departamento de Química-Física de la Universidad de Santiago de Compostela,

INFORMAN:

Que el Trabajo descrito en la presente memoria, titulado “**SIMULACIÓN DE MONTE CARLO DE SISTEMAS COMPLEJOS EN RED**”, fue realizado bajo nuestra dirección por Dña. **Yolanda Piñeiro Redondo** y, una vez concluido, autorizamos su presentación para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Santiago de Compostela.

Para que así conste, expedimos y firmamos el presente informe en Santiago de Compostela, a 16 de Abril de 2007.

Fdo.: **José Rivas Rey**

Fdo.: **Manuel Arturo López Quintela**

Índice general

Agradecimientos	IX
Motivación y objetivos.	XI
I Introducción.	1
1. Sistemas complejos.	3
1.1. Gel físico.	3
1.2. Gelatina.	6
1.2.1. Transición ovillo-hélice en la gelatina.	8
1.2.2. Aplicaciones tecnológicas de la gelatina.	9
1.2.3. Criterios y ambigüedad en la determinación de Tg.	10
1.2.4. Gelatina, sistema complejo.	11
II Método.	13
2. Simulación de Monte Carlo	15
2.1. Método de Monte Carlo.	16
2.1.1. Muestreo de importancia mediante el algoritmo de Metropolis.	18
2.1.2. Interpretación dinámica del método de Monte Carlo.	21
2.2. Simulación de sistemas poliméricos.	22
2.2.1. Interacciones intermoleculares en polímeros.	23
2.2.2. Modelo de Flory-Huggins para una disolución.	25
2.2.3. Modelos de cadena flexible.	26
2.2.4. Modelo de red y algoritmo de MC dinámico.	28
3. MC de un modelo de gel físico.	33
3.1. Modelo de cadena flexible asociativa.	34
3.2. Generación de la configuración inicial.	36
3.3. Proceso de equilibrado o termalizado.	37
3.4. Distribución aleatoria de eslabones asociativos.	39

3.5. Ciclos térmicos de gelificación dinámica.	39
3.5.1. Movimientos de una simulación de gelificación dinámica. . .	40
3.5.2. Energía mínima.	42
3.6. Periodicidad.	43
3.7. Propiedades de equilibrio y dinámicas.	44
3.7.1. Promedios estadísticos para magnitudes de equilibrio. . .	44
3.7.2. Cálculo de las funciones de correlación para magnitudes dinámicas.	45
III Resultados.	47
4. Propiedades estructurales.	49
4.1. Vector de extremos.	49
4.1.1. Estructura de la red y parámetros de simulación.	51
4.1.2. Transición ovillo-globo <i>versus</i> ovillo-red.	54
4.2. Análisis del grafo del gel físico.	57
4.2.1. Definición y magnitudes de grafos.	57
4.2.2. Tipos de grafos y propiedades.	60
4.2.3. Formación de nodos en el gel numérico.	64
4.2.4. Segmentos internodales y módulo elástico.	69
4.2.5. Crecimiento nodal y segmental.	73
4.2.6. Distribución del grado nodal.	75
4.2.7. Histéresis.	84
4.2.8. Longitud euclídea del segmento internodal, tamaño de poro. .	88
4.2.9. Coeficiente de clustering referido al cubo.	92
4.3. Percolación.	95
4.3.1. Ley de distribución de tamaños de cluster.	98
4.3.2. Reversibilidad y distribución de tamaños.	105
4.3.3. Masa cluster medio	107
5. Propiedades de transporte.	111
5.1. Auto-difusión	111
5.1.1. Coeficiente de autodifusión D	112
5.2. Régimen difusivo y subdifusivo en la transición sol-gel.	113
5.3. Relaciones de escala de polímeros y clústeres.	114
5.4. Evolución de D con T durante la gelificación.	115
5.5. Relación entre D y la fracción de monómeros libres.	118
5.6. Gelificación y difusión anómala.	119
5.6.1. Difusión y tamaño de cadenas.	119
5.6.2. Difusión y reversibilidad (R).	121
5.6.3. Difusión y densidad de nodos asociativos.	122
5.6.4. Difusión de cadenas libres en un gel.	124
5.6.5. Ruptura S. E. aparición de dinámica heterogénea.	127

6. Propiedades ópticas.	129
6.1. Dispersión de luz y factor de estructura.	129
6.1.1. Geometría y magnitudes experimentales en la dispersión de luz.	130
6.1.2. Factor de estructura colectivo.	132
6.1.3. Factor de estructura dinámico.	133
6.2. Factor de estructura estático.	133
6.2.1. Exceso de dispersión a bajo ángulo.	133
6.2.2. Patrón de dispersión estático sol y gel.	137
6.3. Factor de estructura dinámico.	138
6.3.1. Revisión de medidas experimentales de dispersión en gelati- na.	142
6.3.2. Datos numéricos del factor de estructura dinámico.	145
6.3.3. Comportamiento de $S(q, \tau)$ con Φ_c	156
6.3.4. Influencia de R en la dinámica de la transición.	158
6.3.5. $S(q, \tau)$ para gelatina con inhomogeneidades.	160
6.4. Diagrama de fases.	165
7. Propiedades dieléctricas.	167
7.1. Respuesta dieléctrica.	168
7.1.1. Respuesta dieléctrica dinámica.	168
7.2. Modos dieléctricos en polímeros.	170
7.2.1. Teoría del modo normal cadenas lineales tipo-A.	171
7.3. Dispersión dieléctrica numérica.	175
7.3.1. Intensidad dieléctrica reducida.	176
7.3.2. Pico de pérdidas.	180
7.3.3. Diagrama en el plano complejo.	185
7.3.4. Supresión modo normal con la gelificación a temperaturas bajas.	196
8. Conclusiones.	199
8.1. Nuevas líneas de trabajo.	202
A. Anexo I. Parámetros simulación y resultados.	205
A.1. Influencia de τ_{MC} y L en la generación de nodos.	205
A.2. Vector de extremos y L	206
B. Anexo II. Equipos utilizados.	209

A mi familia

Agradecimientos

A José Rivas y Arturo López Quintela, directores de este trabajo, por su apoyo científico inagotable, la jovialidad de su ánimo y estar siempre accesibles a resolver todo tipo de situaciones que han surgido en un trabajo largo como el de esta tesis.

Tengo que agradecer también al Grupo de Simulación de Polímeros del Departamento de Química Física de la Universidad Complutense de Madrid y en particular al Prof. Juan José Freire, la cordialidad y generosidad absoluta con la compartieron su tiempo y conocimientos.

Al personal del Centro de Supercomputación de Galicia agradezco la simpatía con la que lidiaron mi particular discurso computacional, que consiguieron discernir y facilitar el uso inmediato de los recursos de la institución, sin los que las largas horas de cálculo empeñadas en este trabajo habrían sido inabordables.

Quiero también agradecer especialmente a **todos** los compañeros que fueron poblando el *Feder* y me iluminaron con su amistad y simpatía durante todos estos años de *café de la máquina*, charlas y risas.

A toda mi familia, que me soportan desde siempre y a los que adeudo siempre demasiado.

A César, Gonzalo y Jacobo, por darle sentido a todo.

Motivación y objetivos.

No es una novedad la aplicación de técnicas de simulación al estudio de sistemas físicos compuestos por muchas partículas, cuya resolución es inabordable desde el punto de vista teórico.

En el ámbito de física de la materia débilmente condensada el estudio mediante simulación es ya casi rutinario. Concretamente las disoluciones de polímeros asociativos, son sistemas complejos que suscitan muchas controversias en el ámbito teórico por lo que resulta muy interesante su simulación.

Un ejemplo típico de polímero asociativo lo constituye la gelatina en disolución, capaz de formar una red reversible al bajar la temperatura. La determinación clara tanto del punto de la transición como la dependencia de sus propiedades con respecto a los parámetros del sistema, es todavía un problema abierto.

Hemos desarrollado un modelo numérico de gel polimérico físico a nivel mesoscópico que intenta emular las propiedades de la gelatina. Es un modelo de cadenas flexibles de polímero en red, donde la información química sobre los monómeros se pierde en aras de mantener la información física del sistema y se incluyen los elementos físicos más relevantes de la asociación en la gelatina:

- distribución al azar de eslabones asociativos a lo largo de las cadenas
- formación de triples hélices mediante la asociación tres eslabones asociativos de tres cadenas diferentes.

El diseño del algoritmo se basa en los trabajos de Freire et al ¹ que han desarrollado una técnica de simulación por MC para estudiar disoluciones de polímeros con topologías muy variadas (cadenas lineales, estrellas, polímeros ramificados y anillos) en condiciones termodinámicas y de concentración diversas.

Hemos implementado un algoritmo que, partiendo de una disolución de cadenas lineales, equivalente al estado sol de la gelatina, en condiciones de buen disolvente, forma una red al enlazarse determinados eslabones asociativos favorecidos por el empeoramiento progresivo de la calidad del disolvente, con las siguientes características:

¹A. L. Rodríguez, J. J. Freire, "Monte Carlo Study of Polymer Chains in Dilute and Nondilute Solution with Varying Solvent Conditions", *Macromolecules*, v. 24, pag. 3578, 1991.

1. las cadenas son monodispersas y flexibles, con eslabones asociativos distribuidos aleatoriamente sobre ellas, de tal forma que permiten generar triples hélices en las condiciones adecuadas,
2. los enlaces físicos son reversibles y las triples hélices, una vez formadas, poseen una cierta probabilidad de romperse, en concordancia con la gelatina real y su estado de no equilibrio lento en la que la tensión estructural se relaja entálpicamente,
3. la red generada con este modelo es aleatoria e irregular, posee ciclos pero no auto-lazos, y el grado nodal puede tomar valores máximos entre $[0,6]$
4. los nodos (triples hélices) no son absolutamente inmóviles ya que el algoritmo permite efectuar a los eslabones de la hélice aquellos movimientos que conserven la condición de vecindad próxima, y que se traduce en cierto grado de traslación y rotación que permiten una relajación estructural del gel sea más real, Kremer et al.²,
5. la calidad de disolvente es variable, lo que permite simular diferentes estados térmicos en el sistema, y su contribución va incluida implícitamente en el término de interacción energética de los eslabones,
6. la simulación es dinámica con saltos locales que permite calcular propiedades dinámicas del proceso de construcción de la red de gelatina en cada situación térmica,
7. el proceso térmico que seguimos es un templado lento que va bajando la temperatura del sistema progresivamente.

En el modelo hay presentes dos escalas energéticas dispares que actúan simultáneamente y en sentidos contrarios mimetizando los procesos de segregación de fases y gelificación:

1. energía de interacción atractiva entre eslabones próximos y no consecutivos en la red, que conduce a la segregación de fases al bajar la temperatura del sistema,
2. energía de interacción atractiva de intensidad superior a la precedente, que forma las triples hélices y produce la gelificación del sistema al bajar la temperatura.

Las propiedades de las distintas fases del proceso de gelificación de equilibrio se calculan haciendo un promedio configuracional para las diferentes temperaturas simuladas y las propiedades dinámicas se calculan a partir de la correlación

²K. Kremer, "Computer simulation methods for polymer physics", vol.49, Conference Proceedings "Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Physics", SIF, Bologna, 1996.

temporal de las propiedades correspondientes. El objetivo es evidenciar la influencia de los parámetros mesoscópicos de la simulación en el comportamiento y estructura del gel y analizar la información topológica de la red, inaccesible desde el ámbito experimental, durante la transición sol-gel.

Parte I
Introducción.

Capítulo 1

Sistemas complejos.

Los líquidos y sólidos convencionales están constituidos por conjuntos de átomos y moléculas, que explican las propiedades que se observan en ellos. Sin embargo, hay una categoría de fluidos, en los que sus constituyentes se organizan en unas estructuras intermedias que caracterizan más certeramente al fluido masivo. Reciben la denominación de materia blanda o fluidos complejos, [69], y engloban a sistemas tales como disoluciones coloidales, emulsiones, suspensiones, espumas y geles. Todos comparten una característica común que los define: la presencia de una longitud de escala mesoscópica, a medias entre las escalas molecular y macroscópica, que determina las propiedades del sistema.

Un rasgo frecuente en los fluidos complejos es que se encuentran en estado no-ergódico, por ejemplo los geles y vidrios coloidales. Aunque el origen de la no-ergodicidad puede ser diferente en cada caso, por ejemplo la no-ergodicidad en un gel coloidal elástico proviene de la existencia de una red enlaces físicos y en un vidrio coloidal proviene de los efectos del enjaulamiento (*caging*). Esta diferencia, se aprecia también en la estructura, un gel es inhomogéneo en la longitud de escala característica de la red y posee organización jerárquica, mientras que un vidrio es esencialmente homogéneo a distancias inter-particulares, a pesar de lo cual es difícil distinguir a veces estos dos estados de manera precisa, [224].

En el presente trabajo nos centraremos en el estudio mediante simulación por Monte Carlo de un gel reversible como ejemplo concreto de fluido complejo.

1.1. Gel físico.

Se puede enfocar la definición de un gel desde las consideraciones que hace la teoría cinética acerca de la materia. En ella se considera el estado sólido como aquel en el que las moléculas que lo componen son solo capaces de efectuar movimientos vibratorios entorno a una posición fija promedio y el líquido aquel en el que sus componentes son capaces de migrar libremente (difusión)

en cualquier dirección. Cuando las moléculas del sólido son desplazadas de su posición de equilibrio mediante la aplicación de un campo externo vuelven a ella en cuanto la fuerza aplicada desaparece, mientras que en el líquido una vez que desaparece la perturbación las moléculas no vuelven a la posición inicial.

En un gel con disolvente, las moléculas de la fase líquida migran por todo el sistema, mientras que las moléculas de la red sólida sólo pueden efectuar movimientos entorno a unas posiciones medias más o menos fijas, y la combinación de ambas dinámicas dotan al sistema de viscosidad y elasticidad.

Las macromoléculas con grupos atractivos pertenecen a una clase de polímeros asociativos muy interesante, tanto por las estructuras que forman, como por sus aplicaciones industriales (adhesivos, recubrimientos, engrosantes, etc.), [191], en esta clase se incluyen los polímeros cargados, copolímeros de bloque en disolventes muy selectivos y polímeros con enlaces de hidrógeno.

La asociación de los grupos atractivos se puede producir mediante enlace químico covalente, que produce geles irreversibles, o mediante enlace físico, que produce geles reversibles. Se espera que los procesos de gelificación reversible presenten rasgos semejantes a la vitrificación debido al equilibrio que se establece de asociación-ruptura de los enlaces, [70]. Dentro de la gelificación reversible se pueden precisar dos subcategorías en base a la intensidad del enlace [191]:

1. enlaces débiles se suelen considerar los enlaces de hidrógeno, multipletes en ionómeros, o micelas de copolímeros de bloque en disolventes selectivos; estos enlaces son de $10 - 20k_B T$ que se pueden romper y formar rápidamente durante una medida experimental y reológicamente el gel se parece a un líquido viscoelástico,
2. enlaces fuertes se consideran las hélices dobles o triples; son asociaciones que durante el tiempo de las medidas experimentales para condiciones fijas, permanecen invariantes pero pueden revertir mediante cambios en las condiciones del sistema; reológicamente poseen un módulo de elasticidad finito y son semisólidos.

Las estructuras gelificadas que se forman dependen de la concentración de polímero, el número de grupos asociativos por cadena y la intensidad de los enlaces físicos. Según Rubinstein et al., [191], si la disolución de polímero es diluida los polímeros se pueden auto-asociar formando enlaces dentro de la misma cadena para posteriormente producir un agregado de varias moléculas, estructura conocida como micela. Si la disolución es concentrada, las cadenas se asocian formando una red 3D elástica que aumenta la viscosidad de la disolución.

La presencia de los enlaces físicos reversibles incrementa la atracción efectiva entre los polímeros reduciendo su afinidad con el disolvente, lo que produce un equilibrio muy delicado entre la asociación y la segregación de fases, de tal forma que aumentar la intensidad de atracción o el número de grupos asociativos puede, eventualmente, fomentar la segregación de fases.

Un gran número de biopolímeros pueden formar geles termo-reversibles, entre los cuales se pueden citar el almidón, la pectina, el agar o la gelatina. Alguno se forma al bajar la temperatura y se vuelve a fundir cuando se calienta, por ejemplo la gelatina, otros, como el pluronic, siguen el camino térmico inverso.

En general, el mecanismo de agregación varía de unos polímeros a otros,

pero comparten un denominador común: las energías de agregación de la red son del orden de $k_B T$ y se pueden revertir mediante cambios en las condiciones térmicas.

Los estudios más clásicos de gelificación se remontan a los trabajos analíticos de Flory en 1941, [61], y Stockmayer en 1943, [218], que partiendo de un mismo mecanismo de formación irreversible de clusteres con estructura de árbol, llegan a conclusiones diferentes.

Flory concluye que:

- en la fase sol(pregel) las partículas se van agregando en estructuras arborescentes
- el umbral de gelificación no es una transición termodinámica,
- en la fase post-gel, se permiten ciclos en la macromolécula del gel y los clusteres finitos que van quedando poseen estructura arborescente pero su distribución de tamaño molecular se va haciendo más estrecha, (solo sobreviven los clusteres más pequeños).

Stockmayer a su vez concluye que:

- en la fase sol(pregel) las partículas se van agregando en estructuras arborescentes
- en el umbral de gelificación es una transición termodinámica de tercer orden, presenta una discontinuidad en la derivada de la derivada de la compresibilidad osmótica isoterma.
- en la fase post-gel, no se permiten ciclos en la macromolécula del gel y los clusteres arborescentes finitos que no se agregan a la macro-estructura tienen la misma distribución de tamaño molecular que en el umbral de gelificación.

Posteriormente, T. Tanaka, [229], propuso en 1973, la teoría de difusión colectiva en geles, que atribuye el espectro de la luz dispersada a las propiedades elásticas de la red y sus interacciones viscosas con el disolvente.

Más recientemente el modelo de percolación, Stauffer et al., [216] describe la evolución estructural de un gel químico a partir del crecimiento de enlaces aleatorios en una red regular. Esta teoría predice que diversas magnitudes físicas, la viscosidad, la masa promedio, la longitud de correlación, etc., divergen siguiendo una ley de potencia en función de la distancia relativa al punto de percolación:

$$\xi = \frac{p - p_c}{p_c} \quad (1.1)$$

p es la fracción de enlaces y ξ determina si el sistema se encuentra por debajo del punto de gel, o inversamente por encima.

Aunque para geles químicos el modelo de percolación hace una predicción de las leyes de escala bastante aceptable, para geles físicos se obtienen exponentes muy variados que cuestiona la validez de este modelo tan simple, [41].

Posteriormente, Rubinstein, [191] y F. Tanaka, [226] han desarrollado sendos estudios teóricos sobre gelificación reversible usando la hipótesis de campo medio en una formulación termodinámica en red del proceso mezcla y gelificación, tomando como punto de partida las teorías de Flory y Stockmayer respectivamente.

A pesar de todas las teorías vigentes, aún subyacen controversias para las gelificación reversible, [82]:

- la gelificación es discontinua en los geles irreversibles y está acompañada de una separación de la fase sol y gel
- la gelificación reversible es continua, aunque Tanaka [226] predice que esta es una transición de fase; Rubinstein, [191] sostiene que solo es una transición geométrica.

Mediante simulación también se ha intentado abordar estudio de la gelificación, para investigar además del tipo de transición, las particularidades estructurales que no son accesibles experimentalmente. a partir algunos modelos de polímeros asociativos:

- modelos con varios eslabones asociativos distribuidos a lo largo de la cadena de polímero: trabajos iniciales de Groot y Agterof [80] mediante simulación de MC fuera de red, no encuentran las características de una transición de fase; las propiedades dinámicas del sistema se parecen a los sistemas vítreos y el coeficiente de difusión sigue la relación de V.F.T.;
- modelos con eslabones asociativos situados en los extremos de las cadenas; a concentraciones bajas forman micelas y aumentando la concentración llegan a formar un gel micelar, y las propiedades de difusión siguen una ley de tipo Arrhenius, tal y como predicen Tanaka y Edwards, [225].

Lo que parece una característica común a todas las transiciones sol-gel es que muchas propiedades físicas siguen una ley de potencias, sea positiva o negativa, que cada modelo teórico intenta explicar en base a sus supuestos.

Sin embargo, según Goldbart et al., [79] una transición de un fluido a un sólido amorfo no es una transición de primer orden, sino que es una transición continua y consecuentemente, las leyes de potencia que emergen cerca del punto de gel son la consecuencia habitual que acompañan a una transición continua por lo que sería innecesario establecer ninguna hipótesis especial para explicar este comportamiento.

La gelatina es un ejemplo de gel físico constituido por un polímero con eslabones asociativos distribuidos a lo largo de la cadena que al gelificar vienen acompañada por la aparición de numerosas leyes de potencia.

1.2. Gelatina.

La gelatina es un biopolímero obtenido a partir de la degradación del colágeno, una proteína estructural que constituye el 30 % de las proteínas presentes en los animales, [172], formada por una mezcla heterogénea de polipéptidos multi-ramificados y mono-ramificados. El colágeno tiene una estructura básica fibrilar constituida por tres cadenas polipéptidas, cada una de las cuales está en conformación de hélices levógiras y conjuntamente a su vez se enrollan para formar una triple-hélice dextrógira. La presencia de la glicina, residuo aminoácido de la cadena polipéptida principal, permite formar la triple hélice, mientras que los residuos de prolina e hidroxiprolina, estabilizan y confieren rigidez a la triple hélice, [41]

La triple hélice se estabiliza mediante enlaces de hidrógeno entre el oxígeno del carbonilo, $-C=O$, y el hidrógeno del grupo amida $N-H$, de las cadenas principales de cada una de las hélice levógiros o bien mediante moléculas de agua entre dos carbonilos y un carbonilo y una amida.

Las disoluciones de gelatina presentan una transición ovillo-hélice al bajar la temperatura seguida de una agregación de las hélices mimetizando las zonas de triple hélices. Al igual que el colágeno, los residuos aminoácidos que contiene la gelatina son en su mayor parte residuos de glicina, de hecho uno de cada tres, prolina e hidroxiprolina, combinados entre si. Una estructura primaria típica de la gelatina podría ser: $-Ala-Gli-Pro-Arg-Gly-Glu-Hyp-Gly-Pro-$.

Los aminoácidos son una combinación de los grupos amida $N-H$, carbon alfa $-C-H$ o carbonilo $-C=O$, y residuos laterales R que son las que los distinguen. La secuencia de aminoácidos presente en el esqueleto polipéptido, cadena principal, constituyen la estructura primaria y la estructura secundaria son las hélices- α que se forman a través de las interacciones por enlace de hidrógeno regulares entre los grupos $N-H$ (amida) y $C=O$ (carbonilos) de las partes invariantes de los aminoácidos de la cadena péptida principal.

Los aminoácidos de una cadena de proteína están covalentemente unidos por enlaces de amida, denominado enlace péptido, e involucran tres átomos, el oxígeno del carbonilo, el carbono del carbonilo y el nitrógeno de la amida.

Estos tres átomos son coplanares y poseen un enlace de carácter parcialmente doble, ver la figura 1.1 que hace que la rotación de los enlaces esté restringida. Los otros enlaces que participan en la cadena polipéptida son $N-C_\alpha$ y $C_\alpha-C$ son enlaces sencillos y la rotación alrededor de ellos es libre mientras no haya problemas estéricos entre los grupos laterales de la cadena. Por ello a gran escala la cadena de gelatina es flexible.

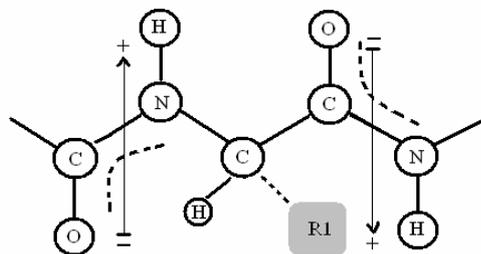


Figura 1.1: Estructura del enlace péptido

La polaridad del enlace péptido covalente surge de la polaridad de los grupos $N-H$ y $C=O$ que recorre toda la triple hélice y forma un macrodipolo paralelo

al eje de la triple hélice.

La hélice es una estructura muy rígida con respecto al emplazamiento de la glicina en la secuencia de la cadena lo que permite que se formen triples hélices [172]. Cada una de las ramas de la triple hélice necesita 25 residuos para completar una vuelta completa y típicamente la gelatina presenta una o dos vueltas por unión [165].

Pero una porción grande de la cadena no se puede acoplar para reformar la hélice alfa porque un 54 % de los residuos aminoácidos que la constituyen o bien son incapaces (prolina e hidroxiprolina) o presentan inclinación inadecuada (glicina), y en consecuencia gran parte de la molécula se queda de manera permanente en conformación de ovillo.

Las propiedades físicas y químicas de la gelatina vienen determinadas por la secuencia aminoácido de las moléculas.

Hay dos tipos de gelatina cuya diferencia está en la preparación y materia prima:

1. si se hace una tratamiento ácido previo a piel de cerdo se obtiene gelatina tipo A
2. si se usa un tratamiento alcalino previo a huesos y médulas, se obtiene gelatina tipo B

Además se pueden clasificar según sus características físicas del gel mediante el índice de Bloom. La definición operativa del índice de Bloom es el peso en gramos requerido para empujar un pistón de diámetro $12,5 \text{ mm}$ a una profundidad de 4 mm en una gelatina madurada a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 o 18 horas, [10]. Típicamente el índice de Bloom toma valores entre 150 y 300.

El índice de Bloom da una medida de la capacidad para gelificar que tiene el gel, a demás a mayor índice de bloom mayor habilidad para gelificar, más alto el punto de fusión y mayor velocidad de gelificación.

Existe una concentración mínima del $0,005 \text{ g/ml}$ por debajo de la cual la disolución de gelatina no puede gelificar, [84].

La gelatina sin aditivos gelifica al bajar la temperatura, pero con aditivos químicos se puede alterar su gelificación haciendo que sea permanente, añadiendo enlaces covalentes en las triples hélices, o que estén mediadas por algún compuesto que merme la interacción de la triple hélices haciéndola más reversible. Estos aditivos permiten alterar el mecanismo y la fuerza de la gelificación para usos variados.

1.2.1. Transición ovillo-hélice en la gelatina.

La conformación del colágeno nativo es una triple hélice formada por tres cadenas diferentes unidas mediante enlaces de hidrógeno. Parte de esta conformación triplemente helicoidal es recuperada por las moléculas de gelatina en disolución al bajar la temperatura por debajo del umbral de fusión.

La temperatura de gelificación de la gelatina tipo A se sitúa entorno a los $25 - 35 \text{ }^\circ\text{C}$. Al bajar la temperatura las moléculas se reajustan intentando encontrar la conformación más favorable energéticamente, que corresponde a la triple hélice del colágeno. La recuperación total de la triple hélice es inviable

por el enmarañamiento de las cadenas de gelatina en disolución por lo que el proceso de recuperación de la estructura del colágeno resulta ser solo parcial. En su lugar, lo que se forma son segmentos triplemente helicoidales separados por segmentos de cadenas polipéptidas (gelatina) en conformación de ovillo.

El proceso de reversión ovillo-hélice depende de la concentración de la disolución:

- a concentraciones muy bajas es de tipo intramolecular,
- a concentraciones semi-diluidas y altas es de tipo intermolecular.

La cinética de reversión de la triple hélice, se suele describir como un proceso en dos fases; nucleación y enrollamiento (wrapping), y hay diferentes teorías a cerca de cuan rápidamente suceden estas secuencias y como son afectadas por la temperatura y la concentración del sistema.

Flory y Weaver, [60], proponen un mecanismo de primer orden a bajas concentraciones, que incluye una fase intermedia en la que se forma una hélice uni-molecular en el proceso de reversión de la triple hélice.

A concentraciones semi-diluidas este mecanismo no tiene validez experimental y se proponen procesos de nucleación de estructuras helicoidales compuesta por uno (primer orden), dos (segundo orden), o tres segmentos (tercer orden). Según Harrington y Rao, [86] la posibilidad más favorable energéticamente de una nucleación de tercer orden es a través del crecimiento de una triple hélice con tres cadenas diferentes.

Este mecanismo de tercer orden propuesto por Harrington es el que hemos implementado en el algoritmo de formación de la red en el presente trabajo.

1.2.2. Aplicaciones tecnológicas de la gelatina.

Tecnológicamente la gelatina es interesante por dos razones:

- es muy abundante y barata,
- y como elemento estructural tiene la capacidad natural para absorber agua u otros disolventes sin diluirse y es estable ante un rango de cambios de temperatura, (las cápsulas que contienen medicamentos han de ser estables a temperatura ambiente y disolverse al llegar al estómago), pH, campos de fuerza externos (por ejemplo el campo eléctrico en geles polielectrolíticos podrían tener aplicaciones como músculos artificiales),

todo ello la hace interesante para resolver problemas prácticos muy variados:

- formación de una estructura reticular que se usa como base estructural y de textura,
- limita el flujo de determinadas emulsiones,
- previenen la coalescencia y la segregaciones fases de dispersiones de aceites y grasas en emulsiones
- previenen la segregación de fases en emulsiones esterilizadas que se mantienen congeladas,
- prevención de la recristalización,
- prevención de sinéresis severas,
- formación de películas y recubrimientos

- prevención de pérdidas de textura por ciclos térmicos de enfriamiento y calentamiento sucesivos.

Se usa como barniz de películas fotográficas, holografías, componente de papel de alta calidad para impresoras, ingrediente de productos cosméticos (cremas corporales, champús) vehiculización de fármacos (mediante cremas, cápsulas) y preparados alimenticios (yogures, puddings, engrosantes de sopas, salsas, gominitas, etc.)

Como material biomédico estructural tiene dos ventajas esenciales frente a otros compuestos, carece de toxicidad y antígenos, y se reabsorbe completamente, [232]. Por ello se empieza a pensar en la gelatina como:

- componente de piel artificial, [244]
- y componente estructural de músculos artificiales.

La única causa de prevención sería para aplicaciones biomédicas es la posible transmisión del síndrome BSE (encefalopatía espongiiforme bovina) en partidas de gelatina de origen dudoso.

Sus propiedades fisicoquímicas se pueden moldear con sencillez mediante el uso de aditivos químicos y sus propiedades mecánicas (viscosidad y elasticidad) se pueden ajustar y mejorar mediante la incorporación de compuestos inorgánicos u otros polímeros, ya sean naturales o sintéticos, a la gelatina.

1.2.3. Criterios y ambigüedad en la determinación de T_g .

Una transición de líquido a sólido afecta a la movilidad molecular y esto conlleva cambios importantes en las propiedades reológicas del medio. Mientras prevalece el régimen líquido, las curvas de relajación decaen con relativa rapidez, pero a medida que los agregados crecen y el sistema va cogiendo más consistencia sólida, las curvas de relajación van decayendo en forma cada vez más estirada hasta que se tornan rectas (decaimiento en ley de potencias). Este es el llamado punto crítico, ni líquido ni sólido, y los modos de relajación ya no son independiente sino que están acoplados.

Según Flory, [61], el punto de gel se alcanza cuando el agregado macromolecular más grande diverge y sus propiedades físicas sufren cambios profundos. Las posibilidades de observación experimental del punto de gel son varias:

- observación de los agregados cuyo tamaño diverge mediante dispersión estática de luz ,
- observación de los diferentes tiempos característicos mediante dispersión dinámica de luz, (DLS)
- espectroscopia por resonancia nuclear magnética
- calorimetría por barrido diferencial
- espectroscopia infrarroja y Raman
- por técnicas de AFM, microscopía por fuerzas atómicas, [232], se obtienen datos de la micro-elasticidad,

- medidas reológicas clásicas , se obtienen datos de macroelasticidad

Una de las técnicas que se usan para determinar el punto de gel es mediante DLS, ya que en el umbral de gelificación el factor de estructura decae potencialmente, [21].

Las propiedades reológicas también son indicadores muy sensibles por lo que Winter-Chambon, [37] han desarrollado un criterio experimental que estima el punto del gel a partir de medidas reológicas. De acuerdo a este criterio, el punto de gel se identifica con el instante en el que los módulos elástico y viscoso escalan con la frecuencia de la misma manera: $G', G'' \propto \omega^n$, donde n es denominado el exponente de relajación y se relaciona con parámetros micro-estructurales. La tangente de pérdidas $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$ es independiente de la frecuencia en el punto de gel; esto es así para el tiempo de gelificación química aunque su aplicación a geles físicos es fruto de ambigüedad, [37].

Determinar la temperatura de gelificación crítica, T_g , la más alta de las temperaturas a las que el gel se puede formar conlleva un problema experimental, a medida que se aumenta la temperatura de observación el tiempo que se necesita para formar el gel aumenta exponencialmente, [162] . Debido a esto cuando se ajusta la temperatura muy cerca de la temperatura T_g hay que esperar tiempos muy largos y la determinación del punto del gel se hace imprecisa independientemente del criterio experimental usado.

1.2.4. Gelatina, sistema complejo.

En la gelatina, como en otros geles, la separación de fases y la gelificación ocurren simultáneamente al bajar la temperatura, [142], desde los estadios iniciales. La magnitud que controla ambos procesos es el parámetro de interacción χ polímero-disolvente derivado por Flory-Huggins en su teoría de disoluciones para polímeros en red. La expansión o contracción del gel o el ovillo vendrá determinado por el valor de dicho parámetro, [31].

Cuando se cambia la temperatura, el pH o la densidad del sistema se altera el valor de χ y por tanto la termodinámica de la disolución, pues con nuevas condiciones se puede favorecer la interacción entre los monómeros o entre monómeros y disolvente. La sinéresis del gel, exudación de líquido fuera de la red, es un ejemplo de cambio en la termodinámica de la disolución, en la cual se fomenta la interacción entre los monómeros de la red en detrimento de la afinidad con el disolvente. La cantidad de disolvente expelido y el cambio de volumen dependerá, no solo de la magnitud del cambio en las condiciones físicas del sistema (temperatura y volumen), sino también del valor particular previo del parámetro de interacción polímero-disolvente.

Habitualmente se sostiene que la segregación y la gelificación están en competencia, [81] pues son dos procesos cuyos efectos son opuestos, contracción y expansión de estructuras respectivamente. Sin embargo, la gelificación y la segregación son dos elementos básicos de este modelo de agregación de cadenas lineales con dos poblaciones diferentes en número y parámetro de interacción.

La interferencia de ambos procesos es responsable de la morfología compleja de la red, [203].

Stanley et al. [77], han estudiado un modelo dinámico microscópico con dos escalas de energía dispares obteniendo una inmovilización de la separación de fases, comportamiento que también se observa en geles poliméricos con tendencia a separarse en fases y aleaciones binarias con impurezas. La gelatina es un sistema en el que actúan simultáneamente dos escalas de energía dispares que afectan a dos subconjuntos de elementos del sistema también de contenido dispar. Por una lado un número pequeño de eslabones se asocian entre sí mediante una energía de interacción intensa que lleva al sistema a la gelificación, mientras que el resto de los eslabones, se asocian mediante una energía débil que conduce al sistema hacia la segregación de fases.

En la formación de la red de gelatina coexisten un principio de organización regular, se han de unir tres cadenas diferentes para formar una triple hélice, y un principio de organización aleatorio, la distribución espacial de las hélices sobre las cadenas ocurre al azar, y durante el proceso de gelificación en el sistema ocurren dos tipos restricciones:

- una parada geométrica parcial, provocada por los nodos de la red, que impiden al resto de los eslabones muestrear determinadas configuraciones,
- y una parada dinámica, favorecida no solo por la disminución de la energía térmica sino también por la disminución de grados de libertad dinámicos que los nodos imponen segmentos internodales, que solo pueden moverse entorno a una posición media.

Intentar describir la gelificación de la gelatina, con todos los ingredientes anteriormente mencionados, mediante un modelo de percolación simple (posiciones aisladas y fijas que se van conectando de manera aleatoria), no parece muy realista.

Por tanto es de esperar que los exponentes que predice el modelo de percolación para la gelificación química no se cumplan rigurosamente en la gelificación de la gelatina.

Parte II
Método.

Capítulo 2

Simulación de Monte Carlo

La simulación numérica de sistemas es una herramienta de estudio que permite cubrir a veces el salto que se dá entre la formulación teórica de un modelo y las comprobaciones experimentales, ya que permite:

- evaluar la bondad de determinadas aproximaciones que se realizan en la formulación de sistemas con muchas partículas,
- o investigar sistemas cuya formulación analítica resulta demasiado compleja.

Las propiedades observables que se miden experimentalmente en los sistemas de muchas partículas, son el promedio estadístico de los estados de mínima energía por los que fluctúa durante el tiempo de la medida. Identificar teóricamente estos estados es difícil ya que habitualmente el hamiltoniano de interacción que describe los sistemas de muchas partículas presenta una serie de mínimos locales muy cercanos entre sí que convierte la búsqueda del mínimo global en una tarea conflictiva. Numéricamente se intenta buscar el mínimo global mediante metodos tan variados como:

- Monte Carlo,
- Dinámica molecular,
- Dinámica estocástica,
- Métodos Lagrangianos generalizados,
- Simulación de un templado, (*simulated annealing*)
- etc.

y que se pueden clasificar en dos grandes bloques, los métodos deterministas y los estocásticos.

El objetivo es encontrar los estados del sistema compatibles con el mínimo global de energía para unas condiciones dadas, a partir de los que calculan los promedios estadísticos de las propiedades físicas del sistema

Dentro del grupo de métodos deterministas se destacan las simulaciones de dinámica molecular, que describen la dinámica de las partículas microscópicas a partir de un hamiltoniano más o menos complejo o directamente mediante la iteración de las ecuaciones de Newton a partir de unas condiciones iniciales dadas. Una de las formas más usuales de proceder es mediante el algoritmo de Verlet.

La limitación principal de muchas de estas simulaciones proviene del modelo de interacciones atómicas utilizadas, y aunque últimamente se han ido incorporando campos de fuerzas de la mecánica cuántica para mejorar las predicciones, el tiempo computacional necesario resulta muy costoso.

En el segundo bloque, las simulaciones estocásticas o de Monte Carlo, lo que interesa, más que la descripción dinámica completa, es el valor promedio de algunas magnitudes de interés físico. Esto se consigue mediante la equivalencia que el teorema ergódico establece entre los promedios temporales y los promedios estadísticos en sistemas en equilibrio. En lugar de promediar magnitudes obtenidas mediante la dinámica espacio-temporal del sistema se calculan promedios obtenidos a partir del conjunto estadístico. Para obtener buenos resultados con este método es fundamental generar un conjunto estadístico de datos bien seleccionados, que se encuentren dentro de un rango estadístico de estados más probables, es el llamado muestreo de importancia. Un muestreo cuidadoso permite además obtener información dinámica del sistema.

Los modelos reticulares, que inicialmente se desarrollaron para el estudio de los gases, con el tiempo se han extendido al estudio teórico de la materia débilmente condensada (*soft condensed matter*), en concreto los sistemas poliméricos de mezclas, disoluciones, fundidos etc., son los que más se han beneficiado de las simulaciones estocásticas.

Estos modelos de red son muy eficientes desde el punto de vista del cálculo numérico pues permiten detectar la presencia de partículas espacialmente cercanas lo que facilita el cálculo de las interacciones.

Los métodos de Monte Carlo en red han ayudado mucho a entender las propiedades estáticas y dinámicas de los modelos poliméricos y reemplazan a menudo otras técnicas más realistas, como las simulaciones de dinámica molecular o MC de modelos continuos, pero computacionalmente más costosas.

2.1. Método de Monte Carlo.

Los inicios del método de Monte Carlo se remontan a 1777, cuando Buffon intentaba calcular el número π a partir de ensayos con repetición, aunque, el desarrollo del método tal y como hoy se conoce, empieza realmente con el uso de los primeros ordenadores en la construcción de las primeras bomba atómicas, [122] por los precursores del método, Ulam y Metropolis, durante la Segunda Guerra Mundial.

Se basa en el uso de una secuencia de números aleatorios capaces de generar una trayectoria estocástica en el espacio de las fases del modelo considerado, lo

que permite calcular promedios termodinámicos o inclusive propiedades dinámicas en ciertas condiciones, [18].

En los problemas de mecánica estadística las propiedades termodinámicas se calculan haciendo promedios sobre el conjunto estadístico de los estados que configuran el espacio configuracional o de fases del sistema. Cada estado colectivo constituye una configuración o un punto \vec{r}^n del espacio de las fases, Γ y el promedio termodinámico de una magnitud observable $A(\vec{r}^n)$ viene dado por:

$$\langle A \rangle = \int_{\Gamma} A(\vec{r}^n) f(\vec{r}^n) d\vec{r}^n \quad (2.1)$$

donde $f(\vec{r}^n)$ es la función densidad de probabilidad del conjunto estadístico que describe al sistema.

El conjunto canónico consiste en un sistema de n partículas contenidas en un volumen V que se mantiene a temperatura T constante y la función densidad de probabilidad viene dada por:

$$f(\vec{r}^n) = \frac{\exp(-H(\vec{r}^n)/k_B T)}{Z(H, T)} \quad (2.2)$$

con $H(\vec{r}^n)$ hamiltoniano de las interacciones del sistema y $Z(H, T)$ la función de partición, definida por:

$$Z(H, T) = \int_{\Gamma} \exp(-H(\vec{r}^n)/k_B T) d\vec{r}^n \quad (2.3)$$

El promedio estadístico en el conjunto canónico se calcula mediante:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Gamma} A(\vec{r}^n) \exp(-H(\vec{r}^n)/k_B T) d\vec{r}^n}{\int_{\Gamma} \exp(-H(\vec{r}^n)/k_B T) d\vec{r}^n} \quad (2.4)$$

La dificultad estriba en calcular $Z(H, T)$, tarea habitualmente ardua cuando no imposible.

La técnica de Monte Carlo consiste en realizar un muestreo discreto del espacio de las fases, Γ , y sustituir el promedio integral en la ecuación 2.4, por un sumatorio sobre un conjunto discreto y aleatorio de puntos $\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_M\}$ del espacio de fases:

$$\tilde{A} = \frac{\sum_{n=1}^M A(\vec{r}^n) \exp(-H(\vec{r}^n)/k_B T)}{\sum_{n=1}^M \exp(-H(\vec{r}^n)/k_B T)} \quad (2.5)$$

En el límite $M \rightarrow \infty$ ambos promedios coinciden $\langle A \rangle = \tilde{A}$. Hay dos formas generales de abordar este muestreo :

- mediante métodos estáticos, en los que se genera una secuencia estadísticamente independiente de puntos del espacio de las fases a partir de la distribución $f(\vec{r}^n)$ y solamente se obtienen propiedades de equilibrio,

- mediante métodos dinámicos, en los que se genera los puntos del espacio de las fases secuencialmente, uno a partir de otro a través de un proceso estocástico que tiene como única distribución de equilibrio la misma $f(\vec{r}^n)$ y permite obtener información dinámica.

Pero muestrear el espacio de fases de manera simplemente aleatoria presenta un inconveniente crucial:

1. El factor de Boltzmann, $\exp(-H(\vec{r}^n)/k_B T)$, varía rápidamente con $H(\vec{r}^n)$ dentro del rango de las temperatura de interés en la simulación de polímeros ($H(\vec{r}^n) \approx k_B T$) y sólo interesa la contribución de las configuraciones con mayor peso estadístico, que contribuyan de manera significativa al promedio de los observables físicos. Estas configuraciones constituyen una región importante en el espacio de fases y efectuar un muestreo de importancia exige elegir configuraciones con una cierta probabilidad $f_s(\vec{r}^n)$.

En la figura 2.1 se ilustra la diferencia entre promediar mediante un muestro simplemente aleatorio y un muestreo de importancia en la región con mayor peso estadístico.

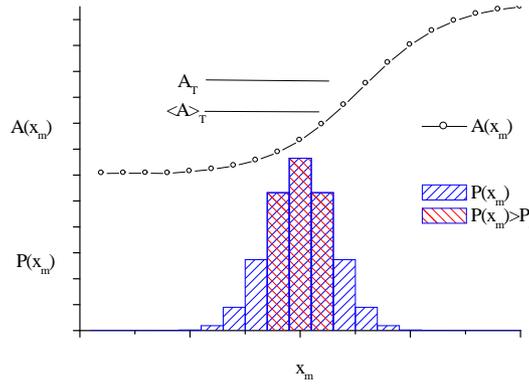


Figura 2.1: Los puntos del espacio de fases con mayor densidad de probabilidad $p(x_m)$ contribuyen con mayor peso estadístico en el promedio del observable $A(x_m)$.

2.1.1. Muestreo de importancia mediante el algoritmo de Metropolis.

Un procedimiento práctico para realizar un muestreo de importancia en los métodos de MC fue introducido por Metropolis et al. [146], y se basa en elegir solamente las configuraciones \vec{r}_s^n con mayor peso estadístico, es decir aquellos con una probabilidad $f_s(\vec{r}_s^n)$ lo que transforma la ecuación 2.1 en:

$$\tilde{A} = \frac{\sum_{n=1}^M A(\vec{r}_s^n) f_s(\vec{r}_s^n) \exp(-H(\vec{r}_s^n)/k_B T)}{\sum_{n=1}^M f_s(\vec{r}_s^n) \exp(-H(\vec{r}_s^n)/k_B T)} \quad (2.6)$$

La elección más natural es escoger la probabilidad canónica en el equilibrio:

$$f_s(\vec{r}_s^n) = f_{eq}(\vec{r}_s^n) = \exp(-H(\vec{r}_s^n)/k_B T) \quad (2.7)$$

que permite que el promedio estadístico \tilde{A}_T de los observables se convierta en media aritmética \bar{A}_T :

$$\tilde{A}_T = \frac{\sum_{n=1}^M A(\vec{r}_s^n)}{\sum_{n=1}^M 1} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M A(\vec{r}_s^m) = \bar{A}_T \quad (2.8)$$

naturalmente, cuanto más grande es M , más precisión en el resultado.

El muestreo no se realiza a partir de estados sucesivos e independientes entre sí, sino mediante la construcción de un proceso estocástico de Markov donde cada estado \vec{r}_s^{n+1} se obtenga a partir de otro \vec{r}_s^n y una probabilidad de transición $w(\vec{r}_s^n | \vec{r}_s^{n+1})$. Una elección adecuada de $w(\vec{r}_s^n | \vec{r}_s^{n+1})$ hace posible que en el límite de $M \rightarrow \infty$ la función de distribución de las configuraciones generadas por el proceso de Markov tengan la distribución de equilibrio canónica.

La evolución de un proceso de Markov que procede mediante saltos temporales Δt en un espacio de fases discreto χ , se puede caracterizar mediante la ecuación maestra de la probabilidad $P(x, t)$ de encontrar el sistema en un estado x en cualquier momento t :

$$P(x, t+1) - P(x, t) = \sum_{x'} [P(x', t) w(x|x') - P(x, t) w(x|x')] \quad (2.9)$$

donde $w(x|x')$ designa la probabilidad de transición de x a x' que en un proceso de Markov homogéneo es independiente del tiempo, solo depende de x y x' . La ecuación maestra expresa el balance del flujo de estados que se están dando de x' a x , que incrementa a $P(x, t)$ y el flujo inverso de x a x' disminuye a $P(x, t)$. Dado que una transición cualquiera de x' a x ocurrirá con una probabilidad $w(x|x')$ podemos normalizar el término:

$$\sum_{x'} w(x|x') = 1 \quad (2.10)$$

Que incluido en la ecuación maestra resulta:

$$P(x, t+1) = \sum_{x'} [P(x', t) w(x|x')] \quad (2.11)$$

Para una aplicación directa al problema de estadística física que nos ocupa, ha de ocurrir que $P(x, t)$ converja para tiempos grandes a una distribución estacionaria de equilibrio $P_{eq}(x)$ única, independientemente de la configuración

inicial de la que surge la cadena de Markov (para el conjunto canónico esta distribución de equilibrio es la de Boltzman).

Entonces dado que en el equilibrio $P(x, t) = P_{eq}(x)$, el sumando derecho de la ecuación maestra se anula si:

$$P_{eq}(x') w(x'|x) = P_{eq}(x) w(x|x') \quad (2.12)$$

Esta es la llamada condición de balance detallado, que en los algoritmos de Monte Carlo se parte la probabilidad de transición $w(x'|x)$ en dos partes:

1. primero se propone una transición de un punto del espacio de configuración x' a x otro de acuerdo a una determinada probabilidad, $P_{pro}(x' \rightarrow x)$ que se corresponde en el algoritmo a la parte de elección aleatoria de un determinado movimiento,

2. y se aceptará con probabilidad $acc(x' \rightarrow x)$ y se rechazará con probabilidad $1 - acc(x' \rightarrow x)$, comparándose como veremos con la diferencia de energías entre los estados x' y x .

Con este desglose se replantea la ecuación de balance detallado como sigue:

$$\left[\frac{w(x|x')}{w(x'|x)} = \frac{P_{eq}(x)}{P_{eq}(x')} = \exp[-(H(x) - H(x'))/k_B T] \right] \quad (2.13)$$

$$\left[\frac{w(x|x')}{w(x'|x)} = \frac{P_{pro}(x' \rightarrow x) acc(x' \rightarrow x)}{P_{pro}(x \rightarrow x') acc(x \rightarrow x')} \right] \quad (2.14)$$

Interesa desde el punto de vista práctico resolver la ecuación para $acc(x' \rightarrow x)$, para lo que se propone una solución del tipo:

$$acc(x' \rightarrow x) = F \left(\frac{P_{pro}(x' \rightarrow x) \exp[-H(x)/k_B T]}{P_{pro}(x \rightarrow x') \exp[-H(x')/k_B T]} \right) \quad (2.15)$$

Esta ecuación es de la forma $F(x)/F(1/x) = x$ y la solución propuesta por Metropolis et al. es: $F(x) = \min(1, x)$, que lleva al conocido criterio:

$$acc(x' \rightarrow x) = \min \left(1, \frac{P_{pro}(x' \rightarrow x) \exp[-(H(x) - H(x'))/k_B T]}{P_{pro}(x \rightarrow x')} \right) \quad (2.16)$$

El criterio de Metrópolis se formula como sigue:

1. si la energía disminuye el cambio es aceptado,
2. si la energía aumenta el movimiento se acepta con una probabilidad de transición $w = \exp[-(\Delta H)/k_B T]$ y se rechaza con una probabilidad $w = (1 - \exp[-(\Delta H)/k_B T])$, lo que en la práctica se resuelve mediante la comparación con un número aleatorio, si el factor de Boltzman es menor que el número aleatorio, entonces se acepta el cambio, si es mayor se rechaza y el sistema queda en el estado inicial.

Dado que el factor de Boltzman de la diferencia de energía se compara con un número aleatorio, algunas configuraciones con energía elevada, pocas, serán

aceptadas, lo que permite atravesar barreras de potencial para efectuar una búsqueda eficiente del mínimo global.

2.1.2. Interpretación dinámica del método de Monte Carlo.

El uso de la técnica de Metropolis para efectuar un muestreo de importancia en el espacio configuracional de interés, genera una secuencia de estados muy correlacionados. Lo mismo ocurre en los estados que se generan mediante Dinámica Molecular, aunque en esta, la cinética que rige en el sistema es hamiltoniana y no estocástica como en Monte Carlo.

Esta correlación es la base de la dinámica del método de Monte Carlo.

Para poder interpretar de manera dinámica los resultados hay que asociar un tiempo “ t ” a la escala de las ν configuraciones sucesivas. El tiempo se normaliza de tal manera que $n\tau^{-1}$ transiciones de una partícula se llevan a cabo dentro de la unidad de tiempo.

El punto de partida de una interpretación dinámica de los promedios obtenidos con MC es a través de la ecuación maestra que describe un modelo dinámico bien definido con una cinética estocástica. La probabilidad de que en un tiempo t se de la configuración sigue una evolución dinámica que satisface la ecuación maestra:

$$\frac{dP(x, t)}{dt} = \sum_{x \neq x'} [P(x', t) w(x|x') - P(x, t) w(x|x')] \quad (2.17)$$

En el equilibrio, $P(x', t) = P_{eq}(x)$, las sumas se cancelan y si todos los estados son accesibles en tiempo infinito, la distribución de estados es la distribución del equilibrio. Si la dinámica artificial y estocástica que se elige en el Monte Carlo es suficientemente próxima a la realidad, es de esperar que los promedios estadísticos calculados para un observable A se puedan interpretar como promedios temporales [193], de la forma :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t A(t^*) dt^* \quad (2.18)$$

así a las configuraciones M_0 y M les corresponden los tiempos $t_0 = M_0\tau/n$ y $t = M\tau/n$ respectivamente.

Aunque existen limitaciones a la aplicación del método de MC como técnica dinámica, hay un tipo de procesos para los que esta técnica se presenta única, los procesos de no equilibrio lentos que ocurren durante escalas temporales macroscópicas, [18]. Su aplicación ha sido fructífera en procesos de crecimiento de dominios, Binder et al. [193], crecimiento limitado por difusión de agregados, Herrmann [90] y crecimiento de películas, Family, [54] aunque esta técnica es solo válida para relajaciones y movimientos difusivos y no para movimientos oscilatorios que ocurren en tiempos muy cortos.

2.2. Simulación de sistemas poliméricos.

Los polímeros flexibles son macromoléculas formadas por la repetición de un gran número N de unidades moleculares denominadas monómeros. En concreto los homopolímeros lineales están constituidos por N monómeros iguales, donde N puede variar típicamente entre $[10^3, 10^5]$ y el tamaño típico de la cadena, 100 nm , excede en varios ordenes de magnitud el tamaño de un monómero, 10 \AA . Entorno a estos enlaces, los monómeros pueden girar, flexionarse y vibrar, y dependiendo de la magnitud de estos movimientos la macromolécula puede alterar su forma y por tanto cambiar de configuración. Ya sea en disolución o en fase fundida los polímeros recorren lo estados del espacio de fases siguiendo la distribución de Boltzman, siendo la configuración de ovillo la más probable en la fase fluida.

La energía térmica ambiental es la escala relevante para los cambios conformacionales de los polímeros en disolución, que constituyen un paradigma de la llamada materia débilmente condensada o fluidos complejos. Son sistemas con un número grande de grados de libertad internos cuyo estudio ha de abordarse mediante aproximaciones estadísticas, ya que teóricamente resulta imposible. La metodología para estudiarlos es identificar la escala relevante en un determinado proceso y plantear el modelo correspondiente. En los modelos granulares, se sacrifican las escalas microscópicas, que contienen la información de interés físico-químico, y se preservan solo las características comunes a todos los polímeros con la misma topología, lo que permite obtener propiedades universales.

El primer modelo teórico mesoscópico de polímeros en disolución dispuestos sobre una red se debe a Flory, [59] que, utilizando la aproximación de campo medio para describir las interacciones entre las unidades poliméricas, consiguió describir las características fundamentales de estos sistemas sentando las bases de una metodología muy fructífera: los modelos reticulares.

Esta forma de proceder es muy útil para efectuar simulaciones de polímeros, ya que permite obtener información directa de las propiedades configuracionales para contrastarlas con datos teóricos y experimentales relevantes.

La simulación de polímeros en red permite analizar los diferentes modelos teóricos y sus límites de aplicación, así como ahondar, en la correlación entre algunas propiedades físicas y las características estructurales, inaccesibles mediante otros métodos y son una herramienta de conocimiento teórico que permite seguir la relación entre las escalas mesoscópicas y macroscópicas, y estimar la influencia de las condiciones iniciales del sistema en la topología final, lo que resulta de gran interés en la ciencia y tecnología de polímeros. En concreto las redes flexibles y reversibles de polímeros, paradigma de la complejidad, son un objeto de estudio por simulación casi obligado.

El método de MC es uno de los más utilizados para mimetizar el crecimiento de conectividad desde el estadio inicial de agregación hasta el estadio final de formación de la red.

Meakin et al, [144] han desarrollado un algoritmo de transición sol-gel de agregación por difusión limitada, utilizado posteriormente entre otros por Gimel et al., [75], mediante el cual han obtenido una gran coincidencia entre los expo-

nentes críticos en el umbral de la gelificación y los valores teóricos del modelo de percolación.

En el intento de describir la transición sol-gel, los autores han recurrido a numerosos modelos de crecimiento fractal, difusión limitada por agregación, reacción limitada por agregación, percolación, etc, pero las distintas dinámicas de gelificación así como la imposibilidad de determinar experimentalmente algunas magnitudes estructurales con precisión, no ha llevado a una solución unificada de la cuestión. Es difícil experimentalmente predecir la naturaleza estocástica de los geles porosos, por lo que interesa investigar el comportamiento de modelos sencillos, [131], mediante el control de los parámetros de la gelificación.

El método de Monte Carlo en red permite generar y acceder a propiedades características del polímero tales como la distancia entre extremos, radio de giro, factor de estructura, coeficiente de autodifusión, y magnitudes estadísticas de la red:

- conectividad, numero de hélices,
- numero de ramas efectivas,
- tamaño promedio de la malla,
- grado nodal,
- distribución del grado nodal,
- distribución del tamaño de clusteres.

2.2.1. Interacciones intermoleculares en polímeros.

La estructura de la materia a longitudes de escala mayores que la atómica viene gobernada por fuerzas electromagnéticas. La tendencia a la neutralidad eléctrica en combinación con la agitación térmica y la subestructura cuántica de la materia conforman una gran variedad de sistemas. En el rango de temperaturas de interés, [200, 500] K , los compuestos enlazados covalentemente se pueden considerar como indivisibles, y las fuerzas que se ejercen entre moléculas, denominadas intermoleculares, son las que gobiernan la evolución térmica del sistema y el estado de agregación.

Habitualmente estas fuerzas se describen matemáticamente a través de una función potencial $W(r)$ que para partículas separadas una cantidad r viene definida por:

$$F = -\frac{dW(r)}{dr} \quad (2.19)$$

Las fuerzas electromagnéticas que más comúnmente contribuyen a las interacciones intermoleculares $W(r)$ son el volumen excluido y la fuerzas de Van der Waals, [124].

La interacción de volumen excluido surge cuando dos moléculas se acercan lo suficiente para que sus nubes electrónicas se solapen de manera eventual y se produzca una repulsión de magnitud tan intensa que apantalle cualquier otra interacción atractiva coexistiendo en el sistema. Esta interacción repulsiva de muy

corto alcance es la responsable de que las moléculas tengan un tamaño y una forma bien definidos y que sean impenetrable. Es también responsable de la estructura a corto alcance de los líquidos, de las transiciones de fase vapor-líquido, del orden cristalográfico de los sólidos compuestos por moléculas pequeñas o de los sistemas coloidales densamente empaquetados. El volumen excluido depende también de la forma y la flexibilidad de las moléculas que interactúan. Aunque la interacción de volumen excluido es de muy corto alcance, sus efectos se manifiestan a largo alcance pues hacen que la configuración de una macromolécula en disolución atérmica muy diluida sea tal que no se interseca a sí misma, ni eventualmente a otras.

Las fuerzas de Van der Waals se originan por la interacción dipolar que se da entre dos moléculas con momento dipolar, $\vec{p} = \vec{r} \bullet q$, ya sea permanente o fluctuante. Las moléculas orgánicas suelen poseer momento permanente pues el oxígeno, omnipresente en ellas, tienen tendencia a apropiarse espacialmente de los electrones de los carbonos. En los líquidos, que poseen mayor libertad de movimiento, la tendencia es a maximizar los contactos atractivos entre dipolos y minimizar los repulsivos. En líquidos isotrópicos no hay una orientación molecular permanente que surja de esta interacción, lo que si existe es correlación entre los dipolos de moléculas vecinas, que se extiende como una interacción efectiva atractiva que hace que los líquidos se mantengan unidos. En materiales líquidos con dipolos fluctuantes también se da la correlación y la consiguiente fuerza neta atractiva, denominada fuerza de London, que hace que el sistema se mantenga unido. Los dipolos fluctuantes inducen a su alrededor otros etc., y como los dipolos dispersan la luz también se conoce esta fuerza con el nombre de interacción de dispersión. Hay una tercera interacción atractiva conocida como la interacción de Keesom y que se produce en materiales con dipolos permanentes, consiste en que estos tienden a alinearse antiparalelamente. Y también se da la interacción entre dipolos permanentes y fluctuantes, denominada de Debye. De todas la más fuerte es la fluctuante o interacción de dispersión, y todas se incluyen en la formula de Van der Waals:

$$W(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (2.20)$$

Las fuerzas atractivas de Van der Waals dominan las transiciones de fase vapor-líquido y segregación de fases en mezclas líquidas.

El extremo de interacción dipolar de Van der Waals más fuerte se denomina enlace de hidrógeno. El hidrógeno enlazado covalentemente a átomos de oxígeno, flúor o nitrógeno, muy electronegativos, producen moléculas con un dipolo permanente de los más intensos que se puedan obtener. Al aproximarse los hidrógenos y los átomos electronegativos de las diferentes moléculas se establece una interacción dipolar muy intensa (comparada con las otras interacciones de Van der Waals) y además muy direccional, lo que requiere que las moléculas adopten una disposición muy concreta para interactuar.

En la tabla 2.1 se refleja la intensidad aproximada de las diferentes interacciones intermoleculares y donde se presentan. De todas la fuerzas de Van der

Cuadro 2.1: Comparativa de las intensidades de las interacciones intermoleculares.

Enlace de hidrógeno	10 – 40 [kJ/mol]	Presente en moléculas, F-H, O-H y N-H
Interacción entre dipolos permanentes	3 – 4 [kJ/mol]	Presente en moléculas polares
Interacción entre dipolos instantáneos	1 – 10 [kJ/mol]	Presente en cualquier molécula

Waals, el enlace de hidrógeno es la mas intensa, [181].

La fuerza de Van der Waals, es una interacción atractiva que decae proporcionalmente con la distancia $W(r) \approx r^{-6}$, se suele incorporar a los llamados potenciales intermoleculares, como el de Lennard-Jones que además incluye un término repulsivo r^{-12} correspondiente al efecto del volumen excluido.

El decaimiento rápido del potencial de V. der W. con la separación intermolecular, hace que la interacción entre segundos vecinos sea 16 veces más débil que entre primeros vecinos, lo que justifica en los modelos red el uso de interacciones solamente entre vecinos próximos.

2.2.2. Modelo de Flory-Huggins para una disolución.

Flory desarrolló un modelo de red sencillo que permite analizar el comportamiento térmico y composicional de las fases de una mezcla polimérica. Obtuvo una ecuación para la diferencia energía libre de mezcla de un polímero lineal en disolución, distribuido sobre una red regular con interacción de campo medio toma la forma:

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \frac{\phi \ln \phi}{N} + (1 - \phi) \ln (1 - \phi) + \chi \phi (1 - \phi) \quad (2.21)$$

donde ϕ y $(1 - \phi)$ representan la fracción en volumen de polímero y disolvente respectivamente, N el número de lugares de la red ocupados por polímero, y χ el parámetro de interacción de Flory que se estima como un promedio de la energía de contacto entre las moléculas ε_{ij} :

$$k_B T \chi = z_{eff} (\varepsilon_{ps} - \varepsilon_{pp}/2 - \varepsilon_{ss}/2) \quad (2.22)$$

Donde z_{eff} es el número de coordinación efectivo, de un único sitio de la red, o sea el número de contactos intermoleculares por sitio de red. Para moléculas de igual tamaño, se tiene: $k_B T \chi = (\alpha_{0A} - \alpha_{0B})^2 / 2$, α es la polarizabilidad de la molécula producida por los dipolos fluctuantes vecinos, el resultado total es positivo o cero, y en conclusión, χ aglutina las interacciones de V. der W., que en el estado líquido produce una tendencia entre las moléculas a no deshacer la mezcla, y establecer la norma de la atracción entre semejantes.

La ecuación anterior es la base de un modelo de mezclas de pequeñas partículas en el que la solubilidad δ se considera proporcional a la polarizabilidad α y se obtiene: $\chi = v_0 (\delta_A - \delta_B)^2 / k_B T$

Para disoluciones de polímeros se suele referir a un monómero y v_0 su volumen.

Salvando las inexactitudes de los modelos de red y las aproximaciones intermedias, se suele ajustar el comportamiento de χ con la temperatura de la siguiente manera : $\chi = a + b/T$, este término se relaciona con el parámetro de interacción energética $\epsilon/k_B T$ implementado en la simulación.

En este modelo se predice que la curva de segregación de fases , $\left(\partial^2 \frac{\Delta F}{k_B T} / \partial \phi^2 \right) = 0$, toma la forma:

$$\frac{1}{N\phi} + \frac{1}{(1-\phi)} - 2\chi = 0 \quad (2.23)$$

2.2.3. Modelos de cadena flexible.

Las conformaciones que puede adoptar un polímero en disolución diluida dependen de la calidad termodinámica del disolvente, [59] que a su vez depende de la temperatura. Para buenos disolventes (temperaturas altas) las interacciones polímero-disolvente son más favorables que entre unidades poliméricas, lo que produce conformaciones expandidas.

En el caso contrario, cuando la calidad termodinámica del disolvente es pobre, priman las interacciones entre unidades poliméricas y la conformación preferente tiende a ser más compacta y, en el caso más extremo, globular. El proceso que domina en estas condiciones es la separación de fases en el sistema.

Existe un punto intermedio entre los dos casos anteriores donde se igualan las interacciones entre unidades poliméricas con las interacciones polímero-disolvente y el polímero alcanza la llamada conformación sin perturbar o θ , [59].

Estas pautas físicas, observables a través de propiedades configuracionales tales como el vector de extremos y el radio de giro de las cadenas, han de ser reproducidas por cualquier modelo teórico o de simulación que pretenda estudiar las propiedades básicas y universales que comparten muchas macromoléculas [70].

Los modelos de cadenas en red se basan en el hecho de que las cadenas grandes y flexibles se pueden sustituir segmentos ideales, de tamaño mayor que la longitud de persistencia, unidos mediante enlaces de longitud variable sin correlación orientacional, [123]. La cantidad de monómeros que engloba un segmento teórico no es arbitraria, depende de la flexibilidad de la cadena, la suficiente para que la orientación de los eslabones no presente correlaciones.

Los polímeros son moléculas grandes que están constituidas por muchas unidades que se repiten, monómeros [59]. Si todos los monómeros son idénticos entonces es un homopolímero y se denomina usualmente cadena cuando tiene arquitectura lineal.

La física de los polímeros se centra en las propiedades de la molécula que no dependen la naturaleza química de los monómeros, para su estudio se plantean

modelos granulares que observan al polímero sobre una longitud de escala mucho mayor que la del tamaño de sus monómeros individuales [70].

De los modelos granulares más sencillos posibles que se pueden plantear para estudiar una cadena de homopolímero es el caminante aleatorio (Random Walker, RW), [44]. Un caminante aleatorio va dando N pasos aleatorios sobre una distribución isótropa de pasos y decorrelacionados. Los N puntos del espacio que visita el caminante aleatorio se corresponden en esta visión con las posiciones de los N monómeros con posición $\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$, y los vectores de enlace son $\{\vec{b}_1, \dots, \vec{b}_N\}$:

$$\vec{b}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_{i-1} \quad (2.24)$$

se verifica que:

$$\sum_{i=1}^N \vec{b}_i = \vec{r}_N - \vec{r}_0 \quad (2.25)$$

La distancia cuadrática media entre los extremos de la cadena se puede calcular fácilmente:

$$\langle \|\vec{r}_N - \vec{r}_0\|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \langle \vec{b}_i \bullet \vec{b}_j \rangle \quad (2.26)$$

y dado que los pasos están decorrelacionados:

$$\langle \vec{b}_i \bullet \vec{b}_j \rangle = \delta_{ij} b^2 \quad (2.27)$$

donde b^2 es la longitud de enlace cuadrática media, con lo que finalmente, la distancia del vector de extremos sigue la ley :

$$\langle \|\vec{r}_N - \vec{r}_0\|^2 \rangle = Nb^2 \quad (2.28)$$

y la distancia entre extremos sigue la ley de escala $\langle R_{e-e}^2 \rangle \propto N^{1/2}$, que se cumple en la temperatura θ .

Sin embargo el modelo del caminante aleatorio no incorpora ninguna interacción entre los monómeros, lo que no es muy realista para un modelo físico.

En el camino auto-evitante (*Self Avoiding Walk*, *SAW*) se incluye la interacción de volumen excluido, responsable de que los monómeros no se solapen. Este modelo se implementa fácilmente en una red, imponiendo la condición de ocupación simple de los nodos de la red.

En este modelo la distancia entre extremos sigue la relación de escala $\langle R_{e-e}^2 \rangle \propto N^{3/5}$, lo que implica que la conformación del ovillo está más expandida que en el caso del *RW*.

El camino auto-evitante, *SAW* es un modelo simplificado capaz de contemplar las propiedades estadísticas de un polímero en buen disolvente, donde los monómeros se repelen efectivamente entre ellos. Tanto el *RW* como el *SAW*

son modelos atérmicos, es decir la temperatura no es un parámetro que afecte las conformaciones del sistema, cuyo factor de Boltzmann toma valor 1 para las conformaciones permitidas y 0 para las prohibidas, sin ningún otro valor en medio.

En el modelo de caminante auto-evitante con interacción (*Interacting Self Avoiding Walk, ISAW*) se incluye la interacción entre monómeros y monómero-disolvente. Es un modelo reticular más elaborado que mediante la condición del volumen excluido y la interacción entre partículas, es capaz de reproducir los distintos estados que adoptan los polímeros por efecto de la temperatura.

Para cada par de monómeros no consecutivos, que son vecinos próximos en el espacio, la energía del polímero se reduce en una cantidad ϵ , si la interacción es atractiva.

El exponente ν se ve afectado por la intensidad de la interacción ϵ , y en el régimen de mal disolvente el polímero empieza a colapsar hasta alcanzar la conformación globular con $\nu = 1/3$, [132]. En medio de los estados expandidos y colapsados se encuentra la temperatura θ que se corresponde un exponente $\nu = 1/2$, que coincide con el que se obtiene para el modelo de *RW*.

El modelo de red se puede usar para estudiar las propiedades de varias cadenas de polímero inmersas disolvente e interactuando entre sí. Esto permite analizar el comportamiento del polímero a diferentes concentraciones frente a la temperatura.

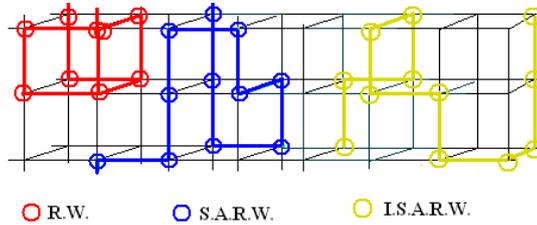


Figura 2.2: Modelo RW, SAW, ISAW

2.2.4. Modelo de red y algoritmo de MC dinámico.

La simulación de polímeros en red se inicia en los años 50 a partir de los trabajos de Montroll, [152] y hasta hoy no ha cesado su progresión incorporando ya sean dinámicas estocásticas mejoradas o redes cada vez más realistas.

En todo caso las propiedades universales de los polímeros han de ser independientes de la red elegida y han de responder únicamente a la dimensión espacial, el tamaño de las cadenas, la interacción entre los eslabones y la concentración [70].

En cualquier red que se use, tetraédrica, cúbica simple, cúbica centrada en las caras, cuadradas, triangulares, cualquiera de los modelos de cadena anteriormente descritos admite una representación sencilla.

Hemos implementado un modelo de cadenas *ISAW* en red de mediante un Monte Carlo dinámico con n cadenas de polímero de *neslab* eslabones inmersos en disolvente. En las posiciones no ocupadas por unidades de polímero se puede colocar disolvente siempre que los tamaños sean similares [59].

La interacción entre eslabones es atractiva e incluye implícitamente al disolvente. La dinámica de Markov se efectuará mediante un algoritmo de saltos locales.

El modelo más realista de polímero inmerso en disolvente de calidad termodinámica variable es el *ISAW* que permite estudiar la disolución a diferentes concentraciones en los rangos de buen disolvente a mal disolvente.

El método de Monte Carlo en red es especialmente adecuado para estudiar modelos para cadenas largas (*neslab* > 20), [113] en los que los cálculos por enumeración exactos no se pueden realizar.

El modelo de cadena *ISAW*, camino auto-evitante con interacción, se puede implementar considerando las posiciones que ocupan los vecinos adyacentes no consecutivos en la red sin más que establecer la siguiente relación para la energía de interacción $h(\vec{r}^\nu)_{ij}$ entre dos eslabones i y j de una configuración dada $\{\vec{r}^\nu\}$:

$$h(\vec{r}^\nu)_{ij} = \left\{ \begin{array}{l} 0 \Leftrightarrow d(\vec{r}_i^\nu, \vec{r}_j^\nu) > 1 \\ -\epsilon/kT \Leftrightarrow d(\vec{r}_i^\nu, \vec{r}_j^\nu) = 1 \\ \infty \Leftrightarrow d(\vec{r}_i^\nu, \vec{r}_j^\nu) < 1 \end{array} \right\} \quad (2.29)$$

Donde $d(\vec{r}_i^\nu, \vec{r}_j^\nu)$ representa la distancia entre eslabones $i - j$ adyacentes en la red y no consecutivos en la cadena en la configuración ν -ésima. Para un sistema concentrado, constituido por n cadenas de *neslab* eslabones, el potencial de interacción para el sistema completo es la suma:

$$H(\vec{r}^\nu) = \frac{1}{2} \sum^n \sum^{neslab} h(\vec{r}^\nu)_{ij} \quad (2.30)$$

La elección de un potencial atractivo representa un balance negativo de las interacciones polímero-polímero frente a las de polímero-disolvente. Según el valor del potencial de interacción se pueden describir diferentes situaciones termodinámicas en el sistema.

En los métodos dinámicos se pasa de una configuración a otra aplicando cambios de posición a los eslabones mediante el uso de un juego predeterminado de movimientos más o menos locales, cuyas reglas se ajustan a cada tipo de red como mejor convenga.

Si el movimiento intentado lleva al eslabón elegido a ocupar una posición libre de la red entonces se pasa a evaluar la probabilidad de la transición siguiendo el criterio de Metropolis expuesto anteriormente:

$$W(\vec{r}^\nu \rightarrow \vec{r}^\xi) = \left\{ \begin{array}{l} \exp(-\Delta H/k_B T) \Leftrightarrow \Delta H > 0 \\ 1 \Leftrightarrow \Delta H < 0 \end{array} \right\} \quad (2.31)$$

Donde $\Delta H = H(\vec{r}^\xi) - H(\vec{r}^\nu)$, con \vec{r}^ν y \vec{r}^ξ respectivamente, la posición vieja y nueva del eslabón elegido.

Las vacantes de la red están ocupadas por disolvente, y cuando una unidad de polímero efectúa un movimiento lo que se produce es un intercambio de posición entre disolvente y eslabón.

Los movimientos que efectúan los eslabones no rompen la cadena, solo le producen un movimiento de relajación dentro de la red.

Relajación configuracional mediante saltos locales.

La condición de volumen excluido, las condiciones topológicas propias del modelo implementado (simulación de una única cadena, un fundido, un sistema con asociatividad particular, etc.) y físicas (temperatura) junto con el algoritmo de saltos elegido para producir la relajación configuracional del sistema, son responsables de la dinámica que se obtiene en las magnitudes de la simulación.

Durante mucho tiempo se ha realizado un esfuerzo importante estudiando que combinación de saltos locales permiten obtener una dinámica lo más cercana a la real o al modelo teórico que se pretende explorar con la simulación.

Los primeros trabajos en saltos locales de Verdier y Stockmayer, [235], implementaban un algoritmo en el que la relajación de la cadena se efectuaba mediante una sucesión de saltos locales distribuidos aleatoriamente que afecta, por tanto, a partes pequeñas de la cadena. La variedad de saltos locales que se han ido ensayando en diferentes algoritmos de MC dinámico vienen resumidos en la siguiente figura 2.3.

Este algoritmo fue implementado para estudiar la dinámica de un camino aleatorio (sin volumen excluido) en una red cúbica simple incorporando para ello los movimientos descritos en la figuras (suma-saltos) de final, a), y flexión, b) y c) y obteniendo una dinámica consistente con la dinámica de Rouse [190] para polímeros flexibles sin perturbar.

Este es el punto de partida para cualquier algoritmo de dinámica estocástica que quiera dar una descripción válida de la dinámica de las cadenas de polímeros [112]: los movimientos han de ser locales y para un modelo de cadenas aleatorias han de reproducir la dinámica de Rouse con tiempos de relajación $\tau \propto N^2$.

El siguiente paso lo dieron Verdier y Kranbuehl, [109], al combinar el algoritmo de saltos locales de Verdier y Stockmayer con la condición de volumen excluido implementada a partir de un SARW. Sin embargo el tiempo de relajación de la cadena obtenido en este modelo, $\tau \propto N^3$, presentaba una gran distorsión dinámica.

Hilhorst y Deutch [92], implementaron un SARW con el algoritmo de saltos de Verdier y Stockmayer ligeramente modificado. Observaron que el problema en la distorsión de las escalas temporales del modelo de Verdier y Kranbuehl provenía de una mala elección de saltos locales, incapaces de producir una relajación configuracional suficiente para sortear las nuevas restricciones topológicas impuestas por la condición de volumen excluido. Las flexiones de los eslabones interiores eran incapaces de crear ningún vector de enlace nuevo y los únicos

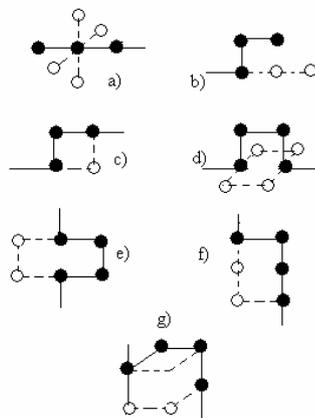


Figura 2.3: Representación gráfica de los movimientos efectuados a partir de saltos locales, la configuración original está indicada con trazos sólidos, mientras que las configuraciones nuevas con posibilidad geométrica están indicadas con trazos discontinuos.

que creaban vectores de enlace nuevos eran los movimientos de final de cadena. La difusión hacia el interior de estos enlaces nuevos retarda los movimientos internos y como resultado el movimiento global de la cadena.

La solución para corregir esta distorsión fue introducida por Hilhorst y Deutch [92] mediante un movimiento nuevo realizado por dos eslabones simultáneamente, denominado de manivela (*crack-shaft*), que cambia la posición de los eslabones consecutivos a otro plano situado a 90° del inicial, figura (suma-saltos)d). En redes tridimensionales esta nueva composición de saltos locales produjo unos resultados dinámicos coherentes, [85] para el camino aleatorio auto-evitante, (SAW), siendo además el movimiento más sencillo posible que utiliza dos eslabones simultáneamente.

Pero además de problemas de consistencia con la dinámica del sistema, los movimientos estocásticos artificiales presentan a veces problemas de ergodicidad configuracional.

De todas las posibles configuraciones que se van generando con el proceso de saltos locales, se puede llegar a una determinada geometría que no se puede relajar mediante ninguna combinación de movimientos y el sistema queda atrapado en ella. En la figura se ilustra un ejemplo en el que 2.4 los extremos de la cadena se han quedado encerrados en una trampa geométrica.

En esta situación el sistema entra en una subclase no ergódica de configuraciones y es incapaz de muestrear todo el espacio de fases accesibles. Sin embargo en la práctica, para simulaciones dinámicas de SAW en redes el peso estadístico

de este tipo de estados inaccesibles es despreciable para los promedios de interés.

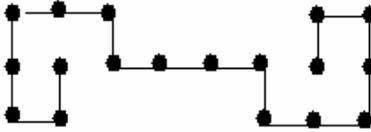


Figura 2.4: Ejemplo de configuración atrapada.

Además de los algoritmos de saltos locales, hay otro tipo alternativo de movimientos menos locales, entre ellos está el algoritmo de reptación introducido por Kron [114] y Mandel [106], que son adecuados a la hora de estudiar sistemas fundidos, fracción en volumen muy altas.

El movimiento de reptación consiste en elegir una posición adyacente de uno de los eslabones extremos de la cadena y trasladar el extremo opuesto a esa posición, consiguiendo un movimiento efectivo de desplazamiento global de toda la cadena. Aunque estos algoritmos permiten alcanzar un equilibrio mucho más rápido que si se usasen algoritmos de saltos más elementales, no describen adecuadamente propiedades dinámicas de los polímeros reales a baja concentración, pues se llega a que el coeficiente de auto-difusión de la cadena es independiente de la longitud de la misma, [19].

En situaciones especiales este movimiento global no se puede implementar en la simulación dinámica. Concretamente, este movimiento es incompatible con la estructura del gel con enlaces físicos, ya que el deslizamiento de una cadena obligaría a romperlos con el consiguiente coste energético.

Capítulo 3

MC de un modelo de gel físico.

A continuación se describen los procedimientos prácticos utilizados para implementar el algoritmo de cálculo que permite simular una disolución de cadenas flexibles asociativas que siguen la cinética de gelificación de la gelatina.

Para modelar un sistema real hay que simplificar sus matices y describir su funcionamiento mediante parámetros que permitan replicar a *grosso* modo sus propiedades. Para modelar las características de la gelatina y estudiarla bajo diferentes condiciones físicas, hemos incorporado los parámetros de simulación, $R, \phi, \phi_c, \epsilon_a, \epsilon_b, L$, cuyo significado describiremos seguidamente.

En un sistema de estas características, al margen de la composición química del polímero, lo que primero hay que establecer con claridad son las interacciones físicas que dominan la evolución del sistema con independencia de su composición. Son, por un lado la segregación en fases diferentes y la gelificación, que a su vez vienen determinadas por la temperatura.

El parámetro que regula la intensidad relativa de ambos principios de acción lo definiremos como, $R = \frac{\epsilon_b}{\epsilon_a}$, donde ϵ_b representa la interacción del enlace de los nodos y condiciona la habilidad para gelificar, y ϵ_a representa la interacción entre monómeros responsable de la segregación en fases. R es una medida de la reversibilidad de los enlaces, cuanto mayor es su valor más irreversible es el nodo.

La densidad de eslabones asociativos, ϕ_c , es la cantidad de eslabones asociativos que posee cada cadena y determina la capacidad de gelificar que tiene el sistema, cuanto mayor es este parámetro más rápidamente se forma la red, más nodos contiene la red final y más segmentos internodales. Experimentalmente este parámetro se corresponde con el índice de Bloom.

Estos parámetros son el análogo de la temperatura, concentración y cantidad de nodos en las cadenas que son las variables más significativas de las que depende experimentalmente la gelificación de la gelatina, [87].

3.1. Modelo de cadena flexible asociativa.

El modelo de cadena elegido es una cadena auto-evitante con interacción atractiva, (**ISAW**) es decir, se combina el efecto del volumen excluido con la capacidad de variar la calidad termodinámica de la disolución.

El sistema es periódico en las tres dimensiones espaciales, tal y como se describirá más adelante.

La red de simulación es una red cúbica simple de arista L , con un volumen total de $V = L^3$ nodos, en los cuales se sitúan las unidades de polímero o disolvente. Cada cadena de polímero se representa por un camino auto-evitante de $neslab$ sub-unidades gaussianas, denominadas eslabones unidos por $neslab-1$ segmentos de longitud unidad, denominados enlaces.

En total se ubicarán n cadenas de polímero, que ocupan $neslab \bullet n$ celdas en el volumen de simulación, y las celdas restantes, $(L^3 - neslab \bullet n)$ estarán ocupadas por unidades de disolvente.

Se ha elegido un tamaño mínimo de la arista de la caja de simulación, L , mayor que el diámetro de la cadena siguiendo el criterio establecido por Kremer, [111], para simulaciones de MC en red:

$$L = 2\sqrt{neslab} + 5 \quad (3.1)$$

Esta elección nos asegura que la caja de simulación es lo suficientemente grande para impedir que se formen topologías artificiales en la cadena, auto enmarañamientos.

Dado que en cada nodo de la red se coloca una unidad de materia, a partir del volumen de simulación V se define la concentración o fracción de ocupación del polímero ϕ como la relación entre el número de celdas ocupadas por polímero y el número total de celdas:

$$\phi = \frac{neslab \bullet n}{L^3} \quad (3.2)$$

Nos hemos movido en un rango de concentraciones entre $\phi = [0,1,0,36]$, donde el límite inferior es suficiente para que la disolución pueda gelificar y el límite superior permite tiempos de cálculo razonables.

Las unidades de disolvente ocupan todo lo que no es polímero y su contribución al estado del sistema en este modelo va implícita en las relaciones energéticas de los eslabones poliméricos. Por ello, no se calcula ninguna propiedad explícita del disolvente y no es necesario registrar ni la posición espacial ni la identidad del mismo.

Los eslabones poliméricos llevan asignado un número ordinal en el intervalo $[1, n \bullet neslab]$, que los identifica espacialmente en la caja cúbica durante todo el tiempo de simulación y permite calcular las propiedades físicas del polímero.

Hemos implementado dos tipos diferentes de eslabones en las cadenas:

- una cierta fracción de eslabones no asociativos, $(1 - \phi_c)$ que interactúan de manera atractiva con otros eslabones vecinos cualesquiera, mediante una energía reducida ϵ_a/kT ,

- y una cierta fracción de eslabones asociativos, ϕ_c , que se distinguen por su doble forma de interactuar con los demás, ya que pueden formar triples hélices en ciertas condiciones, y su energía de interacción en este caso es ϵ_b/kT , mayor que la energía con la cual interactúan con los demás eslabones ϵ_a/kT .

Hemos asignado en el algoritmo un identificador i , a cada punto del volumen de simulación que distingue el tipo de molécula lo está ocupando, $i = 0$ para el disolvente $i = 1$ para las eslabones de polímero, e $i = 2$ para los eslabones asociativos, como se indica en la figura 3.1.

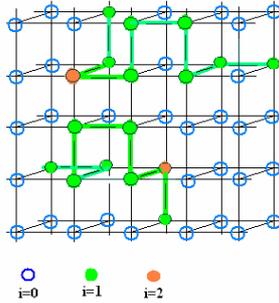


Figura 3.1: Vista de una porción de la caja de simulación con unidades de disolvente, $i=0$; unidades de polímero no asociativas, $i=1$ y unidades de polímero asociativas, $i=2$.

Una vez que se han completado los bloques de creación de n cadenas con n_{slab} eslabones de polímero en disolución, y equilibrado térmico, se entra en el bloque de distribución una cantidad determinada de eslabones asociativos.

El proceso consiste en distribuir aleatoriamente sobre las cadenas de polímero una cierta concentración, ϕ_c , de eslabones con índice $i = 2$, mediante el uso de un número aleatorio α elegido uniformemente en el intervalo $\alpha \in (0, 1)$.

Cuando tres eslabones asociativos, pertenecientes a diferentes cadenas, se encuentran situados como vecinos próximos en la red, se pueden enlazar con una energía ϵ_b/kT para formar el equivalente reticular de una triple hélice. En este punto hemos seguido el mecanismo propuesto por Harrington et al. [86] que sostiene que a concentraciones semi-diluidas y altas el mecanismo de formación de hélices comienza con una nucleación simultánea de tres cadenas diferentes. .

En todo momento el algoritmo guarda la memoria de las hélices formadas y su posición.

El proceso de asociación de hélices es reversible para cualquier temperatura, aunque para los tiempos de simulación usados el balance de creación es positivo frente al de destrucción, [239]. El tiempo computacional necesario para observar la situación experimental correspondiente a la degradación del gel, en la cual el estado de no-equilibrio lento evoluciona hacia un sistema desconexo, está fuera del alcance de este modelo.

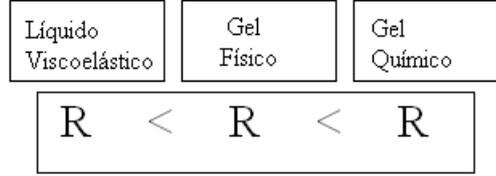


Figura 3.2: Influencia de R

Los dos parámetros energéticos presentes en el modelo, ϵ_b/kT y ϵ_a/kT , actúan simultáneamente produciendo dos procesos diferentes, agregación y segregación respectivamente. Denominamos R , a la relación que hay entre ellos, $R = \epsilon_b/\epsilon_a$, y es una medida de la reversibilidad de la triple hélice reticular. Los distintos valores R , para idénticas condiciones de simulación, producen sistemas diferentes, figura 3.2. En el extremo de R bajos se obtiene un líquido viscoelástico, que segrega antes de poder gelificar, y en el extremo de R muy altos, la agregación prevalece sobre cualquier otro proceso.

Los cambios configuracionales de las cadenas se consiguen mediante la introducción en el algoritmo de un juego de movimientos denominado de saltos locales, [85] cuya descripción se dará en la sección siguiente.

3.2. Generación de la configuración inicial.

En este primer bloque, se crean las n cadenas con $n_{eslabon}$ eslabones sobre la red cúbica, siguiendo un procedimiento de crecimiento que combina dos procesos:

1. creación de puntos de las cadenas siguiendo un orden aleatorio
2. relajación de las configuraciones las cadenas parciales que se van creando.

Hemos seguido un algoritmo de crecimiento y relajación desarrollado por Kolinski et al., [104] que resulta ser muy eficiente, por lo que el proceso de termalizado posterior no ha de ser excesivamente largo.

El proceso de creación procede de la forma siguiente:

1. primero, se crean tantos eslabones como cadenas, n , que se ubican al azar en la red, mediante la invocación de una rutina que genera números aleatorios a partir un iniciador llamado número semilla;
2. luego, se siguen añadiendo eslabones aleatoriamente en las cadenas hasta conseguir que la cadena elegida tenga una longitud de seis, momento en el cual se sortea la posibilidad de seguir añadiendo un eslabón más o aplicar un salto local que relaje la configuración;
3. si el movimiento no se puede efectuar por impedimentos topológicos, se destruyen todos los eslabones creados y se vuelve a empezar;

4. si el movimiento es posible, se continúa con el proceso de crecimiento y relajación hasta crear todos los eslabones.

En el presente trabajo hemos utilizado longitudes de cadenas y fracciones ocupación medios que evita problemas en el proceso de crecimiento de las cadenas con configuraciones bloqueadas, con el consiguiente coste computacional.

3.3. Proceso de equilibrado o termalizado.

Una vez creada la configuración inicial de acuerdo a los parámetros de entrada de la simulación, n y ϕ , se pasa a la fase de termalizado, que consiste en producir cambios configuracionales compatibles con el criterio de Metropolis, para obtener una distribución próxima a la del equilibrio canónico.

El cambio configuracional que experimentan las cadenas a lo largo de la simulación es fruto de la acción de un juego de movimientos, que describiremos más adelante, y que permite a las cadenas ir muestreando el espacio de fases. Con el cambio de posición se cambia el vecindario de eslabones próximos, lo que conlleva un cambio de energía configuracional.

Para evaluar el cambio de energía se discrimina en el nuevo vecindario:

- si el vecino próximo es un eslabón polimérico, se recuenta un cambio de energía ϵ_a/kT ,
- si el vecino próximo es una molécula de disolvente, no hay cambio de energía pues el modelo incluye el efecto del disolvente de manera implícita en la interacción entre monómeros.

Se hace el balance del cambio en el número eslabones vecinos entre la configuración vieja y nueva, Δn_{v-n} , y se calcula el cambio de energía producida por la relajación configuracional, $\Delta\epsilon/kT = (\Delta n_{v-n}) \epsilon_a/kT$.

El criterio de Metropolis determina la aceptación de la nueva configuración en función del valor del factor de Boltzman, $\exp(-\Delta\epsilon_a/kT)$:

- se acepta la nueva configuración siempre que el cambio de energía que produzca en el sistema sea negativo,
- en caso de que sea positivo, se acepta el cambio si $\exp(-\Delta\epsilon_a/kT) > \alpha$, donde un número aleatorio escogido en el intervalo $\alpha \in [0, 1]$.

Si se acepta la nueva configuración, se actualiza el registro de las variables y se incluyen en el promedio estadístico el valor de las propiedades configuracionales correspondientes.

Si no se acepta, se mantiene la vieja configuración como actual y se recuentan sus propiedades configuracionales para el promedio estadístico.

Las nuevas configuraciones se van generando mediante el uso de un algoritmo de saltos locales, introducido por Crabb y Kovac, [85], en combinación con un movimiento colectivo de reptación, muy eficiente para obtener una relajación rápida de la cadena a la configuración de equilibrio.

La reptación y los saltos locales son movimientos muy efectivos para generar cambios topológicos en la cadena. La clasificación lógica que sigue el algoritmo para aplicar un determinado tipo de movimiento, responde al tipo de eslabón elegido, con respecto a su posición en la cadena, interior o extremo:

- movimiento interior:
 1. flexión, se produce si el eslabón elegido se encuentra entre dos enlaces formando 90° y pasa a ocupar la diagonal opuesta vacante,
 2. manivela, se produce cuando el eslabón elegido está situado en la esquina de un cuadrado formado por tres enlaces consecutivos, de manera equiprobable y simultánea la estructura ocupa una nueva posición a 90° ;
- movimiento extremo:
 1. final, se produce cuando el eslabón elegido está situado en un extremo de la cadena y pasa a ocupar una vacante a 90° ,
 2. reptación, se produce cuando el eslabón extremo elegido se elimina de la posición que ocupa para añadirse al extremo opuesto, lo que obliga a reenumerar toda la cadena produciendo globalmente la idea de un deslizamiento sobre el contorno.

Se ha elegido la combinación de saltos locales con reptación para el termalizado porque produce buenos resultados en la evaluación de propiedades de equilibrio, a tiempos muy largos; sin reptación la dinámica a tiempos muy largos estaría distorsionada, [64].

Típicamente, el termalizado se completa cuando la distribución de configuraciones es próxima a la del equilibrio canónico. Esto ocurre desde un punto de vista práctico, cuando la representación del valor medio de magnitudes configuracionales permanezca constante para un intervalo amplio de ciclos de MC.

En la figura 3.3 se muestra como ejemplo el decaimiento de la función de correlación del vector de extremos $\Phi_R(\tau)$ frente a ciclos de MC. Se observa un decaimiento rápido a cero lo que equivale que las configuraciones obtenidas alcanzan rápidamente la decorrelación.

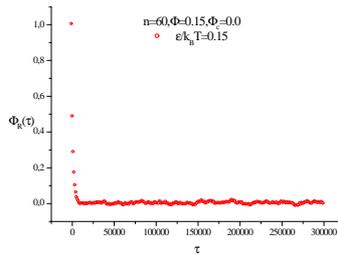


Figura 3.3: Decaimiento frente a ciclos de MC

El valor típico de ciclos de termalizado que hemos elegido oscila entre $[10^5, 10^6]$ MC, dependiendo de la longitud de las cadenas y la fracción de ocupación, sien-

do los sistemas más densos y de cadenas más largas los que requieren termalizados más largos.

El intervalo elegido es semejante a la elección del número de ciclos de termalizado en simulaciones de *MC* homopolímeros en disolución referido por J. J. Freire et al.,[133] en cuyos algoritmos se basa el presente.

3.4. Distribución aleatoria de eslabones asociativos.

El proceso de distribución de eslabones semilla, o asociativos, se basa en el uso de una secuencia de números aleatorios y termina cuando se han asignado tantos eslabones asociativos como demande el parámetro de entrada, ϕ_c .

Una vez que se ha equilibrado la configuración inicial comienza la distribución al azar del carácter asociativo sobre los eslabones de las cadenas. Para ello:

- se elige al azar un eslabón cualquiera y con una probabilidad $(1 - \phi_c)$ se le asigna el carácter no asociativo, identificado por el algoritmo mediante un índice $i = 1$, que determina una única forma de interacción ϵ_a/kT ;
- en caso contrario, con probabilidad ϕ_c , el eslabón queda etiquetado con un índice $i = 2$, que permite al eslabón ser asociativo y formar parte de una hélice con una energía de interacción ϵ_b/kT .

El proceso termina cuando una fracción ϕ_c de los eslabones ha sido etiquetada como asociativa.

Esta distribución aleatoria de eslabones asociativos nos asegura que la red formada posee una distribución de segmentos efectivos polidispersa, lo que está en concordancia con muchos tipos de geles, particularmente la gelatina.

3.5. Ciclos térmicos de gelificación dinámica.

Concluidos los bloques precedentes de creación, equilibrado y distribución de eslabones asociativos, se comienza con el bloque de la gelificación dinámica.

El quenching térmico es una forma de proceder experimental mediante la cual se expone un sistema, que se encuentra a una determinada temperatura T_{in} , a otra, T_{fin} , más baja. El ritmo de enfriamiento interno que seguirá el sistema dependerá de sus dinámicas internas y de la magnitud del salto, $\Delta T = T_{fin} - T_{in}$. Este es un proceso termodinámico de no equilibrio, que se puede efectuar de manera más cercana al equilibrio si en lugar de efectuar un único ΔT se procede a través de un conjunto de saltos más pequeños, $\Delta T = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta T}{n}$ (para $n \rightarrow \infty$ el proceso es cuasiestático).

El quenching térmico es un proceso de no equilibrio, por ello se obtienen gelatinas con diferentes propiedades según el ΔT aplicado, ya que este decremento térmico impone al sistema un ritmo de pérdida de energía térmica $\Delta T/\Delta t$, más rápido o más lento. Cuanto más grande sea $\Delta T/\Delta t$ más desequilibrado

será el proceso, e inversamente cuanto más infinitesimales sean los cambios más cercanos estarán los estados intermedios al equilibrio.

Para conseguir que se agreguen las cadenas asociativas con interacción atractiva, hay que producir inducir un descenso de temperatura en el sistema (*quenching térmico*), de manera paralela a la gelificación de la gelatina. Para ello se puede proceder de dos maneras diferentes:

- aplicar un incremento único e intenso, $\Delta\epsilon/k_B T$,
- o aplicar una secuencia de pequeños incrementos $(\Delta\epsilon/k_B T)_i$, en ciclos de simulación sucesivos.

El procedimiento utilizado se basa en ciclos sucesivos con pequeños incrementos en la energía reducida, teniendo en cuenta que:

- la temperatura inicial ha de ser suficientemente alta para empezar el ciclo de enfriamiento con un sistema en la fase sol, equivalentemente $(\epsilon/k_B T)_1$ bajo,
- los incrementos $(\Delta\epsilon/k_B T)$ han de adecuarse al tipo de gelificación, más pequeños cuanto más fuertes las condiciones gelificación, $R \gg 1$, $\phi_c \gg 1$,
- los ciclos térmicos (enfriamiento o calentamiento) han de ser regulares, con temperaturas intermedias consecutivas, $(\epsilon/k_B T)_i = (\epsilon/k_B T)_{i-1} + (\Delta\epsilon/k_B T)$, con $i = [1, n]$.

Variando el número de temperaturas intermedias, el incremento térmico y el tiempo de simulación para cada temperatura, se consigue emular diferentes tipos de quenching de los cuales depende directamente la estructura y propiedades de los geles simulados.

3.5.1. Movimientos de una simulación de gelificación dinámica.

Del algoritmo de gelificación se ha excluido el movimiento de reptación porque es energéticamente inviable como movimiento de relajación ya que obligaría a deshacer todas las hélices formadas en la cadena.

En la gelificación dinámica solo se incluyen los saltos locales, de flexión, manivela, y final, ya descritos en la sección anterior, desarrollados por Crabb y Kovac, [85], en combinación con un movimiento extremo de manivela muy eficiente que compensa la ausencia de la reptación, y utilizado por Freire et al., [132] en simulaciones MC dinámicas para polímeros en disolución.

Este movimiento de manivela en el extremo se produce cuando simultáneamente dos eslabones del extremo de una cadena pasan a ocupar una posición situada a 90° .

El ciclo comienza eligiendo un eslabón al azar y discriminado si es o no asociativo.

El ciclo para eslabones no asociativos, $i = 1$, sigue pasos idénticos al proceso de equilibrado:

- elección de un tipo de movimiento, adecuado a la posición del eslabón en la cadena, interior o extremo:

1. si es interior se sortea entre un movimiento de flexión o manivela
2. si es extremo se sortea entre un movimiento de final o manivela extrema

- evaluación del criterio de Metropolis
- paso al siguiente ciclo.

Si el eslabón elegido es asociativo, $i = 2$, y es libre, no forma parte de ninguna hélice, se sortea el movimiento adecuado a su posición dentro de la cadena y se evalúa la composición del nuevo vecindario de eslabones:

- si solo hay eslabones no asociativos, se evalúa el cambio energético introducido por la relajación, $\Delta\epsilon/kT = (\Delta n_{v-n}) \epsilon_a/kT$ y se somete al criterio de Metropolis,
- si hay eslabones asociativos libres, se evalúa toda la secuencia de eslabones asociativos cercanos, y se sortea la posibilidad de formar una triple hélice con otros dos de diferentes cadenas, con preferencia los más próximos y sometiendo al criterio de Metropolis el cambio energético que produce la formación de una hélice, $\Delta\epsilon/kT = 2(\epsilon_b/kT) + (\Delta n_{v-n}) \epsilon_a/kT$.

Cuando el eslabón elegido es asociativo y forma parte de una hélice, se sortea la nueva posición y se evalúa:

- si el movimiento rompe la hélice, se calcula el cambio de energía y se aplica el criterio de Metropolis;
- si el movimiento permite la supervivencia de la hélice, se calcula el cambio de energía asociado a la nueva configuración, $\Delta\epsilon/kT = (\Delta n_{v-n}) \epsilon_a/kT$, se aplica el criterio de Metropolis y se actualizan los registros de la configuración aceptada, ya sea la nueva o la vieja.

De los saltos locales implementados en el algoritmo, solo tres movimientos permiten la supervivencia de una hélice: final, manivela y manivela extrema. En la figura 3.4 se representan las tres posibilidades de relajación configuracional de una hélice.

El número ciclos que típicamente hemos efectuado para una simulación dinámica oscila dentro del intervalo $[5 \cdot 10^4, 10^6]$, suficiente para observar la relajación del sistema en la fase sol y seguir el incremento de restricción dinámica que surge con el descenso de temperatura y la formación del gel con la creación de triples hélices de poca movilidad.

Existe una cierta controversia en la aceptación de los resultados dinámicos obtenidos con métodos de MC, las críticas se basan esencialmente en lo artificial de los movimientos usados para producir la relajación configuracional. Sin embargo, se acepta de manera general, que para algoritmos con saltos locales las propiedades dinámicas obtenidas son bastante veraces. El algoritmo de saltos utilizado en la presente memoria se basa en los trabajos precedentes de Freire et

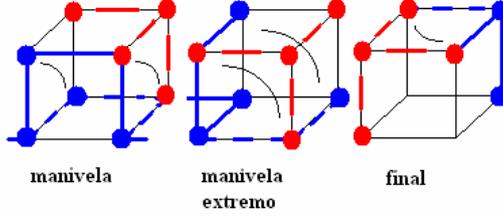


Figura 3.4: Relajación configuracional de una hélice mediante saltos locales.

al., [134] con buenos resultados en propiedades dinámicas, lo que nos garantiza partir de una fase sol con un comportamiento dinámico adecuado.

Otra crítica cuestiona la validez del criterio de Metropolis para generar configuraciones fuera del equilibrio, cuando la calidad termodinámica del disolvente es no nula.

La forma práctica de dirimir esta cuestión es diseñar el modelo que incluya el mecanismo identificativo del sistema y comparar los resultados con valores experimentales correspondientes para validar así la metodología, [19].

Stanley et al., [77] han realizado un estudio con simulación de MC-Metropolis dinámica para un sistema polimérico en el que compiten segregación de fases y atrapamiento, con calidad termodinámica no nula. En él se analiza la dinámica del desequilibrio mediante un modelo de red mesoscópico donde los monómeros próximos pueden interactuar con dos mecanismos diferentes:

- mediante interacción de Van der Waals débil, J ,
- o mediante una interacción fuerte por enlace de hidrógeno, E , con valores típicos $E = 10J$.

Obtienen que el vector de onda asociado al pico máximo decrece potencialmente con un exponente $\alpha = 0,25$, coherente con el régimen de crecimiento de dominios intermedios, al bajar la temperatura de $J/kT = 0,1$ hasta $J/kT = 5$.

Por tanto, mediante un modelo de simulación de MC adecuado se pueden obtener datos dinámicos adecuados en condiciones de mal disolvente.

Nuestro modelo de MC de gelificación dinámica incorpora saltos locales y cambio energético secuencial para preservar una dinámica aceptable de la evolución sol-gel.

3.5.2. Energía mínima.

Una variable esencial en la validación de una simulación de MC de estas características, es la evolución de la energía a lo largo de la simulación. El cambio de energía se va promediando a lo largo de los ciclos térmicos para observar que la simulación efectivamente minimiza la energía. En la figura 3.5, se presenta la evolución típica de la energía del sistema, en este caso para un proceso de gelificación poco reversible. Se puede observar que para el tiempo de simulación

utilizado en este caso, $\tau_{MC} = 2 \bullet 10^5$, la simulación implementada consigue efectivamente alcanzar mínimos sucesivos de energía para cada temperatura.

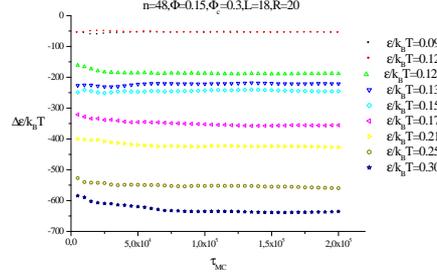


Figura 3.5: Evolución de la energía del sistema durante un proceso de gelificación poco reversible, $R=20$.

En la figura 3.5 se observa además que, en tanto que para la fase sol, $\epsilon/kT < 0,125$, el sistema alcanza enseguida el equilibrio, en la fase gel, $\epsilon/kT > 0,125$ el sistema no alcanza el equilibrio inmediatamente, sino que necesita cada vez más ciclos a medida que la temperatura es cada vez más baja y la red se vuelve más tupida. Esto es coherente con la idea de una gelatina como un sistema de no-equilibrio lento.

3.6. Periodicidad.

Es una práctica habitual imponer condiciones de frontera periódicas cuando se quiere eliminar la distorsión que introducen las fronteras del sistema, especialmente cuando las dimensiones lineales que se usan en el modelo son finitas y se pretenden obtener propiedades universales.

La justificación experimental es sencilla, en un sistema macroscópico, la influencia termodinámica de la superficie es muy pequeña comparada con el interior del medio.

Sin embargo en la caja de simulación, el número de puntos de superficie en relación a los internos es considerable dado el tamaño pequeño de las cajas, para evitar esto se rodea la caja de simulación mediante réplicas idénticas en las tres dimensiones espaciales, de manera similar a lo indicado en la figura bidimensional 3.6.

De esta forma, cuando un eslabón elegido al azar intenta atravesar una cara de la caja, otro eslabón con su mismo orden de pertenencia a la cadena entra por la cara opuesta de la caja de simulación y garantizando la conservación de materia dentro del sistema.

Con esta réplica infinita se consigue que las interacciones del sistema sean homogéneas y que la suma de atracciones y repulsiones que experimentan las

partículas se deban a sus vecinos adyacentes y no a la presencia de los bordes de la caja.

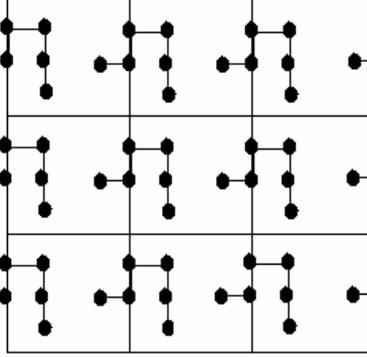


Figura 3.6: Representación bidimensional de las condiciones periódicas

La elección de un cubo como caja de simulación presenta las ventajas de ser intuitivo, coincidir con el sustrato geométrico de la teoría de polímeros en red y que las condiciones de frontera periódicas son muy sencillas de implementar en el lenguaje de programación.

3.7. Propiedades de equilibrio y dinámicas.

3.7.1. Promedios estadísticos para magnitudes de equilibrio.

Los factores que introducen error en el valor de equilibrio termodinámico de una magnitud son el muestreo dentro del rango de desequilibrio y las correlaciones. Cada uno lleva asociado un tiempo característico:

- el equilibrado; se requiere un número de ciclos para que la magnitud alcance su valor de equilibrio,
- el tiempo elemental, τ_{MC} , en las simulaciones de monte carlo es la cantidad de secuencias configuracionales que en promedio requiere una partícula para efectuar un movimiento, $\tau_{MC} = n_{total}$, se corresponde con el número de partículas que posee el sistema;
- las diferencias entre una configuración y la siguiente son a lo sumo el cambio de posición de algún eslabón, por lo que se ha de promediar un subconjunto de configuraciones decorrelacionadas que estén espaciadas un tiempo $\Delta\tau = p \cdot \tau_{MC}$.

Siguiendo el formalismo de cálculo de los errores que producen la correlación de los datos numéricos de una simulación por ordenador que desarrollan Bishop

et al., [20] la incertidumbre asociada a un promedio obtenido mediante n_t datos x_j :

$$\sigma_c = \sigma_d \left[1 + 2 \sum_{j=1}^{n_c} \left(1 - \frac{j}{n_t} \right) \rho_j \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

con σ_d la incertidumbre de datos decorrelacionados y ρ_j la función de correlación normalizada de la incertidumbre, respectivamente:

$$\sigma_d^2 = \frac{1}{n_t(n_t - 1)} \sum_{j=1}^{n_t} (x_j - \langle x \rangle)^2 \quad (3.4)$$

$$\rho_j = \frac{1}{(n_t - j)} \sum_{k=1}^{n_t-j} \frac{(x_k - \langle x \rangle)(x_{k+j} - \langle x \rangle)}{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad (3.5)$$

Las ecuaciones anteriores se aplican con las modificaciones introducidas por Freire et al., [132] que cortan el número de datos (n_t) utilizado para el cálculo de la incertidumbre en un valor de corte, (n_c), que viene dado por un valor $\rho_j < 0$. Se atribuyen valores negativos de la correlación a datos con ruido estadístico.

Por tanto para evitar la correlación excesiva entre los datos promediados, solo se evalúan las propiedades de una fracción de las configuraciones generadas. Típicamente, cada $5 \bullet 10^4$ ciclos de MC se evalúan y almacenan las magnitudes para realizar el promedio correspondiente.

3.7.2. Cálculo de las funciones de correlación para magnitudes dinámicas.

El cálculo de las magnitudes dinámicas del sistema a partir de datos configuracionales requiere del uso de las funciones de correlación correspondientes y la definición de un escala temporal usando como base la secuencia configuracional generada en la que va implícita un cierto paso de tiempo.

El tiempo elemental en una simulación de monte carlo, τ_{MC} , viene dado por la cantidad de configuraciones que en promedio se han de generar para que una partícula del sistema efectúe un movimiento. Dado que en el algoritmo se distribuye de manera aleatoria la ejecución de un movimiento por una partícula determinada, al final de un número grande de eventos estadísticos, el promedio de secuencias configuracionales que han de sucederse para que una partícula experimente cambios, es $\tau_{MC} = n_{total}$, con n_{total} el número de partículas del sistema. Esta es la relación elemental entre tiempo y secuencia configuracional a partir de la cual se calculan todas las demás. De esta manera la configuración j -ésima, tendrá su equivalente temporal $\tau_j = j/n_{total}$.

A partir de esta definición de tiempo de simulación se pueden calcular funciones de correlación temporal de magnitudes con información dinámica del sistema:

$$\langle X(\tau) X(0) \rangle = \frac{1}{(n_\tau - n_k)} \sum_{j=1}^{n_\tau - n_k} X(j) X(j+k) \quad (3.6)$$

Esta relación tiene sentido estadístico para valores $n_\tau \gg n_k$, condición que típicamente se verifica en todos los datos dinámicos calculados.

Parte III
Resultados.

Capítulo 4

Propiedades estructurales.

En esta sección vamos a calcular magnitudes estructurales como el vector de extremos, el grado nodal promedio, la distribución del grado nodal y un coeficiente de clustering adecuado a la ley de construcción de nuestra red, la distribución de tamaños de los agregados y la masa del agregado medio, y estudiar su evolución durante el proceso de la gelificación en relación a los parámetros físicos que modulan la gelificación, ϕ , ϕ_c y R .

Todas estas magnitudes caracterizan la estructura de la red dentro del marco de la teoría de grafos y permiten evaluar si la transición sol-gel que hemos implementado siguiendo los mecanismos básicos de la gelificación de la gelatina se ajustan al modelo de percolación.

4.1. Vector de extremos.

Cuando una disolución polimérica sin posibilidades de agregación intermolecular, es sometida a un descenso de temperatura sufre una segregación de fases pues termodinámicamente resulta más favorable la existencia de zonas ricas en polímero y zonas ricas en disolvente que una mezcla homogénea de ambas especies.

Sin embargo cuando el polímero en disolución posee la capacidad de agregarse, los procesos de segregación de fases y gelificación entran en competencia y la estructura resultante dependerá del equilibrio que se establezca entre ambas dinámicas. Eventualmente, los geles débilmente entrecruzados pueden sufrir una segregación de fases, [227], cuya intensidad se puede controlar mediante cambios en el pH, la temperatura, la presión, para su uso en aplicaciones variadas, [31].

A la contracción espontánea de un gel con exudación de líquido se le da el nombre de sinéresis y, mientras que en la gelatina neutra la sinéresis es un fenómeno comúnmente observado, [119], no lo es tanto en las que poseen sales en disolución, pues la presión osmótica que ejercen estas sobre la red impide su contracción y por tanto la sinéresis.

La sinéresis es el resultado del dominio parcial de los procesos físicos cuyo

efecto sobre la red son la contracción de la estructura, frente a los que producen expansión. El estado de equilibrio de la red se desplazará en el sentido de contraer o expandir el gel dependiendo de que proceso domine.

En el presente método de simulación de gel, actúan simultáneamente la agregación, que tiende a expandir el gel y la segregación, que tiende a contraerlo, por lo que las características de la red que se obtenga al bajar la temperatura, dependerán del dominio relativo que se imponga a cada proceso. Esto se consigue variando el valor de la intensidad relativa de la interacción de los eslabones asociativos frente a los eslabones normales, R . De este modo se puede simular una serie de geles de diferente naturaleza, desde el límite agregación débil y segregación dominante, $R \ll$, hasta el límite de agregación fuerte y segregación débil, $R \gg$.

Experimentalmente se observa en la gelatina, que si se esperan tiempos prolongados, la red envejece y tiende a la disgregación.

Dada la ausencia de electrolitos en el sistema simulado, ni ninguna otra especie que impida o ayude a la sinéresis, podemos atribuir la sinéresis que hemos obtenido a la competencia entre la gelificación y la segregación, cuyas dinámicas son diferentes y sus efectos se manifiestan en tiempos distintos, lo que apoya la ya clásica hipótesis de Ostwald, [168], que afirma que la sinéresis en la gelatina no es más que un proceso lento de segregación de fases.

La gelificación de la gelatina ocurre al bajar la temperatura y pasar de la región de buen disolvente (T altas) a mal disolvente (T bajas), y coexisten simultáneamente dos procesos cuyos efectos son opuestos:

- la formación de triples hélices que produce una red tridimensional
- y el fomento de la interacción entre monómeros en lugar de monómeros con disolvente, que conlleva una segregación de las fases del sistema.

La formación paulatina de triples hélices en el volumen de la disolución impide que las cadenas sigan la transición ovillo a globo, típica de las disoluciones de polímeros en la región de mal disolvente. Este efecto inhibitor (efecto pinning) que tiene la gelificación sobre la segregación de fases, tiene una intensidad relativa dependiendo de la fortaleza del proceso de agregación, lo que produce una gran variedad de tipos de gel.

Si el proceso de agregación tiene una dinámica más rápida que la segregación, se formará una red macroscópica extensa elástica con inclusión de fase sol. Si el proceso de segregación tiene una dinámica más rápida, el sistema se segregará en dos fases, una de las cuales será un agregado polimérico compacto con propiedades físicas que lo alejan de la estructura de red expandida.

Es un hecho experimentalmente comprobado, [83], que tanto la dinámica de la gelificación como la estructura de la gelatina dependen fuertemente de la temperatura final y la velocidad del quenching térmico ($\Delta T/\Delta t$).

Una forma de evaluar la evolución de la estructura del sistema es a través del vector de extremos de las cadenas poliméricas. Se calcula el promedio configuracional obtenido para cada temperatura de simulación a partir de:

$$\langle R_{e-e}^2 \rangle = \frac{1}{nconf} \sum_{k=1}^{nconf} \sum_{i=1}^n (R_i^2)_k \quad (4.1)$$

Esta magnitud sigue una ley de escala, que para el modelo de cadena gaussiana en el que se basa la simulación, toma la forma:

$$\langle R_{e-e}^2 \rangle = N^v \quad (4.2)$$

El exponente v depende de las interacciones entre los eslabones del polímero, y se distinguen tres calidades termodinámicas:

- $v = 3/5$ conformación expandida,
- $v = 1/2$ conformación gaussiana,
- $v = 1/3$ conformación globular.

4.1.1. Estructura de la red y parámetros de simulación.

Variando los parámetros ϕ , ϕ_c y R , se obtienen geles con estructuras y comportamientos dinámicos diferentes.

El parámetro R , indica la intensidad relativa entre los procesos de agregación y segregación, o lo que es lo mismo la reversibilidad del enlace. En la figura 4.1 se presenta la evolución térmica del vector de extremos de una disolución para una serie geles con idénticas condiciones de simulación pero diferentes R , desde $R = 2$ hasta $R = 20$.

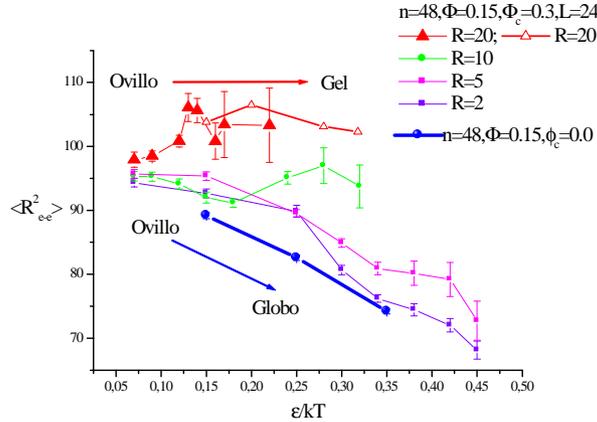


Figura 4.1: Dominio relativo de agregación y segregación en función de R .

La evolución que sigue $\langle R_{e-e}^2 \rangle$ para la disolución no asociativa, $\phi_c = 0,0$, al bajar la temperatura indica la transición de ovillo a globo que a densidades no altas, siguen los polímeros, ver figura 4.5.

Lo primero que hay que destacar es que las redes más reversibles, $R = 2$ y $R = 5$, se contraen de manera similar a la disolución no asociativa, mientras que las redes poco reversibles, $R = 10$ y $R = 20$, se mantienen expandidas para el intervalo térmico y los tiempos de simulación utilizados.

En los geles muy reversibles, a una temperatura por debajo de la temperatura de gelificación, hay menos nodos formados que en igualdad de condiciones para un gel fuerte, y la probabilidad de romperlos es mayor, por lo que la red tiene poca resistencia para impedir el proceso siempre activo de la segregación. El resultado es que la red se acomoda al equilibrio que impone la segregación y se contrae.

En los geles más fuertes, la agregación domina, los nodos tienen una probabilidad baja de romperse, por lo que la estructura, pese a la tendencia a la segregación en bajas temperaturas, no desplaza su estado de equilibrio a la contracción, y por tanto el vector de extremos permanece prácticamente inalterado.

La variedad de estructuras que se pueden observar en la gelatina (redes tenues, fuertes, rígidas o flexibles) son el resultado de la competencia entre diferentes factores:

- la dinámica de la gelificación, que depende de las temperaturas de inicio y fin, así como la velocidad del cambio térmico, $\Delta T/\Delta t$,
- la calidad del disolvente,
- y la fracción de ocupación ϕ ,
- y la composición de las cadenas de gelatina que varía según al procedencia del colágeno, índice de Bloom o ϕ_c .

Mediante la variación de ϕ_c se pueden simular diferencias en la composición de la cadena de gelatina lo que permite analizar su influencia en la evolución térmica de $\langle R_{e-e}^2 \rangle$ y en la estructura final de la red.

Según Rubinstein et al., [191], aumentar el contenido de eslabones asociativos en un modelo de agregación simple con dos escalas de interacción energética dispares, puede llevar a la segregación de fases. Pero el modelo de gelificación implementado en la gelatina contiene una restricción topológica, tres cadenas diferentes forman un nodo, que impide que el proceso de agregación con muchos eslabones asociativos produzca un colpaso de la red. En las figuras que siguen se presentan los resultados obtenidos combinando diferentes valores de los parámetros de simulación.

En las figuras 4.2 se observa como la estructura se contrae para el sistema menos denso a) $\phi = 0,1$, mientras que el vector de extremos se mantiene prácticamente constante en b) $\phi = 0,15$. En ambos casos el resto de los parámetros de simulación son idénticos, por ello la segregación de fases, que actúa simultáneamente con el proceso de gelificación, consigue dominar parcialmente en sistemas menos densos produciendo una contracción progresiva de la red al bajar la temperatura.

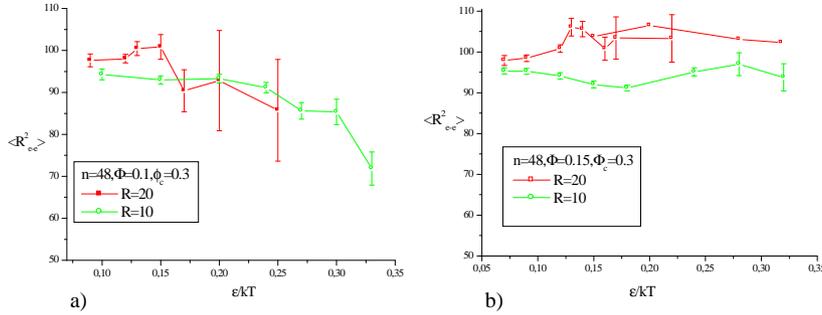


Figura 4.2: Vector de extremos de dos geles con diferente reversibilidad $R=10$, $R=20$, a) $\phi = 0,1$ y b) $\phi = 0,15$.

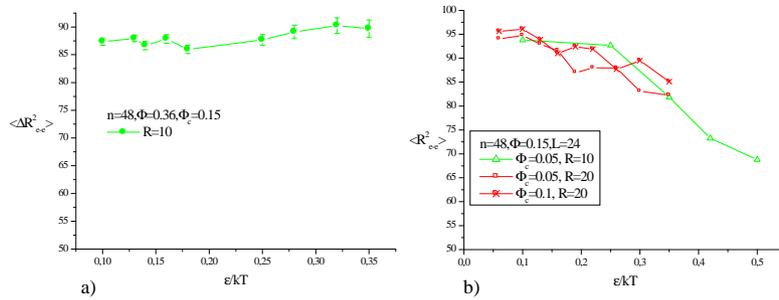


Figura 4.3: Vector de extremos de dos geles con $R=10$, $R=20$ para a) $\phi = 0,36$ y b) $\phi = 0,15$.

En la figura 4.3 a) se presenta el comportamiento térmico del vector de extremos durante la gelificación de un sistema con fracción de eslabones asociativos baja, $\phi_e = 0,15$. Se observa que $\langle R_{e-e}^2 \rangle$ permanece constante durante la formación de la red, debido a que para fracciones de ocupación de polímero altas, $\phi = 0,36$, la conformación de ovillo se mantiene para un intervalo amplio de temperaturas, como es de esperar en sistemas próximos a un fundido, ver la figura 4.5 en la sección siguiente. Esto contrasta con el comportamiento del sistema de la figura 4.2 a), a pesar de que $\phi_e = 0,3$ es un valor alto, $\langle R_{e-e}^2 \rangle$ decae debido la fracción de ocupación del polímero $\phi = 0,1$ es baja, y el proceso de segregación domina sobre el proceso de agregación, por lo que el ovillo se contrae progresivamente.

Para valores $\phi \leq 0,15$ bajos, la estructura del gel depende de la fracción de eslabones asociativos, ϕ_e , relacionado con el índice de Bloom.

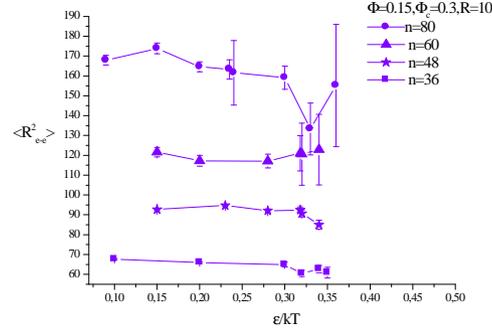


Figura 4.4: Vector de extremos durante la gelificación para longitudes $neslab \in [36, 80]$ y $R=10$.

En las figuras 4.2 b) y 4.3 b), se presenta la evolución de $\langle R_{e-e}^2 \rangle$, para sistemas con $\phi_c = 0,3$ y $\phi_c \leq 0,1$. La fracción de ocupación es en ambos casos no muy alta, $\phi = 0,15$, por lo que valores altos de ϕ_c determinan el dominio de la gelificación sobre la segregación impidiendo el colapso de la red, como puede comprobarse en los resultados.

En la figura 4.4 se observa que no hay diferencias significativas en el comportamiento térmico de $\langle R_{e-e}^2 \rangle$ debido a la longitud de las cadenas en el intervalo utilizado en la simulación $neslab = [36, 80]$, para las condiciones indicadas en la figura, el vector de extremos se mantiene prácticamente constante lo que indica que las cadenas gelifican mientras aún están en conformación de ovillo.

4.1.2. Transición ovillo-globo *versus* ovillo-red.

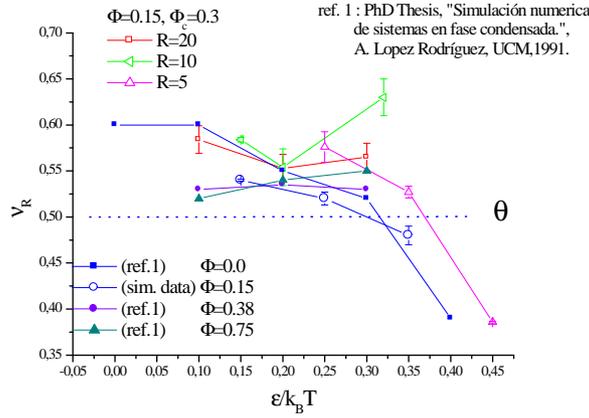
El comportamiento del exponente de escala v_R , calculado a partir de $\langle R_{e-e}^2 \rangle \propto (neslab - 1)^{v_R}$ depende de la fracción de ocupación de polímero, ϕ , del valor de la interacción polímero-polímero ϵ/kT , y del tipo de sistema, disolución o gel, ϕ_c .

- En disoluciones con valores bajos y medios de ϕ , el exponente v_R decrece monótonamente al incrementarse el parámetro de interacción energética entre monómeros, ϵ/kT , [174]. En las disoluciones en dichas condiciones, dominan las interacciones entre monómeros, lo que conlleva una disminución de las dimensiones de la cadena y la eventual transición de ovillo a conformación globular para temperaturas inferiores a la temperatura θ , definida por $v(T = \theta) = 0,5$. Para una única cadena con volumen excluido la teoría predice una disminución de v_R con el empeoramiento progresivo de la calidad termodinámica del disolvente según refiere [132], en la tabla 4.1 .

Cuadro 4.1: Comportamiento térmico del exponente ν_R calculado para una única cadena.

buen disolvente	cond. θ	mal disolvente	esfera compacta
$\varepsilon/k_B T = 0$	$T = \theta$	$T < \theta$	$T \ll \theta$
$\nu_R = 0,58$	$\nu_R = 0,5$	$0,5 > \nu_R > 0,3$	$\nu_R = \frac{1}{3}$

• En una disolución muy concentrada, fundidos, hay un incremento del contacto entre monómeros, el comportamiento térmico de ν_R no es definido, [132], y la influencia del disolvente en fundidos no es significativa. Según de Gennes, [70], las cadenas de un fundido tridimensional están fuertemente interpenetradas y en conformación ideal gaussiana.

Figura 4.5: Comportamiento térmico de $\langle \nu_R \rangle$ para disoluciones asociativas con diferente R y no asociativas con diferentes ϕ .

En la figura 4.5 se representa el comportamiento de ν_R con $\varepsilon/k_B T$ para disoluciones no asociativas ($\phi_c = 0,0$) con diferentes ϕ y disoluciones asociativas ($\phi_c \neq 0,0$) con diferente parámetro de reversibilidad, R .

Se puede observar que para el caso de las disoluciones con $\phi \leq 0,15$, el exponente ν_R disminuye al empeorar las condiciones termodinámicas desde la región de buen disolvente con $\nu_R \approx 0,58$ hasta mal disolvente con $\nu_R \approx 0,38$. La temperatura θ para la disolución con $\phi = 0,15$ está dentro del rango $\varepsilon/k_B T \propto 0,3$, en concordancia con resultados obtenidos por Freire et al., [133], $\varepsilon/k_B \theta \propto 0,3$ con

el mismo tipo de algoritmo. Para fundidos, $\phi \geq 0,38$ el comportamiento térmico v_R que se refiere en [132], no es significativo.

En la figura 4.5, se representa el comportamiento térmico para disoluciones asociativas, $\phi_c = 0,3$, con fracción de ocupación media $\phi = 0,15$ y parámetro de reversibilidad $R = [5, 10, 20]$. El valor de v_R para cada estas condiciones se ha calculado a partir de simulaciones con cadenas de eslabones $neslab = [36, 48, 60]$.

- Lo más significativo es que para $R = 5$ el exponente v_R se comporta de manera similar a la disolución equivalente ($\phi_c = 0,0$, $\phi = 0,15$), en la zona de buen disolvente $v_R \approx 0,58$, cadenas expandidas, y disminuye al bajar la temperatura hasta llegar a $v_R \approx 0,38$ en $\epsilon/kT = 0,45$. La región θ se alcanza en el rango de $\epsilon/k\theta \propto 0,36$, a temperaturas más bajas que la disolución equivalente $\epsilon/k\theta \propto 0,3$. La gelificación inhibe y retrasa la tendencia a seguir una transición ovillo-globo. Los nodos revierten con mayor facilidad con $R = 5$ que con $R = 10$ o $R = 20$ y al cabo de un tiempo las partes flexibles de la cadena pueden acercarse lo suficiente como para que lentamente los ovillos vayan colapsando y que las nuevas triples hélices que se formen lo hagan en un entorno de ovillos ya colapsados. De esta manera la red tenue que se forma en este caso tiene una conformación que tiende a colapsar a temperaturas bajas. Según de Gennes, [70], la gelificación extremadamente lenta permite que el gel se contraiga ligeramente y en condiciones de mal disolvente el gel experimente una transición de colapso. Esto se observa para $R = 5$, la gelificación ocurre lentamente y la red colapsa, con zonas de baja y alta concentración. Sin embargo $v_R \approx 0,38$ es mayor que $v_R = 1/3$, la conformación de colapso no es tan compacta como en el caso de cadenas flexibles y largas, pues aquí los nodos de la red actúan localmente como puntos fijos que restan grados de libertad a la movilidad de los monómeros. Estados de ovillo colapsado menos compacto que la esfera, se pueden encontrar en sistemas de cadenas semi-flexibles que adoptan conformaciones toroidales que son el resultado al conjugar la rigidez parcial de la cadena con la mala calidad del disolvente que favorece la interacción entre monómeros, [151].

- Para los casos $R = 10$ y $R = 20$, la dependencia termodinámica de las dimensiones con el disolvente no es determinada, como también ocurre en los fundidos, en los que hay un gran número de contactos entre monómeros de todas las cadenas, lo que induce una conformación expandida. En los geles, los nodos de la red, aunque dotados de una cierta movilidad, actúan como puntos fijos en las cadenas que impiden a los tramos flexibles acercarse lo suficiente como para favorecer un incremento de los contactos entre monómeros. Por ello no se favorece el colapso de ovillo a globo. Los valores del exponente universal se encuentran dentro del rango $v_R \approx 0,58$, correspondiente a ovillos expandidos, durante todo el rango térmico estudiado. Estos valores $R = 10$ o $R = 20$, se corresponden con un tipo de gelificación poco reversible y rápida, en la que el disolvente no es expelido de la red.

4.2. Análisis del grafo del gel físico.

Caracterizar las heterogeneidades de un sistema es habitualmente difícil, [131], sin embargo mediante el análisis del grafo, se pueden conocer las características topológicas de la red.

En esta sección vamos a definir y estudiar algunas de las magnitudes de la teoría de grafos que evolucionan durante el proceso de la gelificación e indicar su dependencia con los parámetros físicos que modulan la gelificación, ϕ , ϕ_c y R .

La información configuracional de la simulación nos permite calcular de manera directa sobre la red el crecimiento del número de nodos (triples hélices), los segmentos internodales, el grado nodal promedio, la distribución del grado nodal y un coeficiente de clustering adecuado a la ley de construcción de nuestra red.

Detallaremos como, durante el proceso de gelificación, la red sufrirá una transición de heterogénea a homogénea al traspasar el umbral de la transición sol-gel.

4.2.1. Definición y magnitudes de grafos.

Existe una parte de la matemática discreta denominada teoría de grafos cuyo objeto es el estudio de los grafos, representación gráfica de problemas mediante nodos y segmentos

Formalmente un grafo G se define como un conjunto de pares no ordenados (V, E) de elementos distintos pertenecientes a un conjunto de elementos V , constituido por vértices o nodos $V = \{v_1, \dots, v_n\}$ y un conjunto E , formado de aristas o segmentos del grafo que conectan a los vértice de V , $E = \{v_i v_j, \dots, v_n v_m\}$. Existen diferentes tipos de grafos:

- multigrafo, si más de un segmento conectan a dos nodos,
- pseudografo, cuando hay segmentos que conectan el mismo nodo,
- dirigido, cuando los segmentos son direccionales.

Se define grado de un nodo, $k(v)$ como el número de segmentos que parten de él, un grafo es regular cuando todos sus nodos tienen el mismo grado. Un grafo es completo cuando cada par de nodos son los extremos de un segmento.

En un grafo G , un recorrido v_0 a v_n es una sucesión finita de segmentos y nodos alternos, donde algunos pueden aparecer repetidos. Un camino es un recorrido donde no hay segmentos repetidos, y si además no hay nodos repetidos se dice que es un camino simple.

Un ciclo es un camino simple cerrado, en un multigrafo se consideran ciclos aquellos caminos cerrados que no repiten segmentos.

Un grafo es conexo si para cada par de nodos existe un recorrido que los conecta, en caso contrario diremos que es desconexo.

Se dice que un grafo es k -conexo si al eliminar menos de k nodos y sus aristas adyacentes, el grafo sigue siendo conexo.

Se dice que dos caminos ente v_0 y v_n son disjuntos si no tienen nodos ni segmentos en común.

La distancia entre dos nodos v_0 y v_n , es la longitud del recorrido más corto que los conecta.

La gelificación al ser una transición en al conectividad geométrica se puede estudiar desde el punto de vista de la teoría de grafos.

En lo que sigue vamos a definir los conceptos que permiten caracterizarlos y aplicarlos al modelo de gel simulado que nos concierne.

La aparición de orden en los sistemas naturales es una fuente de inspiración constante en la ciencia. El grado de orden que se puede encontrar en el mundo varía desde el orden espacial casi perfecto de un cristal al aparente desorden de un gas pasando por sistemas que mezclan grados de orden y aleatoriedad. Evidentemente la gran mayoría de los sistemas naturales presentan una complejidad que queda fuera del alcance de la teoría de redes regulares.

Hemos calculado la longitud euclídea de los segmentos internodales ξ de la red como el valor medio de la distancia euclídea entre dos nodos consecutivos (i, j) , [62] y promediado para la distribución de configuraciones del equilibrio:

$$\langle \xi \rangle = \frac{\sum_{k=1}^{nconf} \left(\frac{(\sum_{i=1}^{h-1} (\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i)^2)^{1/2}}{h} \right)_k}{nconf} \quad (4.3)$$

Donde \vec{r}_i es la posición cartesiana del nodo i -ésimo, h es el número de nodos y $nconf$ el número de configuraciones para promediar el valor de equilibrio. Típicamente este valor se suele asociar con el tamaño de los poros del gel y su evolución durante el proceso de formación de la red varía de sistema a sistema.

Hemos calculado la distribución del grado nodal, $P(k)$, para cada temperatura mediante el promedio estadístico entre las configuraciones obtenidas para cada una. Su definición operacional es como sigue:

$$\langle P(k) \rangle = \frac{\sum_{l=1}^{nconf} \left(\frac{n(k)}{\sum_{k=0}^6 n(k)} \right)_l}{nconf} \quad (4.4)$$

donde $n(k)$ es el número de nodos con grado nodal k en cada configuración. Para obtener la distribución de grado nodal para cada energía se promedia sobre las $nconf$ configuraciones obtenidas para temperatura.

También es de interés la entropía del grado nodal, que caracteriza la estabilidad de la red y viene definida por:

$$H = - \sum_k P(k) \log(P(k)) \quad (4.5)$$

El grado nodal promedio $\langle k \rangle$ es una magnitud que nos indica lo que podemos esperar de la estructura a nivel local, si la red es tenue o densa, se calcula mediante:

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^6 kP(k) \quad (4.6)$$

El coeficiente de clustering global da una medida de lo conectados que se encuentran el vecindario de los nodos y clásicamente se calcula de dos formas:

•

$$\langle c \rangle = \frac{\sum_{i/k_i > 1} \frac{t_i}{\binom{k_i}{2}}}{\sum_{i/k_i > 1} 1} \quad (4.7)$$

•

$$C = \frac{\sum_i t_i}{\sum_i \binom{k_i}{2}} \quad (4.8)$$

con t_i el número de segmentos reales que hay en un vecindario de un nodo y $\binom{k_i}{2}$ el máximo teórico de segmentos (según el modelo de RN). Eventualmente las dos definiciones producen resultados distintos y muchas dificultades en la interpretación de los datos.

El problema principal estriba en que la definición del coeficiente es insuficiente para algún tipo de redes, [210], ya que sus nodos están todo lo conectados que podrían estar y sin embargo el coeficiente de clustering medio resulta ser cero por considerar que el máximo de los segmentos entre un vecindario de un nodo dado debe ser $\binom{k_i}{2}$.

Soffer et al., [210], proponen una nueva definición de C' :

$$C' = \frac{\sum_i t_i}{\sum_i \omega_i} \quad (4.9)$$

donde ω_i es el número máximo de segmentos que soporta la topología de la red y que produce valores, en general, más grandes que los que se obtienen con la definición clásica, algunos ejemplos se indican en la tabla 4.2.

Cuadro 4.2: Valores de C y C' citados en [210]

interacciones	internet	proteínas	semánticas	co-autores
β	0.009	0.055	0.31	0,56
γ	0.45	0.19	0.59	0,85

Teniendo en cuenta que:

- en el grafo de la gelatina, la regla de construcción no obliga a que entre los vecinos próximos de un nodo dado \mathbf{i} , haya conexiones directas para que la red esté formada, con lo que la definición clásica de coeficiente de clustering no es adecuada,

- la aleatoriedad de la red impide estimar mediante argumentos estadísticos el número de segmentos máximos a partir de un conjunto de posibles topologías por lo que habrá que recurrir a una estimación de ω_i con un grafo

regular y definir un coeficiente de agregación promedio C' siguiendo la relación 4.9 :

$$C' = \frac{1/h \sum_i t_i}{1/h \sum_i \omega_i} = \frac{\rho_{eff}}{\rho_{teor}} \quad (4.10)$$

donde ρ_{eff} es el número de segmentos internodales que presenta la red en cada ciclo de simulación, y ρ_{teor} es el número máximo de segmentos que permite la red de gelatina siguiendo sus leyes de construcción y cuyo cálculo será descrito en la sección siguiente.

El coeficiente clustering en redes regulares se mantiene constante ya que solo depende del número de coordinación de la red [6] y su topología.

4.2.2. Tipos de grafos y propiedades.

La teoría de grafos regulares se empezó a desarrollar con Euler en s. *XVIII.*, sin embargo el análisis de los sistemas reales impulsó otros modelos de crecimiento más complejos.

El modelo de **grafo aleatorio, RN** (*random network*), más básico fue desarrollado por Erdős-Rényi en 1959, y consiste en una red que va creciendo a partir de n nodos conectados aleatoriamente mediante m segmentos, excluyendo conexiones múltiples y auto-conexiones (ciclos). Para $n \gg m$ se observa la aparición de un agregado gigante en $m = n/2$. Otro modelo similar, **ER**, de los mismos autores define n nodos que se conectan dos a dos con una probabilidad p , predice analíticamente una dependencia del coeficiente de clustering $C_{tot} \approx N^{-1}$ que decrece con el número de nodos y presenta una distribución del grado nodal de Poisson o binomial.

El modelo de Watts y Stogatz, [6] conocido como **mundo pequeño, SW** (*small world*), es una interpolación entre una red ordenada finita con un grafo aleatorio y consigue conjugar la propiedad de que casi todos los nodos se pueden alcanzar pasando por un número pequeño de intermediarios. Se empieza con un grafo ordenado regular con n nodos conectado a otros k nodos al que aleatoriamente se le van reconectando, con probabilidad p creciente, segmentos sin respetar el grado nodal inicial y prohibiendo las auto-conexiones y los ejes duplicados. El coeficiente de clustering que se obtiene con una red **SW** empieza con un valor constante $C(p=0)$ coherente con el comportamiento de redes regulares, y a medida que p crece, aumenta la aleatoriedad, $C(p>0)$ decrece de manera semejante a una red aleatoria, es decir que depende de p pero no del número de nodos, n . La distribución del grado nodal para el modelo **SW** presenta una forma parecida a la distribución de Poisson con un pico entorno a $\langle k \rangle$.

El modelo de Barabasi y Albert, [6], conocido como **grafo de escala libre, SF** (*scale free networks*), consigue reproducir la distribución nodal impar (no centrada en un pico) que presentan muchos problemas reales y que sigue una ley de potencias $P(k) \propto k^{-3}$. Sin embargo el modelo **SF** es un modelo de mínimos, en los sistemas reales el exponente de la distribución del grado

nodal oscila entre $k = [1, 3]$, o la distribución presenta cortes exponenciales severos y saturaciones para k 's pequeños. El modelo consiste en n nodos fijos conectados aleatoriamente a los que se continúan añadiendo más nodos (crecimiento) que se irán conectando a otros m preexistentes con una probabilidad de enlace que depende linealmente del grado nodal del nodo j al que se enlacen, $p(i \rightarrow j) = \frac{k_j}{\sum_n k_n}$, (enlace preferente). Para el modelo de escala libre SF no existen predicciones analíticas del coeficiente de clustering, sin embargo se han realizado cálculos numéricos [6] en los que se observa como decrece con el tamaño de la red siguiendo una ley de potencia semejante al modelo aleatorio, pero con exponente menor $C_{tot} \approx N^{-0,75}$.

En los **grafos geográficos**, la red existe y se desarrolla sobre un espacio métrico, en nuestro caso el espacio euclídeo tridimensional, que permite definir medidas de la distancia espacial de los segmentos internodales, $\langle \xi \rangle$.

En general, se pueden clasificar los grafos en dos categorías principales [38]:

- los grafos homogéneos, tienen una distribución del grado nodal, $P(k)$, con forma binomial o de Poisson en el caso en que $n \rightarrow \infty$, $P(k) = e^{-\langle k \rangle} \langle k \rangle^k / k!$, que presenta un pico entorno a un valor medio del grado nodal, $\langle k \rangle$, con significado físico de valor típico que alcanza cualquier vértice,
- los grafos heterogéneos tienen una distribución del grado nodal, $P(k)$, que no se desarrolla de forma simétrica entorno a un valor medio $\langle k \rangle$ sino que se extiende sobre cualquier orden de magnitud, con una forma que puede ser una ley de potencias, $P(k) = \zeta(k) k^{-\gamma}$, o una exponencial estirada (KWW), $P(k) = \exp(-k^\beta)$, por lo cual, el valor medio de k tiene solo el sentido matemático de media. El valor del exponente γ que distingue a cada ley de potencias indica la dinámica que controla al sistema. Algunos modelos matemáticos producen valores muy concretos de γ y la resistencia de algunas redes a los ataques (mantenimiento de la funcionalidad a pesar de la eliminación de nodos) parece depender críticamente de su valor. Sin embargo los sistemas reales no poseen a menudo una ley de potencias clara, sino lo que se denomina distribuciones de redes de escala ancha, una ley de potencias con corte abrupto, y de escala simple, con cola de decaimiento con forma exponencial, [7].

Modelo de crecimiento de la gelatina. Grafo regular malla cúbica.

Las redes complejas se forman mezclando pautas de crecimiento aleatorias (como en las redes aleatorias clásicas) y reglas precisas (redes regulares). En proceso de crecimiento de una red pueden intervenir cuatro procesos elementales: adición o extracción de un nodo y adición o extracción de un enlace, [13].

Cada uno de estos procesos tiene una probabilidad de ocurrir diferente en cada tipo de sistema. En algunas el número de nodos permanece fijo y solo crecen enlaces de manera aleatoria, RN. En la red de Internet tanto nodos como enlaces se crean y destruyen aleatoriamente.

En los grafos sin escala, SF, la distribución nodal sesgada emergen automáticamente cuando en un modelo de crecimiento estocástico en el que se van añadiendo nuevos nodos que se unen preferentemente nodos ya enlazados del grafo, [222].

Las redes reales siguen reglas de construcción que son una mezcla de los modelos teóricos de crecimiento, por lo que la distribución nodal presenta diferentes relaciones funcionales (exponencial, potencial, poissoniana) de acuerdo a sus diferentes fases de crecimiento (crecimiento eminentemente nodal, nodal y segmental parejos o preferentemente segmental).

En nuestra red de gelatina, se van creando aleatoriamente nodos y de manera eventual aparecen enlaces cuando en una misma cadena existen nodos consecutivos. Por tanto la aparición de enlaces no es simplemente aleatoriamente sino que dependen del número de nodos ya formados. Además, existe la posibilidad de destruir nodos, aunque probabilidad de destrucción es menor que la de creación.

La topología de la red de gelatina es un resultado de la dinámica de formación y rotura de nodos y segmentos.

Los geles físicos son más complejos que los químicos ya que los nodos una vez creados se pueden destruir, y además los elementos de conexión no son árboles ramificados abiertos sino que presentan ciclos, dos o más enlaces diferentes conectando dos nodos, que impiden usar con precisión herramientas de la matemática combinatoria para hacer estimaciones topológicas.

Los nodos de este modelo son las triples hélices que se forman al encontrarse tres cadenas distintas en un punto del sistema. De este nodo i parten un máximo de seis segmentos de cadenas que, dependiendo de si ya existen más nodos formados en la misma cadena se denominarán segmentos internodales o enlaces según la teoría de grafos. Esta regla de construcción física restringe geoméricamente al sistema, el grado máximo de cada nodo quedará limitado a seis.

Esta pauta de regularidad (organización subyacente) distingue a la gelatina de otros geles y hace que los valores del grado nodal, el coeficiente de clustering y la distribución del grado nodal, se alejen de las previsiones de otro tipo sistemas reales (redes sociales, WWW, redes de carreteras, tráfico aéreo, mapas de galaxias, etc.).

El modelo de crecimiento de grafo que sigue la formación de la gelatina es como sigue.

Se comienzan los ciclos de simulación con una disolución de cadenas lineales a temperatura alta en la que se empiezan a formar los primeros nodos con una probabilidad que depende de la energía reducida de las hélices. Los nodos se distribuyen de manera aleatoria sobre el volumen de simulación, y en la primera fase del crecimiento hay pocos nodos y casi ningún segmento internodal.

Se continúa la simulación con ciclos a temperaturas cada vez más bajas que favorecen un crecimiento mayor de nodos y la aparición de segmentos internodales, lo que se traduce en valores bajos del grado nodal. La probabilidad de creación de nodos y segmentos tiene origen físico, depende de la energía de formación de la triple hélice, no hay ninguna regla de construcción geométrica explícita que añada la condición de enlace preferente como ocurre en redes lógicas, sociales, económicas, epidémicas etc.

En los ciclos de simulación a temperaturas más bajas, se entra en una fase topológica de maduración y saturación. La red crece más lentamente, el crecimiento de los segmentos es mayor al de los nodos, cuyo grado nodal medio

aumenta para acercarse al máximo topológico de $k = 6$.

Después de un tiempo el número de segmentos efectivos supera al número de nodos hasta llegar a la saturación y el cese de crecimiento de nodos. La red alcanza una forma de equilibrio topológico donde el número medio de nodos y segmentos no varía aunque localmente se sigan reformando por la reversibilidad de las triples hélices.

La topología final de la gelatina que simulamos mediante este proceso tiene como características:

- es una **mallá aleatoria** tridimensional ya que los nodos aparecen de manera aleatoria en el volumen de simulación, y **reversible**, pues a cualquier temperatura las triples hélices tienen una probabilidad finita y condicionada por la temperatura de romperse;
- el **crecimiento** está **limitado** por el número fijo de eslabones asociativos que se impone como parámetro de entrada y equivale, en un sistema real de gelatina, a tener un tamaño finito de muestra en el que, por imposibilidades topológicas simples, no se puede conectar el todo con el todo, no se puede crear un número ilimitado de hélices;
- geoméricamente el **grado nodal** máximo queda **restringido a seis**;
- **no** existe la condición de **enlace preferente**;
- el crecimiento de segmentos y nodos es **no-lineal**.

En la figura 4.6, se puede ver la representación gráfica de una **mallá cúbica tridimensional**, paradigma de regularidad en comparación con la red de gelatina. Ambas comparten mismo principio de organización, de un nodo parten un máximo de seis trozos de cadenas, y sus elementos estructurales son cubos, al igual que en el cubo de simulación.

La **mallá cúbica tridimensional** es el equivalente regular de la red de gelatina cuando alcanza su conectividad máxima y comparten algunas propiedades límites y características de crecimiento:

- la misma pauta generatriz, de cada nodo parten seis segmentos efectivos que lo unen a otros seis nodos y que van describiendo una estructura cúbica,
- el grado nodal individual de los nodos de la cubo coincide con el valor medio, $\langle k \rangle = k_i = 6$, este es el valor límite al que tiende la red de gelatina al máximo de su conectividad,
- la función de distribución del grado nodal es, en este caso, una delta centrada en $k = 6$, $T(k) = \delta(k - 6)$ función simétrica como corresponde a una red homogénea,
- el coeficiente de clustering para la mallá regular es $C^r = 1$, valor límite al que tiende el gel de gelatina cuando alcanza la topología de equilibrio.

Las propiedades de la mallá cúbica son el límite ideal de la mallá de gelatina y vamos a usarla para calcular analíticamente el límite ideal de segmentos efectivos que pueden formarse en un gel con h triples hélices. En la mallá cúbica con n nodos por arista y longitud $L = n - 1$ se tiene un volumen de puntos $V = n^3$ y un número total de segmentos internodales en el cubo, $\rho_n = 3n^2(n - 1)$. Si consideramos que el número h de triples hélices formadas en un volumen de gelatina

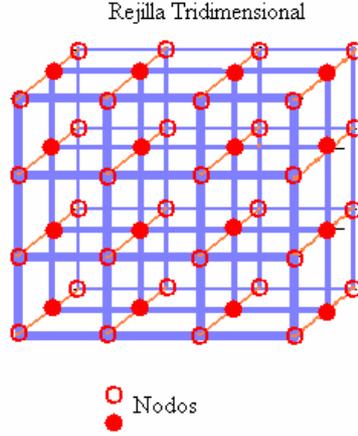


Figura 4.6: Malla cúbica tridimensional

se distribuyen sobre los n^3 nodos de una malla cúbica, el número máximo de segmentos efectivos que podría alcanzar al estructura será $\rho_{h^{1/3}} = 3(h - h^{2/3})$. De esta manera la definición operacional del coeficiente de clustering queda como:

$$C^r = \frac{\rho_{eff}}{3(h - h^{2/3})} \quad (4.11)$$

Sus valores oscilarán entre $C^r = 0$, para una red sin agregación ($\rho_{eff} \ll$) y $C^r \rightarrow 1$ para una red al máximo de su conectividad.

4.2.3. Formación de nodos en el gel numérico.

El contenido de hélices del sistema, χ , viene definido por el número de hélices que se forman a cada temperatura, h , dividido por el número máximo de hélices que se pueden formar:

$$\chi = \frac{h}{\phi_c(n * N)} \quad (4.12)$$

El número máximo de hélices que se podrían llegar a formar es un parámetro del sistema que controlamos a través de ϕ_c , concentración de eslabones asociativos y el número total de eslabones del sistema, ambas cantidades son parámetros de la simulación. El número de hélices formadas se denominan nodos en el lenguaje de la teoría de grafos.

Experimentalmente el contenido de hélices de una gelatina se obtiene a partir de medidas polarimétricas, en las que se relaciona la rotación óptica con el número de hélices formadas, [41].

La formación de triples hélices en una gelatina corresponde a un tipo de crecimiento denominado auto-limitante, debido a que, tanto en el modelo de simulación como en el gel real, el número de moléculas es finito y el número de hélices que se pueden formar se va agotando al avanzar el proceso de gelificación. Hay diferentes ecuaciones que pretenden ajustar el crecimiento limitado de todo tipo de sistemas, biológicos, estadísticos, físicos, etc. En ellas la ecuación de crecimiento de Verhulst se aplica a problemas de crecimiento de una cierta especie cuya evolución viene acotada por un valor de saturación y su forma funcional pertenece a un cierto tipo de funciones conocidas como sigmoides (forma de s).

Verhulst planteó una ecuación de crecimiento de una especie a ritmo r que agota los recursos de crecimiento K :

$$P(t) = \frac{KP_0 e^{rt}}{K + P_0(e^{rt} - 1)} \quad (4.13)$$

Otra ecuación que contempla el crecimiento de un tipo de procesos, es la ecuación Gompertz-Makeman, en la que el crecimiento exponencial de una especie, depende de dos términos, uno independiente de la cantidad de especie ya creada y otro que depende de ella:

$$P(t) = \frac{KP_0 e^{rt}}{K + P_0(e^{rt} - 1)} \quad (4.14)$$

En las figuras 4.7 se presentan los ajustes a la ecuación de Verhulst, ecuación 4.13 y Gompertz, ecuación 4.14, del número de hélices creadas frente a la temperatura en diferentes dos tipos de gel, $R=10$ a) y $R=20$ b).

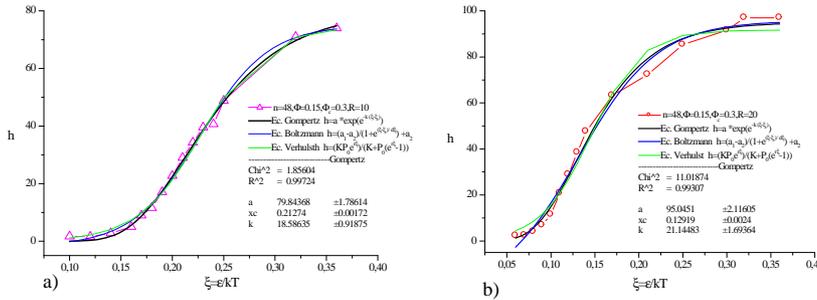


Figura 4.7: Crecimiento de las hélices en una disolución asociativa a) $R=10$ y b) $R=20$.

En el tramo de temperaturas altas la ecuación 4.14 ajusta notablemente mejor el crecimiento de h , obteniéndose que la proporción de crecimiento de las hélices, k , indica que el crecimiento en $R = 20$, $k(R = 20) = 21,1 \pm 1,6$ es más rápido que en $R = 10$, $k(R = 10) = 18,56 \pm 0,91$.

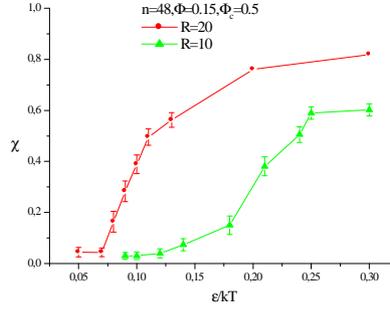


Figura 4.8: Saturación del crecimiento de hélices

Es un hecho que la gelatina no puede revertir totalmente su conformación de ovillo y reconstruir el orden total de las fibras del colágeno. Una transición de desorden a orden total exige un cambio de entropía demasiado elevado que el cambio entálpico de este sistema no puede compensar. Es por ello, que se observa en las simulaciones también un límite topológico máximo, por encima del cual no se forman más nodos aún cuando no se hayan agotado todas las posibilidades que permite el parámetro ϕ_c .

En la figura 4.8 se observa el límite que alcanza el contenido en hélices para dos geles con $R = 10$ y $R = 20$ con una fracción de eslabones asociativos alta $\phi_c = 0,5$, el 50% de eslabones en el sistema tienen la posibilidad de formar hélices.

En el caso más reversible, $R = 10$, solo se llegan a formar el 60% de todas las hélices posibles, en el caso más irreversible, $R = 20$, se alcanza el 80%. En ambos geles se satura el crecimiento de las hélices a partir de una temperatura dada más baja que el punto de gel.

En las figuras 4.9 a) y b) se observa que el crecimiento de las hélices es reversible, durante la secuencia configuracional de cada temperatura, el número de hélices generadas fluctúa entorno a un valor promedio $\langle h \rangle$ se forman y deshacen en proporciones diferentes por lo que el resultado neto es la formación de hélices con el descenso de temperatura.

Formación de nodos y parámetros de simulación.

En la figura 4.10 se representa el crecimiento de hélices durante un proceso de enfriamiento para disoluciones asociativas con diferente parámetro de

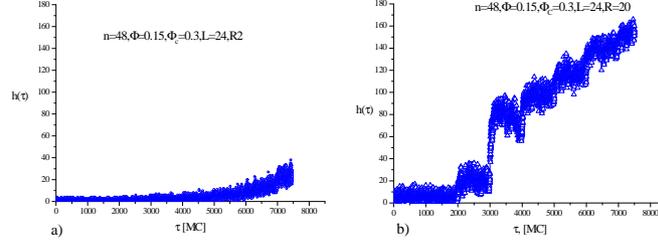


Figura 4.9: Crecimiento reversible de las hélices para $R=2$ a) y $R=20$ b).

reversibilidad, $R = [2, 5, 10, 20]$, e idénticas condiciones de simulación, $n = 48$, $\phi = 0,15$ y $\phi_c = 0,3$.

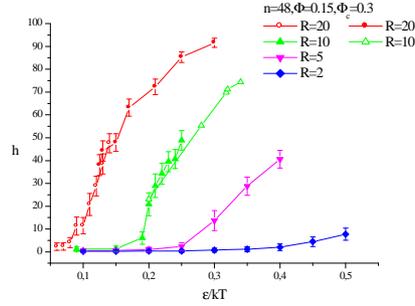


Figura 4.10: Influencia de R en el crecimiento de hélices en disoluciones asociativas con idénticas condiciones de simulación.

A temperaturas altas, $\epsilon/kT < 0,1$, la energía cinética del sistema es comparable a la magnitud del enlace de hidrógeno y el resultado neto es una formación escasa de hélices.

Sin embargo, a medida que desciende la temperatura del sistema, la energía del enlace de la triple hélice domina sobre la energía cinética y el número de hélices crece de forma no-lineal con la temperatura.

Cuanto más irreversible es el sistema, $R >$, más rápido es el proceso de formación de hélices, pues la intensidad del enlace de las hélices es más fuerte que para $R <$ y son capaces de resistir las fluctuaciones térmicas que sufren las cadenas a temperaturas altas.

En el límite de R muy altos se observa que la gelificación ocurre de manera casi inmediata a temperaturas altas. Este comportamiento es coherente con lo

observado en la gelificación a temperatura ambiente de los geles químicos, donde la formación de los nodos de la red ocurre mediante enlace covalente ($R \gg \gg$) entre los monómeros en disolución.

Según Gillmor et al., [74] la gelificación térmica reversible debida la formación de enlaces de hidrógeno está asociada con una entalpía negativa de formación del orden de kT a temperatura ambiente. Cuando la entalpía de formación es pequeña, R pequeños, los cambios en son pequeños, y para grandes cambios en la entalpía grandes cambios en . Para geles más reversibles, la formación de la red ocurre de manera más suave durante un intervalo de temperaturas ancho.

Con el modelo de crecimiento aleatorio limitado que hemos implementado se reproducen las características genéricas que se observan en el crecimiento del número de hélices durante la gelificación de la gelatina. Para emular una cinética de gelificación más realista sería conveniente introducir la posibilidad formación de dobles hélices además de permitir el crecimiento de las hélices como propone Tanaka et al. [230] en su modelo de gelificación reversible.

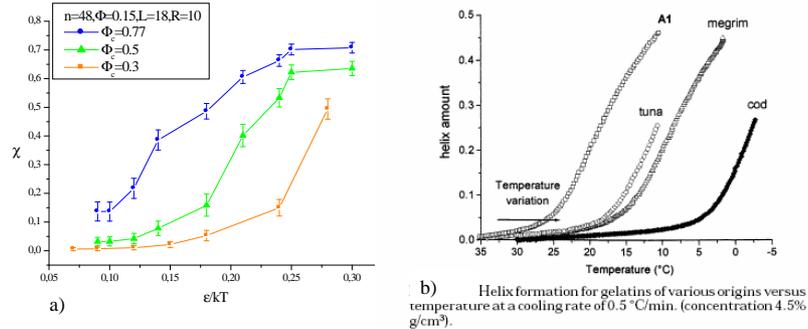


Figura 4.11: Crecimiento de χ para a) simulaciones de geles con diferentes $\phi_c = [0, 3, 0, 77]$ y b) gelatina de procedencia animal diversa, [98].

En diferentes muestras de gelatina, se pueden medir además diferentes valores del punto de gelificación y fusión, distintas dinámicas de formación de la red y módulos de elasticidad, dependiendo del índice de Bloom. Este índice es una medida de la fuerza de la gelatina según la procedencia biológica del colágeno. En la simulación se puede controlar la habilidad gelificante del polímero variando el contenido de eslabones asociativos ϕ_c . Cuanto más alto sea su valor, más puntos de la cadena tendrán posibilidad de formar triples hélices, más nodos se formarán al bajar la temperatura y más fuerte será el gel. En el límite inferior, $\phi_c = 0$, se obtiene una disolución simple de polímero no asociativo.

En la figura 4.11 b) se pueden ver las diferentes curvas de formación de hélices para cuatro muestras de gelatina de diferente procedencia, A1: bovino;

(*tuna*):atún; (*megrin*):gallo; (*cod*):bacalao, con capacidad gelificante respectivamente decreciente, medidas por Djabourov et al., [98]. En la figura las curvas de las gelatinas de menor capacidad gelificante se sitúan hacia la derecha de la representación. Se puede observar que cuanto menor es la capacidad de gelificar menos nodos forman y más hay que bajar la temperatura para que ello ocurra.

En la figura 4.11 a), se puede observar el efecto que tiene variar la proporción de ϕ_c sobre la temperatura de gelificación y la cantidad de nodos formados reproduce los experimentales, la habilidad gelificante, determina la temperatura de gelificación y el número de nodos formados. Variando ϕ_c se puede simular con sencillez tipo de gelatina de diferente procedencia..

4.2.4. Segmentos internodales y módulo elástico.

En las medidas clásicas de reología se hacen experimentos de elongación y tensión para ver la respuesta del material y se calcula el módulo elástico de cizalla G' , que para un compuesto incompresible, presenta la relación:

$$G' = \frac{E}{2(1 + \nu)} = 3E \quad (4.15)$$

Donde $E = \sigma$ (*tensión*) / ε (*elongación*) es el módulo de elasticidad de Young, ν es el coeficiente de Poisson que mide la relación de elongaciones en la dirección x e y , dada una compresión simultanea en la dirección $y, \nu_{xy} = -\varepsilon_x / \varepsilon_y$, en medios incompresibles $\nu = 1/2$. También se denomina módulo de rigidez, pues cuanto más elevado es su valor más rígido es el material. Las medidas experimentales directas de G' se efectúan bien mediante cizalla bien por compresión de la gelatina, tomándose como valor del módulo de cizalla en equilibrio, G_0 las medidas dinámicas a muy baja frecuencia, típicamente $f = 1Hz$.

Por tanto G_0 es una medida de la rigidez de la gelatina, y experimentalmente se encuentra que para geles a $25^\circ C$ aumenta con la concentración de gelatina $G_0 \propto \phi^2$ en el intervalo $\phi = [5, 30] \%w/v$, [232]. Esta relación habitualmente se ha interpretado como que la reacción de formación de las hélices es de segundo orden, [163], es decir que una cadena enrollada sobre sí misma es el núcleo de la hélice sobre la que se enrollara otra cadena para formar así la triple hélice. En general, cuanto más viejo es el gel más rigidez presenta.

Formulas predictivas del módulo de elasticidad.

Durante el proceso de gelificación intervienen muchos eventos cinéticos, cambios en los entrecruzamientos, formación de triples hélices, impedimentos supra-macromoleculares, todos ellos incidiendo en la respuesta elástica del medio. Relacionar el valor experimental macroscópico de G_0 con información molecular es una tarea difícil en la que se han seguido diferentes aproximaciones a lo largo del tiempo.

La primera tentativa de desarrollar una teoría de elasticidad para una red se debe a Liit en 1961, para objetos rígidos, y la última de Jones y Marques 1990, que ya incorpora conceptos de fractalidad en sus desarrollos.

La contribución a la elasticidad de un medio puede ser de origen entrópico, a través de la relajación configuracional, o entálpico, a través de la ruptura de enlaces en los casos reversibles. El modelo de red más sencillo formulado se debe a Pearson y Graessly, [171], relaciona el módulo de elasticidad entrópica con el número de segmentos elásticamente activos de la siguiente forma :

$$G_0' \approx \frac{\Phi \xi k_B T}{V_0} \quad (4.16)$$

donde Φ es una constante que se asume para la gelatina $\Phi \approx 1$, ξ el número de segmentos elásticamente activos y V_0 el volumen de la red. Según estos autores hay tres aspectos fundamentales que considerar al analizar la relación entre la elasticidad de una red y su estructura molecular:

- cual es la relación fundamental entre la elasticidad y la conectividad de las redes fantasmas, (redes donde las ramas solo interactúan a través de los nodos),
- como se calcula ξ estadísticamente en cada red particular a partir de su mecanismo de formación,
- y como calcular estadísticamente el enmarañamiento de las cadenas (el enmarañamiento se define como la interacción física que se produce entre los contornos de las cadenas) que también contribuyen a la elasticidad de la red.

Los cálculos se complican más cuando los nodos de la red son poli-funcionales (cuando los nodos poseen diferente grado nodal) lo que da lugar a estructuras moleculares mucho más complejas que las redes monofuncionales.

El criterio de Scanlan [200] y Case [33] establece que los segmentos elásticamente activos son los segmentos internodales, donde los nodos poseen al menos tres caminos de unión con la macromolécula del gel. Cuando el nodo solo posee dos caminos de conexión al gel consideran que su efecto ante una compresión es únicamente extender la longitud de un segmento activo. El grado nodal medio es la magnitud en teoría de grafos que expresa el número de caminos de conexión al gel de los nodos. Por tanto no todos los segmentos internodales son elásticamente activos. En general el cálculo estadístico que se ha utilizar para estimar el número de segmentos elásticos es arduo.

Graessly et al., [171], incorporan el criterio de Langley para estimar la contribución de los enmarañamientos que se producen en redes polifuncionales. Se puede medir experimentalmente que una red temporal de polímero con $\phi > \phi_{gt}$ presenta un módulo elástico G_{0e}' constante frente a la frecuencia que es debido a la supervivencia de los enmarañamientos. Por tanto el módulo de elasticidad de una red entrecruzada, G_{0c}' , y enmarañada, G_{0e}' , será mayor que el de una red simplemente entrecruzada (red fantasma). Asumiendo que los módulos son simplemente aditivos:

$$G_0' = G_{0c}' + G_{0e}' \approx \frac{\Phi \xi k_B T}{V_0} + G_{0e}' \quad (4.17)$$

Cuadro 4.3: Valores experimentales de t para gelatina en diferentes condiciones, [83]

ϕ [g/dl]	T[°C]	t
1.51	10	2.45
	20	2.26
2.62	15	2.16
	20	2.25
5.08	25	1.64
10.3	25	1.6

Análisis modelo de percolación del G'_o experimental.

Según Gillmor et al., [74], está muy bien documentado el hecho de que las ideas de la percolación son aplicables a geles físicos, en concreto a la gelatina. En concreto, el módulo elástico G'_o sigue una ley de escala del tipo:

$$G'_o = (\chi - \chi_c)^t \quad (4.18)$$

donde χ , el contenido de hélices de la gelatina, es considerado el parámetro estructural equivalente a la fracción de enlaces formados en los geles químicos, [42] y t es un exponente universal, que para gelatinas y otros geles físicos de biopolímeros se ha encontrado que tiene el valor de $t = 1,82$, $t = 1,9$, [74] $t = 2,0$ para $T = 25^\circ C$.

De Gennes sugiere que en el punto de gel, el módulo elástico escala en 3-D según $G'_o = (p - p_c)^2$.

Las diferentes teorías predicen para el módulo elástico de equilibrio diferentes valores para t :

- $t = 3$, para el modelo clásico de Flory, de campo medio, que describe la gelificación como el crecimiento de estructuras arborescentes;
- $t = [1,8, 2,0]$, el modelo de una red de resistencias aleatoria;
- $t = [3,5, 4]$, el modelo de percolación vectorial.

Los resultados experimentales obtenidos por Djabourov et al, [42], mediante medidas mecánicas a frecuencia $f = 0,015 Hz$ para gelatina a $27^\circ C$, un valor de $t = 1,82 \pm 0,15$, que confirma el modelo de red aleatoria de resistencias.

Guo et al., [83], realizan un análisis sistemático de la gelificación de la gelatina para varias concentraciones y temperaturas, midiendo en cada caso con un equipo reo-óptico. Los resultados, que pueden verse en la tabla 4.3, indican una dependencia importante del exponente t con las condiciones del sistema, con la disminución de la concentración ϕ del sistema se tiende al valor predicho por Rouse $t = 2,26$, y al aumentar la concentración disminuye hasta un valor $t = 1,6$.

Resultados numéricos.

La ecuación de Pearsson ha sido desarrollada para un gel irreversible y su validez para geles reversibles, con mayor complejidad estructural que los

primeros, es cuestionable, ya que no incorpora las contribuciones como:

- un término de relajación entálpica, presente en los geles reversibles a lo largo del proceso de gelificación,
- un término que refleje la compleja evolución de los enmarañamientos, dependientes de la concentración, y que poseen dinámicas diferentes en la fase sol, (donde tienen carácter más *temporal* y se pueden deshacer y relajar con el tiempo) y en la fase gel (donde la presencia de los nodos congela los grados de libertad del sistema e impide la relajación temporal de los enmarañamientos que se vuelven *permanentes*)
- un término que incluya además del número de segmentos elásticamente activos la longitud euclídea promedio de los mismos, pues es razonable pensar, evocando la ley de Hooke que en un sólido con segmentos activos más cortos la rigidez será mayor,
- además, particularmente en la gelificación producida por la formación de hélices, el crecimiento longitudinal de las mismas producirá un incremento no lineal con el tiempo en la rigidez del sistema.

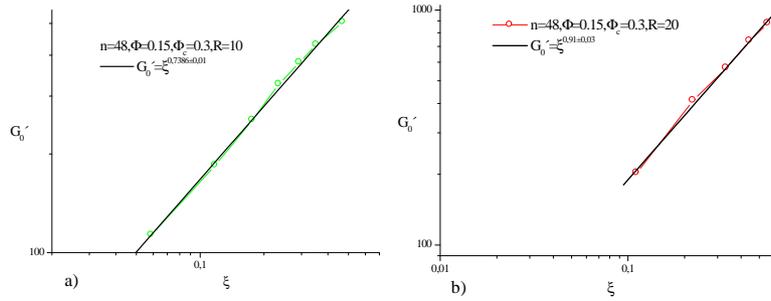


Figura 4.12: Exponente t para dos casos a) $R=10$ y b) $R=20$.

Hemos calculado G_{0c} utilizando la ecuación 4.16 tomando la temperatura reducida $k_B T/\epsilon$ y el número de segmentos internodales, ρ , obtenidos durante los ciclos de la gelificación, y posteriormente hemos calculado el exponente universal de la ley de escala utilizando la temperatura como variable linealmente comparable al tiempo de gelificación:

$$\zeta = \frac{\left| \frac{k_B T}{\epsilon} - \frac{k_B T_g}{\epsilon} \right|}{\frac{k_B T}{\epsilon}} \quad (4.19)$$

En cada caso hemos tomado el correspondiente punto de gel como la temperatura en la que la ley de distribución del tamaño de clusters sigue la el escalado que predice el modelo de percolación, $n(m) \propto m^{-2.2}$, que se desarrolla en la sección 4.5.

En la figura 4.12 se representa, en escala doblemente logarítmica, el módulo elástico de equilibrio en relación a la proximidad del punto de gel, ζ , para dos sistemas con reversibilidad a) $R = 10$ y b) $R = 20$, con $\phi = 0,15$ y $\phi_c = 0,3$. En ambos casos el exponente difiere sustancialmente del valor teórico $t = 1,82$.

En las figura 4.13 a) $R = 10$ y b) $R = 20$, $\phi = 0,15$ y $\phi_c = 0,5$, fracción de eslabones asociativas elevada, el exponente obtenido aumenta hasta $t \approx 1,4$. Aunque el ajuste de los puntos de G_0 a una recta no es muy bueno, se observa que el gel más irreversible se acerca más a la predicción teórica del modelo de percolación. Esto podría indicar que para condiciones de gelificación fuertes, R y ϕ_c altos, el modelo numérico recupera las características de gelificación de un gel químico y el comportamiento de las propiedades del gel se ajustan mejor a las predicciones del modelo de percolación y la ecuación 4.16.

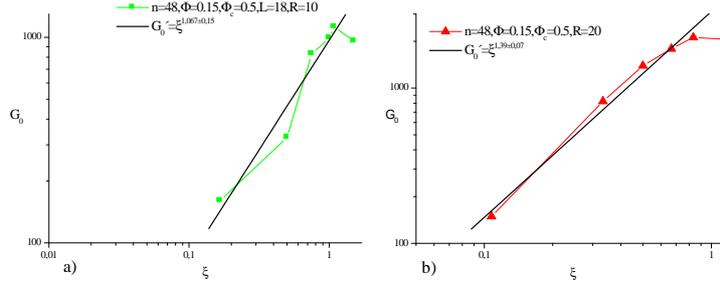


Figura 4.13: Exponente t para dos sistemas a) $R=10$ y b) $R=20$

El exponente t que hemos obtenido mediante los datos numéricos no excede al valor teórico $t = 2$ aunque para condiciones de gelificación fuerte t aumenta. Las razones de estas diferencias pueden ser de dos tipos:

- la contribución del módulo de elasticidad por enmarañamientos es importante en la gelatina y considerar solamente la contribución de segmentos elásticamente activos, no basta para describir la elasticidad de la gelatina,
- la determinación numérica del punto de gel, los tramos térmicos elegidos y en general el modelo numérico de gel, no son suficientemente precisos para reproducir el comportamiento elástico de la gelatina.

4.2.5. Crecimiento nodal y segmental.

Cada red sigue sus propias pautas de crecimiento nodal y segmental, en general la relación no es lineal. Cuando el número de segmentos crece más rápidamente que los nodos, el proceso se denomina de crecimiento acelerado y provoca que el grado nodal medio varíe durante el proceso de crecimiento de la red, [6].

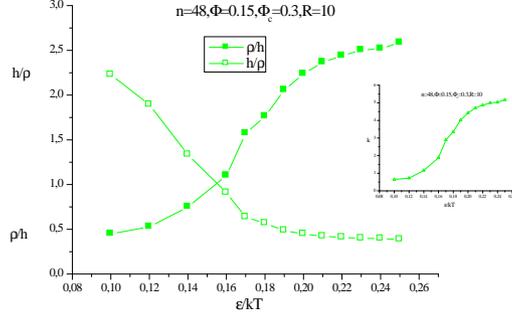


Figura 4.14: Crecimiento nodal y segmental de un gel numérico, junto con el grado nodal promedio.

El crecimiento de nodos y segmentos en el modelo de gelatina, no solo no sigue una relación lineal, sino que además pasa por tres fases de crecimiento topológico diferentes, como puede observarse en la figura 4.14, en la que se representan simultáneamente la proporción directa e inversa de número de segmentos frente a nodos, ρ/h y h/ρ , :

1. fase inicial, $\epsilon/kT < 0,14$, de crecimiento mayoritario de nodos, $\rho/h < 1$, por lo que el grado nodal en esta fase es muy bajo $k \approx 0$ no hay apenas segmentos efectivos,
2. fase intermedia, $0,14 < \epsilon/kT < 0,2$, de crecimiento intenso de segmentos $\rho/h > 1$, el grado nodal empieza a crecer, $k > 0$,
3. fase de saturación, $\epsilon/kT > 0,2$, donde se estanca el crecimiento de nodos y segmentos, $\rho/h = cte(\epsilon/kT)$, la red alcanza su máximo de capacidad geométrica de conexión y $k \rightarrow 6$.

En la fase intermedia ocurren los cambios estructurales más importante que determinan la gelificación del sistema y cambian las propiedades físicas del sistema. Sin embargo la extensión y amplitud de estas regiones no es constante, depende de R , el grado de reversibilidad.

En la serie de figuras 4.15 se puede observar como la zona de crecimiento nodal es más extensa y de amplitud mayor en a) $R = 2$, b) $R = 5$, c) $R = 10$ y d) $R = 20$. La región de maduración segmental ocurre a temperaturas cada vez más altas (alternativamente a ϵ/kT más bajas) es decir que el cambio estructural responsable de la gelificación se produce más rápidamente a R altas que a R bajas.

Para $R = 2$, condición de gel muy reversible, la gelificación es tan lenta que el crecimiento segmental no llega a saturar, solo alcanza una topología de escasa conectividad y el gel revierte fácilmente ante las fluctuaciones térmicas tal y como sucede en geles transitorios.

Para sistemas con $R = 2$ y $R = 5$ la estructura más conexas del gel se forma

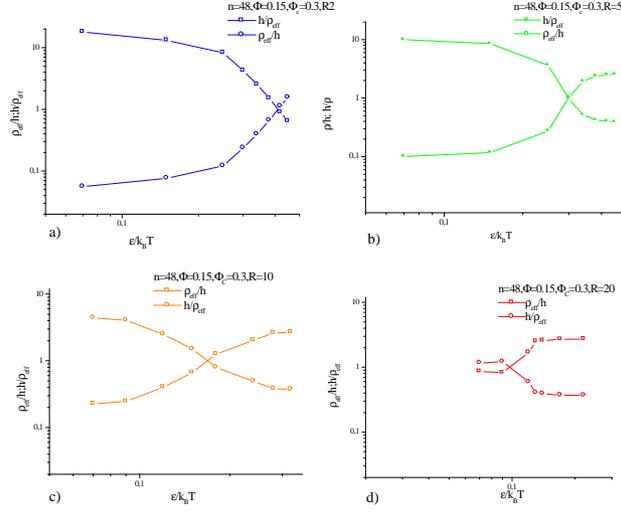


Figura 4.15: Influencia de R en las fases de crecimiento segmental, a) $R=2$, b) $R=5$, c) $R=10$ y d) $R=20$.

a temperaturas muy bajas, $\epsilon/kT > 0,35$, en comparación con los casos $R = 10$ y $R = 20$, $\epsilon/kT = [0,20, 0,13]$.

En el extremo de gelificación rápida para $R = 20$, la saturación del crecimiento segmental se alcanza a temperaturas altas y la fase intermedia del crecimiento segmental transcurre en una región térmica muy estrecha, $\Delta\epsilon/kT < 0,02$, lo que implica un cambio abrupto en las propiedades físicas del sistema.

La reversibilidad de la red, R , es un parámetro físico condiciona fuertemente el crecimiento y la topología del grafo.

4.2.6. Distribución del grado nodal.

La distribución de grado nodal, $P(k)$, es la magnitud estadística más representativa de un grafo y da una medida de la organización de los nodos de la red, [47]. La distribución del grado nodal con forma de ley de potencias es debida al enlace preferente [6], y la distribución de Poisson es propia de los grafos aleatorios clásicos, en los que el grado medio $\langle k \rangle$ es fijo y el número de vértices tiende a infinito, [47].

La distribución exponencial, aparece en grafos simplemente aleatorios, sin ninguna restricción, [47].

En el presente modelo, los nodos van apareciendo uno a un tiempo, y aleatoriamente se van ligando a otros nodos, hasta llegar a un máximo de seis, $k_{\text{máx}} = 6$, valor límite que no se puede superar, independientemente del número de nodos que se hayan formado.

El cálculo numérico del grado nodal ha sido realizado mediante el uso de un algoritmo específicamente desarrollado para este propósito que permite registrar el número de nodos y su grado nodal en cada configuración. La ley de distribución $P(k)$ para cada temperatura se obtiene promediando para los datos del grado nodal para todas las $nconf$ configuraciones generadas para cada temperatura de simulación.

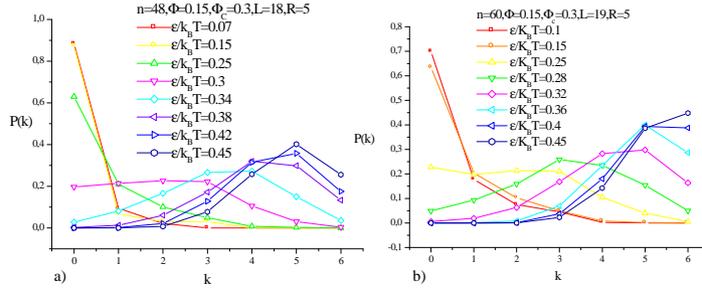


Figura 4.16: Distribución del grado nodal $P(k)$ para cadenas con a) $n = 48$ y b) $n = 60$ eslabones.

En las figuras 4.16 se ha representado la función de distribución del grado nodal para dos tamaños de cadena diferentes, a) $n = 48$ y b) $n = 60$, con idénticas condiciones de simulación, $\phi = 0,15$, $\phi_c = 0,3$ y $R = 5$ para un intervalo térmico comparable. Independientemente del tamaño de las cadenas, la distribución del grado nodal $P(k)$ presenta una dependencia térmica bastante diferenciada en relación a la gelificación, y similar al representado en las figuras 4.16 a) y b):

- para temperaturas altas, previas a la gelificación del sistema, $\epsilon/kT < 0,3$, la ley de distribución del grado nodal presenta la forma de una ley potencias negativa o una exponencial estirada, que según Luca et al., [38], corresponde a un grafo heterogéneo, en el cual el valor más probable del grado nodal y el valor medio no coinciden $k(P_{\text{máx}}) \neq \langle k \rangle$;
- para temperaturas bajas, posteriores a la gelificación, $\epsilon/kT > 0,3$, presenta la forma de una distribución binomial, propia de un sistema homogéneo, [38], en el cual coinciden el valor más probable del grado nodal y el valor medio, $k(P_{\text{máx}}) = \langle k \rangle$.

La gelificación coincide con la transición entre ambas fases, y $P(k)$ presenta en general una forma no definida que depende de las condiciones de simulación.

La gelificación de este modelo de gelatina conlleva por tanto una transición de una red heterogénea a otra más homogénea.

La distribución de Poisson, aparece asociada a procesos con un número de ensayos grande donde el resultado es un número discreto, toma la forma :

$$P(k) = \frac{e^{-\langle k \rangle} \langle k \rangle^k}{k!} \quad (4.20)$$

La distribución de Poisson que predice el modelo de grafo aleatorio, **RN**, no es capaz de acomodar la distribución de grado nodal, más asimétrica y con decaimiento diferente, que presentan muchas redes reales, [222] . Por ello se han ido desarrollando modelos aleatorios generalizados, **GRN**, [161], (el modelo de configuración, grafos direccionales, modelos comunitarios, grafos aleatorios exponenciales,..) que introducen variantes al crecimiento aleatorio básico, como el enlace preferente, crecimiento segmental acelerado, etc.

En la figura 4.17, se representan simultaneamente $P(k)$ numérico y $P(k)$ de Poisson, calculada insertando en la ecuación 4.20 los valores numéricos de $\langle k \rangle$ obtenidos a partir de los datos de la distribución numérica.

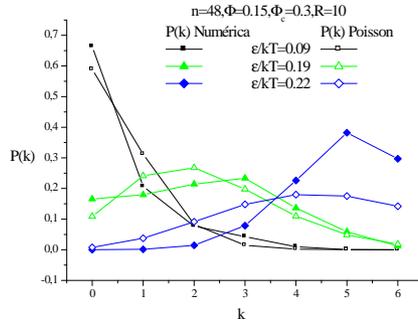


Figura 4.17: Distribución del grado nodal de una disolución asociativa y su ajuste a una distribución de Poisson.

Independientemente de las condiciones de simulación utilizadas, la distribución de Poisson no ajusta adecuadamente la evolución de $P(k)$ para el modelo de crecimiento de gelatina numérica que hemos implementado.

Fase heterogénea.

A pesar de que para $\langle k \rangle \ll$ la distribución de Poisson no es simétrica, no es en general capaz de ajustar la fase heterogénea del crecimiento de la red de gelatina numérica. En la figura 4.18 hemos realizado el ajuste a $P(k) = \exp(-k/a)$ para los datos correspondientes a $\epsilon/kT = 0,1$. Se puede observar que la distribución exponencial ajusta bien la fase de crecimiento heterogéneo de la red, a pesar de que haya pocos valores de k .

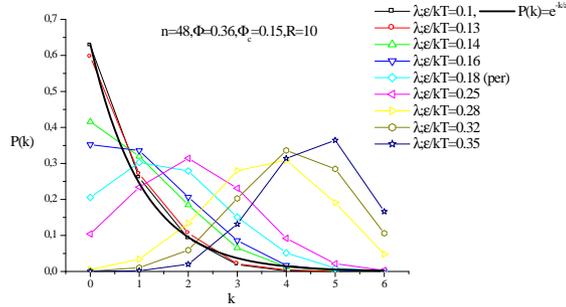


Figura 4.18: Ajuste de la fase heterogénea a una exponencial.

En esta fase de temperaturas altas, el modelo de la gelatina numérica se comporta como un modelo de crecimiento simplemente aleatorio, pues el número de nodos y segmentos creados no es demasiado alto y la restricción $k_{\text{máx}} = 6$ no influye aún en la forma de $P(k)$. Sin embargo para temperaturas más bajas, el número de nodos y segmentos empieza a ser muy alto y la restricción $k_{\text{máx}} = 6$ impide un crecimiento simplemente aleatorio del grafo.

Fase homogénea.

En la figura 4.19 se representan a) la función de Poisson y la distribución numérica en b) para una disolución asociativa, $\phi_c = 0,3$, poco reversilbe, $R = 20$, con fracción de ocupación $\phi = 0,15$. La distribución de Poisson difiere sustancialmente de la $P(k)$ numérica:

- ya que no reproduce adecuadamente la fase heterogénea del crecimiento de la red, $\epsilon/kT < 0,09$,
- presenta mayor simetría entorno al valor medio $\langle k \rangle$ que la obtenida numéricamente mediante las simulaciones, y no reproduce el aumento de intensidad de los picos de $P(k)$ entorno a $\langle k \rangle$ con la disminución de la temperatura en la fase homogénea, $\epsilon/kT > 0,09$.

En $\epsilon/kT = 0,09$, se produce la gelificación, evaluada analizando la ley de distribución de tamaños de cluster según se establece en el modelo de percolación y cuyos resultados se presentan en la siguiente sección.

La distribución de Poisson es verificada por grafos aleatorios que independientemente del número de nodos presentes tienden a formar una estructura con valor medio $\langle k \rangle$ fijo. En el modelo de crecimiento de grafo de gels reversibles que presentamos, aunque la aparición de nodos y segmentos sigue

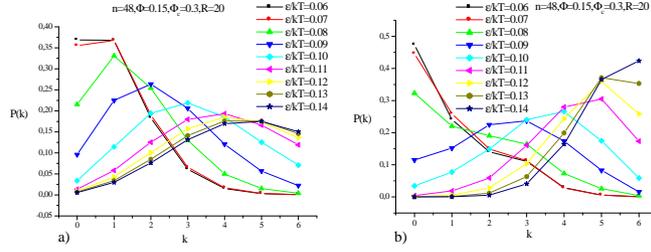


Figura 4.19: a) Distribución de Poisson calculada a partir de los valores numéricos de la distribución de k en b).

Cuadro 4.4: Influencia de R en la temperatura de transición.

$R = 2$	$R = 5$	$R = 10$	$R = 20$
$\epsilon/kT = 0,4$	$\epsilon/kT = 0,34$	$\epsilon/kT = 0,19$	$\epsilon/kT = 0,08$

también una pauta aleatoria, el límite $k_{\text{máx}} = 6$ hace el número de nodos presentes y el tamaño finito del sistema, determinen que la forma de la distribución sea asimétrica y que tienda a aumentar su amplitud a medida que $\langle k \rangle \rightarrow k_{\text{máx}} = 6$.

Por tanto, la gelatina numérica es un grafo homogéneo, una vez que el sistema ha gelificado, pero con características propias de crecimiento y distribución diferente de la de Poisson, que típicamente se suele atribuir a sistemas homogéneos.

En este sentido, la gelatina numérica cumple con una premisa de los grafos reales, su distribución no es de Poisson.

Parámetros de simulación y $P(k)$.

El grado de reversibilidad es el parámetro físico que más dominio tiene en la estructura y las propiedades gel.

En el bloque de figuras 4.20 se presenta la función de distribución nodal $P(k)$ para cuatro sistemas a) $R=2$, b) $R=5$, c) $R=10$ y d) $R=20$ e idénticas condiciones de simulación, $n = 48$, $\phi = 0,15$, $\phi_c = 0,3$.

En todos ellos la evolución térmica de $P(k)$ pasa de una distribución heterogénea a una homogénea, aunque la temperatura de la transición depende de R como se observa en la tabla 4.4.

Los geles más irreversibles, gelifican antes y además consiguen una estructura más homogénea a temperaturas altas, mientras que los geles más reversibles presentan mayor heterogeneidad incluso a temperaturas bajas. Esta complejidad estructural de los geles reversibles que se hace patente en una $P(k)$ heterogénea incluso a temperaturas bajas es una manifestación más del estado de no-equilibrio

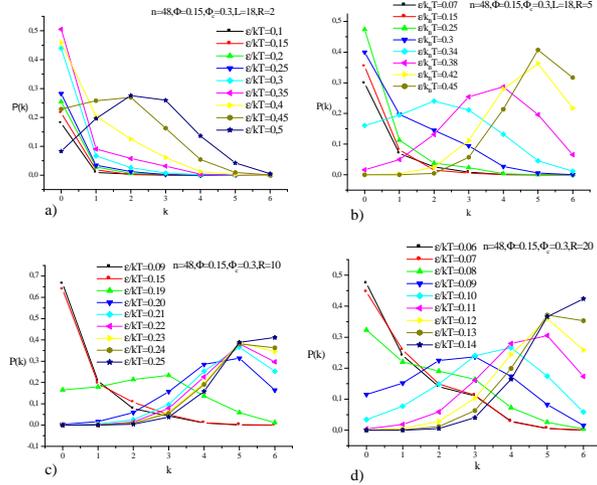


Figura 4.20: Evolución térmica de $P(k)$ para a) $R=2$, b) $R=5$, c) $R=10$ y d) $R=20$.

lento en el que se encuentran. Son pues sistemas complejos, cuya estructura difícilmente se puede estimar con herramientas estadísticas. Otro parámetro que introduce complejidad en los geles reversibles es la fracción de ocupación determina a que temperatura la red pasa de heterogénea a homogénea.

En general, cuanto más densa es la disolución de cadenas, más alta es la temperatura de transición. En las figuras, 4.21, se representa la función de distribución $P(k)$ para cadenas de $n = 48$ eslabones, $R=10$ fracción de ocupación a) $\phi = 0,1$, b) $\phi = 0,15$, c) $\phi = 0,3$, d) $\phi = 0,36$. Cuanto más denso es el sistema, $\phi >$, más alta es la probabilidad de contacto entre cadenas y por tanto mayor es probabilidad de formación de nodos a una temperatura determinada. Por ello para disoluciones asociativas densas, $\phi >$, la gelificación y la maduración de la red, ocurren antes (a temperaturas altas, ϵ/kT bajas) que para dosoluciones diluidas, $\phi <$.

Desde el punto experimental este es un resultado interesante a la hora de producir geles homogéneos con vistas a su aplicación tecnológica.

En general, escogiendo adecuadamente el intervalo térmico, se puede observar la transición de un sistema con grado nodal distribuido heterogéneamente a otro homogéneo. Esto tiene importancia tecnológica en el tratamiento de geles reversibles pues da una indicación de la importancia que tiene la elección del intervalo térmico en la estructura de la red.

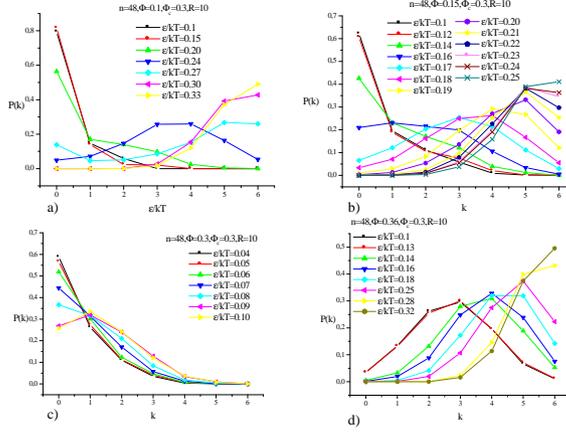


Figura 4.21: Evolución de $P(k)$ para diferentes condiciones de simulación.

Grado nodal medio.

En la figura 4.22 se presenta el grado nodal medio $\langle k \rangle$ frente a la energía reducida del sistema ϵ/kT en dos casos diferentes a) $n = 60$ y b) $n = 48$ calculado mediante promedio configuracional.

Se puede observar una zona de transición en $\epsilon/kT = [0,2,0,35]$ en la $\langle k \rangle$ que aumenta un 80 % su valor, aunque no se alcanza nunca el valor medio ideal $\langle k \rangle = 6$ ya que en una red finita se promedian:

- los nodos en los que alguna de las cadenas esté generando hélices en sus extremos finales contribuyen al promedio, según el caso con $k = [3, 5]$
- la aleatoriedad espacial en la formación de los nodos genera una estructura imperfecta comparada con la malla cúbica tridimensional.

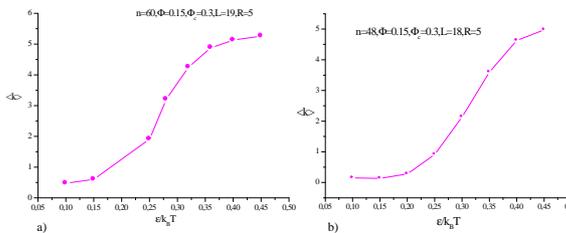


Figura 4.22: Evolución térmica de $\langle k \rangle$ para dos tamaños de cadena a) $n=60$ y b) $n=48$.

El grado nodal promedio en la fase sol tiene valores obviamente bajos, ya

que el número de nodos es bajo y hay poca conexión entre ellos, lo que produce $\langle k \rangle \approx 1$ valor insuficiente para producir una estructura con resistencia elástica, situación que cambia cuando se sigue bajando la temperatura y $\langle k \rangle$ toma valores por encima de 2.

En la figura 4.23, se observa la representación simultánea de la evolución térmica del grado nodal medio para $R = [2, 5, 10, 20]$ en un sistema con una fracción de eslabones asociativos $\phi_c = 0,3$.

A una temperatura dada, cuanto más reversible es el gel, menor es el grado nodal $\langle k \rangle$ que alcanza la red, es decir que el gel presenta menor resistencia elástica y tiene menor resistencia mecánica a las deformaciones. Por el contrario, para sistemas poco reversibles, la red es capaz de alcanzar valores altos de $\langle k \rangle$ a temperaturas altas y alcanzar el máximo, $\langle k \rangle_{\text{máx}} \approx 5,5$ en el presente modelo, en un intervalo teórico muy próximo a la gelificación.

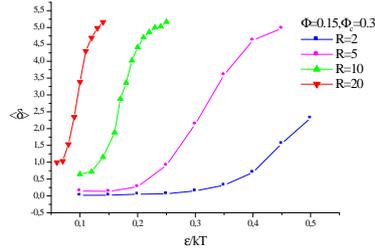


Figura 4.23: Grado nodal medio $\langle k \rangle$ para diferentes R

Influyen también la fracción de ocupación ϕ y la fracción de eslabones asociativos ϕ_c en la estructura de la red y en el intervalo de la transición sol-gel.

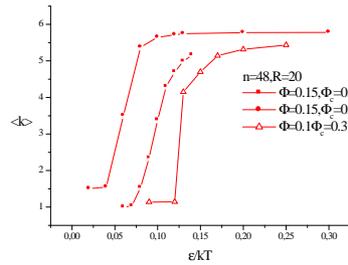


Figura 4.24: Influencia de las condiciones de en $\langle k \rangle$.

En la figura 4.24 se presenta un compendio de la evolución de $\langle k \rangle$ barriendo distintas condiciones de simulación. Las condiciones de gelificación fuertes:

- fracción en volumen alta
- fracción de eslabones asociativos alta
- grado de reversibilidad del enlace de los nodos,

producen gelificación a temperaturas altas y en un intervalo térmico estrecho. El grado nodal máximo alcanzado es más elevado para condiciones de gelificación fuertes, lo que implica que las estructuras así conseguidas resistirán mejor la degradación mecánica.

Entropía del grado nodal.

La entropía del grado nodal da información acerca de la topología de la red y su origen se formula a partir de la entropía de la información de Shanon, [197] que cumple tres condiciones:

- la entropía de una distribución uniforme (equiprobable) es máxima,
- los estados de probabilidad nula no afectan al valor de la entropía,
- la entropía se afecta por la presencia de probabilidades condicionales.

Esto tiene su traducción directa en la entropía de la distribución del grado nodal, [63]:

- el valor de la entropía se hace máximo para una distribución uniforme de k ,
- para una red regular la entropía es nula (el orden es máximo),
- para una red heterogénea la entropía se encuadra en medio del máximo y el mínimo.

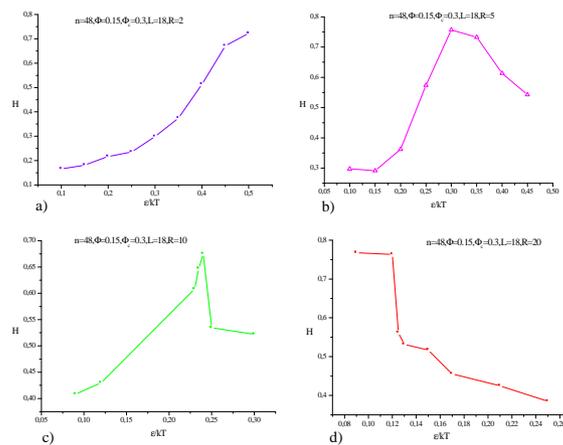


Figura 4.25: Entropía del grado nodal en la formación de geles con a) $R=2$, b) $R=5$, c) $R=10$ y d) $R=20$.

La formación espontánea de la gelatina con el descenso de la temperatura pasa por un máximo de entropía nodal, como se puede ver en las figuras 4.25 b)

R=5 y c) R=10, después decrece al madurar de la red y formar una estructura con distribución homogénea de grado nodal, por lo que la entropía tiende a minimizarse.

En la figura 4.25 a) R=2, no se alcanza en el intervalo térmico simulado el grado de homogeneidad suficiente para minimizar la entropía.

En el proceso de creación de la gelatina se pasa por dos fases estructurales de acuerdo al comportamiento de la entropía nodal:

- aumento de entropía, se corresponde con el crecimiento del desorden, en concreto el desorden en el grado nodal,
- disminución de la entropía, se corresponde con el crecimiento de un cierto grado de orden, la distribución del grado nodal se estrecha entorno a un valor.

Estructuralmente la gelatina, sigue una transición de desorden-orden,[105].

4.2.7. Histéresis.

El término histéresis procede etimológicamente del griego lo que viene de atrás, y lo introduce Alfred Ewing, [52] en el vocabulario científico hace 120 años:

“...cuando hay dos cantidades M y N, tales que, variaciones cíclicas de N producen variaciones cíclicas de M y M presenta un desfase con N, se dice que existe histéresis en la relación de M y N...”

cita que resume el significado físico de histéresis, el desfase entre un efecto y la causa que lo produce, que se manifiesta al medir la perturbación física y su respuesta.

Actualmente el término histéresis está presente en muchos problemas de interés científico y tecnológico: histéresis plástica, histéresis ferromagnética, transiciones de fase, histéresis en humidificación de suelos, histéresis de análisis shock económico, etc.

El estudio matemático y fenomenológico de los sistemas con histéresis comenzó en los años 70 bajo el grupo de M. Krasnoleskii, mediante el uso de operadores no lineales, [110].

Histéresis en la gelatina.

Von Hippel, [94] afirma que la gelatina está en un estado de no equilibrio de larga duración, pues la conversión ovillo-hélice es un proceso tan lento se tarda mucho en alcanzar equilibrios térmicos en estos sistemas. La aparición de histéresis es una de las señales típicas de no equilibrio,[172].

Experimentalmente se observa que la gelatina presenta histéresis térmica cuando es sometida a ciclos de enfriamiento y calentamiento. Djabourov et al., [41] , han obtenido ciclos de histéresis en el contenido de hélices, χ , de una

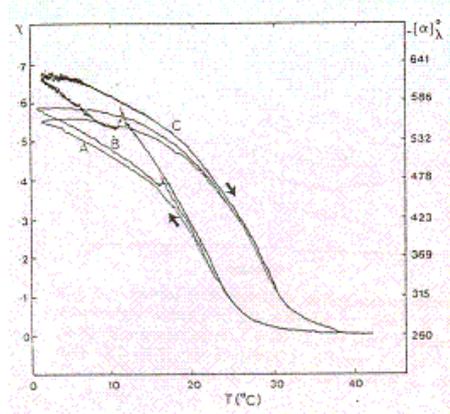


Figura 4.26: Ciclos de histéresis térmica de gelatina, $\phi = 4,6\%$, medidos por Djabourov et al.,[41], a diferentes velocidades térmicas, A: $v = 0,1^{\circ}C/\text{mín}$; B: $v = 0,08^{\circ}C/\text{mín}$; C: $v = 0,06^{\circ}C/\text{mín}$.

gelatina al 4.5% en peso, aplicando velocidades térmicas distintas, en la figura 4.26 se observa que el ciclo que consigue crear más cantidad de hélices es el que procede con cambios térmicos más lentos, $v = 0,06^{\circ}C/\text{mín}$. La cantidad máxima de helices creadas depende de la velocidad de cambio térmico, v , que sin embargo no influye en la anchura del lazo de histéresis.

La gelificación de la gelatina es un proceso de no-equilibrio, [41], lo que se refleja en el hecho de que la estructura reticular no para nunca de formarse (se crean y se destruyen las hélices siempre). Por ello la velocidad de calentamiento para refundir la gelatina ha de ser superior a la velocidad de formación de las hélices, pero no tanto como para que se produzca un desfase térmico y que la determinación de la curva de refundido sea imprecisa.

Experimentalmente la histéresis dependerá del índice de Bloom de cada muestra, si la gelatina ha gelificado físicamente o en presencia de algún enlazante químico que vuelva la reacción de gelificación más irreversible.

Observamos que las propiedades numéricas obtenidas para ciclos sucesivos de enfriamiento y calentamiento presentan un cierto grado de histéresis cuyas características tienen relación con el parámetro de reversibilidad, R .

En la figura 4.27 se incluye la histéresis térmica que presenta el contenido de hélices χ , obtenido mediante ciclos de enfriamiento y calentamiento, en una disolución asociativa de cadenas con $neslab = 48$ eslabones y factor de reversibilidad entre $R = [2, 20]$. El sistema más reversible, $R = 2$, presenta el menor grado de histéresis, la anchura del lazo es la más pequeña y además χ revierte totalmente a su valor inicial, $\chi(\epsilon/kT = 0,15) = 0,0$.

El caso $R = 10$, poco reversible, presenta una histéresis que revierte también totalmente, $\chi(\epsilon/kT = 0,07) = 0,0$ y la anchura del ciclo es superior a los casos

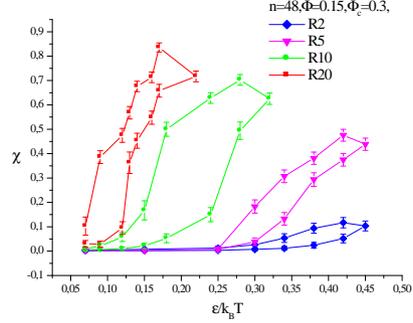


Figura 4.27: Influencia de R en la histéresis en ciclos de calentamiento-enfriamiento

más reversibles. El caso menos reversible, $R = 20$, es incapaz de revertir totalmente el fundido de las hélices que permanece en el valor $\chi (\epsilon/kT = 0,07) \approx 0,1$.

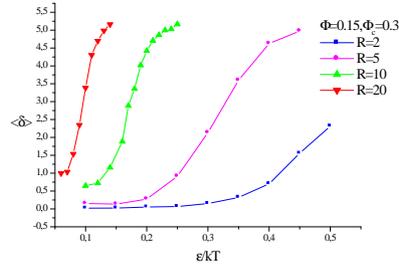


Figura 4.28: Grado nodal medio $\langle k \rangle$ para diferentes R

Se puede relacionar el grado de histéresis con la madurez topológica de las redes generadas, representada por el grado nodal promedio.

Es evidente de la figura 4.28 que cuanto más reversible es el sistema, R bajo, el grado nodal que alcanza es menor que en los casos más irreversibles, R alto, en los cuales la red se forma y madura rápidamente a temperaturas altas y el grado nodal promedio alcanza valores muy cercanos al máximo, $\langle k \rangle_{\text{máx}} = 6$.

Cuando se eleva la temperatura de una red de gelatina, se incrementa la energía y las hélices comienzan a fundirse. Pero el proceso de destrucción de hélices en una red madura con $\langle k \rangle_{\text{máx}} \rightarrow 6$ es complejo ya que cada hélice se encuentra en promedio conectada a otras seis triples hélices. Mientras estas seis hélices no se fundan, los segmentos internodales que las conectan a la hélice

interior, tendrán ligaduras estéricas importantes que impiden el proceso de desenrollamiento de la hélice y ralentizan la fusión.

A una temperatura dada, en los geles muy reversibles, $R = 5$ o $R = 2$, el grado nodal promedio de una hélice es menor, lo que implica que los segmentos internodales sufren menos ligaduras estéricas y la ruptura de una triple hélice se puede completar de manera más rápida al aumentar la temperatura.

El desfase entre calentamiento y disgregación del gel está relacionado pues con la homogeneidad de la red, cuanto más homogénea más difícil es revertirla.

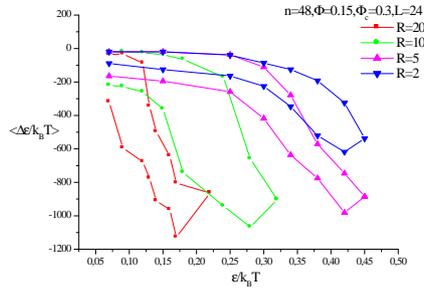


Figura 4.29: Evolución de la energía durante un ciclo de enfriamiento-calentamiento para diferentes valores de R .

Según Bertotti,[16], la histéresis está estrictamente relacionada con la forma de la energía libre del sistema, que como consecuencia de la complejidad de las contribuciones energéticas implicadas y la presencia del desorden estructural presente, tiene una estructura de mínimos múltiples compleja. La histéresis está originada por el hecho de que el sistema se queda atrapado en mínimos locales de la energía libre de los que no pueden salir en las escalas temporales de interés y por tanto no alcanza el equilibrio.

Pero la descripción microscópica detallada de la energía libre es prácticamente imposible. Y aunque fuera posible detallar todos los grados microscópicos de libertad para resolver completamente el problema, tantos detalles innecesarios enmascararían las consecuencias físicas del resultado. De manera que los resultados que persiguen algún tipo de generalidad provendrán de un tratamiento estadístico del problema donde la escala relevante será la mesoscópica.

En las figuras 4.29 y 4.30 se presenta la evolución de la energía correspondientes a los ciclos de enfriamiento y calentamiento de la figura 4.27. Lo más evidente es que para las condiciones de gelificación utilizadas y el ritmo de cambio térmico impuesto, las energías inicial y final del sistema no coinciden. La diferencia es tanto mayor cuanto menos reversible es el gel.

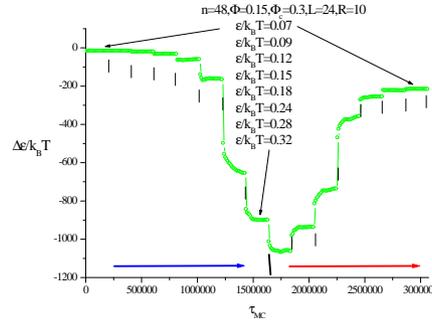


Figura 4.30: Evolución de la energía durante el ciclo de enfriamiento y calentamiento del gel.

4.2.8. Longitud euclídea del segmento internodal, tamaño de poro.

Se ha calculado el promedio de la longitud euclídea del segmento efectivo, $\langle \xi \rangle$, primero de la red para cada tiempo de MC de simulación y después su promedio estadístico para las $nconf$ configuraciones correspondientes a cada temperatura de simulación.

En general el tamaño del poro se va haciendo más pequeño cuanto más tupida es la red, es decir, cuantos más nodos se forman y la distancia entre ellos disminuye.

La cantidad de nodos que posea una red dependerá:

- de la temperatura, que determina contenido de nodos existentes,
- de la fracción de eslabones asociativos, es decir de la habilidad gelificante de cada tipo de gelatina,
- y del parámetro de reversibilidad R , que determina el promedio de nodos que permanecen sin deshacerse en cada momento.

Lo primero que hay que destacar es que de manera típica la evolución del tamaño del poro $\langle \xi \rangle$ no es lineal con la variación de la temperatura, como se observa en la figura 4.31. En el intervalo de gelificación, $\epsilon/kT = [0,3, 0,35]$, se observa un cambio abrupto en el tamaño del poro y en la desviación del valor medio. Esto último es debido a que una vez formada la red, aunque algún nodo se deshaga como un proceso más del equilibrio, el promedio de los segmentos internodales tiende a la homogeneidad y la desviación típica del valor medio disminuye progresivamente.

Este comportamiento se reproduce para cualquier valor de R , aunque para R altos el cambio más brusco ocurre en la temperatura de gelificación, y en todos los casos la relación es decreciente, pues al aumentar al inter-conexión de

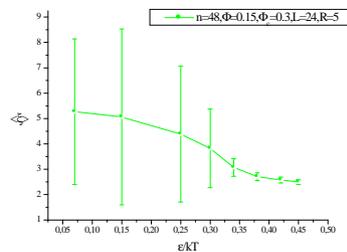


Figura 4.31: Comportamiento típico del tamaño de poro $\langle \xi \rangle$ durante el proceso de gelificación.

la red, aumenta el número de nodos por cadena y por tanto, como el tamaño de la cadena es constante, disminuye la distancia euclídea entre nodos.

En la figura 4.32 se presenta el tamaño promedio de la malla obtenido experimentalmente por Bohidar et al., [205], obtenido para una disolución de gelatina al 5% (w/v) en el intervalo de temperaturas $T = [60, 25]^{\circ}C$. El valor de $\langle \xi \rangle$, tamaño de la malla, lo obtienen a partir de su relación con el coeficiente de la difusión colectiva o modo de gel, $D_c \propto 1/\xi$, que a su vez está relacionado con el modo rápido de la dispersión de luz.

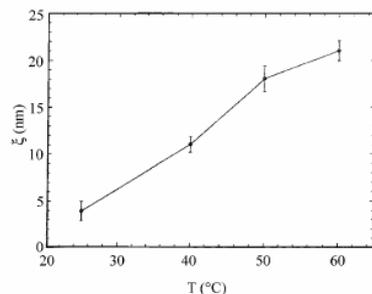


Fig. 10 Average mesh size, ξ , of the crosslinked network as a function of temperature, T . The solid line is only to guide the eye

Figura 4.32: Medida experimental, [205] de la evolución de ξ durante la gelificación de una muestra de gelatina.

Se puede observar que el tamaño de poro decrece al ir bajando la temperatura y formarse una red más tupida, con más nodos y poros cada vez más pequeños. Los autores interpretan que esta reducción del tamaño del poro se debe a la contracción de la red. Sin embargo, solamente los resultados numéricos que obtenemos para geles muy reversibles, confirman que la red se contrae,

mientras que, para geles poco reversibles $R=10$ y $R=20$, el vector de extremos se mantiene constante para todo el intervalo térmico simulado indicando que la red permanece estirada. Es decir, que la reducción de los poros está más relacionada con el proceso de maduración de la red que con efectos de la calidad termodinámica de la disolución.

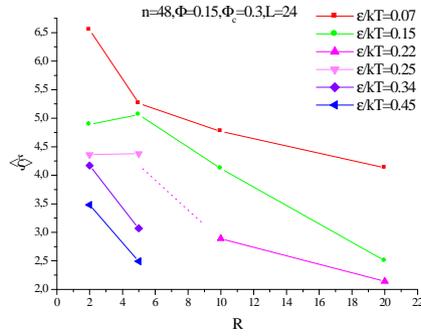


Figura 4.33: Influencia de R sobre ξ a diferentes temperaturas

Se puede observar en la figura 4.33 como para una misma energía de interacción, es decir la misma temperatura, $\langle \xi \rangle$ es menor para los sistemas con mayor R . Es decir que a igual temperatura, los sistemas poco reversibles, con una dinámica más rápida de gelificación, desarrollan poros más pequeños que los sistemas más reversibles. En la figura se puede observar esta tendencia ya desde el rango de temperaturas altas $\epsilon/kT \approx 0,7$, donde la medida de $\langle \xi \rangle$ corresponde a la distancia internodal en los clusters finitos, en la que se puede apreciar la misma dependencia con R .

El comportamiento de $\langle \xi \rangle$ con respecto a los diferentes parámetros de la simulación R , ϕ , ϕ_c , se resumen en las siguientes figuras, que condensan la variedad de propiedades observadas experimentalmente en gelatinas de diverso origen y propiedades, [98].

En las figuras 4.34 se representa la evolución térmica de $\langle \xi \rangle$ durante el proceso de formación de la red, para casos de agregación fuerte, a) $R = 10$ y b) $R = 20$, diferentes proporciones de eslabones asociativos $\phi_c = [0,3, 0,77]$ e igual fracción de ocupación de polímero, $\phi = 0,15$. En b) la gelificación ocurre a temperaturas más altas que en a) y más abruptamente, lo que se refleja también en el comportamiento de $\langle \xi \rangle$. Paralelamente, se puede observar que a mayor fracción de eslabones asociativos ϕ_c (gran habilidad gelificante), más pronto se forma la red y más pequeños son los poros que se forman.

En general, antes de alcanzar la temperatura de gelificación, $\langle \xi \rangle$ presenta una gran desviación estándar debida a la gran dispersidad de distancias internodales

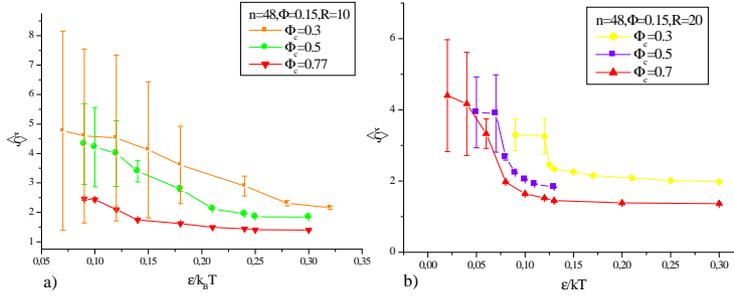


Figura 4.34: Influencia de ϕ_c en el tamaño de poro durante la gelificación, a) $R=10$ y b) $R=20$.

que se dan en los clusters finitos. Al alcanzar el punto de gel, la estructura se va haciendo progresivamente más homogénea y los poros van alcanzando una distribución de tamaños uniforme. Cuanto más irreversible es el proceso de gelificación, $R \gg$, más rápidamente se alcanza una estructura homogénea con poros monodispersos. Esto es consecuencia de la transición que efectúa la red de heterogénea a homogénea, observable para $R=10$ y $R=20$ en un intervalo térmico pequeño cercano a la gelificación mediante el análisis de la entropía del grado nodal.

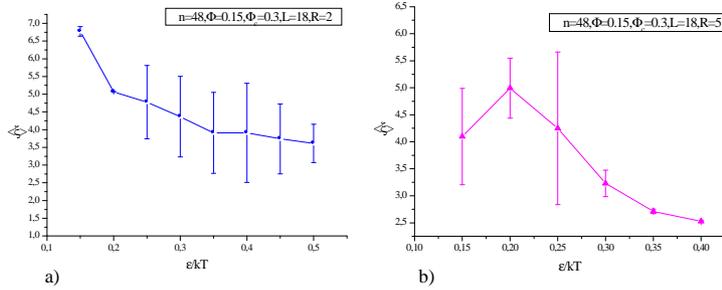


Figura 4.35: Evolución de ξ en sistemas muy reversibles, a) $R=2$ y b) $R=5$

En la figura 4.35 a) correspondiente al caso más reversible $R=2$, la magnitud de desviación estándar del tamaño del poro indica que hay una gran heterogeneidad de tamaños durante todo intervalo térmico simulado. En este caso la red se encuentra durante un intervalo térmico amplio en una fase heterogénea tal y como se observaba en la entropía creciente correspondiente a este caso figura

4.25 a), que para las temperaturas simuladas no consigue traspasar el umbral del máximo que marca el comienzo de la formación de una red con características homogéneas.

El caso correspondiente a $R=5$, 4.35 b) pasada una fase inicial de heterogeneidad, indicada por la magnitud de la desviación estándar, se pasa suavemente a una fase más homogénea al formarse la red del gel. Este comportamiento es previsible al observar el pico que presenta la entropía nodal asociada y que divide las fases heterogénea y homogénea, figura 4.25 b).

En la figura 4.36 se representan los valores de equilibrio de $\langle \xi \rangle$, a temperaturas por debajo del punto de gel obtenidos para las condiciones de simulación indicadas en la figura. En esta zona de post-gel, $\langle \xi \rangle$ apenas varía con la temperatura, y el tamaño de los poros depende de la habilidad gelificante de la cadena, es decir de la cantidad de eslabones asociativos que posea.

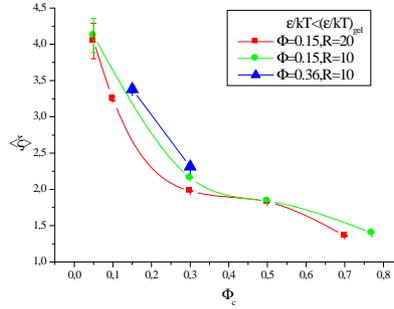


Figura 4.36: Influencia de la habilidad gelificante sobre el tamaño de los poros de un gel

Experimentalmente esto equivale a que a temperaturas suficientemente bajas, las gelatinas más fuertes generarán redes con poros más pequeños y que la proporción de hélices por cadena, a temperaturas suficientemente baja depende de las características moleculares de cada tipo de gelatina.

4.2.9. Coeficiente de clustering referido al cubo.

En el conocido modelo de Watts-Strogatz, se comienza el proceso de creación con un grafo regular homogéneo, con n nodos y m segmentos, de características conocidas, al que se le aplica una recombinación aleatoria de los segmentos que da lugar a un grafo heterogéneo. En este modelo, el coeficiente de clustering C evoluciona desde un valor constante, correspondiente a la red homogénea, $C \neq 0$, decreciendo hasta hacerse casi nulo cuando el grafo es muy heterogéneo.

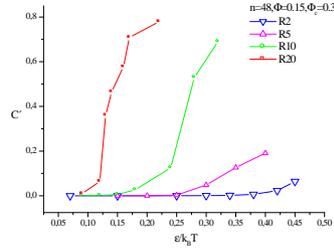


Figura 4.37: Influencia de R en la evolución del coeficiente de clustering

La red de gelatina comienza con la aparición de un grafo heterogéneo formado por la aparición aleatoria de los primeros nodos y segmentos y evoluciona al aumentar los nodos y segmentos hacia un grafo final más homogéneo, que resulta de la limitación que impone el proceso físico de agregación a un $k_{\text{máx}} = 6$. En el modelo de gel físico implementado obtenemos un $C \approx 0$, para temperaturas altas, que crece hasta a un valor constante $C \leq 1$, que depende de las condiciones de simulación utilizadas.

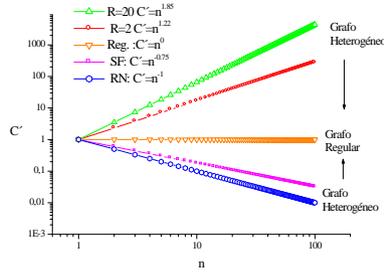


Figura 4.38: Dependencia del coeficiente de clustering con el número de nodos según el tipo de red.

En general los datos numéricos muestran que el coeficiente medio de clustering crece abruptamente al llegar al punto de la gelificación para sistemas con R altos y satura a valores de C próximos a la unidad, mientras que para R bajos, el crecimiento es suave y no llega a saturar entorno a un valor constante, lo que indica que la red no ha llegado en esos casos al máximo de su conectividad.

Hemos calculado el coeficiente de clustering C según la ecuación 4.10 promediado para las $nconf$ configuraciones generadas para cada temperatura. La influencia que tiene R en la topología del grafo generado se puede observar a través de la evolución de C en la figura 4.37 durante el proceso de enfriamiento.

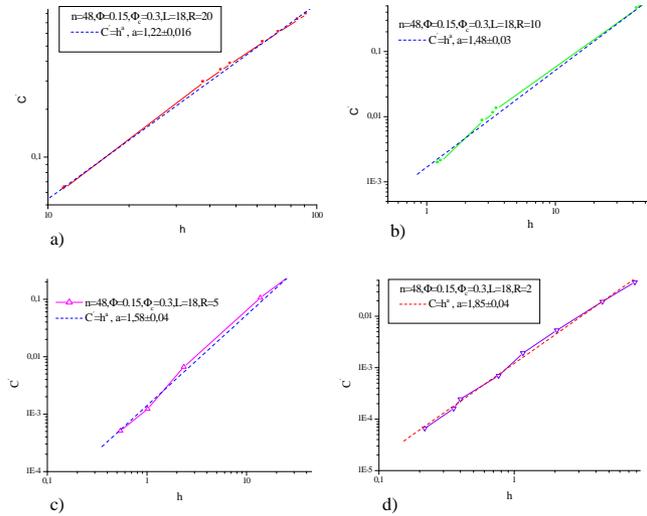


Figura 4.39: Relación potencial positiva del coeficiente de clustering con el número de nodos, para distintos valores de reversibilidad.

Para los sistemas más reversibles, el coeficiente de clustering no consigue saturar a un valor constante, lo que indica que la red ha de continuar con su proceso de maduración topológica a temperaturas muy bajas.

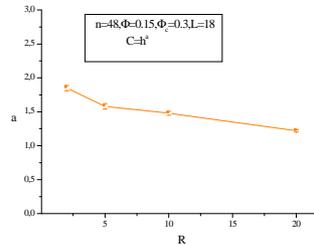


Figura 4.40: Relación del exponente a con R

Sin embargo para sistemas más irreversibles la red alcanza rápidamente valores altos de C aunque no alcanza valor límite unidad. El coeficiente de clustering decrece potencialmente con el número de nodos, n , para el modelo de crecimiento RN , $C \propto n^{-1}$, para el modelo SF , $C \propto n^{-0.751}$ así como para muchos tipos de redes reales. En redes regulares, el coeficiente de clustering es constante frente

al número de nodos ya que las pautas de creación del grafo aseguran siempre la misma proporción analítica de segmentos y nodos, $C \propto n^0$. En el modelo de gel físico implementado, el coeficiente de clustering crece con el contenido en nodos del sistema de forma potencial, $C \propto n^{+a}$.

En la figura 4.38 se representan las leyes de potencia que corresponden a grafos heterogéneos RN , SF , un grafo regular ordenado con ley de potencia independiente de n , [237], y dos redes numéricas con $R = 20$ y $R = 2$.

En las figuras 4.39, se observan los ajustes y el exponente a , cuyo valor depende de R .

La relación del exponente a con R es inversa y tiende a valores cada vez más bajos como se observa en la figura 4.40, el valor $a = 0$ corresponde a un grafo regular. De la evolución de a con R se deduce que las redes generadas con R altos tienden a alcanzar mayores cotas de regularidad.

4.3. Percolación.

Las teorías clásicas de gelificación de Flory y Stockmayer analizan la gelificación química utilizando un modelo de agregación de estructuras conocidas como árboles de Cayley, estructuras arborescentes abiertas incapaces de formar lazos cerrados. En su formulación no se incluyen efectos de volumen ni impedimentos estéricos, por lo que la teoría no consigue predecir todos los aspectos de la gelificación química.

Stauffer y de Gennes propusieron un modelo de percolación, capaz de producir ciclos y ramas, pero no enlaces múltiples, en una red tridimensional, que predice mejor que la teoría clásica los fenómenos críticos que ocurren en la transición sol-gel.

Sin embargo Landau et al., [91], han criticado la ausencia de cinética de gelificación en el modelo de percolación a la que atribuyen un papel muy importante en las características de la transición. Mediante la implementación de un modelo numérico de MC con cinética de gelificación que emula un proceso de copolimerización irreversible con radicales libres, obtienen exponentes de una clase universal diferentes de la percolación estándar y la teoría de gelificación de Flory, por lo que concluyen que la cinética es decisiva en la gelificación.

Pero además de una cinética realista del proceso, Liu et al., [131], han incorporado movilidad a las partículas y dos versiones de enlace irreversible y reversible en un modelo de simulación de MC en red cúbica. Sus resultados indican una gran dependencia de los exponentes universales con la movilidad y el grado de reversibilidad de la red.

Según de Groot et al., [80], el parámetro de orden relevante para estudiar la percolación de polímeros asociativos no es la fracción de ocupación, sino que dependerá del sistema, por ello en el presente trabajo hemos elegido la temperatura reducida de la simulación como la variable de referencia.

Descripción del modelo de percolación.

La teoría de percolación de enlace aleatorio asume que cada sitio de una red regular está ocupado por un monómero y que de manera aleatoria se establecen enlaces entre ellos. Sin embargo en un gel real además de monómeros existen moléculas de disolvente. Si se suponen los sitios de la red ocupados aleatoriamente con una probabilidad ϕ y los de disolvente con $(1 - \phi)$ y que con una probabilidad p solamente se establecen enlaces entre monómeros se tiene el modelo de percolación de enlace-sitio aleatorio.

Se define de manera operacional p como el número de enlaces que se dan en cada momento dividido por el número máximo de enlaces que se podrían dar.

Se suelen estudiar las siguientes magnitudes en los modelos de percolación, [212] para analizar el crecimiento de una red:

1. la probabilidad de ocupación de la red, p , en nuestro caso coincide con la fracción en volumen, ϕ , número de puntos ocupados en la red dividido por el volumen de la red, L^3 .
2. $n(m)$, el número de agregados de masa m , donde la masa m de un agregado es el número de sitios de red que pertenecen a él; por sitio de red, que en nuestro caso de una red cúbica tridimensional se traduce en el número de agregados de masa m dividido por el volumen del sistema L^3 ; esta cantidad se calcula para cada probabilidad de ocupación, ϕ .
3. $m \bullet n(m)$, es la probabilidad que tiene un lugar o monómero cualquiera de pertenecer a un agregado de tamaño m , y por tanto la suma extendida a todos los tamaños será igual a la probabilidad de ocupación: $p = \phi = \sum_m m \bullet n(m)$.
4. la masa del agregado medio se define como:

$$M_{(m)} = \frac{\sum_m m^2 \bullet n(m)}{\sum_m m \bullet n(m)} \quad (4.21)$$

Tipos de geles.

Cuando los monómeros no están distribuidos aleatoriamente sino de acuerdo a las interacciones entre vecinos próximos en equilibrio térmico a temperatura T se tiene el modelo de percolación enlace-sitio correlacionado, que es aplicable en dos versiones diferentes a geles reversibles e irreversibles,[217]:

- geles reversibles: los enlaces se pueden formar y deshacer (*annealed bonds*) durante el equilibrio térmico con una probabilidad $p = p(T, \phi)$ o más simplemente $p = p(T)$,
- geles irreversibles: los enlaces son permanentes, se obtienen al bajar bruscamente la temperatura de una disolución de monómeros en equilibrio con el disolvente. De manera aleatoria se crean enlaces rápidamente formando agregados permanentes en el sistema incluso una red macroscópica. Más tarde el cambio térmico alcanzará a todo el sistema pudiendo inclusive provocar una transición de primer orden en el sistema, como un colapso del gel, aunque la distribución de agregados quede inalterada.

En ambos casos los exponentes esperados de la gelificación se supone que coinciden con los de la percolación de enlace aleatorio.

Las críticas a esta teoría se resumen en que:

- falta la dinámica
- y la probabilidad de formación de un enlace no es simplemente aleatoria sino que depende la historia de la muestra (los eslabones no están distribuidos simplemente al azar).

Peculiaridades de la gelatina.

En la gelificación de la gelatina hay que considerar elementos en la descripción tales como:

- el sistema está compuesto por moléculas de disolvente y cadenas de gelatina que implican ya una ligadura previa respecto a los modelos sencillos de percolación,
- el sistema posee una dinámica, las cadenas de gelatina y el disolvente se mueven, y las posiciones que ocupan no son simplemente aleatorias, sino que dependen de la energía de interacción entre ellos,
- el parámetro que controla el número de nodos y segmentos activos es la temperatura, que es el parámetro de orden relevante en este caso,
- el proceso de creación de nodos es espacialmente aleatorio, aunque la probabilidad de formación de los nodos depende de T,
- las cadenas se supone que se agregan de tres en tres para formar un nodo, lo que implica una proporción en el crecimiento de la masa de los agregados diferente de la que poseen modelos de percolación sencillos,
- los nodos son reversibles, una vez formado un cluster se puede romper y reagregar con una probabilidad que depende de la temperatura,
- un mismo nodo puede estar doblemente conectado por dos segmentos distintos, hay finales inactivos de cadenas, pero no hay lazos.

Todos estos elementos concurren en el presente modelo de gelificación reversible con dinámica.

Exponentes universales teóricos y experimentales.

Se suele usar el modelo de percolación para estudiar los geles físicos, y el resultado es una gran dispersión de resultados en el cálculo de los exponentes universales que empiezan a suscitar ahora controversia, [117].

Esto hace pensar que el modelo de percolación no capta todas las sutilezas de los procesos de gelificación física, reversible y con dinámicas propias para cada modelo. La cinética del proceso de percolación es muy semejante al de la gelificación química de ahí sus predicciones tan acertadas para ellos.

Se espera que en el punto crítico, p_c , equivalentemente $(\epsilon/k_B T)$ para la gelificación térmica, algunas magnitudes sigan una ley de potencias, con un exponente que es universal:

- la ley de distribución de agregados $n(m) \propto m^{-\tau}$

- la masa del cluster medio escala cerca del punto de gel con, $M_{\langle m \rangle} \propto \xi^{-\gamma}$, con $\xi = |\epsilon/kT - \epsilon/kT_g| / \epsilon/kT_g$
- módulo elástico de equilibrio $G_0' \propto \xi^t$

Los exponentes universales para la gelificación en sistemas tridimensionales que predicen la teoría clásica de campo medio y el modelo de percolación, [217], difieren bastante, como puede verse en la siguiente tabla 4.5.

Cuadro 4.5: Exponentes universales para las teorías de percolación y clásica.

	percolación	clásica	ley de escala
γ	1.7	1	$M_{\langle m \rangle} \propto \xi^{-\gamma}$
t	2,1.7	3	$G_0' \propto \xi^{-t}$
τ	2.2	2.5	$n(m) \propto m^{-\tau}$

Otra forma de calcular exponentes universales es a través de simulaciones de modelos que incorporan parámetros que las teorías al uso no pueden introducir en su formalismo.

Liu et al., [131] han simulado la gelificación de monómeros tetra-funcionales y bi-funcionales móviles introduciendo en su modelo la posibilidad de formar enlaces reversibles desde 0 % al 50 %. Observan que los exponentes universales dependen de la reversibilidad en la forma indicada en la tabla 4.6 siendo el más afectado. En tanto que apenas varía con la reversibilidad del enlace, disminuye apreciablemente al aumentar la reversibilidad de los enlaces. Obtienen además, que por encima de una reversibilidad del 60 %, el sistema no es capaz de gelificar.

Cuadro 4.6: Influencia de exponentes universales numéricos frente al grado de reversibilidad de los enlaces, [131]

irreversible	50 % reversible
$\gamma = 1,91$	$\gamma = 1,54$
$\tau = 2,16$	$\tau = 2,31$

4.3.1. Ley de distribución de tamaños de cluster.

En los modelos simples de percolación la temperatura juega un papel secundario en la transición de sol a gel, pues es una transición geométrica modulada por la probabilidad de ocupación de puntos o enlaces en la red, p .

Sin embargo en la transición sol-gel de la gelatina la temperatura es la variable que controla la formación de la red de manera explícita, por tanto la probabilidad de formación de hélices o enlaces es función $p = p(T)$, [217].

Para cada temperatura en la red se habrán ido formando un determinado número de hélices y agregados de cadenas cuya distribución de tamaños hemos analizado para diferentes condiciones de simulación. Directamente de la información configuracional de las simulaciones, calculamos para cada tiempo de MC el número de clusteres $n(m)$ que se forman y su tamaño, m .

A partir de esta información podemos calcular la distribución de tamaños para cada temperatura y tomamos como criterio para determinar la temperatura a la cual gelifica el sistema que se verifique la relación predicha por la teoría $n(m) \propto m^{-2,2}$.

La distribución de tamaños $n(m)$ del modelo de percolación presenta como características generales, [233] que:

- en la fase sub-crítica la distribución de tamaños sigue un decaimiento de tipo exponencial,
- en la fase crítica sigue una ley de potencia, cercana al modelo, $n(m) \propto m^{-2,2}$, y que en termina en un corte exponencial en la zona de agregados grandes $m > m_\zeta$, que son exponencialmente raros y contribuyen poco a los promedios, [6],
- la fase post-crítica aparece un pico en la zona de agregados grandes que se asocia a la existencia de un cluster de percolación,[233], y la desaparición paulatina de los agregados pequeños que se van uniendo a la macromolécula, según Flory, [61].

Hemos observado típicamente para todos los sistemas simulados, que la ley distribución de tamaños de cluster:

- antes de alcanzar $T > T_p$ parece seguir una ley exponencial decreciente, aunque el ajuste es algo ambiguo y depende mucho de las condiciones de la simulación,
- en la temperatura de transición, $T = T_p$, la ley de distribución es potencial $n(m) \propto m^{-\tau}$ y el exponente se aproxima bastante a $\tau = 2,2$, para algunas condiciones de simulación,
- inmediatamente después de gelificar, $T < T_p$, se observa el desarrollo progresivo en la zona de m altos de una protuberancia que se puede observar en otros modelos de crecimiento reticular, [51],
- y finalmente a temperaturas muy bajas, una distribución separada en dos regiones, con un pico en la zona del gel y clusteres grandes, semejante a los resultados que obtienen Kumar et al., para simulaciones de líquido asociativo reversible, [118].

En la figura 4.41 se presenta la ley de distribución de tamaños para tres intervalos térmicos diferentes:

- en $\epsilon/kT = 0,1$, se observa que $n(m)$ frente a m se ajusta a una exponencial simple, que de acuerdo a la teoría de percolación corresponde a una distribución de tamaños previa al punto crítico,
- en $\epsilon/kT = 0,28$, $n(m)$ se ajusta a una ley potencial con exponente $\tau = -2,5$ muy próximo al valor teórico $\tau = -2,2$, que indica el umbral de la

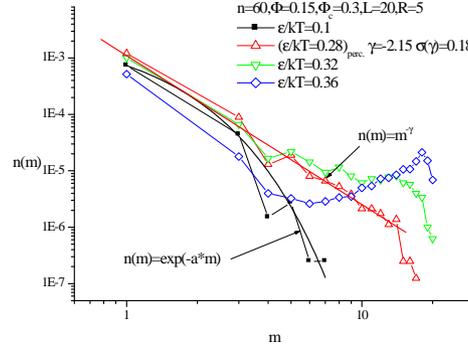


Figura 4.41: Representación doblemente logarítmica de $n(m)$ frente a m , para un sistema de cadenas lineales de $n = 60$ eslabones, fracción en volumen $\phi = 0,15$, y bastante reversible $R = 5$.

percolación, y termina en una caída muy abrupta en la zona de agregados grandes, $m > 10$.

- en $\epsilon/kT > 0,28$, $n(m)$ muestra una protuberancia que crece al disminuir la temperatura y que se asocia en sistemas reales al crecimiento sostenido del cluster de percolación, [233].

Este último régimen, $T < T_g$, indica que en el modelo presente los clusters pequeños que forman la fase sol, se siguen agregando a la macromolécula hasta formarse un gran agregado donde la presencia de sol (cadenas libres inmersas en el gel) es cada vez menor. De ahí que aparezca un pico cada vez más intenso en la zona de m 's grandes, (fase macromolecular) y que vaya desapareciendo la contribución en la zona de m 's pequeños (fase sol). Este resultado apoya las predicciones de Flory sobre la distribución de tamaños de la fracción sol en el régimen post-gel, que afirma que la fracción sol va decreciendo.

En los geles químicos esto no es así, una vez saturados los enlaces los clusters no pueden seguir agregándose independientemente del valor de equilibrio de T al que llegue el sistema después del quenching, [217]. Sin embargo en la gelatina el proceso de agregación de triples hélices sólo depende de T y la distribución de clusters puede seguir cambiando.

En la figura, 4.42 se presenta la distribución de tamaños para un ciclo térmico muy regular, tomando intervalos térmicos pequeños $\Delta\epsilon/kT = 0,01$, de tal forma que se asegura un muestreo exhaustivo para determinar con precisión el punto de percolación. Este se alcanza en $\epsilon/kT \approx 0,09$ con $n(m) = m^{-2,18}$, momento en el cual el cluster medio contiene aproximadamente cuatro cadenas.

Solo más adelante cuando la distribución de tamaños presenta una protuberancia estable en la zona de m grandes (agregados grandes) se puede decir

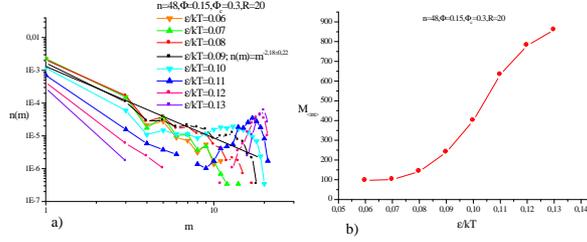


Figura 4.42: a) Distribución de tamaños y b) masa del cluster medio en un sistema muy poco reversible.

que la gelificación ha tomado lugar.

Este resultado es coherente con las observaciones de Kumar et al., [118] que estudian la gelificación reversible mediante simulación gran canónica de MC para un sistema de polímeros asociativos y reversibles en disolución. Utilizan cadenas largas, $n=500$ eslabones, dotadas de reptación y saltos locales, sobre las que distribuyen regularmente eslabones asociativos con $R=6$ y determinan el punto de gel cuando la distribución de $n(m)$ alcanza la forma bi-modal.

Quenching y percolación.

Variar el número de ciclos de MC , τ_{MC} , que se asigna a cada temperatura intermedia del quenching es equivalente a efectuar diferentes ratios $\Delta T/\Delta t$, y dado que la gelatina es un sistema de no-equilibrio lento, diferentes τ_{MC} o $\Delta T/\Delta t$ dan lugar a diferentes estructuras de gel y puntos de gelificación.

En la figura 4.43 se presenta la distribución de tamaños de cluster para un sistema poco reversible, $R=20$, de cadenas con $n = 48$ eslabones y $\tau_{MC} = 10^5$ ciclos por temperatura. Se puede observar en las figuras 4.43 a) y b) en la fase sol, $\epsilon/kT \leq 0,06$ la distribución de tamaños se ajusta a una exponencial, indicada con línea continua en b).

En c) la energía normalizada de simulación es $\epsilon/kT = 0,06$, y se observa que al completarse $2 \cdot 10^5$ ciclos de MC , la distribución de tamaños cambia abruptamente de una exponencial negativa a una ley potencial negativa terminada en una protuberancia. Esto marca el inicio de la gelificación. En d) $\epsilon/kT = 0,13$, ya desde los primeros $2 \cdot 10^5$ ciclos de MC $n(m)$ tiene la forma propia de sistema percolado.

Se deduce por tanto que la determinación del punto de gelificación en una temperatura, depende en el gel numérico de la cantidad de ciclos ejecutados τ_{MC} , de manera semejante a como la ratio experimental $\Delta T/\Delta t$ utilizada influye la gelificación.

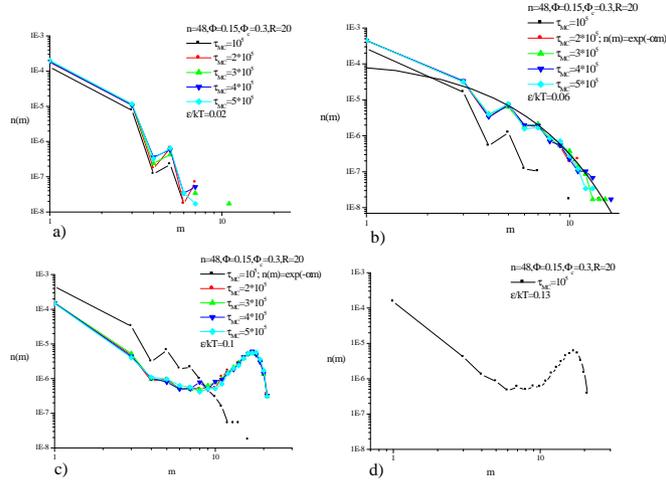


Figura 4.43: Sistema poco reversible, $R=20$, y evolución de la distribución de tamaños con la temperatura, a) $\epsilon/kT = 0,02$, b) $\epsilon/kT = 0,06$, c) $\epsilon/kT = 0,1$, d) $\epsilon/kT = 0,13$.

La importancia que tienen las características del quenching en la gelificación, se puede evidenciar sin más que alterar la secuencia de temperaturas intermedias de la simulación.

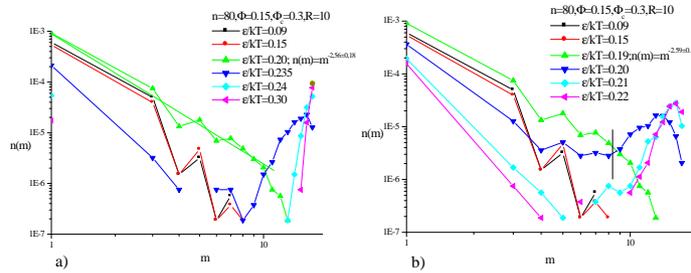


Figura 4.44: Sistema con $R=10$ siguiendo dos caminos térmicos diferentes

En la figura 4.44 se presenta la distribución de clusters para un sistema que sigue dos caminos térmicos diferentes, figura a) y b). El intervalo térmico en figura 4.44 b) incluye una temperatura intermedia adicional, $\epsilon/kT = 0,19$, con respecto a figura 4.44 a). El resultado es que la temperatura de percolación se

adelanta en figura 4.44 b) ya que el $\Delta T/\Delta t$ impuesto por el camino térmico es menor y permite al sistema evolucionar por estados intermedios más cercanos al equilibrio.

La regularidad en la secuencia de las temperaturas intermedias es importante a la hora de determinar el exponente τ . En las figuras 4.45 se presenta la ley de distribución para dos sistemas con fracción de ocupación elevada, $\phi \geq 0,3$ y diferente fracción eslabones asociativos, a) $\phi_c = 0,15$ y b) $\phi_c = 0,3$ con una secuencia regular de temperaturas intermedias.

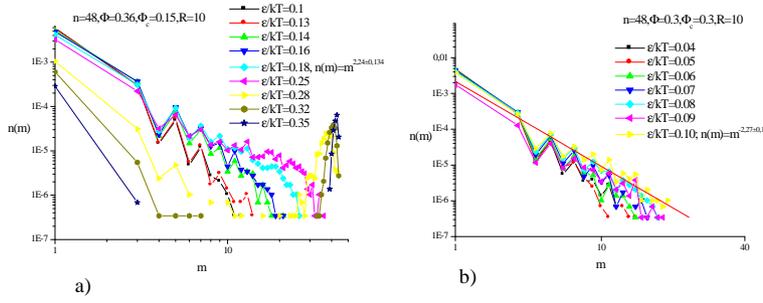


Figura 4.45: Distribución de tamaños sistemas con fracción de ocupación elevada.

El sistema de la figura 4.45 a) $\phi_c = 0,15$, tiene menor habilidad gelificante que el sistema representado en b) $\phi_c = 0,3$, por ello alcanzan el valor $\tau = -2,2$ en momentos diferentes, a) $\epsilon/kT = 0,18$ y b) $\epsilon/kT = 0,10$.

La habilidad gelificante de cada uno determina el tipo de muestreo térmico que se debe efectuar en cada caso para poder seguir la evolución de $n(m)$ con T y medir con precisión τ . Por ello en b) el elegido $\Delta(\epsilon/kT)$ es menor y se simulan más temperaturas intermedias que en a).

Es importante, además, iniciar la simulación con una temperatura lo suficientemente alta, $\epsilon/kT \ll$, para partir de una configuración en fase sol sin segregación de fases.

Para dos sistemas idénticos iniciados a diferente temperatura, en la figura 4.46 b), se ha comenzado la simulación en $\epsilon/kT = 0,08$, y el sistema ya ha rebasado el umbral de percolación, $\tau = -3,2$, mientras que a) se comienzan los ciclos en $\epsilon/kT = 0,05$, temperatura en la cual se alcanza la percolación con $\tau = -2,2$. A pesar de que la diferencia térmica es muy pequeña, $\Delta\epsilon/kT = 0,03$ el efecto en la distribución de clusteres es notable.

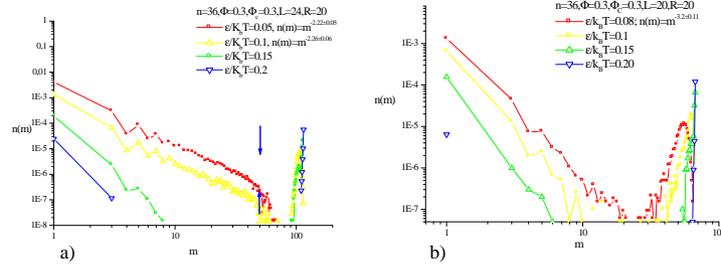


Figura 4.46: Influencia de la temperatura inicial.

Tamaños de cadena y τ

El exponente τ que hemos obtenido mediante la simulación se acerca razonablemente al predicho por la teoría de percolación para los diferentes tamaños de cadenas utilizados, que comprenden valores entre $n = [36, 80]$.

Inclusive para $n = 36$, que se suele considerar el límite de cadenas cortas y principal fuente de error en simulación de polímeros en caja, se obtienen buenos resultados para τ .

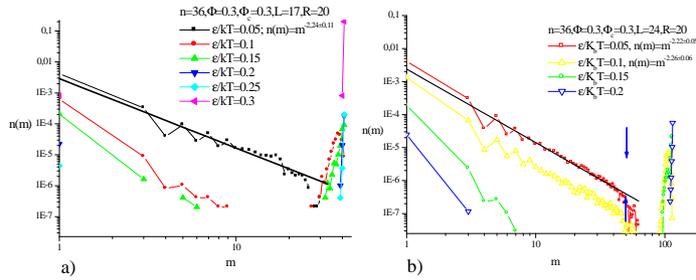


Figura 4.47: Valores de τ para cadenas de $n = 36$ eslabones y cajas con a) $L=17$ y b) $L=24$.

En la figuras 4.47 se ha representado la distribución $n(m)$ del mismo sistema, para dos cajas de simulación diferentes a) $L=17$, y b) $L=24$ con cadenas cortas, $n = 36$. En ambos sistemas se alcanza el valor teórico $\tau = 2,2$ en $\epsilon/kT = 0,05$, y por debajo de esta temperatura, $\epsilon/kT > 0,05$ en ambos casos se observa la protuberancia correspondiente al macro-cluster.

Cuadro 4.7: Influencia de n en τ

$\phi = 0,15; \phi_c = 0,3; R = 10$			
$n = 36$	$n = 48$	$n = 60$	$n = 80$
$\tau = 2,45 \pm 0,18$	$\tau = 2,41 \pm 0,24$	$\tau = 2,35 \pm 0,16$	$\tau = 2,56 \pm 0,18$
$\epsilon/k_B T = 0,20$	$\epsilon/k_B T = 0,23$	$\epsilon/k_B T = 0,2$	$\epsilon/k_B T = 0,20$

Cuadro 4.8: Influencia de R en τ

$n = 60, L = 20, \phi = 0,15, \phi_c = 0,3$	
$R = 5$	$R = 10$
$\tau = 2,15 \pm 0,18$	$\tau = 2,35 \pm 0,16$
$\epsilon/k_B T = 0,28$	$\epsilon/k_B T = 0,20$

En las siguientes tablas 4.7, 4.8 , 4.9 y 4.10 se presentan los valores de τ y el umbral de percolación, $\epsilon/k_B T$, para sistemas con diferentes tamaños de cadenas n , fracción de ocupación ϕ y eslabones asociativos distintos ϕ_c , diferente reversibilidad R y tamaños de cajas L .

Cuadro 4.9: Influencia de L en τ

$n = 48, R = 20, \phi = 0,15, \phi_c = 0,3$	
$L = 18$	$L = 24$
$\tau = 2,2 \pm 0,24$	$\tau = 2,24 \pm 0,16$
$\epsilon/k_B T = 0,12$	$\epsilon/k_B T = 0,12$

En general el exponente es independiente del valor de los parámetros de simulación y se acerca bastante al valor teórico del modelo de percolación, $\tau = 2,2$, a diferencia del umbral de percolación, $\epsilon/k_B T$, que depende de las condiciones de gelificación.

En general el umbral de percolación para disoluciones asociativas con condiciones fuertes de gelificación ($R \uparrow, \phi \uparrow, \phi_c \uparrow$) se alcanza a temperaturas más elevadas que para condiciones débiles. El exponente que hemos obtenido mediante la simulación se acerca razonablemente al predicho por la teoría de percolación para los diferentes tamaños de cadenas utilizados.

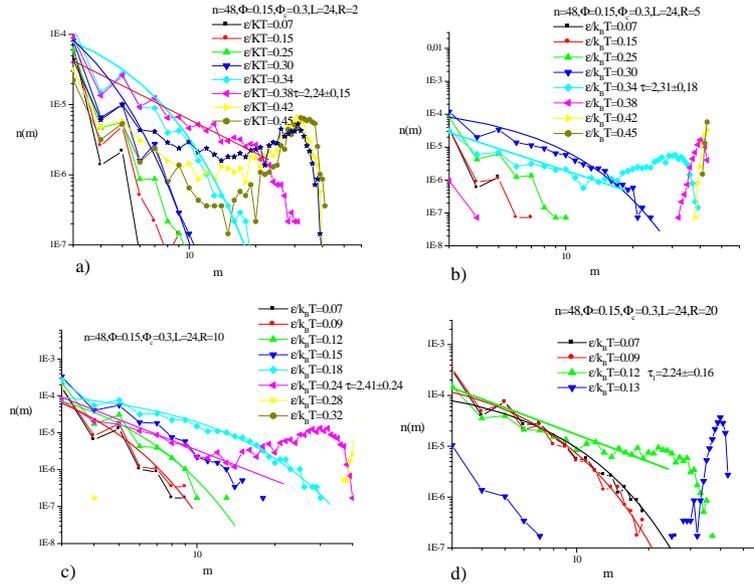
4.3.2. Reversibilidad y distribución de tamaños.

En la figura 4.48 se presenta evolución térmica de la distribución de tamaños para una serie de disoluciones asociativas de diferente reversibilidad, a) $R=2$, b) $R=5$, c) $R=10$ y d) $R=20$.

Lo primero que hay que señalar es que cuanto más reversible es el sistema, R bajos, más hay que bajar la temperatura para obtener un gel. En los casos

Cuadro 4.10: Influencia de ϕ en τ

$n = 48, R = 10$		
$\phi = 0,15, \phi_c = 0,3$	$\phi = 0,30, \phi_c = 0,3$	$\phi = 0,36, \phi_c = 0,15$
$\tau = 2,41 \pm 0,24$	$\tau = 2,27 \pm 0,13$	$\tau = 2,24 \pm 0,13$
$\epsilon/k_B T = 0,23$	$\epsilon/k_B T = 0,10$	$\epsilon/k_B T = 0,18$

Figura 4.48: Dependencia del umbral de gelificación con R

menos reversibles, c) $R=10$ y d) $R=20$ el umbral de percolación ocurre a temperaturas más altas, cuanto más alto el valor de R más irreversible y más alta es la temperatura en la que percola el sistema, esto es coherente con la gelificación a temperatura ambiente de los geles químicos (irreversibles). En la tabla 4.11 se incluyen la energía reducida en la que se alcanza el umbral de percolación, el exponente τ y para los valores de R simulados, y se observa una progresiva disminución de $(\epsilon/kT)_{per.}$ con el aumento de R . Los geles más irreversibles forman agregados estables con mayor rapidez, pues energéticamente es más favorable.

En los casos más reversibles, figuras 4.48 a) $R=2$ b) $R=5$, el sistema alcanzaría el umbral de percolación a temperaturas tan bajas que la tendencia a la segregación puede producir un colapso parcial de la red, ver sección 4.1.2 ya que el vector de extremos indica que la macromolécula formada tiene una conformación replegada.

Lo más notorio es la relativa insensibilidad del exponente τ a la reversibilidad

del sistema, como puede observarse en la tabla 4.11 en concordancia con los resultados obtenidos por Liu et al, [131].

Cuadro 4.11: Influencia de R en τ

R=2	R=5	R=10	R=20
$\tau = -2,24 \pm 0,15$	$\tau = -2,31 \pm 0,18$	$\tau = -2,41 \pm 0,24$	$\tau = -2,24 \pm 0,16$
$\epsilon/k_B T = 0,38$	$\epsilon/k_B T = 0,34$	$\epsilon/k_B T = 0,24$	$\epsilon/k_B T = 0,12$

En general se observa que:

- a temperaturas altas la ley de distribución de tamaños se ajusta a una exponencial decreciente como se puede apreciar en las figuras 4.48;
- el umbral exacto de la percolación se encuentra cerca de las temperaturas indicadas en las figuras 4.48 donde la ley de distribución se ajusta a una ley potencial con exponente próximo al valor teórico, $\tau = 2,2$,
- en la temperatura umbral o justo después se observa la protuberancia que indica la presencia del cluster de percolación.

4.3.3. Masa cluster medio

La presencia del disolvente, la movilidad de las moléculas en la disolución y la reversibilidad de los enlaces, aleja los valores de los exponentes universales de las predicciones de los modelos más sencillos de percolación.

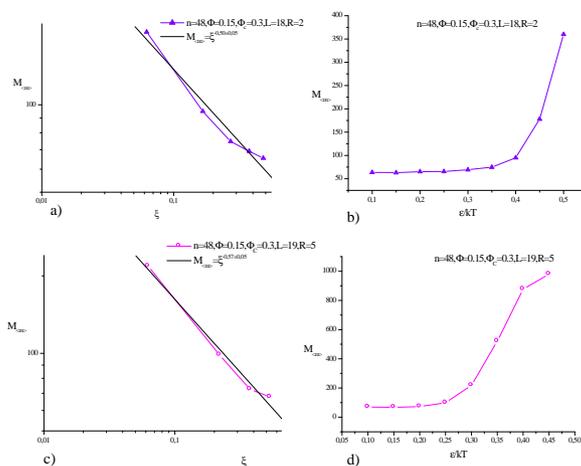


Figura 4.49: Tamaño de cluster medio , R=2 en a) y b) , y R=5 en c) y d).

El tamaño del cluster medio sigue una ley de escala, $M_{(m)} = \xi^{-\gamma}$ cuyo exponente depende de R . En las figuras siguientes, 4.49 y 4.50 se presenta $M_{(m)}$ y el ajuste de la ley de escala, para un sistema de cadenas de $n = 48$ eslabones, fracción de ocupación, $\phi = 0,15$, fracción de eslabones asociativos, $\phi_c = 0,3$ y $R=2$ 4.49 a) y b), $R=5$ en 4.49 c) y d), $R=10$ 4.50 a) y b), $R=20$ en 4.50 c) y d).

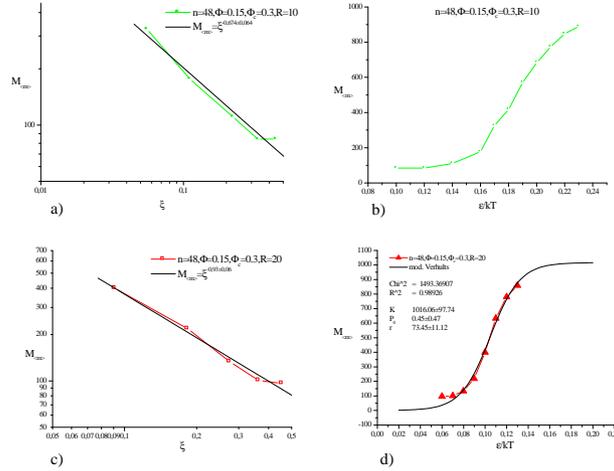


Figura 4.50: Masa del cluster medio para $R=10$ en a) y b), y $R=20$ en c) y d).

Cuanto más irreversible es el sistema más rápido crece el tamaño del cluster medio. El valor del exponente universal γ está bastante lejos del valor que predice el modelo de percolación, aunque su dependencia con la reversibilidad de los nodos sigue la tendencia observada por Liu et al., [131], en simulaciones de gelificación cinética reversibles.

Cuadro 4.12: Valor de γ diferentes parámetros de simulación.

	$\phi_c = 0,3$	$\phi_c = 0,7$
$R=2$	$\gamma = 0,50 \pm 0,05$	
$R=5$	$\gamma = 0,57 \pm 0,05$	
$R=10$	$\gamma = 0,67 \pm 0,06$	
$R=20$	$\gamma = 0,93 \pm 0,06$	$\gamma = 1,146 \pm 0,07$

En la tabla 4.12 se pueden observar distintos valores de γ , que se hacen más grandes con el incremento de la irreversibilidad $R \uparrow$ de la agregación. En concreto para $\phi_c = 0,7$, fracción elevada de eslabones asociativos, se obtiene $\gamma = 1,1$, que tiene valor clásico $\gamma = 1,8$ del modelo de percolación irreversible. La sensibilidad de γ con la reversibilidad, R , y la estabilidad de τ , son rasgos característicos de la gelificación reversible, [131].

Capítulo 5

Propiedades de transporte.

5.1. Auto-difusión

La difusión es el proceso responsable del transporte de la materia de una parte del sistema a otra, y se debe principalmente a movimientos moleculares aleatorios, [141]. Según el grado de condensación de la materia, los procesos de difusión son lentos o rápidos, oscilando típicamente entre $10\text{ cm}/\text{min}$ en gases, $0.05\text{ cm}/\text{min}$ en líquidos y $0.000001\text{ cm}/\text{min}$ en sólidos.

La difusión en gases y líquidos es relativamente predecible mediante modelos teóricos cuyas variables son la presión, la temperatura, las dimensiones del soluto y la viscosidad. En los sólidos los coeficientes de difusión pueden llegar a variar entre diez órdenes de magnitud lo que hace difícil establecer un modelo teórico.

Las moléculas en un líquido ordinario se mueven básicamente siguiendo una superposición de movimiento Browniano y vibracional, mientras que en los líquidos viscosos el movimiento es esencialmente vibracional. Estas vibraciones ocurren alrededor de ciertos estados definidos por los mínimos de la energía potencial y solo de manera muy rara se reajustan las moléculas saltando de un mínimo a otro, [49]. Estas barreras de potencial, más grandes que la energía térmica, son intrínsecas del estado vítreo, y dominan el flujo a bajas temperaturas.

Los líquidos altamente viscosos poseen unas propiedades comunes entre ellos independientemente de que sus enlaces sean de hidrógeno, de Van der Waals, covalente, iónico, metálico. Comparten las denominadas tres no:

- relajaciones temporales no exponenciales y con una gran cola de corte
- dependencia térmica apartada de la ley de Arrhenius con una energía de activación que aumenta al bajar la temperatura
- no linealidad de las relajaciones incluso para saltos térmicos muy pequeños.

El primer modelo matemático de difusión establecido por Fick, [57], es el punto de partida de numerosos modelos de difusión en sistemas poliméricos. Su ecuación de difusión en una dimensión, para el caso de que no haya convección tiene la forma siguiente:

$$J = -D \frac{\partial \Phi}{\partial z} \quad (5.1)$$

Donde J es el flujo, Φ es la concentración de materia, D es el coeficiente de difusión y z la distancia.

El coeficiente de difusión según ley de Fick, viene definido por la razón de materia transferida a través de la superficie de tránsito, dividida por el gradiente espacial de la concentración en aquella región.

En sistemas ya equilibrados poliméricos, no hay variaciones de volumen ni transferencia de materia, solo se tienen moléculas en movimiento, y lo que se usa para expresar el movimiento de masa en el sistema es el coeficiente de autodifusión.

Hay dos formas más o menos generales de estudiar el comportamiento de la difusión de masa del sistema:

- su dependencia con la temperatura,
- su dependencia con las distintas escalas que se van estableciendo en el sistema.

La gelificación es un proceso que en el que las escalas significativas del sistema van cambiando en relación a la temperatura del sistema, que determina el valor de la conectividad que es la causa última de la gelificación.

Es decir que tanto si analizamos el fenómeno de la gelificación realizando un análisis de escala como térmico observaremos paralelismos pues ambos la escala vienen dada por la temperatura efectiva del sistema.

Un gel se puede entender como un fluido complejo en el que existen morfologías en diferentes escalas y cada una de ellas disipa la energía de una manera diferente provocando un comportamiento difícil de formular, [236], los geles son sistemas inhomogéneos que disipan la energía de manera diferente de punto a punto, ya que coexisten regiones relativamente fluidas (pocos enlaces) con otras densamente elásticas (muchos enlaces).

5.1.1. Coeficiente de autodifusión D .

El coeficiente traslacional del c.d.m. de la cadena D es una magnitud dinámica fundamental para conocer el transporte de masa que está ocurriendo en un sistema polimérico, [29]. El coeficiente de autodifusión de una disolución de polímero en tres dimensiones viene dado por la distancia que atraviesa el centro de masas en un tiempo t y sigue la ley de difusión de Einstein:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\langle R_{c.d.m.}^2(t) - R_{c.d.m.}^2(0) \rangle \frac{1}{6t} \right] \quad (5.2)$$

En general, se puede obtener información de un coeficiente difusión aparente a partir de medidas experimentales, mientras en los sistemas simulados se tiene acceso directo de la posición del c.d.m. en cualquier momento, lo que permite calcular D directamente aplicando la definición.

En medios euclídeos uniformes d-dimensionales el desplazamiento cuadrático medio de un caminante aleatorio es proporcional al tiempo, $\langle \Delta R^2(t) \rangle \propto t$, este tipo de difusión se denomina normal.

Sin embargo, en medios desordenados o con fracción en volumen elevada, o bien durante procesos de gelificación o vitrificación, la dinámica del sistema está muy restringida y el desplazamiento cuadrático medio del c.d.m. sigue una ley de difusión anómala, $\langle \Delta R^2(t) \rangle \propto t^\gamma$ con $\gamma < 1$.

5.2. Régimen difusivo y subdifusivo en la transición sol-gel.

Hay muchos problemas relacionados con la difusión que han sido estudiados bajo la luz de diferentes teorías: la difusión de partículas diana en un sustrato de geometría fractal ha sido estimada por teorías conocidas como aproximación del medio efectivo; la difusión de partículas diana en geles cercanos al umbral de percolación mediante la teoría de precolación; la difusión de cadenas de polímeros en disolución mediante la teoría de Rouse, Zimm, etc.

Sin embargo el estudio de la dinámica de la red ha sido dejada a parte siempre en estos enfoques, y es de esperar que las redes poliméricas presenten un régimen de escalas bastante amplio teniendo en cuenta el vagabundeo entrópico de los segmentos flexibles de la red, [128]. Teniendo en cuenta que la difusión del centro de masas en el gel es la suma de:

- el movimiento de los eslabones nodales
- y el movimiento de los eslabones de los segmentos internodales,

la difusión no será un proceso coherente pues el aumento de la conectividad de la red, añadirá restricciones topológicas cada vez más severas que conducirán a una difusión anómala, [129].

En concreto, el desplazamiento cuadrático medio del centro de masas del sistema, $\langle \Delta R_{cdm}^2(t) \rangle$, refleja la respuesta del material al movimiento térmico de las partículas y se puede entender al observar dos casos límite: el fluido viscoso y el medio elástico, [179]:

- cuando el medio es puramente viscoso las partículas se difundirán , $\langle \Delta R_{cdm}^2(t) \rangle$ crece linealmente con el tiempo, y mediante la determinación de D se puede obtener la viscosidad utilizando la relación de Stokes-Einstein(S-E) $\eta = k_B T / 6\pi D a$;
- sin embargo en un medio elástico el movimiento de las partículas está restringido y $\langle \Delta R_{cdm}^2(t) \rangle$ sólo alcanza en promedio un plateau máximo $\langle \Delta R_{m\acute{a}x}^2 \rangle$ limitado por el módulo elástico del medio. La energía elástica de cada partícula $k_B T$ está relacionada con una constante de muelle efectiva $\kappa = k_B T / \langle \Delta R_{m\acute{a}x}^2 \rangle$. El módulo elástico se calcula mediante la relación

$$G_0' \approx k_B T / \langle \Delta R_{m\acute{a}x}^2 \rangle a.$$

Según Waigh, [236], en un líquido puramente viscoso la difusión es normal y se vuelve anómala en cuanto se introduce elasticidad en el sistema. Por ello los fluidos complejos, polímeros, coloides, y medios biológicos, presentan una variedad de comportamientos subdifusivos que se sitúan entre un líquido viscoso y sólido elástico, ya que en cada uno se tiene una combinación diferente de parada geométrica y restricción dinámica. Durante el proceso gelificación se observa experimentalmente este tránsito de medio viscoso a elástico y mediante el análisis de $\langle \Delta R_{cdm}^2(t) \rangle$ se vincula al cambio del régimen difusivo a subdifusivo en el punto de gelificación del sistema.

5.3. Relaciones de escala de polímeros y clústeres.

La relación de escala que sigue la difusión de un cluster depende de su tamaño, n , $D_n \propto n^{-b}$, y de su tipo de dinámica a través de b . Los modelos dinámicos más usuales en la física de polímeros se resúmen en:

- Difusión regular, la que presenta las moléculas pequeñas y a longitudes de escala mayores que el radio de giro:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi a \eta_s} \quad (5.3)$$

Donde a es el radio de la partícula y η_s la viscosidad del disolvente. El desplazamiento cuadrático medio de la partícula sigue la proporcionalidad $\langle x^2(t) \rangle \propto t$.

- Modelo de Rouse, el mismo rango $\langle \Delta R_{cdm}^2(t) \rangle < 2 \langle S^2 \rangle$, modela el polímero como una cadena fantasma en disolvente inmóvil, predice:

$$D = \frac{k_B T}{N \xi} \propto N^{-1} \quad (5.4)$$

donde N representa el número de segmentos de la cadena y ξ es la fricción segmental y el tiempo de relajación asociado a este rango de difusión

$$\tau_R = \frac{N^2 a^2 \xi}{3\pi^2 k_B T} \propto N^2 \quad (5.5)$$

a es la longitud del segmento. El desplazamiento cuadrático medio de la partícula sigue la proporcionalidad $\langle x^2(t) \rangle \propto t^{1/2}$.

- Modelo de Zimm, que modela el polímero como una cadena flexible fantasma con interacciones hidrodinámicas, predice:

$$D = \frac{k_B T}{\eta_s N^{1/2}} \propto N^{-1/2} \quad (5.6)$$

$$\tau_{Zim} = \frac{\eta_s N^{3/2}}{k_B T} \propto N^{3/2}. \quad (5.7)$$

El desplazamiento cuadrático medio de la partícula sigue la ley de escala temporal $\langle x^2(t) \rangle \propto t^{2/3}$.

- Zippelius et al, [120], obtienen para un sistema de percolación de enlace tridimensional (estático) mediante el algoritmo de Leath, $D_n \propto n^{-b}$ con un valor de $b = 0,25$.

En lo que sigue, se han incluido en las representaciones gráficas de la evolución térmica del exponente γ las líneas que demarcan los regímenes normal, $\gamma \approx 1$, de Zimm $\gamma \approx 2/3$, y Rouse, $\gamma \approx 1/2$.

5.4. Evolución de D con T durante la gelificación.

El comportamiento térmico del coeficiente de difusión para la transición vítrea está bastante estudiado y permite clasificar a los sistemas en:

- vidrios fuertes, si D depende de T siguiendo la ley de Arrhenius, ecuación 5.8

$$D = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.8)$$

donde E_a es la energía de activación del proceso considerado.

- o vidrios débiles, cuando D se aleja de la ecuación 5.8, y se comporta según la ley Volger-Fuller-Tammann, ecuación 5.9,

$$D(T) = D_\infty \exp\left(-\frac{AT_0}{T - T_0}\right) \quad (5.9)$$

el parámetro $C = AT_0$ indica cuanto se aparta el comportamiento de D de la ecuación 5.8, y se considera una medida de la fragilidad del sistema; D_∞ representa el coeficiente de autodifusión a temperaturas muy altas, rango en el cual varía poco y T_0 es la temperatura en la que D se vuelve despreciable..

Estas leyes macroscópicas con sus parámetros, E_a y C , poseen una relación no trivial con las magnitudes microscópicas del sistema.

En las transiciones líquido a red, se observa también que las propiedades de transporte se alejan del comportamiento de Arrhenius y la ecuación fenomenológica que mejor se ajusta es la ecuación 5.9, [166]. Además, hay sistemas reticulares tipificados como fuertes, SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , típicamente muy polimerizados y enlazados covalentemente, que se acercan más al comportamiento de Arrhenius, poca variación de las energías de activación con la temperatura.

Otros sistemas, como los fosfatos de hierros, forman redes iónicas o moleculares, cuyas energías de activación cambian bastante con la temperatura y siguen una ley de V.F.T., ecuación 5.9.

Según Guo et al. [82] los procesos de gelificación física como el que nos ocupa se comportan como un vidrio débil.

En un gel la movilidad también queda restringida a oscilaciones de los segmentos efectivos entre los nodos que los delimitan.

En este sentido se puede interpretar el comportamiento térmico del coeficiente de autodifusión del *c.d.m.* durante el proceso de gelificación. A temperaturas altas el sistema es una disolución de cadenas de gelatina se mueven

siguiendo un régimen difusivo, $\gamma = 1$, al ir bajando a temperatura empiezan a formarse las triples hélices y las cadenas empiezan a unirse unas con otras, de tal forma que solamente aquellas que quedan libres pueden contribuir con total libertad al régimen difusivo (que no encuentran demasiado obstáculos pues la red no es demasiado tupida como para que su difusión se vea obstaculizada), y los segmentos de las cadenas de la red solo pueden efectuar movimientos oscilatorios entre los nodos que los delimitan.

Cuanto más se baja la temperatura menos cadenas libres quedan difundiendo por el sistema y menor se hace el coeficiente de autodifusión, hasta que se llega al momento en el que todas las cadenas del sistema pertenecen a la red y el único transporte de masa son las oscilaciones entre nodos que efectúan los segmentos efectivos.

El exponente $\gamma < 1$ refleja este régimen subdifusivo, que se alcanza después del punto de percolación.

Hemos calculado el coeficiente de auto-difusión del sistema en la fase sol, régimen difusivo, a partir del límite en tiempos largos de la relación de Einstein, ecuación 5.2. Para el rango de temperaturas más bajas, en el régimen subdifusivo, hemos seguido el criterio de Kumar et al. [117], escogiendo el límite superior de D .

En general el comportamiento que observamos en las simulaciones realizadas es que en la fase sol, D es prácticamente constante frente a la temperatura, pero avanzar el proceso de gelificación, D decrece más bruscamente cuanto más elevado es R .

Además la temperatura en la que D empieza a decaer coincide con el punto de gelificación calculado utilizando criterios que se basan en el comportamiento del factor de estructura o la ley de distribución de tamaños que marca la transición de la percolación, para $R=10$ y $R=20$ altos.

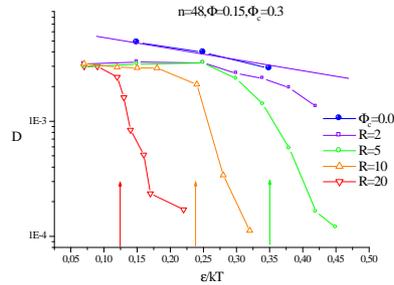


Figura 5.1: Representación de semilogarítmica D frente a ϵ/kT para gels con $R = [2, 20]$, su disolución equivalente.

En la figura 5.1 se presenta la evolución térmica de D disoluciones asociativas, $\phi_c = 0,3$ con diferente parámetro de reversibilidad, $R = [2, 20]$ y su

disolución equivalente, $\phi_c = 0$, con idénticas condiciones de simulación, $n = 48$, $\phi = 0,15$. En la figura las flechas indican el punto de la gelificación de cada gel estimado a partir del factor de estructura dinámico

Se observa que la disolución mantiene durante todo el intervalo térmico simulado un comportamiento de Arrhenius, lo que se evidencia en el ajuste a una recta de los datos de D en representación semilogarítmica frente a ϵ/kT . El valor de D de todas las disoluciones asociativas simuladas, $R = [2, 20]$, es prácticamente el mismo a temperaturas altas, y próximo al valor de la disolución no asociativa. Al bajar la temperatura, D disminuye considerablemente en la zona de transición sol-gel, indicada en la figura mediante flechas situadas en la temperatura de la transición $(\epsilon/k_B T)_g$, que ha sido calculada en cada caso a partir del factor de estructura dinámico. El comportamiento térmico de D en las disoluciones asociativas se aleja claramente del comportamiento de Arrhenius de la disolución no asociativa, se curva con la temperatura indicando un comportamiento de tipo Vogel-Fulcher-Tammann, ecuación 5.9.

Se observa que para los casos menos reversibles, $R = [10, 20]$, ΔD ocurre en un intervalo térmico $\Delta(\epsilon/k_B T)$ muy estrecho, mientras que para los casos más reversibles, $R = [2, 5]$, la caída ΔD sucede en un intervalo $\Delta(\epsilon/k_B T)$ amplio. Esto indica un hecho constatado, [215]:

- en geles físicos, R intermedios, la transición sol-gel ocurre en un intervalo térmico amplio en el cual las propiedades físicas cambian en diferentes momentos, no hay un punto de gel unívocamente definido, la gelificación y la parada dinámica no coinciden en el mismo punto,
- mientras que en geles químicos ($R \gg$) el intervalo térmico del cambio es tan estrecho que prácticamente todas las propiedades físicas sufren un cambio simultáneo, el punto de gelificación está unívocamente definido.

Las magnitudes dinámicas de los sistemas débilmente vitrificantes verifican esta ecuación fenomenológica para valores del parámetro de fragilidad $A < 5$, [9] Hemos ajustado $D(T)$ de las disoluciones asociativas a la ecuación 5.9 fenomenológica de V.F.T.

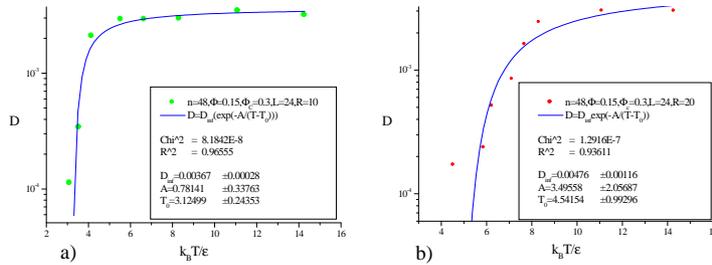


Figura 5.2: Ajuste del comportamiento térmico de D , para geles a) $R=10$ y b) $R=20$, a la ecuación Vogel-Fulcher-Tammann.

En la figura 5.2 presentamos el ajuste a la ecuación 5.9 del coeficiente de autodifusión de dos sistemas con idénticas condiciones de simulación, $n = 48$, $\phi = 0,15$, $\phi_c = 0,3$, pero con grado de reversibilidad diferente, a) $R=10$ y b) $R=20$. El resultado del ajuste indica que ambos sistemas cumplen con la condición referida, $A < 5$ para vidrios débiles.

5.5. Relación entre D y la fracción de monómeros libres.

Se puede evidenciar la ralentización de las magnitudes dinámicas durante la gelificación mediante la relación que hay entre D y la fracción de eslabones libres, $(1 - \chi)$, que no forman parte de una triple hélice, pues son los que más activamente contribuyen a la dinámica del sistema.

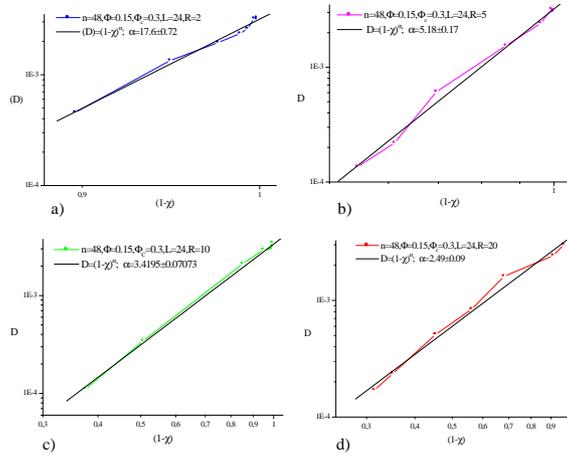


Figura 5.3: Relación entre D y los eslabones libres para a) $R=2$, b) $R=5$, c) $R=10$, y d) $R=20$.

Starr et al., [215], presentan un estudio numérico sobre agregación reversible de tetrámeros y obtienen una relación potencial entre el coeficiente de autodifusión del centro de masas del tetrámero y el número de ramas libres, $D = (1 - \chi)^4$.

Sus resultados son concordantes con estudios precedentes en líquidos con agregación tetraédrica, [147], que obtienen la misma relación inclusive para temperaturas altas, donde no hay evidencias de agregación, por lo que atribuyen su origen al tipo de interacción tetraédrica.

En las figuras 5.3 se representa D y el resultado del ajuste a una relación potencial del tipo $(1 - \chi)^\alpha$, con $(1 - \chi)$ el contenido de eslabones no pertenecientes

a un nodo, para cuatro casos de reversibilidad, a) $R=2$, b) $R=5$, c) $R=10$, y d) $R=20$.

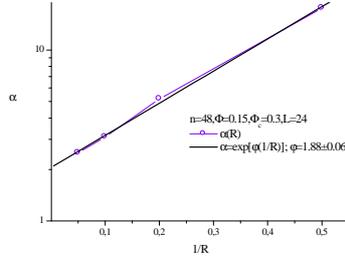


Figura 5.4: Relación entre α y R .

Se observa que el exponente α en nuestro caso depende de manera exponencial de la reversibilidad del sistema, R como se puede observar en la figura 5.4. Cuanto más reversible es el sistema, más elevado es α , la contribución de los eslabones libres a la difusión es más intensa. Esto es así porque a medida que aumenta R , no solo se forman más nodos, ligaduras topológicas, para una misma temperatura, sino que además los segmentos efectivos son más cortos y los movimientos que pueden efectuar son oscilaciones entorno a una posición media, más pequeñas cuanto más corto sea el segmento.

5.6. Gelificación y difusión anómala.

El desplazamiento cuadrático medio del centro de masas $\langle \Delta R_{cdm}^2(t) \rangle$ demuestra que a temperaturas altas (respectivamente $\epsilon/k_B T$ bajo) donde el contenido de triples hélices (χ) es nulo o muy bajo, las cadenas pueden difundir sin percibir ningún tipo de impedimento y el tipo de régimen es difusivo.

A temperaturas más bajas (respectivamente $\epsilon/k_B T$ alto) se incrementa la formación de hélices, los eslabones de las cadenas quedan restringidos por los nodos y $\langle \Delta R_{cdm}^2(t) \rangle$ entra en un régimen subdifusivo creciente en el que el impedimento dinámico domina el comportamiento del sistema.

En esta sección presentamos la relación entre la difusión y los diferentes parámetros de la simulación. Las barras de error del exponente anómalo son del tamaño de los símbolos.

5.6.1. Difusión y tamaño de cadenas.

Hemos simulado diferentes tamaños de cadenas asociativas, $neslab = \{48, 60, 80\}$ y condiciones de fracción de ocupación variadas.

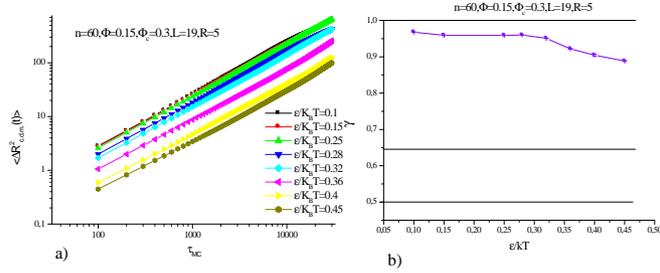


Figura 5.5: Régimen de difusión normal en un sistema de cadenas de 60 eslabones con $R=5$.

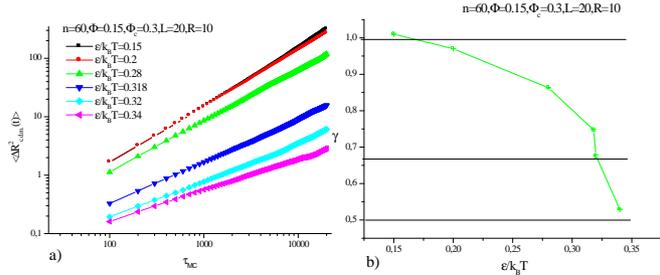


Figura 5.6: Difusión anómala en un sistema de cadenas con 60 eslabones y $R=10$.

En la figura 5.5, se representan $\langle \Delta R_{cdm}^2(t) \rangle$ y el exponente temporal, γ , para un sistema de cadenas con 60 eslabones, $R = 5$. En todo el intervalo térmico, el régimen es casi difusivo, $\gamma = [0,9, 1]$.

Para un sistema menos reversible, $R=10$, 5.6, sin embargo, a temperaturas efectivas altas el sistema empieza siguiendo un régimen difusivo normal $\gamma \approx 1$, pero con el avance de la gelificación el sistema se vuelve cada vez más subdifusivo, hasta llegar a $\gamma \approx 0,55$ en la temperatura más baja simulada, $\epsilon/k_b T = 0,34$.

Este cambio de difusivo a subdifusivo se observa para $R \geq 10$ en todos los tamaños de cadenas simulados durante el proceso de gelificación, independientemente del tamaño de la cadena. En la figura 5.7 se presenta el valor de γ para dos tamaños de cadenas asociativas, $n = 48$ y $n = 80$, y condiciones de simulación similares. En ambos casos la difusión es normal $\gamma \approx 1$ para temperaturas altas por encima del punto de gel, $\epsilon/k_b T \lesssim 0,24$, sin embargo al traspasar el umbral de gelificación $\epsilon/k_b T \approx 0,24$ en ambos casos, el sistema entra en la zona sub-difusiva $\gamma < 1$. Para temperaturas bajas, $\epsilon/k_b T > 0,24$, los segmentos internodales se van acortando y volviendo más inmóviles, la red madura y γ

queda acotada entre las zonas de Zimm y Rouse.

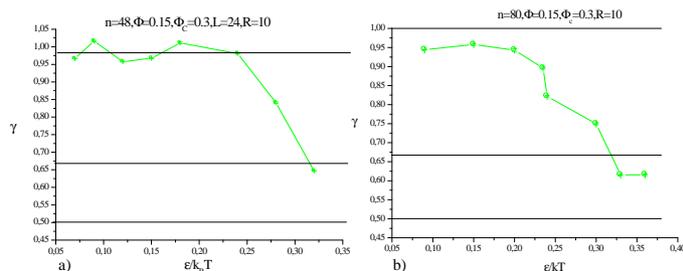


Figura 5.7: Comparativa de la gelificación para dos tamaños de cadenas a) $n=48$ y b) $n=80$.

5.6.2. Difusión y reversibilidad (R).

El valor de la reversibilidad, R , es un parámetro decisivo en la estructura y la dinámica del sistema final. Cuanto mayor es R más rápido se establece el proceso de gelificación y menos nodos se deshacen en cada temperatura, las cadenas que quedan ancladas en la red y su contribución a la difusión se limita a pequeñas oscilaciones de los segmentos internodales.

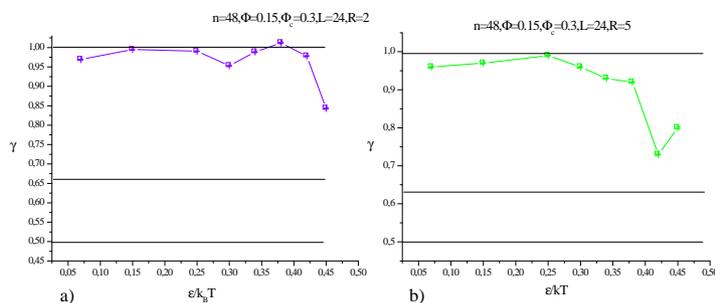


Figura 5.8: Difusión normal para disoluciones asociativas muy reversibles, a) $R=2$ y b) $R=5$.

En los sistemas con $R=2$ y $R=5$, figuras 5.8 a) y b), el régimen cambia solo de difusivo, $\gamma \approx 1$, a débilmente subdifusivo $\gamma \approx 0,8$, durante el intervalo térmico simulado, ya que para estos valores de R , se forman pocos nodos que,

además, tienen un carácter bastante reversible, por lo que de manera eventual la relajación configuracional se puede efectuar mediante la ruptura de nodos con la consiguiente difusión de segmentos amplios de la cadena.

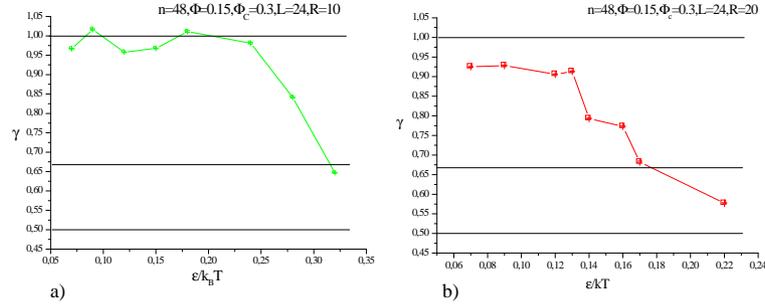


Figura 5.9: Difusión anómala para disoluciones asociativas poco reversibles, a) $R=10$ y b) $R=20$.

Para los casos menos reversibles, $R=10$ y $R=20$, figuras 5.9 a) y b), al bajar la temperatura y formarse la red, el sistema entra en un régimen subdifusivo acotado entre los límites de Zimm y Rouse, $\gamma \in [0,65, 0,5]$, y es comparablemente más subdifusivo que los casos más reversibles, figuras 5.8, cuyo exponente queda por encima del límite de Zimm $\gamma > 0,65$

5.6.3. Difusión y densidad de nodos asociativos.

El origen microscópico de la ralentización dinámica es la desaparición paulatina de grados de libertad, que en el proceso de gelificación, va ligado a la inmovilidad que los nodos imponen a los eslabones vecinos más próximos. Los nodos, prácticamente inmóviles, restringen la dinámica de los eslabones más cercanos, que les impide relajar y constituyen una zona de “inhomogeneidades estáticas”. También imponen restricciones dinámicas, aunque en menor medida, a los eslabones que se encuentran en las posiciones intermedias de los segmentos internodales, que se ven obligados a efectuar movimientos oscilatorios, de diferente magnitud, entorno a una posición media.

A medida que baja la temperatura y se forman más nodos en el sistema aumentan las restricciones dinámicas, hasta que en un momento dado el sistema pasa de difusivo a subdifusivo. El momento de la transición depende no solo de R , sino también de la densidad de nodos asociativos, ϕ_c .

En la figura, 5.10 se representa la evolución térmica de γ para sistemas con idénticas condiciones de simulación pero diferentes $\phi_c \in [0,3, 0,77]$. En los tres casos la fracción de ocupación es $\phi = 0,15$ y $R = 10$. Se observa que cuanto más elevado es ϕ_c antes ocurre la transición, aunque para estas condiciones de

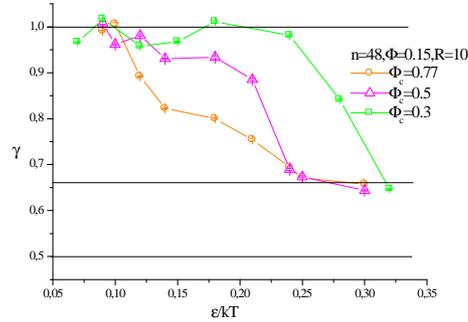


Figura 5.10: Difusión anómala durante el proceso de formación de la red para diferentes concentraciones de nodos asociativos con $R = 10$

simulación el exponente se queda entorno al régimen que predice Zimm, $\gamma \approx 2/3$, a temperaturas bajas.

Para un sistema más irreversible, $R = 20$, con condiciones de simulación similares, pero diferente concentración de nodos asociativos, $\phi_c \in [0,1, 0,7]$, se observa en la figura 5.11 el mismo comportamiento con respecto a ϕ_c . La transición a régimen subdifusivo, es bastante abrupta en los sistemas con $\phi_c = 0,5$ y $\phi_c = 0,7$ y ocurre a temperaturas altas, $\epsilon/kT \lesssim 0,07$ y $\epsilon/kT \lesssim 0,05$ respectivamente, mientras que el sistema con menor cantidad de eslabones asociativos $\phi_c = 0,1$ se mantiene en régimen difusivo hasta $\epsilon/kT \lesssim 0,2$.

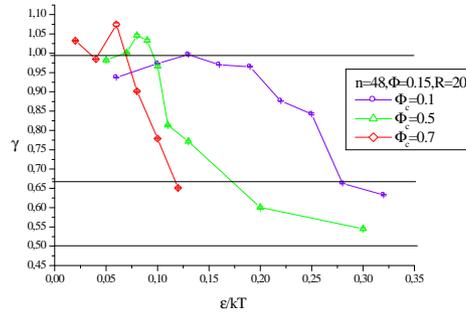


Figura 5.11: Difusión anómala durante el proceso de formación de la red para diferentes concentraciones de nodos asociativos con $R = 20$

En todos los casos, bajando lo suficiente la temperatura la difusión se sitúa en un régimen intermedio entre los límites de Zimm y Rouse, $2/3 \leq \gamma \leq 1/2$.

El punto de gelificación en la simulación se observa que depende de la habilidad gelificante, ϕ_c que determina la cantidad promedio de nodos que se puede formar en cada cadena. Este parámetro está relacionado con el índice de Bloom, un coeficiente experimental que establece categoría de fortaleza de las gelatinas, que se distinguen por la procedencia animal del colágeno con distinta composición de aminoácidos.

5.6.4. Difusión de cadenas libres en un gel.

El estudio de polímeros moviéndose entre los huecos de una red aleatoria es un campo con interés en diversas aplicaciones prácticas tales como recuperación de petróleo, vehiculización de medicamentos, electroforesis en gel, y estudio de procesos biológicos como la traslocación de ADN y ARN a través de los poros de las células, etc.

Los estudios iniciales de de Gennes, [71], de homopolímeros dentro de un medio con obstáculos aleatorios fijos sin interacción energética, atendían prioritariamente a consideraciones entrópicas:

- cuando el radio de giro del polímero es menor que el tamaño medio de los poros, las restricciones topológicas del medio en la difusión son mínimas, $D \propto N^{-1}$,
- en el extremo opuesto el polímero se ve obligado a efectuar un movimiento de reptación, $D \propto N^{-2}$.

A estos estudios iniciales sobre la importancia de la entropía configuracional en difusión de polímeros entre obstáculos, le han seguido otro tipo de enfoques, esencialmente evaluados mediante técnicas de MC [30], que ponen de relieve la importancia de la geometría del medio que confina al polímero en el proceso de difusión.

En la traslocación de polímeros a través de medios desordenados hay muchas variables que influyen en la dinámica: el tamaño y densidad de los polímeros, la estructura de la red (ordenada o desordenada), su densidad (poros grandes o pequeños), la dinámica de la red (móvil, inmóvil, reversible e irreversible) el tipo de interacción que ocurre entre la red y los polímeros (atractiva, repulsiva, o neutra) y la temperatura.

Hemos estudiado el efecto de la concentración de polímero moviéndose en una red reversible y flexible de gelatina durante su proceso de formación y una vez formada la estructura elástica.

Para evaluar la difusión inhomogeneidades en la red, se ha modificado el algoritmo de distribución de eslabones asociativos de tal forma que se excluyan del proceso un número n_j predeterminado de cadenas del proceso de asignación. Estas n_j cadenas son no asociativas y sus eslabones establecen una interacción atractiva con los demás eslabones del sistema, dependiendo de la calidad termodinámica del disolvente.

En las figuras 5.12 y 5.14 se presentan los resultados de la simulación de un sistema de $n = 44$ cadenas con $neslab = 48$ eslabones, de las que $n_1 = 22$ son no asociativas y $n_2 = 22$ son asociativas. Los ciclos de simulación empiezan

con los componentes disueltos a temperaturas altas por encima del punto de gel, $\epsilon/kT < 0,24$ y terminan a temperaturas bajas por debajo del punto de gel, $\epsilon/kT > 0,24$, en las que las cadenas asociativas han gelificado y las cadenas no asociativas han quedado inmersas entre la red.

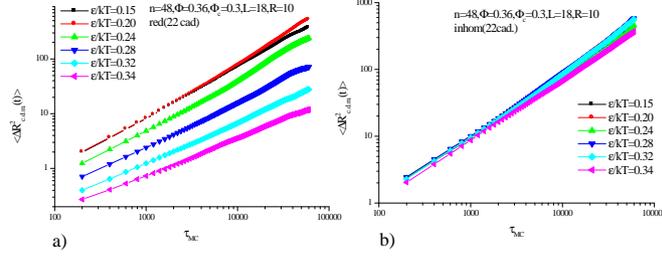


Figura 5.12: $\langle \Delta R_{cdm}^2(t) \rangle$ para la red a) y las cadenas no asociativas atrapadas b).

En las figuras 5.12 a) y b) se representa la evolución térmica de $\langle \Delta R_{cdm}^2(t) \rangle$ para la red y las cadenas libres respectivamente, a partir de la cual hemos calculado D y γ para cada caso, representados en las figuras 5.14 a) y b).

Se puede observar que el comportamiento de D y γ en las figura 5.14 a) y b) para las cadenas asociativas empiezan con régimen difusivo en la fase sol y con el avance de la gelificación entran en régimen subdifusivo, aproximándose al régimen de Zimm con $\gamma \approx 2/3$. En tanto que las cadenas libres siguen un régimen de difusión normal durante todo el intervalo térmico simulado, a pesar incluso de la presencia de red después de la gelificación, $\epsilon/kT \approx 0,24$.

En la figura 5.13 se presenta el valor del vector de extremos, de la red en formación y las cadenas libres inmersas en él, junto con un inserto de la evolución del tamaño medio de los poros de la red. Se puede observar que el efecto de bajar la temperatura produce una contracción del tamaño de las cadenas libres, cuyo radio de giro en la temperatura más baja alcanza un valor, $R_g \approx 3,5$ y una reducción en los tamaños de los poros, $\xi = \langle d(i, i+1) \rangle \approx 2,2$. Dado que la geometría de los poros es abierta e irregular y no se puede establecer una relación directa entre ξ y R_{poro} , si se puede establecer que con el descenso de temperatura se tiende a una relación $R_g/R_{poro} > 1$, y por tanto la movilidad se reduce. En la figura 5.14 a), se observa que las cadenas libres en el gel tienen un coeficiente de autodifusión menor que la disolución equivalente, aunque se mantengan en régimen difusivo $\gamma_{cad} \approx 1$, figura 5.14 b). Este resultado, que no coincide con el régimen subdifusivo que propone de Gennes, [71], para la traslocación de polímeros grandes a través de poros pequeños, $R_g/R_{poro} > 1$, sin embargo, confirma los resultados obtenidos por Lee et al., [125], de difusión normal para homopolímeros que atraviesan una red de obstáculos con los que mantienen una interacción atractiva. Este último, ha obtenido que para densidades medias de obstáculos, las cadenas que interactúan de manera atractiva

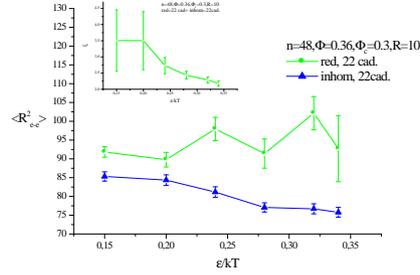


Figura 5.13: Evolución del vector de extremos de la red en formación junto con las inhomogeneidades. En el inserto evolución del tamaño de poro.

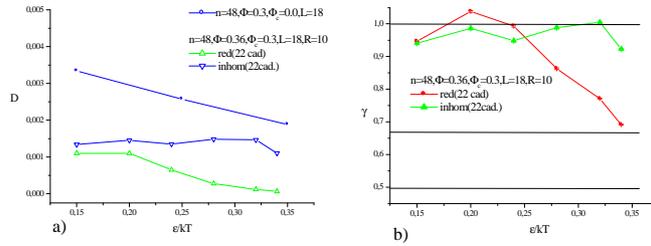


Figura 5.14: a) Comparativa entre las magnitudes del coef. de auto-difusión entre cadenas en disolución y cadenas inmersas en un gel; b) exponente γ para la red y las cadenas libres.

con red de obstáculos, se difunden más rápido que aquellas que presentan interacción repulsiva o neutra con la misma.

Experimentalmente, este fenómeno de traslocación facilitada se observa en el paso de proteínas de gran tamaño a través de poros entre el núcleo y el citoplasma celular, [187], y que se explica mediante la hipótesis de Lubensky, [135], el primero en apuntar que, en la translocación privilegiada, la interacción específica entre los poros y las moléculas, es el parámetro relevante prioritario en detrimento de la entropía configuracional del polímero.

Ambrosone et al., [8], han obtenido medidas de difusión con *NMR* de un surfactante en una red de lecitina en agua, para diferentes concentraciones en fracción volúmica de surfactante, $\Phi = [0,1, 0,38]$ y lecitina sobre agua, en molaridad, $W = [1, 3]$, obteniendo difusión normal en todo el rango temporal incluso para los sistemas más concentrados.

5.6.5. Ruptura S. E. aparición de dinámica heterogénea.

La relación Stokes-Einstein, $D\eta = kT/4\pi R_h$, es constante y se cumple para fluidos Newtonianos. Sin embargo en líquidos complejos, o en transiciones de líquido a sólido, esta relación deja de cumplirse en una determinada temperatura que marca el punto de la transición, [82].

La ralentización de las magnitudes dinámicas es un hecho común que se puede observar tanto en vitrificación, gelificación, o solidificación. Una de las causas microscópicas de la ralentización es la presencia de ligaduras estéricas al movimiento de las partículas, que se hacen más restrictivas al bajar la temperatura (o aumentar la concentración) y que además pueden aumentar en número. A este proceso en el que partes del sistema aparecen con una dinámica restringida se denomina dinámica heterogénea, y según Pan et al., [170] se constata experimentalmente mediante la observación la ruptura de la relación de Stokes-Einstein. Para ello se define el tiempo de relajación estructural, τ_α , en las curvas de la función de estructura dinámica, como el tiempo que tarda en caer a $1/e$ del valor inicial y para cada q (vector de onda de la dispersión) proporciona una medida de lo que tarda en relajarse la estructura en esa escala. Este tiempo escala de igual forma que la viscosidad.

Podemos observar en la figura 5.15, que también durante el proceso de gelificación ocurre la ruptura de la relación $D_{cdm}\tau_\alpha \approx cte$. El tiempo de relajación estructural ha sido calculado para las curvas $S(q_1, \tau)$ de los distintos casos simulados

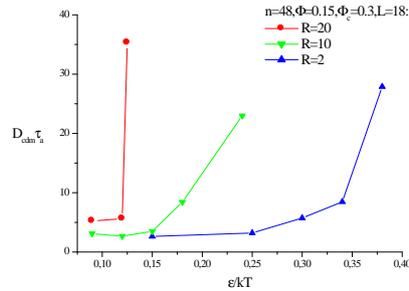


Figura 5.15: Ruptura dinámica durante la gelificación para diferentes R .

Se puede observar que la ruptura dinámica ocurre antes que la transición sol-gel medido con el factor de estructura, para $R < 20$.

- El caso $R=2$ es el límite entre una disolución segregada en fases y una red temporal, y también se puede ver la ruptura de la relación SE,
- para $R=10$, la ruptura ocurre a partir de $\epsilon/kT = 0,15$ mientras que la gelificación llega más tarde en $\epsilon/kT = 0,23$. En los geles físicos hay una

cierta ambigüedad experimental a la hora de determinar el momento de la gelificación.

- para $R=20$, el momento de la ruptura dinámica y la gelificación ocurren al mismo tiempo, $\epsilon/kT = 0,12$. Hay que destacar que en la determinación del punto de gel de los geles químicos no hay controversia experimental.

Capítulo 6

Propiedades ópticas.

Generalmente los experimentos de dispersión de luz se dividen en estáticos o dinámicos y a partir de ellos se obtiene información espacial y temporal de la muestra respectivamente.

Las distintas técnicas de dispersión se basan en el uso de fuentes de que cubren rangos diferentes de longitud de onda: técnicas con luz ($\lambda \sim [30 - 10^4] \text{ nm}$), SANS ($\lambda \sim [0,5 - 50] \text{ nm}$), SAXS ($\lambda \sim [0,1 - 100] \text{ nm}$); que permiten obtener información estructural de las distintas escalas de mesoscópica a atómica respectivamente.

Las longitudes de onda usadas en DLS son del orden de $\lambda \sim [300 - 1000] \text{ nm}$ y el tamaño promedio entre los nodos de una red de gelatina son del orden de unos cientos de Å , [228], la longitud de onda de la luz láser es un orden de magnitud mayor que los segmentos efectivos de la red. Esto convierte la dispersión de luz en una técnica útil para evaluar la transición sol-gel de la gelatina.

Las diferentes ventanas de observación de q , [240] miden procesos de relajación que provienen de escalas espaciales diferentes, cada una con su dinámica:

- $q < \frac{1}{R_g}$ la relajación que se observa proviene de la autodifusión de las cadenas, $\tau \propto q^{-2}$.
- $q > \frac{1}{R_g}$ la relajación que se observa proviene de la dinámica interna de las cadenas, $\tau \propto q^{-3}$.

6.1. Dispersión de luz y factor de estructura.

La técnica de dispersión de luz visible, (DLS), es uno de los métodos más usados para obtener información estructural de fluidos poliméricos.

Se basa en análisis de la luz que emerge de un medio material al que se irradia, en este caso con luz visible. Parte de la luz incidente es dispersada de su dirección de propagación, debido a que cuando una perturbación dependiente del tiempo, por ejemplo un campo electromagnético, alcanza un medio material, se producen transiciones entre estados cuánticos de energía baja a energía alta.

Al cesar la perturbación, revierten y devuelven de nuevo la energía en forma de luz, [246].

Desde el punto de vista del electromagnetismo clásico la dispersión se explica suponiendo que el campo induce dipolos oscilantes (en general multipolos) en la distribución de los electrones en los átomos del medio, que se comportan como una antena que radia la luz. La intensidad, distribución angular, polarización, y estructura fina de la luz dispersada están determinadas por las características de la luz incidente y la distribución de los átomos y moléculas del sistema.

El análisis de la luz dispersada permite obtener información del sistema. Para ello se han conjugado la teoría electromagnética con la estadística de fluidos que permiten interpretar los resultados experimentales desde dos aproximaciones:

- una se basa en que la polarizabilidad óptica de la molécula i -ésima, $\alpha_{yz}(i, t)$, es la responsable de la dispersión de la luz y se formula : $I_{yz}(q, \omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) dt \langle \sum_{i,j} \alpha_{yz}(i, t) \alpha_{yz}(j, 0) \exp[iq(r_i(t) - r_j(0))] \rangle$
- la otra, supone que la longitud de onda es mucho mayor que el tamaño de la molécula (descripción continua), y considera que las fluctuaciones de la constante dieléctrica, $\delta\epsilon$, producidas por el movimiento molecular (fluctuaciones de densidad, concentración, composición química, etc.), producen la dispersión de luz, $I_{yz}(q, \omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) dt \langle \delta\epsilon_{yz}(q, t) \delta\epsilon_{yz}(-q, 0) \rangle$.

Desde esta perspectiva se interpreta que la dispersión producen los medios puros tienen su origen en las fluctuaciones en la densidad que producen las variaciones en $\delta\epsilon$.

En concreto en las disoluciones de macromoléculas, las fluctuaciones de concentración producen un exceso de dispersión de gran interés experimental pues permite obtener información relativa al soluto. Se define el factor de estructura como la transformada de Fourier de la función de correlación espacial que mide la diferencia entre las concentraciones locales de los componentes:

$$S_{\text{col}}(\vec{q}) = \langle \sum_i \sum_j \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \delta(\phi_a - \phi_b)^i \delta(\phi_a - \phi_b)^j \rangle L^{-3}$$

La intensidad de la luz dispersada se expresa en función del factor de estructura como sigue:

$$\langle I(q, \tau) I(q, 0) \rangle - \langle I^2 \rangle = \beta S^2(q, \tau) \quad \tau > 0$$

6.1.1. Geometría y magnitudes experimentales en la dispersión de luz.

Una molécula de polímero dispersa la radiación en todas direcciones cuando su constante dieléctrica es diferente a la del disolvente.

Los experimentos de dispersión estática requieren de un gran volumen de muestra y tiempos largos de registro, para que las fluctuaciones resultantes del movimiento de las cadenas queden promediadas y obtener la información estructural promedio de las moléculas (radio de giro, etc.).

Los experimentos de dispersión dinámica realizan muestreos más cortos que permiten obtener la información dinámica del sistema, (tiempos de relajación, coeficientes de difusión aparentes, etc.).

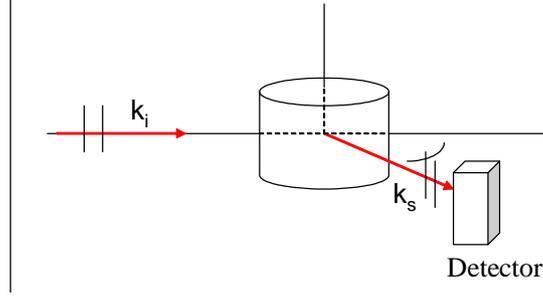


Figura 6.1: Geometría de un experimento de dispersión, plano de dispersión determinado por el vector de onda incidente, emergente y situación del detector.

El denominador común en cualquiera de ambos planteamientos son los elementos geométricos del dispositivo experimental de la dispersión, figura 6.1, cuyo plano óptico viene determinado por los vectores de las ondas incidente k_i y k_s emergente y la posición del detector.

En la figura 6.2 se representa la radiación dispersada por diferentes puntos de una macromolécula que interfiere a su llegada al detector después de haber recorrido caminos ópticos diferentes con un desfase, 6.1:

$$\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda} (AP + PB) = \left(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \vec{k}_s \cdot \vec{r} \right) = \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (6.1)$$

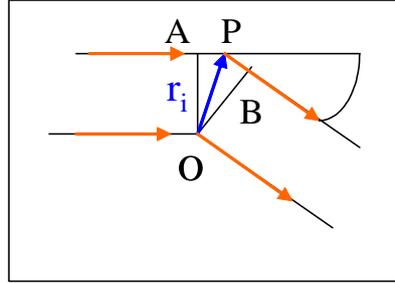


Figura 6.2: Dispersión producida por los puntos O y P de la molécula y elementos geométricos del camino óptico.

El vector de dispersión \vec{q} es la diferencia de los vectores de onda incidente y dispersados, que cuando la longitud de onda no sufre cambios en la dispersión se relaciona con el ángulo de dispersión θ mediante la ecuación 6.2:

$$\vec{q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (6.2)$$

Dependiendo del tamaño de los elementos dispersores, el desfase es casi nulo o muy grande:

- $|\vec{q} \cdot \vec{r}_i| \ll 1$, las partículas dispersan en fase,
- $|\vec{q} \cdot \vec{r}_i| \gg 1$, dispersión desfasada.

Por ello conviene considerar como elemento de dispersión básico un segmento de la cadena, con tamaño l pequeño en comparación con q , por lo que no se tendrán interferencias intrasegmentales.

Desde el punto de vista de la situación, el elemento básico de dispersión que usaremos será un eslabón, y los cálculos de las propiedades ópticas se basan en la dispersión que producen.

6.1.2. Factor de estructura colectivo.

La forma general del factor de estructura colectivo se define como la transformada de Fourier de las fluctuaciones de concentración relativas de las sustancias del sistema:

$$S_{\text{col}}(\vec{q}) = \left\langle \sum_i \sum_j \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \delta(\phi_a - \phi_b)^i \delta(\phi_a - \phi_b)^j \right\rangle L^{-3} \quad (6.3)$$

La función de dispersión colectiva de un sistema puede obtenerse a partir de la ecuación 6.3, en unidades reducidas, teniendo en cuenta en el cálculo que posiciones están ocupadas por polímero o disolvente en cada configuración,[150], y promediando para todas las configuraciones la relación 6.4:

$$S_{\text{col}}(\vec{q}) = \left\langle \left[\sum_{i=1}^{L^3} f_i \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}_i) \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^{L^3} f_i \sin(\vec{q} \cdot \vec{R}_i) \right]^2 \right\rangle L^{-3} \quad (6.4)$$

Donde representa el factor f_i de contraste y es proporcional a la fluctuación local del índice de refracción del sitio i de la red. El vector de onda para una red periódica discreta toma valores:

$$q_i = \left(\frac{2\pi}{L}\right) k_i \quad k_i = 1, 2, \dots, L$$

Donde j recorre las tres dimensiones del espacio $j = \{x, y, z\}$. Estos valores de \vec{q} limitan la resolución en las curvas del factor de estructura, pues dependen del tamaño de la caja y el menor valor accesible es $q_i = \frac{2\pi}{L}$ siendo quizá demasiado grande para comparar con las regiones de interés experimental que trabajan para dispersión a ángulo bajo. Además en los cálculos del factor de estructura de los sistemas simulados no hay una dirección espacial preferente se hace un promedio espacial

El factor de contraste puede aportar información estructural del sistema según [196] en nuestro caso para un homopolímero óptico:

- $f_i = -\Phi$, si i es un punto de la red ocupado por disolvente,

- $f_i = 1 - \Phi$, si i es un punto de la red ocupado por polímero.

El factor de contraste f_i es una variable de ocupación que describe la fluctuación del índice de refracción del punto con respecto al valor medio de la disolución.

6.1.3. Factor de estructura dinámico.

En unidades reducidas, se obtiene el factor de estructura colectivo dinámico, como la función de correlación temporal de la relación 6.4:

$$S_{\text{col}}(\vec{q}, \tau) = \left\langle \left[\sum_{j=1}^{L^3} \sum_{k=1}^{L^3} f_j(t) f_k(t + \tau) \exp(\vec{q} [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_k(t + \tau)]) \right] \right\rangle L^{-3} \quad (6.5)$$

Esta ecuación 6.5, permite obtener es el equivalente dinámico $S_{\text{col}}(q, \tau)$ de la función de estructura colectiva, $S_{\text{col}}(q)$, de tal forma que se verifica que :

$$S_{\text{col}}(\vec{q}, \tau = 0) = S_{\text{col}}(\vec{q}) \quad (6.6)$$

Esta formulación operacional de los factores de estructura estático y dinámico, ecuaciones 6.5 y 6.6, derivada por Freire et al., [134] a partir de descripciones previas de Binder et al., [196], es la que hemos utilizado en la presente memoria para obtener las propiedades ópticas de las configuraciones generadas mediante nuestro modelo de simulación de un gel.

6.2. Factor de estructura estático.

La diferencia entre un gel temporal, como puede ser una disolución semidiluida con entrecruzamientos y un gel, es que los nodos del gel impide que la densidad fluctúe de la misma forma. En un gel las fluctuaciones de densidad se restringen en tamaño pero aumentan en intensidad (dando lugar al contraste entre zonas densas y tenues). En un gel las fluctuaciones de los blobs se van suprimiendo (los blobs en geles irreversibles una vez formados no revierten sus condiciones) y las fluctuaciones de densidad se hacen menores que $1/q$, de ahí que en algún gel irreversible solo se observan relajaciones $1/q^2$, [159].

6.2.1. Exceso de dispersión a bajo ángulo.

Según la teoría de Flory-Rehner del hinchado en equilibrio de una red y el teorema de concentración crítica de de Gennes, la dispersión de luz producida por un gel viene solamente determinada por las fluctuaciones térmicas de la concentración de polímero, y debería ser semejante a una disolución de polímero de igual concentración.

Sin embargo, experimentalmente se ha medido un exceso de dispersión a bajo ángulo ($q \ll$) en geles poliméricos de composición muy diferente, [223],

que evidencia una mayor complejidad en la estructura del gel en comparación con la de una disolución. La figura 6.3 corresponde a las medidas realizadas por Mendes et al., [145] en un gel, a diferentes concentraciones, Φ , de cadenas de poliestireno ($M_w \approx 7 \cdot 10^5$) entrecruzadas con bis-clorometil benceno. La figura 6.3 corresponde a las medidas realizadas por Geissler et al., [89] en geles de poli-dimetil-siloxano con y sin inclusión de partículas silica. En ambos casos el patrón de dispersión de la disolución equivalente queda por debajo del patrón de cualquiera de los geles.

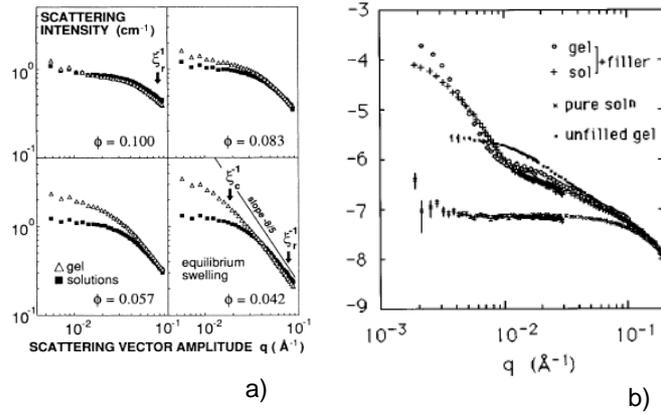


Figura 6.3: Medidas experimentales de a) Mendes et al., [145] y b) Geissler et al., [89].

Según Durand et al., [126], el exceso de dispersión en los geles admite dos explicaciones:

- que los nodos reducen el valor del módulo osmótico y este incrementa la amplitud de las fluctuaciones de concentración,
- los nodos y su entorno local con una concentración polimérica superior, actúan como fluctuaciones de concentración de gran amplitud y por tanto como dispersores de luz.

Pusey et al. [100] mediante el escaneado de un gel de poli-acrilamida con luz láser, han conseguido correlacionar el exceso de dispersión con las fluctuaciones de concentración quasi-estáticas, atribuidas a la congelación de las heterogeneidades del sistema (nodos).

Durante el proceso de gelificación de una disolución de gelatina, se observa también experimentalmente exceso de dispersión a $q \ll$, aunque el momento en que se hace evidente este aumento no coincide el momento de la gelificación determinado por otros criterios. En la figura 6.4, presentamos la razón de dispersión normalizada, R/K , de una disolución de gelatina al 4,5 % (w/w) sometida a un quenching de 60° C a 20° C y medida con DLS a diferentes tiempos. La gelificación ocurre al cabo de 1-2 horas y el exceso de dispersión a bajo ángulo

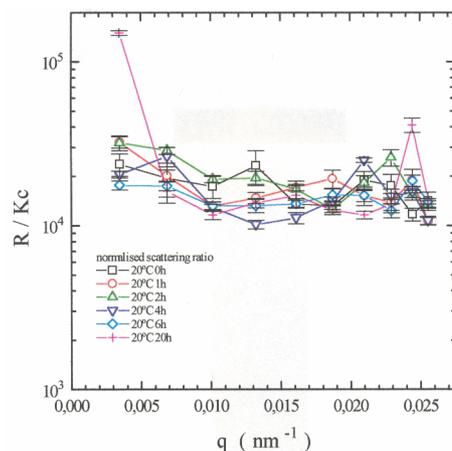


Figura 6.4: Medidas realizadas con DLS (He-Ne) durante la gelificación de una muestra de gelatina, LH1e 4.5% (w/w) sometida a un quenching térmico de 60°C a 20°C

solo se observa pasadas 20 horas.

En la figura 6.5, se puede observar la diferencia entre el factor de estructura estático para una disolución, a) y un gel, b) a iguales condiciones de concentración y tamaño de cadenas y ciclos térmicos comprendidos entre $\epsilon/k_B T=0,07$ y $\epsilon/k_B T=0,35$.

Se manifiesta en estas figuras el exceso de dispersión que produce el gel con respecto al sol, sobre todo en los q 's más pequeños que se corresponden experimentalmente a los ángulos más pequeños.

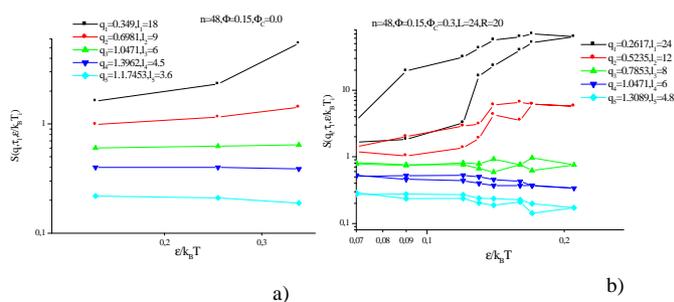


Figura 6.5: Exceso de dispersión para una disolución no asociativa a) y su correspondiente gel b).

En la figura 6.5 b) se observa el comportamiento del factor de estructura

durante la gelificación, que se incrementa fuertemente en el punto de gel (para este sistema se encuentra en $\epsilon/k_B T=0,12$), para los q 's bajos (ventana de observación de los fenómenos de mayor escala espacial). A medida que la red madura los nodos no crecen a ritmo tan rápido, se ralentiza también el aumento del factor de estructura, hasta alcanzar un plateau cuando a la temperatura más bajas ya no se crean más nodos.

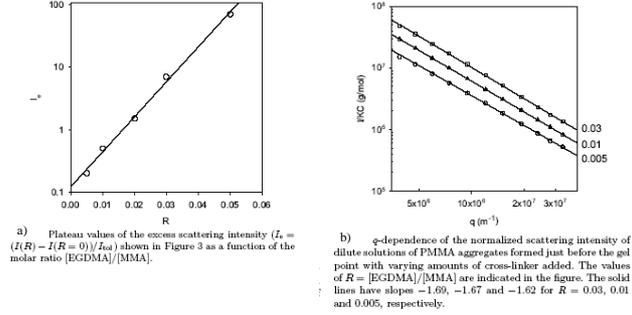


Figura 6.6: Relación entre el exceso de dispersión y el avance de la gelificación de disoluciones de PMMA, Durand et al., [126].

Los ciclos de histéresis que se observan corresponden al enfriamiento del líquido (parte baja de las curvas) para producir la gelificación, y un posterior fundido del gel por calentamiento (parte alta). Las curvas pertenecientes a los $q > q_2$, no presentan evidencia de histéresis.

Durand et al., [126] atribuyen el origen del exceso de dispersión al número de entrecruzamientos, nodos, presentes en el gel, en la figura 6.6.

En las siguientes figuras 6.7 a) y b) c) d) se representa $S(q, \tau = 0)$ frente al contenido en nodos, χ , para dos geles de diferentes reversibilidad, $R=10$, y $R=20$ y , diferentes concentraciones de nodos asociativos, $\Phi_c = [0,3, 0,5]$ y la misma fracción de ocupación de polímero, $\Phi = 0,15$. En estas condiciones los resultados de la simulación confirman la relación lineal entre ambas magnitudes.

Sin embargo variando la fracción de ocupación de polímero esta relación varía, como se puede observar en las figuras, 6.8. En la figura 6.8 a) el sistema con fracción de ocupación $\Phi = 0,2$ y se mantiene la relación lineal $S(q, \tau = 0) \propto \chi$, mientras que para el sistema analizado en la figura 6.8 b) con fracción de ocupación superior, $\Phi = 0,3$, la relación se aparta sustancialmente de la linealidad, $S(q, \tau = 0) \propto \chi^{2,5}$.

Por tanto, dado que en el modelo de gel que hemos implementado, las únicas heterogeneidades de concentración que se van quedando fijas son los nodos de la red y los eslabones del entorno con menor movilidad, los resultados corroboran la hipótesis de Pussey, [100], para sistemas con fracción de ocupación baja,

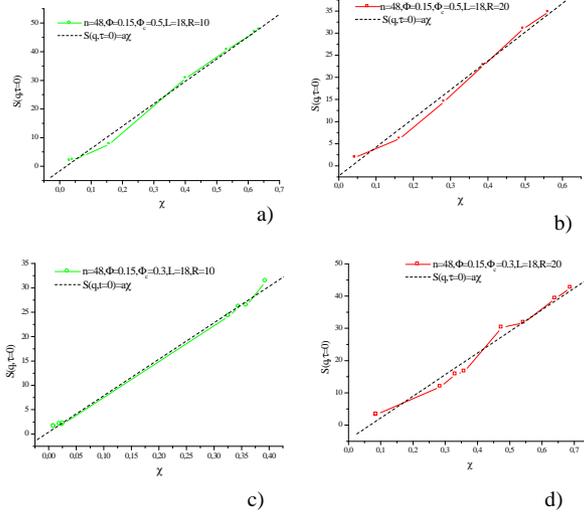


Figura 6.7: Relación entre el exceso de dispersión y el contenido en nodos (triples hélices) para diferentes condiciones de simulación

$\Phi < 0,2$. Por encima de estas condiciones, el efecto de la densidad, especialmente en condiciones de mal disolvente, puede magnificar la contribución de los nodos a la dispersión a bajo ángulo.

6.2.2. Patrón de dispersión estático sol y gel.

Geissler et al., [73], constatan experimentalmente la diferencia estructural entre una disolución y un gel a través de la comparación de los patrones de dispersión entre las disoluciones y los geles en igualdad de condiciones de temperatura y concentración. Observan que ambos patrones se cruzan en un q_c , quedando el patrón de la disolución por debajo para q s bajos a $q < q_c$ y el patrón del gel por encima para $q > q_c$.

La figura 6.9 a) corresponde al patrón de dispersión para una disolución, $\Phi_c = 0$ y tres geles obtenidos a partir de ella con diferentes grados de reversibilidad, $R = \{5, 10, 20\}$, idéntica concentración $\Phi = 0,15$ e igual temperatura, $\epsilon/k_B T = 0.25$

En estas condiciones los sistemas con $R = 10$ y $R = 20$ han gelificado y sus patrones de dispersión cruzan al patrón de la disolución en la forma anteriormente descrita, mientras que $R = 5$ todavía es un sistema en fase sol y su patrón de dispersión se solapa al de la disolución. Además hay que señalar que el patrón dispersión del sistema más irreversible, $R = 20$, cruza por encima del patrón del sistema con $R = 10$, menor capacidad de gelificación.

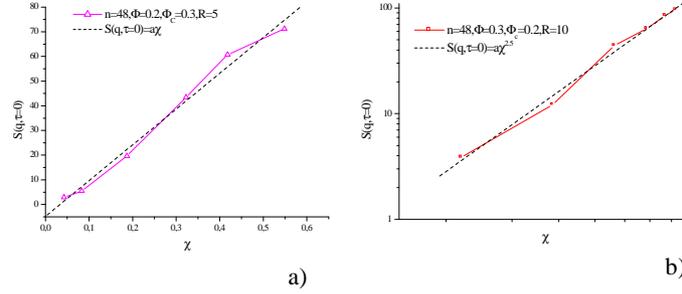


Figura 6.8: Influencia de la fracción de ocupación en la relación entre el exceso de dispersión y los nodos.

La figura 6.9 b) corresponde a los resultados experimentales de Geissler et al., [73] y muestran el patrón de dispersión de diferentes geles de PVA en agua, junto con la disolución en agua de PVA sin gelificar. Se observa como los diferentes geles van cruzándose con la disolución equivalente.

El modelo de gel implementado es capaz de reproducir la estructura interna del gel y reproducir las sutilezas del cruce de patrones entre líquidos y geles de diferente cualidad. Además el patrón de dispersión es sensible a las características del gel simulado:

- para geles muy reversibles, en condiciones de gelificación débiles ($R = 5$) el patrón de dispersión se superpone al patrón de la disolución
- geles poco reversibles, $R = 10$ o $R = 20$, el patrón de dispersión cruza por encima del patrón de la disolución, y cuanto más irreversible es el gel mayor es la magnitud del exceso de dispersión a bajo ángulo.

6.3. Factor de estructura dinámico.

Si la luz es monocromática y coherente, como en el caso de un láser, es posible observar fluctuaciones temporales en la intensidad dispersada usando un detector apropiado, como por ejemplo un foto-multiplicador capaz de operar en modo de recuento de fotones.

Estas fluctuaciones surgen debido a que las partículas pequeñas están sujetas a movimientos térmicos aleatorios (movimiento Browniano) y por tanto la distancia entre ellas está cambiando constantemente. La interferencia constructiva y destructiva de la luz dispersada por partículas próximas dentro de la zona iluminada produce la aparición de fluctuaciones en la intensidad registrada en el plano del detector, las cuales contienen información acerca del movimiento de las partículas.

El análisis de las fluctuaciones temporales de la intensidad dispersada permite obtener información del proceso dinámico que está ocurriendo. Las muestras mono-dispersas producen decaimiento monoexponencial y las poli-dispersas

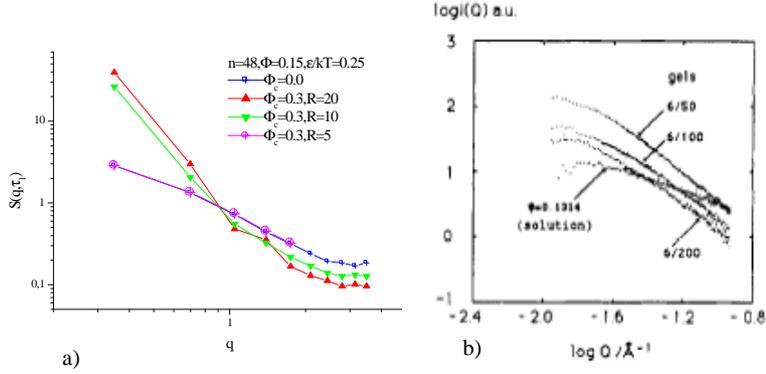


Figura 6.9: Patrón de dispersión estático para a) geles con $R = \{0, 20\}$ b) datos experimentales geles PVA en agua y disolución de PVA en agua al 0.1314 de Geisselr et al., [73].

en general poliexponencial.

Suponiendo que en el volumen de dispersión contiene un número grande de partículas; que la intensidad de la luz dispersada por el disolvente es pequeña en relación con la que producen las cadenas; que la disolución sea suficientemente transparente para despreciar efectos de dispersión múltiple y estar dentro de la primera aproximación de Born, [176], la información dinámica de un experimento de dispersión se obtiene de la función de correlación de la intensidad de luz que se relaciona directamente con la función de dispersión intermedia, relación de Siegert, 6.7:

$$\langle I(q, \tau) I(q, 0) \rangle - \langle I^2 \rangle = \beta S^2(q, \tau) \quad \tau > 0 \quad (6.7)$$

donde

$$S(q, \tau) = \frac{1}{V} \sum_{ij} \exp \{i \vec{q} \bullet (\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_j(0))\} \quad (6.8)$$

es la función de dispersión intermedia o factor de estructura dinámico, ec. 6.8, que contiene la información estructural del sistema, que solo admite expresiones analíticas para modelos de sistemas muy sencillos, o mediante el uso, para modelos de complejidad relativa, de aproximaciones drásticas.

En ausencia de un modelo se suele asumir, que $\vec{q} \bullet (\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_j(0))$ estadísticamente se comporta como una variable aleatoria con distribución gaussiana y verifica la denominada aproximación gaussiana, ec. 6.9:

$$\begin{aligned}
\langle E_q(0) E_q^*(\tau) \rangle &= \left\langle \sum_{ij} \exp [i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_j(0))] \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_{ij} \exp [i \vec{q} \cdot \Delta \vec{r}_{ij}(\tau)] \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_k \exp [-q^2 \cdot \langle r_k^2(\tau) \rangle / 6] \right\rangle
\end{aligned} \tag{6.9}$$

Es decir que el promedio estadístico de la suma de una variable gaussiana aleatoria es igual a la distribución gaussiana.

La interpretación de las medidas de dispersión de luz producida por sistemas diluidos requieren de argumentaciones sencillas,[199] que suponen que :

- a bajo ángulo, $qR \ll 1$, $S(q, \tau)$ es solo sensible a las fluctuaciones cuya longitud de onda espacial transformada de Fourier, q^{-1} , es menor que el tamaño de la cadena, por lo que el proceso de relajación dinámico dominante en este rango será la difusión del centro de masas; y por analogía con sistemas esféricos duros, se supone que tiene forma exponencial con un tiempo característico $\Gamma = Dq^2$,
- para ángulos grandes, $1 \ll qR \ll a$, $S(q, \tau)$ solo las fluctuaciones internas de la cadena son importantes y el tiempo característico de está relacionado con al movilidad de los monómeros.

Sin embargo, en geles o en sistemas de partículas con interacción, la interpretación de la dispersión de luz se vuelve más compleja, [177]. A medida que la interacción entre las distintas partes del sistema se hace más intensa o aumenta en número, la relajación del sistema se aleja del proceso de difusión ideal caracterizada por un decaimiento de luz dispersada exponencial.

Para una red reversible de cadenas de polímeros no se puede desarrollar una teoría de la dinámica del sistema partiendo de los movimientos difusivos ideales de las cadenas individuales y añadiendo gradualmente las interacciones entre ellos. Lo más sencillo es buscar teorías de red que permitan interpretar el comportamiento de la dispersión de luz por un gel.

Tanaka et al., [177], describe el gel como un medio continuo donde el movimiento del polímero y el líquido están condicionados por la elasticidad y la fricción mutua, dando lugar a dos modos colectivos difusivos: uno longitudinal (que produce luz dispersada polarizada) y otro transversal (que despolariza la luz que dispersa).

Martin y Wilcoxon, [139] analizan la transición sol-gel y proponen un modelo de difusión simple de agregados para explicar la dinámica de la transición sol-gel, y predicen la aparición de una ley de potencias en la relajación del factor de estructura, $S(q, \tau) \propto \tau^{-\gamma}$, y $\gamma = 0,34$, el valor que se obtiene usando las relaciones de escala correspondientes al modelo de percolación, [55].

Usualmente $S(q, \tau)$ para medios complejos se puede ajustar a una combinación de :

- Exponencial estirada: $S(q, \tau) \propto \exp \left[-(\tau/\tau_c)^\beta \right]$ donde $\beta < 1$, representa una difusión anómala del sistema y τ_c es el tiempo de relajación efectivo.

- Ley de decrecimiento potencial: $S(q, \tau) \propto \tau^{-\gamma}$, con $0 < \gamma < 1$.
- Exponenciales simples: $S(q, \tau) \propto \exp\left[-(\tau/\tau_c)^\beta\right]$ con $\beta = 1$, que corresponde a la difusión normal del sistema.

Origen físico de la exponencial estirada y la potencial decreciente.

Colmenero et al., [36], considera dos posibles orígenes físicos de la exponencial estirada de $S(q, \tau)$:

- Heterogéneo: aquí se supone que todas las relajaciones con exponenciales simples, pero cada una tiene un tiempo de relajación diferente, y en conjunto esa distribución de tiempos de relajación da lugar a la exponencial estirada que presenta un decaimiento muy alargado:

$$S(q, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\ln D^{-1}) \exp(-q^2 D \tau) d(\ln D^{-1}) \propto \exp\left[-(q^2 D \tau)^\beta\right]$$

donde $\tau \propto q^{-2}$.

- Homogéneo: cada proceso de relajación por separado ya decae de manera no exponencial, por lo que la suma es no exponencial:

$$S(q, \tau) = \exp\left[-(q^2 \langle r^2(\tau)/6 \rangle)\right] = \exp\left[-q^2 (D\tau)^\beta\right]$$

donde $\tau^\beta \propto q^{-2} \implies \tau \propto q^{-2/\beta}$.

Experimentalmente se encuentra que muchos polímeros verifican la relación $\tau \propto q^{-2/\beta}$ y por ello se suele aceptar la hipótesis homogénea como la de mayor validez, aunq no sin controversia.

Las partículas con difusión browniana siguen la ley, $\langle \Delta r^2 \rangle \propto \tau$ que produce un decaimiento simplemente exponencial de la función de dispersión intermedia, $S(q, \tau) \propto \exp[-(\tau/\tau_c)] \approx \exp[-q^2 D \tau]$, la dependencia del tiempo característico con q propia del régimen difusivo $\tau_c \propto q^{-2}$.

Las partículas con dinámica de Rouse siguen la ley, $\langle \Delta r^2 \rangle \propto \tau^{1/2}$ y por ello la función de dispersión intermedia sigue un decaimiento de exponencial estirada: $S(q, \tau) \propto \exp\left[-(\tau/\tau_c)^{1/2}\right] \approx \exp[-q^2 D \tau^{1/2}]$, la dependencia del tiempo característico con q $\tau_c \propto q^{-2/(1/2)} = q^{-4}$, propia del régimen subdifusivo.

La relajación potencial del factor de estructura dinámico $S(q, \tau) \propto \tau^{-\gamma}$, con $0 < \gamma < 1$ se puede encontrar vidrios de espín, sistemas atrapados, o en homopolímeros colapsados a bajas temperaturas [46]. La gelificación es un proceso de crecimiento de la conectividad que presenta por tanto un cambio importante en las magnitudes dinámicas que se miden en el sistema, por ello en algunos tipos de geles se observa la aparición de $S(q, \tau) \propto \tau^{-\gamma}$.

Las funciones de potencias se dice que son universales, ya que son en gran medida independientes de los detalles microscópicos del fenómeno, emergen de la acción del colectivo de partículas y trascienden las particularidades individuales. Un ejemplo muy conocido son las transiciones de fase, en las que el sistema

evoluciona de un estado desordenado a otro ordenado pasando por un punto de transición en el que muchos de sus observables físicos siguen leyes de potencia universales.

La universalidad está relacionada con la invarianza de escala: la longitud de escala característica de un sistema físico en su punto crítico es infinita, lo que conlleva autosimilaridad y fluctuaciones en todas las escalas posibles.

El exponente de la ley de potencia está relacionados con mecanismos genéricos y permite profundizar en el modelo físico que subyace en el sistema.

La relación de exponentes críticos $\gamma = 2\beta / (k + \nu)$ permite estimar según el modelo,[55]:

- de percolación, $\gamma = 0,35$, se obtiene a partir de $\beta = 0,39$, $\nu = 0,89$, $k = 1,33$;
- clásico, $\gamma = 1,6$, se obtiene a partir de $\beta = 1,0$, $\nu = 0,5$, $k = 0,75$,
donde, β es el exponente de la fracción de gel G , k el exponente de la viscosidad y ν el exponente del coeficiente de difusión a tiempos largos.

Los mecanismos que pueden producir distribuciones potenciales son muy variados: mecanismos de combinación de exponenciales, puntos críticos auto-organizados, mecanismo de ruido coherente, mecanismos de fragmentación, [160].

El mecanismo de fragmentación consecutiva y aleatoria de una estructura unitaria es semajante al proceso de aparición sucesiva de segmentos elásticamente activos en un gel, ρ de tamaño ξ aleatorio. El producto de la ruptura en puntos aleatorios de segmentos de tamaño aleatorio produce una distribución potencial.

6.3.1. Revisión de medidas experimentales de dispersión en gelatina.

Existe una gran disparidad de resultados experimentales e interpretaciones sobre la dispersión de luz durante la transición sol-gel, ya sea por que se trata de diferentes tipos de geles (geles químicos irreversibles, geles reversibles de distinta composición química, geles coloidales, vidrios) o porque el mismo tipo gel (gelatina) se mide bajo condiciones de concentración y preparación diferentes.

Entre las características más notorias que se observan en los patrones de dispersión durante la gelificación son:

- la intensidad de la luz dispersada varía significativamente dependiendo del lugar donde incida en la muestra
- al formarse el gel se obtiene un plateau de no ergodicidad, $f(q, \tau = \infty) \neq 0$, cuyo comportamiento es diferente en cada tipo de gel.
- el factor de estructura dinámico en la transición sol-gel es una superposición de una ley de potencias y una exponencial estirada,
- aparece un tiempo característico lento que diverge en la gelificación.

Usualmente se identifican tres modos en las medidas experimentales en gelatina:

- $S(q, \tau) \propto \exp[-(\tau/\tau_c)]$, modo difusivo rápido debido a los movimientos e interacciones de corto alcance de los monómeros o blobs (segmentos más o menos libres) de cadenas, y que coincide con un D_c definido en el modelo de Tanaka y Bochar y de Gennes;
- $S(q, \tau) \propto \tau^{-\gamma}$, modo intermedio cuyo origen se atribuye a la reptación de cadenas a través de los huecos que quedan en la estructura del gel [183] o la difusión de agregados con una gran distribución en tamaños [120];
- $S(q, \tau) \propto \exp[-(\tau/\tau_c)^\beta]$, modo lento que devuelve al gel transitorio desde un estado no ergódico a otro ergódico o ergódico restringido.

En la gelificación de la gelatina algunos autores, [183] y [206] identifican, un modo intermedio que sigue la forma de una ley de potencias negativa que se prolonga durante un intervalo largo de tiempo al llegar a la transición sol-gel y que termina en una exponencial estirada, aunque con características diferentes, respectivamente en el primer caso se observa que γ es proporcional a q^2 , mientras que en el segundo γ es independiente de q .

Bohidar et al., [137], también refiriéndose a la gelatina obtiene las mismas relaciones funcionales, pero diferentes comportamientos en los exponentes.

Martin et.al. [138], midiendo geles de sílice encuentran en la transición sol-gel aparece una ley de potencias negativa, $\tau^{-\gamma}$ y encuentra sin embargo que el exponente γ es independiente de q .

Hansen et al, [164], presentan medidas de DLS realizadas con un gel reversible, Pluronic F68 al 35% en peso, a diferentes temperaturas y obtienen una relajación potencial con un exponente $\gamma = [0,05, 0,15]$ que varía con q , $\gamma = \gamma(q)$.

Según Zippelius et al., [120], la relajación de densidades de larga duración en disoluciones poliméricas asociativas está dominada por la traslación de los agregados. La gran distribución en tamaños y formas de estos agregados producen que la función de dispersión intermedia no sea una exponencial simple, tal y como se ha comprobado experimentalmente a través de numerosos estudios. En la fase sol se observa la exponencial estirada, $S(q, \tau) \propto \exp[-(\tau/\tau_c)^\beta]$, mientras que en el punto crítico se tiene una ley algebraica o potencial, $S(q, \tau) \propto \tau^{-\gamma}$, los exponentes, indicados en la tabla 6.1 varían según el modelo y las referencias:

Cuadro 6.1: Valor de γ diferentes parámetros de simulación.

	Zimm	Rouse	[140]	[5]
β	0.80	0.5	0.66	[0,3, 0,8]
γ	0.71	0.18	0.27	[0,2, 0,3]

En la tabla 6.2 se presenta una recopilación de valores experimentales de γ hallados en la literatura para geles de gelatina, el ángulo de observación no ha

sido inferior al intervalo comprendido entre $\theta \in [30^\circ, 150^\circ]$, barren un rango de q 's semejante.

- γ varía con q ,
- γ decrece al bajar la temperatura a la que es sometido el sistema.

Cuadro 6.2: Valor experimental de γ para medidas realizadas en gelatina por distintos autores

[206]	$\gamma(T = 22^\circ C, \forall \theta) = 0,74$ $\gamma(T = 10^\circ C, \forall \theta) = 0,4$
[183]	$\gamma(T = 27^\circ C, \theta = 54^\circ) = 0,05$ $\gamma(T = 27^\circ C, \theta = 90^\circ) = 0,1$ $\gamma(T = 25^\circ C, \theta > 90^\circ) = [0,1, 0,3]$
[189]	$\gamma(T = 43^\circ C, 50^\circ < \theta < 90^\circ) = [0,295, 0,41]$ $\gamma(T = 43^\circ C, \theta > 90^\circ) \approx 0,35$
[137]	$\gamma(T = 20^\circ C, \theta = 30^\circ) = 0,03$ $\gamma(T = 20^\circ C, \theta = 110^\circ) = 0,08$
[21]	$\gamma(T = 20^\circ C, 30^\circ < \theta < 150^\circ) = 0,033$

La primera diferencia llamativa entre ellos, es la temperatura. Shibayama et al, [206], bajan la temperatura de la disolución de gelatina a $10^\circ C$ y la gelificación ocurre muy rápidamente, mientras Bohidar et al., [137], y Ren et al., [183], bajan la temperatura del sistema a $20^\circ C$ y a $27^\circ C$ respectivamente, lo que implica una gelificación más lenta. Al cambiar la dinámica del proceso, se estará afectando también la estructura del gel y por tanto la magnitud de las inhomogeneidades que contenga el sistema. La relación entre γ y q es fuente de bastante controversia como se puede observar en la tabla 6.3.

Cuadro 6.3: Valor experimental de γ para medidas realizadas en gelatina por distintos autores

$[T]^\circ C$	sol	gel	sol	gel
[184]	$\gamma = q^2$	$\gamma = q^2$	$\beta = 0,98;$ $\tau_c \approx q^{-2/\beta} = q^{-2,5}$	$\beta = 0,65;$ $\tau_c \approx q^{-2/\beta} = q^{-3,0}$
[137]	$\gamma = q^{1,8}$	$\gamma = q^{0,98}$	$\beta = 0.;$ $\tau_c \approx q^{-2/\beta} = q^{-2,5}$	$\beta = 0,98;$ $\tau_c \approx q^{-2/\beta} = q^{-2,5}$
[206]		$\gamma = q^0$		

Ren et al.,[184] y Bohidar et al., [137] interpretan la dependencia de γ con q como la manifestación de difusión anómala y la presencia de longitudes de escala diferentes. Shibayama,[206] sin embargo, sostiene que γ es independiente de q , de igual forma que el exponente viscoelástico es independiente de q y les atribuye el mismo origen físico. Ver los resultados en la figura 6.10.

Richter et al, [189], encuentran que γ decae entre $\gamma = [0,29, 0,41]$ para ángulos de observación entre $\theta = [45^\circ, 90^\circ]$, pero no sigue la relación encontrada con Ren, y para ángulos de observación $\theta > 90^\circ$ no hay más variación y $\gamma \approx 0,35$. Sostienen además que γ no comparte el mismo origen físico que el exponente viscoelástico.

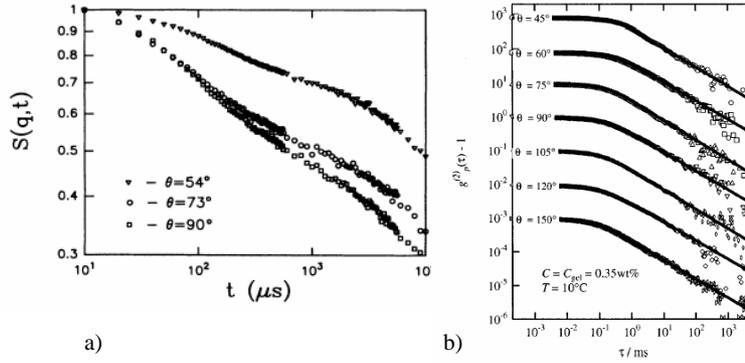


Figura 6.10: $S(q, \tau)$ experimental para gelatina, a) [184] con concentración $\Phi = 3\%$ a $T = 27^\circ\text{C}$ y b) [206] con concentración $\Phi = 0,35\%$ a $T = 10^\circ\text{C}$.

6.3.2. Datos numéricos del factor de estructura dinámico.

La ventaja de la técnica de dispersión de luz dinámica, DLS, frente a otras es que permite obtener simultáneamente información de la dinámica que sigue un proceso y la escala espacial en la que ocurre, [35].

La gelificación es un proceso en el que la restricción dinámica afecta primero a la escala macroscópica a través de la conectividad de la red y no alcanza severamente a escalas menores, hasta que el número de los nodos se incrementa mucho, la longitud del segmento internodal media se reduce.

El factor de estructura que se obtiene mediante simulación es la función de correlación configuracional de las fluctuaciones de concentración del sistema que se calcula para diferentes q s. En el caso de la caja de simulación cúbica, $q_i = 2\pi i/L$ con $i = 1, 2, \dots$ permiten observar la relajación temporal de escalas espaciales del tamaño de L para el caso de q_1 , $L/2$ para q_2 , etc.

El análisis a ángulo bajo, q_1 , permite obtener información sobre los cambios de orden macroscópico y sus dinámicas asociadas, mientras que el análisis con q_i con $i > 1$ revelan los aspectos estructurales y dinámicos de partes más pequeñas del sistema.

En la transición sol gel, pasamos de un líquido que sigue una dinámica de difusión normal a un semisólido con una pérdida importante de grados de libertad dinámicos con difusión anómala observable a escala macroscópica.

Mediante el estudio del factor de estructura dinámico se puede identificar el momento en el que ocurre esta transición y analizar las escalas del sistema que primero se ven afectadas. La escala macroscópica es la primera en sufrir la parada estructural y dinámica por lo que el factor de estructura dinámico evaluado para los q 's se aleja del decaimiento monoexponencial típico de un líquido sin interacciones, y resulta un buen indicador experimental de la gelificación.

Las partes más pequeñas del sistema tardan más en estar afectadas por restricciones dinámicas por lo que el factor de estructura evaluado para $q_i > q_1$ puede revelar información de lo que ocurre con la dinámica de las escalas más pequeñas, por ejemplo los segmentos internodales de la red. A medida que se baja la temperatura, aumenta el número de nodos formados, los segmentos se vuelven más cortos e inmóviles, y el factor de estructura dinámico evaluado para escalas pequeñas del sistema deja de seguir un decaimiento exponencial simple, lo manifiesta la frustración dinámica de las escalas pequeñas.

La gelificación ocurre a temperaturas relativamente altas para sistemas poco reversibles, $R >$, de manera semejante a lo que ocurre en geles químicos, y el factor de estructura cambia abruptamente en T_g para q 's grandes e intermedios y suele decaer de manera potencial.

Para geles más reversibles la gelificación ocurre a temperaturas más bajas y la entrada de la relajación potencial no ocurre tan abruptamente, alcanzando en un primer momento a los q 's más bajos y con una extensión temporal más pequeña.

Dinámica de la gelificación medida en diferentes ventanas de observación

Según Krall et al., [107], mediante dispersión dinámica de luz se puede obtener la información dinámica de los desplazamientos $\langle \Delta r_\lambda^2(\tau) \rangle = \xi$ que efectúan las partes del sistema con tamaño λ , $q \propto 1/\lambda$.

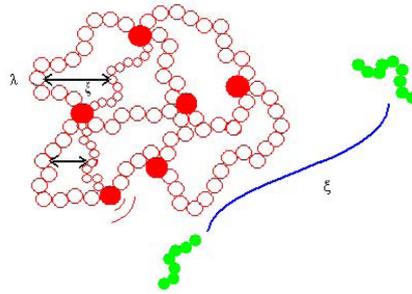


Figura 6.11: Dinámica de partículas ligadas y libres en un gel.

En general, las partículas que son libres difundir en el medio, efectúan desplazamientos que no cesan con el tiempo, y pasado un tiempo el factor de estructura decae totalmente, $\exp[-q^2(\xi \rightarrow \infty)] = \exp(-\infty) = 0$ se dice que la dispersión es ergódica.

Sin embargo, las partículas ligadas efectúan desplazamientos pequeños $\xi_{\tau \gg} < \langle \delta \rangle$ y el factor de estructura para tiempos grandes, solo decae hasta un valor constante $\exp[-q^2(\delta)] = cte.$ denominado plateau de no-ergodicidad.

El tipo de decaimiento dependerá de la ventana de observación q y el tamaño de los objetos observados $\lambda \propto 1/q$ (información macroscópica para $q = 0$, segmentos internodales del gel q -intermedios y monómeros q -grandes) y la dinámica que tengan asociada.

En definitiva, la información dinámica del sistema se obtiene por comparación con una escala de medida. En la gelatina, los segmentos internodales tienen la posibilidad de efectuar desplazamientos de una cierta magnitud que comparados con el vector de onda q de observación:

- si el desplazamiento cuadrático medio es grande comparado con q , $\langle \Delta r_{\xi}^2(\tau) \rangle \gg q$, a tiempos suficientemente grandes el factor de estructura dinámico decae completamente $\exp(-q^2\infty) = 0$ y se dice que la dispersión es ergódica,
- sin embargo, si el desplazamiento está muy limitado y es menor que la ventana de observación elegida, $\langle \delta \rangle < q^{-1}$, el factor de estructura dinámico no decae totalmente ni a tiempos suficientemente grandes, $\exp[-q^2(\delta)] = cte.$ y la dispersión es no-ergódica.

En la figura 6.12 se puede ver como evoluciona el factor de estructura con el avance de la gelificación para una disolución asociativa $\Phi_c = 0,5$, $R = 10$, de cadenas con $neslab = 48$ eslabones y fracción de ocupación, $\Phi = 0,15$ e ilustra como la ventana de observación, q , en cada temperatura puede revelar diferentes tipos de dinámica en el mismo sistema y que cada ventana q registra el momento de la gelificación a temperaturas diferentes.

Para temperaturas efectivas altas, $\epsilon/k_B T = 0,1$ hay pocos nodos formados con gran probabilidad de deshacerse, $P \approx \exp(-2\epsilon_{bb}/k_B T)$, el factor de estructura dinámico decae totalmente de manera exponencial lo que revela una dinámica difusiva para todas las escalas q analizadas.

A medida que avanza el proceso de gelificación, hay más nodos formados, la probabilidad de romperse es menor y la relajación estructural de la red se va inhibiendo a escalas cada vez más pequeñas. Esto se puede observar en la figura con condición térmica intermedia, $\epsilon/k_B T = 0,21$, el decaimiento de $S(q, \tau)$ se aleja de la exponencial simple para q_1 y q_2 , mientras que para los q 's restantes el factor de estructura consigue decaer totalmente.

En $\epsilon/k_B T = 0,3$ el factor de estructura refleja un alejamiento progresivo de la difusión normal para todas las escalas q 's analizadas y se queda anclado en un plateau de valor no nulo, cuya dependencia con q se justifica en la sección siguiente.

En la siguientes figuras 6.13, presentamos la evolución temporal típica del

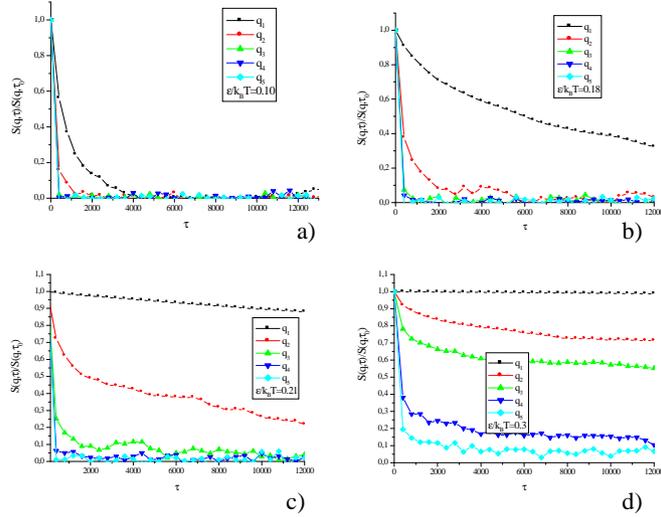


Figura 6.12: $S(q, \tau)$ del avance de la gelificación a) $\epsilon/kT = 0,1$, b) $\epsilon/kT = 0,18$, c) $\epsilon/kT = 0,21$ d) $\epsilon/kT = 0,3$, de una disolución $\Phi = 0,15$ asociativa $\Phi_c = 0,3$ de reversibilidad $R = 10$.

factor de estructura de un sistema con idénticas condiciones pero con diferente R , a distintas temperaturas, es decir distintos grados de avance de la gelificación.

Se presentan los datos para dos escalas distintas q_1 y q_2 , evidenciando que, el desfase existente entre las dos escalas con respecto al momento de la gelificación, depende del grado de reversibilidad, R .

En las figuras 6.13 a) y b), se pueden observar los resultados para un sistema muy reversible, $R = 5$. El cambio de dinámica se observa a través del factor de estructura para q_1 entre $\epsilon/kT = [0,3, 0,35]$, mientras que para q_2 el cambio llega a temperaturas más bajas, $\epsilon/kT = [0,35, 0,4]$.

En las figuras 6.13 c) y d), se pueden observar los resultados para un sistema poco reversible, $R = 20$. El cambio de dinámica es abrupto y se observa a través del factor de estructura para q_1 claramente entre $\epsilon/kT = [0,12, 0,125]$, mientras que para q_2 el cambio llega entre $\epsilon/kT = [0,125, 0,13]$, aunque la ley de potencias no se extiende durante un intervalo temporal tan grande.

La gelificación del sistema altera de manera diferente la dinámica de cada escala en el gel, dependiendo de la capacidad gelificante que posea. En los geles más reversibles las escalas más pequeñas sobreviven más tiempo con más grados de libertad dinámica que los geles menos reversibles.

Esta es una de las causas que hace que la determinación del punto de gel mediante el criterio del factor de estructura, sea ambigua pues dependiendo de la longitud

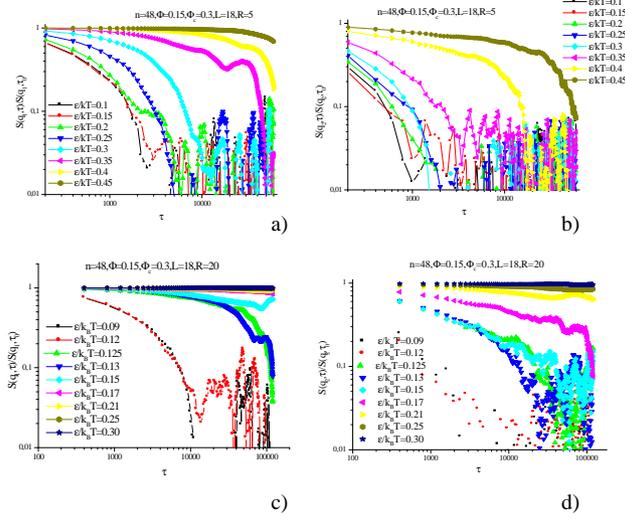


Figura 6.13: Transición sol-gel observada en dos escalas, q_1 y q_2 para un sistema muy reversible a) b): $R=5$ y poco reversible c) d) $R=20$ poco reversible.

de onda ($\lambda \propto 1/q$) del montaje y de las características del gel utilizado, se registra el cambio dinámico de la gelificación en momentos distintos.

Dinámica de un líquido y de una transición sol-gel al bajar la temperatura.

Estudios hechos por López et .al, [132] para evaluar las propiedades dinámicas de polímeros en disolución, mediante un algoritmo de MC en el que se basa el presente trabajo, efectúan número pequeño de ciclos de MC, $\tau_{MC} \approx 2 \bullet 10^4$ e intervalos de muestreo temporal pequeño, $\Delta\tau_{MC} \approx 10$, lo que permite obtener inclusive relajaciones muy rápidas.

Sin embargo en la presente memoria, l se han elegido tiempos de simulación dinámica más grandes, $\tau_{MC} \approx 5 \bullet 10^5$, e intervalos de muestro grandes, $\Delta\tau_{MC} \approx 10^3$ que nos aseguren que los plateaus de no-ergodicidad no son estados de energía mínima local que revierten durante la formación del gel.

Del factor de estructura se calculan habitualmente dos tiempos característicos, [139] a partir del factor de estructura:

- el promedio armónico del espectro de los tiempos de relajación y que se obtiene aplicando $1/\tau_s = \left[-\frac{df(q,\tau)}{d\tau} \right]$, se denomina tiempo característico corto y se relaciona con los procesos de decaimiento rápidos
- la media aritmética del espectro de los tiempos de relajación y que se obtiene aplicando: $\langle \tau \rangle = \tau_1 = \int f(q,\tau) d\tau$, se denomina tiempo característico lento, y se relaciona con procesos de decaimiento lentos.

En la figura 6.14 se ha representado el comportamiento del factor de estructura de un polímero en disolución. Como se puede apreciar los datos se ajustan aceptablemente bien a un decaimiento exponencial durante todo el intervalo térmico simulado. Los tiempos característicos, promedio armónico τ_s y media aritmética $\langle \tau \rangle$ obtenidos a partir de los ajustes e integración, respectivamente, de $f(q, \tau)$ se presentan en la figura 6.14 b). Los tiempos son prácticamente iguales y su comportamiento térmico es idéntico.

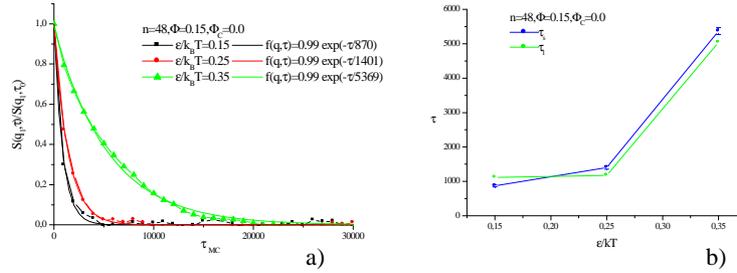


Figura 6.14: a) Factor de estructura dinámico y b) evolución de los tiempos característicos al bajar la temperatura del sistema.

Para condiciones de simulación $n_{slab} = 48$, $\Phi = 0,15$ e intervalo térmico semejante, la disolución asociativa mantiene su comportamiento difusivo mientras la conectividad no alcanza a todo el sistema. Esto se puede observar en la figura 6.15 a) para condiciones térmicas $\epsilon/kT < 0,21$, el factor de estructura decae de manera exponencial.

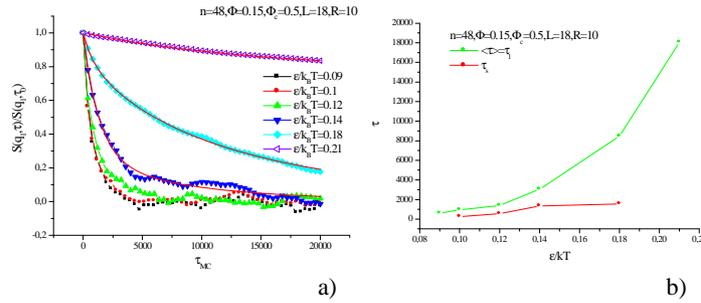


Figura 6.15: a) Factor de estructura dinámico y b) evolución de los tiempos característicos al bajar la temperatura del sistema en un gel.

Sin embargo en $\epsilon/kT = 0,21$, el decaimiento pasa a ser una ley de potencias negativas hecho que marca, usualmente, el inicio de la transición sol-gel.

En la figura 6.15 b) se representan simultáneamente los datos numéricos y el ajuste para un intervalo temporal $\tau_{MC} = [1, 2 \bullet 10^4]$, en el que los datos no presentan ruido estadístico.

En la fase sol, $\epsilon/kT = \{0,14, 0,18\}$, hemos ajustado $f(q,t)$ a una combinación lineal de una exponencial simple más una estirada decrecientes:

- $\epsilon/kT = \{0,14\} : f(q, \tau) = 0,66 \exp(-\tau/1312) + 0,34 \exp\left(-(\tau/6670)^{0,8}\right)$
- $\epsilon/kT = \{0,18\} : f(q, \tau) = 0,20 \exp(-\tau/1563) + 0,8 \exp\left(-(\tau/13000)^{0,8}\right)$

y en el umbral de la gelificación, $\epsilon/kT = 0,12$, el mejor ajuste se consigue utilizando una ley de potencias:

- $f(q, \tau) = 0,22 \exp(-\tau/15500) + 0,77\tau^{-0,005}$.

En la figura, 6.16, a) se representan los tiempos corto y lento, calculados según la definición dada, frente a la temperatura reducida inversa. Se puede observar que a diferencia de lo que ocurre en la disolución, figura 6.14 b) los dos tiempos son diferentes en magnitud y comportamiento. El tiempo corto, τ_s , aumenta lentamente con al temperatura, mientras que $\langle \tau \rangle$ diverge en las cercanías de la gelificación siguiendo la ley de escala, que se indica en la 6.16 b), con un exponente $\Psi = -1,81$, muy cercano al valor referido por Martin et al., [138], $\Psi = -1,9$, para un silica gel, pero que en general depende de cada sistema pues Brown et al., [55] obtiene para un gel de poli-metil-metacrilato un valor $\Psi = -2,5$.

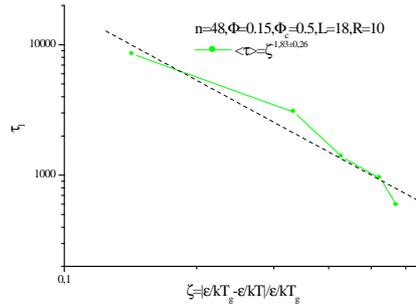


Figura 6.16: Ley de escala para el tiempo largo

Plateau de no ergodicidad.

Los medios ergódicos son aquellos en los que la difusión a grandes distancias es posible, por ejemplo en líquidos coloidales.

En los medios no ergódicos: la materia no se puede difundir distancias grandes; solo perviven movimientos locales; y las fluctuaciones de la concentración están parcialmente congeladas [201].

La saturación del factor de estructura a tiempos muy largos, es un hecho común en geles poliméricos acuosos, [241] característico de medios no ergódicos y se atribuye:

- bien a la presencia de heterogeneidades microscópicas que se forma durante el proceso de gelificación o a suciedad atrapada en el gel, [73],
- o bien a la no ergodicidad del gel, ya que los nodos de la red impiden que las partículas se muevan con libertad y el volumen del espacio de fases que pueden muestrear es menor.

Ambas interpretaciones explican la aparición del plateau, pero predicen un comportamiento con q diferente.

La dispersión estática producida por micro heterogeneidades atrapadas es independiente de q , siempre que los dispersores sean pequeños, mientras que la no-ergodicidad originada por la restricción dinámica que imponen los nodos, depende de q . Las medidas experimentales que se puede encontrar en la literatura confirman la existencia de geles que responden a cada una de estas hipótesis,

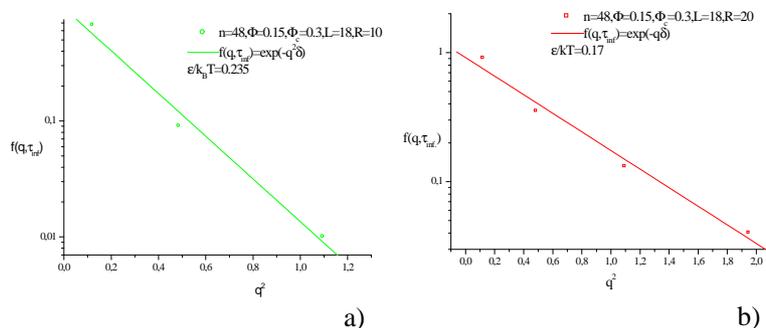
Pine et al., [241], realizan medidas de DLS en geles preparados con poliácridamida al 3% en peso, y obtienen un plateau $f(q, \tau \rightarrow \infty)$ es independiente de q , y atribuyen su origen a la presencia de micro-heterogeneidades atrapadas en la estructura del gel.

Bordi et al., [25], realizan medidas de DLS sobre dos geles diferentes, un gel químico de polivinil-alcohol telequérico disuelto en agua al 0.5% en peso y un gel físico xanthan-glucomannan en disolución acuosa al 0.5% en volumen, y obtienen en ambos casos que el plateau $f(q, \tau \rightarrow \infty)$ depende de q^2 y sostienen que la no ergodicidad de los geles es debida a la restricción dinámica que sufren las partículas del gel.

Pussey et al., [100], mediante un modelo que considera que el gel está formado por un conjunto de partículas dispersoras embebidas en un medio débilmente dispersor. Las partículas están sujetas a una ligadura armónica que las limita a moverse una cantidad $\langle \delta^2 \rangle$ en el vecindario de unas posiciones aleatorias y casi inmóviles (lo nodos del gel). Este modelo asume que para partículas idénticas $f(q, \tau) = \exp[-\Delta(1 - \exp(-D_0 q^2 \tau / \Delta))]$ y su aproximación para tiempos muy largos $f(q, \tau \rightarrow \infty) \approx \exp(-\Delta)$, con $\Delta = q^2 \langle \delta^2 \rangle$.

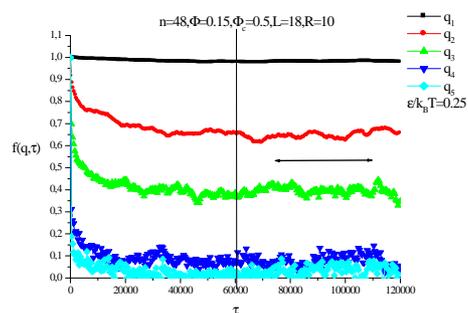
En nuestro modelo de gelatina, cada partícula j está limitada a moverse una cantidad variable $\langle \delta^2 \rangle_j$ que es menor cuanto más cercana sea la posición dentro de la cadena a la posición que ocupa el nodo. Además los nodos, que actuarían como la ligadura armónica que obliga a los demás eslabones a efectuar movimientos restringidos, están emplazados de manera aleatoria en el espacio pero no son fijos, ya que a lo largo de cada ciclo térmico tienen una probabilidad no nula de romperse y así cambiar las condiciones dinámicas de los eslabones circundantes.

En las figuras 6.17 presentamos el ajuste de la relación , $f(q, \tau \rightarrow \infty) \approx$

Figura 6.17: Ajuste del plateau no ergódico a q^2

$\exp(-q^2\delta)$ para dos sistemas en la fase gel, $(\epsilon/kT) > (\epsilon/kT)_g$, con condiciones de gelificación diferentes, $R = 10$ y $R = 20$, en representación semilogarítmica.

El plateau de no-ergodicidad se ha calculado en cada caso, promediando para un cierto número de ciclos de MC los valores de $f(q, \tau_\infty)$ donde se mantiene aproximadamente constante. En la figura 6.18 se puede observar el plateau para cada valor de q , que típicamente obtenemos mediante la simulación del gel, e indicado con una flecha horizontal, el intervalo temporal utilizado para promediar, en este caso $\Delta\tau_{MC} = 6 \bullet 10^4$. La extensión del intervalo temporal depende en general de las condiciones de cada sistema simulado.

Figura 6.18: Cálculo de los valores de $f(q, \tau_\infty)$

En las figuras 6.19 a) y b) se puede observar que la cocentración no influye en la relación del plateau no ergódico con q , en el rango de concentración $\Phi = [0,15, 0,30]$.

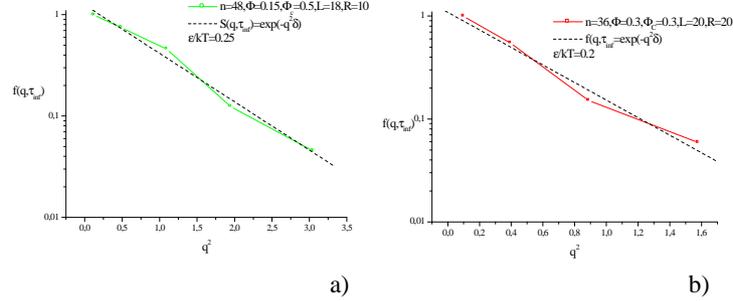


Figura 6.19: Comportamiento del plateau no ergódico para dos geles con diferentes fracción de ocupación, a) $\Phi = 0,15$ y b) $\Phi = 0,3$.

A pesar de las diferencias anteriormente mencionadas, el presente modelo de gel, posee un plateau de no-ergodicidad que sigue la relación $f(q, \tau \rightarrow \infty) \approx \exp(-q^2 \delta)$, propia de un sistema formado por partículas armónicamente ligadas, dentro del intervalo de concentraciones, temperaturas y tamaños de cadenas simulados.

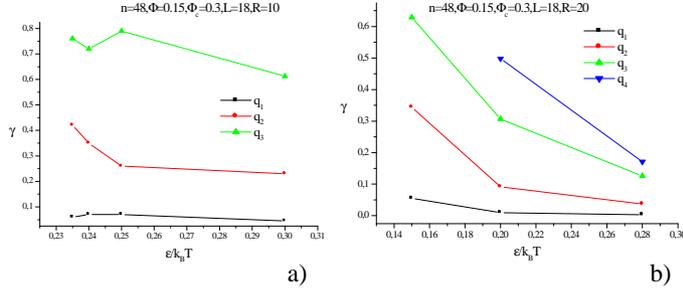
Exponentes γ , ley potencial.

En las figuras 6.20 se representa el exponente γ , para dos sistemas, a) $R = 10$ y b) $R = 20$, e idénticas condiciones de simulación, obtenido ajustando $f(q, \tau)$ a $t^{-\gamma}$ para temperaturas por debajo del punto de gel. El comportamiento térmico está en concordancia con el sumario de datos experimentales referidos en la tabla 6.2, en general decrece al bajar la temperatura y además lo hace de manera más rápida para $R=20$ que para $R=10$. El tamaño de las barras de error es en la mayoría de los casos menor que el tamaño de los símbolos.

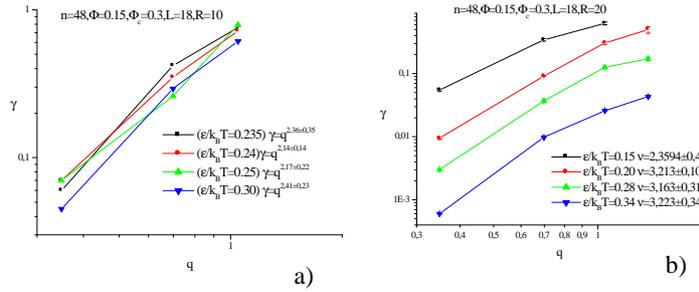
Aunque los valores finales de para los diferentes q 's, tienden a acercarse, no alcanzan para las temperaturas simuladas un mismo valor, si bien en el sistema menos reversible, 6.20 b), se aproximen más.

En $R = 20$ la gelificación ocurre a temperaturas más altas que para $R=10$ y de forma más abrupta ya que los nodos se crean más rápidamente, su energía de enlace es mayor (por ello tienen menor probabilidad de deshacerse) y la restricción dinámica alcanza rápidamente a las escalas más pequeñas del gel.

Típicamente los valores que hemos obtenido de γ variando las condiciones de gelificación entre $n = [36, 80]$, $\Phi = [0,1, 0,4]$ $\Phi_c = [0,1, 0,5]$ son valores bajos que disminuyen proporcionalmente con el avance de la gelificación, y siempre por debajo de $\gamma_{sim} < 1$ para todos los q 's analizados. Este valor máximo está de acuerdo con los valores experimentales que se obtienen al medir el umbral de gelificación de varios tipos de geles que relajan siguiendo una ley potencial, cuyo exponente está por debajo de $\gamma < 0,9$ [189].

Figura 6.20: Comportamiento térmico de γ

La relación entre γ y q para la gelificación de la gelatina, es fuente de mucha controversia, por lado un Ren et al., [183] obtienen $\gamma \propto q^2$, mientras que Shibayama et al., [206] $\gamma \propto q^0$.

Figura 6.21: Variación de γ con q

En las figuras 6.21 a) y b) se muestra, en representación doblemente logarítmica, los valores de γ frente a q , para diferentes temperaturas en dos geles con diferentes grados de reversibilidad. Obtenemos una relación potencial creciente que nos acerca a los resultados de Ren et al., [183].

Para el sistema menos reversible $R = 10$, 6.21 a), se obtiene en promedio que $\gamma \propto q^{2.2 \pm 0.3}$ en concordancia con el valor experimental, $\gamma^{[183]} = q^2$.

Para el sistema más reversible, $R = 20$, 6.21 b), se obtiene en promedio que $\gamma \propto q^{2.98 \pm 0.42}$, se aleja algo del valor experimental, aunque en el umbral de gelificación, $\epsilon/kT = 0.15$, se tiene $\gamma \propto q^{2.35}$ más próximo al valor experimental.

En la tabla 6.4 se muestran valores de γ para diferentes condiciones de gelificación, obtenidos del análisis de $S(q_2, \tau)$ en el umbral de la transición.

Cuadro 6.4: Valor de γ obtenidos para $S(q_2, \tau)$

	$R = 10$	$R = 20$
$\Phi = 0,1$	$\gamma = 0,31 \pm 0,05$ $\epsilon/kT = 0,27$	$\gamma = 0,37 \pm 0,01$ $\epsilon/kT = 0,15$
$\Phi = 0,15$	$\gamma = 0,35 \pm 0,012$ $\epsilon/kT = 0,24$	$\gamma = 0,326 \pm 0,01$ $\epsilon/kT = 0,123$

El valor del exponente que predice la teoría clásica, [55], $\gamma_{clas.} = 1,6$ es del orden de cuatro veces mayor que los obtenidos mediante la simulación mientras que el valor teórico que predice el modelo de percolación, $\gamma_{perc.} = 0,35$, se acerca notablemente a los referidos en la tabla 6.4. Hay que destacar que los exponentes obtenidos para el resto de los q 's no se acercan tanto a $\gamma_{perc.} = 0,35$ por lo que no podemos asociar claramente la transición sol-gel con un modelo de percolación simple.

Exponente β , exponencial estirada.

Los valores experimentales de β referidos en la tabla 6.3 son independientes de q y el comportamiento térmico observado varía según cada autor, ya sea disminuyendo [183] al bajar la temperatura o permaneciendo constante, [137].

En la tabla 6.5 se incluyen los valores de calculados a partir del ajuste de $S(q_1, t)$ a una exponencial estirada para temperaturas efectivas por encima de T_{gel} , para sistemas con reversibilidad $R = 5$, $R = 10$ y $R = 20$.

Cuadro 6.5: Valor de β obtenidos en la fase sol a partir de ajustes de $S(q_1, \tau)$

$R = 5$	$R = 10$	$R = 20$
$\beta = 0,86$	$\beta = 0,88$	$\beta = 0,73$

Analizando la ley de escala temporal del desplazamiento cuadrático medio del centro de masas de las cadenas, hemos obtenido que para los geles con $R=10$ y $R=20$, $\langle \Delta r_{cdm}^2 \propto \tau^\beta \rangle$ con $\langle \beta \rangle \cong 0,6$ que concuerda aceptablemente con el régimen subdifusivo del modo lento referido por Ren et al. [183].

De las curvas del factor de estructura en la fase gel, no es posible obtener valores de β por el ruido estadístico de los datos en el rango de tiempos largos. En pocas ocasiones la relajación potencial termina de manera clara en una exponencial estirada.

6.3.3. Comportamiento de $S(q, \tau)$ con Φ_c .

La dinámica de la transición depende de la concentración de nodos asociativos que posea la macromolécula, índice de Bloom, cuanta más capacidad tiene de generar triples hélices más rápidamente y a mayores temperaturas ocurre la transición. En lo que sigue presentamos los resultados para un sistema de

cadena de 48 eslabones, fracción en volumen $\Phi = 0,15$, tres concentraciones de eslabones asociativos, $\Phi_c = \{0,05, 0,3, 0,5\}$ y $R = 10$.

En las figuras 6.22, 6.23 y 6.24, se observa el factor de estructura dinámico en representación doblemente logarítmica $f(q_1, \tau)$ y $f(q_2, \tau)$, para un sistema con pocos eslabones asociativos.

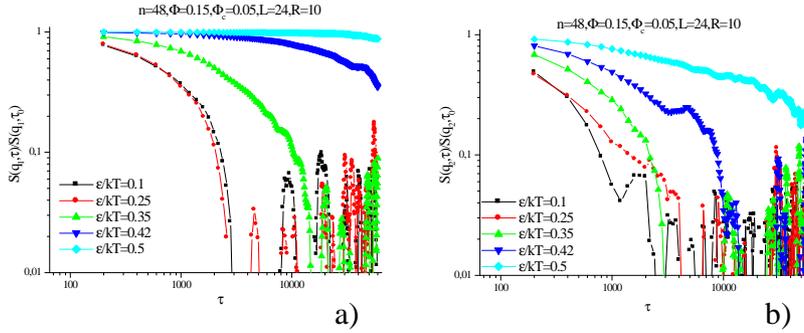
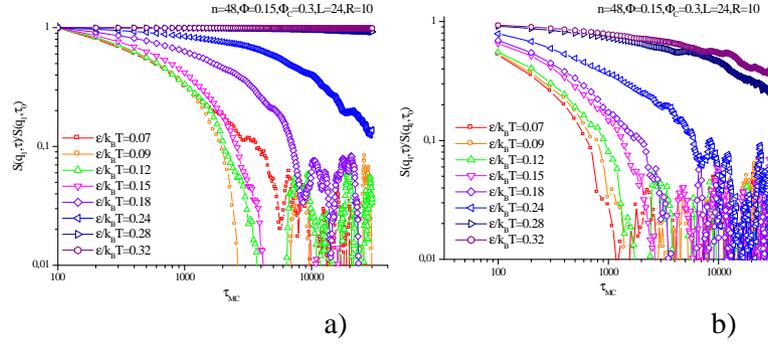
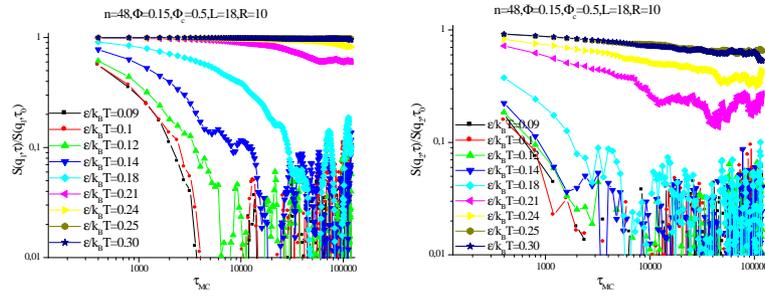


Figura 6.22: Trascición sol-gel para $\Phi_c = 0,05$

De manera usual, determinamos la gelificación como la temperatura en la cual $f(q_1, \tau)$ decae potencialmente durante un intervalo de tiempo apreciable (eventualmente según el tiempo de simulación elegido se alcanza a observar también el cutoff que le sigue con forma de exponencial estirada). Según este criterio estimamos que para $\Phi_c = 0,05$ la gelificación empieza a partir de $(\epsilon/k_B T)_{gel} = 0,42$, para $\Phi_c = 0,3$ en $(\epsilon/k_B T)_{gel} = 0,24$ y para $\Phi_c = 0,5$ en $(\epsilon/k_B T)_{gel} = 0,21$.

El factor de estructura dinámico para q_2 , $f(q_2, \tau)$ posee en general más ruido estadístico que $f(q_1, \tau)$, pero decae exponencialmente en la fase sol y de manera potencial en la transición sol-gel. Comparando las tres fracciones de eslabones asociativos:

- para $\Phi_c = 0,05$, $f(q_2, \tau)$ no sigue una ley potencial en $(\epsilon/k_B T)_{gel} = 0,42$, sino a partir de $(\epsilon/k_B T) = 0,5$ con $\gamma_{q_2} = 0,22$, es decir que cambiando la ventana de observación la medida de la gelificación en este sistema produciría ambigüedades,
- para $\Phi_c = 0,3$ el exponente de $f(q_2, \tau) \propto \tau^{-\gamma}$ toma valores en $\gamma_{q_2} = [0,1, 0,3]$,
- y para $\Phi_c = 0,5$, las pendientes son menores $\gamma_{q_2} = [0,01, 0,1]$, la relación es mucho más lenta en general, y la gelificación observada con q_1 y q_2 se observa a la misma temperatura.

Figura 6.23: Transición sol-gel para $\Phi_c = 0,3$ Figura 6.24: Transición sol-gel para $\Phi_c = 0,5$

Para las condiciones de simulación utilizadas, se observa que cuanto más fuerte es el gel, $\Phi_c \gg$, la transición sol-gel se observa

simultáneamente en las dos ventanas de observación. Para geles más débiles, la cantidad de triples hélices generadas es menor, y la estructura no es tan densa, la dinámica de las fluctuaciones de la densidad es diferente según la escala de observación elegida.

6.3.4. Influencia de R en la dinámica de la transición.

El parámetro R modela la intensidad relativa del enlace de los nodos frente a la interacción atractiva entre eslabones no asociativos. Los valores de R más altos producen nodos que difícilmente revierten durante el ciclo de simulación, por lo que el gel así obtenido puede considerarse fuerte. Los valores más bajos de R producen nodos que pueden revertirse durante el ciclo de simulación y el gel que se obtiene de esta manera se comporta de manera similar a un gel

temporal. Hemos simulado geles muy reversibles, $R = 2$ y $R = 5$, y geles fuertes con $R = 10$ y $R = 20$.

En las figuras 6.25 y 6.26 se puede observar la representación doblemente logarítmica del factor de estructura, a) $f(q_1, \tau)$ y b) $f(q_2, \tau)$, de un sistema de cadenas de 48 eslabones, fracción en volumen $\Phi = 0,15$, concentración de eslabones asociativos, $\Phi_c = 0,3$, con diferentes grados de reversibilidad, $R=20$ y $R=5$. Determinamos la temperatura de gel como el momento en el que $f(q_1, \tau)$ decae como una ley de potencias.

Para $R=20$, el punto de gel se encuentra en el entorno de $(\epsilon/k_B T) = 0,13$, en las dos escalas de observación, si bien para q_1 , 6.25 a), la ley de potencias extiende hasta $\tau \approx 4 \cdot 10^4 MC$, y para q_2 6.25 b) alcanza solo hasta $\tau \approx 7 \cdot 10^3 MC$.

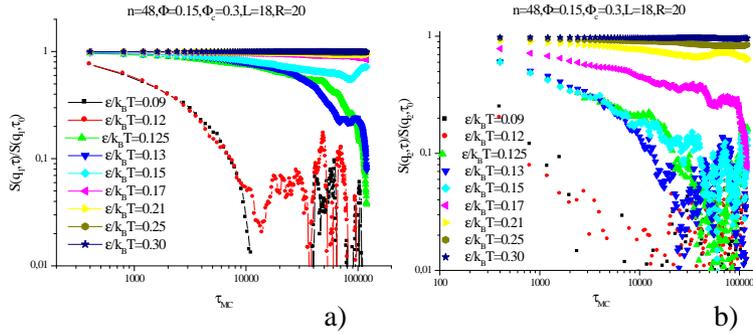


Figura 6.25: Red poco reversible

Se observa en ambas figuras, 6.25 a) y b), que la pendiente de la ley de potencias se hace menor al bajar temperatura efectiva del sistema, pues hay más nodos formados y la dinámica se vuelve mucho más lenta. Además, las relajaciones terminales desaparecen a temperaturas bajas y el factor de estructura termina en un palteau no ergódico, en primer lugar para la escala q_1 a partir de $(\epsilon/k_B T) < 0,13$ y después para q_2 a partir de $(\epsilon/k_B T) < 0,17$.

Las curvas $f(q_1, \tau)$, correspondientes al caso $R = 5$, de nodos más reversibles figura 6.26 a), presenta una ley de potencias en las cercanías de $(\epsilon/k_B T) \approx 0,4$, de extensión temporal $\tau \approx 10^4 MC$, menor que para el caso más irreversible, $R=20$, que acaba en una relajación terminal bastante abrupta. Por debajo de esta temperatura efectiva, la ley de potencias actúa durante un intervalo temporal más prolongado y acaba en relajación más lenta.

Se observa que $f(q_2, \tau)$, figura 6.26 b), con $(\epsilon/k_B T) \approx 0,4$ sigue una ley de relajación potencial cuya extensión temporal alcanza hasta $\tau \approx 5 \cdot 10^3 MC$, y que para cualquier temperatura, las curvas relajan completamente.

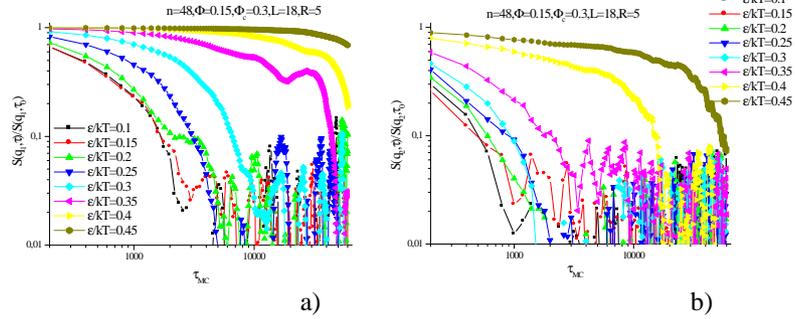


Figura 6.26: Red reversible

El factor de estructura evidencia que la dinámica de la gelificación depende de R .

En el gel con $R = 5$, para los tiempos de simulación utilizados, podemos observar que aunque la estructura macroscópica, estudiada a través del comportamiento de $f(q_1, \tau)$, presenta la relajación potencial que no consigue relajarse totalmente, en escalas más pequeñas, analizadas mediante $f(q_2, \tau)$ se consigue una relajación estructural lenta pero completa. Los nodos con intensidad relativa $R = 5$ tienen más posibilidades de deshacerse y volverse a hacer durante el tiempo de la simulación, y su efecto más evidente se hace a escalas pequeñas, donde el número de nodos que ha de romperse para que relaje la red es mucho menor, que a escalas mayores donde habrían de romperse un número considerable de nodos.

En el otro extremo está el sistema con $R = 20$, en el cual, una vez formados los nodos tienen una probabilidad mucho más baja de deshacerse para favorecer la relajación de la estructura. Por ello, para escalas espaciales grandes el efecto de la gelificación es más abrupto que en los casos más reversibles, y en menor medida para las escalas espaciales más pequeñas, ya que aunque la relajación precise de la ruptura de un número menor de nodos, este proceso tiene una probabilidad de ocurrencia pequeña.

6.3.5. $S(q, \tau)$ para gelatina con inhomogeneidades.

Hemos estudiado el efecto de la concentración de polímero no asociativo, que consideramos como inhomogeneidades, moviéndose a través de una red reversible y flexible con interacción atractiva, tanto durante el proceso de formación como una vez formada la red elástica.

Densidad baja de inhomogeneidades.

Hemos simulado dos sistemas con igual fracción de ocupación total de polímero asociativo y no asociativo, $\Phi = 0,15$, pero en cada uno de ellos diferente proporción de cadenas asociativas, que forman la red al bajar la temperatura, y cadenas no asociativas que interactúan de forma atractiva con el gel aunque sin agregarse. Los ciclos de simulación comienzan con una temperatura alta, $\epsilon/k_B T = 0,1$ que permite tener los dos tipos de cadenas en disolución, y siguen con un descenso progresivo y lento de la misma, lo que permite observar el proceso de formación de la red y el comportamiento de las inhomogeneidades incluidas dentro. Se terminan los ciclos a temperatura baja, $\epsilon/k_B T = 0,35$, para poder observar el gel ya completamente formado y la dinámica de las inhomogeneidades.

En las figuras 6.27 y 6.28, se representa la evolución del factor de estructura de la red y las inhomogeneidades para los dos sistemas simulados constituidos por :

- la red, 16 cadenas asociativas y las inhomogeneidades, 5 cadenas no asociativas
- la red, 18 cadenas asociativas y las inhomogeneidades, 3 cadenas no asociativas

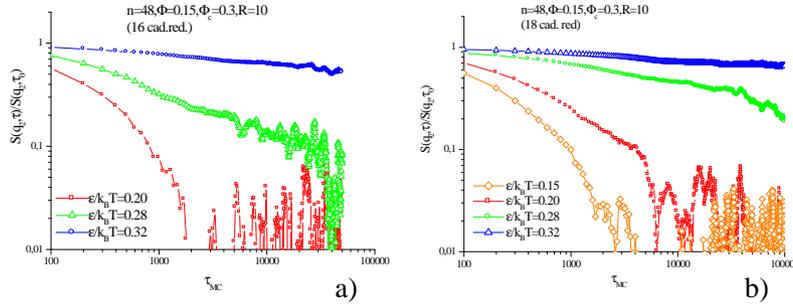


Figura 6.27: Sistema con ocupación total $\Phi = 0,15$ a) red atractiva formada por 16 cadenas asociativas, b) red atractiva formada por 18 cadenas asociativas.

La figura 6.27 representa el factor de estructura durante el proceso de gelificación de la red excluidas las inhomogeneidades.

Se observa la aparición de una ley de potencias marcando el momento de la gelificación :

- en 6.27 a) surge en $\epsilon/k_B T = 0,2$, durante un intervalo temporal apreciable de aproximadamente dos décadas,

- en 6.27 b) surge en $\epsilon/k_B T = 0,28$, en todo el intervalo temporal simulado.

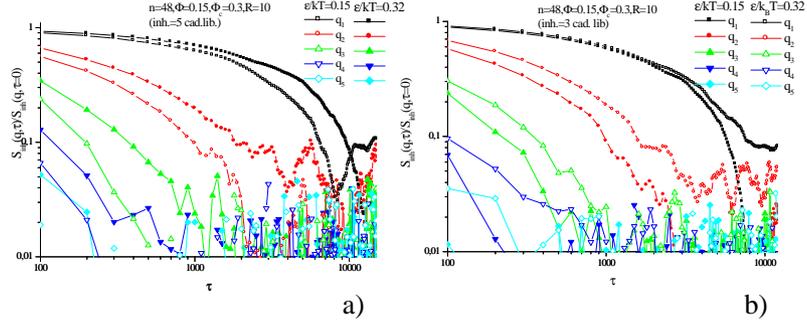


Figura 6.28: $f(q_i, \tau)$ de las inhomogeneidades a) 5 cadenas no asociativas b) 3 cadenas no asociativas, inmersas en una red flexible.

En la figura 6.28 se representa simultáneamente el factor de estructura de las inhomogeneidades en dos situaciones térmicas distintas antes de la gelificación de la red, $\epsilon/k_B T = 0,15$ y después, $\epsilon/k_B T = 0,32$, para las dos proporciones de inhomogeneidades. Lo más notorio es que la relajación de las cadenas es para cualquier temperatura, predominantemente exponencial, lo que permite suponer que las inhomogeneidades difunden por el medio de manera normal después de haberse formado la red.

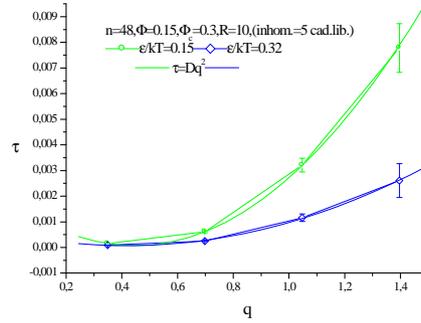


Figura 6.29: Tiempo de característico obtenido para el sistema de 5 cadenas libres siguiendo difusión normal, $\tau \propto q^2$

En la figura 6.29 se representa el tiempo característico calculado a partir del argumento de la exponencial de $f(q_1, \tau)$ para las condiciones indicadas en la

figura 6.28 b) que verifica la condición de difusión $\tau \propto q^2$ y que coincide con los resultados obtenidos o analizando el coeficiente de difusión del centro de masas de las cadenas.

La difusión normal de estas inhomogeneidades de tamaño grande, $n_{slab}=48$, y fracción de ocupación baja, $\Phi < 0,04$, está de acuerdo con la difusión simple que ha obtenido experimentalmente Lairez et al., [53] mediante CFS (espectroscopia de correlación de fluorescencia) de la difusión de una pequeña concentración, $\Phi < 10^{-5}$, de esferas de látex de 28 nm en un gel de gelatina.

El algoritmo reproduce adecuadamente la difusión normal de partículas a través de un gel en el rango de concentraciones bajas, lo que resulta interesante para estudiar como influye la interacción atractiva, el tamaño y la concentración de las inhomogeneidades, en el flujo a través de geles y permite interpretar mejor las medidas experimentales obtenidas a partir de técnicas de permeación en gel.

Densidad alta de inhomogeneidades.

En esta sección presentamos los resultados del factor de estructura de cadenas asociativas que gelifican en presencia de una concentración alta de inhomogeneidades

Este sistema inhomogéneo tiene una fracción de ocupación total $\Phi = 0,36$, constituida por $n = 44$ cadenas, de las cuales:

- $n_1 = 22$ son cadenas no asociativas, denominadas inhomogeneidades,
- $n_2 = 22$ son cadenas asociativas que gelifican al bajar la temperatura, cada cadena tiene $n_{slab} = 48$ eslabones, la red y las inhomogeneidades interactúan atractivamente y el parámetro de reversibilidad es $R = 10$.

Al bajar la temperatura las cadenas asociativas gelifican, mientras las inhomogeneidades difunden a través de este medio dependiendo de la calidad termodinámica simulada.

La fracción de ocupación total es $\Phi = 0,36$ y las fracciones parciales de cada componente son iguales $\Phi_j = 0,18$. En este caso la densidad de inhomogeneidades moviéndose por el medio es alta, comparada con los casos analizados en la sección anterior.

En las figuras 6.30 se representa el factor de estructura dinámico, tanto para las inhomogeneidades 6.30 a), como para la red 6.30 b), a la temperatura, $\epsilon/k_B T = 0,24$, en la que se produce la gelificación, y en ambos casos se obtiene que $f(q_1, \tau) \propto \tau^{-\gamma}$. Este resultado es usual en una red en formación. La dinámica de las inhomogeneidades en este caso, contrasta con la relajación exponencial que se obtiene para densidades bajas de inhomogeneidades, en la sección anterior.

Por lo que respecta a la formación de la red, la presencia de inhomogeneidades en gran número no parece alterar significativamente el proceso de gelificación, pues ocurre a temperatura normalizada semejante ($\epsilon/k_B T = 0,24$) que

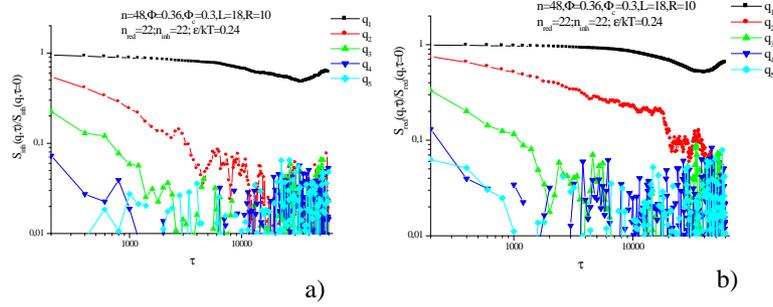


Figura 6.30: $f(q_i, \tau)$ para a) las inhomogeneidades y b) la red.

en simulaciones que hemos realizado con idénticas condiciones pero sin inclusión de inhomogeneidades.

Por comparación con el apartado anterior, la concentración de inhomogeneidades es un parámetro determinante en la dinámica de las mismas a través de la red. Aunque para estas condiciones de simulación la red y las inhomogeneidades sigan una ley de potencias, el exponente tiene un comportamiento térmico diferente según se puede ver en las figuras 6.31 a) y b).

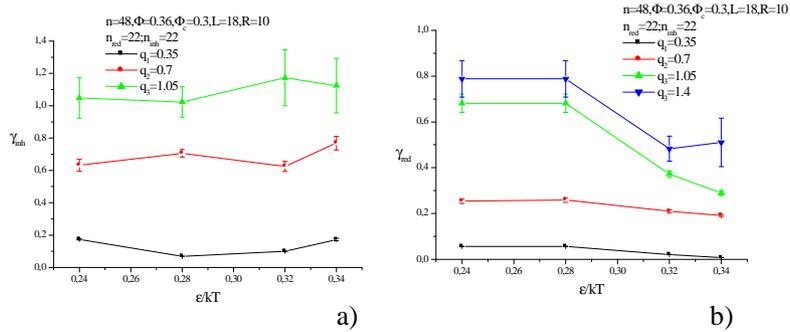


Figura 6.31: Evolución térmica de γ para a) las inhomogeneidades y b) la red.

El exponente de la red, γ_{red} , figura 6.31 b), decrece al disminuir la temperatura a medida que evoluciona la red y la dinámica de las fluctuaciones varía. Además sus valores para temperaturas en la fase gel son semejantes a los obtenidos en condiciones simulación semejantes en la figura 6.20, $\gamma(q_1, q_2, q_3) \approx [0,05, 0,2, 0,6]$.

Por el contrario, γ_{inh} no tiene un comportamiento tan determinado con la temperatura, figura 6.31 a), se mantiene aproximadamente constante y sus valores son más altos que γ_{red} , $\gamma(q_1, q_2, q_3) \approx [0, 1, 0, 6, 1, 0]$, lo que permite suponer que el origen de la ley de potencias no es el mismo en ambos casos.

En la red, la aparición de segmentos de diferentes tamaños unidos reversiblemente produce una ley de potencias que se va ajustando a la madurez de la red (variación de γ_{red} con la temperatura).

La relajación potencial del factor de estructura que presentan las inhomogeneidades, aparece a la misma temperatura reducida que en la red, $\epsilon/k_B T = 0,24$, pero no presenta un comportamiento determinado frente a la temperatura. Esto induce a pensar que:

- las inhomogeneidades se distribuyen en el espacio adoptando las configuraciones que les permite la red aleatoria, y durante el tiempo de la simulación se van difundiendo siguiendo esta trayectoria con mucha correlación configuracional, lo que produce una función de dispersión semejante a la de la red,
- sin embargo la relajación de las inhomogeneidades no sigue la misma restricción dinámica de la red que se agrega de manera creciente, por ello no evoluciona con la temperatura de la misma forma.

La densidad del medio junto con la presencia de la red provocan que la dinámica de las inhomogeneidades presente un comportamiento $f(q_1, \tau) \propto \tau^{-\gamma}$.

6.4. Diagrama de fases.

A partir de los datos de simulación obtenidos a partir de diferentes condiciones de gelificación y utilizando el criterio de dispersión dinámica de luz descrito en los apartados anteriores, para determinar el punto de gel, representamos un diagrama cualitativo de la transición sol-gel para diferentes parámetros de simulación, junto a la curva espinodal que predice la teoría de campo medio de Flory para una disolución no asociativa, ecuación 2.23.

Se observa que para $R = 20$ la temperatura de gelificación, se sitúa muy por encima de la línea espinodal para cualquier concentración, en analogía con los geles químicos. La dependencia con ϕ requiere más datos numéricos, pero la pendiente indica una dependencia menor con la concentración que la que poseen sistemas más reversibles.

Para $R = 10$, hemos realizado un ajuste lineal de los datos numéricos y la extrapolación interseca a la línea de descomposición espinodal en un punto de concentración $\phi \approx 0,05$. Experimentalmente se ha observado que existe un límite inferior $\phi < 0,0005 \text{ g/ml}$ por debajo del cual la gelatina no gelifica:

- hay pocas cadenas para formar una red tridimensional con suficiente resistencia elástica que pueda soportar las tensiones hidrodinámicas del fluido
- el punto de gel se encuentra muy muy cerca de la línea de segregación de fases, por lo que al mismo tiempo que se forman nodos se expelen el disolvente de la red y esta colapsa perdiendo uno de los atributos esenciales del gel: contener fluido.

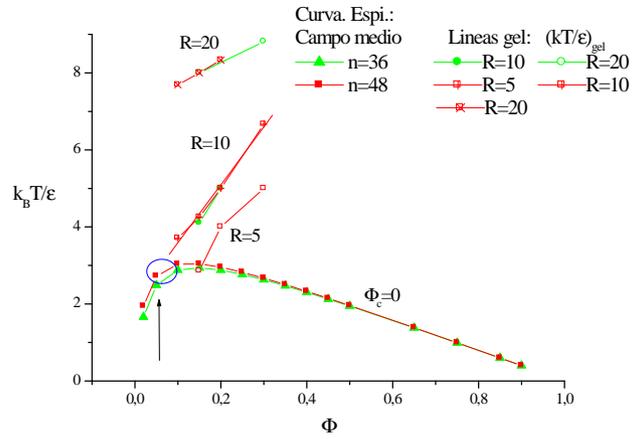


Figura 6.32: Diagrama de fases para diferentes condiciones de gelificación.

Del diagrama de fases calculado mediante las predicciones de la teoría de disolución de campo medio de Flory, se puede observar como una disolución muy densa se segrega en fases muy difícilmente, a temperaturas muy bajas y con un cambio de volumen excluido pequeño.

Capítulo 7

Propiedades dieléctricas.

Existe un interés creciente en conocer los aspectos fundamentales y aplicados de la espectroscopia dieléctrica de materiales poliméricos. La respuesta dieléctrica permite obtener información fundamental sobre los movimientos moleculares y los procesos de relajación. La espectroscopia dieléctrica, *D.S.* cubre un intervalo de frecuencias muy amplio [$10^{-5} Hz$, $10^{11} Hz$], que permite observar todo tipo de relajaciones.

Se pueden hacer estudios complementarios con *NMR* (resonancia magnética nuclear); *DMA* (análisis de dinámica mecánica); *QELS* (dispersión cuasi elástica de luz); etc, pero ninguno cubre un intervalos frecuencial tan grande.

El interés de la caracterización dieléctrica de los polímeros es debido, en gran parte, al uso industrial creciente como dispositivos electrónicos de contacto, intercambiadores opto-electrónicos, planchas de circuitería impresa, celdas de combustible, etc.

Se puede aplicar también la espectroscopia dieléctrica al estudio de la evolución temporal de estructuras (por reacción química, por vitrificación, separación de fases, etc.). En concreto permite observar la evolución temporal de un líquido polimérico que se transforma en una red polimérica tridimensional termoestimulada. La formación de la red tiene esencialmente efectos en:

- la migración de las cargas,
- la reorientación de los dipolos,

los dos mecanismo de polarización más importantes en los materiales poliméricos.

La migración de las cargas la aportan: las impurezas iónicas (cargas migratorias extrínsecas) y transferencia de protones a través de los enlaces de hidrógeno (cargas migratorias intrínsecas).

La conductividad extrínseca se asume que es inversamente proporcional a la viscosidad, por lo que líquidos muy viscosos tienen una conductividad extrínseca casi nula. Esto implica que la conductividad en los polímeros entrecruzados es debida a las cargas migratorias intrínsecas, que sigue un comportamiento con los entrecruzamientos mucho más complejo.

Los dipolos permanentes o inducidos por el campo a lo largo del polímero

siguen una dinámica que depende de la reorientación de la molécula en el medio viscoso y la formación de una red altera la relajación dipolar orientacional, según Mijovic,[149].

7.1. Respuesta dieléctrica.

En el interior de la materia la carga se distribuye de formas muy variadas: en los plasmas (gases neutros donde mediante la aplicación de la energía suficiente se ionizan) se mantiene un equilibrio de ionización y recombinación en el que se mantiene una cierta densidad de especies cargadas; en los sólidos cristalinos la nube de electrones de valencia se distribuye por el sistema; en los semiconductores intrínsecos (naturales) o extrínsecos (dopados) donde electrones y huecos se distribuyen también.

Estas cargas ligadas o libres, al ser perturbadas por un campo eléctrico externo responden produciendo un campo eléctrico interno propio, se dice entonces que el material está polarizado y la respuesta dependerá del tipo de cargas y el rango temporal de la perturbación externa.

Inclusive en ausencia de una perturbación electromagnética externa, la distribución espacial de la carga dentro de una molécula neutra, puede ser anisótropa, dando lugar a un desequilibrio eléctrico local de la carga molecular, en la que los centros geométricos de la carga positiva y negativa se encuentran desplazados una distancia l . En esta situación la molécula posee un dipolo de momento dipolar natural, $p = ql$ [Debye]. En caso de que la separación parcial de cargas dentro de la molécula esté producida por un campo externo, el momento dipolar se denomina inducido.

La relación constitutiva más general entre la polarización, ya sea la reorientación de dipolos permanentes o por la polarización inducida en átomos individuales o iones, y el campo es:

$$P = \epsilon_0 \chi E + \sum_{n=2}^{\infty} (\alpha_n) E^n \quad (7.1)$$

donde el término más relevante para los casos comunes es el lineal con el campo, con ϵ_0 la permitividad del vacío, y χ la susceptibilidad del medio, mientras que los de orden mayor, (α_n) , producen fenómenos de hiperpolarización.

7.1.1. Respuesta dieléctrica dinámica.

Además de la relación constitutiva lineal $\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E}$, donde \vec{E} es la perturbación eléctrica aplicada al medio, y \vec{P} la polarización con la que responde, se puede también definir el desplazamiento dieléctrico \vec{D} en función del campo, $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$.

En analogía a una experimento creep se puede aplicar un campo constante E_0 en el tiempo $t = 0$, y la polarización se mide como una función del tiempo. La respuesta se compone de una parte instantánea asociada al movimiento de

los electrones dentro de los enlaces y una parte retardada asociada con los movimientos de especies mayores (moléculas, etc.):

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_n - 1) \vec{E}_0 + \epsilon_0 \Delta \epsilon(t) \vec{E}_0 \quad (7.2)$$

En medidas dinámicas el campo varía con el tiempo aunque espacialmente sea constante en todas las partes de la muestra $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ y la respuesta viene dada por $\vec{P} = \exp i(\omega t - \delta)$, que incluye el desfase del material. La constante dieléctrica compleja viene dada por:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_0 + \exp(-i\delta) P_0/E_0 \quad (7.3)$$

La permitividad dinámica es la transformada de Fourier de la respuesta primaria (la respuesta que tiene un sistema ante una perturbación delta de Dirac) que es una función real:

$$\epsilon^*(\omega) = \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(t) \cos(\omega t) dt \right\} - i \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(t) \sin(\omega t) dt \right\} \quad (7.4)$$

Y dado que ambos parámetros complejos provienen de la misma función real, es posible expresar uno en función de otro. El problema surge en el caso extremo $\omega = 0 \iff t = \infty$, en el que se presenta una singularidad que hay que resolver mediante la aplicación de la integral de Cauchy, que viene definida por la siguiente relación:

$$P \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon'}{\omega - \omega_0} d\omega \right) = \lim_{\phi \rightarrow \infty} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon'}{\omega - \omega_0} d\omega \right\} - i \left\{ \int_{\omega_0 + \phi}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon'}{\omega - \omega_0} d\omega \right\} \quad (7.5)$$

De tal manera que las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig se pueden reescribir mediante la integral de Cauchy:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{1}{\pi} P \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon'(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \right) \quad (7.6)$$

$$\epsilon'(\omega) = \frac{1}{\pi} P \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon''(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \right) \quad (7.7)$$

La importancia de este desarrollo es que presenta la conexión entre las pérdidas y la acumulación y permite calcular la intensidad dieléctrica a partir de la relación:

$$\Delta\epsilon = \left(\int \epsilon'(\omega) d\ln \omega \right) \quad (7.8)$$

La intensidad de la relajación $\Delta\epsilon$ está relacionada con el momento dipolar efectivo del medio según la teoría de Onsager, Fröhlich y Kirkwood de la siguiente manera:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty = F_0 g \frac{N_d \mu_0^2}{3k_B T} \quad (7.9)$$

Cuando en el sistema hay correlaciones entre los dipolos efectivos, es necesario incorporar el término estadístico, factor de correlación orientacional de Kirkwood, que engloba estos efectos.

7.2. Modos dieléctricos en polímeros.

En medios sencillos como el agua, la polarización que induce un campo eléctrico en es el resultado del equilibrio entre:

1. el campo aplicado y la susceptibilidad del medio,
2. la aleatoriedad en la orientación de los dipolos impuesta por el movimiento térmico, $3k_B T$.

En el modelo clásico de Debye de un líquido dipolar, se considera que el movimiento de las moléculas dipolares es simplemente rotacional y que el valor de P_{or} alcanza el equilibrio después de un tiempo. Dado que solo se considera un único proceso involucrado en la relajación de las moléculas de agua para llegar del estado alterado al de equilibrio, la relajación de un dipolo simple muestra un único modo de relajación.

Las relajaciones en polímeros son mucho más complejas que las de un simple dipolo respondiendo a un campo eléctrico y la respuesta dieléctrica se aleja de los resultados de Debye.

Efectuar cálculos para sistemas de muchos elementos con correlaciones estadísticas entre ellos es una tarea compleja. Para evitar esta dificultad, se estudia el problema de la relajación dieléctrica separando modos cuyos tiempos de relajación estén alejados en la escala temporal y sean discernibles. En los polímeros se identifican tres escalas espaciales diferentes con sus respectivos procesos dinámicos asociados, figura 7.1 que producen relajaciones dieléctricas y mecánicas discernibles.

Los procesos dinámicos pueden ser fluctuaciones dentro de una unidad monomérica, o fluctuaciones rotacionales de una cadena lateral pequeña, que corresponden a longitudes de escala pequeñas, $l \ll 1 \text{ nm}$ y por tanto tiempos de relajación cortos, conocidos como relajación β .

A longitudes de escala mucho mayores, $l = [1, 2] \text{ nm}$, la dinámica de grupos de segmentos produce un tipo de relajación denominada segmental, α_s . Estos procesos dinámicos segmentales involucran muchos grados de libertad, [208] que

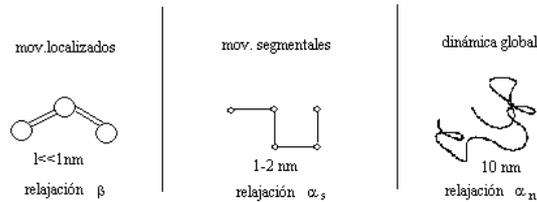


Figura 7.1: Escalas espaciales y modos asociados.

mediante crack-shafts, etc. producen la difusión de cambios conformacionales a lo largo de la cadena.

A longitudes de escala grandes, $l \approx 10 \text{ nm}$, ocurre la relajación global de la cadena, caracterizada por el vector de extremos. El proceso de relajación se denomina modo normal, α_n y su tiempo de relajación se sitúa por encima del proceso segmental.

El modo normal es el que se estudia habitualmente para evaluar la dinámica que siguen las disoluciones poliméricas ante cambios de temperatura, fracción de ocupación, etc.

7.2.1. Teoría del modo normal cadenas lineales tipo-A.

Según Stockmayer et al., [219], un conjunto de dipolos acoplados entre sí ya sea por una estructura enlazante rígida o laxa, se relajará a través un conjunto de tiempos y mecanismos de relajación múltiples, y no como propone Debye con un único tiempo correspondiente a un conjunto de dipolos desacoplados que se relajan en la misma proporción.

Los sistemas poliméricos están fuertemente dominados en su respuesta por la estructura, lineal, cíclica, ramificada, etc. y su tamaño, y tratar de una manera realista las propiedades dinámicas es una tarea compleja que requiere de tratamientos a veces muy aproximados.

En el caso de polímeros lineales flexibles, con una componente del momento dipolar paralela al contorno de la cadena, se observa un tipo de relajación dieléctrica que es debida a las fluctuaciones de la distancia entre extremos. A este proceso se le denomina usualmente proceso dieléctrico del modo normal, debido a que este tipo de movimientos en disoluciones están descritos en la teoría de Rouse mediante modos normales.

Más concretamente, Stockmayer, [220], distingue, en función de su respuesta dieléctrica, la siguiente categoría de polímeros:

- tipo A, polímeros dieléctricamente activos debido a una pequeña componente de momento dipolar eléctrico paralelo al contorno de la cadena sobre cada unidad repetida de la estructura, la relajación de movimientos de gran

escala produce un patrón de relajación dieléctrica a frecuencias bajas; el pico de pérdidas depende fuertemente del peso molecular del sistema,

- tipo B perpendiculares rígidos,
- y tipo C perpendiculares flexibles.

En concreto Adachi et al., [3], citan como ejemplos típicos de polímeros de tipo A, el propilen-glicol, los poli-n-alkilos y polipéptidos. Dado que la gelatina en fase sol es un polipéptido en conformación de ovillo, está justificado aplicar la teoría del modo normal para evaluar la evolución de su respuesta dieléctrica durante el proceso de gelificación.

La relajación del modo normal dieléctrico está directamente relacionada con la difusión del polímero disuelto y la dinámica de las cadenas, que produce un patrón de respuesta dieléctrica característico y diferente de los modos de relajación segmentales observables en el enfriamiento vítreo. Cualquier cambio estructural, tal como la formación de una red, que afecte a la difusión de las cadenas en disolución produce su correspondiente alteración la relajación del modo normal dieléctrico, observable experimentalmente.

La teoría general de la respuesta dieléctrica, establece que la constante dieléctrica compleja está relacionada con la función de correlación temporal del momento macroscópico dipolar del volumen en el tiempo t , en ausencia de campo, [24] a través de la transformada de Fourier:

$$\Delta\epsilon = \frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \phi(t) \exp(i\omega t) dt \quad (7.10)$$

Donde ϵ_s y ϵ_∞ son los límites para bajas y altas frecuencias.

La función de respuesta $\phi(t)$ viene dada por la función de correlación normalizada:

$$\phi(t) = \frac{\langle M(t) M(0) \rangle}{\langle M(0)^2 \rangle} \quad (7.11)$$

Donde M se calcula como el promedio de la suma vectorial de todos los dipolos permanentes e inducidos presentes en el sistema. Para una cadena polimérica con un grado de polimerización N , en un disolvente no polar, M se puede desglosar en la contribución de los dipolos permanentes e inducidos, tanto del polímero como del disolvente:

$$M(t) = \sum Q_i(t) + \sum q_{ij} + \sum q_s \quad (7.12)$$

donde Q_i es el momento dipolar permanente de las cadenas individuales, q_{ij} es el momento inducido entre los eslabones i , j , y q_s es el momento inducido en las moléculas de disolvente.

Ignorando los términos inducidos y los factores independientes del tiempo, la función de respuesta queda, [4]:

$$\phi(t) = \frac{\langle Q_i(t) Q_i(0) \rangle}{\langle Q_i(0)^2 \rangle} \quad (7.13)$$

Se puede hacer una descomposición ulterior del momento dipolar permanente en sus respectivas componentes paralela y perpendicular al contorno de la cadena:

$$Q_i(t) = \sum \left[\mu_{ij}^{\parallel}(t) + \mu_{ij}^{\perp}(t) \right] \quad (7.14)$$

Para el caso que nos ocupa, una disolución mono-dispersa de un polímero de tipo A en disolvente no polar, al valor de M contribuyen significativamente los términos paralelos del momento permanente pues los demás tienen tiempos de relajación mucho más pequeños que la escala de interés, [4].

Introduciendo la expresión $\mu_{ij}^{\parallel}(t) = \mu b_{ij}(t)$ donde b_{ij} es el vector del segmento j-ésimo en la molécula i-ésima, la función de respuesta se puede escribir como sigue:

$$\phi(t) = \frac{\mu^2 \sum \sum \langle b_{ij}(t) b_{il}(0) \rangle}{\mu^2 \sum \sum \langle b_{ij}(0) b_{il}(0) \rangle} = \frac{\langle r(t) r(0) \rangle}{\langle r(t)^2 \rangle} \quad (7.15)$$

Donde $r(t)$ es el vector de extremos de la cadena y según este modelo desarrollado por Adachi y Kotaka, [4], su relajación, $\Phi_R(t)$, es la responsable del proceso de dispersión a bajas frecuencias que se denomina modo normal, $\phi(t) = \Phi_R(t)$.

Se elimina la contribución de la parte perpendicular del momento dipolar, que se denomina relajación segmental, pues sus tiempos de relajación son muy pequeños comparados con los del modo normal por lo que se pueden estudiar separadamente.

Así se obtiene, a partir de la función de correlación del vector de extremos de una disolución de polímeros tipo A, la permitividad compleja reducida, $\tilde{\epsilon}^*(\omega)$, correspondiente al modo normal dieléctrico:

$$\tilde{\epsilon}^*(\omega) = \frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = - \int_0^{\infty} \frac{d\Phi_R(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (7.16)$$

Valores teóricos del modo normal.

Algunos modelos teóricos formulan la función de correlación del vector de extremos, $\Phi_R(t)$ en función de los parámetros del sistema, entre ellos el modelo de Rouse, que predice la dinámica de una disolución de cadenas gaussianas en un disolvente sin correlaciones hidrodinámicas. De esta el modo normal dieléctrico se puede calcular dentro del marco de la teoría.

La dinámica de las cadenas en este modelo viene representada por p modos independientes, que obedecen la siguiente función de auto-correlación:

$$\langle X_p(t) X_p(0) \rangle = \frac{N b^2}{6\pi^2 p^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \quad (7.17)$$

con $\tau_p = \tau_1/p^2$ el tiempo de relajación del modo p-ésimo, el modo $p = 0$ describe una traslación libre, y $\tau_1 = \tau_R = \frac{\xi N}{3\pi^2 kT} \langle R_{e-e}^2 \rangle$ se incrementa al bajar la temperatura. El modo $p = 0$ corresponde a la relajación del centro de masas, [132]:

$$\langle R_g(t) R_g(0) \rangle = \frac{6k_B T}{N\xi} t \quad (7.18)$$

La función de correlación del vector de extremos admite la siguiente descripción con este modelo:

$$\Phi_R(t) = \frac{\langle R_{e-e}(t) R_{e-e}(0) \rangle}{\langle R_{e-e}^2(0) \rangle} = N b^2 \sum_{p=1}^{N-1} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_1}\right) \quad (7.19)$$

En este modelo el modo más bajo, $p=1$, es la principal contribución a la respuesta del vector de extremos con una amplitud que representa el 90 % del total, [221], aunque de forma circunstancial, este dominio puede cambiar incrementándose la contribución de los modos superiores.

Con este modelo se obtiene la ecuación para la permitividad del modo dieléctrico normal, siguiente:

$$\epsilon'(\omega) = \Delta\epsilon \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{p=1,3} \frac{1}{p^2} \left(\frac{\omega\tau_p}{1 + (\omega\tau_p)^2}\right) \quad (7.20)$$

Por tanto en el pico de pérdidas se suman las contribuciones del primer orden, $p=1$, con ordenes superiores, $p>1$, [48].

Cuando la contribución del modo principal, $p=1$, es dominante, la relajación dieléctrica del modo normal, toma la forma de una ecuación de Debye propia de una relajación mono-temporal de líquidos polares sin interacción:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (7.21)$$

con $\epsilon_\infty = \epsilon(\omega \rightarrow \infty)$, $\epsilon_s = \epsilon(\omega \rightarrow 0)$, $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, y τ , tiempo de rotación de los dipolos. La representación en el diagrama complejo de ϵ' frente a ϵ'' , produce un semicírculo de radio $\Delta\epsilon/2$. La forma del pico de pérdidas, ϵ'' frente a ω , con este modelo, se puede estimar desarrollando para bajas y altas frecuencias la ecuación, 7.21:

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= \omega\tau & \omega\tau \ll 1 \\ \epsilon'(\omega) &= (\omega\tau)^{-1/2} & \omega\tau \gg 1 \end{aligned} \quad (7.22)$$

Sin embargo medidas experimentales de relajación dieléctrica en compuestos poliméricos no siguen un proceso de relajación simple como en el modelo de Debye, por ello se usa la ecuación fenomenológica de Havriliak–Negami:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (\omega\tau)^\alpha)^\gamma} \quad (7.23)$$

mediante los coeficientes α y γ esta ecuación es capaz de reproducir picos anchos y asimétricos.

En general, la relación asintótica de ϵ' con la frecuencia ω sigue un patrón universal común para virtualmente casi todos los tipos de medios materiales, [40]:

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= \omega^m & \omega \ll \omega_{\text{máx}} \\ \epsilon'(\omega) &= (\omega)^{-n} & \omega \gg \omega_{\text{máx}} \end{aligned} \quad (7.24)$$

donde $\omega_{\text{máx}}$ es la frecuencia del máximo del pico de pérdidas, y m y n , son los parámetros de forma que caracterizan el pico de pérdidas a bajas y altas frecuencias respectivamente y varían entre $[0, 1]$. Para calcular m y n de cualquier curva de relajación se sigue:

$$\begin{aligned} m &= \frac{\partial(\log \epsilon')}{\partial \log \omega} & \omega \ll \omega_{\text{máx}} \\ m &= \frac{\partial(\log \epsilon')}{\partial \log \omega} & \omega \gg \omega_{\text{máx}} \end{aligned} \quad (7.25)$$

Un valor $m \approx 1$ produce un pico estrecho, es decir una distribución con pocos tiempos de relajación. Cuanto más se aleje m de la unidad más tiempos participan en la relajación del material.

El valor teórico de $n \approx 0,5$, produce un pico simétrico, lo que equivale a que todos los tiempos de relajación contribuyen con el mismo peso en la relajación.

Los coeficientes de la ecuación de Havriliak-Negami se relacionan directamente entre los coeficientes de forma, $m = 1 - \alpha$ y $n = (1 - \alpha) \gamma$.

7.3. Dispersión dieléctrica numérica.

En lo que sigue hemos calculado la permitividad dieléctrica reducida del modo normal dieléctrico aplicando la relación 7.16 a la función de correlación temporal del vector de extremos, $\Phi_R(t)$, obtenida de los datos configuracionales.

Este procedimiento ha sido aplicado anteriormente por Freire et al., [134] para calcular la permitividad dieléctrica de simulaciones de cadenas lineales en disolución, de concentración diluida a concentrada, realizadas con un algoritmo de MC dinámico en el cual se basa el presente trabajo.

En el citado trabajo de Freire et al., se calcula no solo la permitividad dieléctrica a partir de la función de correlación del vector de extremos obtenida numéricamente, sino que se compara con el valor teórico que predice la teoría de Rouse, $\epsilon_c(\text{pico})$ y medidas experimentales de poli-isopreno (PI) en disolución, encontrándose que:

- a concentraciones por debajo o próximas a la concentración crítica de solapamiento ϕ^* , la permitividad del PI y la obtenida a partir de $\Phi_R(t)$ presentan mayor concordancia durante un intervalo grande de concentraciones que la obtenida por la teoría de Rouse;

- a concentraciones más altas que ϕ^* la simulación no consigue seguir el engrosamiento que presenta el PI en el rango de frecuencias altas, en parte debido a que el tamaño de las cadenas de simulación, $n=84$, es muy pequeño para poder simular un sistema muy enmarañado.

Freire et al., concluye que la dinámica de un sistema de muchas cadenas no se puede describir suficientemente mediante la teoría de Rouse cuando se alcanza concentración de solapamiento, $\phi^* = (3n/4\pi^2) \left(1/\langle S^2 \rangle^{3/2}\right)$ cuyos valores estimativos se recogen en la tabla 7.1.

Cuadro 7.1: Valores de ϕ^* para cadenas de diferentes longitud.

n=36	n=60	n=84
$\phi^* = 0,24$	$\phi^* = 0,14$	$\phi^* = 0,13$

Alternativamente Kaznesis et al., [102], han calculado ϵ^* aplicando la ecuación 7.16 a la relación funcional que se obtiene de ajustar los datos numéricos de $\Phi_R(t)$ a una combinación de decaimientos exponenciales y potenciales adecuados a cada caso. Procediendo de esta manera han obtenido así valores ϵ^* más precisos para simulaciones de relajación dieléctrica en sistemas con cadenas de 50 a150 eslabones.

En general, en sistemas con interacciones, ya sean por enmarañamientos o por formación de triples hélices, el modo normal dieléctrico se aleja de la predicción teórica del modelo de Rouse.

7.3.1. Intensidad dieléctrica reducida.

La influencia de la formación de una red en el comportamiento de la relajación dieléctrica es un problema difícil tratamiento teórico y que requiere de un esfuerzo experimental importante, [108], ya que existen diferentes tipos de respuesta.

Por un lado, Johari et al., [234], han evaluado la respuesta dieléctrica del crecimiento macromolecular de diglycidil-eter de bisfenol, por reacción covalente. Observan un primer momento de crecimiento de $\epsilon'(\omega \ll \omega_c)$ con el crecimiento de los primeros clústeres moleculares y consiguientemente el momento dipolar efectivo. Pero a medida que aumentan de tamaño los agregados y se forma la red, disminuyen el dipolo neto elemental μ_0 y el factor de correlación orientacional del sistema, g , debido al impedimento estérico que ocasionan los enlaces de la estructura sobre el movimiento dipolar, y se observa una disminución de $\epsilon'(\omega \ll \omega_c)$.

Por otro lado, Mijovic et al., [148], han obtenido otra forma de respuesta en la agregación por entrecruzamientos químicos de polímeros tipo-A, en la cual se produce el solapamiento progresivo de los modos segmental y normal con la consiguiente disminución de la intensidad dieléctrica de ambos procesos.

En el presente modelo numérico de gel físico, durante el proceso de agregación observamos típicamente para todas las condiciones de gelificación simuladas que $\epsilon'(\omega \ll \omega_c)$ del modo normal decrece, ya que los nodos de la red son un impedimento estérico que limita mucho la reorientación de las cadenas. Experimentalmente también se observa la disminución de $\epsilon'(\omega \ll \omega_c)$ durante la gelificación de disoluciones de gelatina en determinadas condiciones experimentales.

Iwamoto et al., [96], han realizado medidas experimentales de relajación dieléctrica para gelatina de tipo B (índice bloom 205) desionizada mediante electrolisis que de esta forma no produce polarización en los electrodos a frecuencias por los iones, a baja concentración, $\{0,01, 0,005, 0,002\}$ kg/kg disolución (en % volúmenes aprox. 1 %, 0.2 %, 0.5 %), para frecuencias entre $10^3 Hz$ y $10^7 Hz$ y a temperaturas de $40^\circ C$ y $25^\circ C$. Observan que la constante dieléctrica estática $\epsilon'(\omega \ll \omega_c)$ aumenta al bajar la temperatura, como sucede en los líquidos polares que siguen el modelo de Debye.

Las concentraciones utilizadas por los autores son menores que el límite inferior de concentración de gelatina en disolución acuosa, $\phi_{\min} = 0,4\% w/v$, por debajo de la cual la gelatina no es capaz de gelificar mediante el mecanismo de generación de triples hélices intermoleculares (el mecanismo que se suele proponer para concentraciones tan bajas son de hélices intramoleculares) y lo único que se obtiene bajando la temperatura es un líquido viscoso, [58].

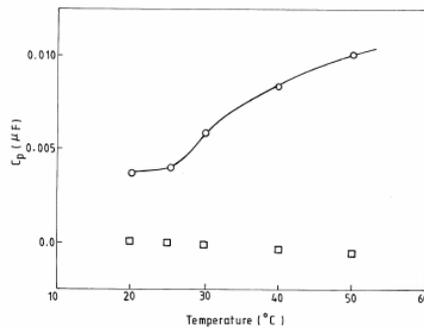


Fig. 6 The variation of C_p versus temperature for a 10% (w/v) sol of gelatin without any added salt as the system evolves to the gel state at two selected frequencies 10 kHz (○) and 100 kHz (□). Notice the small jump in C_p value at T_{gel} because no NaCl was present. Size of the symbols designate typical error bars in the data points

Figura 7.2: Valores experimentales para gelatina, [23]

Bohidar et al., [23], analizan el comportamiento dieléctrico de gelatina, a diferentes concentraciones, $[4\%, 10\%]$ w/v por encima del valor crítico $\phi_{\min} = 0,4\% w/v$. En la transición sol-gel, $T = 30^\circ C$, miden experimentalmente una caída de la capacidad de la muestra, que se relaciona directamente con la permitividad, $C_p(f) \propto \epsilon'(f)$ para el rango de frecuencias bajas, $10 KHz$, mientras que en $100 KHz$ apenas hay variación con la temperatura, ver figura 7.2. La magnitud del salto se incrementa con la concentración de gelatina, desde

$\Delta C_p(\phi = 4\%) = 16 \mu F$ hasta $\Delta C_p(\phi = 10\%) = 40 \mu F$. Atribuyen el salto en $\epsilon'(\omega \ll)$ a las moléculas de agua ligadas a la red.

Nadi et. al., [156], presentan datos de relajación dieléctrica de gelatina al 20%, para un intervalo de frecuencias [20, 150] MHz, y temperaturas comprendidas entre [60°C, 15°C] que recorren la transición sol-gel. Observan a frecuencias bajas que el valor a frecuencias bajas de $\epsilon'(\omega \ll)$ disminuye al bajar la temperatura y llegar a la transición sol-gel. A frecuencias altas sin embargo $\epsilon'(\omega \gg)$ no presenta variación apreciable con la temperatura y permanece prácticamente constante, como puede apreciarse en la figura 7.3 b).

En la figura 7.3 a) se representa el valor de ϵ' obtenido a partir de los datos de la simulación de un sistema de cadenas asociativas de $n = 48$ eslabones, con $\phi = 0,15$ y $R=10$, para valores cubriendo el intervalo de bajas a altas frecuencias.

Como se puede observar, la caída de $\epsilon'(\omega \ll)$ en la transición sol-gel y la constancia de $\epsilon'(\omega \gg)$ son perfectamente coherentes con los resultados experimentales encontrados en la literatura, figura 7.3 b).

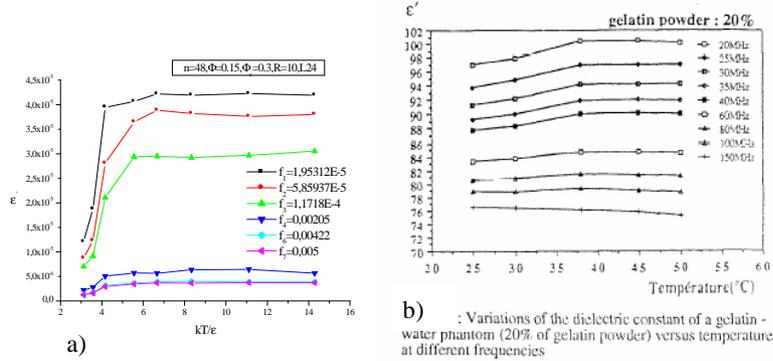


Figura 7.3: a) Caída de $\epsilon'(\omega \ll)$ para una simulación y b) medidas experimentales [156]

Observamos que la magnitud del salto depende del grado de reversibilidad de la red. Cuanto más grande es el valor de R más fuerte es la condición de gelificación, pues el número de hélices que se crean y sobreviven en cada ciclo es mayor y como consecuencia se establece la estructura tridimensional a mayor velocidad que para valores de R bajos. En la figura 7.4, se presenta la reducción de la relajación dieléctrica, más intensa para $R=10$ en b) que para $R=2$ en a).

En las siguientes figuras, 7.5 a) y b) se presenta la relación que hay entre el salto dieléctrico de la relajación normal y número de entrecruzamientos de la red

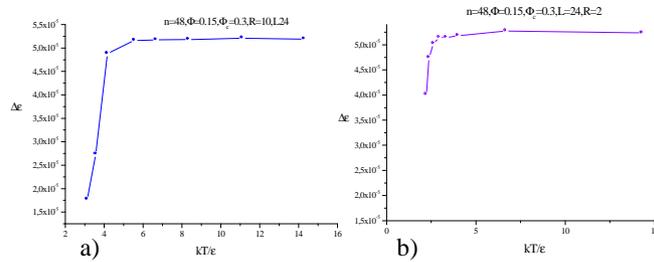


Figura 7.4: Caída de $\epsilon'(\omega \ll \epsilon)$ durante la gelificación de dos sistemas a) poco reversible, $R=10$, y b) muy reversible, $R=2$.

a cada temperatura. Se puede observar que a partir de una cantidad umbral de hélices, se establece una relación lineal entre ambas magnitudes. La pendiente de la recta ajustada en el sistema con $R=10$ a) es mayor que en el sistema con $R=2$ b) más reversible en el cual los nodos se pueden romper y prevenir la rigidez de la estructura y la consiguiente pérdida de respuesta dieléctrica.

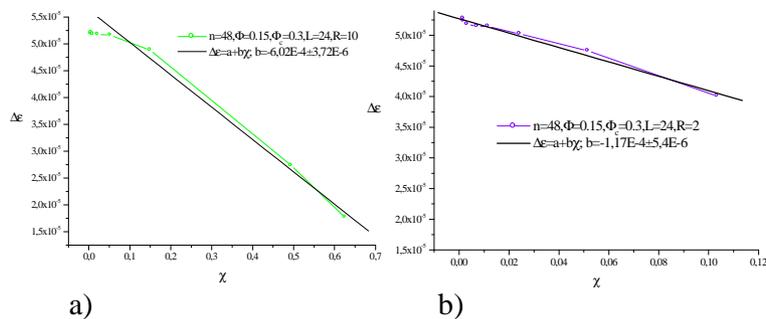


Figura 7.5: Relación de la caída en $\epsilon'(\omega \ll \epsilon)$ y la cantidad de hélices para dos tipos de gel, a) poco reversible, $R=10$, y b) muy reversible, $R=2$.

La caída de la permitividad real a bajas frecuencias con el avance de la formación de una red macromolecular, no es exclusivo de la gelificación de la gelatina.

Salehli et al. , [194], presentan datos de relajación dieléctrica de una reacción por homo-polimerización y co-polimerización, y observan que con el avance de la gelificación la constante dieléctrica cae bruscamente debido a los impedimentos para acomodar al campo eléctrico de la nueva estructura más rígida.

Botros et al., [26], presentan medidas de relajación dieléctrica de caucho natural en el intervalo de frecuencias de 100 Hz a 100 KHz en el intervalo térmico $T = [80, 20] \text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo una caída de $\epsilon'(\omega \ll)$ de 3.5 a 3.0 con el descenso de la temperatura y la progresiva formación de la red de caucho.

7.3.2. Pico de pérdidas.

Forma.

La forma del pico, caracterizada por m y n definidas por las ecuaciones 7.25 permite obtener información sobre la relajación y los procesos dinámicos que ocurren en el sistema.

Según el modelo de Rouse el modo principal, $p = 1$, más lento, contribuye de manera dominante a la relajación dieléctrica, y conduce a los valores $m = 1$ y $n = 0,5$, que coinciden con los que se obtiene del modelo de Debye de relajación única. Sin embargo las medidas experimentales efectuadas para diversas disoluciones de polímeros, [121], se alejan de esta predicción como puede observarse en la tabla 7.2.

Cuadro 7.2: Valores experimentales referidos por [121]

Oxibutileno (homopolímero)	$m = 0,85$	$n = [0,56, 0,44]$
Oxido de etileno Oxido de 1-2 butileno (copolímero de bloque)	$m = 0,77$	$n = 0,38$

Típicamente los valores de n y m que hemos obtenido para los picos de pérdidas de las disoluciones no asociativas siguen el comportamiento con la temperatura que presentamos en las figuras 7.6 a) y b).

Los valores obtenidos para m y n se acercan a los valores teóricos de Rouse, aunque no coinciden exactamente. Esta diferencia puede ser debida a:

- las limitaciones propias del modelo de simulación,
- el proceso de cálculo de la permitividad dieléctrica a partir del ajuste de $\Phi_R(\tau)$.

En las disoluciones asociativas observamos cambios drásticos en el comportamiento del pico de pérdidas del modo normal dieléctrico para diferentes condiciones de gelificación durante la transición sol-gel. Típicamente:

- los picos en la fase sol son estrechos y presentan valores de m y n próximos a las disoluciones,
- al bajar la temperatura los picos comienzan a ensancharse y la frecuencia del máximo se desplaza a valores bajos,
- al gelificar, el pico de pérdidas desaparece en la zona de frecuencias muy bajas y decrece apreciablemente su amplitud.

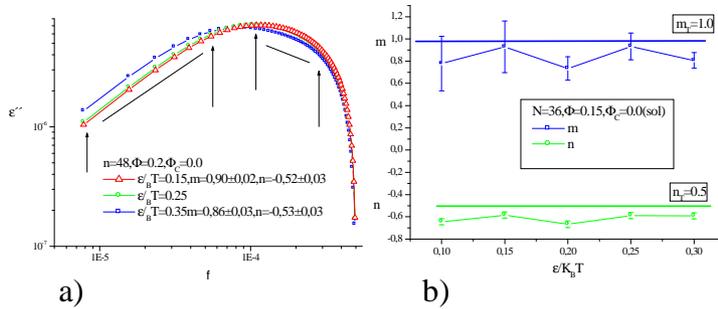


Figura 7.6: a) Pico de pérdidas para una disolución no asociativa; b) comportamiento térmico típico de m y n obtenidos para disoluciones.

Este desplazamiento de los picos hacia frecuencias bajas a medida que avanza el crecimiento de la red se observa experimentalmente en sistemas tales como el curado de resinas epoxi, [103] y fundidos de cadenas cortas de poli-isopreno a temperaturas decrecientes, [48], entre otros.

En la figura 7.7 a) se observa los valores de n y m que durante la gelificación se van alejando de los valores teóricos de Rouse indicados en la figura con dos rectas. En la figura 7.7 b) el máximo de ϵ' se desplaza hacia frecuencias más bajas con el avance de la gelificación y en la transición $\epsilon/k_B T = 0,13$ el pico desaparece del intervalo de frecuencias accesibles con los datos numéricos.

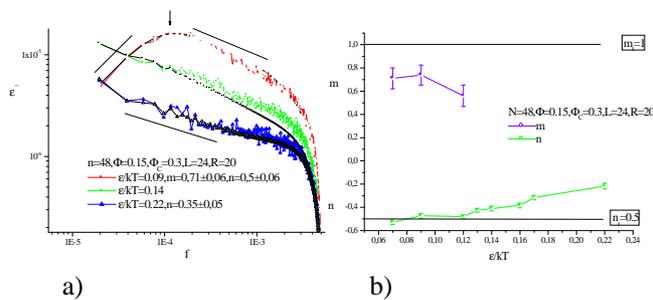


Figura 7.7: a) Pico de pérdidas para una disolución asociativa durante su gelificación; b) comportamiento típico de m y n con la temperatura de m y n durante la gelificación.

En la siguiente tabla 7.3 se presentan los resultados para una disolución asociativas de cadenas con $n = 48$ eslabones que varían con el grado de reversibilidad, R de la disolución.

Cuadro 7.3: Valores de m y n para las fases sol y gel para una disolución asociativa, $n = 48$, $\phi = 0,15$, $\phi_c = 0,3$, y diferente reversibilidad, R .

	Fase sol: $T > T_g$	Fase gel: $T < T_g$
$R = 2$	$\langle m \rangle = 0,82 \pm 0,03$ $\langle n \rangle = 0,5 \pm 0,05$	$\langle n \rangle = 0,45 \pm 0,05$
$R = 5$	$\langle m \rangle = 0,8 \pm 0,05$ $\langle n \rangle = 0,52 \pm 0,03$	$\langle n \rangle = 0,41 \pm 0,05$
$R = 10$	$\langle m \rangle = 0,71 \pm 0,04$ $\langle n \rangle = 0,51 \pm 0,06$	$\langle n \rangle = 0,38 \pm 0,05$
$R = 20$	$\langle m \rangle = 0,7 \pm 0,05$ $\langle n \rangle = 0,5 \pm 0,06$	$\langle n \rangle = 0,35 \pm 0,05$

Los valores de m y n obtenidos para $R = 2$ se mantienen cercanos a la predicción teórica tanto a altas temperaturas, en la fase sol, como a bajas temperaturas, lo que indica que las propiedades de este sistema poco asociativo mantienen durante un intervalo mayor de temperaturas sus características de disolución.

Sin embargo para $R=5$, la asociatividad de las cadenas es mayor y al bajar la temperatura se observa un alejamiento progresivo del valor teórico de $n = 0,5$. Esto indica que la relajación del sistema en el proceso de gelificación se vuelve muy compleja y se aleja de la exponencial simple que describe habitualmente el comportamiento de disolución de homopolímero.

En la fase gel, el pico de pérdidas pierde su asíntota de bajas frecuencias y no se puede calcular m , tal y como puede observarse en la figura 7.7. En general, hemos obtenido que, durante el proceso de gelificación, el coeficiente de asimetría disminuye al bajar la temperatura, $n \downarrow = n(T \downarrow)$, y al aumentar $R \uparrow$.

En las figuras 7.8 se representan los picos de pérdidas para disoluciones asociativas, $\phi_c \neq 0$, para diferentes condiciones de reversibilidad, R . En todas se puede observar que el pico principal correspondiente al modo normal, se desplaza hacia el rango de frecuencias bajas al bajar la temperatura del sistema y además se observa la presencia en la zona de altas frecuencias de una segunda curvatura. El valor de R determina la temperatura a la cual se deja de observar el pico, que coincide aproximadamente con la temperatura de gelificación determinada a partir de otros criterios analizados en los capítulos precedentes.

En las simulaciones de disoluciones no asociativas, $\phi_c = 0$, la presencia de la curvatura secundaria se hace más manifiesta para valores de la fracción de ocupación que superan el ϕ^* correspondiente al tamaño de la cadena, ver tabla 7.1. En la figura 7.9 a), se puede observar ϵ'_{ϕ_R} para diferentes temperaturas reducidas, obtenido para una disolución de cadenas de $n = 48$ eslabones con una $\phi = 0,2$ próxima a $\phi_{n=48}^*$. El pico de pérdidas no presenta en este caso una segunda curvatura, y se desplaza hacia frecuencias más bajas al bajar la temperatura.

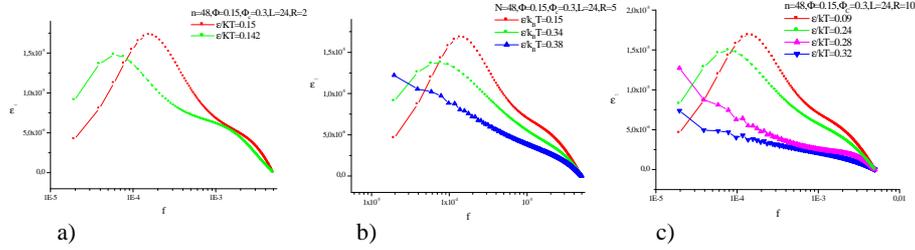


Figura 7.8: Pico de pérdidas para disoluciones asociativas con a) $R=2$, b) $R=5$, c) $R=10$.

En la figura 7.9 b) se representa los datos de la simulación ϵ''_{Φ_R} junto con el valor teórico ϵ''_{Rous} que predice la ecuación de Rouse, donde cada la contribución de los modos viene ponderada por $1/p^2$ es decir los modos superiores contribuyen poco. Este sistema tiene una fracción de ocupación $\phi = 0,3 > \phi^* = 0,13$. Los tiempos señalados en la figura se han obtenido a partir del ajuste de decaimiento doblemente exponencial de los datos numéricos de $\Phi_R(\tau)$ y, siguiendo a [68], hemos asociado $\tau_1 \approx \tau_{p=1}$ suponiendo que es poco el error cometido procediendo así. Sin embargo en la figura se aprecia que el tiempo $\tau_{p=3}$ contribuye con más intensidad en los resultados numéricos que lo que predice la teoría de Rouse

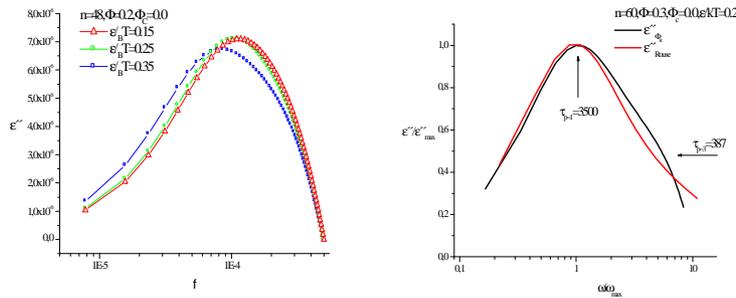


Figura 7.9: Pico de pérdidas para disoluciones : a) $\phi = 0,2$ b) $\phi = 0,3$.

Kaznessis et al., [102], han realizado simulaciones de dinámica molecular para disoluciones concentradas de polímeros lineales de longitudes comprendidas en el intervalo $neslab = [50, 150]$ y concentración $\phi = [0,1, 0,8]$. Presentan datos de relajación dieléctrica del modo normal con un segundo pico separado en la

parte del espectro de las frecuencias altas, dos o tres órdenes de magnitud más rápidos que el proceso de relajación normal. Atribuyen este segundo pico a los procesos que ocurren en sistemas concentrados debidos a los enmarañamientos, que en sistemas diluidos no se observan.

En nuestro caso la separación entre el pico principal y el secundario es solo de un orden de magnitud mayor, lo que se podría atribuir a que el tamaño de nuestras cadenas es menor $n_{eslab} = [36, 60]$ que en el mencionado estudio [102].

La densidad, ϕ , es una de las causas del engrosamiento del espectro dieléctrico en el rango de frecuencias altas, es un fenómeno universal que se observa en medidas experimentales, [3] y numéricas, [102]. Este engrosamiento es de magnitud superior al que predicen las teorías de Rouse y reptación, y aumenta con la concentración y el peso molecular, [1].

Según Muller y col., [155], en una red termoreversible la respuesta dieléctrica se debe, no solamente a la relajación de las cadenas, sino también a la relajación entálpica de los nodos, que se pueden romper de manera eventual y contribuir a la relajación del sistema produciendo una permitividad dieléctrica alejada de las previsiones de modelos teóricos sencillos.

Experimentalmente, Mijovic et al., [149], han observado el solapamiento gradual del modo normal con el segmental durante la formación de una red PPO (óxido poli-propileno) con terminación de amina, en la zona de frecuencias altas del pico normal.

Relación frecuencia máxima con T. Ley V.F.T.

La inversa de frecuencia donde se hace máximo el pico de pérdidas dieléctricas de modo normal, $\epsilon'_{m\acute{a}x}$, se denomina tiempo de relajación del modo, y se comporta térmicamente en muchos polímeros siguiendo la ley de V. F. T., análogamente a los procesos de relajación mecánica, [221], es común en muchos sistemas complejos, [32]:

$$\log(f_{m\acute{a}x}) = A - \frac{B}{T - T_0} \quad (7.26)$$

En la figura 7.10 se presenta la representación semilogarítmica de $f_{m\acute{a}x}$ frente a $\epsilon/k_B T$ correspondientes a dos disoluciones asociativas con diferente reversibilidad, $R = 5$ y $R = 10$, y su ajuste a la ecuación de VFT.

En los sistemas vítreos, más débil es la vitrificación cuanto mayor es la curvatura, [9] y en los polímeros, esta fragilidad es una medida del acoplamiento intermolecular de las cadenas de polímeros, [209], por tanto es de esperar que durante el proceso de gelificación esta curvatura se magnifique. En las figuras la curvatura indicada por el valor de A en los ajustes es mayor para el gel más fuerte, por tanto con mayor acoplamiento intermolecular.

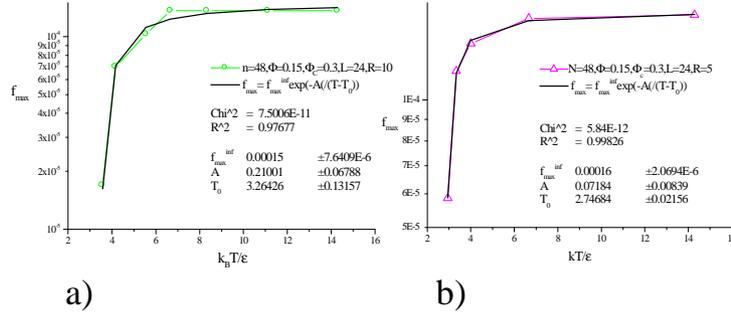


Figura 7.10: Relación V.F.T. de la f_{\max} para dos disoluciones asociativas durante su gelificación.

7.3.3. Diagrama en el plano complejo.

La representación en el plano complejo de la permitividad, ϵ' frente a ϵ'' , produce un semicírculo para los líquidos polares puros de bajo peso molecular que siguen una única relajación de Debye.

El modo normal dieléctrico que siguen los líquidos poliméricos, se aleja del semicírculo perfecto porque en la relajación del vector de extremos, contribuyen no solamente el primer modo de Rouse ($p = 1$) sino también los modos superiores ($p > 1$).

A medida que se aumenta la fracción de ocupación, los modos superiores contribuyen más intensamente a la relajación del vector de extremos y el diagrama complejo del modo normal dieléctrico se alejará del semi-círculo de Debye para líquidos simples.

En el caso de las disoluciones asociativas, la interacción entre las cadenas de polímero hace que la relajación del vector de extremos deje de seguir la predicción de la teoría de Rouse y la relajación del modo normal dieléctrico tenga un diagrama complejo muy alejado del semicírculo.

En lo que sigue presentamos los resultados numéricos para disoluciones no asociativas con diferentes condiciones de simulación así como para disoluciones asociativas con diferentes condiciones de gelificación.

Disoluciones no asociativas.

En general $\Phi_R(t)$ para las disoluciones no asociativas, admite un ajuste a una superposición de exponenciales simples tal y como predice la teoría de Rouse.

En las figuras 7.11 y 7.12 a), se presenta el diagrama complejo para dos disoluciones no asociativas con diferente fracción de ocupación, $\phi = 0,15$ y $\phi = 0,3$ para cadenas de $n=60$ eslabones. Junto con los datos numéricos, se presenta el modo dieléctrico obtenido a partir del ajuste de $\Phi_R(t)$ a un decaimiento doblemente exponencial que se muestra en las figuras 7.11 y 7.12 b).

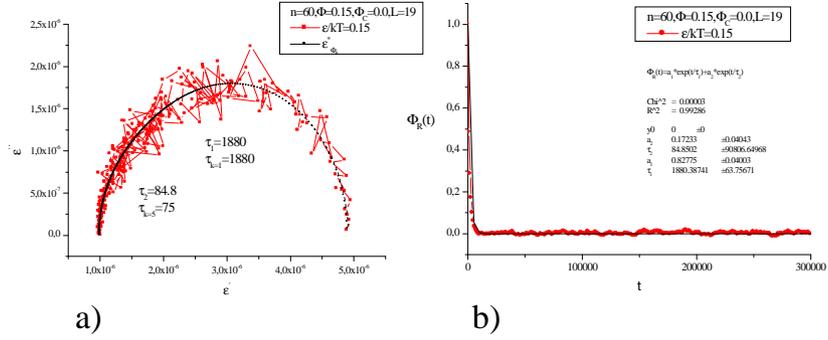


Figura 7.11: a) Diagrama complejo de una disolución no asociativa $\phi = 0,15$ y b) ajuste de $\Phi_R(t)$.

Se puede asignar al tiempo del primer modo de Rouse, $\tau_{k=1}^{Rou}$, el valor de τ_1 , el tiempo de relajación más largo obtenido del ajuste de $\Phi_R(t)$, sin cometer demasiado error, [68]. De esta forma podemos estimar mediante $\tau_{k>1}^{Rou} = \tau_1/k^2$ el valor de los modos superiores $k > 1$ y compararlos con los tiempos más cortos, τ_2 , obtenidos del ajuste de $\Phi_R(t)$ de las figuras 7.11 y 7.12 b), todos ellos incluidos en la tabla 7.4.

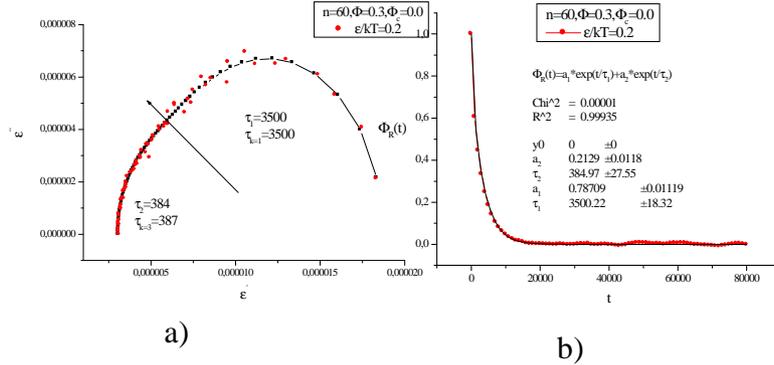


Figura 7.12: a) Diagrama complejo de una disolución no asociativa $\phi = 0,3$ y b) ajuste de $\Phi_R(t)$.

Los tiempos de relajación cortos, se acercan aceptablemente a los modos internos de Rouse, teniendo en cuenta el procedimiento usado para estimar $\tau_{k>1}^{Rou}$

y las limitaciones de la teoría de Rouse para describir la dinámica de sistemas con concentración cercana a la concentración de solapamiento, [134], que para $n = 60$ se haya próxima a $\phi^* = 0,14$.

Cuadro 7.4: Valores de τ_i para dos disoluciones

$\phi = 0,15$	$\tau_1 = 1880; a_1 = 0,82$ $\tau_{k=1}^{Rou} = 1880$	$\tau_2 = 84,8; a_2 = 0,82$ $\tau_{k=5}^{Rou} = 75$
$\phi = 0,3$	$\tau_1 = 3500; a_1 = 0,78$ $\tau_{k=1}^{Rou} = 3500$	$\tau_2 = 384; a_2 = 0,21$ $\tau_{k=3}^{Rou} = 387$

El diagrama complejo perteneciente a la disolución menos densa, $\phi = 0,15$, 7.11, mantiene una forma casi semi-circular ya que, aunque contribuyen dos tiempos de relajación $\tau_1 = 1880$ y $\tau_2 = 84$, la amplitud del modo más lento domina sobre el rápido, $a_1 = 0,82$ y $a_2 = 0,17$, lo que concuerda con la predicción de los modos Rouse, 7.19 para $\Phi_R(t)$.

En el sistema más denso, $\phi = 0,3$, la distancia relativa entre los dos tiempos de relajación es mayor y la contribución del modo interno es ligeramente superior, $a_1 = 0,78$ y $a_2 = 0,21$, lo que produce una deformación en la zona de altas frecuencias del diagrama complejo, que empieza a alejarse de la forma semi-circular de un líquido polar simple.

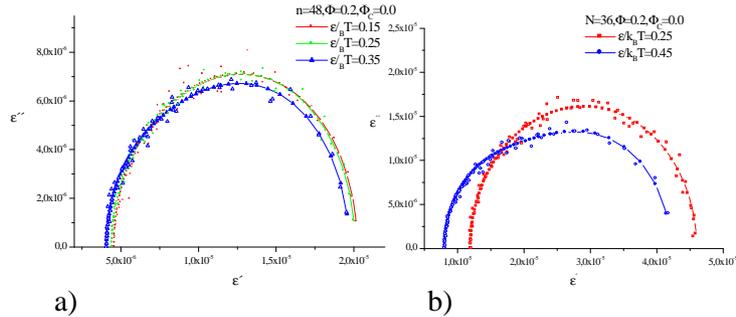


Figura 7.13: Forma del diagrama complejo para disoluciones no asociativas de cadenas pequeñas y durante un intervalo térmico amplio.

La teoría de Rouse prevé que los tiempos de los modos se incrementan al bajar la temperatura, pero no su amplitud, ya que está ponderada por $1/p^2$ y no se prevé que la temperatura altere la contribución relativa de los tiempos. Sin embargo, observamos que la amplitud relativa de los modos en la simulación se altera al bajar la temperatura.

Típicamente el diagrama complejo para disoluciones no asociativas que hemos simulado con cadenas pequeñas, $n = \{36, 48\}$, mantienen la forma casi semicircular durante un intervalo grande de temperaturas, $\epsilon/kT = [0,15, 0,45]$. En la figura 7.13 se puede ver el diagrama complejo para dos sistemas con fracción de ocupación, $\phi = 0,2$. En el sistema representado en 7.13 a) para cadenas de 48 eslabones, con $\phi \approx \phi_{n=48}^* = 0,2$, el efecto que tiene la temperatura es desplazar el diagrama hacia la izquierda y mantener la amplitud relativa de los modos. Sin embargo en la figura 7.13 b) la disolución de cadenas de 36 eslabones con fracción $\phi = 0,2$, por debajo del valor crítico, $\phi_{n=36}^* = 0,24$, presenta dos relajaciones discernibles en el diagrama complejo, como efecto de bajar la temperatura a $\epsilon/kT = [0,45]$.

Diagrama complejo del proceso asociativo.

En general, durante la gelificación, el diagrama complejo de ϵ^* obtenido a partir de la simulación se aleja progresivamente del semicírculo del líquido de partida, al bajar la temperatura.

En general, $\Phi_R(t)$ no admite un ajuste a una superposición de exponenciales simples.

La figura, 7.14 a) presenta la evolución del diagrama complejo durante la gelificación de una disolución asociativa de cadenas de $n=36$ eslabones, obtenida a partir de la aplicación directa de la ecuación 7.16 a los datos numéricos de $\Phi_R(t)$, función de correlación del vector de extremos. Para evitar el ruido en ϵ^* se procede manera indirecta ajustando $\Phi_R(t)$ a una combinación de funciones de decaimiento y aplicando posteriormente la ecuación 7.16. En la figura 7.14 b) se presenta el diagrama complejo obtenido introduciendo diferentes tipos de decaimiento, indicados en la figura, en la ecuación 7.16.

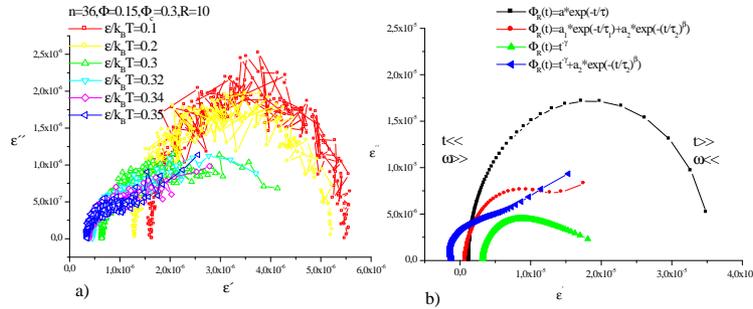


Figura 7.14: a) Cálculo directo de ϵ^* y b) a partir de combinaciones de diferentes funciones de relajación del vector de extremos

El ajuste de $\Phi_R(t)$ para temperaturas altas es sencillo, ya que suele obedecer

a una combinación de exponenciales simples. Este es el caso correspondiente a la figura 7.15 b) con $\epsilon/kT = 0,2$, el ajuste de $\Phi_R(t)$ a dos exponenciales simples produce una relajación de Debye, pues en este intervalo térmico la disolución asociativa es todavía un líquido polimérico con escasas interacciones.

Pero, al bajar la temperatura hasta $\epsilon/kT < 0,32$, los ajustes de $\Phi_R(t)$ requieren de una combinación exponenciales estiradas con decaimiento potencial, ya que el sistema se va convirtiendo en una red. En la figura 7.15 b) con $\epsilon/kT = 0,3$ se observa que el diagrama complejo se ha alejado bastante del semicírculo, $\Phi_R(t)$ solo admite un ajuste a un exponencial estirada como se indica en la figura.

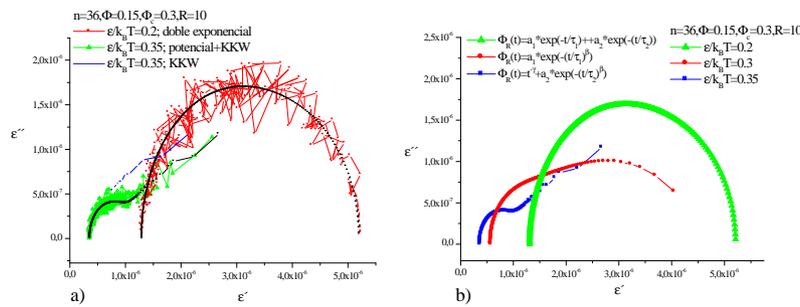


Figura 7.15: a) Cálculo directo de ϵ^* y b) a partir de combinaciones de diferentes funciones de relajación del vector de extremos

A temperaturas más bajas, $\epsilon/kT < 0,35$, se puede observar en la figura 7.15 b) que la exponencial estirada no basta para obtener un valor aceptable de ϵ^* y se requiere la combinación de un decaimiento potencial. El diagrama complejo decrece drásticamente en amplitud, su arco es más pequeño y se desplaza hacia la izquierda, permaneciendo abierto en el rango de las bajas frecuencias.

Durante la gelificación la relajación del vector de extremos se aleja de un decaimiento exponencial, correspondiente al primer modo de Rouse más la contribución de algún modo interno, y en la fase gel $\Phi_R(t)$ es susceptible de ajustarse a una combinación de:

- exponencial estirada,
- y ley de potencias pura o en combinación con una exponencial estirada.

La exponencial simple es la relajación correspondiente al primer modo de Rouse y produce un semicírculo característico de un líquido de Debye. Las siguientes funciones, exponencial simple+KKW, ley de potencias, la ley de potencias+KKW, corresponden a relajaciones más complejas que evidencian un sistema de partículas con interacciones.

Experimentalmente Richter et al., [188] mediante medidas de espectroscopia NSE (*neutron spin echo*) realizadas para un fundido de polímero (PEB-2) han determinado que los modos de Rouse más bajos se amortiguan intensamente mientras que sobreviven los modos más internos debido a que la red transitoria que se establece altera la dinámica de las cadenas. Sugieren además que la función de correlación de los modos normal en un sistema con interacciones no se ajusta bien a una simple relajación exponencial.

En lo que sigue presentamos los ajustes de $\Phi_R(t)$ para dos disoluciones asociativas con diferentes condiciones de gelificación:

- las figuras 7.16 y 7.17, corresponden a la fase sol y gel, respectivamente, de un sistema con pocos eslabones asociativos $\phi_c = 0,1$ y poco reversible, $R=20$
- las figuras 7.18 y 7.19, corresponden a la fase sol y gel, respectivamente, de un sistema con un número medio de eslabones asociativos $\phi_c = 0,2$ y muy reversible $R=5$.

En ambos casos hay una mezcla de condiciones de gelificación fuerte y débil, y el comportamiento dieléctrico viene controlado por el parámetro de gelificación dominante, R .

De todo el ciclo de enfriamiento hemos elegido solo dos temperaturas representativas, una correspondiente al estado sol y otra al estado gel.

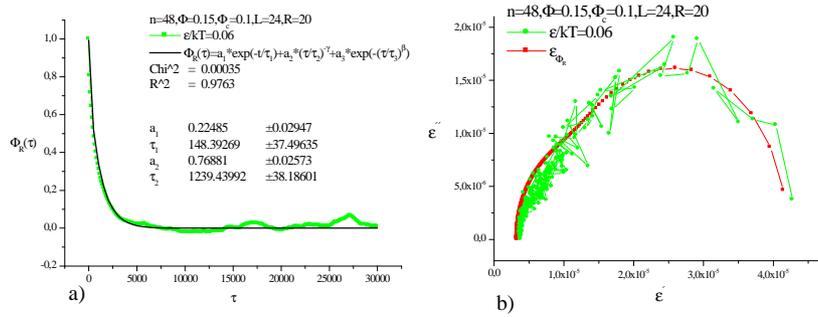


Figura 7.16: Ajuste para la fase sol $\epsilon/kT = 0,06$ de a) $\Phi_R(t)$ y b) diagrama complejo.

Se puede observar en las figuras 7.16 a) y 7.17 c) la función de correlación normalizada del vector de extremos, $\Phi_R(t)$, obtenida mediante simulación para la fase sol, y la fase gel, de un sistema de cadenas de $n=48$ eslabones, fracción en volumen $\phi = 0,15$, fracción de eslabones asociativos $\phi_c = 0,1$ y poco reversible $R=20$.

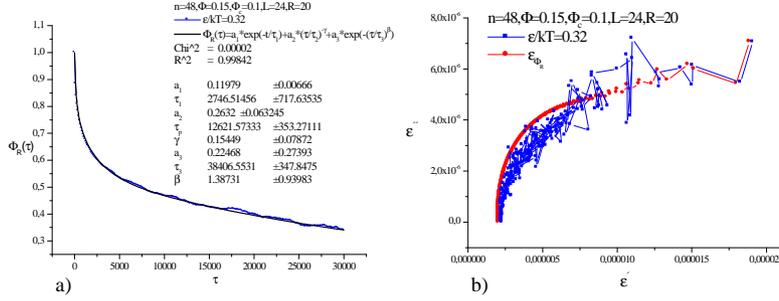


Figura 7.17: Ajuste para la fase gel $\epsilon/kT = 0,32$ de a) $\Phi_R(t)$ y b) diagrama complejo.

En la fase sol, $\Phi_R(t)$ se ajusta a una superposición de dos exponenciales simples con tiempos característicos $\tau_1 = 148$ y $\tau_2 = 1239$ que producen un valor de ϵ^* de los datos numéricos.

Siguiendo los resultados de Freire et al. [68] para este tipo de algoritmos, se puede truncar $\Phi_R(t)$ en $k = 3$, sin cometer demasiado error para las fracciones en volumen $\phi \leq 0,2$ y utilizar el tiempo más largo τ_2 como constante de proporcionalidad para estimar el tiempo del modo interno $k = 3$, tabla 7.5. En la tabla 7.5 se puede ver que la concordancia de τ_3^R , modo $k=3$ de Rouse, con el obtenido del ajuste τ_1 es aceptable.

Cuadro 7.5: Valores de τ_i durante la gelificación de una disolución asociativa con $R=20$

$\epsilon/kT = 0,06$	$\tau_1 = 1239; a_1 = 0,71$ $\tau_{k=1}^{Rou} = 1239$	$\tau_2 = 148; a_2 = 0,22$ $\tau_{k=5}^{Rou} = 135$
----------------------	--	--

En la fase gel, hemos ajustado $\Phi_R(t)$ mediante la combinación lineal de una exponencial simple, una ley potencias y una KKW. El exponente de la ley de potencias $\gamma_{diel} = 0,154$ se aproxima bastante al correspondiente al factor de estructura dinámico $\gamma_{opt}(q_3) = 0,17$, aunque no hemos encontrado valores experimentales que confirmen relación entre las propiedades ópticas y dieléctricas.

Según Jonscher, [99], la ley de potencias en la relajación dieléctrica es la respuesta fundamental que surge en los sistemas complejos constituidos por muchas partículas con interacción. En concreto, los materiales biológicos son ejemplos recurrentes de sistemas complejos constituidos por una arquitectura autosimilar que presentan respuesta dieléctrica muy alejada del modelo de Debye, [178].

La presencia de los nodos en la red, que actúan como puntos de interacción permanente en el sistema, impiden que las cadenas puedan difundir y relajar de una forma más eficiente. Esta limitación de difusión traslacional es la responsable

de que el comportamiento dieléctrico de las redes aleatorias polares se aleje del modelo de Debye, [180].

La distorsión dieléctrica que se observa en la fase gel está relacionada con el tipo de gelificación, fuerte o débil. En los casos de interacción débil, $R = 2$ o $R = 5$, el modo normal dieléctrico se mantiene semejante a la relajación de Debye durante un intervalo térmico mayor, pues el sistema gelifica en estos casos a temperaturas más bajas y conserva durante más tiempo los grados de libertad de un líquido difusivo.

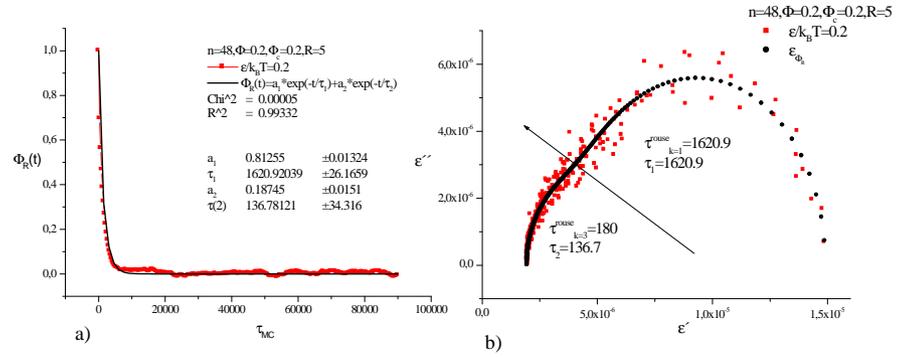


Figura 7.18: Ajuste para la fase sol $\epsilon/kT = 0,2$ de a) $\Phi_R(t)$ y b) diagrama complejo.

En las figuras 7.18 y 7.19 se representa el diagrama complejo para una disolución asociativa muy reversible, $R=5$, con fracción de ocupación $\phi = 0,2$ y cadenas de $n = 48$ eslabones para dos temperaturas diferentes $\epsilon/kT = 0,2$ y $\epsilon/kT = 0,35$. En ambos casos, 7.18 y 7.19 b) la dispersión dieléctrica sigue presentando las características de un líquido, y la función de correlación $\Phi_R(t)$ se ajusta a una superposición de exponenciales simples.

El efecto de $R=5$ se observa sobre el tiempo de los modos y su amplitud, indicados en la tabla 6.16, se incrementan ambos tiempos de relajación al bajar la temperatura, y la intensidad del modo principal disminuye mientras que la del modo interno se incrementa.

La red con interacción reversible $R=5$ presenta una respuesta de tipo Debye a temperaturas en las que un sistema con interacción más irreversible, $R=20$, es un gel con una respuesta dielectricamente claramente diferente.

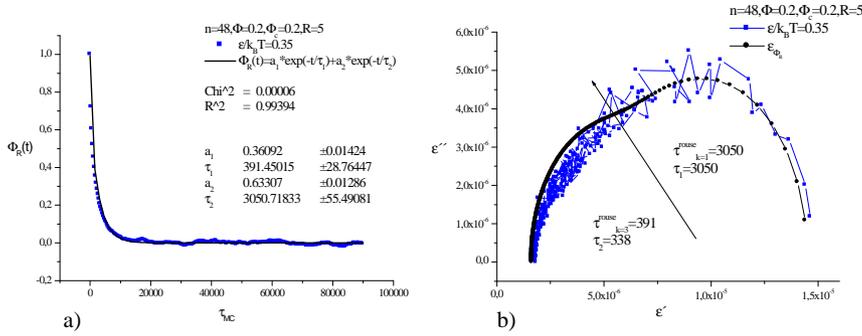


Figura 7.19: Ajuste para la fase gel $\epsilon/kT = 0,35$ de a) $\Phi_R(t)$ y b) diagrama complejo.

Cuadro 7.6: Valores de τ_i durante la gelificación de una disolución asociativa con $R=5$

$\epsilon/kT = 0,2$	$\tau_1 = 1621; a_1 = 0,81$ $\tau_{k=1}^{Rou} = 1621$	$\tau_2 = 136,7; a_2 = 0,18$ $\tau_{k=5}^{Rou} = 180$
$\epsilon/kT = 0,35$	$\tau_1 = 3050; a_1 = 0,63$ $\tau_{k=1}^{Rou} = 3050$	$\tau_2 = 391; a_2 = 0,36$ $\tau_{k=3}^{Rou} = 338$

Dispersión dieléctrica y relación con R.

En la serie de figuras 7.20 y 7.21, se representa el diagrama de complejo para cuatro disoluciones asociativas con interacciones de diferente grado de reversibilidad, $R = [2, 20]$, a diferentes temperaturas durante la gelificación.

Al bajar la temperatura la disolución comienza a sufrir un proceso de agregación que dependiendo del valor de R, puede formar un líquido viscoso, un gel temporal o un gel reversible o permanente.

En los sistemas más reversibles, 7.20 a) $R=2$ y b) $R=5$, para la fase sol, $\Phi_R(t)$, se ha ajustado a dos exponenciales simples, con amplitudes y tiempos bastante distanciados entre sí, como puede verse en la figura 7.22 a) y b) respectivamente. El resultado es un diagrama complejo con dos curvaturas semi-circulares bien diferenciadas, 7.20 a) y b), correspondientes a las dos relajaciones alejadas.

A las temperaturas más bajas simuladas para cada sistema, el comportamiento empieza a ser diferente. En la figura 7.20 a) $R=2$, en $\epsilon/kT = 0,42$, el diagrama complejo sigue manteniendo la doble curvatura, correspondiente al ajuste de $\Phi_R(t)$ a una doble exponencial, con tiempos y amplitudes: $\tau_1 = 3036$; $a_1 = 0,70$ y $\tau_2 = 310$; $a_2 = 0,30$. Mientras que para $R=5$, las temperaturas

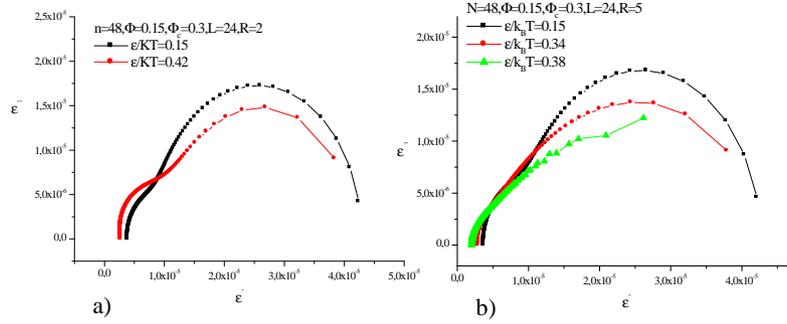


Figura 7.20: Dispersión dieléctrica durante la gelificación de dos disoluciones asociativas muy reversibles

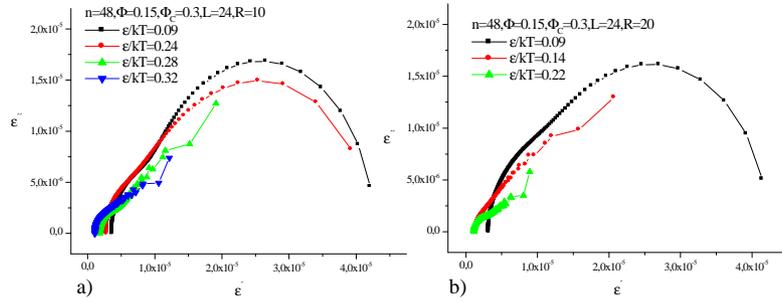


Figura 7.21: Dispersión dieléctrica durante la gelificación de dos disoluciones asociativas poco reversibles

más bajas requieren del ajuste de $\Phi_R(t)$ a una exponencial estirada, con tiempo característico τ_{KKW} y exponente β indicados en la figura 7.23 b) y c) respectivamente. El resultado es una relajación dieléctrica compleja, muy alejada del modelo de relajación simple de Debye.

En las disoluciones asociativas más irreversibles, f la fase sol, $\epsilon/kT = 0,09$, $\Phi_R(t)$ se ajusta a dos exponenciales simples, con amplitudes y tiempos bastante distanciados entre sí, como puede verse en la figura 7.22 a) y b) respectivamente. El diagrama complejo para $R=10$, figura 7.21 a) y $R=20$ 7.21 b), presenta una curvatura doble correspondiente a las dos relajaciones. En el caso $R=20$, la segunda curvatura a frecuencias altas, es de mayor amplitud que la que presenta a la misma temperatura el sistema con $R=10$.

En la fase gel, respectivamente en $\epsilon/kT = 0,24$ para $R=10$, y $\epsilon/kT = 0,13$ para $R=20$, el ajuste de $\Phi_R(t)$ requiere de la combinación de una exponen-

cial estirada y un decaimiento potencial, que eventualmente desaparece. Los resultados del exponente γ de la ley potencial negativa, junto con el tiempo característico τ_{KKW} y el exponente β de la exponencial se han representado en las figuras 7.23 a), b), y c) respectivamente.

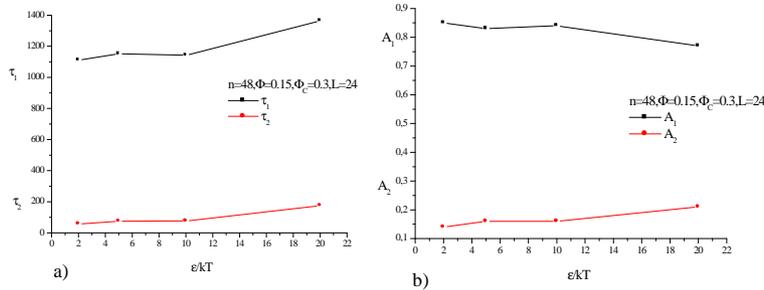


Figura 7.22: Valores de los parámetros del ajuste a_j y τ_j en la fase sol.

Con el aumento progresivo del parámetro R , aumenta la irreversibilidad del enlace de los nodos de la red y se observa que la deformación del diagrama complejo, en la fase gel, aumenta de manera paralela a R . Esta deformación es el reflejo de la dinámica de relajación del sistema, que no es simplemente difusiva como en los líquidos de dipolos rotantes libres de Debye, [180]. En la fase gel, las interacciones entre las cadenas, que se convierten en permanentes para $R \gg$, provocan que la difusión sea anómala, pues los movimientos locales que efectúan los segmentos internodales polidisperso, contribuyen al movimiento total de la masa mediante una distribución de tiempos característicos ancha.

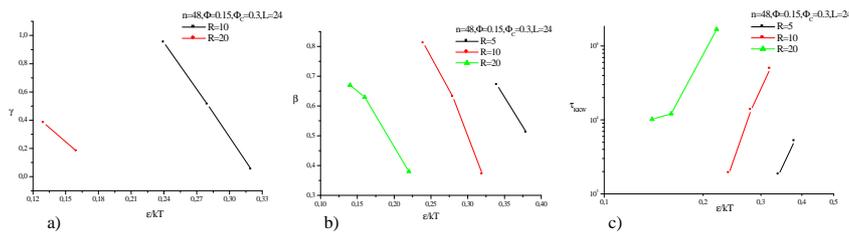


Figura 7.23: Valores de los parámetros γ , β y τ_{KKW} en la fase gel.

En la fase gel $\Phi_R(t)$ se ajusta a un decaimiento combinado de exponencial estirada y potencial que se encuentra experimentalmente en numerosos sistemas

complejos, [56]. Relacionar los parámetros del ajuste de $\Phi_R(t)$, con los coeficientes de forma de la respuesta dieléctrica, m y n , y los parámetros dinámicos del sistema, es un problema complejo aún sin solución, [56].

Los exponentes γ y β obtenidos por ajuste, figura 7.23 a), b), toman valores en los intervalos $\gamma_{diel} = [0,95, 0,05]$, $\beta_{diel} = [0,81, 0,37]$ disminuyendo con el avance de la gelificación.

Sus valores y comportamiento durante la gelificación son de la misma magnitud que se observan experimentalmente en medidas ópticas del factor de estructura para diversos geles y gelatinas, $\gamma_{exp.}^{opt.} = [0,74, 0,03]$, [207], [189], y $\beta_{exp.}^{opt.} = [0,89, 0,03]$ [5], [140], [183], [137].

El tiempo característico τ_{KKW} , 7.23 c), diverge con el avance de la gelificación.

7.3.4. Supresión modo normal con la gelificación a temperaturas bajas.

Según Moreno et al., [153], la presencia de un modo normal dieléctrico requiere de una independencia relativa entre las moléculas del sistema. Para ello, han estudiado el modo normal y el modo- α de una disolución de copolímeros tri-bloque que vitrifica al bajar la temperatura, observando que:

- $\Delta\epsilon$ permanece constante a temperaturas altas por encima de la vitrificación pero después decae,
- los modos normal y α se van aproximando, sus tiempos de relajación se acercan mucho,
- los tiempos de ambos modos siguen una ley VFT,
- y eventualmente la presencia de zonas cristalinas en el vidrio pueden suprimir el modo normal.

La transición sol-gel que hemos modelado en el presente trabajo, presenta también restricción dinámica ya que las cadenas pierden su independencia al conectarse de manera física. Por ello los datos numéricos de la respuesta dieléctrica analizados en las secciones anteriores, presentan las mismas pautas de supresión del modo normal que las referidas por Moreno et al., [153]:

- los tiempos de relajación durante la transición sol-gel crecen al bajar la temperatura, llegando a diverger para los casos de gelificación más fuertes ($R = 20$),
- el tiempo de relajación de la transición sigue una ley VFT,
- en la transición sol-gel $\epsilon'(\omega \ll \omega_c)$ decrece a bajas frecuencias y el pico de pérdidas va disminuyendo en amplitud.

En la figura 7.24 se observa el diagrama complejo de una disolución asociativa para dos temperaturas, en la fase sol $\epsilon/kT = 0,09$ y en la fase gel, $\epsilon/kT = 0,25$. En la fase sol, las cadenas están disueltas y la respuesta dieléctrica presenta la forma usual de un líquido de Debye. A medida que avanza la gelificación, la

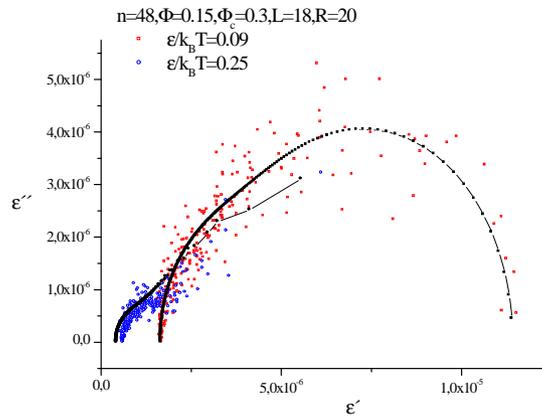


Figura 7.24: Reducción de amplitud del modo normal dieléctrico durante la gelificación.

agregación de las cadenas produce una distorsión cada vez mayor de la respuesta hasta que ya en la fase gel, la reducción de la amplitud del modo normal y el aumento de los tiempos de relajación conducen a la eventual supresión del modo.

En conclusión, el modo normal del líquido polimérico sufre con la gelificación una distorsión importante debido al incremento paulatino de puntos de interacción, que depende fuertemente de las condiciones del gel y produce dos efectos esenciales :

- cambio del tipo de respuesta, que se observa en la representación compleja, el líquido sigue un semicírculo de Debye mientras que el gel apenas puede cerrar la curva.
- decremento de la intensidad del modo normal, que eventualmente conlleva la supresión total del modo normal.

Capítulo 8

Conclusiones.

Con el algoritmo desarrollado en el presente trabajo, hemos obtenido una red con segmentos internodales flexibles, polidispersos; nodos móviles que permiten un mayor grado de relajación configuracional de la red (frente a otros modelos de gel más estáticos); el enlace reversible de los nodos permite observar ciclos de histéresis térmica que dependen de los parámetros de la simulación; la red tiene una topología compleja e irregular, que mimetizan los rasgos esenciales de la red de gelatina.

Hemos estudiado la dinámica de formación de la red desde la fase sol, pasando por etapas intermedias de crecimiento de número y tamaño de agregados, pasando por el umbral de la gelificación, donde aparece la macromolecula del gel, hasta llegar a la fase de maduración topológica de la red (saturación del número de nodos formados, etc.). De cada una de estas fases, las propiedades físicas calculadas se han comparado con los resultados experimentales, teóricos y numéricos que se encuentran en la literatura científica sobre la gelificación de la gelatina. En conclusión:

1. La variación de las dimensiones de las cadenas en disolución, depende fuertemente de la calidad del disolvente para disoluciones diluidas, reflejando la transición de ovillo expandido a colapsado que se observa en los sistemas reales, mientras que en las disoluciones asociativas, solo se observa esta transición para los geles más reversibles, que se comportan de manera más similar a un líquido, mientras que para los casos más irreversibles, el tamaño de la cadena permanece inalterada con la gelificación. Los exponentes de escala calculados para los geles menos reversibles, se mantienen próximos al valor del ovillo extendido.
2. El número de nodos (triples hélices) formados en cada temperatura, aumentan con el avance de la gelificación siguiendo una ley de crecimiento exponencial usual en procesos de crecimiento, ley de Gompertz.

3. Diferentes valores de la reversibilidad de los nodos y la cantidad de eslabones asociativos por cadena reproducen el comportamiento de diferentes tipos de gelatina.
4. El módulo de elasticidad obtenido a partir del número de segmentos internodales, escala con el punto de gel de manera diferente a lo que predicen las teorías al uso, aunque muestra una tendencia a aproximarse los valores del modelo de percolación para las condiciones de gelificación fuerte.
5. El grado nodal de la red y la distribución del grado nodal, indican que la red de gelatina presenta pautas propias de crecimiento y diferentes de las redes simplemente aleatorias o libres de escala. La entropía del grado nodal, indica la transición de un red heterogénea a otra que alcanza mayores cotas de homogeneidad al bajar la temperatura, dependiendo de los parámetros de la simulación.
6. El modelo de gel simulado presenta ciclos de histéresis térmica, que dependen de la reversibilidad de los nodos, cuanto más irreversible el enlace mayor grado de histerésis, relacionado a su vez con la madurez topológica de la red.
7. La longitud euclídea de los segmentos internodales, presentan una relación no-lineal con la temperatura, semejante a lo observado en medidas experimentales en gelatina, y que no corresponde a una contracción de la red, sino al avance de la madurez topológica de la misma.
8. La distribución de tamaños de los agregados reproduce el valor que predice la teoría de percolación independientemente del valor de los parámetros de simulación, mientras que la ley de escala de la masa del agregado medio depende del grado de reversibilidad de la red, tendiendo al valor del modelo de percolación para los geles más irreversibles.
9. En general, la gelificación para los sistemas simulados con condiciones de gelificación fuertes, $(R \uparrow, \phi \uparrow, \phi_c \uparrow)$ ocurre a temperaturas más altas que para los sistemas con condiciones más débiles. Además la transición sol-gel es muy abrupta para los primeros y muy suave para los últimos. Esto está en correspondencia con la gelificación química fuerte, $R \gg$, que ocurre a temperatura ambiente y de manera rápida, mientras que un gel reversible gelifica lentamente y a temperaturas bajas.
10. Sin cambiar el mecanismo de agregación, variando solamente la reversibilidad del sistema, R , hemos obtenido sistemas de estructura y dinámica diferentes. Además la concentración de nodos y la fracción de ocupación de polímero influyen en la dinámica y estructura final al igual que lo observado en resultados experimentales recopilados en la bibliografía que evidencian la dependencia de la gelificación con el índice de Bloom, la concentración, las temperaturas inicial y final del proceso de gelificación, la adición de enlazantes, etc.

11. Las propiedades estructurales y dinámicas analizadas, cambian al llegar a la temperatura de gelificación. La magnitud y forma del cambio depende de las condiciones de gelificación, cuanto más fuertes son más abrupto es el cambio y alcanza casi simultáneamente a todas las propiedades. Sin embargo para condiciones de gelificación más débiles las propiedades no cambian simultáneamente, hay un desfase entre el momento en que se alcanza el umbral de percolación y los efectos dinámicos.
12. El coeficiente de difusión traslacional calculado para el proceso de gelificación se comporta térmicamente siguiendo una ley V.F.T. como corresponde a un fluido complejo, y el valor obtenido del parámetro de fragilidad, indica que se trata de un líquido débil. Evaluado frente al contenido de eslabones no asociados durante el proceso de agregación, sigue una ley potencial positiva que depende del grado de reversibilidad del gel. La ley de escala temporal del desplazamiento cuadrático del c.d.m. de las cadenas indica que para temperaturas por encima de T_g la disolución sigue un régimen de difusión normal, pero se vuelve subdifusivo en cuanto se traspasa el umbral de gelificación, tanto más anómala cuanto más fuertes son las condiciones de gelificación, $(R \uparrow, \phi \uparrow, \phi_c \uparrow)$.
13. La difusión de homopolímeros no asociativos en el gel, para una fracción de ocupación total media, indica que se mantiene en régimen difusivo incluso una vez formada la red, lo que confirma los resultados para simulación de traslocación de homopolímeros en una red con interacción atractiva y observaciones experimentales que apoyan la explicación entálpica de lubensky frente a las consideraciones entrópicas de de Gennes.
14. El exceso de dispersión estática a bajo ángulo que obtenemos en la fase gel, observable experimentalmente también en gelatina, presenta un relación lineal con el contenido de nodos corroborando la hipótesis que atribuye el exceso de dispersión a las fluctuaciones de concentración quasi-estáticas, que produce la congelación de las heterogeneidades del sistema (nodos). Además el patrón de dispersión estático de los sistemas con condiciones de gelificación fuertes, cruza por encima del patrón de la disolución no asociativa equivalente y disoluciones asociativas con condiciones de gelificación débiles, reproduciendo el comportamiento experimental de disoluciones y geles.
15. El factor de estructura dinámico registra claramente el momento de la transición sol-gel cuando se calcula para el valor más bajo del vector de dispersión, asociado a la observación de eventos en la escala macroscópica. En este momento, el factor dinámico de estructura pasa de un decaimiento exponencial, típico de una disolución, a un decaimiento potencial, observado experimentalmente en muchos tipos de gel. El comportamiento del exponente del decaimiento potencial con el vector de dispersión concuerda con lo observado por Ren para una transición sol-gel de gelatina. Así mismo, el plateau no-ergódico del factor de estructura dinámico se ajusta al

comportamiento predicho por la teoría de Pussey que modela la repuesta del gel como un conjunto de partículas armónicas dispersoras embebidas en un medio poco dispersor.

16. El modo normal dieléctrico calculado a partir de la función de correlación del vector de extremos registra el momento de la transición sol-gel. La frecuencia máxima del pico de pérdidas, presenta una relación V.F.T. con la temperatura de acuerdo a lo que se espera de un sistema de polímeros lineales con acoplamiento intermolecular.
17. Observamos también una caída de la intensidad dieléctrica reducida a bajas frecuencias, que reproduce lo observado en datos bibliográficos de medidas experimentales de relajación dieléctrica en gelatina, y encontramos una relación lineal entre la magnitud del salto y el número de nodos formados, y una dependencia directa de la magnitud del salto con las condiciones de gelificación.
18. Eventualmente, para condiciones de gelificación fuertes observamos la supresión del modo normal dieléctrico como cabe esperar para un sistema donde las moléculas responsables de la relajación normal van perdiendo gradualmente la independencia.

8.1. Nuevas líneas de trabajo.

1. Ampliar la pauta generatriz de nodos para que en el algoritmo se acepte la formación de dobles hélices lo que permitiría verificar la contribución de las dobles hélices en las propiedades del sistema y comparar los resultados con el modelo de Tanaka segregación y agregación múltiple de hélices o formación de multihélices con aproximación de campo medio.
2. Sistematizar el estudio de la influencia de la traslocación de polímeros en el gel barriendo diferentes densidades y tamaños de cadenas libres y de gel, con interacción atractiva, neutra y repulsiva, y evaluar en que rangos se observa difusión normal o anómala. Este conocimiento básico es de interés en el estudio de los procesos biológicos de traslocación de macromoléculas dentro del citoplasma de la célula.
3. Rediseñar el algoritmo para extraer más informaciones estadísticas: distribución de tamaños de los segmentos internodales para diferentes parámetros de simulación y su relación con la magnitud del módulo elástico de equilibrio; tiempo de vida medio de los agregados reversibles en función del tamaño y su coeficiente de autodifusión para evaluar leyes de escala para la viscosidad dinámica.
4. Barrer sistemáticamente todos los parámetros de simulación en ciclos de enfriamiento y calentamiento para estudiar las correlaciones entre la

histéresis térmica del sistema y la información estructural relevante para los modelos de histéresis en uso.

5. Introducir un módulo en el algoritmo que produzca una elongación isótropa y unidireccional, en la red que permita hacer estudios de elasticidad dinámica.

Apéndice A

Anexo I. Parámetros simulación y resultados.

A.1. Influencia de τ_{MC} y L en la generación de nodos.

Un simple cambio en el tamaño de la caja de simulación de $\Delta L = 7$ unidades de red puede triplicar el volumen y la masa del sistema, como se observa en los datos para una simulación con cadenas de $neslab = 36$ eslabones y fracción de ocupación $\phi = 0,15$, que se presentan en la tabla siguiente, lo que además aumenta enormemente el tiempo computacional:

$L = 17$	$L = 20$	$L = 24$
$V = 4914$	$V = 8000$	$V = 13824$
$n_{total} = 1471$	$n_{total} = 2412$	$n_{total} = 4140$

Este cambio en las dimensiones del sistema puede llevar asociados cambios en las magnitudes físicas del sistema. En concreto las más afectadas serían las magnitudes estructurales extensivas, vector de extremos, contenido en hélices, segmentos efectivos, etc, que dependen de manera más directa de la geometría del sistema.

Por ello es necesario efectuar un análisis de las propiedades estructurales del sistema para poder extender los resultados para un tamaño de caja a otras más grandes sin cometer demasiado error.

Se han realizado simulaciones con distintos tamaños de caja entre $L = [17, 24]$ para algunas de los tamaños de cadenas simulados, $neslab = [36, 80]$ y con diferentes tiempos de simulación, entre $\tau_{MC} = [5 \cdot 10^4, 10^6]$. En la figura A.1 se muestra el contenido de hélices χ obtenidos para cadenas de $neslab = 48$ eslabones, $\phi = 0,15$ y $\phi_c = 0,3$ con las condiciones de tiempo de simulación y tamaños de cajas indicadas en la figura. Es evidente que el tiempo de simulación

más corto, $\tau_{MC} = 5 \cdot 10^4$ es insuficiente para alcanzar el valor de equilibrio de χ de los ciclos más largos.

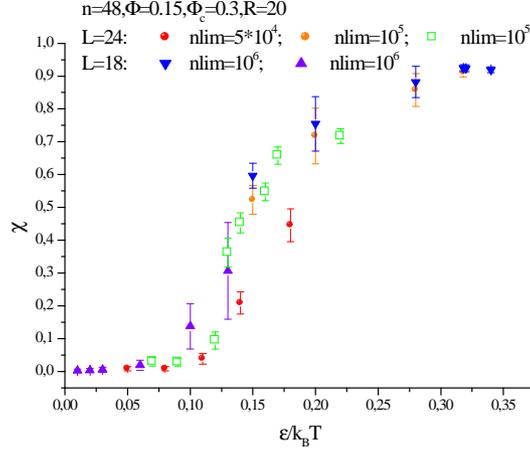


Figura A.1: Influencia de diferentes tiempos de simulación y tamaños de caja, en el número de hélices generadas.

Hemos tomados valores de $\tau_{MC} > 10^5$ en todos los ciclos de simulación ejecutados para asegurar que el sistema pueda alcanzar valores lo más cercanos posible al equilibrio estructural en cada temperatura simulada.

A.2. Vector de extremos y L .

Hemos verificado que el tamaño de caja mínimo establecido por el criterio establecido por Kremer, [111], es suficiente para obtener resultados semejantes a cajas de simulación mayores.

En la figura A.2 se presenta el comportamiento del vector de extremos para un sistema con $R = 10$ y diferentes tamaños de caja. El tamaño de la caja no influye en los resultados numéricos.

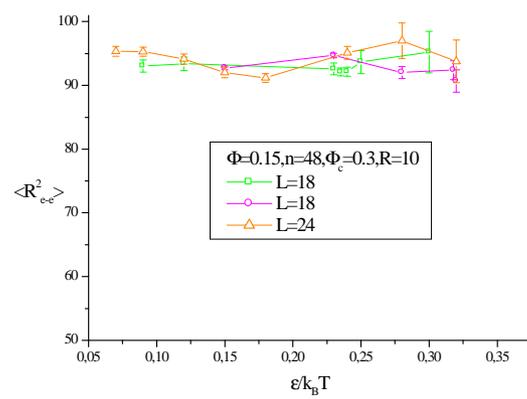


Figura A.2: Influencia del tamaño de caja L en el vector de extremos.

Apéndice B

Anexo II. Equipos utilizados.

Los equipos utilizados para el cálculo de los datos numéricos en el presente trabajo, han sido los siguientes:

- **ALFA STATION**, perteneciente al Departamento de Química-Física de la U.C.M.,
- **SILICON GRAPHICS**, perteneciente al Departamento de Química-Física de la U.S.C.,
- **VP2400**, servidor de cálculo vectorial (*CESGA*):
 - Fujitsu VP2400 arquitectura vectorial con un rendimiento pico de 2,5 GFLOPS y 15 GB de memoria.
- **HPC4500**, servidor de cálculo escalar (*CESGA*).
 - El servidor de cálculo escalar SMP (memoria compartida) SUN HPC4500 dispone de 12 procesadores UltraSPARC II a 400 MHz con 4 MB de cache por procesador y una memoria de 4 GB.
- **HPC320**, servidor de cálculo escalar (*CESGA*).
 - El sistema HPC320 está formado por 8 servidores ES45 que forman un total de 32 CPUS Alpha EV68 a 1GHz (rendimiento pico de 64 GFlops), con memoria total de 80 Gbytes y espacio en disco de 2 Terabytes.
- **SUPERDOME**, cluster (*CESGA*):

- El cluster Superdome está formado por dos servidores HP Integrity Superdome con 64 procesadores Itanium2 a 1.5 GHz e 6 Mbytes de cache integrados, con 384 Gbytes de memoria e 4,6 Terabytes para almacenamiento temporal y rendimiento pico de 768 Gflops.

Bibliografía

Bibliografía

- [1] K. Adachi, H. Hirano, J. J. Freire, “*Dielectric study of dynamics of sub-chains and distribution of mode relaxation times in dilute and semidilute solutions of miscible block copolymers*”, *Polymer*, v. 40, p. 2271, 1999.
- [2] K. Adachi, T. Kotaka, “*Influence of the Dielectric Normal Mode Process of cis-polysoprene*”, *Macromolecules*, v. 17, p. 120, 1984.
- [3] K. Adachi, T. Kotaka, “*Dielectric Normal Mode Relaxation*”, *Prog. Polym. Sci.*, v. 18, n. 13, p. 585-622, 1993.
- [4] K. Adachi, T. Kotaka, “*Dielectric Normal Mode Process in Semi-dilute and Concentrated Solutions of cis-polysoprene*”, *Macromolecules*, v. 21, p. 157, 1988.
- [5] M. Adam, M. Delsanti, J. P. Munch, D. Durand, “*Dynamical studies of polymeric cluster solutions obtained near the gelation threshold: glasslike behavior*”, *P.R. L.*, v. 61, p. 706, 1988.
- [6] R. Albert, A. L. Barabási, “*Statistical Mechanics of Complex Networks*”, *Rev. Mod. Physics*, v. 74, n.1, p. 47, 2002.
- [7] L. A. N. Amaral, A. Scala, M. Barthélémy, H. E. Stanley, “*Classes of small-world networks*”, *PNAS*, v. 97, n. 21, p. 11149, 2000.
- [8] L. Ambrosone, R. Angelico, A. Ceglie, U. Olsson, G. Palazzo, “*Molecular diffusion in a living network*”, *Langmuir*, v. 17, p. 6822, 2001.
- [9] C. A. Angell, K. J. Rao, “*Configurational excitations in condensed matter, and the “bond lattice” model for the liquid-glass transition*” *J. Chem. Phys.*, v.57, p. 470, 1972.
- [10] P.J. Atkinson, B. H. Robinon, A. M. Howe, R. K. Heenan, “*Structure and stability of microemulsion based organo-gels*”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 87, p. 3389, 1991.
- [11] M. Baiesi, E. Carlon, E. Orlandini, A. Stella, “*Zippering and collapse of diblock copolymers*”, *P. R. E*, v.63, 041801, 2001.
- [12] Y. Ban-Yam, “*Dynamics of complex systems*”, 1997, Addison Wesley, ISBN 0-201-55748-7, 0, Editor: R.L. Devaney.

- [13] A. L. Barabási, “*Linked: the new science of networks*”, Cambridge, MA: Perseus Publishing, 2002.
- [14] A. Baumgärtner, K. Binder, “ *Dynamics of entangled polymer melts: A computer simulation*”, J. Chem. Phys., 75, 2994, 1981.
- [15] J. Baschnagel, J.P. Witmer, H. Meyer, “*Monte Carlo Simulation of Polymers: Coarse Grained Models*” NIC Series 2004.
- [16] G. Bertotti, “ *Hysteresis in Magnetism for Physicists, Materials Scientists, and Engineers*”, Academia Press, Torino, May 1998.
- [17] K. Binder, D. W. Heermann, “*Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, An Introduction*”, 3^a ed., Springer, Heidelberg, 1988.
- [18] K. Binder, “*Applications of Monte Carlo methods to statistical physics*”, Rep. Prog. Phys., v. 60, p. 487, 1997.
- [19] K. Binder, W. Paul, “ *Monte Carlo Simulations of Polymer Dynamics: Recent Advances*”, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., v.35,p.1, 1997.
- [20] M. Bishop, S. Frinks, “*Error analysis in computer simulations*”, J. Chem. Phys., v.87, p. 3675, 1987.
- [21] M. C. Blanco, D. Leisner, C. Vazquez, and A. López-Quintela, " *Dynamic light scattering in transient reversible gels*", Langmuir, 16, 8585 (2000).
- [22] G. W. Bohannan, “*Interpretation of complex permittivity in pure and mixed crystals*”, AIP Conf. Proc. 535, Fundamental Physics of Ferroelectrics, Aspen Workshop, 250, 2000.
- [23] H. B. Bohidar, S. S. Jena, S. Maity, and A. Saxena, “ *Dielectric behaviour of Gelatin solutions and Gels*”, Colloid Polym. Sci., v. 276, pag. 81-86, 1998.
- [24] F. Bordi, C. Cametti, R. H. Colby, “*Dielectric spectroscopy and conductivity of polyelectrolyte solutions*”, J. Phys. Condens. Matter, v.16, R1423-R1463, 2004.
- [25] F. Bordi, G. Paradossi, C. Rinaldi, B. Ruzika, “*Chemical and Physical hydrogels: two casesystems studied by quasi elastic light scattering*”, Physica A, v. 304, p. 119, 2002.
- [26] S. H. Botros, M. A. M. Eid and Z. A. Nageeb, “*Termal Stability and Dielectric Relaxation of NR/Soda Lignin and NR/Thiolignin Composites*”, Egypt. J. Solids, v. 28, n. 1, p. 67, 2005.
- [27] M. Brokate, J. Sprekels, " *Hysteresis and phase transitions*", Applied Mathematical Sciences 121, ed. Springer, ISBN 0387947639, 1996.
- [28] W. Brown, “*Slow mode diffusion in semidilute solutions examined by dynamic light scattering*”, Macromolecules, v. 17, p. 66, 1984.
- [29] S. Brown, G. Szamel, “ *Structure and dynamics of ring polymers*”, J. Chem. Phys., v. 108, n. 12, p. 4705, 1998.

- [30] A. Cacciuto, E. Luijten, “ *Confinement-driven translocation of a flexible polymer* “, P.R.L., v. 96, p. 238104-1, 2006.
- [31] P. Calvert, “*Electroactive polymer gels*”, en Y. Bar_cohen, ed. ”Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles_reality, potential and challenges”, SPIE Press, v. PM98, p. 123, 2001.
- [32] R. Casalini, S. Corezzi, D. Fioretto, A. Livi, P.A. Rolla, “*Unified dielectric description of the dynamics of polymeric systems undergoing wither thermal or chemical vitrification*”, Chem. Phys. Lett., v. 258, p. 470, 1996.
- [33] L. C. Case, " *Branching in polymers 1. Network defects*", J. Polym. Sci., v. 45, p.397, 1960.
- [34] M.E. Cates,” *Reptation of Living Polymers: Dynamics of Entangled Polymers in the Presence of Reversible Chains-Scissions Reactions*”, Macromolecules, v. 20, p. 2289,1987.
- [35] L. Cipelletti, L. Ramos, “ *Slow dynamics in glassy soft matter*”, J. Phys. Condens. Matter, v. 17, p. R253, 2005.
- [36] J. Colmenero, A. Arbe, A. Alegria, M. Monkenbusch, D. Richter, “*On the origin of the non-exponential behaviour of the -relaxation in glass-forming polymers: incoherent neutron scattering and dielectric relaxation results*” J. Phys. Condens. Matter, v. 11, p. A363, 1999.
- [37] B.S. Chiou,S. R. Raghavan, S. A. Khan, “*Effect of Colloidal Fillers on the Cross-Linking of a UV-Curable Polymer: Gel Point Rheology and the Winter-Chambon Criterion*”, Macromolecules, v. 34, p. 4526, 2001.
- [38] L. DallÁsta, I. Alvarez-Hamelin, A. Vazquez, A. Vespignani, “*Statistical theory of internet exploration*”, P. R. E., v. 71, p. 036135, 2005.
- [39] L. Demetrius, T. Manke, “*Robustness and network evolution- an entropic principle*”, Physica A, v. 346, p. 682, 2005.
- [40] Z. Dendzig, M. Paluch, Z. Gburski, J. Ziolo, “*On the universal scaling of the dielectric relaxation in dense media*”, J. Phys.: Condens. Matter, v. 9, p. L339-L346, 1997.
- [41] M. Djabourov, J. Leblond, P. Papon,” *Gelation of aqueous gelatin solutions. I. Structural investigation*” J. Phys. (Paris), v. 49, p.319, 1988.
- [42] M. Djabourov, J. Leblond, P. Papon,” *Gelation of aqueous gelatin solutions. II. Rheology of the sol-gel transition*” J. Phys. (Paris), v. 49, p. 333, 1988.
- [43] M. Djabourov, " *Chemically and physically crosslinked gelatin gels*", Langmuir, v. 241, p. 23, 2006.
- [44] M. Doi, “*Introduction to Polymer Physics*”, Oxford Science Publications, 1995.
- [45] M. Doi, S. F. Edwards, “*The Theory of Polymer Dynamics*”, Clarendon Press, Oxford, 1986.

- [46] N. V. Dokholyan, E. Pitard, S. V. Bulderyev, H. E. Stanley, “*Glassy behaviour of a homopolymer from molecular dynamics simulations*”, P.R. E, v. 65, p. 030801 (R), 2002.
- [47] S. N. Dororgovtsev, J. F.F. Mendes, " *Evolution of networks: form biological nets to internet and WWW*", Oxford University Press, Oxford, ISBN:0918515901, 2003.
- [48] M. Doxastakis, D. N. Theodoru, G. Fytas, F. Kremer, R. Faller, F. Müller-Plathe, N. Hadjichristidis, “*Chain and local dynamics of polyisoprene as probed by experiments and computer simulations*”, J. Chem. Phys., v. 119, n. 13, p. 6883, 2003.
- [49] J. C. Dyre, “*Violations of conservation laws in viscous liquid dynamics*”, cond-mat/0603023 v2, 1-3-2006.
- [50] S.F. Edwards, T.A. Vilgis, “ *The tube model theory of rubber elasticity*”, Rep. Prog. Phys., v. 51, p. 243, 1988.
- [51] V. M.Eguíluz, and M. G: Zimmermann, P.R. L.,” *Transmission of information and herd behaviour: an application to financial markets*”, v. 85, n. 26, p. 5659, 2000.
- [52] J. A. Ewing, “*Experimental research in magnetism*”, Philosophical transactions of the Royal Society of London, v. 176, II, 1895.
- [53] G. C. Fadda, D. Lairez, B. Arrio, J.P. Carton, V. Larreta-Garde, “*Enzyme-catalyzed gel proteolysis: an anomalous diffusion-controlled mechanism*”, Biophysical J. , v. 85, p. 2808, 2003.
- [54] F. Family, T. Viseck, “*Dynamics of fractal surfaces*”, Syngapore: World Scientific, 1991.
- [55] L. Fang, W. Brown, C. Konak, “*Dynamic light scattering study of the sol-gel transition* ”, Macromolecules, v. 24, p. 6839, 1991.
- [56] Y. Feldman, A. Puzenko, Y. Ryabov, “*Non-Debye dielectric relaxation in complex materials*”, Chem. Phys., v. 284, p. 139, 2002.
- [57] A. Fick, ” *Über diffusion*”, Poggendorff’s Annalen der Physik und Chemie, v. 94, p. 59, 1855.
- [58] E. G. Finer, F. Franks, M. C. Phillips, A. Suggett, “*Gel formation from solutions of single-chain gelatin*”, Biopolymers, v. 14, n. 10, p. 1995, 2005.
- [59] P.J. Flory, “*Principles of Polymer Chemistry*”, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
- [60] P. J. Flory, E. S. Weaver, “*Helix-coil transitions in dilute aqueous collagen solutions*”, J. Amer. Chem. Soc., v. 82, p. 4518, 1960.
- [61] P.J. Flory, “*Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation*” J. Am. Chem. Society, v. 63, p. 3038, 1941.
- [62] L. Fontoura, L. Diambra, “*A complex network approach to topographical connections*”, Phys. Rev. E, v. 70, p. 056106, 2004.

- [63] L. Fontoura, F. A. Rodrigues, G. Travieso, P.R. Villas Boas, “*Characterization of complex networks: a survey of measurements*”, cond-mat/0505185 v5, 16-8-2006.
- [64] G. M. Foo, R. B. Pandey, “*Discrete-to-continuum simulation approach to polymer chain systems: subdiffusion, segregation and chain folding*”, P. R. E, v. 57, p. 5802, 1998.
- [65] G. Forgacs, S. A. Newman, B. Hinner, C. W. Maier, E. Sackmann, “*Assembly of Collagen Matrices as a Phase Transition Revealed by Structural and Rheologic Studies*”, Biophysical Journal, v. 84, p. 1272, 2003.
- [66] A. Franchois, Y. Piñeiro, R. H. Lang, “*Microwave permittivity measurements of two conifers*”, v. 36, n. 5, p. 1384, IEEE Transactions On Geoscience and Remote Sensing, 1998.
- [67] A. Franchois, R. Lang, D. Leva, Y. Piñeiro, G. Nesti, A. Siebert, “*Ground truth complex permittivity measurements of trees*”, Proc. Of the 2^o Inter. Workshop on Retrieval of Bio- and Geophysical Parameters from SAR Data for Land Applications, 21-23 Oct., 1998.
- [68] J. J. Freire and K. Adachi, “*End-to-end vector correlation function in many chain systems*”, Macromolecules, v. 28, p. 4747, 1995.
- [69] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, “*The “New” Science of “Complex Fluids”*”, J. Phys. Chem., v. 100, p. 13169, 1996.
- [70] P. G. de Gennes, “*Scaling Concepts in Polymer Physics*”, Cornell University Press, London, 1979, 5^a impresión, 1996.
- [71] P. G. de Gennes, “*Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles*”, J. Chem. Phys., v. 55, p. 572, 1971.
- [72] E. Geissler, “*Cap. :Dynamic light scattering from polymer gels*”, en “*Dynamic light scattering. The method and some applications*”, W. Brown, Ed. Clarendon Press, Oxford, p. 471, 1993.
- [73] E. Geissler, F. Horkay, A.M. Hecht, “*Osmotic and scattering properties of chemically cross-linked poly(vinyl alcohol) hydrogels*”, Macrom., v. 24, p. 6006, 1991.
- [74] J. R. Gillmor, R. W. Connelly, R. H. Colby, J. S. Tan, “*Effect of Sodium Poly(styrene sulfonate) on Thermoreversible Gelation of Gelatin*”, J. Pol. Scien, Part B: Pol. Phys., v. 37, p. 2287, 1999.
- [75] J. C. Gimel, D. Durand, T. Nicolai, “*Transition between flocculation and percolation of a diffusion-limited cluster-cluster aggregation process using three-dimensional MonteCarlo simulation*”, P.R.B. ,v. 51, p. 11348, 2005.
- [76] J. G. Gimel, T. Nicolai, D. Durand, J. M. Teuler, “*Structure and size distribution of percolating clusters. Comparison with gelling systems*”, Eur. Phys. J. B, v. 12, p. 91, 1999.
- [77] S. C. Glotzer, M. F. Gyure, F. Sciortino, A. Coniglio, H. E. Stanley, “*Pinning in phase-separating systems*”, P.R.E., v. 49, n. 1, p. 247, 1994.

- [78] S. C. Glotzer, D. Stauffer, N. Jan, “ *Monte Carlo Simulations of Phase Separation in Chemically Reactive Binary Mixtures*”, P.R.L., v. 72, n. 26, p. 4109, 1994.
- [79] N. Goldenfeld, P. Goldbart, “ *Dynamic scaling and spontaneous symmetry breaking at the gel point*”, P.R.A, v. 45, p. 5343, 1992.
- [80] R. D. Groot, W. G. Agerof, “ *Monte Carlo study of associative polymer networks. I. Equation of state* ”, J. Chem Phys., v. 100, p. 1649, 1994.
- [81] P D. Gujrati, D. Bowman, " *Interplay between gelation and phase separation in tree polymers and the calculation of macroscopic loop density in the postgel regime*", J. Chem. Phys., v. 111, p. 8151, 1999.
- [82] L. Guo and E. Luijten, ” *Reversible gel formation of triblock copolymers studied by molecular dynamics simulation*”, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., v. 43, 2005.
- [83] L. Guo, R. H. Colby, C. P. Lusignan and A. M. Howe, ” *Physical Gelation of Gelatin Studied with Rheo-Optics* ”, Macromolecules, v. 36, p. 10009, 2003.
- [84] L. Guo, PhD Thesis, " *Gelation and micelle structure changes of aqueous polymer solutions*", Pennsylvania State University, 2003.
- [85] M. T. Gurler, C. Crabb, D. M. Dahlin, J. Kovac, “ *Effect of Bead Movement Rules on the Relaxation of Cubic Lattice Models of Polymer Chains*”, Macromolecules, v. 16, p. 398, 1983.
- [86] W. F. Harrington, N. V. Rao, “ *Collagen structure in solution. I. Kinetics of helix regeneration in single-chain gelatins*”, Biochemistry, v. 9, p. 3714, 1970.
- [87] W. F. Harrington, N. V. Rao, “ *Collagen structure in solution. IV. Conformational properties of refolded cross-linked chains*”, Biochemistry, v. 9, p. 3745, 1970.
- [88] S. Havlin, D. Ben-Avraham, ” *Diffusion in disordered media*”, Adv. in Phys., v.51, n.1, p. 187, 2002.
- [89] A.M. Hecht, E. Geissler, and F. Horkay, “ *Structure of silica-filled poly(dimethyl siloxane) gels and solutions*”, P.R.E, v. 59, p. 1976, 1999.
- [90] H. J. Herrmann, “ *Geometrical cluster growth models and kinetic gelation* ”, Phys. Rep, v. 136, p. 153, 1986.
- [91] H. J. Herrmann, D. P. Landau and D. Stauffer, “ *New Universality Class for Kinetic Gelation*”, P.R.L., v. 49, n. 6, 1982.
- [92] H. J. Hilhorst, J. M. Deutch, “ *Analysis of Monte Carlo results on the kinetics of lattice polymer chains with excluded volume* ”, J. Chem. Phys., v. 63, p. 5153, 1975.
- [93] A. von Hippel, “ *The Dielectric Relaxation Spectra of Water, Ice, and Aqueous Solutions, and their Interpretation*”, IEEE Trans. on Elec. Ins., v. 23, n. 5, p. 801, 1988

- [94] P.H. von Hippel, "Treatise on collagen", ed. Ramachandran, G. N. (Ac. London),v.1, p. 253,1967.
- [95] A. Imhof, J.K.G. Dhont, " Long time self-diffusion in binary colloidal hard-sphere dispersions", P.R.E, v.52, n.6, p. 6344, 1995.
- [96] S. Iwamoto, H. Kumagai, "Analysis of the Dielectric Relaxation of a Gelatin Solution", Biosc. Biotechnol. Biochem., v.62, n.7, p. 1381, 1998.
- [97] P. Janik, M. Paluch, J. Ziolo, W. Sulkoowski, L. Nikiel, "Low-frequency dielectric relaxation in rubber", P.R.E, v. 64, p. 042502, 2001.
- [98] C. Joly-Duhamel, D. Hellio, M. Djabourov, " All gelatin networks: 1. Biodiversity and Physical Chemistry", Langmuir, v. 18, p. 7208, 2002.
- [99] A. K. Jonscher, "Dielectric Relaxations in solids", Chelsea Dielectrics Press Ltd., London,1983.
- [100] J. G. H. Joosten, E. T. F. Geladé, P. N. Pussey, "Dynamic light scattering by non-ergodic media: Brownian particles trapped in polyacrylamide gels", P.R.A., v. 42, n. 4, p. 2161, 1990.
- [101] M Kaiser, C. C. Hilgetag, " Spatial growth of real networks", P.R.E., v. 69, p. 036103, 2004.
- [102] Y. N. Kaznessis, D. A. Hill, E. J. Maginn, "Molecular dynamics simulations of dielectric relaxation of concentrated polymer solutions", J. Chem. Phys., v. 111, p. 1325, 1999.
- [103] H. Kim, K. Char, "Dielectric changes during the curing of epoxy resin based on the diglycil ether of bisphenol A(DGEBA) with diamine", Bull. Kor. Chem. Soc., v. 20, p. 1329, 1999.
- [104] A. Kolinski, J. Skolnick, R. Yaris, "On the short time dynamics of dense polymeric systems and the origin of the glass transition: a model system", J. Chem. Phys., v. 84, p. 1922, 1986.
- [105] A. F. Kostko, T. Chen, G. F. Payne, M.A. Anisimov, "Dynamic light-scattering monitoring of a transient biopolymer gel", Physica A, v. 323, p. 124, 2005.
- [106] F. T Krall, F. Madell, "Macromolecular dimensions obtained by an efficient Monte Carlo method without sample attrition", J. Chem. Phys., v. 63, p. 4592, 1975.
- [107] A. H. Krall, D. A.Weitz, "Internal Dynamics and Elasticity of Fractal Colloidal Gels", P.R.L., v. 80, n.4, p.778, 1998.
- [108] V. Y. Kramarenko, T. A. Ezquerra, I. Sics, F. J: Baltá-Calleja, V. P. Privalko, "Influence of cross-linking on the segmetnal dynamics in model polymer networks", J. Chem. Phys., v. 113, p. 447, 2000.
- [109] D. Kranbuehl, P. H. Verdier, "Monte Carlo Studies of the Relaxation of Vector End-to-End Length in Random-Coil Polymer Chains", J. Chem. Physics, v. 43, p. 3145, 1972.

- [110] M. Krasnoleski, A. Pokrovski, “*Systems with hysteresis*”, Springer-Verlag, New York, 1989.
- [111] K. Kremer,” *Statics and Dynamics of Polymeric Melts: A numerical Analysis*”, *Macromolecules*,v .16, p. 1632, 1983.
- [112] K. Kremer,” *Computer simulation methods for polymer physics*”, v.49, Conference Proceedings “Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Physics”, SIF, Bologna, 1996.
- [113] K. Kremer, K: Binder, “ *Monte Carlo simulation of lattice models for macromolecules*”, *Computer Phys. Rep.*, v. 7, p. 259, 1988.
- [114] A. K. Kron, O. B. Ptitsyn, A. M. Skvortov, and A. K. Fedorov, *Molec. Biol.*, v. 1, p. 487, 1967.
- [115] R. Kubo,” *The fluctuation-dissipation theorem*”, *Report Prog. Phys.*, v. 29, p. 255, 1966.
- [116] H. Kumagai, T. Sugiyama, S. Iwamoto, “*Effect of Water Content on Dielectric Relaxation of Gelatin in a Glassy State*”, *J. Agric. Food Chem.*, v. 48, p. 2260, 2000.
- [117] S. K. Kumar, and J. F. Douglas, “*Gelation in physically associating polymer solutions*”, *P.R.L.*, v. 87, p. 188301, 2001.
- [118] S. K. Kumar, and A. Z. Panagiotopoulos, “*Thermodynamics of reversible Associating Polymer solutions*”, *P.R.L.*, v. 82, n.25, p. 5060, 1999.
- [119] M: Kunitz, “*Syneresis and Swelling of Gelatin*”, *The Journal of General Physiology*, v. 12, n.2, p. 289, 1928.
- [120] M Küntzel, H. Löwe, P. Müller, Zippelius, “*Diffusion of gelation clusters in the Zimm model*”, *Eur. Phys. J.*, v. 12, p. 325, 2003.
- [121] A. Kyritsis, P. Pissis, S-M Mai, C. Booth, “*Comparative dielectric studies of segmental and normal mode Dynamics of Poly(oxybutylene) and Poly(oxyethylene)-Poly(oxybutylene) diblock copolymers*”, *Macromolecules*, v. 33, p. 4581, 2000.
- [122] B. Lapeyre, E. Pardoux, R. Sentis, " *Introduction to Monte-Carlo methods for transport and diffusion equations*", Oxford University Press, ISBN 0198525931, 2003.
- [123] H. J. Larson, “*Introduction to Probability theory and Statistical Inference*”, Wiley, N. Y., 1982.
- [124] R. G. Larson, “*The Structure and Rheology of Complex Fluids*”, Oxford University Press, New York, 1999.
- [125] S-J E. Lee, A. K. Chakraborty, ” *Sequence dependence of polymer dynamics in quenched disordered media: weak attraction facilitates transport*”, *J. Chem. Phys.*, v. 117, p. 10869, 2002.
- [126] V. Lesturgeon,T. Nicolai, D. Durand, “*Dynamic and static light scattering study of the formation of cross-linked PMMA gels*”, *Eur. Phys. J. B*, v.9, p.71, 1999.

- [127] V. Lesturgeon, T. Nicolai, D. Durand, "Characterization of the structure and the size distribution of the branched polymers formed by copolymerization of MMA and EGDMA", *Eur. Phys. J. B*, v. 9, p. 83, 1999.
- [128] P. Licinio, A. V. Teixeira, "Anomalous diffusion of ideal polymer networks", *P. R. E*, v. 6, p. 631, 1997.
- [129] P. Licinio, A. V. Teixeira, "Dynamics of swollen fractal networks", *Europ. Lett.*, v. 45, p. 162, 1999.
- [130] W. Lin, Y. Zhou, Y. Zhao, Q. Zhu, C. Wu, " Cr_3^+/COO^- Complexation Induced Aggregation of Gelatin in Dilute Solution", *Macromolecules*, v. 35, p. 7407, 2002.
- [131] Y. Liu, R. B. Pandey, "Computer simulation studies of kinetic gelation", *P.R.B*, v. 55, n. 13, p. 8257, 1997.
- [132] A. López Rodríguez, "Simulación numérica de sistemas de polímeros en fase condensada", PhD Thesis, U.C.M., 1991.
- [133] A. López, J. J. Freire, "Monte Carlo Study of Polymer Chains in Dilute and Nondilute Solution with Varying Solvent Conditions", *Macromolecules*, v. 24, p. 3578, 1991.
- [134] A. López, A. Rey, J. J. Freire, "Monte Carlo simulation of the dynamics and quasielastic scattering in many-chain polymer systems", *Macromolecules*, v. 25, p. 3266, 1992.
- [135] D. K. Lubenski, D. R. Nelson, "Driven polymer translocation through a narrow pore", *Biophys. J.*, v. 77, p. 1824, 1999.
- [136] D. Madanwar, R. Dave, "Lipase mediated catalysis in water-restricted microenvironment under microemulsion based organogels", *Chimica Oggi*, v. 23, n. 5, p.16,
- [137] S: Maity, H. B. Bohidar, "Anomalous diffusion in gelatin-surfactant solutions and gels", *P.R.E.*, v. 58, p. 729, 1998.
- [138] J. E. Martin, and J. P. Wilcoxon, "Critical dynamics of the sol-gel transition", *P.R.L.*, v. 61, n. 3, p. 373, 1988.
- [139] J. E. Martin, and J. P. Wilcoxon, "Spatial correlations and growth in dilute gels", *P.R.A.*, v. 39, n. 1, p. 252, 1989.
- [140] J. E. Martin, J. Wilcoxon, J. Odinek, "Decay of density fluctuations in gels", *P.R.A.*, v. 43, p. 858, 1991.
- [141] L. Masaro, X.X: Zhu, "Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids", *Prog. Polym. Sci.*, v. 24, p. 731, 1999.
- [142] M. Matsuo, M. Kawase, Y. Sugiura, S. Takematsu, C. Hara, "Phase behaviour of poly(vinyl alcohol) solutions in relation to the drawability of films prepared from the solutions", *Macromolecules*, v. 23, p. 4461, 1993.
- [143] D. A. McQuarrie, "Statistical Mechanics", Harper and Row, New York, 1973.

- [144] P. Meakin, "Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation", P.R.L., v. 51, p. 1119, 1983.
- [145] E. Mendes, P. Lindner, M. Buzier, F. Boué, and J. Bastide, "Experimental evidence for inhomogeneous swelling and deformation statistical gels", P.R. L., v. 66, p. 1595, 1991.
- [146] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines", J. Chem. Phys., v. 21, p. 1087, 1953.
- [147] C. de Michele, S. Gabrielli, F. Sciortino, P. Tartaglia, "Dynamics in the presence of attractive patchy interactions", 2005,cond-matt/0510787.
- [148] J. Mijovic, J. W Sy, "Segmental and normal mode dynamics during network formation", J. of Non-Crys. Sol., v. 307-310, p. 679, 2002.
- [149] J. Mijovic, "Broadband dielectric spectroscopy", Springer, W. Luck, F. Kremer, A.Schonhals,16 dic 2002, ISBN: 3540434070.
- [150] L. A. Molina, J. J. Freire, "Monte Carlo Study of Symmetric Diblock Copolymers in Selective Solvents", Macromolecules, v. 28, p. 2705, 1995.
- [151] A. Montesi, M. Pasquali, F. MacKintosh, "Collapse of a semiflexible polymer in poor solvent", P.R.E, v. 69, p. 021916, 2004.
- [152] E. W. Montroll, , "Markov Chains and Excluded Volume Effect in Polymer Chains", J. Chem. Phys., v. 18, p. 734, 1950.
- [153] S. Moreno, R. G. Rubio, G. Luengo, F. Ortega, M. G. Prolongo, " Dielectric relaxation of poly(ethyleneglycol)-b-poly(propyleneglycol)-b-poly(ethyleneglycol) copolymers above the glass transition temperature", Eur. Phys. J. E, v. 4, p. 173, 2001.
- [154] G. P. Morris, "Statistical Mechanics of Non-equilibrium Liquids",1-8-1990, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, Academic Press. ISBN: 0122440900.
- [155] M. Muller, R. Stadler, F. Kremer, G. Williams, " On the Motional Coupling between Chain and Junction Dynamics in Thermoreversible Networks", Macromolecules, v. 28, p. 6942, 1995.
- [156] M. Nadi, C. Marchal, A. Rouane, A. Hedjiedj, D. Kourtiche, G. Prieur, " Effect of temperature variations on the dielectric properties of a radiofrequency gelatin water phantom", Engineering in Medicine and Biology Society, Proceedings of Annual International Conference of the IEEE, v. 14, 1992.
- [157] V. Narayanan, S. Kamitori, and K. Okuyam, "Structure analysis of a collagen-model peptide with a (Pro-Hyp-Gly) sequence repeat", J. biochem., v. 125, p. 310, 1999.
- [158] J. Narayanan, V. W. Deotare, R. Bandyopadhyay, A. K. Sood, "Gelation of aqueous pectin solutions: A dynamic light scattering study", J. Col. and Int. Sci., v. 245, p. 267, 2002.

- [159] T. Ngai, C. Wu, Y. Chen, “*Origins of the speckles and slow dynamics of polymer gels*”, J. Phys. Chem. B, v. 108, p. 5532, 2004.
- [160] M. E. J. Newman, ”*Power laws, Pareto distributions and Zipf’s law*”, cond-mat-0412004v3.
- [161] M. E. J. Newman, ”*The structure and function of complex networks*”, cond-mat-0303516v1.
- [162] V. Normand, A. Parker, “*Scaling in the Dynamics of Gelatin Gels*”, Proceedings of the 3rd International Symposium on Food Rheology & Structure, 2003, Editors: P. Fischer, I. Marti and E. Windhab. ISBN:3-905609-19-3.
- [163] V. Normand, S. Muller, J.C. Ravey, A. Parker, “ *Gelation kinetics of gelatin: a master curve and network modelling*”, Macromolecules, v. 33, p. 1063, 2000.
- [164] B. Nystrom, H. Walderhaug, F. K. Hansen, “*Dynamic light scattering and rheological studies of thermoreversible gelation of a poly(ethylene oxide)- poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous solution*”, Faraday Discuss., v. 101, p. 335-344, 1995.
- [165] D. Oakenfull, A. Scott, " *Gelatin gels in deuterium oxide* ", Food Hydrocoll. v. 17, p. 207, 2003.
- [166] M. I. Ojovan, W. E. Lee, “*Viscosity of network liquids with Doremus approach*”, J. App. Phys., v. 95, p. 3803, 2004.
- [167] N. B. Olsen, T. Christensen, J. C. Dyre, ” *Time-temperature superposition in viscous liquids* ” , P.R.L., v. 86, p. 1271, 2001.
- [168] W. Ostwald, " *Theoretical and applied colloid chemistry*", J. Wiley ed., New York, 1917.
- [169] Y. Osada, A. Khokhlov, " *Polymer gels and networks*", Marcel Dekker Inc., NY, 2002.
- [170] A. C. Pan, J. P. Garrahan, D. Chandler, “*Heterogeneity and growing length scales in the dynamics of kinetically constrained lattice gases in two dimensions*”, P.R.E, v. 72, p. 041106, 2005.
- [171] D. S. Pearson, W. Graessley, “*The structure of rubber networks with multifunctional junctions*”, Macromolecules, v. 11, p. 528, 1978.
- [172] A. V. Persikov, B. Brodsky, “ *Unstable molecules form stable tissues*”, PANS, v. 99, p. 1101, 2002.
- [173] Y. Piñeiro, A. López Quintela, J. Rivas, " *MC simulation of a physical gel*", Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects, v. 270, p. 205, 2005.
- [174] J. M. Polson, N. E. Moore, “ *Coil-globule transition of a polymer in solvent*”, J. Chem. Phys., v. 122, p. 024905, 2005.
- [175] P. N. Pussey, W. van Megen, “ *Dynamic light scattering by non-ergodic media*”, Physica A, v. 157, n. 2, p. 705, 1989.

- [176] P. N. Pussey, R. J. A. Tough, “*Dynamic light scattering. Chap.4 :Particle interactions*”, Ed. R. Pecora, Plenum Press, New York, ISBN_0-306-41790-1, 1985.
- [177] P. N. Pussey, R. J. A. Tough, “*Dynamic light scattering. Chap.9 :Light scattering form polymer gels* ”, Ed. R. Pecora, Plenum Press, New York, ISBN_0-306-41790-1, 1985.
- [178] V. Raicu, T. Sato, G. Raicu, “*Non-Debye dielectric relaxation in biological structures arises form their fractal nature*”, P.R.E. v. 64, p. 021916, 2001.
- [179] B. Ranjan Dasgupta, “*Microrheology and Dynamics Light Scattering Studies of Polymer Solutions*”, PhD Thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 2004.
- [180] S. Ravichandran, B. Bagchi, “*Orientalional relaxation in a random dipolar lattice: role of spatial density fluctuations in supercooled liquids*”, P.R.L., v. 76,p. 644, 1996.
- [181] M. D. Reboiras, “*Química*”, Thomson Editores Spain, Madrid, 2005, ISBN: 84-9732-347-5.
- [182] J. Ren, O. Urakawa, K. Adachi,” *Dielectric study on dynamics and conformation of poly(D,L-lactic acid) inndilute and semi-dilute solutions*”, Polymer, v. 44, p. 847, 2003.
- [183] S. Z. Ren and C. M. Sorensen,” *Relaxations in gels: Analogies to α and β relaxations in glasses*”, P.R.L., v. 70, n. 11, p. 1727,1993.
- [184] S. Z. Ren, W. F. Shi, W. B. Zhang, C. M. Sorensen, “*Anomalous diffusion in aqueous solutions of gelatin*”, P.R.A., v. 45, p. 2416, 1992.
- [185] L. E. Reichl, “*A Modern Course in Statistical Physics*”, Edward Arnold Publishers LTD, 1980.
- [186] Y. E. Riabov, G. Merom, Y. Feldman, “*The significance of Dielectric Spectroscopy in the Study of Transition Dynamics and Morphology of Trans-crystallinity in Polymeric Composites*”, J. of Thermoplastic Composite Materials, v. 17, n. 5, p. 463, 2004.
- [187] K. Ribbeck, D. Görlich, “*Kinetic analysis of translocation through nuclear pore complexes*”, EMBO J., v. 20, p. 1320, 2001.
- [188] D. Richter, L. Wilner, A. Zirkel, B. Farago, L.J. Fetters, J. S. Huang, “*Onset of topological constraints in polymer melts: a mode analysis by neutron spin echo spectroscopy*”, P.R.L., v. 71, p. 4158, 1993.
- [189] S. Richter, R. Matzker and K. Schröter, “*Gelation studies,4*”, Macrom. Rapid Comm., v. 26, p. 1626, 2005.
- [190] P. E. Rouse, “*A theory of the Linear Viscoelasticity Properties of dilute Solutions of Coiling Polymers*”, J. Chem. Phys., v. 21, p. 1272, 1953.
- [191] M. Rubinstein, A. V. Dobrynin, “*Associations leading to formation of reversible networks and gels*”, Current Opinion in Colloids and Interface Science, v. 4, p. 83, 1999.

- [192] P. S. Russo, “*Thermoreversible gels and related systems*”, ACS Symposium Series , 350, 1987.
- [193] A. Sadiq, B. Binder, “*Dynamics of the formation of two-dimensional ordered structures* ”, J. Stat. Phys., v. 35, p. 517, 1984.
- [194] F. Salehli, O. Kramer, H. Çatalgil-Giz, A. Giz, G. Yildiz, “*Dielectric spectroscopy study of EMA-EGDM cross-linking system at sol-gel transition*”, J. of Non-Crys. Sol., v. 305, p. 183, 2002.
- [195] A. Sariban, K. Binder, “*Phase separation in polymer mixtures in the presence of solvent*”, Macromolecules, v.21, p. 711, 1988
- [196] A. Sariban, K. Binder, “*Scattering from concentration fluctuations in polymer blends: a monte carlo investigation*”, Coll.& Pol. Sc., v. 267, p. 469, 1989.
- [197] J. P. Senthia, “*Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameter and Complexity*”, Oxford Master Series in Statistical Computational and Theoretical Physics, Clarendon Press, Oxford, 2006.
- [198] D. W. Schaefer, K. D. Keefer, “*Fractal Geometry of Silica Condensation Polymers*”, P.R.L., v. 53, n. 14, p. 1383, 1984.
- [199] D. W. Schaefer, C. C. Hahn, “*Dynamic light scattering. Chap.5 :Quasi-elastic light scattering form dilute and semidilute polymer solution*”, Ed. R. Pecora, Plenum Press, New York, ISBN_0-306-41790-1, 1985.
- [200] J. Scanlan, “*The effect of network flaws on the elastic properties of vulcanizates*”, J. Polym. Sci., v. 43, p. 501, 1960.
- [201] F. Scheffold, S. E. Skipetrov, S. Romer, P. Shurtenberger, “*Diffusing wave spectroscopy of nonergodic media*”, P.R.E., v. 63, p. 61404, 2001.
- [202] G.A. Schwartz, R. Bergman, J. Mattsson, J. Swenson, “*Dielectric relaxation studies of poly(propylene glycol) confined in vermiculite clay*”, Eur Phys J. E, v. 12, p. s01026, 2003.
- [203] F. Scortino, R. Bansil, E.H. Stanley, P. Alstrom, “*Interference of phase separation and gelation: A zeroth-order kinetic model*”, P.R.E. v. 47, p. 4615, 1993.
- [204] D. Sen, S. Mazumder, P. Sengupta, A. K. Ghosh, V. Ramachandhran, “*Small-Angle X-Ray Scattering Study of Porous Polysulfone and Poly(Vinyl Pyrrolidone)/Polysulfone Blend Membranes*”, J. Macromol. Sci.-Phys., B39(2), p. 235, 2000.
- [205] J. Sharma, H. B. Bohidar, “*Quasielastic light scattering study of chemically crosslinked solutions an gels*”, Coll. Pol. Sci., v. 278, p. 15, 2000.
- [206] M. Shibayama, “*Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels*”, Macrom. Chem. Phys, v. 199, p. 1, 1998.
- [207] M. Shibayama, “*Universality and specificity of polymer gels viewed by scattering methods*”, Bull. Chem. Soc. Jpn., v. 79, p. 1799, 2006.

- [208] J. Skolnick, R. Yaris, “*Damped orientational diffusion model of local main-chain motion. 1. General theory.*”, *Macromolecules*, v. 15, p. 1041, 1988.
- [209] A. L. M. Smits, M. Wübbenhorst, P. H. Kruiskamp, J. J. G. van Soest, J. F. G. Vliegthart, J. van Turnhout, “*Structure Evolution in Amylopectin/Ethylene Glycol Mixtures by H-bond Formation and Phase Separation Studied with Dielectric Relaxation Spectroscopy*”, *J. Chem. Phys. B*, v. 105, p. 5630, 2001.
- [210] S. N. Soffer, A. Vazquez, “*Network clustering coefficient without degree-correlation biases*”. *P.R.E.*, v. 71, p. 057101, 2005.
- [211] D. Sornette, “*Multiplicative processes and power laws*”, *P.R.E.*, v. 57, p. 4813, 1998.
- [212] P. Sotta, D. Long, “*The crossover from 2D to 3D percolation: Theory and numerical simulations*”, *Eur. Phys. J. E*, v. 11, p. 375, 2003.
- [213] H. E. Stanley, “*Scaling, universality and renormalization: Three pillars of modern critical phenomena*”, *Rev. Mod. Phys.*, v. 71, n. 2, p. S358, 1999.
- [214] H. E. Stanley, L. A. N. Amaral, P. Gopikrishnan, P. Ch. Ivanov, T. H. Keitt, V. Plerou, “*Scale invariance and universality: organizing principles in complex systems*”, *Physica A*, v. 281, p. 60, 2000.
- [215] F. W. Starr, F. Sciortino, “*Model for Assembly and Gelation of Four-Armed DNA Dendrimers*”, *cond-matt/0512260*, 2005.
- [216] D. Stauffer and A. Aharony, “*Introduction to Percolation Theory*”, Taylor and Francis, London, 1992.
- [217] D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam, “*Gelation and Critical Phenomena*”, *Adv. Pol. Scien.*, v. 44, p. 103, 1982.
- [218] W. H. Stockmayer, “*Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers*”, *J. Chem. Phys.*, v. 11, p. 45, 1943.
- [219] W. H. Stockmayer, M. E. Baur, “*Low-Frequency Electrical Response of Flexible Chain Molecules*”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, p. 3485, 1967.
- [220] W. H. Stockmayer, *Pure and applied Chem.*, v. 15, p. 539, 1967.
- [221] G. R. Strobl, “*The Physics of Polymers*”, 2^a ed., Springer N.Y. 1997.
- [222] S. H. Strogatz, “*Exploring complex networks*”, *Nature*, v. 410, p. 268, 2001.
- [223] S. K. Sukumar, G. Beaucage, J. E. Mark, B. Viers, “*Neutron scattering from equilibrium-swollen networks*”, *Eur. Phys. J. E*, v. 18, p. 29, 2005.
- [224] H. Tanaka, J. Meunier, D. Bonn, “*Nonergodic states of charged colloidal suspensions: repulsive and attractive glasses and gels*”, *P.R.E.*, v. 69, p. 031404, 2004.

- [225] F. Tanaka, S. F. Edwards, “ *Viscoelastic properties of physically cross-linked networks Part 3: time dependent phenomena*”, J. Non-Newtonian Fluid Mech., v. 43, p. 289, 1992.
- [226] F. Tanaka, “ *Thermoreversible gelation strongly coupled to polymer conformational transition*”, Macrom., v. 33, p. 4249, 2000.
- [227] T. Tanaka, G. Swislow, and I. Omine, “ *Phase separation and gelation in gelatin gels*”, P.R.L., v. 42, p. 1556, 1979.
- [228] T. Tanaka, “ *Dynamics of critical concentration fluctuations in gels*”, P.R.A., v. 17, n. 2, p. 763, 1978.
- [229] T. Tanaka, L. O. Hocker, G. B. Benedeck, “ *Spectrum of light scattered from a viscoelastic gel*”, J. Chem. Phys., v. 59, p. 5151, 1973.
- [230] F. Tanaka, “ *Thermoreversible gelation driven by coil-to-helix transition of polymers*”, Macrom., v. 36, p. 5392, 2003.
- [231] R. H. Tromp, A. R. Rennie, R. A. L. Jones, “ *Kinetics of Simultaneous Phase Separation and Gelation in Solutions of Dextran and Gelatin*”, Macromoleculares, v. 28, p. 4129, 1995.
- [232] V. I. Uricanu, M. H. G. Duits, R. M. F. Nelissen, M. L. Bennink, and J. Mellema, “ *Local Structure and elasticity of soft gelatin gels studied with atomic force microscopy*”, Langmuir, v. 19, p. 8182, 2003.
- [233] A. Vegiri, C.P. E. Varsami, “ *Clustering and percolation in lithium borate glasses*”, J. Chem. Phys., v. 120, n. 16, p. 7689, 2004.
- [234] K. Venkateshan and G. P. Johari, “ *Dielectric Polarization and the Stages of a Macromolecule’s Growth*”, J. Phys. Chem. B, v. 108, p. 15049, 2004.
- [235] P. H. Verdier, W. H. Stockmayer, “ *Monte Carlo calculations on the dynamics of polymers in dilute solution*”, J. Chem. Phys., 36, p. 227, 1962.
- [236] T. A. Waigh, “ *Microrheology of complex fluids*”, Rep. Progr. Phys., v. 68, p. 685, 2005.
- [237] D. J. Watts, S. H. Strogatz, “ *Collective dynamics of "small-world" networks*”, Nature, v. 393, p. 440, 1998.
- [238] K. G. Wilson, “ *Renormalization Group and Critical Phenomena. I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture*”, P.R.B, v. 4, n. 9, p. 3174, 1971.
- [239] H. H. Winter, M. Mours, “ *Rheology of Polymers Near Liquid-Solid Transitions*”, Adv. Polym. Scien., v. 134, p. 165, 1997.
- [240] C. Wu, T. Ngai, “ *Reexamination of slow relaxation of polymer chains in sol-gel transition*”, Polymer, v. 45, p. 1739, 2004.
- [241] J. Z. Xue, D. J. Pine, S. T. Milner, X.L. Wu, P. M. Chaikin, “ *Nonergodicity and light scattering from polymer gels*”, P.R.A., v. 46, p. 6550, 1992.

- [242] H. Yamakawa, "*Modern Theory of Polymer Solutions*", Harper & Row Publishers, 1971.
- [243] V. Yamakov, D. Stauffer, A. Milchev, G. M. Foo, R. B. Pandey, "*Crossover Dynamic for Polymer Simulation in Porous Media*", P.R.L., v. 79, n. 12, p. 2356, 1997.
- [244] I. V. Yanas, J. F. Buerke, P.L. Gordon, C. Huang, R. H. Rubinstein, "*Design of an artificial skin. II. Control of chemical composition*", J. Biom. Mat. Reas., v.14, p. 107, 2004.
- [245] W.B. Yoon, S. Gunasekaran, J. W. Park, "*Effect of temperature history on rheological behaviour of biopolymer gels*", IFT Annual Meeting (New Orleans, LA), Abs.#44B, Junio 23-27, 2001.
- [246] R. W. Zwanzig, "Quantum hydrodynamics. A statistical theory of light scattering from simple non-polar fluids", PhD Thesis, California Institute of Technology, 1952