



Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física

Influencia de las interacciones hidrodinámicas en la cinética de cristalización de coloides cargados

Tesis

que para obtener el grado de

Maestro en Física

presenta

Sanders Gutierrez Oscar Alan

a dirección de

Director: Contreras Aburto Claudio

Codirector: Urrutia Bañuelos Efrain

Hermosillo, Sonora, 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Aprobación de tesis

Dr. Claudio Contreras Aburto

Dr. Efrain Urrutia Bañuelos

Dra. Laura Lorenia Yeomans Reyna

Dr. Ricardo López Esparza

Resumen

En este trabajo se estudia la cinética de cristalización de coloides cargados usando el análisis de vecinos comunes [1]. Se implementa el algoritmo eficiente de Geyer-Winter [2] para operar el tensor de difusión de Rotne-Prager [3] y minimizar el tiempo de computo de las simulaciones. Las interacciones hidrodinámicas y fuerza sistemática entre las partículas, derivada del potencial de Yukawa, es usada en el algoritmo de Ermak-McCammon [4] para simular el movimiento de las partículas. Se encontró que las interacciones hidrodinámicas aceleran el cambio de fase y favorecen a las estructuras cristalinas durante la etapa de transición.

Palabras clave: cristalización, interacciones hidrodinámicas, simulación computacional

Abstract

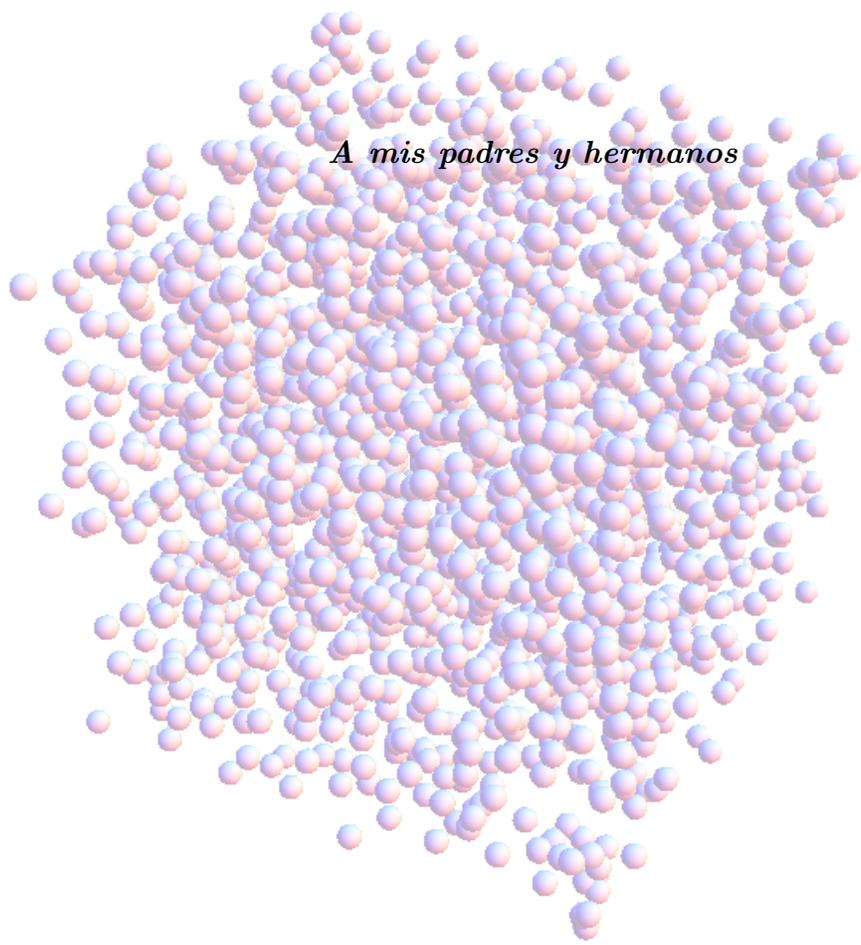
In this work we analyze the crystallization kinetics of charge colloids using the common neighborhood analysis [1]. Geyer-Winter's efficient algorithm is implemented [2] to operate the Rotne-Prager's diffusion tensor [3] and thus minimize the computation time of simulations. The hydrodynamics interactions and the systematic force between the particles, derived from Yukawa's potential, are used in the Ermack-McCammon's algorithm [4] to simulate the particle's motion. We found that hydrodynamic interactions accelerate phase change and favor crystalline structures during the transition stage.

Keywords: crystallization, hydrodynamics interactions, computational simulation

Actividades realizadas

En el transcurso de este trabajo se realizaron las siguientes actividades:

- Participación en *28th International Conference on Science and Technology of Complex Fluids*: Crystallization kinetics and excess entropy of charged colloids
- Estancia en la Universidad Autónoma de Chiapas (UNACH). Estancia en la FCFM-UNACH



A mis padres y hermanos

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia por el apoyo que me brindaron a través de la maestría.

A los profesores Claudio Contreras y Efraín Urrutia por ayudarme en mi formación como físico y el desarrollo de este trabajo.

A mi fiel compañera Andrea Alicia, por su apoyo y comprensión.

A los profesores Laura Yeomans y Ricardo Lopez por su participación como jurado y sus observaciones para enriquecer esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por financiar mi vida para llevar a cabo este trabajo.

Por último, agradezco a los desarrolladores de software libre como Inkscape y \LaTeX , imprescindibles para dar forma al texto e imágenes de esta tesis.

Contenido

Introducción	1
1. Fundamentos teóricos	4
1.1. Ecuación de Langevin	4
1.1.1. Ecuación de Langevin para un sistema partículas interactuantes . . .	6
1.1.2. Ecuación de Langevin para un sistema partículas con interacción hidrodinámica	7
1.2. Ecuaciones de Stokes	8
1.2.1. Ecuaciones hidrodinámicas	8
1.2.2. Número de Reynolds	10
1.2.3. Ecuaciones de microhidrodinámica	11
1.3. Interacciones hidrodinámicas	12
1.3.1. Función de Green para las ecuaciones de Stokes	13
1.3.2. Flujo de una esfera a velocidad constante	15
1.3.3. Interacción hidrodinámica a orden dominante	16
1.3.4. Teorema de Faxen	19
1.3.5. Tensor de Rotne-Prager	19
2. Metodología	21
2.1. Potencial tipo Yukawa	21
2.2. Algoritmo de Ermak-McCammon	23
2.3. Factorización de Cholesky	24
2.4. Algoritmo de Geyer-Winter	24
2.5. Función de distribución radial	26
2.6. Análisis de vecinos comunes	27
3. Resultados	30

3.1. Detalles de la simulación	30
3.2. Resultados obtenidos	31
3.2.1. Funciones de distribución radial e histogramas de cristalización . . .	31
3.2.2. Cinética de cristalización	32
Conclusiones y perspectivas	39
Bibliografía	41
A. Tecnicas de simulación	43
B. Códigos en FORTRAN 90	44

Índice de figuras

1.	La figura muestra un conjunto de posibles rutas de cristalización. Tomada de [7].	1
1.1.	Las partículas que componen el solvente chocan con la partícula browniana produciéndole una trayectoria aleatoria.	5
1.2.	Interacción hidrodinámica entre dos partículas. El movimiento de una partícula genera perturbaciones (líneas de flecha) en el fluido que afectan al movimiento de la partícula vecina.	7
1.3.	Imagen hidrodinámica de un sistema coloidal.	9
1.4.	Definición de las posiciones \mathbf{R} y \mathbf{R}' en la superficie de las partículas brownianas relativas a su posiciones \mathbf{r} y \mathbf{r}' , respectivamente.	18
2.1.	Representación de la doble capa que consiste de una carga positiva uniformemente distribuida sobre la superficie de la PB y la nube iónica negativa que rodea a la PB (el tamaño de los iones que rodean a la PB ha sido exagerado por motivos de ilustración).	22
2.2.	Diagrama de fase K vs κ de un sistema de coloides cargados que interactúan via un potencial tipo Yukawa. Tomado de [10].	22
2.3.	Energía potencial de exceso con el algoritmo de Cholesky (naranja) y el algoritmo de Geyer-Winter (negro) con parámetros $K = 500$, $\kappa = 0.15$, $n\sigma^3 = 0.025$ y $N = 300$	26
2.4.	Cálculo de la función de distribución radial en tres dimensiones.	27

2.5.	Topologías de vecinos comunes. Los coloides 1 y 2 son vecinos cercanos. Las partículas verde (azul) son vecinos cercanos de 1 (2), mientras que las partículas violetas son vecinos comunes de 1 y 2. (a): el par de vecinos cercanos 1 y 2 tienen 4 vecinos comunes, 4 enlaces conectando a los vecinos comunes (líneas cyan), y la cadena más larga conectando los vecinos comunes consiste de 4 enlaces; entonces tenemos un par característico 444 de dos vecinos cercanos que se localizan a lo largo del eje de una celda unidad bcc. (b): así como en (a), tenemos un par 666, característico de dos vecinos cercanos que se localizan a lo largo de la diagonal de la celda unitaria bcc. (c): el par 555 característico de un icosaedro regular. Tomado de [10] . . .	28
3.1.	Función de distribución radial $g(r)$ con y sin interacción hidrodinámica. La función $g(r)$ de estado líquido aparece para ambos casos. Los parámetros usados fueron $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 400$	31
3.2.	Análisis de vecinos comunes de la última configuración obtenida en la simulación del sistema sin interacción hidrodinámica y parámetros $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 400$. Se observa que las estructuras más abundantes son la ISP (barras anaranjadas 433, 544 y 555) y BSP (barras azules 444 y 665).	32
3.3.	Análisis de vecinos comunes de la última configuración obtenida en la simulación del sistema con interacción hidrodinámica y parámetros $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 400$. Se observa que las estructuras más abundantes son la ISP (barras anaranjadas 433, 544 y 555) y BSP (barras azules 444 y 665).	33
3.4.	Función de distribución radial $g(r)$ con y sin interacción hidrodinámica. La función $g(r)$ para la fase cristalina aparece para ambos casos. Los parámetros usados fueron $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 500$	34
3.5.	Análisis de vecinos comunes de la última configuración obtenida en la simulación del sistema con interacción hidrodinámica y parámetros $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 500$. Se observa que las estructuras más abundantes son la ISP (barras anaranjadas 433, 544 y 555) y BSP (barras azules 444 y 665).	35
3.6.	Análisis de vecinos comunes de la última configuración obtenida en la simulación del sistema sin interacción hidrodinámica y parámetros $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 500$. Se observa que las estructuras más abundantes son la ISP (barras anaranjadas 433, 544 y 555) y BSP (barras azules 444 y 665).	36
3.7.	Configuración tomada de la simulación de un sistema con parámetros $n\sigma^3 = 0.025$ y $K = 500$. Las esferas representan las partículas coloidales. Izquierda: configuración inicial de los coloides. Derecha: configuración final a 125τ	36
3.8.	Análisis de vecinos comunes dependiente del tiempo para las poblaciones relativas ISP (puntos rojo y negro) y BSP (puntos azul y naranja). La parte correspondiente a sistemas con interacción hidrodinámica son con puntos azules y rojos mientras que la parte sin interacción hidrodinámica son negros y naranjas. Los parámetros usados fueron $K = 400$, $\kappa = 0.15$ y densidad $n\sigma^3 = 0.025$	37

3.9.	Análisis de vecinos comunes dependiente del tiempo para las poblaciones relativas ISP (línea discontinua) y BSP (línea continua). Los puntos son los resultados de cada simulación y las curvas son el ajuste del modelo de crecimiento logístico. La parte correspondiente a sistemas con interacción hidrodinámica son con líneas azules y rojas mientras que la parte sin interacción hidrodinámica son negras y naranjas. Los parámetros usados fueron $K = 500$, $\kappa = 0.15$ y densidad $n\sigma^3 = 0.025$	37
3.10.	Análisis de vecinos comunes dependiente del tiempo para las poblaciones relativas ISP (línea discontinua) y BSP (línea continua). Los puntos son los resultados de cada simulación y las curvas son el ajuste del modelo de crecimiento logístico. La parte correspondiente a sistemas con interacción hidrodinámica son con líneas azules y rojas mientras que la parte sin interacción hidrodinámica son negras y naranjas. Los parámetros usados fueron $K = 700$, $\kappa = 0.15$ y densidad $n\sigma^3 = 0.025$	38
A.1.	Condiciones de frontera periódicas, convención de imagen mínima y el radio de corte r_c . La longitud de un lado de la caja de simulación es $l = (N/n\sigma^3)^{1/3}$	43

Introducción

La cristalización es una de las formas más comunes de solidificación. No obstante, todavía tenemos mucho que investigar sobre las rutas de cristalización, tanto teórica como experimentalmente, con el objetivo de tener un mejor control sobre dicho proceso [6, 5]. Existen desde hace casi 100 años diversas teorías que intentan explicar el proceso de cristalización, pero hasta hace poco no existían experimentos que pudieran verificar dichas teorías. Mediante el uso de los sistemas coloidales, en las últimas décadas se han logrado progresos importantes en las investigaciones experimentales de la ruta de cristalización [7]. Esto se debe en gran medida, a que los coloides son mucho más fáciles de observar que los átomos [8, 9]. La figura 1 muestra un conjunto de rutas posibles de cristalización.

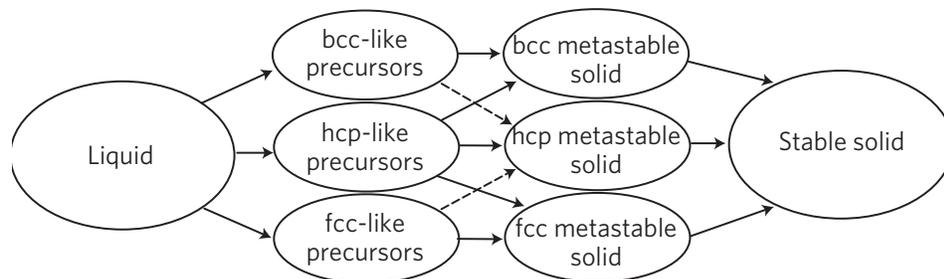


Figura 1: La figura muestra un conjunto de posibles rutas de cristalización. Tomada de [7].

Actualmente sabemos que la cristalización puede pasar por distintas etapas y que no todos los sistemas siguen la misma ruta de cristalización. Por ejemplo, se sabe que las esferas duras primero forman gotas más densas antes de empezar a formar la red cristalina, es decir, primero se aglomeran y luego se acomodan. En estos casos donde se presenta densificación se dice que ocurre una nucleación. La nucleación puede ser homogénea o heterogénea. Existen diversas “teorías clásicas” para describir ambos procesos [6].

En cambio, se ha especulado que en los sistemas de esferas cargadas aparecen semillas

de orden sin densificación previa, lo cual es de esperarse, dada la repulsión electrostática entre las partículas, pero en realidad muy poco se sabe acerca de los procesos de cristalización de esferas cargadas. Esto es en parte debido a que los sistemas cargados son más complicados que los de esferas duras, ya que los sistemas cargados presentan una competencia energética-entrópica, mientras que los sistemas de esferas duras son puramente entrópicos.

Para realmente entender la cristalización, al menos debemos:

- *Identificar y discernir los efectos de los factores internos y externos que promueven la cristalización.* Por factores internos nos referimos a las fuerzas entre partículas, la densidad, etc. Por factores externos nos referimos a impurezas introducidas en el sistema, o bien, a paredes o fronteras que pueden inducir focos de orden. Entonces, esto involucra entender desde los efectos que tienen las interacciones entre partículas, hasta las correspondientes afinidades macroscópicas (termodinámicamente hablando) que impulsan el proceso.
- *Identificar las rutas posibles de cristalización.* Esto involucra discernir por cuales estados de orden intermedios va a pasar el sistema, al ir del estado líquido relativamente desordenado hasta el estado cristalino completamente ordenado, como se muestra en la figura 1.
- *Describir la cinética de la cristalización.* Este aspecto se refiere a describir la rapidez de cristalización. En el contexto de la teorías clásicas, esto involucra calcular las tasas de nucleación.

En un trabajo previo, Urrutia Bañuelos, Contreras Aburto y Maldonado Arce estudiaron los efectos de las interacciones coulombianas apantalladas en la cinética de cristalización de coloides [10]. Se identificó que al principio la ruta de cristalización involucra estados de orden correspondientes a simetrías de cinco ejes y otras simetrías icosaedrales relacionadas, para concluir con las simetrías cristalinas, ya sea bcc o fcc para los sistemas analizados en dicho trabajo. También se cuantificó la cinética empleando la técnica de dinámica browniana y el análisis de vecinos comunes. Una de las perspectivas que quedaron abiertas en este trabajo fue el análisis del efecto de las Interacciones Hidrodinámicas (IH) en la cinética y ruta de cristalización.

En esta tesis se propone continuar con el análisis de los efectos de las IH. Entonces nuestros objetivos son:

1. Desarrollar un código de simulación, que sea lo debidamente eficiente, que incluya los efectos de las IH.
2. Analizar el efecto de las IH en la cinética de cristalización.
3. Analizar el efecto de las IH en la ruta de cristalización.

La tesis está organizada como sigue: En el primer capítulo se presentan los fundamentos teóricos tales como dinámica browniana, ecuaciones hidrodinámicas y el tensor de

Rotne-Prager. El segundo capítulo contiene los algoritmos basados en la teoría del primer capítulo y los cuales son implementados en el código de simulación del apéndice B. En el tercer capítulo se encuentran los resultados como histogramas, cinética de cristalización, energía potencial, etc. Finalmente, se presentan las conclusiones y perspectivas de este trabajo.

Fundamentos teóricos

Experimentalmente se sabe que los tiempos de relajación para fluidos moleculares son del orden de 10^{-14} s. Las escalas de tiempo relevantes para partículas brownianas (PB) son del orden de 10^{-9} s, la cual es consecuencia misma de la gran diferencia que existe entre las masas de las PB y las partículas que componen al solvente [11].

En las siguientes secciones se presentan las ideas principales para entender la dinámica browniana, incluyendo interacciones hidrodinámicas mediadas por el solvente. Se presenta la ecuación de Langevin de una sola partícula con el objetivo de definir la escala de tiempo browniana, y después se generaliza para un sistema de partículas que interactúan entre sí mediante fuerzas directas derivables de un potencial y mediante interacciones hidrodinámicas mediadas por el solvente. Para calcular las fuerzas mediadas por el solvente es necesario conocer la transferencia de cantidad de movimiento a través del fluido debido al movimiento de las PB. Por ello, también se describe el esquema físico y matemático de sistemas modelados por las ecuaciones de Navier-Stokes y luego se pasa a los sistemas de interés en este trabajo, cuyo número de Reynolds es pequeño.

1.1. Ecuación de Langevin

La ecuación de Langevin (EL) es una ecuación de movimiento para la velocidad \mathbf{v} de una PB de masa M suspendida en un solvente compuesto por partículas de masa m que son mucho más pequeñas en tamaño y masa comparadas con la PB (figura 1.1).

Su forma matemática se deriva de la segunda ley de Newton en combinación con la noción de proceso estocástico, y se escribe como

$$M \frac{d}{dt} \mathbf{v}(t) = -\zeta \mathbf{v}(t) + \mathbf{F}^R(t), \quad (1.1)$$

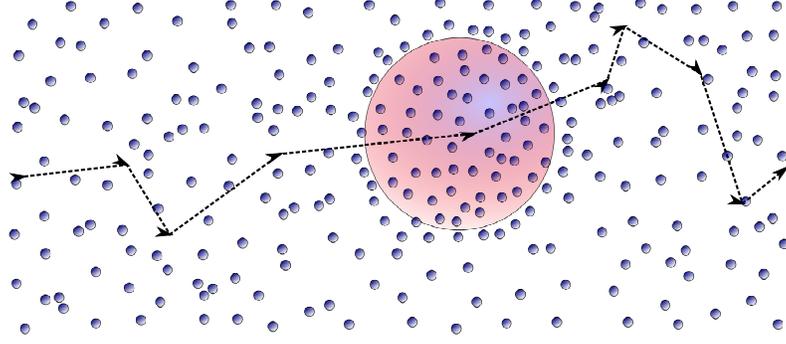


Figura 1.1: Las partículas que componen el solvente chocan con la partícula browniana produciéndole una trayectoria aleatoria.

en donde ζ es el coeficiente de fricción, $-\zeta\mathbf{v}$ es la fuerza de arrastre debido al solvente y $\mathbf{F}^R(t)$ es una fuerza estocástica debido al movimiento aleatorio de las partículas que componen al solvente. Es importante aclarar que la fuerza de arrastre se calcula de acuerdo a la teoría macroscópica de la hidrodinámica y que el coeficiente de fricción está determinado por la ley de Stokes $\zeta = 6\pi\eta a$, donde η es la viscosidad del solvente y a el radio de la PB. La fuerza estocástica corresponde a una variable aleatoria gaussiana y solo son necesarias sus propiedades estadísticas, como el promedio,

$$\langle \mathbf{F}^R(t) \rangle = 0, \quad (1.2)$$

y su matriz de covarianza, cuyos elementos son

$$\langle F_i^R(t) F_j^R(t') \rangle = 2k_B T \zeta \delta(t - t') \delta_{ij}. \quad (1.3)$$

Debido al término estocástico en (1.1), las velocidades \mathbf{v} también son variables aleatorias por lo que solo tiene sentido hablar de promedios relacionados.

La ecuación (1.3) se le conoce como *teorema de fluctuación-disipación* y la cantidad $2k_B T \zeta$ no es más que una medida de la intensidad de la fuerza fluctuante. También podemos decir que conecta la intensidad de las fuerzas aleatorias con el coeficiente de fricción, el cual caracteriza la disipación de la energía de la partícula en calor transmitido al solvente. El hecho de que la matriz de covarianza sea diagonal y delta correlacionada en el tiempo nos dice no hay interacciones hidrodinámicas, lo cual en general no sucede así, como veremos más adelante.

Si a la ecuación (1.1) la dividimos por M y multiplicamos por la exponencial $e^{\frac{\zeta}{M}t}$ tenemos que

$$\frac{d}{dt} \left(e^{\frac{\zeta}{M}t} \mathbf{v} \right) = e^{\frac{\zeta}{M}t} \mathbf{F}^R(t) / M. \quad (1.4)$$

Si integramos la última ecuación sobre $[t_0, t]$ y reagrupamos términos obtenemos

$$\mathbf{v}(t) = e^{-t/\tau_B} \mathbf{v}_0 + \frac{1}{M} \int_{t_0}^t e^{t-t_0/\tau_B} \mathbf{F}^R(t) dt' \quad (1.5)$$

en donde hemos definido $\tau_B = M/\zeta$, que se conoce como *escala de tiempo browniana* y \mathbf{v}_0 es la velocidad inicial de la PB. Como consecuencia de la ecuación (1.5), la velocidad decae muy rápidamente por lo que el momento $\mathbf{p}(t)$ correspondiente también.

Hasta este punto solo hemos analizado la EL para una PB en bulto. En la siguiente sección veremos las características que se presentan en una EL para un sistema de partículas que interactúan en bulto.

1.1.1. Ecuación de Langevin para un sistema partículas interactuantes

La situación ideal de partículas que solo interactúan con el solvente se puede alcanzar en condiciones donde la concentración n (número de partículas por unidad de volumen) de la PB es muy baja y cuando la fracción de volumen del sistema ocupada por las PB, conocida como fracción de llenado ϕ , es tal que $\phi \ll 1$. La fracción de volumen depende de la dimensión lineal de las partículas y de la concentración n .

La condición de que la concentración sea muy baja es equivalente a exigir que la distancia promedio entre centros geométricos de las partículas sea muy grande. Es decir que si $d = n^{1/3}$, entonces $d/a \gg 1$. Aquí hemos introducido una nueva escala de longitud d , relevante en los sistemas de partículas que interactúan con un potencial repulsivo de alcance mayor a la distancia máxima de contacto. En un sistema de esferas hay solamente una distancia de contacto que es igual al diámetro de la partícula $\sigma = 2a$.

En un sistema de partículas interactuantes, la EL se puede escribir como

$$M \frac{d}{dt} \mathbf{v}_i(t) = -\zeta \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{F}_i + \mathbf{F}^R(t), \quad (1.6)$$

en donde la nueva fuerza sistemática es la resultante de todas las fuerzas aplicadas sobre la partícula i , que se deben a las otras PB, es decir,

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij}, \quad (1.7)$$

en donde se ha usado la aproximación de fuerzas aditivas por pares. Ahora pasaremos a la descripción con interacciones hidrodinámicas en la dinámica de las PB.

1.1.2. Ecuación de Langevin para un sistema partículas con interacción hidrodinámica

En el caso de suspensiones coloidales altamente correlacionadas o en sistemas inhomogéneos, el coeficiente de fricción ζ depende de las posiciones y velocidades de todas las partículas: la velocidad del flujo inducida por el movimiento de cada PB afecta al movimiento de todas las otras, se dice entonces que las PB interactúan hidrodinámica-mente.

Las IH son las perturbaciones que se propagan a través del solvente, en forma de ondas de corte, debido al movimiento de cada una de las PB (figura 1.2). El tiempo de propagación de estas perturbaciones (τ_H) es del mismo orden de magnitud que τ_B . Esto significa que la relajación de las velocidades de las partículas está acoplada con la propagación de las perturbaciones y entonces ζ en la ecuación (1.6) es dependiente del tiempo y de las posiciones y, en general, debe a ser una matriz de dimensión $3N \times 3N$ que acopla todas las velocidades de las PB interactuantes, donde N es el número de PB, esto es

$$M \frac{d}{dt} \mathbf{v}_i(t) = - \sum_j \int_0^t \boldsymbol{\zeta}_{ij}(t - \tau) d\tau \cdot \mathbf{v}_j(\tau) + \mathbf{F}_i + \mathbf{F}^R(t), \quad (1.8)$$

en donde hemos introducido el *tensor de fricción* $\boldsymbol{\zeta}_{ij}(t)$. La ecuación (1.8) es mas general que la ecuación (1.6) en el sentido que cuando $\boldsymbol{\zeta}_{ij}(t) = \delta_{ij} \delta(t) \zeta \mathbf{1}_{3 \times 3}$ se obtiene la ecuación (1.6) a partir de (1.8).

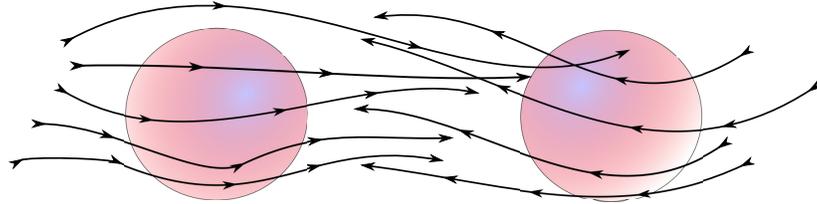


Figura 1.2: Interacción hidrodinámica entre dos partículas. El movimiento de una partícula genera perturbaciones (líneas de flecha) en el fluido que afectan al movimiento de la partícula vecina.

Como se vio en las secciones anteriores, las velocidades de las PB decaen muy rápidamente por lo que los cambios en la velocidad son despreciables en escalas de tiempo $\Delta t > \tau_B = M/\zeta$ y entonces la ecuación (1.8) se puede escribir como

$$- \sum_j \boldsymbol{\zeta}_{ij} \cdot \mathbf{v}_j(t) + \mathbf{F}_i + \mathbf{F}^R(t) = 0. \quad (1.9)$$

A esto se le conoce como régimen sobreamortiguado. Si usamos el hecho de que $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$ y multiplicando por $\boldsymbol{\zeta}_{ij}^{-1}$, obtenemos

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t) = \zeta_{ij}^{-1}\mathbf{F}_i + \zeta_{ij}^{-1}\mathbf{F}^R(t) \quad (1.10)$$

o bien

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r}_i(t) = \boldsymbol{\mu}_{ij}\mathbf{F}_i + \boldsymbol{\mu}_{ij}\mathbf{F}^R(t), \quad (1.11)$$

en donde hemos introducido la *matriz de movilidad* $\boldsymbol{\mu}_{ij} = \zeta_{ij}^{-1}$. Empleando la relación de Einstein podemos escribir el *tensor de difusión* como

$$\mathbf{D}_{ij} = k_B T \boldsymbol{\mu}_{ij}. \quad (1.12)$$

Nótese que si no hay IH, ζ_{ij} solo contiene los elementos de la diagonal y por lo tanto $\mathbf{D}_{ij} = k_B T \mu \delta_{ij} \mathbf{1}_{3 \times 3}$, donde $\mu = \zeta^{-1}$, es simplemente la constante de difusión de una PB.

1.2. Ecuaciones de Stokes

Para calcular la interacción hidrodinámica es necesario saber la dinámica del solvente bajo la influencia de las PB. Esto nos lleva a analizar las ecuaciones de la mecánica de fluidos. La figura 1.3 ilustra la situación. En su movimiento, las PB ilustradas como las esferas color café arrastran al solvente que está representado por el rectángulo color naranja. En el elemento de volumen representado por el rectángulo azul el cual se localiza en \mathbf{r} , y en el instante t , la velocidad, la presión y la densidad del fluido son $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, $p(\mathbf{r}, t)$ y $\rho(\mathbf{r}, t)$, respectivamente.

Empezamos presentando las ecuaciones de la hidrodinámica para el caso particular de los fluidos newtonianos, es decir, las ecuaciones de Navier-Stokes. Observaremos que en la escala de tiempo browniana, τ_B , y en las escalas de longitud relevantes en sistemas coloidales ($10^{-9} - 10^{-6}$ m), las ecuaciones de Navier-Stokes se reducen a las ecuaciones de Stokes. Dichas ecuaciones describen la dinámica de fluidos en condiciones de número de Reynolds bajos.

1.2.1. Ecuaciones hidrodinámicas

La densidad de masa $\rho(\mathbf{r}, t)$ de un fluido, variando en espacio y tiempo, esta relacionada con el campo de flujo $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ por la ecuación de continuidad

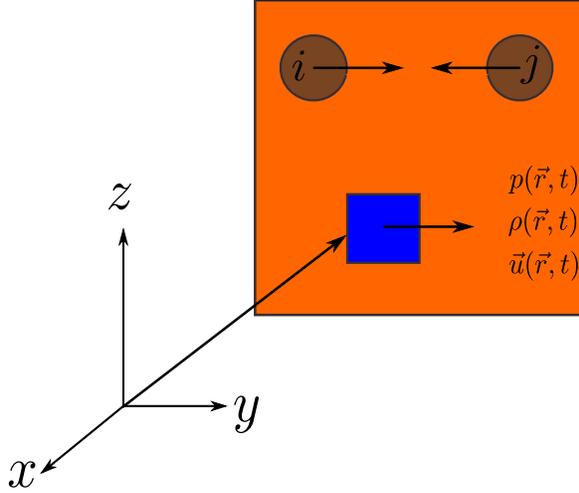


Figura 1.3: Imagen hidrodinámica de un sistema coloidal.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1.13)$$

y nos indica la conservación de la masa. Si la densidad es constante en el espacio y el tiempo $\rho(\mathbf{r}, t) = \rho$ se satisface que $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$, es decir, la *condición de incompresibilidad*, la cual asumimos válida en todo este trabajo.

La densidad local del momento de un fluido esta dada por $\rho \mathbf{u}$ y entonces para un fluido incompresible, el balance de fuerzas por unidad de volumen se puede escribir en general como

$$\rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{f}_H + \mathbf{f}, \quad (1.14)$$

donde $\mathbf{f}_H(\mathbf{r}, t)$ es la densidad de fuerza hidrodinámica que surge de las interacciones con los volúmenes de los vecinos y $\mathbf{f}(\mathbf{r}, t)$ representa las fuerzas externas actuando sobre el fluido, que en este caso son las tracciones que los elementos de superficie de las partículas ejercen sobre el fluido. Las fuerzas hidrodinámicas generalmente son expresadas en términos del tensor de esfuerzos $\boldsymbol{\sigma}$, por lo que podemos escribir a una fuerza que actúa sobre un elemento de volumen arbitrario V debido a las interacciones con los alrededores del fluido como

$$\mathbf{F}_H = \oint_{\partial V} d^2r \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} = \int_V d^3r \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (1.15)$$

en donde ∂V es la superficie frontera de V . Para pasar de la primera igualdad a la segunda hemos usado el teorema de la divergencia. La torca actuando sobre V se determina

mediante

$$\mathbf{T}_H = \oint_{\partial V} d^2r \mathbf{r} \times (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}). \quad (1.16)$$

De la ecuación (1.15) podemos identificar que la densidad de fuerza es $\mathbf{f}_H = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$ y entonces podemos reescribir la ecuación (1.14) como

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f}, \quad (1.17)$$

en donde hemos introducido la derivada sustancial dentro de los paréntesis. Nótese que la aceleración $d\mathbf{u}/dt$ para pequeños volúmenes del fluido no se origina únicamente por la dependencia explícita del tiempo, sino también por el cambio de velocidad debido al movimiento del volumen del fluido a diferentes regiones, y esta representado por el término de convección $(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u}$.

Las contribuciones del tensor de esfuerzos son dos; la primera se origina de los gradientes de la presión hidrodinámica p con una densidad de fuerza correspondiente $-\nabla p$. La segunda se debe a las fuerzas viscosas derivadas del movimiento relativo de los elementos de fluidos vecinos. Si los gradientes de velocidades no son muy grandes, éstas fuerzas son derivadas de primer orden: $\nabla \mathbf{u}$ y $\nabla \cdot \mathbf{u}$, donde el tensor $\nabla \mathbf{u}$ tiene componentes $(\nabla \mathbf{u})_{\alpha\beta} = (\partial/\partial r_\alpha)u_\beta$. Si ahora asumimos un fluido isotrópico, compuesto por moléculas esféricas, el único término restante es la combinación simétrica $\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T$, donde T indica la operación de trasposición [12]. El tensor de esfuerzos esta dado por

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{1} + \eta[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T], \quad (1.18)$$

en donde $\mathbf{1}$ es el tensor unitario y η es la viscosidad dinámica correspondiente a cierto material. Los fluidos que se pueden describir por la ecuación constitutiva (1.18) se conocen como *fluidos newtonianos*. Si combinamos las ecuaciones (1.18) y (1.17) finalmente llegamos a la *ecuación de Navier-Stokes*

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \eta \nabla^2 \mathbf{u} - \nabla p + \mathbf{f}. \quad (1.19)$$

1.2.2. Número de Reynolds

Los términos que se encuentran en la ecuación de Navier-Stokes pueden ser diferentes en magnitud dependiendo del problema hidrodinámico considerado. Aquí estamos interesados en el flujo alrededor de pequeñas partículas, con dimensión lineal característica a

(radio de las PB), velocidad v (velocidad de las PB) y escala de tiempo de relajación de velocidad

$$\tau_B = \frac{M}{\zeta} = \frac{2}{9} \frac{\rho_P}{\rho} \tau_v, \quad (1.20)$$

en donde τ_v es la escala de propagación de las ondas de corte en el fluido y $\rho_P = M/(4\pi a^3/3)$ es la densidad de masa de la PB [11]. Nótese que ambas τ_B y τ_v tienen el mismo orden de magnitud, ya que ρ_P y ρ son comparables. Si introducimos las nuevas variables $\mathbf{r}' = \mathbf{r}/a$, $\mathbf{u}' = \mathbf{u}/v$ y $t' = t/\tau$, podemos obtener [11] una forma adimensional de (1.19)

$$\frac{\rho a^2}{\eta \tau} \frac{\partial \mathbf{u}'}{\partial t'} + \text{Re}(\mathbf{u}' \cdot \nabla) \mathbf{u}' = \nabla'^2 \mathbf{u}' - \nabla' p' + \mathbf{f}', \quad (1.21)$$

donde se ha usado $p' = p/(\eta v/a)$ y $\mathbf{f}' = \mathbf{f}/(\eta v/a^2)$. El número adimensional Re se le conoce como *número de Reynolds* y se define como

$$\text{Re} = \frac{\rho v a}{\eta}. \quad (1.22)$$

Las fuerzas viscosas $\eta \nabla^2 \mathbf{u}$ por unidad de volumen son del orden de $\eta v/a^2$ mientras que las fuerzas inerciales $\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}$ son del orden de $\rho v^2/a$. Entonces el número de Reynolds se puede interpretar como una medida del cociente de fuerzas inerciales y fuerzas viscosas.

1.2.3. Ecuaciones de microhidrodinámica

Para flujos en escalas a y τ_B el número de Reynolds es pequeño (en los sistemas coloidales Re está entre 10^{-3} y 10^{-5} [11]). Los resultados de la sección anterior nos permiten omitir entonces el término de convección $(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}$ en la ecuación (1.21) y obtenemos que

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \eta \nabla^2 \mathbf{u} - \nabla p + \mathbf{f}. \quad (1.23)$$

Nótese que esta última ecuación es lineal y por ello el flujo descrito es laminar y el principio de superposición es válido. Ahora podemos reescribir la ecuación (1.21) usando (1.20), con lo que para número de Reynolds bajos obtenemos

$$\frac{9}{2} \frac{\rho}{\rho_P} \frac{\tau_B}{\tau} \frac{\partial \mathbf{u}'}{\partial t'} = \nabla'^2 \mathbf{u}' - \nabla' p' + \mathbf{f}'. \quad (1.24)$$

Como se mostró en la sección 1.1, la relajación de los momentos de las PB se dan en escalas de tiempo τ_B que suelen ser del orden de $1ns$ a $100ns$ y en los experimentos tienen relevancia los tiempos entre $1ms$ y $1s$, por lo que $\tau \gg \tau_B$ y, en general, podemos asumir que $\rho_P \approx \rho$. Por simplicidad teórica, podemos considerar que τ corresponde a la escala de tiempo de difusión,

$$\tau \equiv \frac{\sigma^2}{D}, \quad (1.25)$$

en donde σ es el diámetro de las esferas coloidales, es decir las PB, y D es el coeficiente de difusión en dilución infinita. Durante ésta escala de tiempo, la partícula se mueve una distancia comparable con su tamaño.

Finalmente, en el régimen de número de Reynolds bajos y escalas de tiempo de difusión, los momentos de las partículas están en equilibrio con el solvente y podemos omitir los términos inerciales al lado izquierdo de la ecuación (1.23). La dinámica del fluido en escalas de tiempo difusivas está bien descrita por las *ecuaciones de Stokes estacionarias* [11]

$$\eta \nabla^2 \mathbf{u} - \nabla p + \mathbf{f} = \mathbf{0}, \quad (1.26)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (1.27)$$

1.3. Interacciones hidrodinámicas

En este trabajo consideramos la IH entre las PB ignorando los efectos de frontera, es decir, ignorando los efectos de las paredes que confinan la suspensión coloidal. Ésto último es lo que se le conoce como el análisis en bulto. A continuación se presenta la derivación de la función de Green de las ecuaciones de Stokes y luego se calcula el campo de velocidades que produce una PB esférica. Finalmente, se calcula la IH a orden dominante, y empleando el teorema de Faxen, se calculan el tensor de Rotne-Prager, el cual es el modelo de IH que usamos en este trabajo.

El objetivo de esta sección es presentar el cálculo de las matrices de difusión \mathbf{D}_{ij} que relacionan las velocidades \mathbf{v}_i de las PB con las fuerzas \mathbf{F}_j que actúan sobre ellas debido a las interacciones con las demás partículas y, posiblemente, con un agente externo. Debido a la linealidad de las ecuaciones hidrodinámicas que gobiernan el movimiento del fluido, dicha relación tiene la forma,

$$\mathbf{v}_i = \beta \sum_j \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{F}_j, \quad (1.28)$$

donde $\beta = 1/k_B T$.

1.3.1. Función de Green para las ecuaciones de Stokes

Una fuerza externa que está actuando sobre un punto \mathbf{r}' en el fluido se describe como

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}') = \mathbf{f}_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.29)$$

en donde el factor \mathbf{f}_0 es la fuerza total $\int d\mathbf{r}' \mathbf{f}(\mathbf{r}')$ actuando sobre el fluido. Como las ecuaciones de Stokes son lineales, la velocidad del fluido en un punto \mathbf{r}' , debida a la fuerza puntual $\mathbf{f}(\mathbf{r}')$, es directamente proporcional a dicha fuerza, es decir,

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}_0. \quad (1.30)$$

El tensor \mathbf{T} conecta la fuerza puntual en \mathbf{r}' con la velocidad del fluido en un punto \mathbf{r} . Aquí \mathbf{T} está en función solo de la diferencia de las coordenadas $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Similarmente, la presión en un punto \mathbf{r} está linealmente relacionada a una fuerza puntual como

$$p(\mathbf{r}) = \mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}_0, \quad (1.31)$$

en donde \mathbf{g} recibe el nombre de *vector de presión*.

Si ahora consideramos una fuerza externa que está continuamente distribuida sobre el fluido y debido a la linealidad de las ecuaciones de Stokes, la velocidad del fluido en el punto \mathbf{r} es la superposición de las velocidades resultantes de las fuerzas que actúan en cada punto del fluido, es decir,

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}'), \quad (1.32)$$

$$p(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}'). \quad (1.33)$$

Para calcular las funciones de Green sustituimos las integrales anteriores en las ecuaciones de Stokes de tal manera que

$$\int d\mathbf{r}' [\nabla \mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \eta \nabla^2 \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \hat{\mathbf{I}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}') = \mathbf{0} \quad (1.34)$$

$$\int d\mathbf{r}' [\nabla \cdot \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \cdot \mathbf{f} = 0 \quad (1.35)$$

en donde $\hat{\mathbf{I}}$ es la matriz unitaria de 3×3 . Como la fuerza externa se debe a la tracción que la superficie de las PB ejerce sobre el fluido y dicha tracción es arbitraria, las expresiones dentro de los corchetes debe ser cero, por lo que las funciones de Green deben satisfacer que

$$\nabla \mathbf{g}(\mathbf{r}) - \eta \nabla^2 \mathbf{T}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{I}} \delta(\mathbf{r}), \quad (1.36)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{T}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}. \quad (1.37)$$

Si aplicamos la divergencia a la primera ecuación y usamos la segunda se llega a que

$$\nabla^2 \mathbf{g}(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \hat{\mathbf{I}} \delta(\mathbf{r}) = \nabla \delta(\mathbf{r}). \quad (1.38)$$

Usando la identidad diferencial

$$\frac{1}{4\pi} \nabla^2 \frac{1}{r} = -\delta(\mathbf{r}), \quad (1.39)$$

se sigue que

$$\mathbf{g}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \nabla \frac{1}{r} + \mathbf{G}(\mathbf{r}) \quad (1.40)$$

en donde $\mathbf{G}(\mathbf{r})$ es el vector con la propiedad de que $\nabla^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$. Dado que la perturbación se extingue en el infinito, es decir que $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{0}$ cuando $r \rightarrow \infty$, esto implica que $\mathbf{G} \equiv \mathbf{0}$ y entonces la ecuación (1.40) queda

$$\mathbf{g}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \nabla \frac{1}{r} = \frac{1}{4\pi} \frac{\mathbf{r}}{r^3}. \quad (1.41)$$

Si sustituimos (1.41) en (1.36) y usamos (1.39) llegamos a que la ecuación diferencial que se satisface la función de Green es

$$\nabla^2 \left[\frac{1}{4\pi} \frac{1}{r} \hat{\mathbf{I}} - \eta \mathbf{T}(\mathbf{r}) \right] = \frac{1}{4\pi} \left[3 \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^5} - \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{I}} \right], \quad (1.42)$$

cuya solución es

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta} \frac{1}{r} \left[\hat{\mathbf{I}} + \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} \right]. \quad (1.43)$$

La ecuación (1.43) se conoce como *tensor de Oseen*.

1.3.2. Flujo de una esfera a velocidad constante

Para calcular las matrices de IH necesitamos conocer el campo de velocidades producido por una PB que se mueve a velocidad constante. Asumimos que la velocidad del fluido en cada punto de la superficie de la PB es igual a la velocidad de la PB en cada punto correspondiente. A ésto le llamamos condiciones de frontera de pegamiento (CFP). En tal caso, la velocidad de flujo $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, para las posiciones \mathbf{r} en las superficie de la PB, esta relacionado con la velocidad de traslación \mathbf{v} y la velocidad angular $\boldsymbol{\Omega}$ de la partícula como,

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{v} + \boldsymbol{\Omega} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_p), \quad \mathbf{r} \in \partial V, \quad (1.44)$$

donde \mathbf{r}_p es el centro geométrico de la PB esférica y ∂V su superficie. En las expresiones usadas anteriormente, las fuerzas externas $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ están ahora concentradas en la superficie de la esfera y entonces las ecuaciones (1.32) y (1.33) son integrales evaluadas en la superficie ∂V de las PB esféricas,

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \int_{\partial V} dS' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}'), \quad (1.45)$$

$$p(\mathbf{r}) = \int_{\partial V} dS' \mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}'). \quad (1.46)$$

en donde ahora $\mathbf{f}(\mathbf{r}')$ es una fuerza por unidad de área que el elemento de superficie de la PB ejerce sobre el fluido.

Si colocamos la esfera en el origen, por un lado, las condiciones de frontera al infinito se escriben

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{0}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (1.47)$$

porque la perturbación se extingue en el infinito. Por otro lado, las CFP se escriben

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{v}, \quad \mathbf{r} \in \partial V^0, \quad (1.48)$$

donde ∂V^0 es la superficie esférica de radio a con su centro en el origen.

Si pasamos a resolver la ecuación (1.45) para una sola esfera usando el *ansatz* de que la fuerza es proporcional a la velocidad local de la partícula, es decir,

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}') = \frac{c}{4\pi a^2} \mathbf{v}, \quad (1.49)$$

con c una constante que se escoge de tal manera que las condiciones de frontera se satisfagan. Sustituyendo (1.49) en (1.45) y usamos (1.43) obtenemos que

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{c}{4\pi a^2} \int_{\partial V} dS' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[\hat{\mathbf{I}} + \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \right] \cdot \mathbf{v}. \quad (1.50)$$

Para satisfacer las condiciones de frontera (1.47) y (1.48), debemos escoger $c = 6\pi\eta a$ [11]. Si hacemos la sustitución $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{r}_p$ ($\mathbf{r}_p(t) \sim \mathbf{v}t$ la posición de la esfera) entonces obtenemos el flujo debido al movimiento de traslación de la esfera

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{4} \frac{a}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|} \left[\hat{\mathbf{I}} + \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|^2} \right] + \frac{1}{4} \left(\frac{a}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|} \right)^3 \left[\hat{\mathbf{I}} + 3 \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|^2} \right] \right) \cdot \mathbf{v} \quad (1.51)$$

1.3.3. Interacción hidrodinámica a orden dominante

Para el cálculo de las matrices de IH correspondientes a separaciones grandes entre las PB (suspensión diluida), las PB pueden considerarse como puntuales, ya que su distancia media es mayor que su tamaño, además las rotaciones son despreciables. Como se mencionó anteriormente, buscamos expresiones para las matrices microscópicas de difusión \mathbf{D}_{ij} de dimensión 3×3 , las cuales, por definición, están conectadas con la fuerza total \mathbf{f}_i^H que el fluido ejerce sobre la i -ésima PB como,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{v}_1 \\ \mathbf{v}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{v}_N \end{pmatrix} = -\beta \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{11} & \mathbf{D}_{12} & \cdots & \mathbf{D}_{1N} \\ \mathbf{D}_{21} & \mathbf{D}_{22} & \cdots & \mathbf{D}_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{D}_{N1} & \mathbf{D}_{N2} & \cdots & \mathbf{D}_{NN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{f}_1^H \\ \mathbf{f}_2^H \\ \vdots \\ \mathbf{f}_N^H \end{pmatrix}. \quad (1.52)$$

Enfatizamos que ésta última expresión es válida en la escala de tiempo browniana y para número de Reynolds bajos. Ahora asumamos CFP para N esferas. La velocidad de flujo $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ para las posiciones \mathbf{r} en la superficie de la i -ésima PB está relacionada con la velocidad de traslación \mathbf{v}_i y la velocidad angular $\boldsymbol{\Omega}_i$ de la partícula como,

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{v}_i + \boldsymbol{\Omega}_i \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad \mathbf{r} \in \partial V_i, \quad (1.53)$$

donde \mathbf{r}_i es el centro geométrico de la esfera y ∂V_i su superficie. Partiendo de las ecuaciones (1.32) y (1.33) y considerando que aquí la fuerza externa \mathbf{f} se debe a las fuerzas que el elemento de superficie de cada esfera ejerce sobre el fluido, para el caso de varias esferas tenemos que

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \oint_{\partial V_j} dS' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}_j(\mathbf{r}'), \quad (1.54)$$

$$p(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \oint_{\partial V_j} dS' \mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}'). \quad (1.55)$$

Por las CFP, las ecuaciones (1.54) y (1.53) deben igualarse e integrarse sobre la superficie de cada PB y por simetría del problema la contribución rotacional se cancela y entonces queda

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{4\pi a^2} \oint_{\partial V_i} dS \oint_{\partial V_i} dS' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}_i(\mathbf{r}') + \frac{1}{4\pi a^2} \sum_{j \neq i}^N \oint_{\partial V_i} dS \oint_{\partial V_j} dS' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}_j(\mathbf{r}'). \quad (1.56)$$

Usando el hecho que [11],

$$\oint_{\partial V_i} dS' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \hat{\mathbf{I}} \frac{2a}{3\eta}, \quad (1.57)$$

el primer término de (1.56) queda

$$\frac{1}{4\pi a^2} \oint_{\partial V_i} dS \oint_{\partial V_i} dS' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}_i(\mathbf{r}') = -\frac{1}{6\pi\eta a} \mathbf{f}_i^H, \quad (1.58)$$

donde la fuerza que el fluido ejerce sobre la partícula i -ésima es

$$\mathbf{f}_i^H(t) = - \oint_{\partial V_i} dS' \mathbf{f}_i(\mathbf{r}'). \quad (1.59)$$

Las integrales dobles de superficie en (1.56) se pueden aproximar cuando la distancia entre PB es grande. Primero, las integraciones se hacen con respecto a las coordenadas trasladadas $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_i$ y $\mathbf{R}' = \mathbf{r}' - \mathbf{r}_j$ (figura 1.4). Sea ∂V^0 la superficie ∂V_i con su centro en el origen, entonces el segundo término de (1.56) es

$$\frac{1}{4\pi a^2} \oint_{\partial V^0} dS \oint_{\partial V^0} dS' \mathbf{T}(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{f}_j(\mathbf{R}' + \mathbf{r}_j). \quad (1.60)$$

Supongamos ahora que la distancia $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ entre las PB es mucho mas grande que $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'| \leq 2a$, la matriz de Oseen $\mathbf{T}(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ puede reemplazarse por $\mathbf{T}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ y usando (1.59) se sigue que

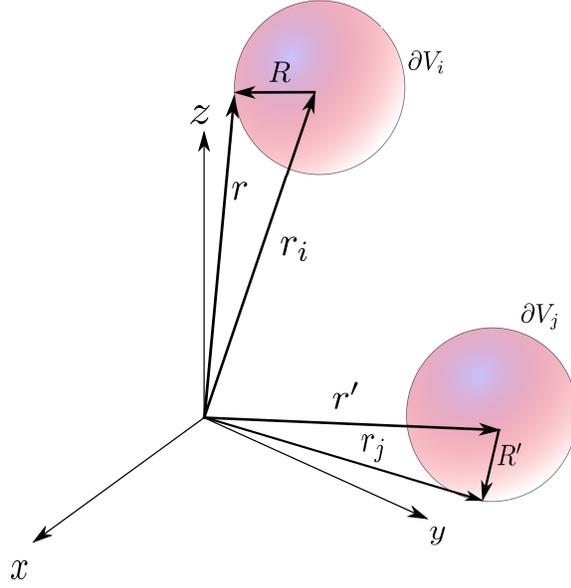


Figura 1.4: Definición de las posiciones \mathbf{R} y \mathbf{R}' en la superficie de las partículas brownianas relativas a su posiciones \mathbf{r} y \mathbf{r}' , respectivamente.

$$\frac{1}{4\pi a^2} \oint_{\partial V_i} dS \oint_{\partial V_j} dS' \mathbf{T}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{f}_j(\mathbf{r}') \approx -\mathbf{T}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{f}_i^H. \quad (1.61)$$

Finalmente, para separaciones grandes entre las PB, la ecuación (1.56) se puede aproximar como

$$\mathbf{v}_i = -\frac{1}{6\pi\eta a} \mathbf{f}_i^H - \sum_{j \neq i}^N \mathbf{T}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{f}_j^H, \quad (1.62)$$

luego comparamos con (1.52) para llegar a

$$\mathbf{D}_{ii} = D\hat{\mathbf{I}}, \quad (1.63)$$

$$\mathbf{D}_{ij} = \beta \mathbf{T}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{3}{4} D \frac{a}{r_{ij}} \left[\hat{\mathbf{I}} + \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right], \quad j \neq i. \quad (1.64)$$

Aquí $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ es la distancia entre las partículas i y j , $D = k_B T / 6\pi\eta a$ es el coeficiente de difusión libre de Stokes-Einstein. Éstos tensores se conocen como los tensores de Oseen-Kirkwood y representan la IH a orden dominante, es decir, es la que permanece presente aun en el caso diluido.

1.3.4. Teorema de Faxen

El teorema de Faxen expresa la velocidad de traslación que la esfera adquiere en términos del campo de velocidad $\mathbf{u}_0(\mathbf{r})$. Este teorema nos es de gran ayuda si queremos calcular las matrices de difusión. El flujo $\mathbf{u}_0(\mathbf{r})$ en una vecindad de la esfera es entonces el flujo que es inducido por las demás esferas. De la misma manera que se llegó a (1.56), en este caso sería

$$\mathbf{v}_p + \boldsymbol{\Omega}_p \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_p) = \mathbf{u}_0(\mathbf{r}) + \oint_{\partial V} dS' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}'), \quad (1.65)$$

donde \mathbf{r}_p y \mathbf{v}_p son la posición del centro de la esfera y la velocidad traslacional, respectivamente. Aquí \mathbf{f} es la fuerza por unidad de área que el elemento de superficie de la esfera ejerce sobre el fluido después de que esta inmersa en el campo \mathbf{u}_0 . La integración de ésta ecuación da

$$\mathbf{v}_p = -\frac{1}{6\pi\eta a} \mathbf{f}_p^H - \frac{1}{4\pi a^2} \oint_{\partial V} dS \mathbf{u}_0(\mathbf{r}). \quad (1.66)$$

El flujo $\mathbf{u}_0(\mathbf{r})$ se puede expandir en serie de Taylor alrededor del centro de la esfera, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_p$. Debido a la simetría esférica los términos de potencias impares se anulan [11] y luego se procede en sustituir en (1.66) queda

$$\mathbf{v}_p = -\frac{1}{6\pi\eta a} \mathbf{f}_p^H + \frac{1}{6} a^2 \nabla_p^2 \mathbf{u}_0(\mathbf{r}_p) \quad (1.67)$$

que es el *teorema de Faxen para movimiento traslacional*.

1.3.5. Tensor de Rotne-Prager

El flujo inducido por el movimiento traslacional de la partícula i en (1.51), en donde la velocidad es la misma que en (1.67). El efecto de este flujo sobre la partícula j puede encontrarse con el teorema de Faxen, con $\mathbf{u}_0(\mathbf{r})$ igual al flujo inducido por la partícula i ,

$$\mathbf{v}_j = -\beta D \left(\mathbf{f}_j^H + \left[1 + \frac{1}{6} a^2 \nabla_j^2 \right] \mathbf{M}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{f}_i^H \right), \quad (1.68)$$

donde por (1.51) tenemos,

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \frac{3a}{4r} \left[\hat{\mathbf{I}} + \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right] + \frac{1}{4} \left(\frac{a}{r} \right)^3 \left[\hat{\mathbf{I}} + 3 \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right]. \quad (1.69)$$

Comparando esta última ecuación con (1.52)

$$\mathbf{D}_{ii} = D\hat{\mathbf{I}}, \quad (1.70)$$

$$\mathbf{D}_{ij} = D \left(\frac{3a}{4r} \left[\hat{\mathbf{I}} + \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right] + \frac{1}{4} \left(\frac{a}{r} \right)^3 \left[\hat{\mathbf{I}} + 3 \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right] \right), \quad j \neq i. \quad (1.71)$$

Esta última expresión se conoce como *tensor de Rotne-Prager* (TRP) y es una expresión para las matrices de difusión con una aproximación de orden mayor comparado con los tensores de Oseen-Kirkwood.

El algoritmo de Ermak-McCammon es usado para describir el movimiento aleatorio de una PB que se mueve en un fluido y que interacciona con otras partículas brownianas (PB). Cuando las interacciones hidrodinámicas (IH) son consideradas en el algoritmo, el tiempo de cómputo es grande y las limitantes de la simulación son claras. En la actualidad se tienen varias aproximaciones que optimizan el tiempo de cómputo sin tener un margen de error relevante. En las siguientes secciones se describen los algoritmos empleados en este trabajo y se discuten algunas de sus características relevantes para la simulación.

2.1. Potencial tipo Yukawa

En este trabajo se analizó las suspensiones coloidales con una densidad numérica $n = N/V$, donde N es el número de partículas coloidales que se encuentran dentro del volumen V . Las partículas coloidales son consideradas como esferas electricamente cargadas interactuando a través de un potencial tipo Yukawa que está definido como

$$\beta u_{ij}(x) = \begin{cases} \infty & \text{si } x \leq 1, \\ K_{ij} \exp(-\kappa(x-1))/x & \text{si } x > 1, \end{cases} \quad (2.1)$$

donde u es el potencial de interacción entre dos partículas coloidales, x es la distancia de separación entre dos partículas, dado en unidades del diámetro de la partícula σ , y $\beta = 1/(k_B T)$, con k_B como constante de Boltzmann y T la temperatura. Las cantidades K y κ son, respectivamente, la constante de acoplamiento electrostático y el parámetro de apantallamiento de Debye-Hückel, en unidades de $k_B T$ y σ .

El parámetro de apantallamiento tiene unidades del inverso de longitud, la longitud correspondiente $\lambda_D = \kappa^{-1}$ representa la extensión de lo que se conoce como la doble capa.

Ésto se ilustra en la figura 2.1. La constante de acoplamiento electrostático esta dada por

$$K_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_i^* Q_j^*}{k_B T \sigma}, \quad (2.2)$$

en donde Q^* se le conoce como la carga renormalizada. Se observa que K aumenta al aumentar la carga. La figura 2.2 muestra el comportamiento de fase para sistemas monodispersos que interaccionan de acuerdo con la ecuación (2.4). En este trabajo solo consideramos sistemas monodispersos.

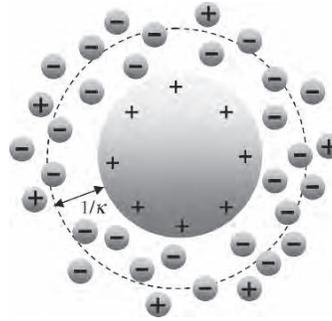


Figura 2.1: Representación de la doble capa que consiste de una carga positiva uniformemente distribuida sobre la superficie de la PB y la nube iónica negativa que rodea a la PB (el tamaño de los iones que rodean a la PB ha sido exagerado por motivos de ilustración).

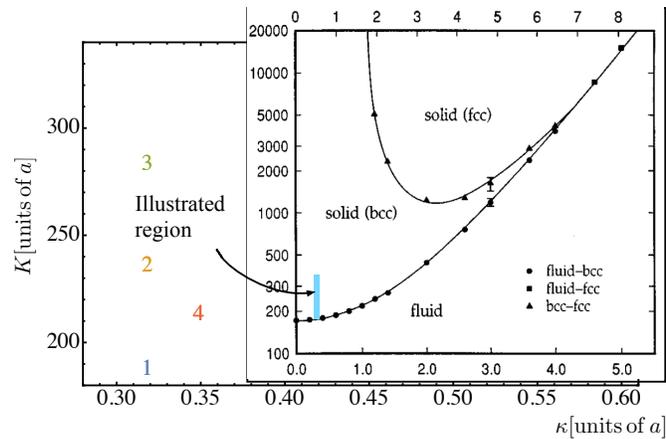


Figura 2.2: Diagrama de fase K vs κ de un sistema de coloides cargados que interactúan via un potencial tipo Yukawa. Tomado de [10].

2.2. Algoritmo de Ermak-McCammon

En la simulación de dinámica browniana, las trayectorias de cada partícula se componen de desplazamientos sucesivos a través de intervalos de tiempo cortos $\tau_B \ll \Delta t \ll \tau$. Tales desplazamientos son aleatorios con distribución gaussiana y la ecuación de movimiento que nos da dichos desplazamientos se escribe como [4]

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + \sum_j \frac{\partial \mathbf{D}_{ij}^0}{\partial \mathbf{r}_j} \Delta t + \sum_j \frac{\mathbf{D}_{ij}^0 \mathbf{F}_j^0}{k_B T} \Delta t + \mathbf{R}_i(\Delta t), \quad (2.3)$$

en donde el superíndice “0” indica que la variable deberá estar evaluada al inicio del paso temporal y, en nuestro caso, \mathbf{D}_{ij} son los tensores de Rotne-Prager (TRP). El desplazamiento $\mathbf{R}_i(\Delta t)$ es aleatorio con distribución gaussiana, media $\langle \mathbf{R}_i(\Delta t) \rangle = 0$ y covarianza $\langle \mathbf{R}_i(\Delta t) \mathbf{R}_j(\Delta t) \rangle = 2\mathbf{D}_{ij}^0 \Delta t$.

Debido a las propiedades del TRP, un calculo directo muestra que el segundo termino de la ecuación (2.3) es cero, es decir

$$\sum_j \frac{\partial \mathbf{D}_{ij}^0}{\partial \mathbf{r}_j} \Delta t = 0,$$

y nos reduce la ecuación (2.3) a

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + \sum_j \frac{\mathbf{D}_{ij}^0 \mathbf{F}_j^0}{k_B T} \Delta t + \mathbf{R}_i(\Delta t). \quad (2.4)$$

Los desplazamientos $\mathbf{R}_i(\Delta t)$ están dados por $\mathbf{R}_i(\Delta t) = \sqrt{2\Delta t \mathbf{d} \cdot \mathbf{X}}$ e involucran el calculo de la raíz cuadrada matricial $\mathbf{d} = \sqrt{\mathbf{D}}$, en donde $\mathbf{D} \equiv (\mathbf{D}_{ij})$ es el super tensor de difusión cuyas entradas son los tensores de difusión a pares [11]. Aquí \mathbf{X} es un vector $3N$ dimensional cuyas entradas son números aleatorios gaussianos con varianza igual a la unidad.

El cálculo exacto de \mathbf{d} lo podemos obtener mediante la factorización de Cholesky (FC) triangular inferior (o superior) $\mathbf{d} = \mathbf{L}$. Sin embargo, el tiempo de calculo de la FC escala como la potencia 3 del numero de partículas, lo cual hace la simulación sumamente demandante en tiempo de CPU. Como se menciona anteriormente, aquí se implementa una aproximación para optimizar el tiempo de cómputo. A continuación se describe brevemente el esquema de Cholesky para obtener la raíz cuadrada de una matriz y después se describe la aproximación rápida de Geyer-Winter.

2.3. Factorización de Cholesky

Los elementos de la FC, L_{ij} , están dados por

$$L_{ij} = \left(D_{ij} - \sum_{k=1}^{i-1} L_{ik}^2 \right)^{1/2}, \quad (2.5)$$

$$L_{ij} = \left(D_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} L_{ik}L_{jk} \right) / L_{jj}, \quad i > j. \quad (2.6)$$

De esta manera queda definida la *factorización de Cholesky* inferior \mathbf{L} del super tensor de difusión \mathbf{D} .

Actualmente podemos encontrar alternativas a la FC, tales como la aproximación de Fixman [13] o la aproximación de Geyer-Winter [2]. Esta ultima aproximación se describe en la siguiente sección y es con la cual se obtuvieron los resultados de este trabajo. La complejidad algorítmica de estas distintas aproximaciones debe entenderse como el número de operaciones necesarias para realizar una tarea específica. Por ejemplo, el cálculo de la raíz cuadrada de una matriz con el algoritmo de Cholesky tiene una complejidad de $\mathcal{O}(N^3)$, es decir, debe realizar del orden de (N^3) operaciones, donde N es el número de partículas que se simulan. Los algoritmos de Fixman y Geyer-Winter son, respectivamente, de complejidad $\mathcal{O}(N^{2.5})$ y $\mathcal{O}(N^2)$, y por ello son más eficientes en tiempo de cómputo [14]. Se aclara que la FC es un método exacto para el cálculo de la raíz cuadrada de una matriz, mientras que los métodos de Fixman y Geyer-Winter son aproximaciones.

2.4. Algoritmo de Geyer-Winter

Este método trata a nivel algorítmico de la misma manera los desplazamientos sistemáticos $\beta \mathbf{D} \cdot \mathbf{F} \Delta t$ y los desplazamiento aleatorios $\mathbf{R}_i(\Delta t)$. Nótese que la parte sistemática se puede escribir como

$$\Delta r_i = \frac{D_{ii} \Delta t}{D_{ii}} F_i^{eff}, \quad (2.7)$$

con

$$F_i^{eff} = \sum_j \frac{D_{ij}}{D_{ii}} F_j. \quad (2.8)$$

De la misma manera, proponen el Ansatz para los desplazamientos aleatorios

$$R_i = \frac{D_{ii}\Delta t}{k_B T} f_i^{eff} \quad (2.9)$$

en donde

$$f_i^{eff} = C_i \sum_j \beta_{ij} \frac{D_{ij}}{D_{ii}} f_j. \quad (2.10)$$

En esta última expresión C_i es un factor de escala y los β_{ij} están relacionados con $\sqrt{\mathbf{D}}$. Las cantidades de fuerza f_j son numeros aleatorios gaussianos con media cero y covariancia $\langle f_i f_j \rangle = (2(k_B T)^2)/(D_{ii}\Delta t)\delta_{ij}$, donde δ_{ij} es la delta de Kronecker.

Sin perdida de generalidad [14], todos los coeficientes multiplicando a la diagonal del tensor de difusión tienen el mismo valor tal que $\beta_{ii} = \beta'$, asumiendo que la IH es débil (i.e., $D_{ij} \ll D_{ii}$) y entonces

$$\beta' = \frac{1 - \sqrt{1 - [(3N - 1)\epsilon^2 - (3N - 2)\epsilon]}}{(3N - 1)\epsilon^2 - (3N - 2)\epsilon}, \quad (2.11)$$

donde N es el número de partículas. El parámetro ϵ se calcula como el promedio sobre los elementos del tensor de difusión que están arriba de su diagonal, esto es

$$\epsilon = \frac{\sum \sum_{i < j} D_{ij}}{(3N - 1)3N/2}. \quad (2.12)$$

Las constantes de normalización C_i se calcula con β' como

$$C_i = \sqrt{\frac{1}{1 + \beta'^2 \sum_{i \neq j} \frac{D_{ij}^2}{D_{ii} D_{jj}}}}. \quad (2.13)$$

Anteriormente se menciona que la FC es un método exacto y el algoritmo de TEA es una aproximación. Para ilustrar que aproximadamente dan resultados iguales, en la figura 2.3 se muestra la comparación de resultados para la energía potencial con ambos métodos y mismos parámetros.

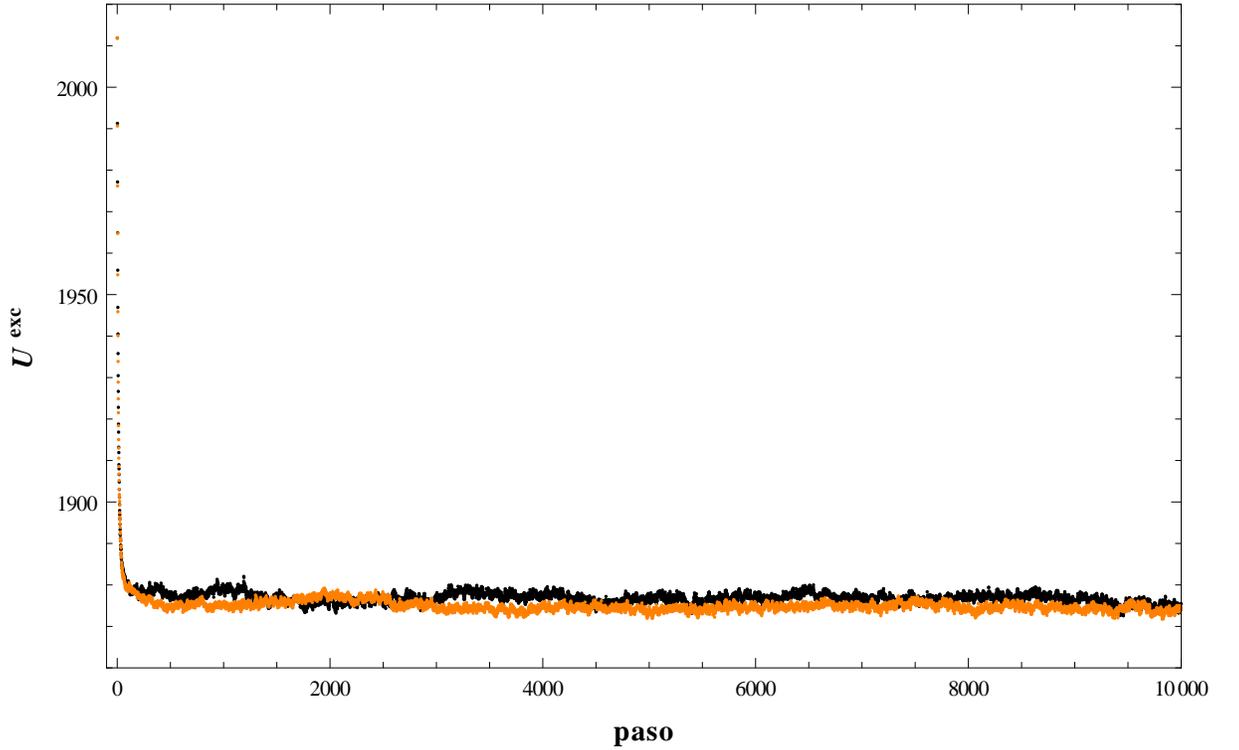


Figura 2.3: Energía potencial de exceso con el algoritmo de Cholesky (naranja) y y el algoritmo de Geyer-Winter (negro) con parámetros $K = 500$, $\kappa = 0.15$, $n\sigma^3 = 0.025$ y $N = 300$.

2.5. Función de distribución radial

La función de distribución radial (FDR) es una cantidad que nos permite calcular el promedio de cualquier función característica del sistema que solo depende de la configuración de las partículas. La FDR o $g(r)$ describe la distribución de partículas, que en promedio, una PB tiene a su alrededor. Se define como

$$\Delta N(r) = ng(r)\Delta V, \quad (2.14)$$

en donde $n = N/V$ es la densidad de partículas, ΔV es un elemento de volumen y $\Delta N(r)$ es la cantidad de partículas que, en promedio, se encuentran en el elemento de volumen ΔV (figura 2.4). En el caso de tres dimensiones, la FDR se calcula como

$$g(r) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta N_i(r, r + \Delta r)}{4\pi nr^2 \Delta r} \right\rangle_M, \quad (2.15)$$

donde los paréntesis angulares significan el promedio aritmético sobre las M configuraciones elegidas en la dinámica browniana. Para una configuración dada, $\Delta N_i(r, r + \Delta r)$

es el número de partículas con centro en el cascaron esférico de radio r y grosor $\Delta r \ll r$, con la partícula i en su centro. Si las fuerzas entre las PB son aditivas a pares como en la ecuación (1.7), entonces todas las propiedades estáticas en el equilibrio pueden ser expresadas en términos de la $g(r)$ y no son necesarias funciones de distribución de orden mayor. Además, la forma de ésta función nos da información de la fase en la que el sistema se encuentra.

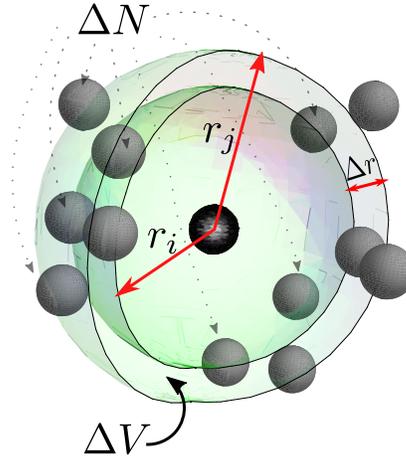


Figura 2.4: Cálculo de la función de distribución radial en tres dimensiones.

2.6. Análisis de vecinos comunes

El análisis topológico de estructuras locales conocido como análisis de vecinos comunes (AVC) es utilizado para analizar la cinética de cristalización. El AVC es un método topológico robusto que describe la red de “enlaces” que conectan la vecindad común de un par de partículas vecinas. Dos coloides se dice que son vecinos si están a una distancia no mayor a una distancia de corte. El “enlace” se refiere a una relación geométrica y no a un enlace físico. La distancia de corte se toma como la posición del primer mínimo de la FDR, es decir, entre el primer y segundo máximo.

En el AVC, las estructuras locales alrededor de una partícula coloidal se etiquetan usando una triada de índices ijk , donde los tres números i , j y k se determinan como sigue: i es el número de vecinos que un coloide (digamos, coloide 1 en la figura 2.5) tiene en común con uno de sus coloides enlazados (digamos, coloide 2 de la figura 2.5), j es el número total de enlaces entre los vecinos comunes i , y k es el número de enlaces en la cadena mas larga que conecta los vecinos comunes i . El objetivo del AVC es categorizar cada una de las topologías ijk .

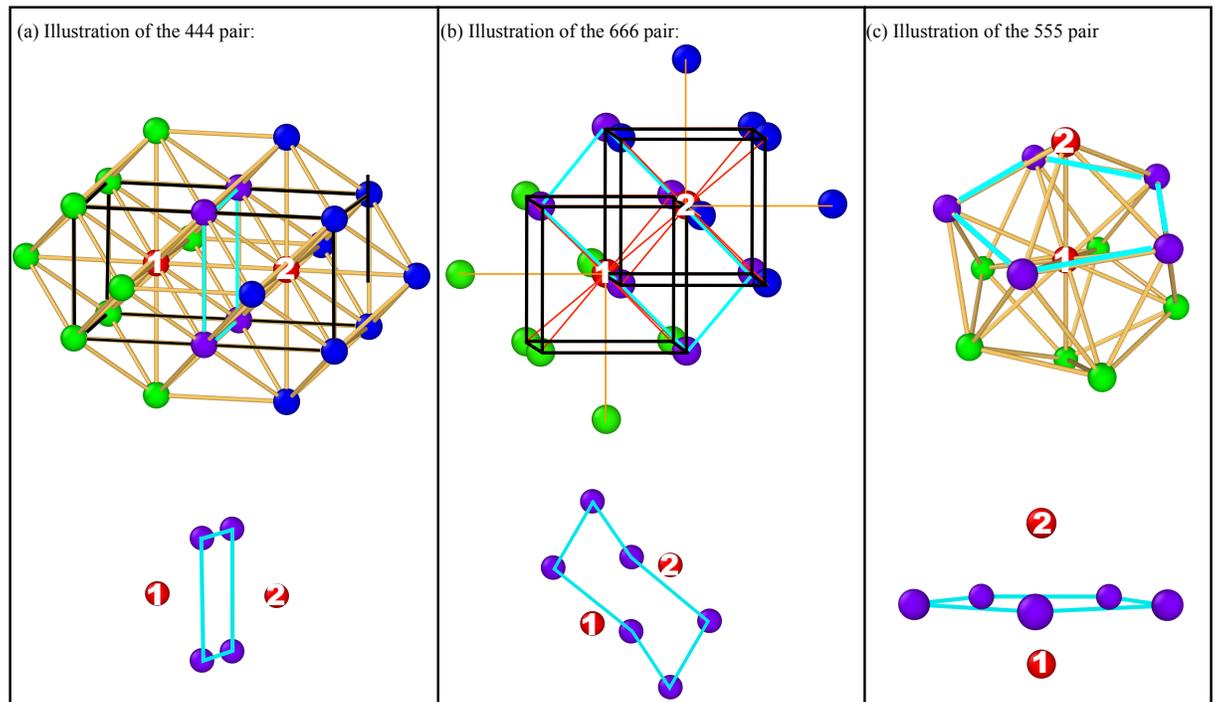


Figura 2.5: Topologías de vecinos comunes. Los coloides 1 y 2 son vecinos cercanos. Las partículas verde (azul) son vecinos cercanos de 1 (2), mientras que las partículas violetas son vecinos comunes de 1 y 2. (a): el par de vecinos cercanos 1 y 2 tienen 4 vecinos comunes, 4 enlaces conectando a los vecinos comunes (líneas cyan), y la cadena más larga conectando los vecinos comunes consiste de 4 enlaces; entonces tenemos un par característico 444 de dos vecinos cercanos que se localizan a lo largo del eje de una celda unitaria bcc. (b): así como en (a), tenemos un par 666, característico de dos vecinos cercanos que se localizan a lo largo de la diagonal de la celda unitaria bcc. (c): el par 555 característico de un icosaedro regular. Tomado de [10]

La figura 2.5 muestra tres ejemplos que ilustran la metodología del AVC. En ella podemos encontrar la topología 444, la cual se caracteriza por la estructura local bcc. Esta topología está definida después de seleccionar el par de partículas enlazadas a lo largo de un eje de celda unitaria bcc (partículas 1 y 2 de la figura 2.5). Por esta razón, también nos referimos a la topología AVC destacada en la figura 2.5-(a) como el par 444. La figura 2.5-(b) muestra el par 666, que caracteriza un par de partículas enlazadas a lo largo de la diagonal de la celda unitaria bcc. La figura 2.5-(c) muestra el par 555, que caracteriza un par de partículas enlazadas a lo largo del eje espinal de un icosaedro regular [10].

El AVC ayuda a identificar las estructuras tales como las que se muestran en el segundo renglón de la figura 2.5 (llamados pares AVC). El AVC no identifica completamente todas las celdas bcc o de icosaedro *per se*. De hecho, debido a las fluctuaciones térmicas en los sistemas brownianos, es casi imposible de encontrar cualquiera de las celdas ilustradas en el primer renglón de la figura 2.5. Además, algunos de los pares AVC que corresponden a diferentes simetrías (bcc o icosaedro) pueden estar interconectados y/o compartiendo un eje.

Los pares 544 y 433 fueron encontrados en la etapa metaestable. Estos son característicos de icosaedral deformada, debido a que se obtienen cuando un enlace se rompe entre un par de las esferas exteriores del icosaedro regular. Además, también se encontraron los pares 665 bcc en lugar de el par 666.

Por supuesto, la presencia de los pares 555, 544 y 433 (666 y 444) no necesariamente prueba la existencia de celdas con orden icosaedro (celdas bcc), solo indica la posible existencia de un orden icosaedro (bcc cristalino) en el sistema. Debido a que sus relaciones al orden icosaedro (bcc cristalino) y debido a que son subunidades de celda icosaedro (bcc), los pares 555, 544 y 433 (665 y 444) están indicados en este trabajo como “ subunidad de par icosaedro”(“subunidad par bcc ”) y usamos la abreviación ISP (BSP) cuando nos referimos a cualquiera de estos dos pares. Finalmente, si hablamos de poblaciones ISP (BSP), entonces queremos decir la suma de las poblaciones de 555, 544 y 433 (444 y 665) pares AVC.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos. Todas las simulaciones se realizaron bajo los mismos parámetros excepto la constante de acoplamiento electrostático K y el paso temporal Δt . Las simulaciones se realizaron en una computadora Lanix de 64bits con 7.7 GiB de memoria RAM y procesador Intel Core i5-4440 CPU @ 3.10GHz $\times 4$. El tiempo de computo por simulación fue de cinco días aproximadamente. Los códigos fueron escritos en FORTRAN 90 y se encuentran en el apéndice B.

3.1. Detalles de la simulación

Se asume que el sistema está en contacto con un baño térmico a temperatura T inmerso en un volumen constante V y número de PB constante N . Los resultados de este trabajo se obtuvieron de la simulación de dinámica browniana de $N = 2000$ partículas dentro de la caja de simulación con la condición de imagen mínima y condiciones de frontera periódicas para emular el bulto (ver apéndice A). Al inicio de la simulación, las partículas se colocan aleatoriamente y, en la evolución del sistema, las partículas se mueven de acuerdo a la dinámica browniana presentada por el algoritmo de Ermak-McCammon [4]. El paso temporal de simulación se toma como $\Delta t = 5 \times 10^{-4}\tau$ para sistemas con IH y $\Delta t = 5 \times 10^{-3}\tau$ para sistemas sin IH, donde $\tau = \sigma^2/D$ es la escala temporal de difusión en la cual D es el coeficiente de difusión de una sola partícula.

Para todas las simulaciones con IH se usaron 250,000 pasos temporales (barriendo una ventana de tiempo de 125τ) mientras que sin IH fueron 100,000 (barriendo una ventana de tiempo de 500τ). Se guardaron las configuraciones de las partículas cada 10,000 pasos temporales en ambos casos. Para sistemas con IH se guardaron 25 configuraciones mientras que de los sistemas sin IH se guardaron 10 configuraciones. Cada una de las configuraciones almacenadas se analizaron con la técnica de AVC.

3.2. Resultados obtenidos

3.2.1. Funciones de distribución radial e histogramas de cristalización

En el capítulo 2 se menciona que la FDR nos da información acerca de la fase del sistema según la forma que presente. En la figura 3.1 se presenta la FDR para el caso $K = 400$, en donde se observa que el sistema no presenta estructura cristalina, es decir, no hay doblamientos en el segundo pico de la función. En la figura 3.2 se presenta el AVC correspondiente a éste caso, en donde se muestra que aparecen estructuras ISP en su mayoría, lo cual es característico de una alta correlación pero sin alcanzar el orden de largo alcance, ya que es imposible que los icosaedros formen orden de largo alcance. Notamos que en este caso, las estructuras ISP ocupan un 58% sin IH así como con IH, mientras que las estructuras BSP aparecen en un 21% (figura 3.2 y 3.3). En el AVC también se encuentran otras estructuras tales como los pares 311, que se caracterizan por tener el par de coloides en los vértices de un tetraedro y los pares 665 aparecen en lugar de los pares regulares 666. Los resultados de éste caso muestran que las IH no afecta en la propiedades de equilibrio como debe de ser.

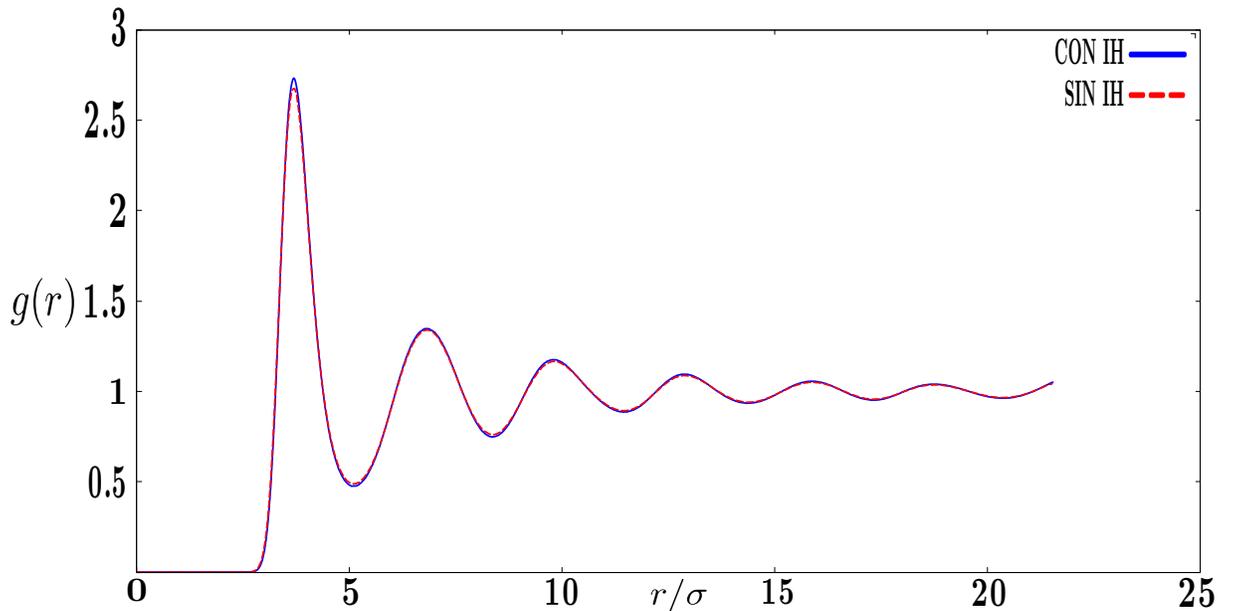


Figura 3.1: Función de distribución radial $g(r)$ con y sin interacción hidrodinámica. La función $g(r)$ de estado líquido aparece para ambos casos. Los parámetros usados fueron $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 400$.

Cuando la constante de acoplamiento electrostático toma el valor $K = 500$, la FDR presenta estructura cristalina con y sin IH (figura 3.4). Sin embargo, la falta de un mayor muestreo estadístico y una caja de simulación mas grande provoca que las FDR sean cuantitativamente diferentes, aunque cualitativamente son casi idénticas. La figura 3.5

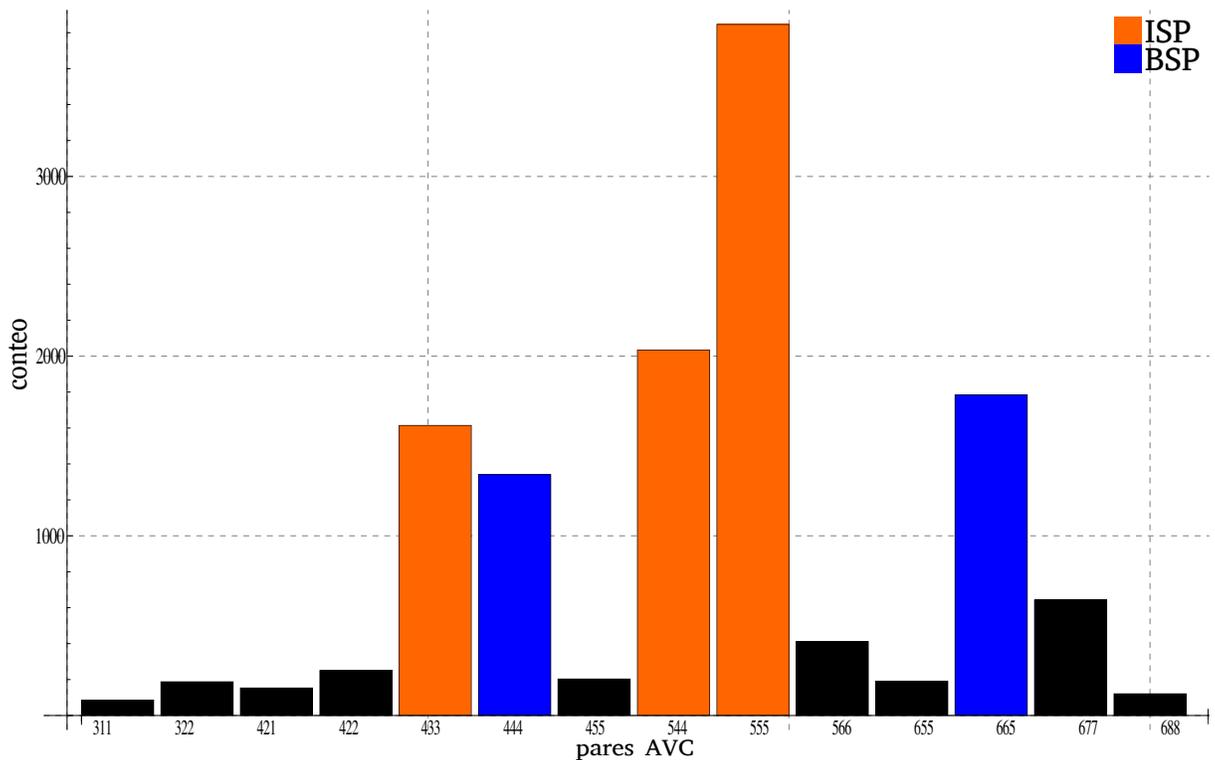


Figura 3.2: Análisis de vecinos comunes de la última configuración obtenida en la simulación del sistema sin interacción hidrodinámica y parámetros $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 400$. Se observa que las estructuras más abundantes son la ISP (barras anaranjadas 433, 544 y 555) y BSP (barras azules 444 y 665).

muestra un 82% de estructuras BSP con IH, mientras que sin IH se obtuvo un 77% de estructuras BSP (figura 3.7). En este caso los resultados no coinciden también debido a una falta de mayor muestra estadística, aunque las desviaciones no son muy grandes y pueden atribuirse al error estadístico. Aunque para poder calcular el error estadístico se requiere realizar muchas repeticiones de la simulación y ello queda como perspectiva de este trabajo.

En la figura 3.7 se muestra las configuraciones de las partículas que corresponden a $K = 500$ y densidad $n\sigma^3 = 0.025$. Se observa que la evolución del sistema lleva a las partículas de un estado desordenado a un orden estructural en donde los pares bcc son los más abundantes.

3.2.2. Cinética de cristalización

Durante la evolución temporal del sistema, la formación de estructuras incrementa o disminuye según las condiciones. Las simulaciones comienzan con posiciones aleatorias para las partículas. Al evolucionar el sistema, las partículas cambian de posiciones y se

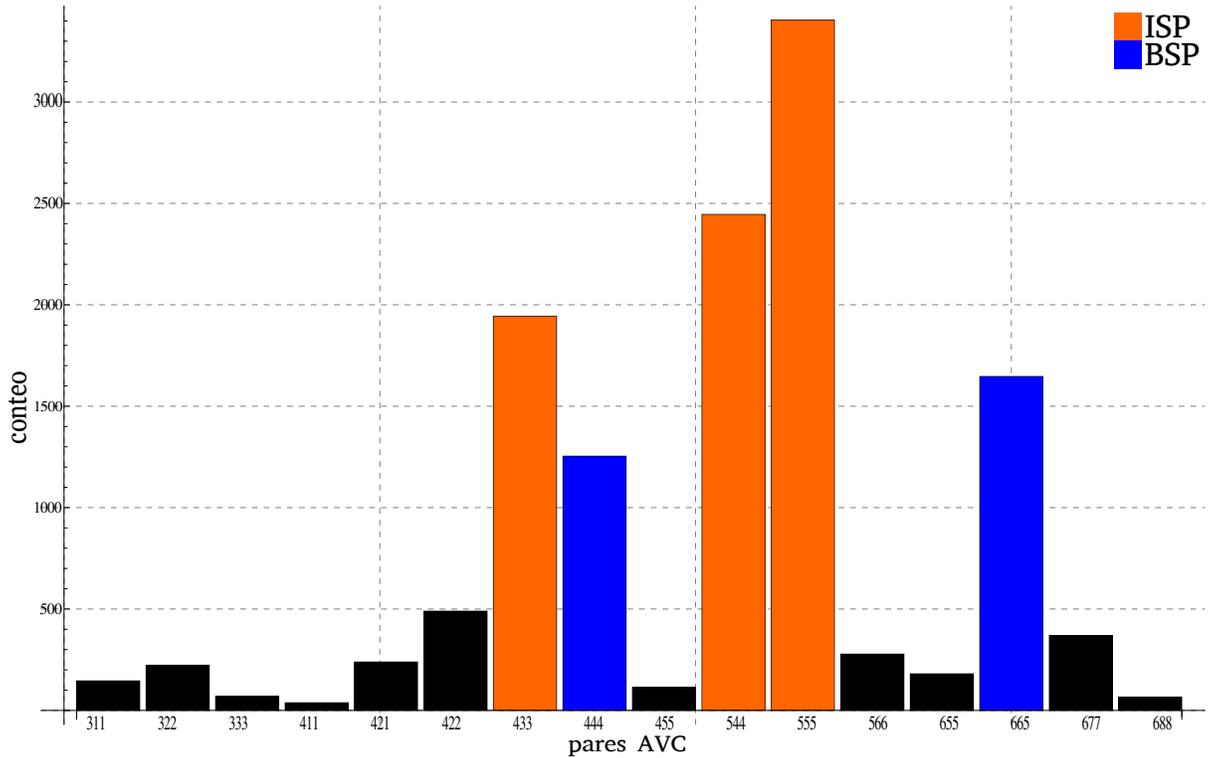


Figura 3.3: Análisis de vecinos comunes de la ultima configuración obtenida en la simulación del sistema con interacción hidrodinámica y parámetros $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 400$. Se observa que las estructuras mas abundantes son la ISP (barras anaranjadas 433, 544 y 555) y BSP (barras azules 444 y 665).

guardan las configuraciones. Al graficar los resultados obtenidos por el AVC, aparecen las curvas de crecimiento y decrecimiento para varias topologías. Aquí solo nos interesamos en las estructuras ISP y BSP.

En la figura 3.8 se muestra la cinética para el caso de $K = 400$ con y sin IH, en donde se puede observar que las estructuras ISP y BSP se mantiene constante en todo momento y no se presenta la cristalización.

En la figura 3.9 se presenta el caso de $K = 500$ en donde la cinética de cristalización indica que las estructuras BSP son favorecidas en la etapa metaestable por las IH y también hacen más rápido el cambio de fase.

Como ultimo resultado se presenta el caso de $K = 700$ en la figura 3.10, en donde la transición de fase se acelera con IH, en relación al caso sin IH, como sucedió en el caso $K = 500$.

Las figuras 3.9 y 3.10 nos dicen que la cristalización es un proceso en cual las poblaciones BSP compiten contra las poblaciones ISP. Al principio, la mayoría de pares son ISP, pero conforme el sistema evoluciona y llega al equilibrio, estos pares decrecen y los pares BSP ocupan gran parte del sistema.

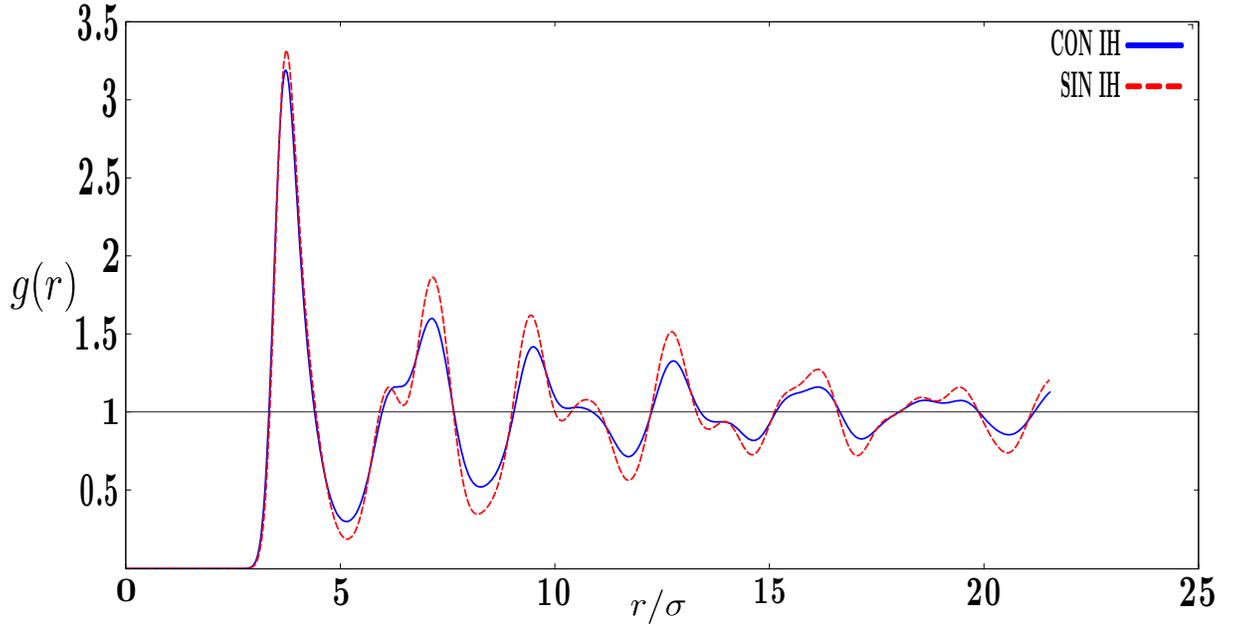


Figura 3.4: Función de distribución radial $g(r)$ con y sin interacción hidrodinámica. La función $g(r)$ para la fase cristalina aparece para ambos casos. Los parámetros usados fueron $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 500$.

El proceso de cristalización se desarrolla en dos partes. La primera parte es una “pre-cristalización” originada por la fuerte interacción de las PB y es aquí donde los pares ISP son mayoría, esta es la etapa metaestable, en donde las semillas de orden son mayoritariamente ISP. La segunda parte es la cristalización que resulta del efecto de largo alcance de las correlaciones que se propagan mas allá de los primeros vecinos de las partículas. La parte de pre-cristalización ocupa una línea temporal de unas 40 a 180 decenas de escalas de tiempo de difusivas τ . Después del periodo metaestable, emerge un periodo fuera del equilibrio en el cual las poblaciones de BSP crecen y las poblaciones ISP se extinguen. Esta parte fuera del equilibrio abarca aproximadamente unas 60 a 100 decenas de escalas de tiempo de difusión τ . La tabla 3.1 muestra la relación entre las escalas de tiempo de periodo metaestable y de transición para los casos $K = 500$ y $K = 700$.

K	T_{Meta}^{IH}	T_{Trans}^{IH}	T_{Meta}^{SinIH}	T_{Trans}^{SinIH}
500	40τ	60τ	40τ	80τ
700	180τ	100τ	80τ	80τ

Tabla 3.1: Tabla de tiempos metaestable y de transición con y sin IH.

El proceso de crecimiento (extinción) de las poblaciones BSP (ISP) puede ser bien descrito por el modelo de crecimiento logístico de la forma

$$P_X(t) = P_X^i + \frac{P_X^f - P_X^i}{1 + \exp[-s(t - t_c)]}, \quad (3.1)$$

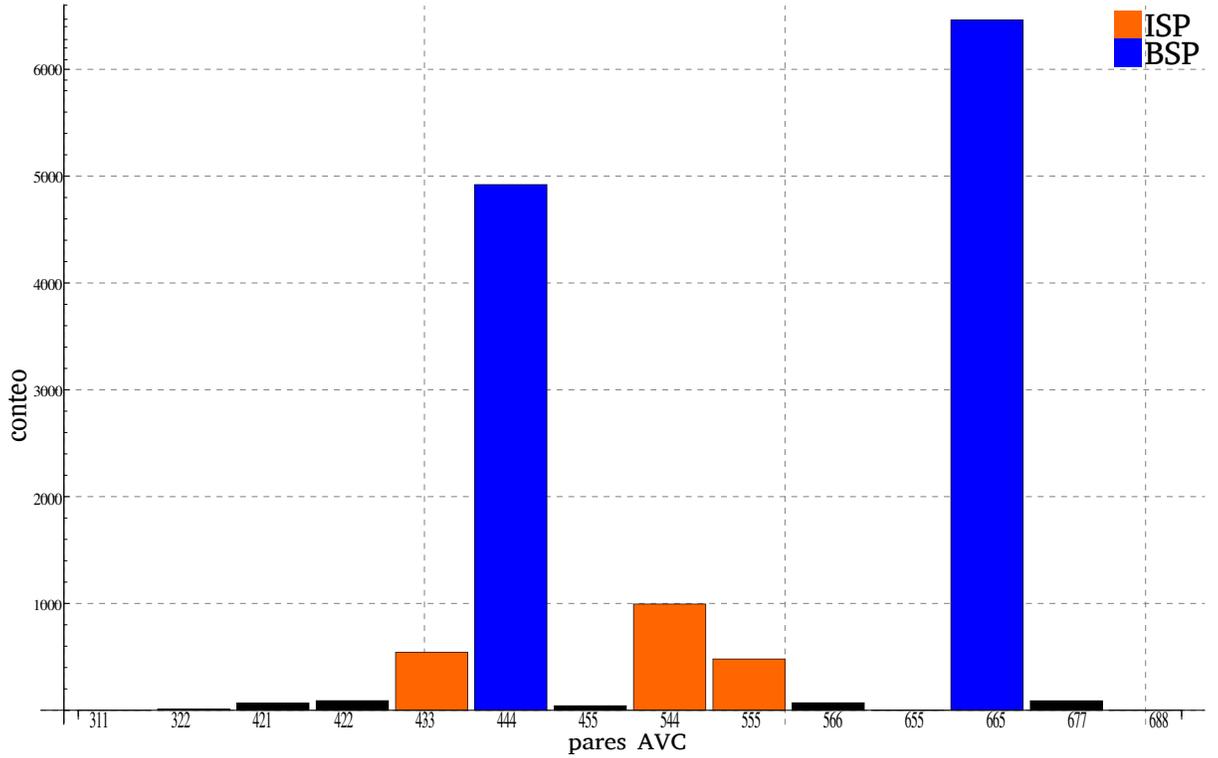


Figura 3.5: Análisis de vecinos comunes de la última configuración obtenida en la simulación del sistema con interacción hidrodinámica y parámetros $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 500$. Se observa que las estructuras más abundantes son la ISP (barras anaranjadas 433, 544 y 555) y BSP (barras azules 444 y 665).

donde P es para la población, X es para los pares ISP y BSP, P_X^i y P_X^f corresponden a las poblaciones iniciales y finales obtenidas en la simulación, respectivamente (no son parámetros ajustables), t_c es el tiempo crítico en el cual ocurre la transición y s es la rapidez de la transición. Las curvas de crecimiento (decrecimiento) logístico para las poblaciones BSP (ISP) en la figura 3.9 tienen parámetros $s(K = 500) = 0.1$ y $t_c(K = 500) = 75$ con IH mientras que sin IH se tienen parámetros $s(K = 500) = 0.1$ y $t_c(K = 500) = 230$. Para el caso de la figura 3.10 se tienen parámetros $s(K = 700) = 0.1$ y $t_c(K = 700) = 80$ con IH mientras que sin IH se tienen parámetros $s(K = 700) = 0.1$ y $t_c(K = 700) = 120$.

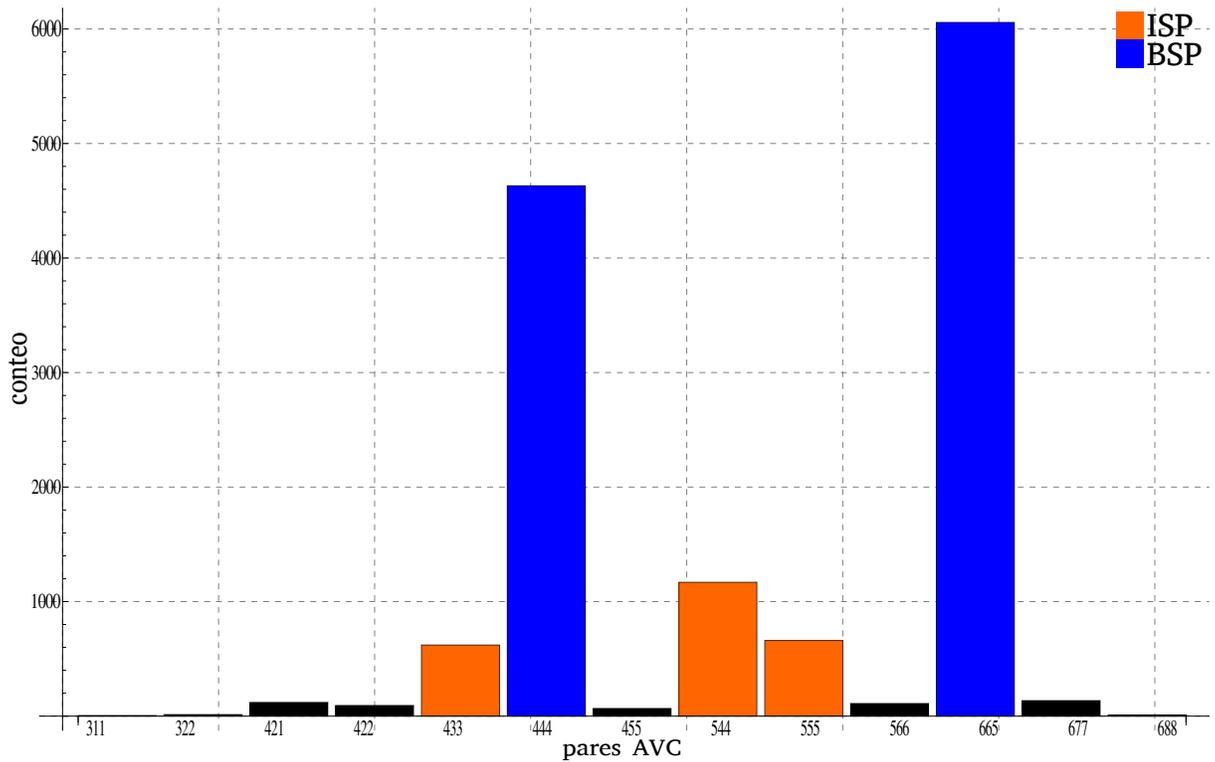


Figura 3.6: Análisis de vecinos comunes de la última configuración obtenida en la simulación del sistema sin interacción hidrodinámica y parámetros $n\sigma^3 = 0.025$, $\kappa = 0.15$ y $K = 500$. Se observa que las estructuras más abundantes son la ISP (barras anaranjadas 433, 544 y 555) y BSP (barras azules 444 y 665).

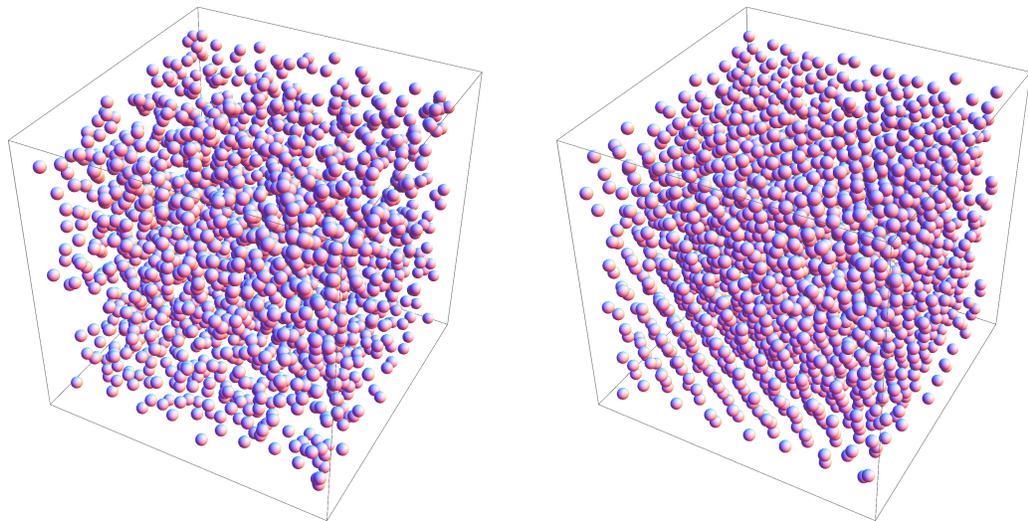


Figura 3.7: Configuración tomada de la simulación de un sistema con parámetros $n\sigma^3 = 0.025$ y $K = 500$. Las esferas representan las partículas coloidales. Izquierda: configuración inicial de los coloides. Derecha: configuración final a 125τ .

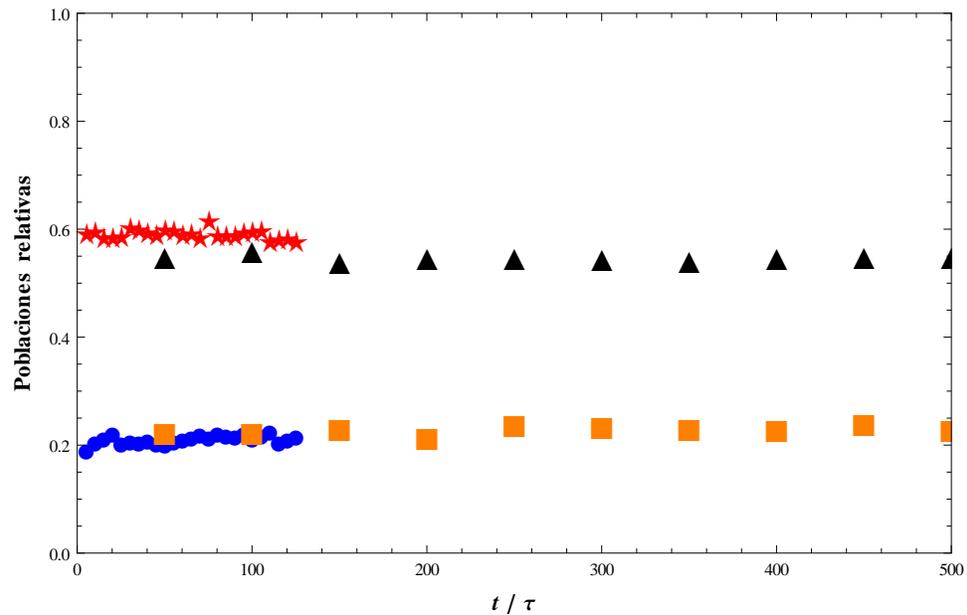


Figura 3.8: Análisis de vecinos comunes dependiente del tiempo para las poblaciones relativas ISP (puntos rojo y negro) y BSP (puntos azul y naranja). La parte correspondiente a sistemas con interacción hidrodinámica son con puntos azules y rojos mientras que la parte sin interacción hidrodinámica son negros y naranjas. Los parámetros usados fueron $K = 400$, $\kappa = 0.15$ y densidad $n\sigma^3 = 0.025$.

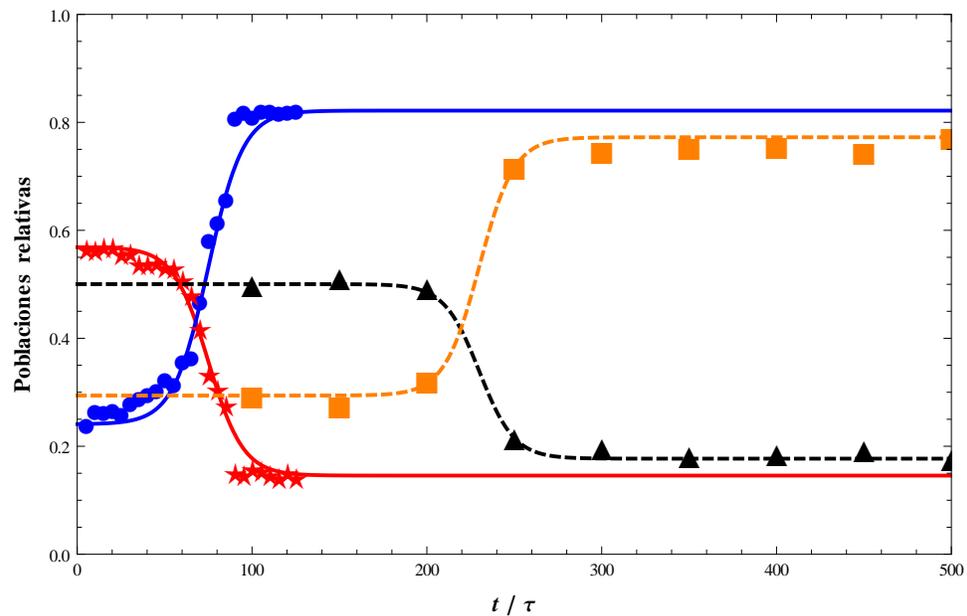


Figura 3.9: Análisis de vecinos comunes dependiente del tiempo para las poblaciones relativas ISP (línea discontinua) y BSP (línea continua). Los puntos son los resultados de cada simulación y las curvas son el ajuste del modelo de crecimiento logístico. La parte correspondiente a sistemas con interacción hidrodinámica son con líneas azules y rojas mientras que la parte sin interacción hidrodinámica son negras y naranjas. Los parámetros usados fueron $K = 500$, $\kappa = 0.15$ y densidad $n\sigma^3 = 0.025$.

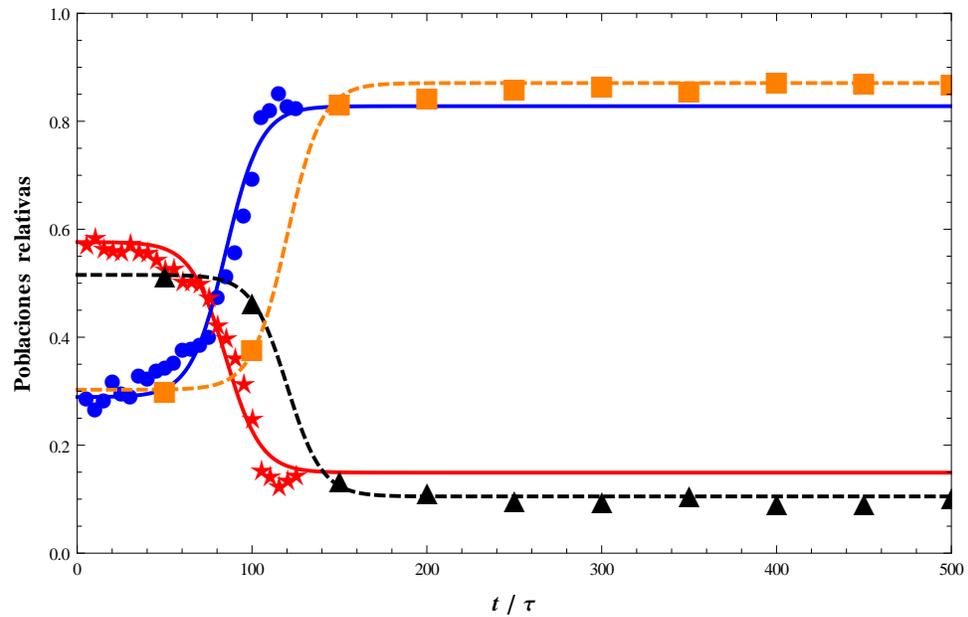


Figura 3.10: Análisis de vecinos comunes dependiente del tiempo para las poblaciones relativas ISP (línea discontinua) y BSP (línea continua). Los puntos son los resultados de cada simulación y las curvas son el ajuste del modelo de crecimiento logístico. La parte correspondiente a sistemas con interacción hidrodinámica son con líneas azules y rojas mientras que la parte sin interacción hidrodinámica son negras y naranjas. Los parámetros usados fueron $K = 700$, $\kappa = 0.15$ y densidad $n\sigma^3 = 0.025$.

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se estudiaron sistemas coloidales bajo el esquema de dinámica browniana en donde cada partícula interacciona electrostática- e hidrodinámicamente con las demás. Se usó el algoritmo de Geyer-Winter junto con el tensor de difusión de Rotne-Prager para modelar las IH. Se obtuvieron simulaciones con y sin IH y se analizó la cinética de cristalización de cada caso mediante la técnica de AVC variando la constante de acoplamiento electrostático K .

Se usó el modelo logístico como modelo de crecimiento y decrecimiento de poblaciones ISP y BSP [10]. Se observó que la IH influye en la rapidez de cristalización y favorece la aparición más rápida de las estructuras cristalinas, que en nuestro caso fueron BSP. Se encontró que para sistemas débilmente apantallados, las estructuras ISP y BSP “compiten” por ocupar lugar en todo el sistema con un tiempo crítico alrededor del 45 % del total de poblaciones. Se encontró que las IH aceleran la cristalización de coloides cargados, en concordancia con los resultados recientes de Schilling [15] en donde encontraron que las IH aceleran la cristalización de las esferas duras. Entonces, resulta que aunque las rutas de cristalización de las esferas cargadas y las esferas duras son muy diferentes, el efecto de las IH sobre la cinética de cristalización de ambos es el mismo.

Aun falta simular los mismos sistemas con $N = 3000$ además de reproducir varias simulaciones con distintas semillas para el generador de números aleatorios, implementado en el programa de simulación, para la parte estocástica de la ecuación (2.4). Ésto permitirá tener mejor estadística y calcular los errores de la simulación.

Es imprescindible estudiar el efecto que tiene la variación de otros parámetros del sistema, tales como la densidad ρ o la longitud inversa de Debye κ , en la cristalización de coloides y con ello analizar la cinética de cristalización y las propiedades dinámicas como el desplazamiento cuadrático medio. Queda abierto el problema experimental para corroborar el modelo logístico en la cinética de cristalización. Finalmente, como otra perspectiva po-

demos analizar en un trabajo futuro otras reducciones de parámetros que permitan una exploración mas eficiente del espacio de estados del sistema.

Bibliografía

- [1] *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2295 (1988) ;doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.2295>
- [2] *The Journal of Chemical Physics* **130**, 114905 (2009) ;doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3089668>
- [3] *The Journal of Chemical Physics* **50**, 4831 (1969) ;doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1670977>
- [4] *The Journal of Chemical Physics* **69**, 1352 (1978) ;doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.436761>
- [5] *Condens. Matter:* **26**, 333101 (2014) ;doi:<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/33/333101>
- [6] *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* **223**, 389 (2014) ;doi:<https://doi.org/10.1140/epjst/e2014-02098-9>
- [7] *Nat. Phys.:* **10**, 73 (2014) ;doi:<https://doi.org/10.1038/nphys2817>
- [8] *Science:* **292**, 258 (2001) ;doi:<https://doi.org/10.1126/science.1058457>
- [9] *Lett. Nat.:* **401**, 1020 (2001) ;doi:<https://doi.org/10.1038/35059035>
- [10] *The Journal of Chemical Physics* **144**, 094504 (2016) ;doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4943001>
- [11] J. G. K. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, ELSEVIER, Amsterdam, 1996.
- [12] Michael Reichert, *Hydrodynamic Interactions in Colloidal and Biological Systems*, Thesis. 2006.

-
- [13] *Macromolecules* **19**, 1204 (1986) ;doi:<https://doi.org/10.1021/ma00158a043>
- [14] *The Journal of Chemical Physics* **135**, 084116 (2011) ;doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3626868>
- [15] *Eur. Phys. Lett.* **105**, 26001 (2014) ;doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3626868>

Condiciones de frontera periódicas y convención de imagen mínima

En el experimento las PB pueden entrar y salir del campo de visión de forma natural pero incontrolable. Como práctica en la simulación y para ampliar la muestra estadística se suelen usar las condiciones de frontera periódicas ilustradas en la figura A.1. La caja de simulación es la caja central ilustrada con fondo amarillo y las PB están representadas por los discos color salmón. La condiciones de frontera periódicas consisten en hacer (imaginariamente) un número infinito de copias del sistema dispuestas alrededor de la caja de simulación como se ilustra en la figura A.1. De esta manera, si una partícula se sale de la caja de simulación, entrará otra en el lado opuesto (discos color azul) y el número de partículas dentro de la caja se mantendrá constante.

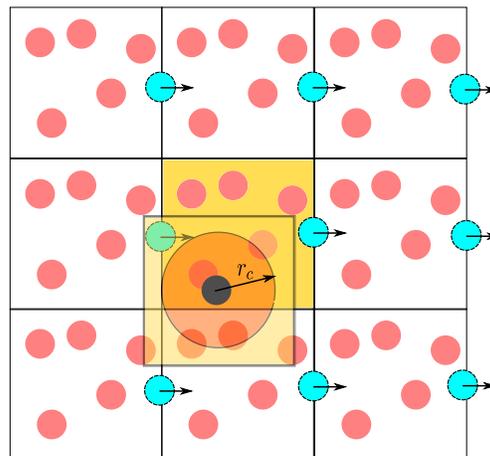


Figura A.1: Condiciones de frontera periódicas, convención de imagen mínima y el radio de corte r_c . La longitud de un lado de la caja de simulación es $l = (N/n\sigma^3)^{1/3}$.



Códigos en FORTRAN 90

En este apéndice se muestran los códigos relevantes para este trabajo. El primero nos da la dinámica browniana con el algoritmo eficiente TEA mientras que el segundo es la subrutina que construye el tensor de difusión (tensor de Rotne-Prager) y calcula las fuerzas entre partículas.

En los códigos se encuentran los comentarios con el signo de admiración (!) seguido de una descripción de su función u otro tipo de información. Los recursos usados en este trabajo se pueden descargar del siguiente vínculo: <https://www.dropbox.com/sh/exxvw8u9vjt742b/AABSJ4CqNNTDqmAqvNn10Nc7a?dl=0>.

Movimiento browniano con TEA

```
#####
#####
! PROGRAMA EN FORTRAN 90 CONSTRUIDO POR OSCAR SANDERS,
! CLAUDIO CONTRERAS Y EFRAIN URRUTIA, 2017.
!
! ESTE PROGRAMA SIMULA UN SISTEMA DE PARTICULAS COLOIDALES USANDO:
!
! * DINAMICA BROWNIANA
! * POTENCIAL DE YUKAWA
! * INTERACCION HIDRODINAMICA CON EL ALGORITMO TEA [DOI: 10.1063/1.3089668]
! * PARA LA INTERACCION HIDRODINAMICA SE USA EL TENSOR DE ROTNE-PRAGER
!
!
! SI SE REQUIERE DINAMICA BROWNIANA SIN INTERACCIONES HIDRODINAMICAS
! ENTONCES SIGA LOS SIGUEINTES PASOS:
!
```

```

! 1. QUITAR EL COMENTARIO DE LA LINEA 142 (betap=0.5d0)
! 2. COMENTAR LA LINEA 143 (betap=(1.d0-DSQRT(1.d0-rad))/rad)
! 3. HACER CEROS LOS ELEMENTOS FUERA DE LA DIAGONAL DEL TENSOR
!   DE DIFUSION ROTNE-PRAGER EN LAS LINEAS 310-321 (ESCRIBIR 0.0d0
!   DESPUES DEL SIGNO "=" Y COMENTAR CON "!" LO QUE SIGUE)
!
!
!#####
!#####

PROGRAM brownIH

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (i-n)
PARAMETER (nn1=2000,NP=NN1) !NUMERO DE PARTICULAS
PARAMETER (NN3=3*NN1) !DIMENSION DEL TENSOR DE DIFUSION

!NS ES EL TIEMPO QUE SE DEJA LA SIMULACION Y LOS DEMAS PARAMETROS SON PARA
!EL DESPLAZAMIENTO CUADRATICO MEDIO (MSD)
PARAMETER (NS=250000,n1=2000,n2=8000,nte=ns-n1,nt0=4000,ntw=nte-nt0)
PARAMETER (densidad=0.025d0)
PARAMETER (boxl=(DBLE(np)/densidad)**(1.0d0/3.0d0)) !TAMAÑO DE LA CAJA DE SIMULACION
PARAMETER (nr=1000,DELTAR=BOXL/(DBLE(2*NR))) !PARA MSD
PARAMETER (N3=8000)
COMMON /TENSOR/ T(NN3,NN3), XIC(NN3),H(NN3,NN3),XI(NN3),suma
COMMON /position/ x(nn1), y(nn1), z(nn1),f(NN3), sumx, sumy, sumz
COMMON /fuerzas/ fx(nn1), fy(nn1), fz(nn1),enepot
COMMON /VALORES/ rcut,A,Akappa
COMMON /semillas/ iseed3,iseed2,iseed1
COMMON /wwdet/xt(NN1,nte),yt(NN1,nte),zt(NN1,nte),wtp(ntw),wdet(ntw),nparti
COMMON /ANSATZ/ betap,sumamedia !PARA TEA
DIMENSION fgauss(nn3)

EXTERNAL ZRAN

character*8 configuracion ! PARA LAS CONFIGURACIONES ESCRITAS
character*68 enerfile ! #####

!#####
! PARAMETROS DEL SISTEMA
!#####
api=4.0*atan(1.0) !PI
A=500 !CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO ELECTROESTATICO
Akappa=0.15 !PARAMETRO DE APANTALLAMIENTO DEBYE-HÜCKEL
A=A*EXP(Akappa) !NUEVA CONSTANTE
rcut=boxl/2.d0 !RADIO DE CORTE
dt=0.0005d0 !PASO TEMPORAL
var=DSQRT(2.DO/dt) !VARIANZA DEL MOVIMIENTO BROWNIANO PARA TEA
iseed=144000 !#####
iseed1=1914 ! SEMILLAS PARA GENERADOR DE
iseed2=1513 ! NUMEROS ALEATORIOS

```

```

iseed3=777 !#####

!#####
! CONFIGURACION INICIAL (ALEATORIA) DE LAS PARTICULAS (SIN TRASLAPES)
!#####
OPEN (UNIT=11, FILE="config_ini.dat", STATUS="REPLACE")

DO  i=1,np

2 RR=ZRAN(iseed)-0.5d0
S=ZRAN(iseed)-0.5d0
U=ZRAN(iseed)-0.5d0

x(i)=RR*boxl
y(i)=S*boxl
z(i)=U*boxl

DO  j=1,i-1
xij=x(i)-x(j)
yij=y(i)-y(j)
zij=z(i)-z(j)

ro=SQRT(xij**2+yij**2+zij**2)

IF (ro.LE.1.D0) THEN
GO TO 2
ENDIF

END DO
WRITE(11,*)x(i), y(i), z(i)

END DO

CLOSE(11)

!#####
! MOVIMINETO BROWNIANO
!#####

DO  L=1, ns

CALL FRZAS(L)

IF(MOD(L, 1000).EQ.0) THEN
WRITE(*,*) L
END IF

DO 10 i=1, np
ic=3*(i- 1 ) + 1
f(ic)=fx(i)
f(ic+ 1)=fy(i)

```

```

                f(ic+ 2)=fz(i)
10      CONTINUE

      epsi= sumamedia/(3*np*(3*np -1.d0)/2.d0)
      rad=(3*np -1.d0)*epsi**2 -(3*np -2.d0)*epsi
      !betap=0.5d0 !SIN INTERACCIONES HIDRODINAMICAS
      betap=(1.d0-DSQRT(1.d0-rad))/rad
      DO j=1,nn3
      CALL AZARG(iseed,fgauss(j))
      END DO

      DO i=1, np

      ic=3*(i - 1)+ 1

      sumx=0.0
      sumy=0.0
      sumz=0.0

      DO 20 jc=1, NN3

      sumx=sumx + T(ic , jc)*f(jc)
      sumy=sumy + T(ic+1, jc)*f(jc)
      sumz=sumz + T(ic+2, jc)*f(jc)

20      CONTINUE

      !ALGORITMO DE GEYER-WINTER

      !CALCULO DE COEFICIENTES Ci
      sumacix=0.0d0
      sumaciy=0.0d0
      sumaciz=0.0d0
      DO j=1,nn3
      sumacix=sumacix+T(ic,j)**2
      sumaciy=sumaciy+T(ic+1,j)**2
      sumaciz=sumaciy+T(ic+2,j)**2
      END DO
      sumacix=sumacix-1.0d0
      sumaciy=sumaciy-1.0d0
      sumaciz=sumaciz-1.0d0
      desx= 1.d0+(betap**2)*sumacix
      desy= 1.d0+(betap**2)*sumaciy
      desz= 1.d0+(betap**2)*sumaciz
      CIX=DSQRT(1.d0/ desx)
      CIY=DSQRT(1.d0/ desy)
      CIZ=DSQRT(1.d0/ desz)

      !CALCULO DE FUERZA EFECTIVA

      DO j=1, NN3
      feffx=feffx + T(ic , j)*fgauss(j)

```

```

                feffy=feffy + T(ic+1, j)*fgauss(j)
feffz=feffz + T(ic+2, j)*fgauss(j)
END DO

feffx=feffx-fgauss(ic)
feffy=feffy-fgauss(ic+1)
feffz=feffz-fgauss(ic+2)

feffx=betap*feffx+fgauss(ic)
feffy=betap*feffy+fgauss(ic+1)
feffz=betap*feffz+fgauss(ic+2)

x(i)=x(i)+sumx*dt + dt*CIX*var*feffx
y(i)=y(i)+sumy*dt + dt*CIY*var*feffy
z(i)=z(i)+sumz*dt + dt*CIZ*var*feffz

x(i)=x(i) -boxl*DNINT(x(i)/boxl) !%%%%%%%%%%
y(i)=y(i) -boxl*DNINT(y(i)/boxl) !CONDICIONES DE FRONTERA
z(i)=z(i) -boxl*DNINT(z(i)/boxl) !PERIODICAS
!%%%%%%%%%%
END DO

IF(MOD(L, 10000).EQ.0) THEN
  (configuracion,'(I8)') L
  enerfile='config_'//trim(configuracion)//'.dat'
  enerfile=sweep_blanks(enerfile)
  OPEN(UNIT=2,FILE=enerfile,STATUS='replace')
  DO i=1, np
  WRITE(2,*) sngl(x(i)),sngl(y(i)),sngl(z(i))
  END DO
  CLOSE(2)
  END IF

IF(MOD(L, 1).EQ.0) THEN !%%%%%%%%%%
WRITE(224,*) L, enepot/REAL(np) !ENERGIA POTENCIAL PROMEDIO
END IF !%%%%%%%%%%

END DO

CONTAINS
CHARACTER(68) FUNCTION sweep_blanks(in_str)
CHARACTER(*), intent(in) :: in_str
CHARACTER(68) :: out_str
CHARACTER :: ch
INTEGER :: j

out_str = " "
DO j=1, len_trim(in_str)
!get j-th char
ch = in_str(j:j)
  IF (ch .NE. " ") THEN

```

```

        out_str = trim(out_str) // ch
END IF
sweep_blanks = out_str
END DO
END FUNCTION sweep_blanks

END

```

Subrutina de calculo de fuerzas y tensor de difusion

```

!#####
! CALCULO DE FUERZAS, TENSOR DE DIFUSION
! Y ENERGIA POTENCIAL
!#####
SUBROUTINE FRZAS(L)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (i-n)

PARAMETER (nn1=2000, NP=NN1)
PARAMETER (NN3=3*NN1)
PARAMETER (NS=250000, n1=2000, n2=8000, nte=ns-n1, nt0=4000, ntw=nte-nt0)
PARAMETER (densidad=0.025d0)
PARAMETER (boxl=(Dble(np)/densidad)**(1.0d0/3.0d0))
PARAMETER (nr=1000, DELTAR=BOXL/(DBLE(2*NR)))

COMMON /TENSOR/ T(NN3,NN3), XIC(NN3), H(NN3,NN3), XI(NN3), suma
COMMON /FUERZAS/ FX(NN1), FY(NN1), FZ(NN1), enepot
COMMON /POSITION/ x(NN1), y(NN1), z(NN1), f(NN3), sumx, sumy, sumz
COMMON /VALORES/ rcut, A, Akappa
COMMON /ANSATZ/ betap, sumamedia

enepot=0.0
sumamedia=0.0

DO i=1, np

fx(i)=0.0d0
fy(i)=0.0d0
fz(i)=0.0d0
END DO

DO 3 i=1, np-1
fxi=fx(i)
fyi=fy(i)
fzi=fz(i)

```

```

ic=3*(i-1) + 1 !CONTADOR PARA EL TENSOR DE DIFUSION

DO 9 j=i+1, np

xij=x(i)-x(j) !%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
yij=y(i)-y(j) !POSICIONES RELATIVAS
zij=z(i)-z(j) !%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

rij=DSQRT(xij**2.d0 + yij**2.d0 + zij**2.d0) !DISTANCIA ENTRE PARTICULAS

jc=3*(j-1) + 1 !CONTADOR PARA EL TENSOR DE DIFUSION

T(ic , jc)=((3.d0/8.d0)/rij)*(1.d0 + ((xij**2.d0)/rij**2.d0)) + &
((1.d0/16.d0)/rij**3.d0)*(1.d0 - 3* ((xij**2.d0)/rij**2.d0))

T(ic + 1,jc + 1)=((3.d0/8.d0)/rij)*(1.d0 + ((yij**2.d0)/rij**2.d0)) + &
((1.d0/16.d0)/rij**3.d0)*(1.d0 - 3*((yij**2.d0)/rij**2.d0))

T(ic + 2,jc + 2)=((3.d0/8.d0)/rij)*(1.d0 + ((zij**2.d0)/rij**2.d0)) + &
((1.d0/16.d0)/rij**3.d0)*(1.d0 - 3*((zij**2.d0)/rij**2.d0))

T(ic , jc + 1)=((3.d0/8.d0)/rij**3.d0)*xij*yij + ((3.d0/16.d0)/rij**5.d0)*xij*yij
T(ic , jc + 2)=((3.d0/8.d0)/rij**3.d0)*xij*zij + ((3.d0/16.d0)/rij**5.d0)*xij*zij
T(ic + 1,jc + 2)=((3.d0/8.d0)/rij**3.d0)*yij*zij + ((3.d0/16.d0)/rij**5.d0)*yij*zij
T(ic + 1, jc)=T(ic, jc + 1)
T(ic + 2, jc)=T(ic, jc + 2)
T(ic + 2, jc + 1)=T(ic + 1, jc + 2)

xij=xij -boxl*DNINT(xij/boxl) !%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
yij=yij -boxl*DNINT(yij/boxl) !CONVENCION DE IMAGEN MINIMA
zij=zij -boxl*DNINT(zij/boxl) !%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

rij=DSQRT(xij**2.0 + yij**2.0 + zij**2.0) !DISTANCIA ENTRE PARTICULAS

IF (rij.LT.rcut) THEN

potencial=A*DEXP(-Akappa*rij)/rij !POTENCIAL YUKAWA
pot=A*DEXP(-Akappa*rij) !FACTOR PARA FUERZA

fxij=pot*(Akappa*rij + 1.0)*(xij/rij**3) !%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
fyij=pot*(Akappa*rij + 1.0)*(yij/rij**3) !COMPONENTES DE FUERZA
fzij=pot*(Akappa*rij + 1.0)*(zij/rij**3) !%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

fxi=fxi+fxij !%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
fyi=fyi+fyij !SUMA DE FUERZAS PARTICULAS ij
fzi=fzi+fzij !%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

fx(j)=fx(j)-fxij !%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
fy(j)=fy(j)-fyij !FUERZAS PARTICULAS ji
fz(j)=fz(j)-fzij !%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

enepot=enepot + potencial !ENERGIA POTENCIAL

sumamedia= sumamedia + T(ic,jc) !TEA

END IF

9 CONTINUE

fx(i)=fxi !%%%%%%%%%%
fy(i)=fyi !NUEVAS FUERZAS
fz(i)=fzi !%%%%%%%%%%

      ic=3*(i - 1 ) + 1 !%%%%%%%%%%

      T(ic , ic )=1.0 ! CALCULO DE ELEMENTOS DE LA
      T(ic+1, ic+1)=1.0 ! DIAGONAL DEL TENSOR DE DIFUSION
      T(ic+2, ic+2)=1.0 !%%%%%%%%%%
      T(ic , ic+1)=0.0 !%%%%%%%%%%
      T(ic , ic+2)=0.0 !%%%%%%%%%%
      T(ic+1, ic+2)=0.0 !%%%%%%%%%%

3 CONTINUE

T(NN3-2 , NN3-2)=1.d0 ! CALCULO DE ELEMENTOS DE LA
      T(NN3-1, NN3-1)=1.d0 ! DIAGONAL DEL TENSOR DE DIFUSION
      T(NN3 , NN3)=1.d0 !%%%%%%%%%%
      T(NN3-2 , NN3-1)=0.d0 !%%%%%%%%%%
      T(NN3-2 , NN3)=0.d0 !%%%%%%%%%%
      T(NN3-1, NN3)=0.d0 !%%%%%%%%%%

!%%%%%%%%%%
!LLENADO DE ELEMENTOS DE LA MATRIZ TRIANGULAR INFERIOR DEL TENSOR DE DIFUSION
!%%%%%%%%%%
      DO 70 ic=1, NN3 - 1
          DO 60 jc=ic + 1, NN3
              T(jc, ic)=T(ic, jc)
60          CONTINUE
70          CONTINUE
RETURN
END

```