

**RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL DE
NÉLIDO JESÚS GONZÁLEZ SEGREDO**

FECHA LECTURA: 27.SEP.2004

TÍTULO DE LA TESIS: "Lattice-Boltzmann and lattice-gas simulations of binary immiscible and ternary amphiphilic fluids in two and three dimensions"

DEPARTAMENTO: Departament de Física, Facultat de Ciències, UAB

DIRECTOR: Prof. Peter V. Coveney, University College London (Reino Unido)

TUTOR: Dr. Juan Camacho, UAB

RESUMEN EN EL IDIOMA EN QUE FUE ESCRITA:

I have presented investigations on the ability of two lattice methods to model the behaviour of binary immiscible and ternary amphiphilic fluids: a three-dimensional kinetic-theoretic lattice-Boltzmann (LB) model and a two-dimensional lattice-gas (LG) model. In these methods, the fluid properties at the macroscopic scale are emergent from, rather than imposed on, the microscopic dynamics.

Our bottom-up LB simulations on interfacial behaviour show the demixing of 1:1 fluid mixtures well below the spinodal (i.e., away from criticality) to follow domain-growth algebraic exponents compatible with predictions from continuum theories, which in turn reproduce experimental observations. Furthermore, the interface kinetics reproduces the dynamic scaling hypothesis, whereby the time evolution of the segregating bicontinuous morphology can be expressed, in the statistical sense, as a spatial scaling ('zoom-in') law on the morphology at the initial time slice; in other words, the fluid demixes with a speed of growth common to all domains. In addition, our simulations allow to rebut previous claims in the literature that all fluid models showing dynamical scaling and sharing the same unique length and timescales will show similar domain-growth algebraic exponents.

We also looked at phenomenology for which there is no satisfactory macroscopic, continuum theory: amphiphilic adsorption and self-assembly. In fact, the behaviour of amphiphilic molecules is adequately described *ab initio*, using particulate methods---continuum approaches are valid only in the 'adiabatic' limit. Our LB simulations show that the amphiphilic molecules, modelled as point dipoles interacting between themselves and the immiscible species via coupled BGK equations and

mean-field forces at nearest neighbours, behave as experimentally observed for ternary amphiphilic fluid mixtures, i.e., adsorption onto the interface, reduction of interfacial tension, slowdown of growth kinetics, and arrest of domain growth and formation of a microemulsion (sponge) mesophase. We also find, for the first time using a kinetic-theoretic model a lyotropic transition between the sponge mesophase and the gyroid liquid-crystalline cubic mesophase as the amphiphile concentration and inter-amphiphile coupling is varied, going through a molten-gyroid mesophase. The gyroid found shows slowly decaying oscillations in the size of its unit cells caused by Marangoni flows, and coincident with the existence of structural defects which slowly annihilate, that is to say, relax to the crystalline structure surrounding them.

Increasing the range of the LB inter-particle interactions further than nearest neighbours can have dramatic effects on the behaviour of the interfacial tension, and hence, on the growth exponents, scaling behaviour and amphiphile self-assembly just referred to. A first approach to the problem, and considering the difficulty in laying out an efficient long-range LB algorithm, has been my use of a LG model for ternary amphiphilic fluids in which performance is not affected by increasing the interactions range. Our LG simulations show that the interfacial tension of an interface between two immiscible fluids with amphiphile adsorbed grows with the range of the inter-molecular interaction between these two fluids, and not with the range of the interaction between the amphiphilic molecules.

Last, we studied the dynamic response to shear of gyroidal mesophases. The gyroid shows shear thinning, less pronounced than that exhibited by the molten gyroid mesophase. At late times after starting shearing the gyroid, we find a complex nonequilibrium mesophase consisting of toroidal rings and elongated tubules; in the sheared molten gyroid, the number of toroidal rings is lower and the number of elongated tubules higher and more aligned with the flow than in the gyroid, at late times and for the same value of shear.

RESUMEN EN CASTELLANO:

En esta tesis investigo la capacidad de dos métodos reticulares para modelizar el comportamiento de fluidos binarios inmiscibles y ternarios anfílicos : un modelo cineticoteórico lattice-Boltzmann en tres dimensiones (LB), y un modelo de gas reticular en dos dimensiones (LG).

Respecto al comportamiento de la interfase, nuestras simulaciones lattice-Boltzmann demuestran que el crecimiento de dominios en el proceso de separación de fases de mezclas fluidas binarias 1:1 muy por

debajo de la curva espinodal (es decir, lejos de la criticalidad) siguen un comportamiento algebraico, con exponentes compatibles con las predicciones de las teorías del continuo, que a su vez reproducen los resultados experimentales. Más aún, la cinética de la interfase reproduce la hipótesis del *scaling* dinámico, por la cual la evolución temporal de la morfología bicontinua en proceso de segregación puede expresarse, estadísticamente, como una ley de *zoom-in espacial* sobre la morfología en el instante de tiempo inicial. Dicho de otra forma, el fluido se separa con la misma velocidad de crecimiento en todas las escalas espaciales. Además, nuestras simulaciones permiten refutar las aseveraciones hechas previamente en la literatura que afirman que todos los modelos de fluido que muestren tanto *scaling* dinámico como las mismas (únicas) escalas espaciales y temporales, darán lugar a exponentes algebraicos de crecimiento similares.

En esta tesis también investigamos fenomenología para la que no existen teorías macroscópicas del continuo satisfactorias: adsorción y autoensamblado anfífilos. De hecho, el comportamiento de las moléculas anfífilas puede describirse *ab initio* mediante métodos de partículas; los métodos del continuo son válidos sólo en el límite “adiabático.” Nuestras simulaciones LB muestran que las moléculas anfífilas, modelizadas como dipolos puntuales que interactúan entre ellos y con las especies inmiscibles mediante ecuaciones BGK acopladas y fuerzas de campo medio a primeros vecinos, se comportan según se observa experimentalmente para mezclas ternarias anfífilas, es decir, muestran adsorción en interfase, reducción de tensión superficial, ralentización de la cinética de separación, y detención (*arrest*) del crecimiento de dominios y formación de microemulsiones o mesofases esponja. También encontramos, por vez primera por medio de un modelo cinético-teórico, una transición liotrópica entre las mesofases esponja y cúbica (cristal líquido) giroide cuando se varía la concentración de anfífilo y la constante de acoplamiento entre anfífilos, pasando por una mesofase de “giroide fundido.” El giroide que encontramos muestra oscilaciones temporales en el tamaño de sus celdas unidad causadas por flujos de Marangoni, y que coinciden con la existencia de defectos estructurales que se aniquilan lentamente, es decir, que se relajan hacia la estructura cristalina que los rodea.

Incrementar el alcance de las interacciones LB entre partículas más allá de primeros vecinos puede tener efectos dramáticos en el comportamiento de la tensión superficial, y, por tanto, en los exponentes de crecimiento, en el *scaling*, y en el autoensamblado anfífilo recién mencionado. Una primera aproximación al problema, y considerando la dificultad pertinente a desarrollar un algoritmo LB de largo alcance eficiente, ha sido el uso por mi parte de un modelo LG para fluidos anfífilos ternarios en el que el incremento del alcance de las

interacciones no afecta la eficiencia de algoritmo. Nuestras simulaciones LG muestran que la tensión superficial de una interfase con anfifilo adsorbido crece con el alcance de las interacciones intermoleculares entre estos dos fluidos, y no con el alcance de la interacción entre las moléculas anfifílicas.

Por último, nuestro estudio de las mesofases anfifílicas estaría incompleto sin investigar, si bien de forma introductoria, su respuesta dinámica ante la deformación de cizalla. El giroide muestra *shear thinning*, menos pronunciado que el que sufre el giroide fundido. En el límite de largos tiempos después del inicio de la cizalla, para el giroide, encontramos una estructura compleja estacionaria y fuera de equilibrio, consistente en anillos toroidales y túbulos elongados. El número de los primeros es menor en el giroide fundido bajo cizalla que en el giroide, mientras el número de los segundos es mayor y están más alineados con el flujo.